

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA
E DE MATERIAIS

Marcio Alexandre Nicknig

SEPARAÇÃO VIA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO DE MICROALGAS
(*Scenedesmus sp.*) CULTIVADAS EM UMA ÁGUA RESIDUÁRIA DA MINERAÇÃO DE
CARVÃO

Porto Alegre

2018

Marcio Alexandre Nicknig

**SEPARAÇÃO VIA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO DE MICROALGAS
(SCENEDESMUS SP.) CULTIVADAS EM UMA ÁGUA RESIDUÁRIA DA
MINERAÇÃO DE CARVÃO**

Trabalho realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM) da Escola de Engenharia da UFRGS, dentro do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M), como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Porto Alegre, dezembro de 2018

Esse trabalho foi julgado adequado como dissertação de mestrado em Engenharia, área de concentração de Tecnologia Mineral, Ambiental e Metalurgia Extrativa e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-graduação.

Orientador: Prof. Dr. Ivo André Homrich Schneider

Banca Examinadora:

Prof. Dra. Luciane Maria Colla

Prof. Dr. André Camargo de Azevedo

Dr. Jean Carlo Salome dos Santos Menezes

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Coordenador do PPGE3M

Dedico este trabalho aos amigos que comigo caminharam por esta trilha e me ajudaram a dela retirar as pedras e entulhos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente à minha namorada, Karolina da Paixão, por ter sido meu porto seguro, minha confidente, apoiadora incondicional e por algumas vezes minha âncora à sanidade. Sem você as tais pedras do caminho teriam me derrubado.

Agradeço ao meu professor, paraninfo na graduação e agora orientador, Ivo André Homrich Schneider, pela orientação, pelos conselhos, amizade e apoio ao longo do meu mestrado.

Agradeço à banca examinadora, professores Jean, André e Luciane, por contribuírem para este trabalho com seu conhecimento.

Agradeço aos colegas/amigos de pesquisa, pelas risadas, pelas sugestões, pela ajuda no dia a dia do laboratório, Renan, Jéssica, Beatriz, Vitor e Karine, vocês são demais.

Agradeço ao professor André Azevedo em especial, por ter me escolhido como seu bolsista de iniciação científica em 2014, fazendo com que eu descobrisse o gosto pela pesquisa.

Agradeço aos meus pais, por todo o apoio ao longo dos 10 anos que se passaram desde que saí de sua casa numa jornada em busca de conhecimento.

Agradeço a todos os que contribuíram de alguma forma na elaboração deste trabalho, e que não se abstiveram de ação quando ela estava ao alcance.

Agradeço ao PPGE3M pela qualificação através das disciplinas cursadas, ao LTM pela estrutura física laboratorial, ao LACOR, LAPROM e ao LAB Solos-Agronomia pelo auxílio com as análises solicitadas.

Agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado, sem a qual este trabalho não seria viável, e suas demais ações que tanto contribuem para o desenvolvimento da ciência brasileira.

Por fim, agradeço ao Shoyo e a Nina, que nos últimos dois anos transformaram meus dias com seu carinho, suas artimanhas, arranhões e ronrons, além de extinguir a necessidade do uso de despertador a partir das 6 da manhã.

*A única coisa necessária para o triunfo do
mal é que os homens bons nada façam.*

Edmund Burke

RESUMO

Estudou-se neste trabalho os processos de coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido (FAD) na concentração da microalga *Scenedesmus sp.*, cultivadas em uma água residuária de mineração. Algas do gênero *Scenedesmus* são empregadas na produção de biodiesel/biogás ou como fonte de material proteico, aplicando-as em suplementos alimentares animais ou subprodutos para as indústrias alimentícia e química. Utilizou-se um lixiviado de rejeitos de carvão, proveniente de uma jazida catarinense, diluído, de forma a simular uma drenagem ácida de mina, que adicionado de nutrientes constituiu o meio de cultivo das microalgas. Para a desestabilização do meio aquoso formado pela suspensão de microalgas foram utilizados coagulantes à base de taninos, seguidos pela adição de polímeros catiônicos ou aniônicos para a definição dos parâmetros ótimos do processo de floculação. Quanto ao processo de flotação por ar dissolvido (FAD), investigou-se a influência da pressão de saturação e a taxa de reciclo, utilizando a remoção de cor (570 nm) e turbidez como parâmetros. Verificou-se que a utilização de 300 mg/L de coagulante à base de tanino, seguido da adição de 2 mg/L de polímero aniônico, em pH 8, foi a melhor condição para agregação das algas. Quanto ao processo de flotação por ar dissolvido, os melhores resultados foram obtidos a uma pressão de saturação de 3 a 5 atm e uma taxa de reciclo de 20%. Conclui-se que a utilização de coagulante à base de tanino e polímeros floculantes, integrado ao processo de flotação por ar dissolvido, é uma alternativa eficaz para a recuperação de mais de 90% da biomassa de algas, com alta remoção de turbidez e cor do efluente. Verificou-se que nas condições de estudo o teor lipídico foi baixo para um potencial aproveitamento, porém atingiram-se níveis satisfatórios de proteínas na constituição das microalgas.

Palavras Chave: Microalgas, Flotação por Ar Dissolvido, Drenagem Ácida de Minas, Tanino

ABSTRACT

The processes of coagulation, flocculation and dissolved air flotation (DAF) were studied for the concentration of the microalgae *Scenedesmus sp.*, cultivated in a mining wastewater. Algae of the genus *Scenedesmus* are used in the production of biodiesel/biogas or as a source of protein material, applying them in animal food supplements or by-products to the food and chemical industries. Coal tailings leachate, diluted, from a Santa Catarina's (Brazil) deposit was used to simulate acid mine drainage, which added with nutrients, formed the microalgae culture medium. For the destabilization of the aqueous medium formed by the suspension of microalgae, tannin-based coagulants were used, followed by the addition of cationic or anionic polymers to define the optimal parameters of the flocculation process. As for the dissolved air flotation (FAD) process, the influence of saturation pressure and recycle rate was investigated using color removal (570 nm) and turbidity as parameters. The use of 300 mg / L of tannin-based coagulant, followed by addition of 2 mg / L of anionic polymer at pH 8, was found to be the best condition for aggregation of algae. As for the dissolved air flotation process, the best results were obtained at a saturation pressure of 3 to 5 atm and a recycle rate of 20%. It is concluded that the use of tannin-based coagulant and flocculant polymers, integrated into the dissolved air flotation process, is an efficient alternative for the recovery of more than 90% of algal biomass, with high turbidity and color removal from the effluent. It was verified that under the conditions of this study the lipid content was low for a potential use, however satisfactory levels of proteins were reached in the constitution of microalgae.

Keywords: Microalgae, Dissolved Air Flotation, Acid Rock Drainage, Tannin

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de contaminação por DAM. A) Bacia de rejeitos de carvão gerando DAM. B) Drenagem pluvial contaminada por DAM.	23
Figura 2. Tratamento ativo de DAM. Bacias de sedimentação de flocos de DAM tratada (via neutralização e floculação) e detalhe do sistema de floculação (chicanas de fluxo hidráulico horizontal) – Capão da Roça, COPELMI/RS.	27
Figura 3. Solubilidade de íons metálicos em função do pH.	28
Figura 4. Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica e dos planos de adsorção. ϕI = Potencial elétrico na camada interna; ϕE = Potencial elétrico na camada externa; $\phi \zeta$ = Potencial zeta;.....	31
Figura 5. Teoria DLVO clássica: curvas de energia de interação em função da distância de aproximação mútua de duas partículas. (MP = mínimo primário, BE = barreira de energia, MS = mínimo secundário, VT = energia total de interação, VW = energia devida às forças.....	32
Figura 6. Estrutura química do coagulante Tanfloc, da empresa Tanac.....	35
Figura 7. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução. (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos.	37
Figura 8. Valor teórico, previsto pela Lei de Henry, do volume de ar precipitado por litro de água saturada em função da pressão e da temperatura. Fonte: Adaptado de Rodrigues (1999).	40
Figura 9. Vaso saturador para geração de microbolhas: A) entrada de ar com rotâmetro de medição de fluxo; B) entrada do líquido; C) válvula para alívio e controle da pressão; D) Meio de percolação –anéis de rashing ou pacotes esféricos; F) Saída do líquido saturado por válvula constritora; G) manômetro para medição da pressão interna;	41
Figura 10. Bomba centrífuga multifásica: a) Bomba Nikuni modelo KTM20ND b) esquema de funcionamento do rotor multifásico.	41
Figura 11. Esquema estrutural de uma válvula agulha.	43
Figura 12. Detalhe construtivo interno de um tubo Venturi com sucção na constrição.....	43
Figura 13. Tubo Venturi em acrílico, para constrição de fluxo multifásico.....	43
Figura 14. (a) Microbolhas dispersas em água e (b) visualizadas via LTM BSizer.	44
Figura 15. Unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) aplicada no tratamento de efluentes.	47

Figura 16. Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo recoberta por dodecilamina (coletor).....	48
Figura 17. Ângulos de contato entre bolha e sólidos suspensos de acordo com a afinidade entre a bolha e o meio líquido. Fonte: Adaptado de Wang et al. (2010).....	49
Figura 18. Esquema do metabolismo fotossintético das algas verdes.	51
Figura 19. Esquemática dos metabolismos heterotrófico, mixotrófico e autotrófico.	52
Figura 20. Microalgas selecionadas e separadas no Território Norte da Austrália: (A) <i>Scenedesmus sp.</i> , (B) <i>Chlorella sp.</i> , (C) <i>Tetraedron caudatum</i> , (D) <i>Scenedesmus dimorphus</i> , (E) <i>Scenedesmus dimorphus</i> , (F) <i>Graesiella emersoni</i>	53
Figura 21. Sala de cultivo de microalgas, montada de forma independente, com controle de temperatura, luminosidade e aeração.....	54
Figura 22. Fotobioreator tubular desenvolvido pelo NPDEAS.	61
Figura 23. Raceway clássico, implantado pelo Massachusetts Institute of Technology (MIT) durante a missão Terrascope 2014.....	62
Figura 24. Fotobioreatores tubulares com uso de bolhas para revolvimento das algas e fornecimento de CO ₂ e O ₂	63
Figura 25. Esquema básico de funcionamento de uma centrífuga do tipo “stack-disk”.	65
Figura 26. Princípio básico do processo de filtragem tangencial por membranas.	66
Figura 27. Planta de filtração de microalgas criada por De Baerdemaeker et al (2013), para a concentração de microalgas, em escala piloto.	66
Figura 28. Esquema de funcionamento de um filtro misto de por gravidade e capilaridade. ..	67
Figura 29. Célula de FAD aplicada à flotação de microalgas.	69
Figura 30. Geração de óleo (litros por hectare de área cultivada) das diversas culturas hoje utilizadas para obtenção de biomassa. 1) microalgas com remoção de 75% do óleo intracelular. 2) Microalgas com remoção de 50% do óleo intracelular.	73
Figura 31. Principais aplicações para a biomassa de microalgas.	74
Figura 32. Etapas do estudo realizado.	75
Figura 33. Célula de incubação para os inóculos e aquários de microalgas.....	79
Figura 34. Cultivo de microalgas em aquário. Meio de cultivo: água residuária produzida, adicionados nitrogênio e fósforo.	81
Figura 35. Sistema de flotação em bancada. A) Vaso saturador; B) Manômetro; C) Entrada de ar pressurizado; D) Alívio de pressão; E) Válvula agulha; F) Coluna de Flotação; G) Entrada do líquido saturado em ar; H) Saída para coleta de amostra; I) Agitador magnético.....	85

Figura 36. Correlação entre a absorvância na faixa de 570 e o conteúdo de biomassa nas condições de cultivo estabelecidas.	86
Figura 37. Tratamento da DAM. A) DAM (1,8 mL de lixiviado por litro de água de chuva); B) Precipitados dando coloração ao líquido (pH=7); C) Sem agitação, precipitados começam a sedimentar; D) Água residuária após filtragem dos precipitados. O clarificado obtido em D é o meio de cultivo da <i>Scenedesmus sp.</i> , adicionado de alguns micronutrientes.	90
Figura 38. Evolução da concentração de biomassa ao longo do cultivo de microalgas em drenagem ácida de minas produzida e acrescida de nutrientes (DAM+NP).	91
Figura 39. Evolução da concentração de biomassa ao longo do cultivo de microalgas em Meio Guilard Modificado adaptado.	91
Figura 40. <i>Scenedesmus sp.</i> cultivada em aquário durante o estudo. Visualização em microscopia ótica, com aumento de 100x.	92
Figura 41. Resultados dos ensaios de Cone Imhoff (NBR 10561 Água – Determinação de Sólidos Sedimentáveis) em função do pH do meio.	93
Figura 42. Ensaio de cones Imhoff (NBR 10561 Água – Determinação de Sólidos Sedimentáveis). A) pH 3 – 25 mL/L; B) pH 8 – 47 mL/L;	94
Figura 43. Potencial Zeta medido nas dispersões e de microalgas cultivadas em água tratada de mina.	94
Figura 44. Diagrama de solubilidade para o sistema ternário do $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{H}_3\text{PO}_4\text{H}_2\text{O}$ a 37°C. Isotherma de solubilidade em termos de $\log [\text{Ca}] \times \text{pH}$ da solução, em equilíbrio com outros sais.	95
Figura 45. Efeito da concentração dos coagulantes a base de tanino na remoção das algas, medida a partir da absorvância em 570 nm. Condições: pH 8; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm; Sedimentação em Becker por 2 minutos.	96
Figura 46. Efeito da concentração dos coagulantes a base de tanino na remoção das algas, medida a partir da absorvância em 570 nm. Condições: pH 8; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm; Sedimentação em Becker por 2 minutos.	97
Figura 47. . Efeito da concentração de coagulante à base de cloreto na remoção das algas, medida a partir da absorvância em 570 nm e turbidez. Condições: pH 8; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm.	98
Figura 48. Efeito da concentração de polímero floculante na remoção das algas, medida a partir da absorvância em 570 nm. Condições: pH 8; 300 mg/L de Tanfloc SG; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm.	99

Figura 49. Efeito da concentração de polímero flocuante na remoção das algas, medida a partir da turbidez. Condições: pH 8; 300 mg/L de Tanfloc SG; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm.	99
Figura 50. Agregados de microalgas após coagulação e floculação. Condições: pH 8; 300 mg/L de Tanfloc SG; Agitação rápida a 300 rpm; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; agitação lenta a 50 rpm; 2 minutos de tempo de sedimentação.	100
Figura 51. Agregados de microalgas após coagulação e floculação. Condições: pH 8; 150 mg/L de coagulante à base de cloreto férrico; agitação rápida a 300 rpm; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; agitação lenta a 50 rpm.....	101
Figura 52. Remoção de cor em função da pressão de saturação no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: pH = 8,0; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; Taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.....	102
Figura 53. Remoção de turbidez em função da pressão de saturação no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; pH = 8,0; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.....	103
Figura 54. Remoção de cor em função da taxa de reciclo no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; Psat = 5 atm.....	104
Figura 55. Remoção de turbidez em função da taxa de reciclo no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; Psat = 5 atm.....	104
Figura 56. Floco aerado e algas, aderido à bolhas. Condições: Condições: 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; pH = 8; Psat = 5 atm. Lente de aumento ótico de 50x.	106
Figura 57. Superfície e interior próximo de um floco de algas aerado, com microbolhas aprisionadas. Condições: 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; pH = 8; Psat = 5 atm. Lente de aumento ótico de 100x.	107
Figura 58. Floco aerado de algas com múltiplas bolhas, capturado durante ascensão na coluna de FAD. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; Psat = 5 atm. Lente de aumento ótico de 100x.	107

Figura 59. Floco aerado de algas, com microbolha aderida, capturado durante ascensão na coluna de FAD. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; Psat = 5 atm. Lente de aumento ótico de 100x	108
Figura 60. Comparativo entre remoção de cor e turbidez entre o uso de FeCl ₃ e Tanfloc SG na flotação por ar dissolvido de algas. Condições: pH = 8,0; Agitação lenta = 50 RPM; Agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; Psat = 5 atm.	109
Figura 61. Concentração de biomassa de microalga via FAD. Condições: pH = 8,0; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.	110
Figura 62. Concentração de biomassa de microalga via FAD. Condições: pH = 8,0; 150 mg/L FeCl ₃ .6H ₂ O; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.	110
Figura 63. Composição básica da biomassa de microalgas coletada após cultivo em meio Guillard Modificado.	114
Figura 64. Análise básica da biomassa de microalgas obtida dos cultivos de <i>Scenedesmus Sp.</i> em meio de água residuária de mineração.....	114
Figura 65. Tendências metabólicas e suas origens sobre os cultivos de microalgas.	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição média da drenagem ácida de mina proveniente de lavra de carvão mineral e padrões de lançamento permitidos pela Resolução CONAMA N° 430 de 2011.	22
Tabela 2. Principais compostos químicos aplicados em tratamento ativo de drenagem ácida de minas.....	26
Tabela 3. Revisão bibliográfica sobre tratamentos ativos de drenagem ácida de minas.	29
Tabela 4. Principais elementos encontrados em microalgas, suas funções e onde são encontradas.	56
Tabela 5. Meio Guillard Modificado, estabelecido por Stein (1979).....	58
Tabela 6. Literatura sobre a aplicação da FAD.	69
Tabela 7. Lista de materiais utilizados durante o estudo.	77
Tabela 8. Listagem de reagentes utilizados durante o estudo.....	78
Tabela 10. Meios de cultivo e condições de coleta de biomassa para caracterização bioquímica.	87
Tabela 10. Características físico-químicas principais da DAM.	89
Tabela 11. Dados utilizados para o cálculo da razão ar/sólidos.	105
Tabela 12. Razão ar/sólidos do sistema em função da pressão de saturação.	105
Tabela 13. Volume de lodo gerado nos processos de separação das algas – FAD e sedimentação. Condições: pH = 8,0; 300 mg/L de Tanfloc SG ou 150 mg/L FeCl ₃ ; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.....	111
Tabela 14. Parâmetros físico-químicos analisados na água residuária de mineração e em cada etapa de tratamento aplicada. ICP-MS: Limite detecção = 0,01 mg/L. Cromatografia Iônica: Limite de detecção = 0,1 mg/L.	112
Tabela 15. Teores de lipídios, proteínas e cinzas encontrados nos concentrados de microalgas, em cada meio de cultivo utilizado no estudo.....	113

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	5
RESUMO.....	7
ABSTRACT	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS.....	14
SUMÁRIO.....	15
1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	20
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1 Drenagem Ácida de Minas	21
3.1.1 Mecanismos de Geração e Composição da Drenagem Ácida de Minas	23
3.1.2 Controle da Drenagem Ácida de Minas	24
3.1.3. Tratamento da DAM por Neutralização/Precipitação.....	26
3.2 Princípios Físico-químicos do Tratamento de Efluentes.....	30
3.2.1 Estabilidade e Desestabilização de Sistemas Coloidais	30
3.2.2 Coagulação e Floculação.....	32
3.2.2.1 Coagulantes Inorgânicos	33
3.2.2.2 Coagulantes à Base de Taninos.....	34
3.2.2.3 Adição de Polímeros Floculantes.....	35
3.3 Flotação	38
3.4 Flotação por Ar Dissolvido (FAD).....	38
3.4.1 Dissolução do Ar	39
3.4.2 Redução da Pressão.....	42
3.4.3 Parâmetros Operacionais.....	44
3.4.4 Adesão Bolha-Partícula.....	47
3.5 Características e Cultivo de Microalgas.....	49

3.5.1	Características	49
3.5.2	<i>Scenedesmus sp.</i>	52
3.5.3	Cultivo de microalgas em laboratório	53
3.5.4	Parâmetros de medição dos cultivos	59
3.5.5	Cultivo de microalgas em larga escala.....	60
3.6	Métodos de Concentração da Biomassa de Microalgas	63
3.6.1	Centrifugação	63
3.6.2	Filtração.....	65
3.6.3	Coagulação, Floculação e Sedimentação	67
3.6.4	Flotação por Ar Dissolvido	68
3.7	Aplicações de Microalgas	70
4.	METODOLOGIA.....	75
4.1	Materiais.....	75
4.1.1	A Drenagem Ácida de Minas Produzida.....	75
4.1.2	Equipamentos	76
4.1.3	Água e Reagentes	77
4.2	Métodos.....	79
4.2.1	Preparo do Meio de Cultivo em DAM.....	79
4.2.2	Inóculos de microalgas.....	79
4.2.3	Cultivo de Algas em Aquários	80
4.2.4	Agregação das Microalgas	82
4.2.5	Flotação das Microalgas.....	84
4.2.6	Procedimentos Analíticos.....	85
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	89
5.1	Drenagem Ácida de Minas Produzida.....	89
5.2	Cultivos em Aquários.....	90
5.3	Agregação Natural das Microalgas	92

5.4	Coagulação.....	96
5.5	Floculação	98
5.6	Flotação por Ar Dissolvido	101
5.6.1	Pressão de Saturação	102
5.6.2	Taxa de Reciclo.....	103
5.6.3	Razão Ar/Sólidos.....	105
5.6.4	Microscopia da Relação Partícula/Bolha	106
5.6.5	Comparativo do Uso de Taninos e Sais de Ferro na FAD	108
5.7	Análise do Efluente Clarificado	111
5.8	Análise da biomassa de <i>Scenedesmus sp.</i>	113
6.	CONCLUSÕES	117
7.	CONSIDERAÇÕES FINAIS E ESTUDOS FUTUROS.....	119
8.	REFERÊNCIAS	120

1. INTRODUÇÃO

A Drenagem Ácida de Minas (DAM) é um dos principais passivos ambientais deixados pela mineração no sul do Brasil (SOARES et al., 2008). A DAM é formada pela oxidação da pirita (FeS_2) na presença de ar e água e origina-se principalmente pela infiltração da água da chuva no rejeito exposto ou em locais de lavra. Nos ambientes aquáticos impactados a vida é praticamente extinta, restando apenas algumas poucas espécies de seres vivos capazes de sobreviver nas condições de pH próximo a 2 (FREITAS, 2010).

O tratamento da DAM é comumente realizado pelo processo de neutralização na faixa de pH entre 7,0 - 9,0, promovendo a precipitação dos metais ferro, alumínio, manganês e zinco, entre outros (SILVA e RUBIO, 2009). Contudo, esse processo gera um efluente líquido clarificado, geralmente rico em sulfatos e com uma alta condutividade, e um lodo composto basicamente por hidróxidos metálicos. Em alguns casos, os níveis de manganês no efluente líquido estão acima do exigido para lançamento em corpos receptores pela legislação. Essas águas são recicladas no próprio empreendimento mineiro ou descartadas em algum corpo hídrico próximo (DA SILVEIRA et al., 2009).

No presente trabalho, utilizou-se uma água residuária de mineração, após a precipitação por neutralização com hidróxido de cálcio em pH 7, como meio de cultivo de microalgas do gênero *Scenedesmus*, alvo de estudo em nível mundial para a produção de biodiesel, biogás e material proteico (LEITE et al., 2013; GHORBANI et al., 2018). Na produção de microalgas, são necessárias as etapas de cultivo, separação do meio de crescimento (colheita) e conversão da biomassa (MUÑOZ e GONZALEZ-FERNANDEZ 2017), sendo que o alvo deste trabalho está na etapa de separação do meio de cultivo.

As atuais formas de colheita/separação das microalgas incluem a sedimentação, flotação, microfiltração e sistemas mistos de filtração e centrifugação (SIM et al., 1988), buscando-se sempre a melhor relação custo/benefício, sendo a flotação por ar dissolvido (FAD) um processo emergente nesse aspecto. (IDE et al., 2016).

A FAD consiste da adição de um fluxo de microbolhas em uma porção de efluente desestabilizado, proporcionando adesão entre as partículas de efluente e as microbolhas, com consequente ascensão dos aglomerados partícula/bolha. As microbolhas são formadas por diversos mecanismos, porém sempre envolvendo a saturação de ar (ou outro gás de interesse) em uma parcela de água ou no próprio efluente (quando do uso de reciclados), seguida da constrição deste fluxo, afim de propiciar a cavitação e consequente surgimento das bolhas, em

faixas de diâmetro de 1 a 1000 μm . Contudo, são necessários reagentes para promover a agregação e um caráter hidrofóbico do material suspenso. Esses reagentes incluem coagulantes (como sais de metais trivalentes ou produtos de tanino) e agentes flocculantes (polímeros hidrossolúveis de alta massa molecular) (METCALF e EDDY, 2003).

Neste contexto, a utilização de lagoas de polimento, com águas residuárias da mineração de carvão como meio de cultivo de microalgas, pode se configurar em uma forma de reduzir os níveis de Mn (manganês) para lançamento, uma vez que há consumo pelo metabolismo microalgal e alguma adsorção às paredes celulares, além de estender a cadeia produtiva de geração de energia. Esta é uma alternativa ainda não estudada quanto da utilização de rejeitos de mineração no cultivo de microalgas com a posterior aplicação comercial. A produção de um insumo com valor de mercado a partir de sistemas de tratamento de efluentes tem sido, em diversas áreas, utilizada como instrumento de viabilização econômica (KIRAN et al., 2014; SCHERER et al., 2017; GUPTA et al., 2018). Sistemas de tratamento de esgotos domésticos, dejetos de pecuária, e resíduos industriais ricos em nitrogênio e potássio já se mostraram aptos para o crescimento de microalgas, minimizando os custos de tratamento e emissões de dióxido de carbono à atmosfera (KIRAN et al., 2014; GERARDO et al., 2015; APANDI et al., 2017; GUPTA et al., 2018). Desta forma, o cultivo de microalgas em águas residuárias da mineração é uma ação oportuna, com potenciais benefícios econômicos e ambientais. Neste contexto, é importante a etapa de separação das microalgas, que nesta pesquisa teve o foco o processo de flotação por ar dissolvido.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi estudar o processo de flotação por dissolvido como um método de remoção e concentração da biomassa da microalga *Scenedesmus sp.* cultivada em um meio simulado de água residuária da mineração de carvão.

Os objetivos específicos foram:

- Avaliar o cultivo de *Scenedesmus Sp.* em um meio de cultivo composto de uma Drenagem Ácida de Mina (DAM) após tratamento via neutralização;
- Estudar as propriedades de estabilidade das algas em função do pH no meio de cultivo;
- Investigar formas de agregação das microalgas do meio, com a aplicação de coagulantes à base de taninos e posterior uso de polímeros floculantes, determinando as dosagens ótimas;
- Avaliar as variáveis básicas do processo de flotação – pressão de saturação e taxa de reciclo;
- Analisar a biomassa, definindo suas características e possíveis aplicações comerciais.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica deste trabalho englobou aspectos básicos e o estado da arte dos ramos de conhecimento envolvidos no que diz respeito a drenagem ácida de minas, ao tratamento físico-químico de efluentes, ao processo de flotação por dissolvido e a produção e separação de microalgas.

3.1 Drenagem Ácida de Minas

A atividade mineira gera, ao longo das operações unitárias de extração e beneficiamento, uma gama de efluentes aquosos com características diversas, que dependem, entre outros fatores, do tipo de minério (minerais de interesse e ganga) e do tipo de processo de beneficiamento. Esses efluentes podem causar efeitos ambientais que, dependendo do tipo de poluente e concentração, podem impactar adversamente a qualidade do solo e da água. A Drenagem Ácida de Minas (DAM) constitui um dos principais problemas ambientais, afetando a qualidade dos recursos hídricos nas regiões próximas dos empreendimentos mineiros (SOARES et al., 2008).

A drenagem ácida de minas (DAM) tem origem na oxidação natural de minerais sulfetados (predominantemente a pirita - FeS_2) na presença de água, oxigênio e bactérias acidofílicas, resultando numa série de reações com a consequente acidificação da água e dissolução de metais. O fenômeno ocorre em qualquer ambiente – subterrâneo ou a céu aberto – desde que os agentes responsáveis estejam presentes, acontecendo em minas desativadas, minas em operação e em pilhas de estéreis e rejeitos de beneficiamento. Geralmente associadas à mineração do carvão e sulfetos polimetálicos, a acidificação causa graves impactos nos recursos hídricos. A DAM é caracterizada por sua elevada acidez ($\text{pH} < 3,5$) e altas concentrações de sulfato e metais dissolvidos, principalmente Al, Fe e Mn. O controle da DAM se dá por métodos ativos e/ou passivos, compostos de sistemas de prevenção à geração, contenção da drenagem ácida e remediação dos sítios afetados (SILVA, 2009).

O potencial poluidor, associado ao seu difícil controle e caro tratamento, transforma a DAM no principal problema ambiental envolvendo a mineração de carvão no Brasil. Durante muitos anos, os rejeitos foram dispostos de forma imprópria e sem cuidados com a geração de Drenagem Ácida de Mina (DAM), contaminando solos e corpos hídricos superficiais e subterrâneos. Estima-se que mais de 320 milhões de toneladas de rejeitos de carvão estão dispostos em superfície na região carbonífera de SC. Nessa região, cerca de 6000 ha de áreas

foram severamente degradadas, atingindo 1200 km de trechos de rios, correspondendo a 6,1% das bacias hidrográficas dos rios Araranguá, Urussanga e Tubarão (ROMANO NETO et al., 2016).

Os componentes indesejáveis da DAM são aqueles tóxicos aos organismos aquáticos ou que interferem nos usos da água. Abrange a presença dos metais multivalentes (Fe^{2+} e Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} e Mn^{4+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+}), o íon hidrogênio e o enxofre dissolvido, normalmente como sulfato (FIRPO, 2007; SKOUSEN et al., 1998). A Tabela 1 compara o padrão de lançamento de efluentes, estabelecidos pela Resolução CONAMA N° 430 de 2011, com valores médios encontrados na DAM da mineração de carvão levantados por Mueller (2003). A Figura 1 mostra um exemplo de bacia de rejeitos de carvão produzindo drenagem ácida.

Tabela 1. Composição média da drenagem ácida de mina proveniente de lavra de carvão mineral e padrões de lançamento permitidos pela Resolução CONAMA N° 430 de 2011.

Parâmetro	Drenagem Ácida	Padrão Lançamento (CONAMA 430)
pH	2 - 4	5 - 9
Acidez (mg $\text{CaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$)	100	-
Sulfato (mg. L^{-1})	1000 - 10000	-
Ferro (mg. L^{-1})	10 - 1000	15 mg. L^{-1} (dissolvido)
Alumínio (mg. L^{-1})	10 - 1000	-
Manganês (mg. L^{-1})	5 - 100	1 mg. L^{-1} (dissolvido)
Cobre (mg. L^{-1})	ND - 1	1 mg. L^{-1} (dissolvido)
Zinco (mg. L^{-1})	ND - 5	5 mg. L^{-1}
Cádmio	ND	0,2 mg. L^{-1}
Chumbo	ND	0,5 mg. L^{-1}

Fonte: adaptado de Mueller (2003) e CONAMA 430/2011.

Figura 1. Exemplos de contaminação por DAM. A) Bacia de rejeitos de carvão gerando DAM. B) Drenagem pluvial contaminada por DAM.

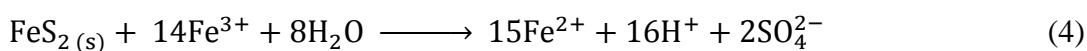
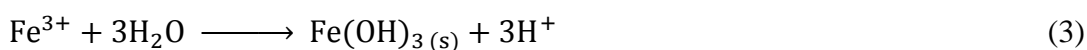
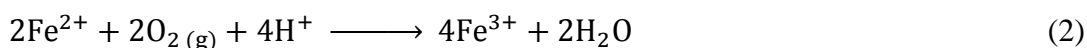
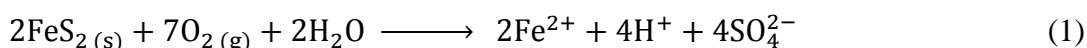


Fonte: adaptado de Silva (2009).

3.1.1 Mecanismos de Geração e Composição da Drenagem Ácida de Minas

A presença de sulfetos de ferro é indesejável ao carvão comercializado. Conseqüentemente, a pirita é separada e concentrada nos rejeitos no processo de beneficiamento. Os rejeitos, por sua vez, são destinados a pilhas ou módulos, expostos a intempérie, onde pode ocorrer a geração da DAM caso precauções não tenham sido adotadas.

A reação de oxidação direta da pirita na presença de oxigênio atmosférico e água é dada pela equação 1. Os íons H^+ gerados são consumidos na oxidação do Fe^{2+} para Fe^{3+} (equação 2). Poderá ocorrer a hidrólise e precipitação de hidróxidos de ferro em $pH > 3$ (equação 3) se os íons Fe^{3+} reagirem com radicais hidroxila (OH^-). Alternativamente, poderá ocorrer a oxidação da pirita pelo Fe^{3+} (equação 4), sendo essa a reação indireta de oxidação da pirita (KONTOPOULOS, 1998).



O Fe^{2+} resultante da reação 4 pode ser oxidado a Fe^{3+} pela reação 2, ficando assim disponível para novamente oxidar a pirita (autocatálise). A reação 2 é altamente acelerada em meio ácido pela ação de bactérias quimiotróficas acidófilas. Os principais gêneros envolvidos na oxidação do ferro são o *Thiobacillus* e *Leptospirillum*, sendo a principal bactéria identificada nos sítios de geração de DAM a *Acidithiobacillus ferrooxidans*. A *Acidithiobacillus ferrooxidans* é capaz de oxidar Fe^{2+} , o enxofre elementar e os sulfetos metálicos. Esta e outras bactérias quimiotróficas são capazes de acelerar o processo de geração de DAM em até 10^6 vezes, sendo um fator crítico do fenômeno. Uma vez se estabelecendo o processo de geração da DAM, o processo autocatalítico só irá cessar quando acabar o substrato, no caso a pirita.

Usualmente, a DAM contém mais de 500 mg.L^{-1} de sulfatos e concentrações variadas de ferro, alumínio, manganês e mesmo outros metais pesados e metalóides em solução. A acidez total deriva da presença de íons H^+ (acidez por “prótons”) e da acidez mineral – presença de metais solúveis, notadamente ferro, alumínio e manganês os quais liberam prótons à medida que hidrolisam (KALIN et al., 2006; POZO-ANTONIO et al., 2014). A concentração de metais está relacionada com a composição mineralógica e elementar do extrato geológico perturbado, área superficial específica do material e seu contato com a água (SKOUSEN et al., 1998).

Os impactos da drenagem ácida no meio ambiente englobam a diminuição da biodiversidade de algas nos corpos receptores à medida que o pH é reduzido, e a solubilização de elementos nocivos – sobretudo metais - que entrarão na cadeia alimentar via assimilação por plantas e animais que se utilizam destes recursos hídricos (SOARES et al., 2008). A concentração de metais livres ou ligada a sedimentos dificultará o desenvolvimento da biota. A deposição de precipitados de hidróxido ou oxi-hidróxidos de ferro resultará na depleção da flora bentônica e na degradação do habitat de invertebrados e peixes. Ainda, não é incomum que a mineração gere acidez por mais de 100 anos (KALIN et al., 2006).

3.1.2 Controle da Drenagem Ácida de Minas

Os métodos de controle da DAM dividem-se em preventivos, de contenção e de remediação (KONTOUPOULOS, 1998). As técnicas de prevenção são preferíveis e incluem métodos que evitam o contato dos minerais sulfetados com a água e o oxigênio. Os métodos preventivos têm por objetivo parar ou reduzir a taxa de geração de acidez. Isto pode ser alcançado pela exclusão do contato de sulfetos com o oxigênio ou a água, pela eliminação das

bactérias quimiotróficas ou pelo controle de outros fatores que influenciam as reações, como o pH. Dentre as principais técnicas usadas na prevenção de geração de DAM estão a remoção ou isolamento dos sulfetos metálicos, anular o contato do oxigênio por cobertura de água ou cobertura seca, aditivos alcalinos e o uso de bactericidas. A contenção da DAM visa impedir que a drenagem migre para o ambiente. As técnicas empregadas geralmente compõem-se de encapsulamento da DAM em diques ou o emprego de barreiras alcalinas permeáveis. Os métodos de remediação dividem-se em ativos e passivos, com etapas de coleta e tratamento da DAM. Os métodos ativos envolvem a neutralização do efluente e os passivos geralmente envolvem a aplicação de drenos de calcários e banhados construídos (*wetlands*).

O tratamento ativo clássico da drenagem ácida de mina é baseado na neutralização do efluente e precipitação dos íons metálicos. Em outras palavras, adiciona-se de forma controlada uma solução alcalina de forma a se atingir um pH que em haja a precipitação da maioria dos metais. O processo pode ser realizado em reatores ou mesmo em bacias de decantação (POSSA et al., 2003).

Os principais métodos passivos são os drenos anóxicos de calcário, banhados aeróbicos e banhados anaeróbicos (GAZEA et al., 1996). Banhados aeróbicos são constituídos de sistemas rasos, onde se mantém um fluxo superficial. Geralmente há um meio suporte para o crescimento de vegetação. Banhados anaeróbicos são mais profundos, com a presença de matéria orgânica, de forma que os níveis de oxigênio dissolvido são mantidos baixos. Firpo (2007) desenvolveu um estudo de tratamento passivo em banhados construídos nas condições do Estado de Santa Catarina. Verificou que sistemas de banhados anaeróbicos, seguidos de banhados aeróbicos, apresentam dificuldades na remoção de íons metálicos e sulfato (remoção menor que 20%). O principal problema encontrado em sistemas passivos no tratamento de DAM decorre da cinética das reações envolvidas, muito prejudicada pelas variações de temperatura na região sul do país, ocasionando baixa remoção dos íons contaminantes. O tempo de permanência do efluente em lagoas construídas, por exemplo, é de aproximadamente 10 dias, enquanto que em processos ativos as reações ocorrem em minutos ou poucas horas. Em função das altas vazões de DAM na região, as áreas necessárias dos banhados tornam-se muito grandes. Apesar disso, os tratamentos passivos apresentam menores custos de manutenção, investimento em insumos, sendo um alternativa em determinadas situações (GAZEA et al., 1996).

No contexto da mineração de carvão do Brasil, em especial na região carbonífera de Santa Catarina, focos de geração de DAM, associados à grandes sítios já contaminados há anos – em alguns casos décadas – se apresentam como grandes passivos ambientais aguardando saneamento. Nestes casos, resta a ação planejada e integrada de métodos de tratamento. Embora

o ideal seja prevenção da geração da DAM, em alguns casos a aplicação de métodos de tratamento ativos é inevitável. O tratamento ativo de DAM na mineração de carvão, em unidades industriais de tratamento de efluentes (ETE), teve um grande impulso no Brasil no começo dos anos 2000 em função do Termo de Ajuste de Contudo (TAC) para a recuperação ambiental da região carbonífera de Santa Catarina (SILVA, 2009). Em função da importância no contexto brasileiro, o tratamento ativo da DAM será detalhado.

3.1.3. Tratamento da DAM por Neutralização/Precipitação

Como mencionado, o tratamento ativo da DAM consiste na neutralização do fluxo aquoso para a precipitação dos metais na forma de hidróxidos. A separação dos precipitados é realizada por sedimentação ou flotação, seguido por processos de desidratação. A Tabela 2, adaptada de Skousen *et al.* (2018), elenca os principais alcalinizantes utilizados no tratamento de DAM no mundo. O efluente gerado possui elevada concentração de íons dissolvidos, predominantemente sulfato e o cátion metálico que acompanha a base. A salinidade é significativa, mas raramente deletéria ao ambiente receptor (KALIN et al 2006). A Figura 2 exemplifica um sistema de tratamento ativo, mostrando os tanques de reagentes, um sistema de chicanas para a formação dos agregados metálicos e as lagoas de sedimentação.

Tabela 2. Principais compostos químicos aplicados em tratamento ativo de drenagem ácida de minas.

Composto	Fórmula	Eficiência da neutralização
Carbonato de cálcio	CaCO ₃	30%
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	90%
Oxido de Cálcio	CaO	90%
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	60%
Hidróxido de sódio	NaOH	100%
Amonia anidra	NH ₃	100%

Fonte: Adaptado de Skousen (2018).

Figura 2. Tratamento ativo de DAM. Bacias de sedimentação de flocos de DAM tratada (via neutralização e floculação) e detalhe do sistema de floculação (chicanas de fluxo hidráulico horizontal) – Capão da Roça, COPELMI/RS.



Fonte: adaptado de Silva (2009).

O tratamento de DAM contendo H^+ , SO_4^{-2} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Al^{+3} , Mg^{+2} , Zn^{+2} , entre outros, com a adição de uma base (aumento do pH), resultará na precipitação dos correspondentes hidróxidos dos metais presentes no efluente. A relação entre o pH e a concentração de íons, ou óxidos, é dada pela Equação 5:

$$\log[Me^{z+}] = \log K_s - z \cdot pH \quad (5)$$

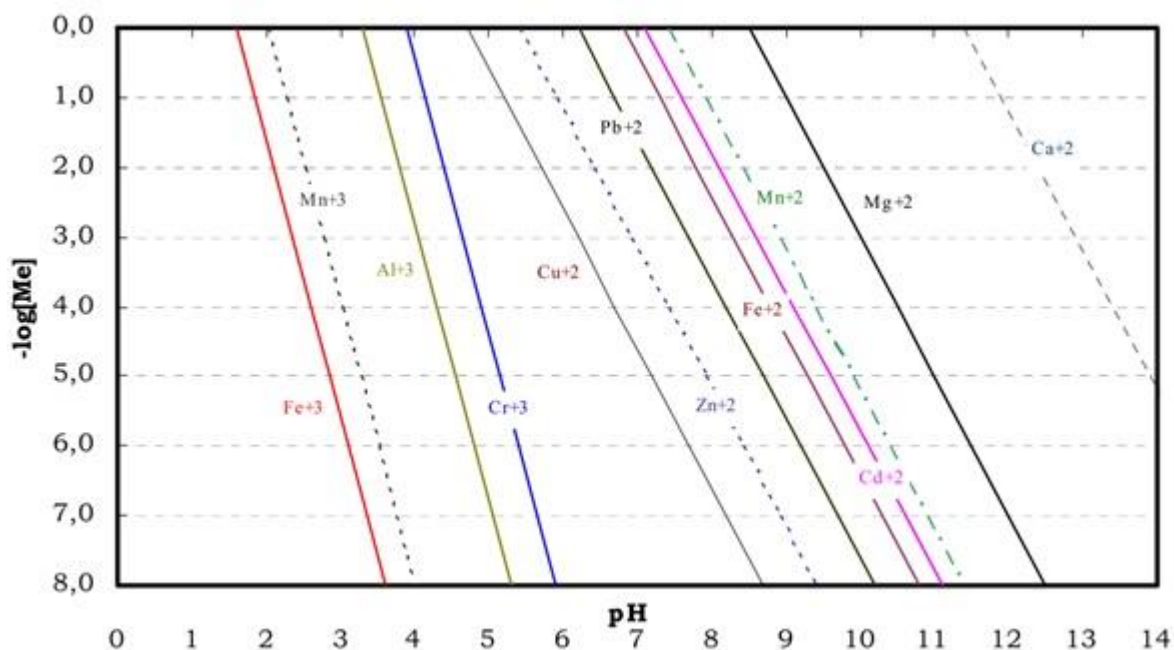
onde

K_s é a constante de solubilidade para o metal, e

z é o fator de declividade da curva de solubilidade.

Esta equação foi utilizada por Kontopoulos (1998) para expressar na forma de gráfico a solubilidade dos principais metais tratados via precipitação química em função do pH (Figura 3).

Figura 3. Solubilidade de íons metálicos em função do pH.



Fonte: adaptado de Kontoupoulos (1998).

No tratamento de efluentes líquidos contaminados por metais dissolvidos, a precipitação química é muito utilizada devido ao simples manejo e o custo relativamente baixo. Opta-se por reagentes químicos, preferencialmente comerciais, que apresentem boa remoção de impurezas (poluentes) e baixa geração de lodo. Neste contexto, os efluentes que além de conterem baixo pH e metais dissolvidos apresentam altos índices de íons sulfatos dissolvidos, descrição onde se encaixa a DAM, o uso de bases, óxidos básicos ou carbonatos contendo cálcio podem ser priorizados (como CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3). Além da precipitação dos metais na forma de hidróxido, o cálcio reage com os íons sulfato, resultando na remoção parcial do último na forma de gipsita – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (SOARES et al., 2008).

Segundo INAP (2003), o processo mais conhecido e utilizado para a remoção de sulfatos é a precipitação química, empregando sais de cálcio ou de bário. Os processos SAVMIN® e CESR® se encontram patenteados e licenciados e são sistemas complexos compostos de diversas etapas específicas para remoção de diferentes espécies químicas em questão. No Brasil, a neutralização via cal e/ou carbonato de cálcio é o método mais empregado (CADORIN, 2008).

Cabe também mencionar, que além do método físico-químico tradicional, baseado na neutralização, têm sido desenvolvidos métodos ativos de tratamento que se utilizam de técnicas e materiais que fazem o refinamento do processo de precipitação. Há também trabalhos baseados na recirculação do efluente em leitos de evapotranspiração, na associação com

processos biológicos ou no polimento do efluente tratado por processo de adsorção. Uma listagem de publicações referentes a inovações em métodos ativos de tratamento de DAM encontra-se na Tabela 3.

Tabela 3. Revisão bibliográfica sobre tratamentos ativos de drenagem ácida de minas.

Descrição do método	Trabalho	Autor(es)
Dispersão de cal em pó em canais abertos de escoamento de drenagem ácida.	Acid mine drainage treatment with armored limestone in open limestone channels	Ziemkiewicz et al., (1997)
Utilização de resíduos orgânicos da indústria madeireira na neutralização de sulfatos em drenagem ácida.	Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate	Chang et al., (2000)
Neutralização com cal, floculação dos precipitados coloidais e sedimentação lamelar.	Tratamento de drenagens ácidas de minas de carvão pelo processo NFLS – neutralização, floculação e sedimentação lamelar	Silva (2009)
Tratamento da DAM com uso de reator UASB, visando diminuir, concentrações de sulfato e manganês	Tratamento anaeróbio de drenagem ácida de minas (DAM) em reator UASB para remoção de sulfato	BARROS et al., (2009)
Recirculação em leito alcalino de conchas para redução de sulfatos	Use of sulfate-reducing mussel shell reactors in New Zealand for treatment of acid mine drainage	Trumm e Ball (2010)
Remoção de metais via troca iônica, utilizando zeólitas precipitadas de cinzas leves de carvão.	Remoção de metais da drenagem ácida de minas por precipitação química e por troca iônica com zeólita	Horn (2015)
Adsorção de metais em Cinzas volantes tratadas com ultrassom	Evaluation of ultrasound-assisted modified fly ash for treatment of acid mine drainage	Yucel e Ileri (2018)
Neutralização com cal, seguida de tratamento biológico estimulado	Application of bio stimulant and CaO to remediate acid mine drainage on the coal mining land in Lampung Sumatra Island	Nurcholis (2018)

3.2 Princípios Físico-químicos do Tratamento de Efluentes

A remoção de material suspenso de efluentes líquidos passa pelos conceitos de estabilidade coloidal e agregação de sólidos suspensos no líquido. Assim sendo, o primeiro passo para uma eficaz remoção da biomassa de microalgas via flotação por ar dissolvido é a desestabilização deste sistema, para agregação do material suspenso na forma de flocos possibilitando sua separação.

3.2.1 Estabilidade e Desestabilização de Sistemas Coloidais

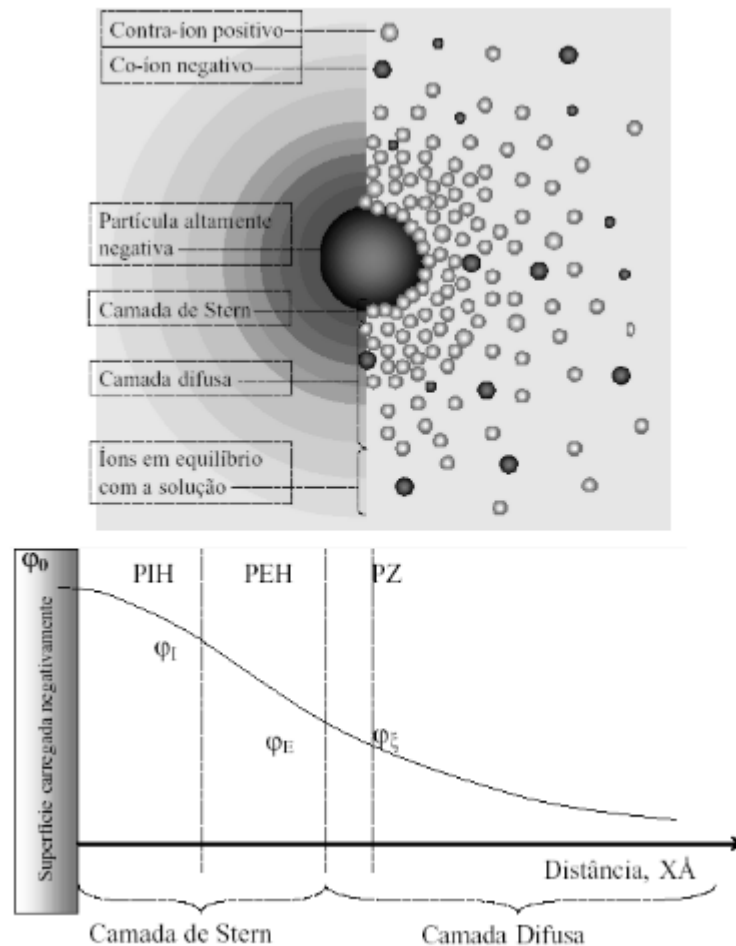
Os colóides são partículas que tem uma faixa de tamanho de $1\mu\text{m}$ a 1 nm e causam cor e turbidez nos meios aquáticos. São partículas não sedimentáveis e não podem ser removidas por processos de tratamento físicos convencionais, uma vez que apresentam propriedades elétricas que criam uma força de repulsão, impedindo a sua aglomeração e sedimentação. Na maior parte dos efluentes industriais os colóides possuem carga negativa (WANG et al., 2010).

A teoria de estabilidade de colóides foi desenvolvida no século passado, no mesmo período e de forma independente pelos cientistas russos Derjaguin e Landau e holandeses Verwey e Overbeek, hoje conhecida como a teoria DLVO. Ela trata da estabilidade dos sistemas coloidais devido ao balanço entre as forças de London e van-der-Waals (energia de atração de pequeno alcance) e as forças elétricas entre a dupla camada das partículas (energia de repulsão). A teoria DLVO explica a estabilidade de partículas ultrafinas em sistemas dispersos. As forças de hidratação e hidrofóbicas são conhecidas como forças estruturais que, somadas à teoria DLVO, formam a teoria moderna das interações entre partículas em líquidos - também conhecida como teoria DLVO estendida (X-DLVO) (LINS e ADAMIAN, 2000).

A teoria inicia com o conceito da formação da dupla camada elétrica quando um sólido está imerso em meio aquoso (Figura 4). A dupla camada elétrica é compreendida como um modelo composto por duas regiões, separadas pelo plano de Stern (OS). A camada interna, agregada a superfície da partícula, é conhecida como Camada de Stern e a externa como de Gouy-Chapman ou camada difusa.

Nesta escala, estão presentes as forças de London -Van der Waals (comumente atrativas) e as forças eletrostáticas (que poderão ser repulsivas ou atrativas inter partículas, repulsivas intra partículas ou dependendo das condições do meio próximas a zero).

Figura 4. Representação esquemática do modelo de dupla camada elétrica e dos planos de adsorção. ϕ_I = Potencial elétrico na camada interna; ϕ_E = Potencial elétrico na camada externa; ϕ_ζ = Potencial zeta;



Fonte: adaptado de Lins e Adamian (2000).

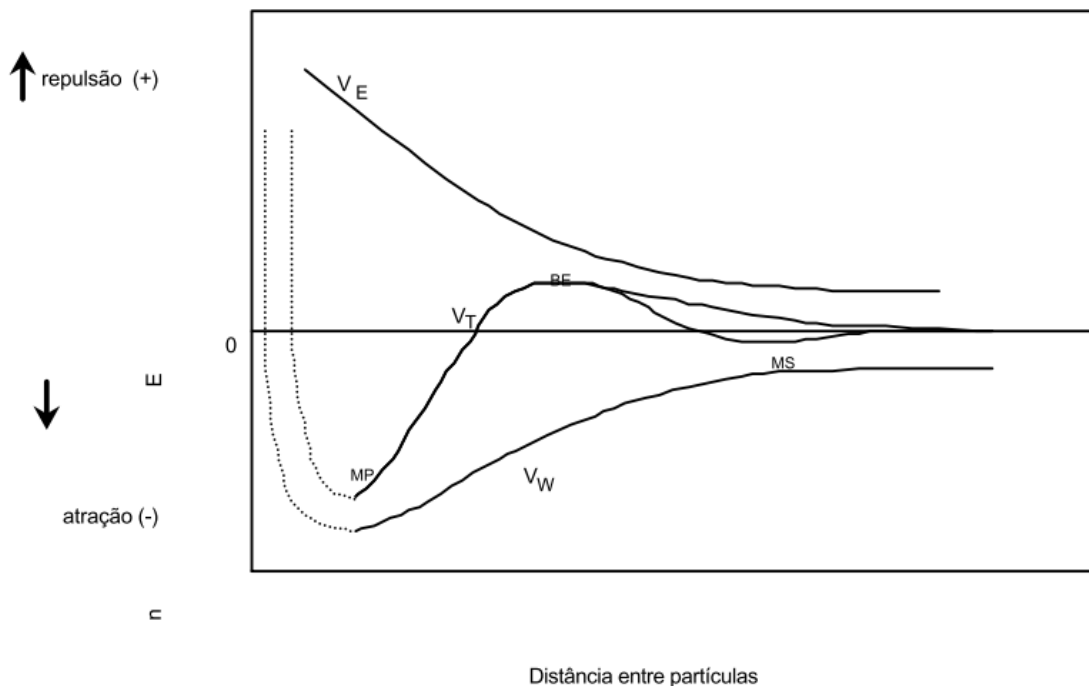
Por sua vez, as forças elétricas de repulsão dependem do potencial zeta (ζ) e da espessura da parte difusa da dupla camada elétrica (κ^{-1}) das partículas. O efeito resultante da interação entre as duplas camadas elétricas de partículas com cargas superficiais idênticas é a repulsão, e esta depende da distância entre as partículas, da magnitude da carga ou potencial de superfície e, em muitos casos, do valor do pH do solvente. As interações elétricas são também sensíveis à natureza e à concentração de eletrólitos no meio (LINS e ADAMIAN, 2000).

Para determinar o potencial elétrico superficial de uma partícula coloidal em suspensão, mede-se o potencial no plano de cisalhamento, situado entre a unidade partícula (íons fortemente ligados) e o líquido circundante (camada difusa). Esse potencial é conhecido como Potencial Zeta. O potencial zeta não pode ser medido diretamente. Assim são usadas algumas medidas indiretas, a partir da qual se calcula esse potencial. A técnica mais usada é a da mobilidade eletroforética. As partículas se movem com velocidade característica por efeito de um campo elétrico, dependendo da intensidade deste campo elétrico aplicado, da constante

dielétrica do meio, da viscosidade do meio e do potencial zeta. A mobilidade eletroforética é dada pelo quociente da velocidade de deslocamento pelo campo elétrico ($m^2/V.s$). O potencial zeta é calculado por relações expressas em equações, as mais usadas são as aproximações de Smoluchowski, Debye e Henry (SHAW, 1975; LINS e ADAMIAN, 2000).

A Figura 5 ilustra os tipos e intensidade de forças atuantes devido a aproximação de duas partículas numa suspensão coloidal conforme a teoria DLVO.

Figura 5. Teoria DLVO clássica: curvas de energia de interação em função da distância de aproximação mútua de duas partículas. (MP = mínimo primário, BE = barreira de energia, MS = mínimo secundário, VT = energia total de interação, VW = energia devida às forças



Fonte: adaptado de Lins e Adamian (2000).

A natureza hidrofílica do colóide se traduz na dificuldade em se promover a desestabilização das partículas. Sólidos que precisam ser separados de líquidos variam tanto em tamanho e morfologia quanto na sua natureza química. A separação de partículas muito pequenas apresenta várias dificuldades, por isso há necessidade de se aplicar técnicas de aglomeração. No caso de tratamento de águas, essas técnicas são conhecidas como coagulação e floculação.

3.2.2 Coagulação e Floculação

Os termos coagulação e floculação são muitas vezes confundidos, e muito disso se deve a serem métodos aplicados para a mesma finalidade: a agregação de partículas coloidais e

“supra coloidais” suspensas em água. A coagulação ocorre com a desestabilização de suspensões pela compressão da dupla camada elétrica que envolve as partículas enquanto a floculação se dá pela adição de agentes (polímeros) formando pontes entre elas (BOURGEOIS et al., 2004; WANG et al., 2010). O uso das duas técnicas em sequência também é muito utilizada. Após a coagulação, o uso de floculantes promove a formação de agregados maiores, mais estáveis e de caráter mais hidrofóbico (EDZWALD et al., 2012). Assim, a eficiente agregação dos coloides depende de complexa interação físico-química, que por muitos anos foi debatida nos meios acadêmicos até que fossem bem entendidos os diversos mecanismos envolvidos (BOURGEOIS et al., 2004).

3.2.2.1 Coagulantes Inorgânicos

Os métodos de tratamento de água e efluentes em geral empregam coagulantes inorgânicos, sendo os mais comuns os compostos por cátions de ferro III e alumínio III, nas formas de cloretos e sulfatos. A coagulação das partículas com sais hidrolisáveis de alumínio e ferro ocorrem por dois mecanismos distintos - a neutralização de cargas superficiais e o efeito *sweep aggregation* (efeito de varredura – em tradução livre). O primeiro se dá quando é neutralizado o potencial zeta das partículas em decorrência da adição de contraíons. O segundo ocorre pelo aprisionamento das partículas no interior dos precipitados amorfos dos hidróxidos (DUAN e GREGORY, 2003).

Um reagente muito empregado para tal função (principalmente no tratamento de água para abastecimento público) são os sais de alumínio – sulfato de alumínio ou poli-alumínio cloreto (PAC). Os sais de alumínio apresentam efetividade em pH's entre 5,0 e 8,0. Tem como principal dificuldade técnica associada à disposição do lodo, uma vez que o alumínio é tóxico para plantas. Já os sais de ferro, também usados como agentes coagulantes para tratamento de água, apresentam-se eficientes em uma faixa de pH mais ampla. As principais formas comercializadas são como cloreto férrico ou poli-ferro sulfato. São principalmente destinados ao tratamento de efluentes industriais. Ambos os cátions trivalentes, alumínio ou ferro, reagem de forma a neutralizar cargas negativas dos coloides e proporcionam a formação de hidróxidos insolúveis (PAVANELLI, 2001; BRATBY, 2006).

3.2.2.2 Coagulantes à Base de Taninos

Os taninos são compostos orgânicos vegetais, formados por fenóis com estrutura molecular complexa, com predominância de polifenóis simples, carboidratos, aminoácidos e gomas hidroxicoloidais – quimicamente representados por $C_6H_5COOC_6H_5$. Tem larga aplicação na indústria do couro, na produção de plásticos, anticorrosivos, coagulantes/floculantes, colas, etc. Encontrados nas estruturas lenhosas de diversas espécies vegetais, são comercialmente obtidos através da silvicultura de Acácia Negra no Brasil. Dentro das substâncias extraíveis, os polifenóis são o subgrupo mais importante e numeroso e dividem-se em taninos, ligninas e polifenóis simples (polifenóis menores, flavonóides e outros) (PELEGRINO, 2011).

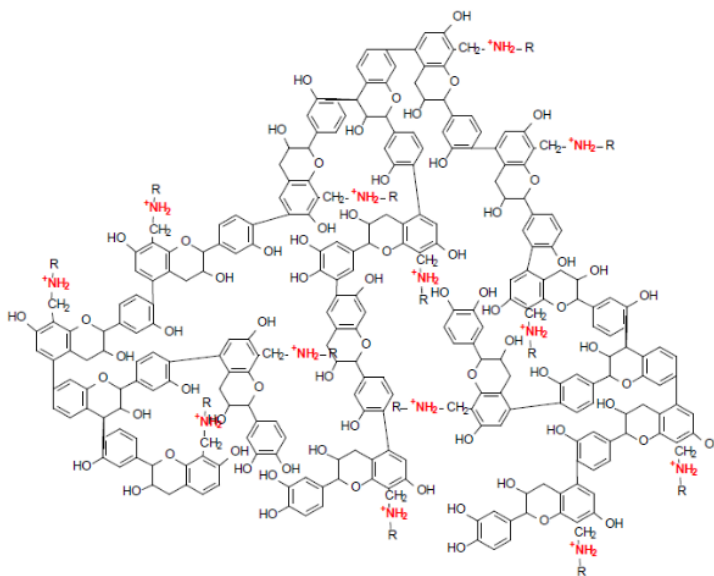
Porém, o tanino ao ser extraído da matéria lenhosa se apresenta como um polímero monomérico sem carga, ou com carga reduzida, sendo necessária uma etapa de polarização da molécula, realizada via Reação de Mannich. A Reação de Mannich se dá entre uma substância carbonilada não enolizável, uma substância carbonilada enolizável e uma substância nitrogenada, para formação de derivados de aminas secundárias e terciárias, chamados bases de Mannich (SAHOO et al., 2006). Os coagulantes catiônicos derivados de taninos são produzidos via reação de Mannich, envolvendo um aldeído, um componente amino ou cloreto de amônio e o extrato de tanino, formando um polímero catiônico, que se ioniza quando se dissolve em água, adquirindo carga positiva e atuando como um cátion (GRAHAM et al., 2008)

Nos últimos anos, vários estudos vêm sendo realizados sobre a utilização de taninos aos coagulantes inorgânicos para a produção de água para abastecimento, possibilitando a otimização do processo, com melhorias como a redução da geração de lodo e dos teores de metais no mesmo (MORALES et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015.)

Definidos como moléculas fenólicas biodegradáveis com capacidade de formar complexos com proteínas e outras macromoléculas e minerais, os taninos são alvo de pesquisa no tratamento de água e efluentes no processo de coagulação e floculação, responsáveis pela remoção de partículas minerais, compostos orgânicos suspensos e microrganismos. Pelegrino (2011) define os taninos como moléculas com propriedade coagulante, desestabilizando colóides com a eliminação da camada de solvatação, diminuindo o potencial zeta durante o processo de coagulação e assim permitindo a formação de agregados. O tanino possui a propriedade de não alterar o pH da água tratada, uma vez que não consome alcalinidade do meio, além de ser efetivo na faixa de pH de 4,5 a 8 (MORALES et al., 2015).

Como é efetivo a uma ampla faixa de pH, normalmente elimina a necessidade do uso de alcalinizantes, como soda ou cal, reduzindo o volume de lodo a ser descartado. Outra característica dos taninos é sua capacidade de adsorver metais dissolvidos em água que, ao se aglutinarem, precipitam, podendo ser removidos. Mangrich et al (2014) estudou a estrutura química dos taninos comerciais, obtendo a composição do coagulante Tanfloc, da empresa TANAC[®], também utilizado neste estudo (Figura 6).

Figura 6. Estrutura química do coagulante Tanfloc, da empresa Tanac.



Fonte: Mangrich (2014).

3.2.2.3 Adição de Polímeros Floculantes

A agregação de partículas por cadeias poliméricas é denominada floculação. O polímero se adsorve na interface sólido/líquido pelos mecanismos de atração eletrostática, pontes de hidrogênio ou ligações químicas específicas (SOMASUNDARAN et al., 1998).

A cinética de formação dos flocos obedece às seguintes etapas:

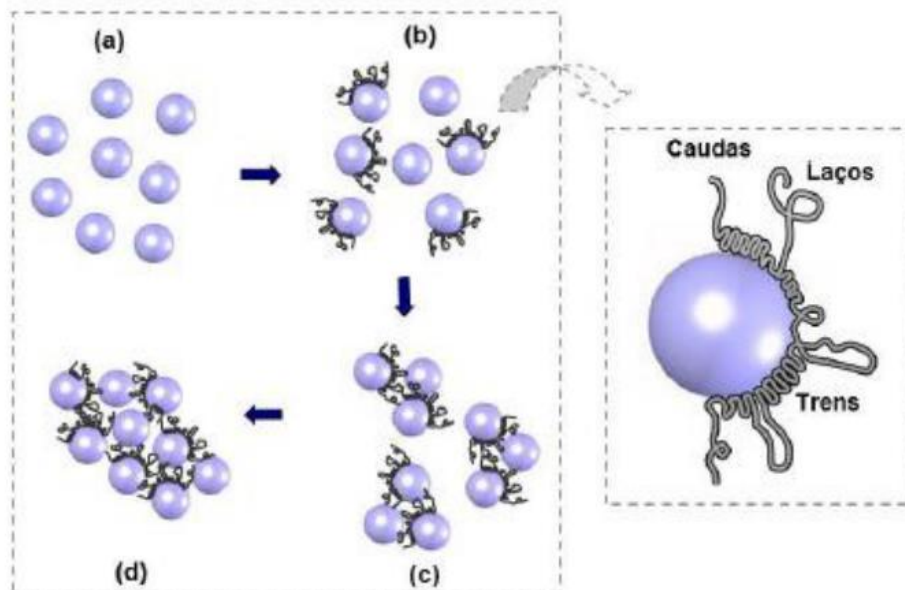
- Difusão do polímero sob condições turbulentas, seguida de adsorção na interface sólido-líquido. A molécula se adsorve na superfície da partícula em um ou mais sítios ativos, deixando livre, estendida na solução, o restante da cadeia;
- Conformação do polímero formando laços, caudas e trens. A conformação dos polímeros adsorvidos depende do tamanho da cadeia (peso molecular), flexibilidade da cadeia, densidade de carga (% de hidrólise), energia de interação

entre o polímero e o coloide, natureza química e física dos sítios superficiais das partículas e competição entre o polímero e outras moléculas presentes na solução;

- c) Adsorção dos laços e caudas e formação de pontes poliméricas. A resistência dos flocos depende do número de pontes formadas, e, portanto, do número de laços e caudas disponíveis. Um fator de crucial importância é a disponibilidade de sítios nas partículas para acomodar os laços das partículas vizinhas;
- d) Crescimento dos flocos sob agitação lenta. Após a adição do agente desestabilizante, é necessária uma mistura rápida para que ocorra a difusão na suspensão sólido-líquido e a formação dos flocos primários. Após o aparecimento dos flocos primários, normalmente é necessário um estágio de mistura lenta para o crescimento e formação de flocos maiores e posterior sedimentação. A energia para o processo de agregação é proporcionada pela indução de gradientes de velocidade dentro do sistema (agregação ortocinética). Os principais parâmetros envolvidos na energia ortocinética são o gradiente de velocidade aplicado e o tempo de agitação.

Estes mecanismos de formação de flóculos foram descritos por Kitchener (1972), sendo visualizados na adaptação realizada na Figura 7.

Figura 7. Descrição esquemática dos mecanismos de adsorção e floculação por pontes: conformação do polímero em trens, caudas e laços depois da adsorção na interface partícula/solução. (a) difusão das macromoléculas; (b) adsorção e conformação das cadeias; (c) formação dos flocos primários; (d) crescimento dos flocos.



Fonte: adaptado de Kitchener (1972).

As condições hidrodinâmicas representam outro fator relevante na agregação de partículas por floculação. Normalmente, após a adição do agente que promoverá a floculação, segue uma etapa de mistura rápida e uma etapa de mistura lenta. A etapa de mistura rápida serve para a dispersão dos reagentes e a quebra da barreira energética repulsiva entre reagentes e partículas, originando-se flocos primários que terão significativa importância sobre a cinética dos processos posteriores. Na etapa de agitação lenta ocorre a formação de flocos maiores e mais rígidos. Segundo Metcalf e Eddy (2003), a energia para o processo de agregação dos colóides é proporcionada por dois tipos de agregação, denominadas microfloculação ou floculação pericinética, e microfloculação ou floculação ortocinética.

A microfloculação é o termo utilizado para designar a agregação de partículas devido ao movimento aleatório das moléculas no fluido. Esse movimento termal aleatório das moléculas no fluido é também conhecido como movimento Browniano. A agregação pericinética é significativa para partículas na faixa entre 0,001 e 1 μm . A microfloculação é o termo que se refere à agregação de partículas maiores do que 1 ou 2 μm . A floculação ortocinética pode ocorrer devido ao gradiente de velocidade induzido por reatores de transferência de energia. A energia (hidráulica) imposta por um misturador é dissipada pelos gradientes de velocidade e a taxa de energia introduzida é proporcional ao gradiente de velocidade estabelecido. O gradiente de velocidade (G) é usado para medir a intensidade de

mistura. Um valor elevado de G significa uma mistura intensa, e um valor baixo de G denota uma mistura lenta.

A etapa de floculação é muitas vezes de fundamental importância no tratamento de efluentes. A eficiência desta etapa está vinculada ao sucesso da etapa posterior de separação entre sólido/líquido. No caso da sedimentação, é desejável a geração de flocos grandes e densos, na flotação flocos quer permitam a adesão ou o aprisionamento de bolhas enquanto a filtração requer um floco com porosidade elevada, que evite a rápida saturação do meio filtrante.

3.3 Flotação

Flotação é um processo de separação gravitacional no qual ar ou bolhas de gás são aderidas a partículas sólidas. Os aglomerados bolha-partícula têm uma densidade menor que o líquido e ascendem para superfície, onde são acumulados na forma de um flotado. O sucesso do processo depende, entre outros, da geração de bolhas em quantidade e tamanhos adequados e da adesão das bolhas às partículas sólidas. A flotação teve seu início no processamento mineral, aplicado na concentração de minérios (FUERSTENAU et al., 2007). O uso da flotação no tratamento de águas e efluentes requer traz diferenças nas características dos equipamentos e de outras variáveis do processo em comparação com a aplicação em tratamento de minérios. Os processos são aplicados com o intuito de promover a separação sólido-líquido e as bolhas são de tamanho nano e micrométrico (AMATO et al., 2001; EDZWALD, 1995; ETCHEPARE et al., 2017; WANG et al., 2010). Os principais processos de geração de microbolhas incluem a eletroflotação, a flotação à vácuo e a flotação por ar dissolvido (WANG et al., 2010). Devido ao foco do presente trabalho, ênfase será dada para sistemas de flotação por ar dissolvido.

3.4 Flotação por Ar Dissolvido (FAD)

A flotação por ar dissolvido tem como principal característica a formação de bolhas utilizando-se de gases previamente dissolvidos no meio líquido. As bolhas formadas possuem diâmetros médios na faixa de 10 a 100 μm , propiciando uma melhor interação com as partículas finas, coágulos e flóculos presentes no meio líquido a ser tratado. Em linhas gerais, a FAD acontece em quatro etapas:

- Dissolução do ar na água;
- Redução da pressão no meio líquido, com formação das bolhas;

- Formação de agregados bolha-partícula;
- Separação dos sólidos do líquido.

Assim, os sistemas de flotação por gás dissolvido são compostos pelas seguintes unidades fundamentais: bomba pressurizadora, sistema de injeção de gás, vaso saturador, válvula despressurizadora, sistema de adição de reagentes e câmara (ou coluna) de flotação.

3.4.1 Dissolução do Ar

Esta é a etapa primordial, pois controla a disponibilidade de ar (gás) para a formação das bolhas na flotação. Por motivos econômicos, o ar atmosférico é normalmente utilizado, entretanto outros gases como o CO₂, N₂ e CH₄ também são aplicados em casos específicos (WANG et al., 2010). A quantidade teórica de ar que pode ser dissolvido na água é determinada pela lei de Henry-Dalton (Equação 6), a qual estabelece que a solubilidade de um gás num líquido é proporcional à pressão à qual foi submetido o líquido.

$$X = P \cdot H \quad (6)$$

Onde,

X = fração molar de equilíbrio do ar em solução.

P = pressão parcial na fase gasosa.

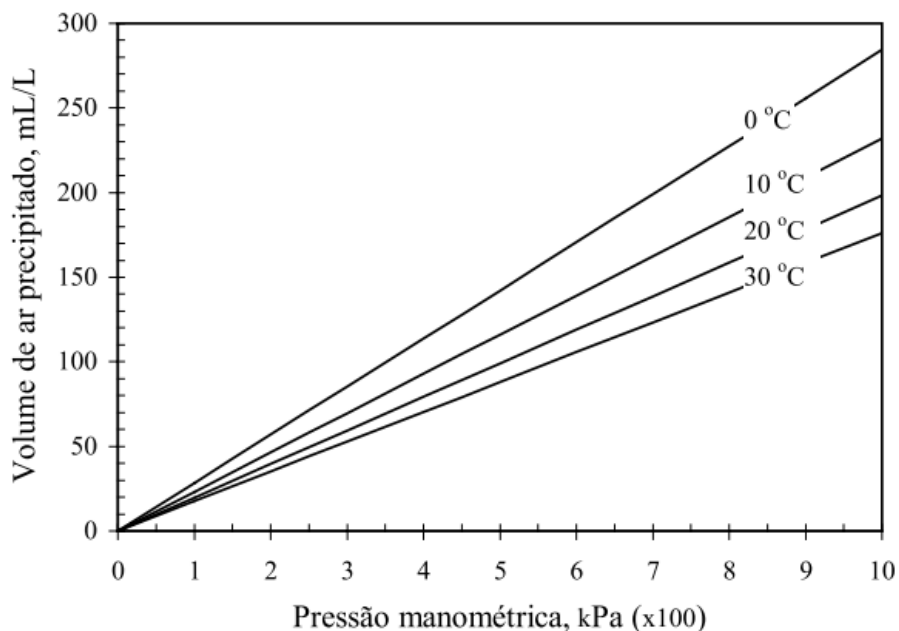
H = constante de proporcionalidade ou constante de Henry.

As pressões usadas normalmente em FAD variam entre 3 e 5 atm, faixa na qual apresenta viabilidade técnica-econômica. O uso de surfactantes no saturador pode ser empregado para a finalidade de obter maior número de bolhas em pressões de saturação abaixo de 3 atm, o que representa em menores custos para o processo FAD. Porém, esta técnica apresenta a desvantagem de geração de biofilmes (FÉRIS et al., 2000). Na prática, a quantidade de ar dissolvido depende da eficiência do sistema de dissolução do ar utilizado (design do saturador) e do tempo de saturação (EDZWALD, 1995).

Para representar a dissolução real do gás nos sistemas de saturação, é necessária a inclusão de um termo que expresse a eficiência de saturação. A eficiência de um saturador é medida em relação ao valor teórico predito pela Lei de Henry (Figura 8). 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. Ainda assim, cada sistema deve ter sua eficiência determinada em ensaios específicos (EDZWALD, 1995; RODRIGUES, 1999)

Figura 8. Valor teórico, previsto pela Lei de Henry, do volume de ar precipitado por litro de água saturada em função da pressão e da temperatura. Fonte: Adaptado de Rodrigues (1999).

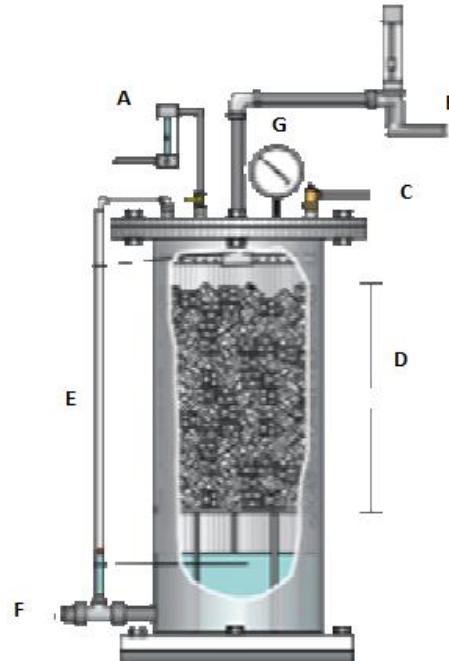


Diversos sistemas são empregados para saturação de ar no meio líquido em unidades de FAD, entre os quais os mais empregados são:

- Saturadores sob pressão, de batelada ou contínuos, com ou sem leito de percolação – denominados vasos saturadores;
- Saturadores com sistemas de difusão do gás (borbulhamento);
- Saturação via injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora multifásica;

O método que apresenta melhor desempenho é o do sistema de leito de percolação (*packed saturators*). Neste sistema utiliza-se um leito de percolação por onde a água, sob uma pressão determinada, percola por um tempo também definido via projeto. O gás e a água são introduzidos no topo do saturador e a vazão de gás deve ser suficiente para repor o que foi dissolvido (EDZWALD, 1995; RODRIGUES, 2004). A Figura 9 apresenta um vaso saturador contínuo com meio empacotado.

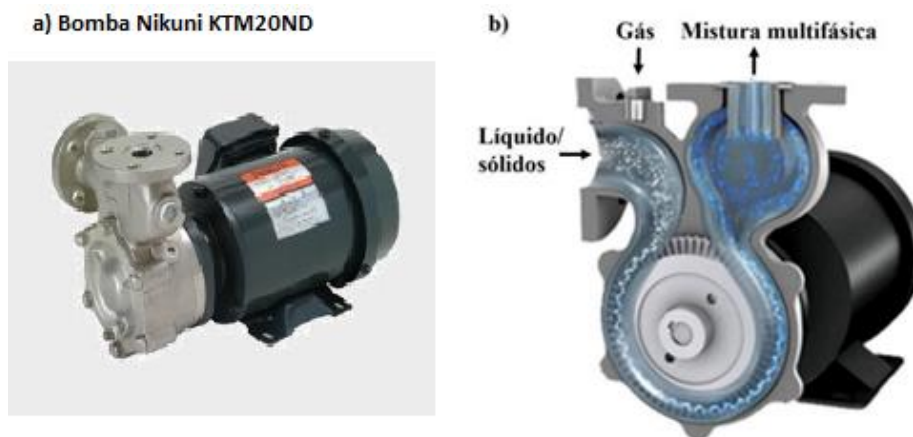
Figura 9. Vaso saturador para geração de microbolhas: A) entrada de ar com rotômetro de medição de fluxo; B) entrada do líquido; C) válvula para alívio e controle da pressão; D) Meio de percolação –anéis de rashing ou pacotes esféricos; F) Saída do líquido saturado por válvula constritora; G) manômetro para medição da pressão interna;



Fonte: Adaptado de Cadornin (2009).

Nos sistemas de injeção de gás na sucção da bomba pressurizadora, o gás é imediatamente misturado com a água pela ação cisalhante do rotor. Para atuar neste sistema, os rotores necessitam de um projeto específico para as aletas, evitando desgastes precoces pela geração de cavitação em seus rotores. São chamadas de bombas centrífugas multifásicas e um exemplo deste tipo de equipamento é mostrado na Figura 10.

Figura 10. Bomba centrífuga multifásica: a) Bomba Nikuni modelo KTM20ND b) esquema de funcionamento do rotor multifásico.



Fonte: Adaptado de Etchepare (2017).

Com este método, 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, ou ainda a realização de ciclos de saturação, como os sugeridos por Etchepare et al. (2017a).

3.4.2 Redução da Pressão

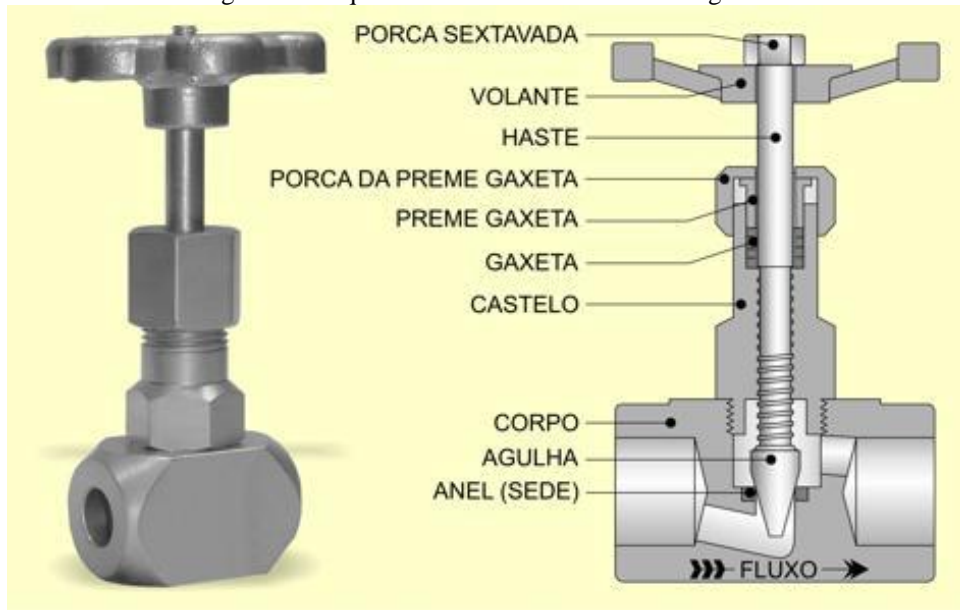
As microbolhas geradas na FAD são resultado de uma brusca queda de pressão pela qual passa um fluxo líquido supersaturado em gases (geralmente ar atmosférico). O número e tamanho das bolhas formadas nos sistemas de flotação por ar dissolvido são dependentes do *layout* do sistema, do seu desenho construtivo, dos seus parâmetros de operação (pressão de saturação, temperatura e tipo de constrição) e das características químicas do efluente (tensão superficial e presença de eletrólitos). A presença ou a adição de tensoativos no líquido reduz o diâmetro médio das microbolhas geradas, aumentando seu número (AMATO et al., 2001; ETCHEPARE et al., 2017).

As plantas de FAD utilizam-se dispositivos físicos para realizar a constrição do fluxo, como válvulas (agulha), bicos, placas de orifícios simples ou multiperfurados. Ao causar aumento da velocidade do fluxo, com queda brusca da pressão, geram a cavitação seguida da nucleação de bolhas. Após a pressão ser reduzida na constrição, as cavidades formadas necessitam de tempo para atingir o tamanho de microbolhas, sendo que o regime de fluxo neste ponto é um fator crítico no crescimento e tamanho final da bolha. Evita-se a utilização tubulações longas após a constrição, pois estas estimulam a coalescência das bolhas (EDZWALD et al., 2012; RODRIGUES, 1999).

Entre os equipamentos mais utilizados como dispositivos redutores de pressão estão as válvulas agulha (Figura 11), que desempenham satisfatoriamente suas funções em escala industrial, seguidas por constrições já consagradas nas aplicações hidráulicas e com larga aplicabilidade na geração de microbolhas, que são os tubos de Venturi. Seus detalhes construtivos, principalmente o ângulo do cone divergente, têm influência na distribuição de número de microbolhas. A estrutura interna de um tubo Venturi, com abertura para sucção de ar no ponto de pressão negativa – o ponto com menor diâmetro na constrição – é mostrada na Figura 12. Outra versão do tubo Venturi aplicada na geração de bolhas é a da Figura 13, onde um fluxo já supersaturado de gás – podendo ainda estar em duas fases - passa pela constrição, gerando microbolhas. Essa aplicação se dá, geralmente, em conjunto com bombas centrífugas

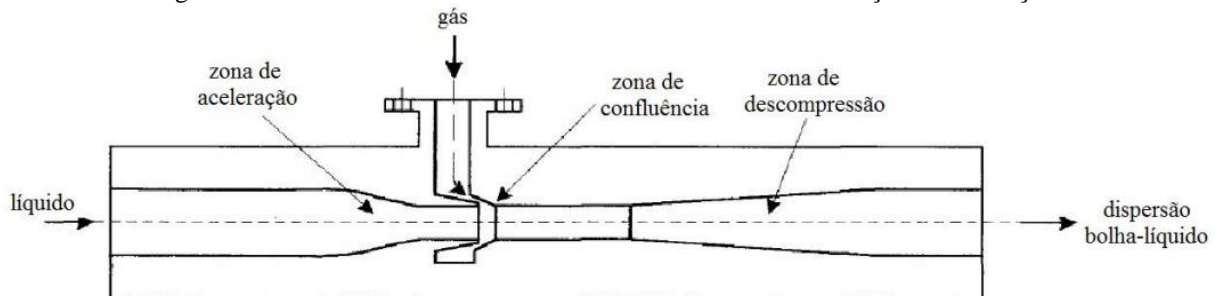
multifásicas, que são as responsáveis pela mistura e dissolução do ar (ou outro gás de interesse) no líquido. (FÉRIS et al, 2000; ETCHEPARE et al., 2017a).

Figura 11. Esquema estrutural de uma válvula agulha.



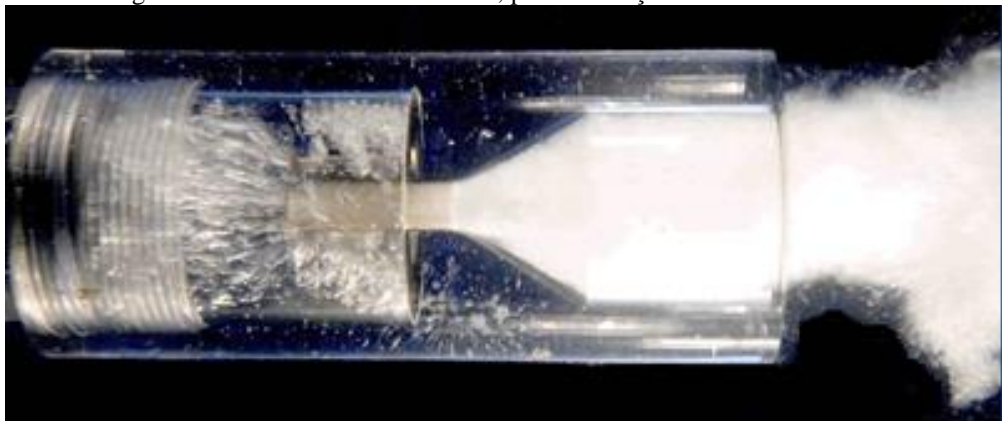
Fonte: catálogo técnico Val Aço (2018) (http://www.valaco.com.br/inf_tecnicas/tipo_agulha.html)

Figura 12. Detalhe construtivo interno de um tubo Venturi com sucção na constricção.



Fonte: adaptado de Filippov et al (2000).

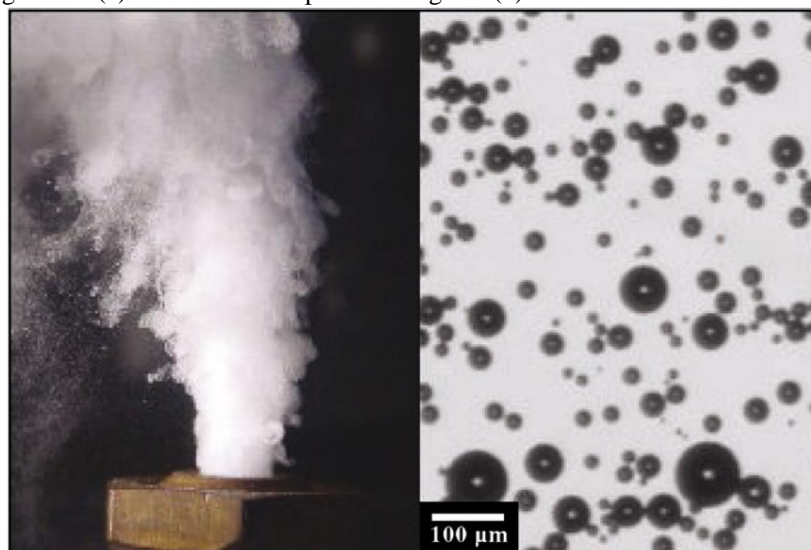
Figura 13. Tubo Venturi em acrílico, para constricção de fluxo multifásico.



Fonte: Adaptado de Rodrigues (2007).

A Figura 14 mostra microbolhas geradas via despressurização com placa porosa, dispersas em água.

Figura 14. (a) Microbolhas dispersas em água e (b) visualizadas via LTM BSizer.



Fonte: Rodrigues (2007).

3.4.3 Parâmetros Operacionais

Os principais parâmetros operacionais de um processo de flotação, seja ele em coluna ou tanque de flotação, são a temperatura, a pressão de saturação e a taxa de reciclo. Esses parâmetros agem sobre a razão ar/sólidos e, em menor grau, no tamanho das bolhas (EDZWALD et al., 2012).

Como já demonstrado no item referente à dissolução do ar, o processo é regido pela lei de Henry, que é dependente da temperatura. A operação em clima quente exige maior pressão de saturação do que num clima frio para a dissolução da mesma quantidade de ar.

A pressão de saturação é outra variável operacional determinante da eficiência do processo de flotação por ar dissolvido (FAD), pois dela depende a quantidade de gás dissolvido no efluente e, conseqüentemente, a quantidade de microbolhas disponíveis para flotação. Rodrigues (2004) demonstrou que o diâmetro médio de bolha permanece constante entre 33 e 38 μm para faixa de pressão entre 196 a 588 kPa (ou 2 a 6 atm, aproximadamente), com todas as bolhas menores do que aproximadamente 120 μm . Ainda em estágio inicial de domínio e aplicação, a geração de nanobolhas foi estudada por Azevedo (2017), utilizando-se de bomba centrífuga multifásica e vaso saturador por borbulhamento fabricado em aço inox (o mesmo

utilizado nesse trabalho). Este estudo demonstrou que há uma maior presença de nanobolhas em 2,5 e 3 bar (aproximadamente 2,5 a 3 atm).

A taxa de reciclo é a terceira variável operacional determinante na disponibilidade de microbolhas para o processo de flotação (EDZWALD, 1993; CHEN et al., 2011; MILLEDGE e HEAVEN, 2013; IDE et al, 2016). O efluente clarificado do tratamento tem uma parcela captada e conduzida para a etapa de saturação de ar. A medição da taxa de reciclo é realizada, usualmente, via rotâmetros acoplados na tubulação de redirecionamento do reciclo. Valores recomendados para o tratamento de efluentes se encontram na faixa de 10% a 30% de reciclo de efluente clarificado, pois Taxas muito baixas de reciclo reduzem a relação ar sólidos e taxas muito altas podem promover uma turbulência muito grande no sistema, com uma diminuição na capacidade real de tratamento, pelos altos volumes de água tratada recirculada (AZEVEDO et al., 2017; EDZWALD, 1993, 1995).

Outro fator importante a ser observado na aplicação da FAD, tanto no tratamento de efluentes com de água para consumo humano, é a razão entre ar (presente na forma de bolhas) e sólidos no processo. Este não é propriamente um parâmetro operacional, mas de projeto. A literatura define a razão ar/sólidos na FAD de acordo com a Equação 7.

$$A/S = \frac{1,3 \times S_{ar} \times (f \times P - 1) \times q}{SST \times Q} \quad (7)$$

Onde:

A/S = relação ar/sólido (mg.mg⁻¹);

S_{ar} = solubilidade do ar (mL.L⁻¹);

f = fração do gás dissolvido à uma dada pressão (usual: 0,5 a 1,0);

P = pressão absoluta (atm);

SST = Concentração de sólidos suspensos totais (mg. L⁻¹);

Q = vazão (L.s⁻¹);

q = vazão de recirculação (L.s⁻¹);

Em vasos saturadores em batelada, o termo q/Q se reduz à taxa de reciclo aplicada. Nota-se que a razão ar/sólido tem capacidade de descrever a efetividade do processo de flotação, ao incorporar em uma única informação a dissolução do ar em relação aos sólidos suspensos que se deseja flotar. Os limites físicos impostos pelo processo, como a densidade máxima dos agregados que permita sua ascensão, acaba por determinar faixas ótimas para o

parâmetro da razão ar/sólidos. Valores típicos para a razão A/S dados pela literatura foram levantados por Oliveira (2007) e variam entre:

- 0,005 e 0,06 para lodos de decantadores secundários de sistemas de lodos ativados (SST ~ 3000 mg/L);
- 0,022 e 0,034 para lodos de decantadores de ETA's (SST ~5000 mg/L);
- 0,09 e 0,10 para efluentes de reatores UASB (SST = 80 mg/L);

Ainda sobre valores típicos aplicados em FAD para a razão ar/sólidos, Schneider (1991) levantou que há efetiva flotação de efluente de proteína de soja com relação A/S de 0,013 a 0,014.

O diâmetro médio das partículas possui diversas formas de avaliação, uma vez que considerar as bolhas como esferas acaba por não representar de forma eficaz o seu comportamento nos sistemas de flotação. A movimentação das bolhas causa deformações, resultando em formas não estáveis, por vezes aumentando/diminuindo em suas três dimensões, ou ainda, coalescendo com bolhas próximas (EDZWALD, 1995). Alguns autores adotam modelos fixos, considerando perfis elipsoides, calculando-se então diâmetros médios dos volumes formados. Assim, a relação entre a área e o volume ocupado pela bolha, chamada de Diâmetro Médio de Sauter (D_{32}), é o parâmetro mais utilizado para definir o tamanho de bolhas na flotação de material particulado ou coloidal, sendo dado pela Equação 8 (RODRIGUES, 2004).

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_{bi}^3}{\sum n_i d_{bi}^2} \quad (8)$$

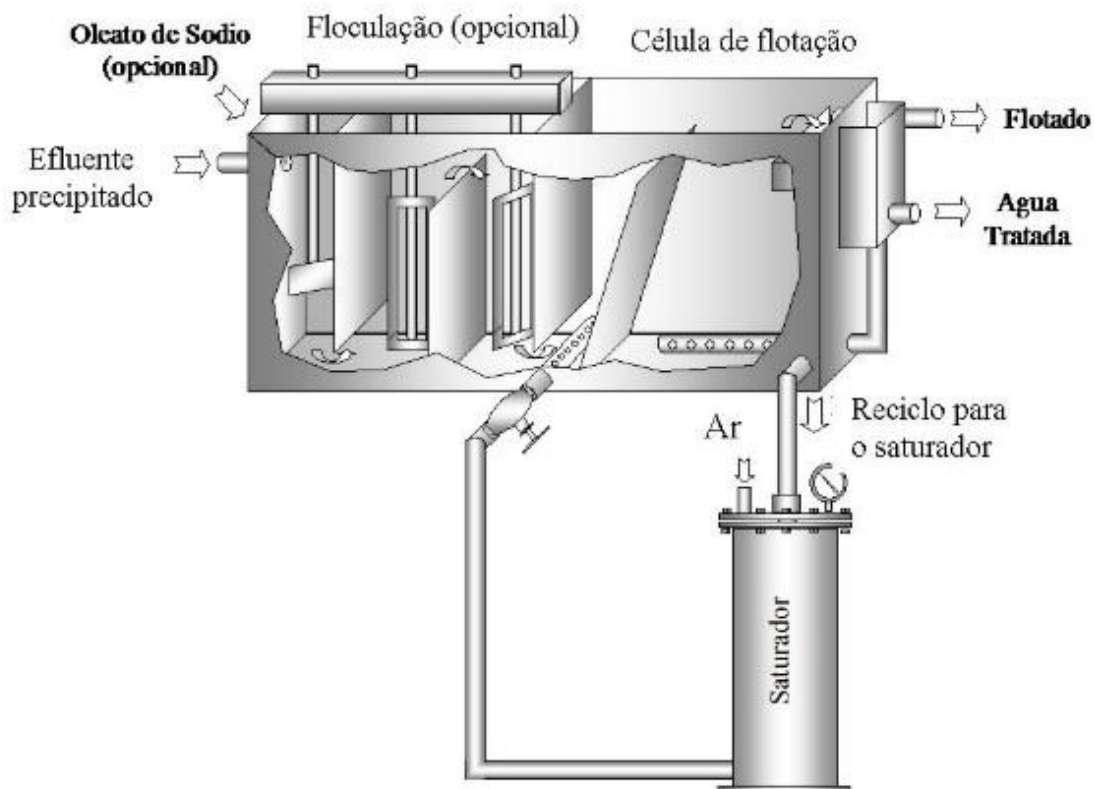
Onde:

d_{bi} = diâmetro da bolha;

n_i = número de bolhas;

Estes são os principais parâmetros de operação de uma unidade de flotação típica, como implantada por Silva (2009) para tratamento de efluente rico em óleo. A Figura 15 esquematiza esse sistema.

Figura 15. Unidade de flotação por ar dissolvido (FAD) aplicada no tratamento de efluentes.

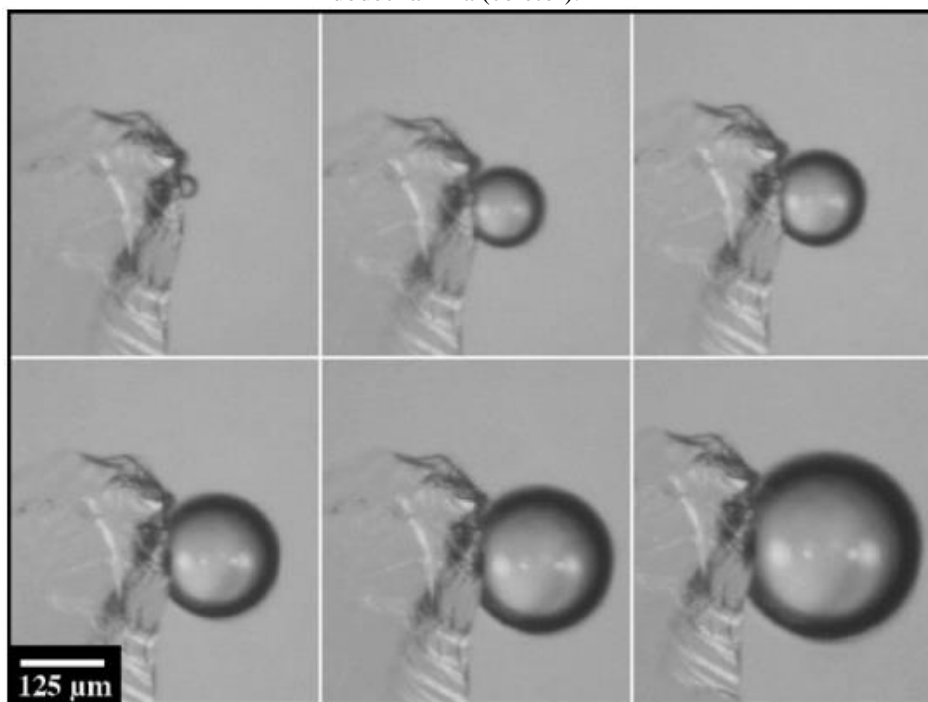


Fonte: Adaptado de Silva (2009)

3.4.4 Adesão Bolha-Partícula

O processo de formação de microbolhas envolve duas etapas: a nucleação e o crescimento da bolha. A nucleação é o primeiro estágio da cavitação, que consiste na formação dos primeiros núcleos de gás. Dois tipos de nucleação de bolhas podem ser distinguidos conforme a forma de ocorrência: na fase homogênea (líquida) ou sobre uma superfície sólida (fase heterogênea). As microbolhas formadas aderem-se às partículas gerando um agregado bolha-partícula cuja densidade é menor que a fase contínua e ascende até a superfície do líquido, constituindo o produto flotado (Figura 16).

Figura 16. Nucleação e crescimento de uma microbolha na superfície de uma partícula de quartzo recoberta por dodecilamina (coletor).



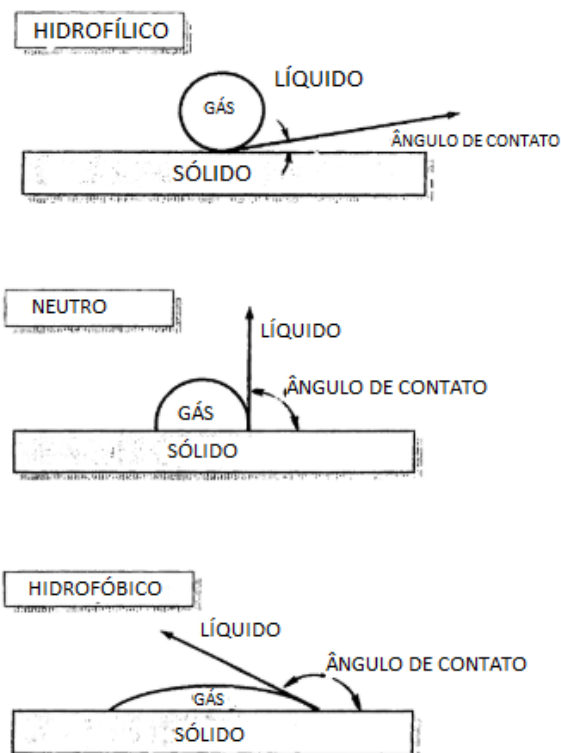
Fonte: Rodrigues, 2007.

Uma efetiva adesão é dependente de diversas interações que ocorrem nos segundos subsequentes à formação da bolha e o fenômeno de ascensão da fase suspensa na FAD provém dos seguintes mecanismos:

1. Adesão da bolha de gás ao líquido suspenso (caso de óleos) ou a fase sólida com a formação de um ângulo de contato;
2. Aprisionamento das bolhas de gás na estrutura dos flocos durante a ascensão dos gases;
3. Absorção das bolhas de gás na estrutura dos flocos após a formação deste.

A adesão da bolha às partículas de interesse pode se dar em três situações de afinidade físico-química entre o líquido e a bolha: a) comportamento hidrofílico dos sólidos –, tendendo a bolha a não aderir ao sólido suspenso; b) neutralidade – quando o meio líquido e a bolha de gás não tem interatividade acentuada; c) comportamento hidrofóbico dos sólidos – tendendo as bolhas a se aderirem aos sólidos (WANG et al., 2010). A Figura 17 descreve estas possibilidades.

Figura 17. Ângulos de contato entre bolha e sólidos suspensos de acordo com a afinidade entre a bolha e o meio líquido. Fonte: Adaptado de Wang et al. (2010).



O fenômeno de aprisionamento de microbolhas é simples, resultando da agitação hidráulica e da entrada do líquido supersaturado na célula ou coluna de flotação. Os flocos são agitados e, no turbilhonamento, aprisionam inúmeras microbolhas ao entrelaçar-se. Isso diminui a densidade do floco, auxiliando sua ascensão. Este fenômeno contribui consideravelmente na energia ascensional disponível, superando a fornecida pelas bolhas aderidas à superfície (EDZWALD, 1995; AMATO et al., 2001; SILVA, 2009; WANG et al., 2010).

3.5 Características e Cultivo de Microalgas

3.5.1 Características

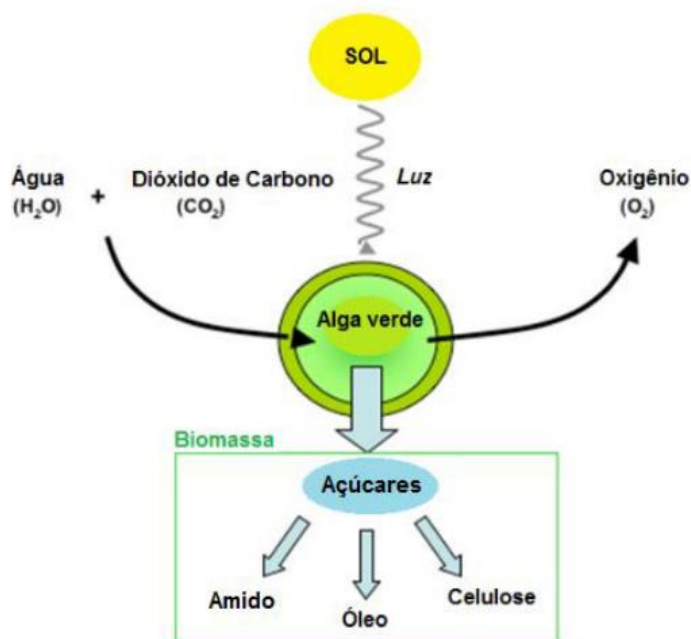
As microalgas são microrganismos uni ou multicelulares e de estruturas simples, fotossintéticas, possuindo pigmentos orgânicos capazes de converter luz em energia. As clorofilas, os carotenoides e as ficobilinas são exemplos destes pigmentos, sendo a clorofila-a a principal responsável pelo sistema de absorção de luz. As clorofilas b, c e d são pigmentos acessórios da fotossíntese, sendo que a maioria das algas possui alguma delas (LOUREÇO,

2006). As algas são parte importante em qualquer cadeia alimentar aquática devido a sua capacidade de fixar dióxido de carbono, utilizando CO_2 como fonte de carbono. Além do dióxido de carbono, as microalgas precisam de nitrogênio, fósforo, potássio, magnésio e outros nutrientes em menor quantidade como os metais cobre, zinco e manganês, os quais são essenciais para o seu metabolismo (LOURENÇO, 2006).

As algas são a base da cadeia alimentar nos ecossistemas aquáticos. Por outro lado, algumas espécies podem gerar substâncias prejudiciais, tanto ao homem quanto à biota. Florações de microalgas são grandes responsáveis por problemas de abastecimento de água potável, causando perda de qualidade nas características organolépticas ou até mesmo causar intoxicação (WANG et al., 2010). Crescem de maneira autotrófica - sintetizando as substâncias essenciais para seu metabolismo a partir de substâncias inorgânicas - ou heterotrófica - alimenta-se de substâncias orgânicas sintetizadas - ou ainda, mixotrófica (quando se nutre a partir de substâncias inorgânicas transformando-as em substâncias orgânicas por fotossíntese e, diretamente, de substâncias orgânicas). Geralmente é possível encontrar as microalgas nos corpos de água como lagoas, mares e rios, mas também podem estar presentes no solo (LOURENÇO, 2006).

As microalgas possuem uma característica peculiar, que é a variabilidade metabólica na obtenção de energia. Muitas espécies são capazes de alterar o metabolismo em função de situações ambientais, como presença de poluentes, temperatura e composição geral do meio em que vivem. Os principais tipos de metabolismo podem ser classificados em três grupos de acordo com a obtenção de energia e fonte de carbono: autotrófico, heterotrófico e mixotrófico. As espécies de metabolismo autotrófico obtêm energia através da absorção da energia luminosa (radiações UV) e consumo de carbono inorgânico (CO_2) (ARANTES et al., 2010). A Figura 18 ilustra o metabolismo geral de microalgas autotróficas.

Figura 18. Esquema do metabolismo fotossintético das algas verdes.



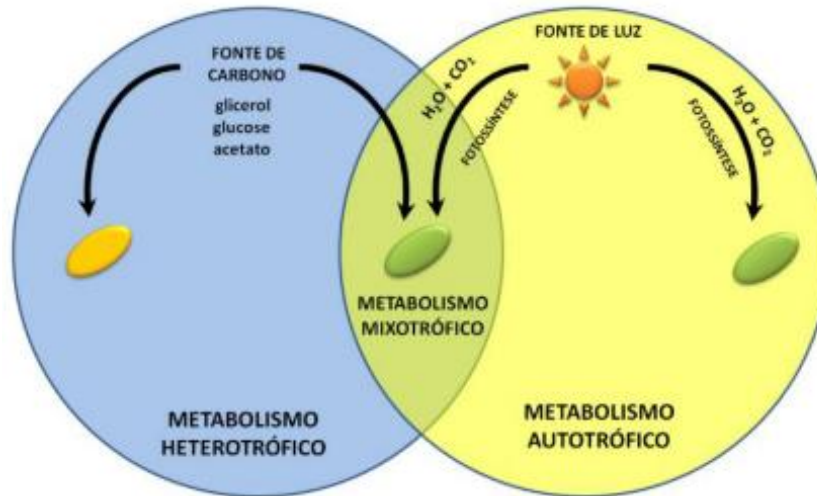
Fonte: Adaptado de Sustainable Green Technologies Inc. – Algae FAQ

O metabolismo heterotrófico se caracteriza por um crescimento independente da energia luminosa, requerendo uma fonte externa de compostos orgânicos, bem como a disponibilidade de nutrientes para os seus processos metabólicos sem a presença de luz. Importante citar que as microalgas autotróficas também são capazes de oxidar compostos orgânicos para obter energia, diferindo das heterotróficas quanto à origem destes compostos orgânicos. Nas autotróficas, o carbono orgânico tem origem do processo interno de fotossíntese, enquanto que nas heterotróficas, o carbono orgânico é captado do meio externo (PEREZ-GARCIA et al., 2010). O crescimento heterotrófico oferece a viabilidade de aumentar consideravelmente a concentração e a produção de biomassa de microalgas, entretanto os processos industriais heterotróficos são afetados devido ao número limitado de espécies de microalgas heterotróficas disponíveis e à inibição do crescimento por substratos orgânicos em baixas concentrações (CHEN et al., 2011).

Além dos metabolismos citados, é comum observar outro processo metabólico, o mixotrófico. Este equivale ao autotrófico e ao heterotrófico combinados (ANDRULEVICIUTE et al., 2014; MATA et al., 2010). São caracterizados pela presença de fotossíntese acompanhada da assimilação de compostos orgânicos como fonte de carbono para o seu crescimento. A utilização de algas capazes de realizar esta rota metabólica é uma opção comercial com potencial bem explorado, e corresponde às principais algas de aplicação econômica

(ARANTES et al., 2010; CHEN et al., 2011; PEREZ-GARCIA et al., 2010). A Figura 19 exemplifica em linhas gerais o metabolismo mixotrófico.

Figura 19. Esquematização dos metabolismos heterotrófico, mixotrófico e autotrófico.



Fonte: Adaptado de Arantes, 2010.

3.5.2 *Scenedesmus sp.*

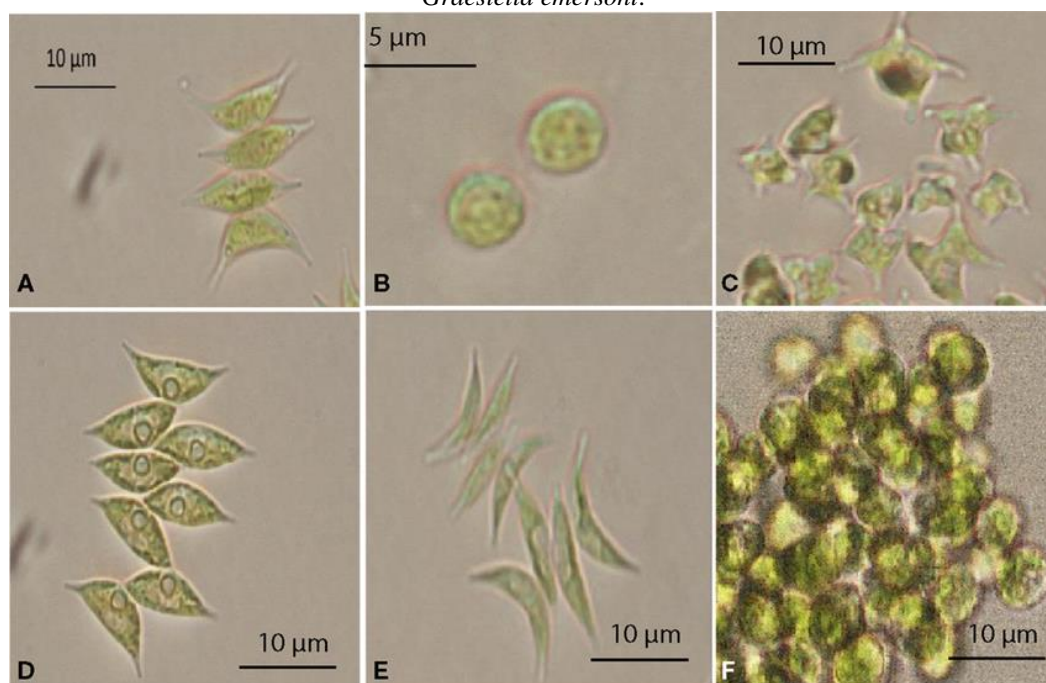
A espécie de microalgas estudada neste trabalho é a *Scenedesmus sp.*, uma microalga aquática, dominante em lagos de água doce e rios, que se destaca por ser uma espécie cosmopolita, resistente à diversos fatores ambientais e geralmente ser um dos primeiros indivíduos a surgir em ambientes aquáticos degradados. Pertence ao grupo das algas verdes do domínio eukarya, Chlorophyta da classe Euhlorophyceae, ordem Chlorococcales da família Scenedesmaceae (MENEZES e DIAS, 2001). Apresentam colônias formadas por células elipsoidais, fusiformes ou ovoides, arranjadas lado a lado. As células da extremidade podem ou não apresentar dois espinhos. São algas de superfície, podendo produzir odor e sabor de capim nas águas e vivem bem em meios com alto teor mineral e efluentes contaminados. O tamanho das microalgas *Scenedesmus sp.* pode variar entre 3 a 70 μm segundo a espécie. São pequenas e não móveis, com colônias constituídas por células alinhadas em uma placa plana. As colônias são geralmente compostas de 4-8 células (MENEZES e DIAS, 2001).

Possuindo um rápido crescimento. A variante *Scenedesmus obliquus* foi uma das primeiras a serem cultivadas *in vitro*, utilizando diferentes fontes de nitrogênio como nitrato, nitrito e amônia e capacidade de sobrevivência num vasto intervalo de temperaturas (LOURENÇO, 2006). Há relatos que as microalgas da família *Scenedesmus* suportam temperaturas entre 20 e 38°C, tornando-se ótima cultura para fins comerciais em ambiente

tropical (MENEZES e DIAS, 2001). Os trabalhos de catalogação e descrição morfológica de microalgas podem ainda agregar o gênero *Scenedesmus* junto ao *Chlorella*, de acordo com o autor referenciado (MENEZES e DIAS, 2001).

A visualização em detalhe dos indivíduos de *Scenedesmus sp.* demanda a utilização de microscópio com no mínimo 400x de aumento, mas as colônias podem ser visualizadas com aumentos um pouco menores. Na Figura 20A são facilmente notadas as características descritas por MENEZES e DIAS (2001): corpo elipsoidal, agregação em grupos de 4 a 8 indivíduos, podendo haver ou não a presença de pináculos fixadores expostos. As demais imagens da Figura 20, produzida no estudo de Duong et al (2015), traz em detalhes a morfologia de algumas microalgas com interesse comercial, identificadas nas águas continentais do norte da Austrália.

Figura 20. Microalgas selecionadas e separadas no Território Norte da Austrália: (A) *Scenedesmus sp.*, (B) *Chlorella sp.*, (C) *Tetraedron caudatum*, (D) *Scenedesmus dimorphus*, (E) *Scenedesmus dimorphus*, (F) *Graesiella emersoni*.



Fonte: Duong *et al* (2015).

3.5.3 Cultivo de microalgas em laboratório

O cultivo de microalgas requer disponibilidade de equipamento, infraestrutura e uma rotina operacional, cujos detalhes técnicos variam de acordo com a espécie cultivada e o objetivo do cultivo. Em laboratório podem ser realizados em salas climatizadas ou câmaras incubadoras. Uma sala climatizada é um ambiente tido como ideal, oportunizando controle da umidade e temperatura. A opção por bancadas e/ou estantes de cultivo é uma opção mais

econômica, onde podem ser adaptados sistemas de temporizadores controlando iluminação, aeração, agitação, entre outros (LOURENÇO, 2006). Para garantir a presença apenas da espécie de alga ou microalga de interesse, se faz necessária uma minuciosa rotina de desinfecção e esterilização dos instrumentos utilizados na rotina.

A opção por salas climatizadas, cultura em estantes ou prateleiras adaptadas, ou mesmo a aquisição de incubadoras profissionais deve ser feita pelo usuário, levando em consideração: demandas da espécie a ser cultivada (tolerância às variações das condições de cultivo), capacidade de controle das condicionantes e número de pessoas capacitadas disponíveis para monitoramento do cultivo. O importante é que seja possível manter o controle sobre as condições de cultivo (temperatura, aeração, agitação e luz) e que sejam mantidas as condições fitossanitárias das algas cultivadas (LOURENÇO, 2006). A Figura 21 mostra uma sala de cultivo de microalgas.

Figura 21. Sala de cultivo de microalgas, montada de forma independente, com controle de temperatura, luminosidade e aeração.



Fonte: Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento em Energia Sustentável.
(<http://npdeas.blogspot.com/2013/03/sala-de-cultivo-de-microalgas-npdeas.html>)

A temperatura é um fator crucial para o metabolismo dos microrganismos. Espécies tropicais de algas exigem ambiente entre 20 e 25°C, já espécies de ambiente temperado exigem ambiente controlado na faixa de 10 a 20 °C, enquanto algumas espécies de algas encontradas em ambiente polar morrem em temperaturas acima de 5°C (LOURENÇO, 2006). Para correto acompanhamento da temperatura dos cultivos, recomenda-se que a medição seja regular, realizada no meio líquido de cultura. É natural que haja no período de exposição à luz um aumento na temperatura, contudo, deverá se manter dentro da faixa ótima para a alga especificamente cultivada, com variações diárias menores que 5°C (LOURENÇO, 2006).

Outro fator fundamental para o cultivo de algas e microalgas é a iluminação, que controla o ciclo metabólico e é um dos principais fatores a ser projetado, medido e controlado. Segundo Lourenço (2006), os melhores resultados são obtidos com iluminação artificial fluorescente, fornecendo luz difusa ao ambiente de cultivo com frascos transparentes. Lâmpadas fluorescentes do tipo “luz do dia” de 40 Watt de potência são as que melhor simulam a amplitude do comprimento de onda da luz natural (350 – 700 nm), necessária para fotossíntese. Deve haver cuidado com a instalação elétrica do sistema de iluminação, uma vez que os reatores das lâmpadas, assim como instalações com sobrecarga de tensão, geram calor e influenciam no controle da temperatura. Outro cuidado a ser tomado é a utilização de lâmpadas fluorescentes do mesmo fabricante, uma vez que pequenas diferenças são inerentes aos processos fabris, podendo acarretar em leves diferenças na incidência de radiação. As algas possuem uma fase clara (onde o ciclo metabólico utiliza a radiação solar) e outra escura (onde o ciclo metabólico trabalha de forma autotrófica), portanto o tempo de duração do fotoperíodo irá determinar quanto tempo será mantido o cultivo em cada uma destas fases. Tempos divididos em ciclos de 12 horas de luz por 12 horas de escuridão são os mais comuns em aplicações comerciais, mas a regulação de ciclos de luz/escuridão em períodos de 16/8 – focando na produção de biomassa – ou com luz durante as 24 horas totais, podem ser utilizados para fins específicos em pesquisas. Porém, a literatura mostra que períodos de luz maiores que 12 horas tem um ganho na produção de biomassa pequeno, não compensando o custo com a iluminação contínua (LOURENÇO, 2006). A regulação da rotina de luz e escuridão do cultivo é facilmente realizada pela instalação de um *timer* no circuito elétrico do sistema de iluminação.

A infraestrutura de iluminação deve observar também a necessidade de uma iluminação uniforme perante a cultura. Embora o excesso de estímulo luminoso pouco aumente o ciclo biológico das algas, pode ocorrer fotoinibição se a distância entre a fonte de luz e a vidraria de cultivo for muito pequena. Para cultivos comerciais é usual o monitoramento da luminosidade presente em termos de lux – unidade do SI para iluminância – que mede a intensidade de um fluxo luminoso perpendicular à uma superfície (lúmen.m^{-2}). Valores recomendados para cultivos comerciais se dão entre 2500 e 6000 luxes (ARANTES et al., 2010; HAKALIN, 2014; PINTO, 2014; LOURENÇO, 2006).

O meio de cultivo das algas também é outro ponto crucial no sucesso de sistemas de cultivo. Vinte e um elementos químicos diferentes são necessários para que todas as funções vegetais das microalgas sejam atendidas. A demanda ou importância nutricional não é a mesma para todos, contudo, havendo carência de algum deles, poderá haver uma restrição no

crescimento. A Tabela 4 traz os dados coletados por Lourenço (2006) sobre a função de alguns elementos químicos no metabolismo das microalgas.

Tabela 4. Principais elementos encontrados em microalgas, suas funções e onde são encontradas.

Elemento	Funções Conhecidas/Prováveis	Molécula
Nitrogênio	Compõe material celular	Ácidos aminados, clorofila, purinas, pirimidinas, açúcares aminados
Fósforo	Componente estrutural; transferência de energia	ATP, GTP, ácidos nucleicos, fosfolipídios, coenzimas, fosfoenolpiruvato
Potássio	Regulação osmótica; controle do pH; conformação e estabilidade das proteínas	Diversas formas iônicas de potássio
Cálcio	Componente estrutural; ativação enzimática; cofator no transporte de íons; estabilizador de membranas	Alginato de cálcio, carbonato de cálcio
Magnésio	Pigmentos fotossintéticos; ativação enzimática; cofator no transporte de íons; estabilidade do ribossomo	Clorofila, algumas enzimas
Enxofre	Grupos ativos de enzimas e coenzimas; componente estrutural	Metionina, cisteína, glutathione, sulfolipídeos, agares e carragenanas, coenzima A
Ferro	Grupos ativos em moléculas de porfirina e enzimas	Ferredoxina, citocromos, nitrato redutase, nitrito redutase, catalase
Manganês	Transporte de elétrons no fotossistema II; manutenção da estrutura da membrana do cloroplasto	Proteínas tilacóides, superóxido dismutase
Cobre	Transporte de elétrons na fotossíntese; enzimas; síntese de clorofila	Plastocianina, amino-oxidase, enzimas da cadeia transportadora de elétrons

Zinco	Diversas enzimas; proteínas estruturais;	Anidrase carbônica
Molibdênio	Redução de nitrato; absorção iônica; fixação de nitrogênio gasoso (N ₂)	Nitrato redutase, nitrogenase
Sódio	Ativação enzimática	Nitrato redutase, ocorrendo em forma iônica nas células.
Cloro	Fotossistema II; metabólitos secundários	Violacena, terpenos halogenados
Boro	Regulação da utilização de carbono; ribossomos; transporte de carboidratos	Antibióticos
Cobalto	Componente estrutural da vitamina B12	Cianocobalamina
Bromo	Toxidez de compostos com atividade antibiótica	Amplo espectro de compostos halogenados
Níquel	Componente de diversas enzimas	Urease
Selênio	Cofator de enzimas peroxidases	Selenocisteína, selenometionina, glutariona peroxidase
Iodo	Coenzimas; componente estrutural	Amplo espectro de compostos halogenados
Vanádio	Participa da síntese de substâncias que contêm halogênios, cofator de haloperoxidases.	Haloperoxidases, nitrogenases especiais

Fonte: adaptado de Lourenço (2006).

Embora a ausência de alguns destes elementos possa ser contornada pelos organismos, a maioria deles é adicionada em um meio de cultura artificial. Diversos pesquisadores se dedicam ao desenvolvimento de meios de cultura para microalgas, atendendo a diversas espécies e fins específicos (Lourenço, 2006). A microalga *Scenedesmus sp.* pode ser cultivada com sucesso no meio de cultivo denominado *Guillard Modificado*, uma adaptação de Stein (1979) para uso em água doce de um meio de cultura originalmente aplicado em cultivos

de fitoplâncton criado para alimentar invertebrados, por Guillard (1975). Desde então tem sido aplicado no cultivo de microalgas (APANDI et al., 2017; RAMIREZ, 2013; TRAINOR et al., 2016). A Tabela 5 traz a composição do meio *Guillard Modificado* criado por Stein (1979), adaptado por Ramirez (2013).

Tabela 5. Meio Guillard Modificado, estabelecido por Stein (1979).

Macronutrientes	g/L
CaCl ₂ *2H ₂ O	36,76
MgSO ₄ *7H ₂ O	36,97
NaHCO ₃	12,6
K ₂ HPO ₄	8,71
NaNO ₃	85,01
Na ₂ SiO ₃ *7H ₂ O	28,42
Micronutrientes	g/L
Na ₂ EDTA	4,36
FeCl ₃ *6H ₂ O	3,15
CuSO ₄ *5H ₂ O	0,01
ZnSO ₄ *7H ₂ O	0,022
CoCl ₂ *6H ₂ O	0,01
MnCl ₂ *4H ₂ O	0,18
Na ₂ MoO ₄ *2H ₂ O	0,006

Fonte: adaptado de Ramirez (2013).

Por fim, outro fator condicional do cultivo é o fornecimento de carbono, presente no ciclo bioquímico dos seres vivos em geral. A sua ausência limita o crescimento das algas. O CO₂ é um gás altamente solúvel em água e que está presente na atmosfera naturalmente, sendo resultado de processos de combustão, respiração celular de seres vivos, entre diversas outras formas do ciclo biogeoquímico do carbono, atingindo em torno de 1% do volume do ar atmosférico. O dióxido de carbono também tem a característica de ser um gás muito solúvel em água, e, por isso, o fornecimento do carbono necessário ao metabolismo das algas é usualmente feito através do borbulhamento de ar atmosférico no meio de cultura (CHEN et al., 2011; JOHN et al., 2011; SATHE, 2010). Sistemas de aeração devem ser constituídos com meios de filtragem, evitando assim a inserção de material particulado, microrganismos e qualquer contaminante proveniente do sistema de captação e bombeamento de ar (LOURENÇO, 2006).

3.5.4 Parâmetros de medição dos cultivos

As microalgas possuem um crescimento – em número de indivíduos – rápido, e durante a sua multiplicação, ocorre a formação de colônias (4, 6 e até 8 indivíduos no caso da *Scenedesmus sp.*) e a liberação de resíduos metabólicos que poderão causar alterações nas propriedades físicas do meio líquido. Para avaliar o crescimento das microalgas, pode-se estimar quantidade de indivíduos, ou, o que é mais comum, a concentração de biomassa por mL ou L de cultura. Lourenço (2006) elenca as principais metodologias de acompanhamento do aumento de indivíduos em um meio de cultura:

- a) Contagem por microscopia: técnica usada para quantificar o número de células algáceas presentes em determinada unidade de volume. No caso das microalgas, é necessário microscópio com 400x de aumento ótico, e observação dos indivíduos em uma câmara de contagem específica – a câmara de Neubauer e a câmara de Fuchs-Rosenthal são as mais utilizadas. O método, apesar de simples, requer infraestrutura bem específica e a aplicação de tratamento estatístico na contagem das amostras, o que demanda tempo por parte dos operadores.
- b) Fluorescência *In Vivo*: A fluorescência é uma manifestação da dissipação da energia luminosa absorvida. Uma vez que a eficiência da fotossíntese é baixa (com aproveitamento tipicamente inferior a 2% da energia incidente) e que os demais destinos da radiação incidente (reflexão e conversão em energia térmica) conservam também relativa proporcionalidade entre si, medidas de fluorescência *in vivo* podem ser usadas diretamente como indicadoras de biomassa e de crescimento. As respostas de fluorescência *in vivo* de culturas são proporcionais à quantidade de células vivas presentes, pois a perda de atividade fotossintética pelas células que morrem é subtraída das respostas do ensaio.
- c) Densidade ótica: O número de indivíduos presentes em uma parcela do cultivo vai alterar as propriedades óticas do meio. Desta forma, medidas de turbidez e espectrofotometria em comprimentos de onda específicos são ferramentas rápidas e práticas de acompanhar o crescimento de uma cultura. A medição da absorbância em 570 nm é a mais aplicada, por se tratar de um método rápido e menos laborioso. A absorbância registrada neste comprimento de onda será pouco influenciada pelos pigmentos fotossintéticos, sendo atribuída,

fundamentalmente, à obstrução física da passagem de luz pelas células em suspensão. O método exige que sejam estabelecidas correlações empíricas entre o número de indivíduos e a absorvância obtida em diferentes tempos de cultivo, formando-se uma curva padrão para um acompanhamento rotineiro. A correlação entre biomassa seca e absorvância também é possível, sendo uma correlação linear de fácil obtenção.

- d) Medidas de biomassa: É possível medir a massa da população de microrganismos, em base seca ou úmida, de uma cultura. A técnica consiste em separar a biomassa por filtração ou centrifugação e realizar a pesagem do material separado. A secagem do material se dá em estufas, com temperatura de no máximo 70°C, evitando a proliferação de bactérias termofílicas durante as horas necessárias à completa secagem da biomassa. O processo é simples, porém sujeito a fontes de erros, desde contaminação durante a secagem quanto pela difícil ponderação entre a massa das microalgas e a massa residual dos reagentes ou nutrientes adicionados ao meio de cultivo.

3.5.5 Cultivo de microalgas em larga escala

Os princípios utilizados no cultivo de algas para pesquisa, em laboratório, são necessários e aplicáveis para aplicação comercial. As diferenças de escala acabam por introduzir algumas dificuldades técnicas não encontradas em escala de bancada, mas que são vencidas com a aplicação de equipamentos especificamente desenvolvidos para o cultivo de microalgas. Um importante aspecto a ser considerado é a formação de colônias pelas principais microalgas com aplicação comercial – gêneros *Chlorella* e *Scenedesmus* – em aglomerações que ganham peso e ocasionam a sedimentação da biomassa (ANDERSEN, 2005; CHEN et al., 2011; SCHERER et al., 2017). Desta forma, os principais métodos de cultivo de algas em larga escala fazem uso de plantas com agitação mecânica ou fluxos contínuos em caminhos (*raceways*) por onde as algas se mantêm em constante movimento, evitando sedimentação (ANDERSEN, 2005).

Os *layouts* de plantas industriais de geração de microalgas contam com estrutura laboratorial de apoio, para análise dos principais parâmetros de cultivo (turbidez, absorvância na faixa do verde, teores de lipídeos) e, principalmente, manter cepas bem selecionadas das microalgas de interesse, uma vez que se torna imperativo o controle biológico de outras espécies oriundas de contaminação do ambiente no meio de cultivo (CHEN et al., 2011). Um exemplo

deste tipo de planta é o proposto por Scherer et al (2017), em um projeto sustentável de utilização de biomassa para geração de biodiesel. A planta proposta ocupa pouca área – ao utilizar *raceways* tubulares em estrutura vertical – e aproveita clarificado proveniente de reator anaeróbio de fluxo ascendente (UASB) como meio de cultura. O sistema proposto por Scherer et al (2017) é visto na Figura 22, instalado no Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Autossustentável (NPEDAS) da Universidade Federal do Paraná.

Figura 22. Fotobioreator tubular desenvolvido pelo NPDEAS.



Fonte: <http://npdeas.blogspot.com/2018/06/tratar-emissoes-e-reduzir-o-impacto-dos.html> acesso em 15 de julho de 2018.

Este tipo de sistemas tubulares, podem atingir concentrações de 2 a 3 g/L de biomassa, enquanto plantas convencionais, que utilizam lagoas e *raceways* clássicos, como os da Figura 23, conseguem atingir concentrações de microalgas parecidas com as obtidas em laboratório, de 0,6 g/L a 1,0 g/L (CHEN et al., 2011; HAKALIN, 2014; SCHERER et al., 2017).

Figura 23. Raceway clássico, implantado pelo Massachusetts Institute of Technology (MIT) durante a missão Terrascope 2014.



Fonte: <http://12.000.scripts.mit.edu/mission2014/solutions/biofuels>. Acesso em 19 de julho de 2018.

Um layout de fotobiorreator que tem ganhado espaço é o em coluna de bolhas. Ele faz uso da engenharia já bem dominada dos processos de geração de bolhas e controle da difusão de gases, entre as fases gasosa e líquida, oriundas dos estudos de flotação, para manter as microalgas suspensas no meio de cultura evitando, assim, a sua sedimentação e obstrução da luz. O controle do processo é feito pelos mesmos equipamentos e parâmetros da flotação convencional ou FAD, tendo-se o cuidado para gerar bolhas capazes de revolver o meio de cultivo, mas não de concentrar a biomassa na superfície do reator (GEK et al., 2016; HULST, 2012). A Figura 24 demonstra uma planta piloto de fotobiorreatores desenvolvidos pelo National Institute of Ocean Technology, um instituto de pesquisa autônomo financiado pelo Ministério de Ciências da Terra do governo da Índia.

Figura 24. Fotobioreatores tubulares com uso de bolhas para revolvimento das algas e fornecimento de CO₂ e O₂.



Fonte: <https://www.niot.res.in/index.php/node/index/177/> acessoe em 30 de julho de 2018.

3.6 Métodos de Concentração da Biomassa de Microalgas

A literatura refere-se ao processo de separação da biomassa do meio líquido como *colheita*, e tem como parâmetros para escolha do método mais eficaz a morfologia da microalga e a concentração de células por unidade de volume no meio de cultivo. Como características comuns a todos os cultivos de microalgas, pode-se citar o seu rápido crescimento – demandando colheitas sucessivas em curtos períodos de tempo – além da necessidade de atender parâmetros rígidos quanto à aplicação de reagentes, afim de não comprometer a qualidade do produto. Os métodos atuais de colheita de microalgas se dão por processos físicos e físico-químicos, alvo de pesquisa nos últimos anos. Porém, não há até o momento uma metodologia de separação da biomassa de microalgas consagrada. São aplicadas várias operações unitárias para a coleta da biomassa, sendo as mais recorrentes a centrifugação, filtração via membranas, sedimentação e a flotação por ar dissolvido (FAD) (MILLEDGE e HEAVEN, 2013; SINGH e PATIDAR, 2018; SMITH, 1989).

3.6.1 Centrifugação

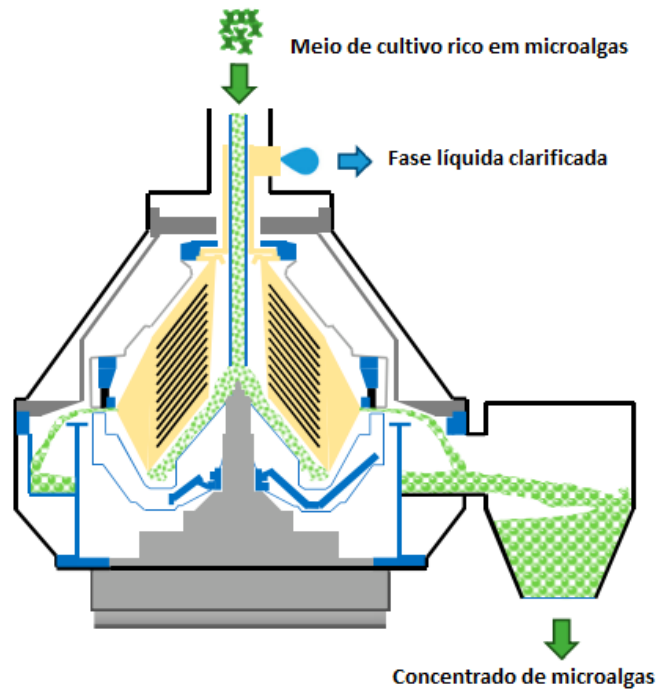
A centrifugação parte do princípio básico da substituição da força gravitacional (imutável) por uma força controlada e otimizada para cada situação – a força centrífuga. A

centrifugação foi o primeiro método industrial alternativo à sedimentação, utilizada nos primeiros experimentos de extração de biomassa (WIBAWA et al., 2018). Diversos *layouts* de centrífugas foram analisados para a colheita da biomassa algácea, notadamente, a eficiência de sua aplicação depende da espécie (morfologia, peso celular, taxa de proteínas, lipídeos, etc), tipo de centrífuga e concentração do meio. Centrífugas de discos (*stack disk*), centrífugas de cesto perfurado (*perfured basket centrifuge*), não perfurado e hidrociclones são utilizados no deságue e concentração de biomassa de microalgas, sendo a centrífuga de discos perfurados a preferida em sistemas de comerciais (PAHL et al., 2013).

A colheita de biomassa via centrifugação é um processo que demanda muita energia, sendo aconselhado para cultivos de alto rendimento e concentração celular. A centrifugação pode atingir mais de 90% de remoção da biomassa, porém, trazem o inconveniente de necessitar paradas esporádicas na planta de concentração para limpeza dos sistemas, conseqüentemente, seu uso é direcionado à operação em batelada. Também há o empecilho do alto custo de manutenção e complexidade mecânica dos equipamentos (SINGH e PATIDAR, 2018).

As centrífugas de discos têm seu funcionamento básico demonstrado na Figura 25. Wibawa et al., (2018) aplicou o processo de centrifugação como primeira etapa de concentração de sua linha de adensamento de biomassa, obtendo nesta etapa mais de 95% de recuperação em uma suspensão de microalgas (17 kg de biomassa na saída do cultivo realizado em batelada em um sistema de leito agitado e recuperação de 16,2 kg na saída da centrifugação).

Figura 25. Esquema básico de funcionamento de uma centrífuga do tipo “stack-disk”.



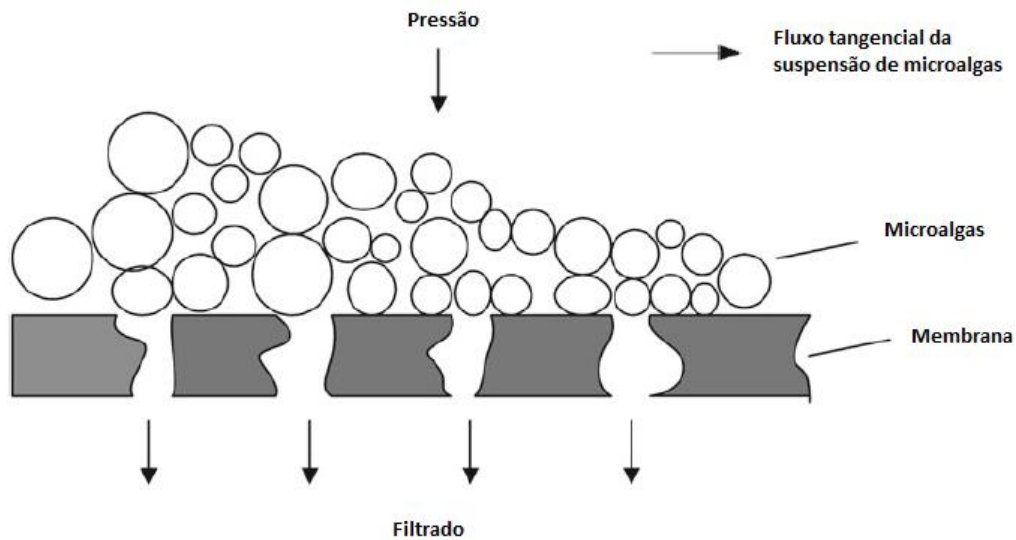
Fonte: adaptado de Wibawa (2018).

3.6.2 Filtração

Os processos de filtração de microalgas fazem uso de membranas (MILLEDGE e HEAVEN, 2013). As membranas são compostas por diversos polímeros orgânicos porosos diferentes, cada um com características e aplicações específicas, entre os principais destacam-se as polisulfonas (PS), fluoreto de polivinilideno (PVDF) e acetado de celulose regenerado (RCA) (SINGH e PATIDAR, 2018).

Os sistemas fazem uso de pressões artificiais, com compressores ou bombas à vácuo, para forçar a passagem do líquido presente no meio de cultivo rico em microalgas através das membranas, resultando em um meio cada vez mais concentrado ao longo da linha de filtração. A Figura 26 mostra o sistema básico da filtração tangencial por membranas.

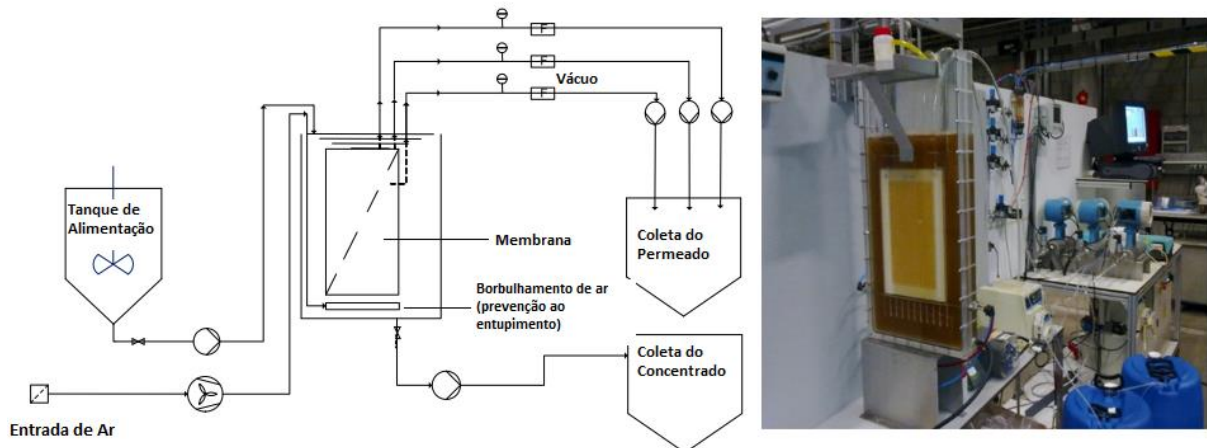
Figura 26. Princípio básico do processo de filtragem tangencial por membranas.



Fonte: Adaptado de Pahl et al. (2012).

O processo de filtragem tangencial sobre pressão é muito eficaz (>95% de biomassa no concentrado) porém é muito custoso, demorado, e demanda limpezas periódicas da membrana, que ao longo da operação vai perdendo sua capacidade filtrante devido ao entupimento. É uma metodologia geralmente aplicada em escala laboratorial, de bancada, ou em processo que necessitam de pureza muito elevada. A Figura 27 traz um exemplo de sistema de filtragem tangencial por membrana, onde Baerdemaeker et al. (2013) obtiveram concentrados variando de 0,3 g/L a 0,9 g/L com taxas de aplicação de 5 a 20 L.m⁻².h⁻¹.

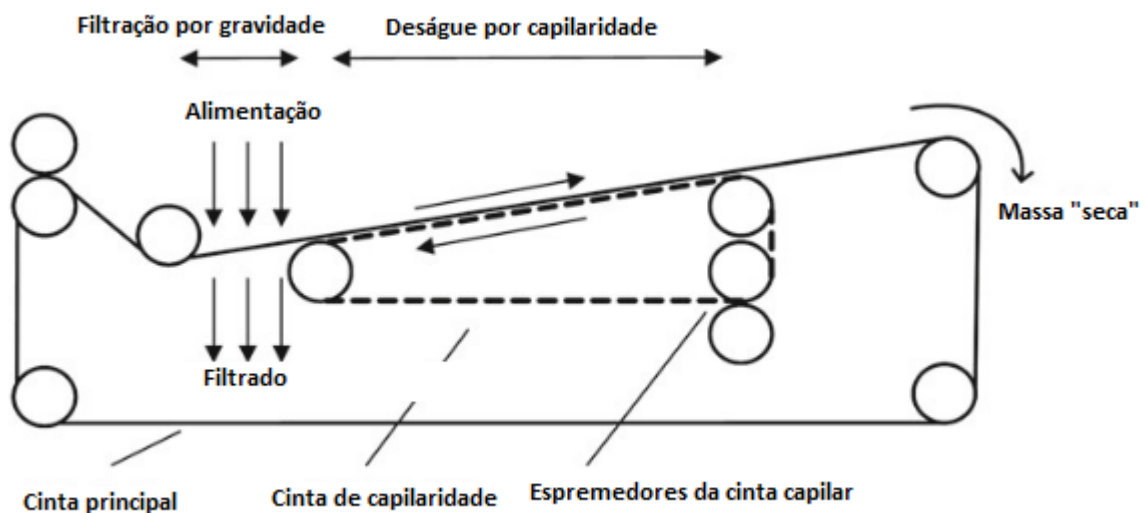
Figura 27. Planta de filtração de microalgas criada por De Baerdemaeker et al (2013), para a concentração de microalgas, em escala piloto.



Fonte: Adaptado de De Baerdemaeker et al (2013).

Aplicações industriais de alta demanda geralmente fazem uso de esteiras de filtração, por possuírem lavagem contínua em pontos do sistema, diminuindo assim a necessidade de paradas para limpeza profunda das membranas. Estes filtros são denominados cintas de filtração por capilaridade, e consistem em uma ou duas correias formadas por membranas filtrantes, sob pressão ou vácuo, ligadas à rolamentos, formando uma linha móvel constantemente alimentada com a dispersão de microalgas a ser concentrada (PAHL et al., 2013). A Figura 28 traz um perfil esquemático destes filtros.

Figura 28. Esquema de funcionamento de um filtro misto de por gravidade e capilaridade.



Fonte: Adaptado de Pahl et al (2013).

3.6.3 Coagulação, Floculação e Sedimentação

Microalgas possuem carga elétrica levemente negativa em valores de pH empregados no cultivo, densidade próxima ao do meio de cultivo, crescem de forma dispersa e, sendo assim, formam uma suspensão estável. Este sistema possui uma sedimentação natural demorada, que pode ser acelerada pela adição de agentes coagulantes e floculantes (CHEN et al., 2011). Coagulantes são utilizados para neutralizar as cargas presentes nas microalgas e/ou grupos de microalgas, enquanto os floculantes aumentam o tamanho dos agregados, promovendo maior efetividade do processo de separação sólido-líquido (SINGH e PATIDAR, 2018). Desta forma, os processos de coagulação e floculação são usualmente empregados previamente a sedimentadores, configurando o sistema mais simples de colheita de microalgas.

Idealmente, os coagulantes devem ser atóxicos, obtidos de forma renovável e não devem causar contaminações à biomassa. Também devem permitir o reuso do meio de cultura

clarificado, reduzindo custos com a adição de nutrientes e sais minerais nas plantas de cultivo. Os primeiros coagulantes utilizados na colheita de microalga foram sais metálicos, principalmente os de alumínio e ferro. Porém, apesar de sua eficácia, eles trazem consigo o problema de adicionar à biomassa complexos metálicos (LEE et al., 2009). As microalgas também podem coagular naturalmente (autocoagulação) sob certas condições de cultivo, pH (>10) e íons dissolvidos (PAHL et al., 2013).

A floculação pode ser realizada com o uso de polímeros orgânicos ou inorgânicos, de alto peso molecular. A floculação é geralmente utilizada em combinação com outras técnicas, agindo como uma etapa adicional de concentração de biomassa, e não como uma processo unitário isolado na colheita de microalgas (SINGH e PATIDAR, 2018). O tipo de polímero e a dosagem aplicada devem ser controladas para os casos em que as algas sejam aplicadas como suplemento alimentício (MOLINA GRIMA et al., 2003). A presença no meio de cultivo de nutrientes (fósforo e nitrogênio), alcalinidade, amônia, matéria orgânica dissolvida, o tipo de alga utilizado e até mesmo a temperatura influenciam na floculação (SHOW et al., 2015).

A opção pela sedimentação é uma alternativa que visa à redução de custos energéticos, que implicam pesadamente nos métodos de centrifugação e filtração. Apesar de *in natura* as taxas de sedimentação de microalgas serem baixas, a aplicação dos processos de coagulação e floculação anteriormente descritos podem torná-la viável (SALIM et al, 2011).

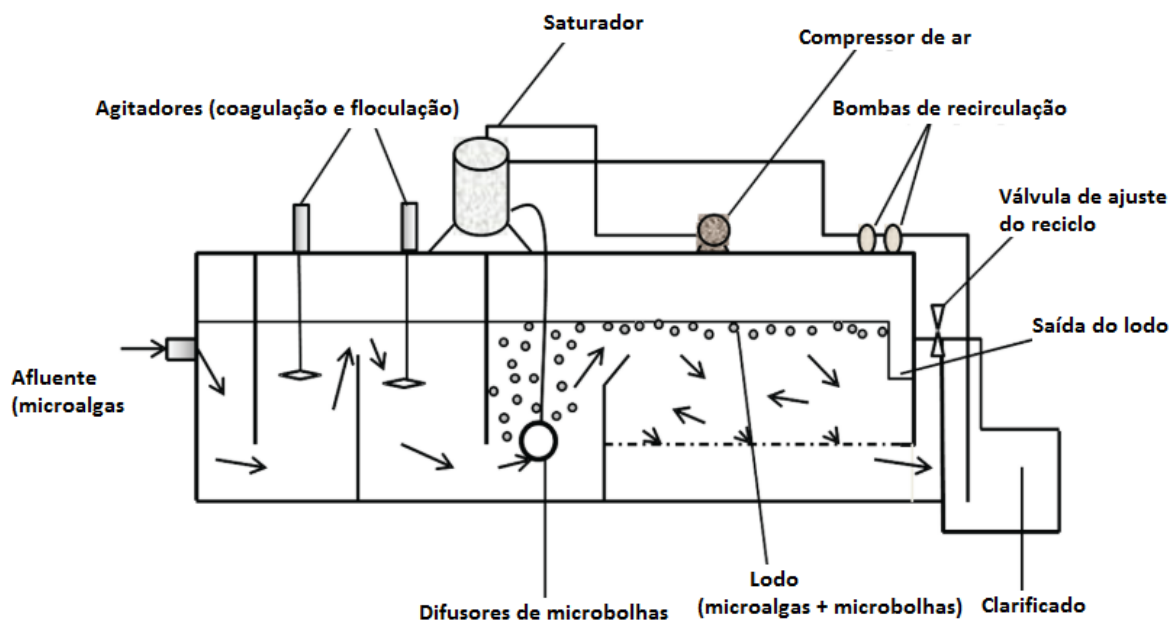
3.6.4 Flotação por Ar Dissolvido

A flotação já foi avaliada em muitas de suas variantes para a concentração de biomassa de microalgas. Contudo, até o momento, os melhores resultados foram obtidos com a flotação por ar dissolvido (SINGH e PATIDAR, 2018). Resultados de pesquisas obtiveram taxas de concentração da biomassa e obtenção de clarificados com mais de 95% de eficiência (HENDERSON et al., 2008) por meio da otimização dos agentes coagulantes e floculantes antes do processo propriamente de FAD (XIA et al., 2017).

Na aplicação da FAD é necessária a adição de agentes coagulantes e floculantes, uma vez que meios de cultivo e características inerentes às microalgas tornam o meio disperso de difícil agregação. Outro desafio é a estabilidade dos flocos, que é delicada, demandando cuidados no projeto físico dos flotores para evitar gradientes hidráulicos elevados. Por fim, os custos energéticos do processo também podem ser impeditivos, uma vez que atingem valores na faixa de 8 kWh/m³ (NDIKUBWIMANA et al., 2016). Entretanto, o consumo de energia e

reagentes é vencido pelo custo benefício quando o processo é bem ajustado. A Figura 29 mostra um esquema de flotor por ar dissolvido tradicional, aplicado na concentração de microalgas por Ndikubwimana et al., (2016).

Figura 29. Célula de FAD aplicada à flotação de microalgas.



Fonte: adaptado de Ndikubwimana et al., (2016).

A Tabela 6 traz um histórico recente dos principais trabalhos realizados sobre a utilização da FAD na colheita de microalgas.

Tabela 6. Literatura sobre a aplicação da FAD.

Autor	Trabalho	Descrição
Sim et al., (1988)	Comparison of centrifugation, dissolved air flotation and drum filtration techniques for harvesting sewage-grown algae	Um dos primeiros trabalhos a avaliar a flotação de algas pela FAD. Aplicaram sais de alumínio e quitosana, taxas de reciclo de 50%, pH 8 e utilizaram células de flotação de minérios adaptadas. Obtiveram até 60% de remoção de SST. Um dos poucos trabalhos a apresentar dados de taxa de aplicação, que variou entre 2 e 5 m ² .h ⁻¹ .
(Henderson, Parsons; Jefferson, 2008)	Surfactants as bubble surface modifiers in the flotation of algae: Dissolved air flotation that utilizes a chemically modified bubble surface	Estudaram o efeito de surfactantes na colheita da microalga <i>Microcystis aeruginosa</i> via FAD. Observaram que o fator de maior impacto na efetividade do processo foi a taxa de reciclo. Atingiram 87% de remoção de biomassa do efluente.

Wiley et al., (2009)	Improved Algal Harvesting Using Suspended Air Flotation	Comparam variáveis da flotação (FAD) na colheita de algas <i>Scenedesmus</i> e <i>Chlorella</i> . Atingiram 86% de remoção com altas taxas de recirculação.
Kwon et al., (2014)	Harvesting of microalgae using flocculation combined with dissolved air flotation	Avaliaram diferentes coagulantes e floculantes orgânicos (Chitosan) e inorgânicos (sulfato de alumínio e cloreto férrico) aplicados na FAD (com saturação total do efluente, sem recirculação). Obtiveram taxas de recuperação de 92% da biomassa nas melhores condições.
Gris (2014)	Recuperação de <i>Scenedesmus</i> sp. por flocculação e flotação por ar dissolvido	Estudaram a FAD de <i>Scenedesmus sp.</i> em meio de culturas tradicionais com taninos. A maior eficiência de recuperação observada foi de 94%, obtida em pH 7,5, concentração de Tanfloc SL de $200 \pm 30 \text{ mg.g}^{-1}$ e Psat de $2,9 \text{ kgf.cm}^{-2}$ ou concentração de Tanfloc SG de $117,5 \pm 17 \text{ mg.g}^{-1}$ e Psat de $4,2 \text{ kgf.cm}^{-2}$.
Ide et al., (2016)	Uso da Flotação por Ar Dissolvido (FAD) para colheita de microalgas presentes em lagoas de polimento.	Utilizando FeCl_3 como coagulante, obteve-se remoção de 96% nos maiores valores de taxa de recirculação (20%) e de pressão de saturação (5 bar) e nos menores valores de velocidade ascensional (1.5 cm.min^{-1}).

A consulta à literatura referente à FAD aplicada à colheita de microalgas mostra que apesar da existência de trabalhos já efetivos nesta intenção, o presente estudo é um pioneiro ao associar a DAM ao meio de cultivo.

3.7 Aplicações de Microalgas

As microalgas têm uma estrutura de composição química bastante diversificada e com grande potencial para usos em biotecnologia. Basicamente, compõem-se de proteínas, carboidratos e lipídios, e cada um destes componentes majoritários são alvos de diversos estudos para reaproveitamento em nutrição animal, biodiesel e etanol (FRANCO et al., 2013; RAMIREZ, 2013). A aplicação biotecnológica das microalgas é um campo de pesquisa e aplicação em expansão. A atividade metabólica das algas pode ser explorada biotecnologicamente, seja na remoção de CO_2 da atmosfera pura e simplesmente, como na geração de biomassa para nutrição de animal (ração) e conversão para produção de biodiesel

e/ou biogás (GHORBANI et al., 2018; GUPTA et al., 2018; KIRAN et al., 2014; LEITE et al., 2013; VANTHOOR-KOOPMANS et al., 2013).

Em nível nacional, diversos trabalhos tem sido realizados avaliando métodos de cultivo e possíveis aplicações de microalgas, com destaque para os gêneros *Scenedesmus*, *Chlorella* e *Spirulina*, Salla (2016) investigou os teores de carboidratos obtidos via cultivo em *raceways* de *Spirulina platensis*, onde foi obtido 58% de carboidratos na biomassa, com meio composto em 30% de meio de cultivo *Zarrouk* e 70% de efluente de indústria láctea. Concomitantemente, foi estudado por Magro (2016) a efetividade de um *raceway*, em diferentes escalas e taxas de aplicação do sistema, sendo obtidos valores de biomassa da ordem de 1,0 g/L na fase de declínio do cultivo, com teores de carboidratos de até 72% em massa. Ainda, Vendruscolo (2016) realizou um comparativo entre diversas espécies de microalgas (*Spirulina*, *Chlorella*, *Scenedesmus* e *Synechococcus*) em meios de cultivo com teores de 20 a 50% de efluentes de maltaria. Além de uma alta produção de carboidratos ($12,2 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$), a autora também obteve remoção de nitrato e fosfato (93% e 89,7%, respectivamente), trazendo a benesse da possível geração de recurso econômico com o efluente de um processo comercial.

O conteúdo proteico em microalgas pode ser superior a 60% da biomassa seca, como no caso da cianobactéria *Spirulina platensis*. Já nas clorofíceas *Scenedesmus obliquus* e *Chlorella vulgaris*, representa 50-60% do peso seco. A fração proteica depende da espécie e da condição de cultivo. No geral, esses micro-organismos têm proteínas com elevado valor nutricional por serem ricos em aminoácidos essenciais. Dessa forma, a biomassa proteica pode ser empregada na alimentação animal e humana, além de ser uma interessante fonte de peptídeos bioativos que apresentam potencial terapêutico (ARANTES et al., 2010; CARVALHO, 2014; GUPTA et al., 2018).

Carboidratos estão presentes na constituição celular das microalgas como reservas de polissacarídeos e constituintes da parede celular. Os monossacarídeos e oligossacarídeos constituem de 45 a 90% da fração total de carboidratos, sendo os mais importantes a glicose, galactose, manose e ribose, bem como outros açúcares em proporções variáveis (GHORBANI et al., 2018). Algumas microalgas do gênero *Chlorella*, *Dunaliella*, *Chlamydomonas*, *Scenedesmus* e *Spirulina* têm teores de carboidratos elevados (principalmente amido). Os carboidratos a partir de microalgas podem ser hidrolisados e convertidos em glicose, que é um substrato muito significativo para microrganismos heterotróficos (como leveduras, bactérias e fungos), permitindo a produção de biocombustíveis (FRANCO et al., 2013; GHORBANI et al., 2018; ROSSI, 2013). Em estudo realizado por CHOI (2010) foi produzido aproximadamente

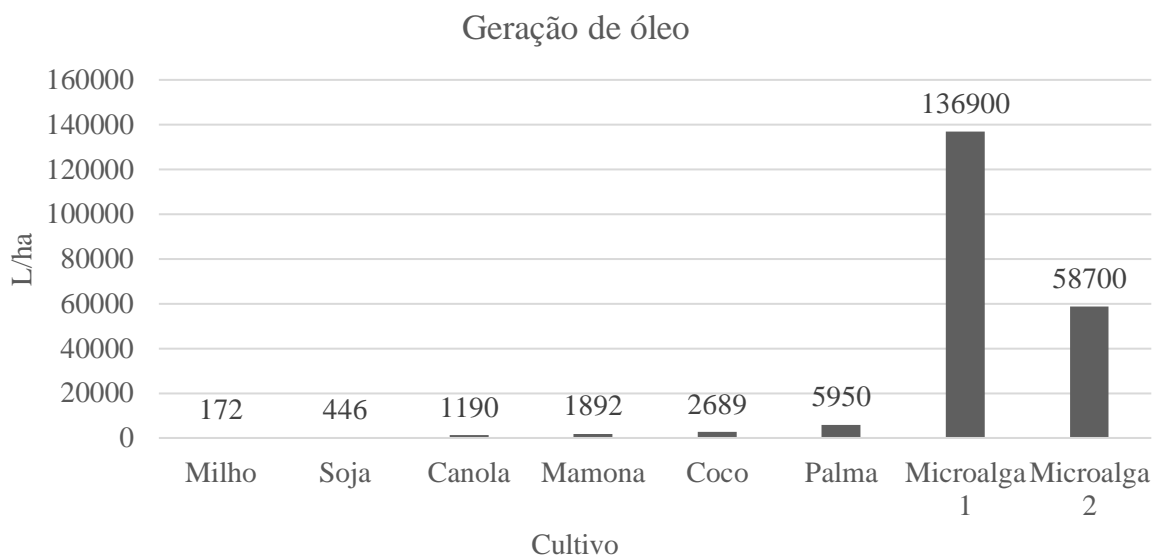
235 mg de etanol a partir de 1 g de biomassa de algas por um método de hidrólise seguida por fermentação.

A partir dos lipídios das microalgas, podem-se produzir combustíveis alternativos ao petróleo. Também é viável o cultivo para obtenção de ácidos graxos com algum propósito definido. Do ponto de vista comercial, alguns ácidos graxos essenciais poli insaturados (PUFA) são necessários para a nutrição animal (incluindo a nutrição humana), os quais: linoléico, araquidônico, γ -linolênico e eicosapentaenóico. Com exceção do linoléico, estes ácidos graxos são raros em animais e plantas superiores, estando presente em quantidades substanciais em apenas algumas espécies de microalgas (APANDI et al., 2017). Ésteres de glicerol e ácidos graxos são os principais componentes dos lipídios em microalgas. A composição dos lipídios pode variar por diversos fatores como a combinação entre luz, nutrientes, nitrogênio (nitratos) e temperatura, também se sabe que nitratos e fosfatos afetam diretamente o conteúdo deste componente (JIANG et., 2012).

Ainda, a biomassa de algumas espécies de microalgas tem propriedades úteis para agir como biosorventes. Na biossorção, a adsorção e a absorção de metais pesados ocorrem na biomassa de organismos tanto vivos como mortos, dentre os quais, micro-organismos (bactérias, microalgas, fungos, actinomicetes), macroalgas, macrofilos aquáticos, subprodutos agrícolas, incluindo muitos outros tipos de biopolímeros. A remoção do metal pode ocorrer via complexação, coordenação, quelação, troca iônica, adsorção e/ou precipitação inorgânica (VOLESKY, 1990).

Por fim, a aplicação com maior potencial econômico até então levantada para a biomassa de microalgas é a produção de biodiesel. Estudos conduzidos pela Universidade Federal do Paraná (UFPR) e Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) tem destacado o potencial sócio econômico desta aplicação. A geração de biomassa de microalgas possui uma maior efetividade se comparada à geração de biomassa com outras culturas, como a soja e o milho, além de não retirar área cultivável de outras culturas (CHISTI, 2008; AZEREDO, 2012). A Figura 30 faz comparação entre o rendimento de biomassa de culturas tradicionalmente usadas para geração de combustíveis e o cultivo de microalgas.

Figura 30. Geração de óleo (litros por hectare de área cultivada) das diversas culturas hoje utilizadas para obtenção de biomassa. 1) microalgas com remoção de 75% do óleo intracelular. 2) Microalgas com remoção de 50% do óleo intracelular.

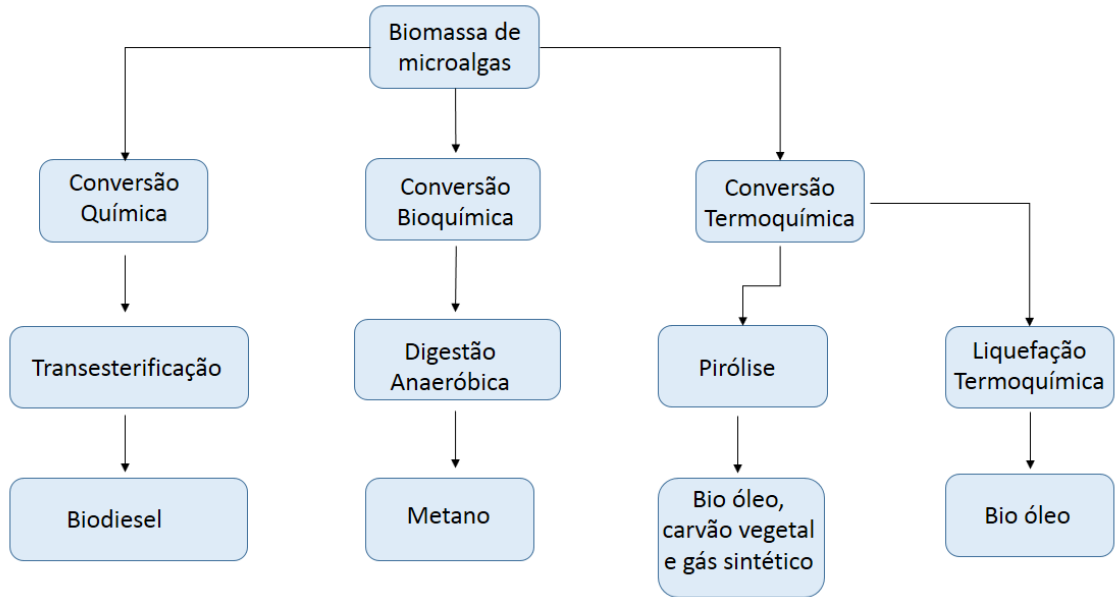


Fonte: adaptado de Chisti (2007).

A extração do óleo de microalgas é o gargalo energético da obtenção de biodiesel. Após a concentração da biomassa por processos diversos – filtragem, coagulação/sedimentação, centrifugação – ainda é necessária a secagem da biomassa. A secagem é realizada em estufas, onde a operação dos meios de aquecimento – caldeiras, resistências elétricas – elevam os custos operacionais. O gasto, porém, é válido, por apresentarem características físico-químicas análogas aos óleos vegetais. A fim de reduzir a degradação dos lipídeos, o método a ser selecionado para a extração do óleo de microalgas deve apresentar rapidez e ser termolábil (SILVA, 2013).

Além do biodiesel propriamente dito, ainda são formas economicamente interessantes de utilização da biomassa de algas a geração de biogás (metano) e carvão ativado pulverizado (MORALES et al., 2015). A Figura 31 resume as principais aplicações para a biomassa de microalgas.

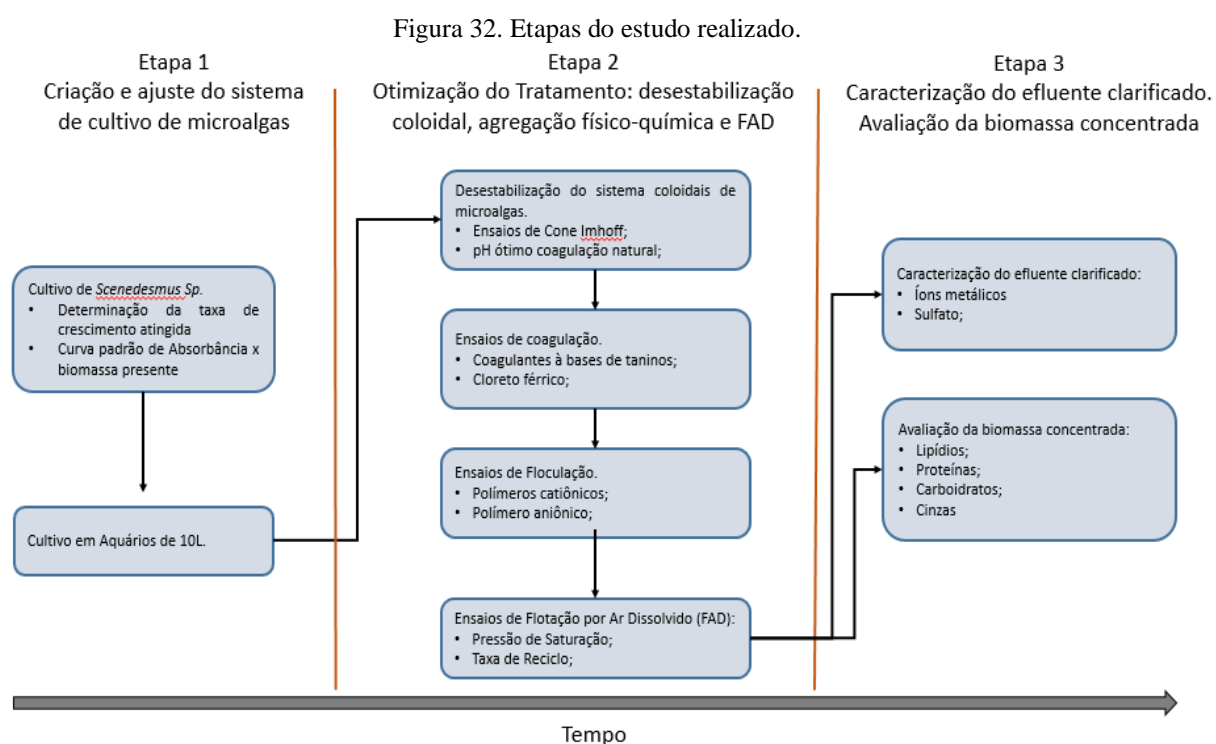
Figura 31. Principais aplicações para a biomassa de microalgas.



Fonte: adaptado de Azeredo (2012).

4. METODOLOGIA

O estudo experimental foi realizado no Laboratório de Tecnologia Mineral e Ambiental (LTM), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O LTM foi provedor do material físico utilizado (vidrarias e reagentes) e dos equipamentos para análises da absorvância, turbidez, pH, condutividade, secagem e pesagem de biomassa. Algumas análises foram realizadas em laboratórios parceiros ou terceirizados. O estudo foi estruturado e conduzido de acordo com as etapas descritas pela Figura 32.



4.1 Materiais

4.1.1 A Drenagem Ácida de Minas Produzida

A drenagem ácida de minas (DAM) utilizada neste estudo foi gerada a partir de um lixiviado de rejeito de carvão, obtido a partir de uma planta de lixiviação construída por Lopes (2017). Esta planta tinha entre seus produtos um lixiviado de rejeito, que se dispersado na natureza e sob ação da chuva, originaria uma drenagem ácida, como de fato ocorre no local de origem do material. A DAM produzida e utilizada no meio de cultivo foi obtida via diluição do lixiviado com água de chuva, em proporção que compatibilizava as concentrações de metais

dissolvidos do lixiviado com aquelas observadas na drenagem ácida de minas da região de origem do material lixiviado.

4.1.2 Equipamentos

Os cultivos de microalga foram realizados em aquários de 10 L, fabricados em vidro, similares aos utilizados em aquarismo. A vidraria para os cultivos e inóculos foi esterilizada, utilizando-se de capela dotada com lâmpadas de radiação UV e autoclave. O fornecimento de ar para as culturas se deu por bombas de aquarismo Aqualife (SunSun) com capacidade total de 4 L/min de ar. A aferição da luminosidade fornecida foi realizada com um luxímetro. Para medir a concentração de microalgas nos meios de cultivo foi utilizado um espectrofotômetro Sartorius/BP 210S, ajustado para medição em 570 nm. Também foi medida a turbidez das amostras pré e pós remoção de algas, por meio de um turbidímetro portátil DIGIMED DM-TU. Foram tomadas imagens em microscópio Bel Photonics (Bio3 Series), em diferentes escalas. Uma estufa marca Leo Bacteriológica, de 440 watts de potência, foi utilizada na secagem da biomassa. Fez-se uso de pHmetro de bancada AKSO AZ / 86505, mesa de agitação magnética com aquecimento SP Labor e micropipetadores (Peguet 10 – 1000 μ L) nos estudos de coagulação e floculação. A balança analítica Sartorius/BP 210S foi empregada na preparação de reagentes e quantificação da massa de microalgas.

Os experimentos de flotação por ar dissolvido foram realizados em um vaso saturador de aço inoxidável, dotado de válvula de alívio de pressão, válvula de entrada de ar comprimido, manômetro para medição da pressão e válvula para saída do fluxo saturado através de válvula agulha. A capacidade do vaso saturador era de 1 L no total, sendo 0,7 L o volume útil para utilização nos ensaios de flotação (volume passível de ser expelido pela válvula agulha, devido construção do equipamento). Utilizou-se na flotação uma coluna de vidro, com entrada para o ar saturado e saída na base para o clarificado, com capacidade total de 1,5 litros. A Tabela 7 elenca os equipamentos utilizados no trabalho.

Tabela 7. Lista de materiais utilizados durante o estudo.

Ítem	Marca/Modelo
Micro pipeta	Peguepet 10 – 1000 µL
Agitador magnético	SP Labor/agitador – aquecedor
pHmetro de bancada	AKSO AZ / 86505
Balança analítica	Sartorius/BP 210S
Autoclave	Prismatech
Capela de UV	BS Tech/Biocontrole
Bombas de ar	Aqualife/SunSun
Microscópio	Bel Photonics/Bio3 Series
Luxímetro	Minipa / MLM 1011
Osmose reversa	Mac Clean – modelo 90APGE BUBE
Vaso saturador	Fabricação sob medida LTM
Manômetro	Tecno (unidades: ATM, Bar e PSI)
Válvula agulha	Val aço
Compressor	Pressure (WP82251)
Engates rápidos, mangueiras de ar, filtros e reguladores	Diversas

4.1.3 Água e Reagentes

Empregou-se nas diluições e composição dos inóculos água deionizada, obtida pelo equipamento de osmose reversa Mac Clean – modelo 90APGE BUBE. Para o preparo do meio de cultivo (Guillard modificado) empregou-se reagentes de pureza analítica. A empresa TANAC®, situada no município de Montenegro, Rio Grande do Sul, forneceu amostras de 3 coagulantes comerciais por ela fabricados, todos compostos à base de taninos extraídos da silvicultura de acácia no estado do Rio Grande Sul - Tanfloc SG, Tanfloc MT e Tanfloc SL. O coagulante a base de cloreto férrico ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) foi da marca Synth, com pureza analítica. Os polímeros floculantes empregados foram o Nalco 9909 (catiônico), Floerger AN 956 SH (aniônico) e Floerger FO 4800 SH (catiônico). O ajuste do pH foi realizado com soluções de NaOH (0,5 M), $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (em solução produzida de 200 g/L) e HCl (0,5 M). A Tabela 8 lista os reagentes utilizados no estudo, incluídos aqui os componentes do meio de cultura de microalgas (Guillard modificado).

Tabela 8. Listagem de reagentes utilizados durante o estudo.

Ítem	Marca/Modelo
Coagulante	Tanac/Tanfloc SG
Coagulante	Tanac/Tanfloc SL
Coagulante	Tanac/Tanfloc MT
Coagulante	Dinâmica Química/Cloreto Férrico hidratado PA
Floculante	Floerger AN 956 SH
Floculante	Floerger FO 4800 SH
Floculante	Nalco 9909
Ca(OH) ₂ (ajuste do pH)	Neon PA 99%
NaOH (ajuste do pH)	Neon PA
HCl (ajuste do pH)	Neon PA
CaCl ₂ *2H ₂ O	Dinâmica Química
MgSO ₄ *7H ₂ O	Dinâmica Química
NaHCO ₃	Neon PA
K ₂ HPO ₄	Dinâmica Química
NaNO ₃	Dinâmica Química
Na ₂ SiO ₃ *7H ₂ O	Dinâmica Química
Na ₂ EDTA	Neon PA
FeCl ₃ *6H ₂ O	Neon PA
CuSO ₄ *5H ₂ O	Neon PA
ZnSO ₄ *7H ₂ O	Neon PA
CoCl ₂ *6H ₂ O	Neon PA
MnCl ₂ *4H ₂ O	Dinâmica Química
Na ₂ MoO ₄ *2H ₂ O	Dinâmica Química

4.2 Métodos

4.2.1 Preparo do Meio de Cultivo em DAM

A água residuária de mineração de carvão foi gerada a partir do lixiviado produzido por Lopes (2017) e diluído em água da chuva na proporção de 1,8 mL por L, compatibilizando as concentrações de Ferro e Manganês entre o lixiviado e a DAM descrita na região. Esta solução foi então neutralizada com a adição de uma solução de hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), até que se atingisse pH 7,0 +/- 0,1. A neutralização da drenagem diluída ocasionou a precipitação de lodo metálico característico, sendo este decantado na própria vidraria utilizada (copo de Becker – 2 L). Posteriormente, o lodo foi filtrado (filtro analítico 80 g da Unifil) e a solução clarificada empregada para o crescimento das algas, com adição de dosagem, similar à presente no meio Guillard Modificado, de nitrogênio (NaNO_3 - 85,01 g) e fósforo (K_2HPO_4 - 8,71 g). O meio de cultivo assim preparado foi denominado DAM+NP.

4.2.2 Inóculos de microalgas

O LTM obteve de Ramirez (2013) cepas de *Scenedesmus sp.* para fins de pesquisa. Sendo também seguida a metodologia deste mesmo autor quanto ao cultivo, adição de nutrientes, exposição à luz e manejo. Foi construída uma câmara, para abrigar um sistema de iluminação e aeração, sendo vedada com cortinas *black out*, que evitam a entrada de luz nos fotoperíodos de escuridão. A Figura 33 mostra o sistema de incubação construído.

Figura 33. Célula de incubação para os inóculos e aquários de microalgas.



O tempo de 10 dias foi obtido por Ramirez (2013) como pico populacional ativo da cultura. Sendo assim, adotou-se este tempo de cultura como o ideal para produção de novos inóculos, ou posteriormente, cultivos em volumes maiores.

Os inóculos foram preparados em três frascos Erlenmeyer de 500 mL. Um novo inóculo foi produzido com 50 mL de outro inóculo já maduro (10 dias de vida), adicionado de 9,5 mL do *meio Guillard Modificado* adaptado por Ramirez (2013) e o restante de água deionizada.

Toda a vidraria e soluções para cultivo de microalgas foi esterilizada via processo de calor úmido, utilizando uma autoclave a 121°C/20 min. O posicionamento dos frascos dentro da incubadora foi cuidadoso, para que eles recebam a mesma intensidade de luz. Desta forma, utilizou-se um luxímetro para garantir que todos os frascos Erlenmeyer estivessem recebendo, aproximadamente, a mesma quantidade de energia luminosa – 5500 luxes.

Bombas de ar para aquarismo foram instaladas para borbulhar ar atmosférico nos cultivos. Estas bombas possuem filtro interno de meio poroso, evitando que material particulado contaminado adentre o meio de cultura. Utilizou-se de pedras porosas, originalmente usadas para aeração de aquários, afim de criar um fluxo de macro bolhas, facilitando a dissolução dos gases. Todo o aparato de aeração também foi esterilizado via exposição à UV.

Com o intuito de verificar se os métodos de esterilização do material foram efetivos, e que não havia presença de espécies de microorganismos além da *Scenedesmus Sp.*, os inóculos foram periodicamente submetidos a análise visual via microscopia em amostras, usando um microscópio de iluminação transmitida (Bel Photonics Bio3 Series), com aumento de até 400 vezes, com uma câmera de 1.3 megapixels acoplada.

4.2.3 Cultivo de Algas em Aquários

O estudo para otimização da desestabilização coloidal da suspensão de microalgas demandou grandes volumes de amostra, portanto, o cultivo em maiores recipientes se fez necessário. Utilizou-se aquários de 10 L de capacidade volumétrica, com o mesmo sistema de aeração já descrito, produzidos a partir dos inóculos cultivados na etapa anterior.

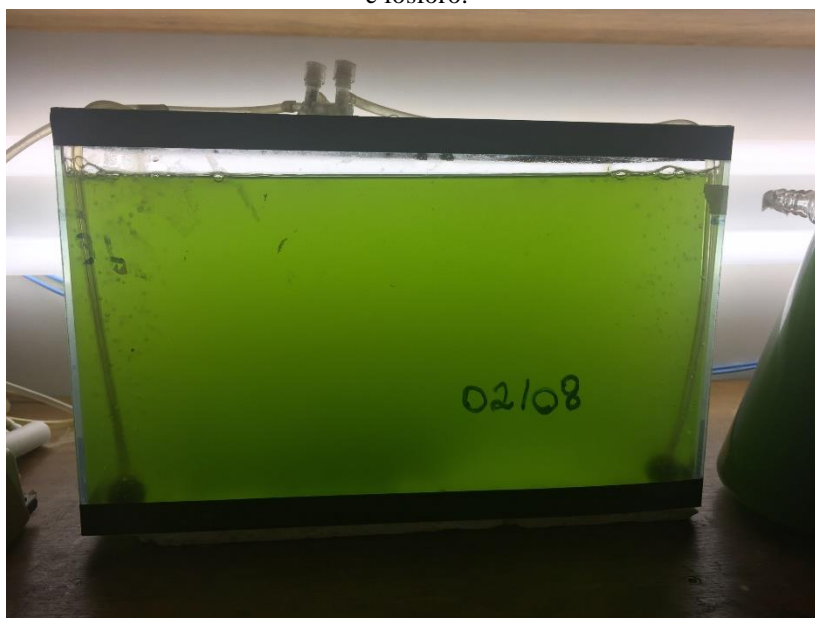
O cultivo em aquários se deu com a adição de um volume de 10% do total em inóculo (1 L). Os inóculos eram utilizados com 10 dias de vida. Durante este período, houve consumo de parte do nitrogênio e fósforo anteriormente fornecidos pelo meio de cultivo, desta forma, para evitar estagnação da cultura, preparou-se uma solução fonte de nitrogênio e fósforo - 85,01 g de NaNO₃ e 8,71 g de K₂HPO₄ diluídos em 1 L de água deionizada – que era

adicionada na proporção de 13,23 mL/L de cultura, já proporcionais ao volume final do aquário. Sendo assim, o cultivo em aquário de 10 L era composto de:

- 1 L de inóculo de microalgas *Scenedesmus sp.*;
- 130 mL da solução fonte de nitrogênio e fósforo;
- Avolumado até 10 L (adição de 8,87 L) de água residuária de mineração pré-tratada.

Cada aquário foi cultivado por 10 dias, com um fotoperíodo de 8 horas/dia sob iluminação com intensidade e tempo de exposição controlada e com o fornecimento de ar atmosférico via borbulhamento. Da mesma maneira do que nos inóculos, foram tomadas precauções quanto ao posicionamento dos aquários e demais frascos na incubadora, à vista de garantir o fornecimento de 5500 luxes a todos os cultivos em operação. A Figura 34 mostra um dos aquários em operação.

Figura 34. Cultivo de microalgas em aquário. Meio de cultivo: água residuária produzida, adicionados nitrogênio e fósforo.



Ao final do estudo, também foram cultivados 3 aquários exclusivamente em meio Guillard Modificado adaptado por Ramirez (2013), para comparação quanto ao rendimento de produção de biomassa como o meio preparado DAM+NP.

4.2.4 Agregação das Microalgas

4.2.4.1 Coagulação Natural

A literatura de remoção de microalgas em efluentes relata que algumas espécies tem tendência à sedimentação espontânea em pH's alcalinos (XIA et al., 2017). Assim investigou-se o efeito do pH do meio em que pudesse haver uma maior tendência à sedimentação. Foram realizados ensaios de sedimentação com Cones Imhoff, de acordo com a NBR 10561 Água – Determinação de Sólidos Sedimentáveis.

A dispersão de microalgas foi coletada em seu décimo dia de cultivo de um aquário e alíquotas de 1 L tiveram seu pH ajustado, em valores de pH de 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 \pm 0,1. A literatura cita coagulação em microalgas ocorrendo em pH's extremamente alcalinos (12 e 13), porém estes valores se situam fora de uma faixa aplicável no tratamento de efluentes, uma vez que ultrapassam os limites da CONAMA 430 para emissão de efluentes tratados em corpos hídricos, portanto, limitou-se ao pH 9 nesta etapa do estudo.

Nesta etapa, mediu-se também o potencial zeta das algas em função do pH do meio. As medidas foram realizadas no próprio meio de cultura com o equipamento Zetasizer Malver®, um medidor de potencial para partículas entre 0,1 – 100 μ m. Alíquotas foram coletadas de um aquário após período de cultivo (10 dias) e tiveram seu pH ajustado com HCl e NaOH, os mesmos reagentes aplicados nos ensaios nos Cones Imhoff. As medidas em cada pH foram realizadas em triplicata.

4.2.4.2 Coagulação com Reagentes

A seguir, estudou-se a coagulação das microalgas pela aplicação de coagulantes à base de tanino. Todos os três reagentes - Tanfloc SG, Tanfloc MT e Tanfloc SL - têm por base a composição química estabelecida na Figura 3, porém há pequenas diferenças entre os mesmos de cunho comercial e que não foram disponibilizados. A opção por coagulantes orgânicos se deu para teste de um reagente que não agregasse contaminantes posteriores ao efluente, ou pudesse gerar restrições aos potenciais usos da biomassa.

Ainda, os três coagulantes foram dosados em miligrama de solução de coagulante por litro de dispersão de microalgas ao longo do estudo. As dosagens se deram via pesagem de uma quantidade da solução em balança analítica antes da adição aos recipientes que

compunham o teste de jarros. Desta forma, as quantidades de coagulante são descritas na forma de mg de coagulante por litro de dispersão de microalgas (mg/L).

Ensaio em bancada com os coagulantes a base de tanino foram realizados nas concentrações de 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg/L (este último apenas quando necessário para identificação da concentração ótima). A metodologia de teste de jarros foi aplicada, estabelecendo-se velocidades de agitação rápida e lenta com o uso de uma mesa de agitação magnética e hastas magnéticas dentro de copos de Becker para agitação da mistura. Definiram-se os tempos de 2 minutos a 300 RPM (agitação rápida) e 5 minutos a 50 RPM (agitação lenta). Durante a agitação rápida também se deu o ajuste ao pH próximo a 8, que foi identificado como um pH favorável para a desestabilização da suspensão e apresentava-se próximo ao pH final do procedimento de cultivo.

Após o período de mistura rápida e lenta, foram aguardados 10 minutos para sedimentação do material coagulado, sendo então tomadas alíquotas para verificação da eficiência de coagulação. Para verificação da coagulação foram utilizadas duas análises óticas: a espectrofotometria na faixa de 570 nm – avaliando a presença de microalgas – e a turbidez – afim de verificar a presença de sólidos suspensos.

Por fim, cada uma das etapas descritas também contou com avaliação do uso de cloreto de ferro III (ou férrico) – $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, um coagulante vastamente utilizado para coagulação/floculação de efluentes, inclusive para a colheita de microalgas – gêneros *Scenedesmus* e *Chlorella* – visando fins energéticos ou obtenção de proteínas para suplementação alimentar (IDE et al., 2016).

Os percentuais de remoção foram calculados a partir dos valores de absorvância ou turbidez inicial e dos valores obtidos após as operações para separação das algas (Equação 9)

$$R_{\%} = \frac{P_i - P_f}{P_i} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

$R_{\%}$ = Remoção obtida para o parâmetro (turbidez ou cor) (%);

P_f = Valor medido (turbidez ou cor) após aplicação do tratamento;

P_i = Valor medido (turbidez ou cor) anterior ao tratamento, no décimo dia de cultivo do aquário.

4.2.4.3 Floculação

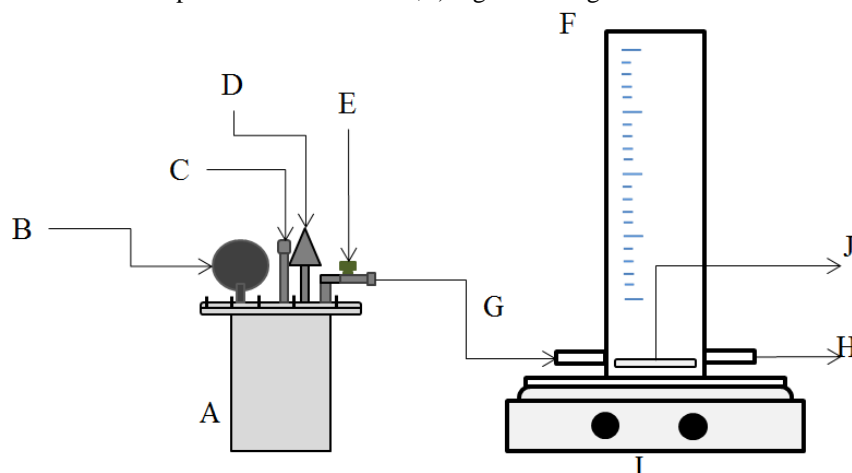
Uma vez definido o melhor coagulante, procedeu-se com os ensaios de floculação. Foram testados três floculantes poliméricos: Nalco 9909 (catiônico), Floerger AN 956 SH (aniônico) e Floerger FO 4800 SH (catiônico). Todos estes floculantes são produzidos tendo por base poliacrilamidas de alto peso molecular e detalhes sobre a composição não foram disponibilizados pelos fabricantes.

Preparou-se os polímeros já citados em soluções “stock” de 1 g/L, adicionando-se volumes controlados para determinação das quantidades ótimas do reagente. O polímero floculante foi adicionado ao processo após a etapa de coagulação, estendendo-se a agitação lenta (50 RPM) por mais 5 minutos, novamente seguidos de 10 minutos de pausa da agitação, para que ocorresse a sedimentação dos flocos formados. Após este tempo, foram coletadas alíquotas para a medida da absorbância e turbidez. A remoção de cor (microalgas) e sólidos suspensos (turbidez) foi, novamente, calculada, relacionando os valores iniciais (anteriores à coagulação) e os obtidos ao final da etapa também pela Equação 9.

4.2.5 Flotação das Microalgas

Os ensaios de flotação foram realizados com uma de coluna de flotação em escala de bancada, construída em vidro, com capacidade para 1,5 L e possuindo entrada para o líquido saturado com ar dissolvido e saída para coleta de amostra, ambas no fundo da coluna. As condições de processo empregadas – concentração de reagentes, gradientes de agitação – foram as mesmas definidas nas etapas de coagulação e floculação. O tempo envolvido entre a entrada do fluxo com ar dissolvido e a retirada da amostra pelo fundo da coluna foi de 2 min. Este tempo foi adotado para que as microbolhas tivessem oportunidade de se agregar aos flocos que por ventura não haviam ainda sido capturados no momento da inserção do ar na coluna, propiciando sua flotação. As alíquotas retiradas do fundo da coluna foram posteriormente analisadas em relação aos parâmetros cor e turbidez. O sistema de flotação é apresentado na Figura 35.

Figura 35. Sistema de flotação em bancada. A) Vaso saturador; B) Manômetro; C) Entrada de ar pressurizado; D) Alívio de pressão; E) Válvula agulha; F) Coluna de Flotação; G) Entrada do líquido saturado em ar; H) Saída para coleta de amostra; I) Agitador magnético



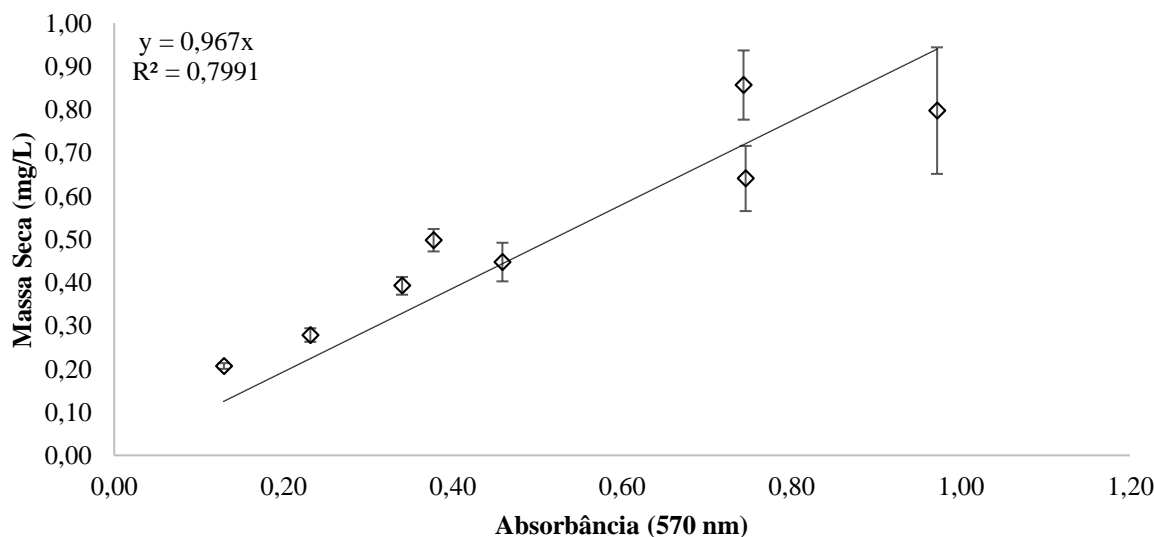
As variáveis do processo de flotação investigadas foram a pressão de saturação e a taxa de reciclo. Foram avaliadas as pressões de saturação de 2, 3, 4 e 5 atm, com tempo de saturação de 25 minutos, e despressurização via válvula agulha. O volume saturado de ar foi injetado na base da coluna de flotação. O volume de líquido saturado foi constituído do próprio efluente, tratado via coagulação e floculação. Empregou-se as mesmas condições de reagentes aplicadas na célula de flotação em cada um dos ensaios e o clarificado foi obtido via sedimentação em copos de Becker. Esse procedimento procurou simular efetivamente o sistema de reciclo de efluente em uma unidade industrial. As taxas de reciclo empregadas foram de 10, 20 e 30%.

4.2.6 Procedimentos Analíticos

Foram utilizados como parâmetros de avaliação da presença e concentração de microalgas a turbidez (Unidades Nefelométricas de Turbidez – NTU) e espectrofotometria na faixa do visível, em comprimento de onda selecionado de 570 nm. Este comprimento de onda responde à matéria orgânica e à fluorescência da clorofila (LOURENÇO, 2006). Foram utilizados um turbidímetro portátil (DIGIMED DM-TU) e espectrofotômetro (UV-1100 Spectrophotometer Pro Tools) para a tomada dos dados. A medição do pH, nas diversas etapas do estudo, foi realizada com um Medidor de Qualidade da Água (AKSO AZ Water Quality Meter – model 86505), equipamento capaz de medir pH, condutividade elétrica, salinidade, entre outros parâmetros. Foi determinada a correlação entre a absorbância obtida na faixa de

radiação de 570 nm e a biomassa seca de algas presente na amostra. Estas duas grandezas são relacionadas pela Lei de Lambert-Beer. A Figura 36 demonstra a correlação obtida.

Figura 36. Correlação entre a absorvância na faixa de 570 e o conteúdo de biomassa nas condições de cultivo estabelecidas.



A Equação 10 correlaciona absorvância e biomassa de microalgas da seguinte forma:

$$MS = 0,967 * Abs \quad (10)$$

Onde:

MS = massa seca (g/L);

Abs = Absorbância na faixa de 570 nm obtida via espectrofotometria;

Por fim, o procedimento analítico no que diz respeito a água clarificada se encerrou com a avaliação da condutividade e da remoção dos metais e sulfato da DAM produzida, DAM tratada e da DAM+NP (adicionada de nitrogênio e fósforo) após o crescimento das microalgas. Alíquotas do clarificado foram coletadas e enviadas para o Laboratório de Análise de Solos, do Instituto de Agronomia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para a medição da presença de íons metálicos, com a técnica do ICP/OES. Outras alíquotas foram enviadas para o Laboratório de Corrosão (LACOR), da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, para a determinação da presença de sulfato, via cromatografia iônica. A biomassa concentrada de microalgas foi secada em estufa De Leo Bacteriológica, de 440 watts de potência, à temperatura de 65°C, cominuída em grau com pistilo de cerâmica até granulometria inferior a 0,263 mm

(60 mesh). Foram então encaminhadas para análise do teor de lipídios, proteínas e cinzas amostras das condições de cultivo e separação de microalgas descritas na Tabela 10.

Tabela 9. Meios de cultivo e condições de coleta de biomassa para caracterização bioquímica.

Meio de Cultivo	Forma de Separação
	Filtro analítico de 80g
DAM+NP	Tanfloc SG + Floerger AN 956 SH + FAD FeCl ₃ .6H ₂ O + Floerger AN 956 SH + FAD
	Filtro analítico de 80g
Meio Guillard Modificado	Tanfloc SG + Floerger AN 956 SH + FAD FeCl ₃ .6H ₂ O + Floerger AN 956 SH + FAD

4.7. Repetições e Apresentação dos Resultados

Os ensaios realizados em todas as etapas deste estudo foram conduzidos em triplicada, ressalvados casos de duplicatas eventuais devido à escassez e difícil geração da amostra. As médias (m) foram obtidas através da Equação 11.

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n} \quad (11)$$

Onde:

m = média aritmética dos valores obtidos;

X_i = Valor da replicata de ordem i ;

n = total de valores obtidos;

A apresentação gráfica dos resultados é acompanhada de uma barra de erro representativa do Desvio Padrão (DP) em torno da média – representando um desvio padrão (positivo e negativo). Indiretamente, o desvio padrão exprime também o intervalo de confiança em que se encontram os dados. O intervalo assim é composto pela média (m) + 1 DP até $m - 1$ DP.

O desvio padrão é uma estimativa da dispersão dos valores reais no entorno da média obtida com as amostragens realizadas. É calculado por meio da Equação 12, assim apresentada por Spiegel e Stephens (2009).

$$DP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - m)^2}{n}} \quad (12)$$

Onde:

DP = desvio padrão do conjunto de dados;

X_i = Valor da replicata de ordem i ;

n = total de valores obtidos;

m = média aritmética;

Por fim, ressalva-se que as propriedades acima citadas se fazem válidas quando o fenômeno estudado e os métodos empregados resultam em um conjunto de dados com uma *distribuição normal* estatística (SPIEGEL & STEPHENS, 2009).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

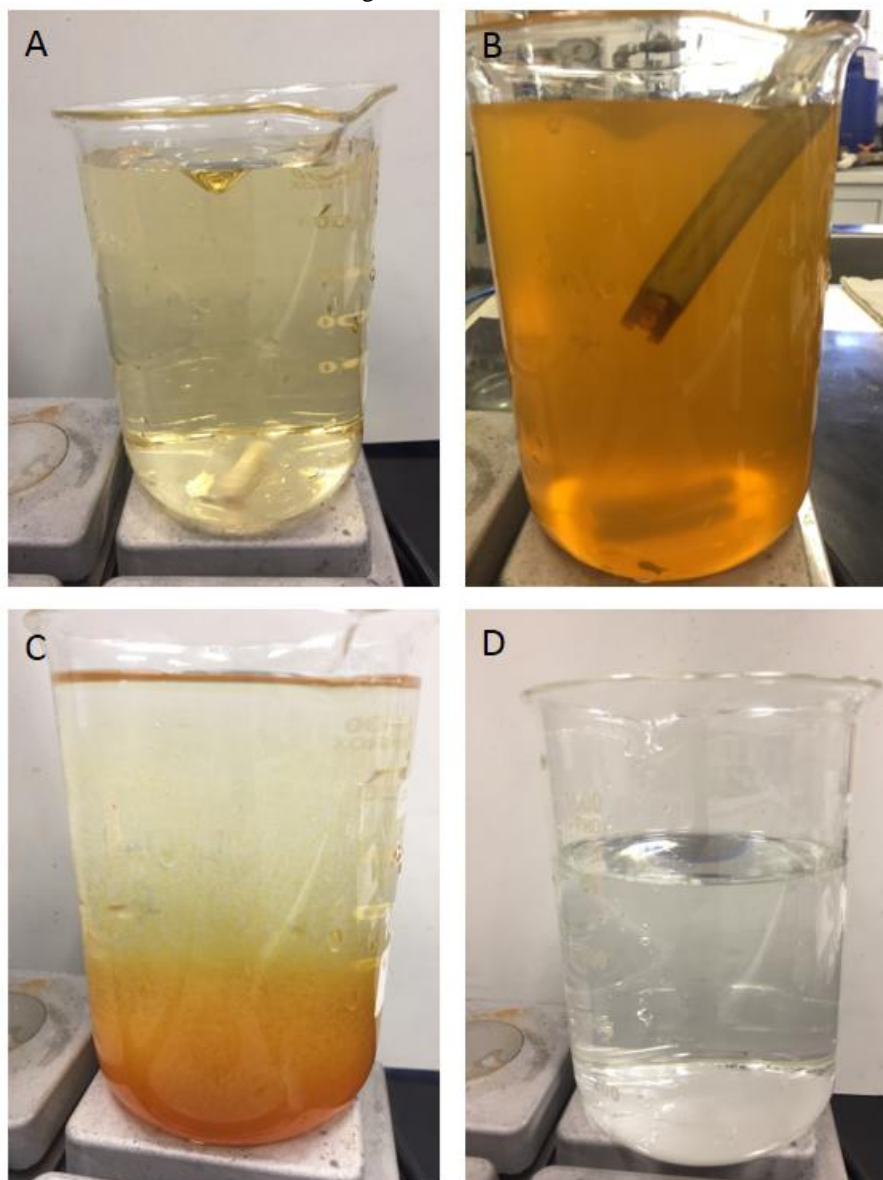
5.1 Drenagem Ácida de Minas Produzida

Alíquotas da drenagem ácida de minas produzida (DAM) e tratada foram analisadas para os principais parâmetros envolvidos na qualidade de efluentes lançados após tratamento de drenagens ácidas de minas. Os resultados obtidos após a neutralização via Ca(OH)_2 são visualizados na Tabela 10 e imagens das etapas do processo estão na Figura 37.

Tabela 10. Características físico-químicas principais da DAM.

Parâmetro	DAM	DAM após neutralização com Ca(OH)_2
pH	2,95	6,98
Condutividade ($\mu\text{S/cm}$)	784	568
K (mg/L)	0,4	1,27
Ca (mg/L)	1,53	116,7
Mg (mg/L)	0,38	1,19
Cu (mg/L)	0,05	0
Zn (mg/L)	0,64	0
Fe (mg/L)	32,33	0,53
Mn (mg/L)	0,05	0
Na (mg/L)	2,08	0,41
Al (mg/L)	6,72	0
Co (mg/L)	0,02	0
P (mg/L)	0	0,52
Sulfato (mg/L)	490	302

Figura 37. Tratamento da DAM. A) DAM (1,8 mL de lixiviado por litro de água de chuva); B) Precipitados dando coloração ao líquido (pH=7); C) Sem agitação, precipitados começam a sedimentar; D) Água residuária após filtragem dos precipitados. O clarificado obtido em D é o meio de cultivo da *Scenedesmus sp.*, adicionado de alguns micronutrientes.



5.2 Cultivos em Aquários

O crescimento das microalgas nos cultivos em aquários foi acompanhado através do monitoramento diário via espectrofotometria e turbidimetria, como já descrito anteriormente. A variação da absorbância no cultivo de 3 aquários, na faixa de 570 nm, para um período de 10 dias de cultivo é mostrada nas Figuras 38 e 39, respectivamente, para o meio composto pela DAM+NP e para o meio Guillard Modificado.

Figura 38. Evolução da concentração de biomassa ao longo do cultivo de microalgas em drenagem ácida de minas produzida e acrescida de nutrientes (DAM+NP).

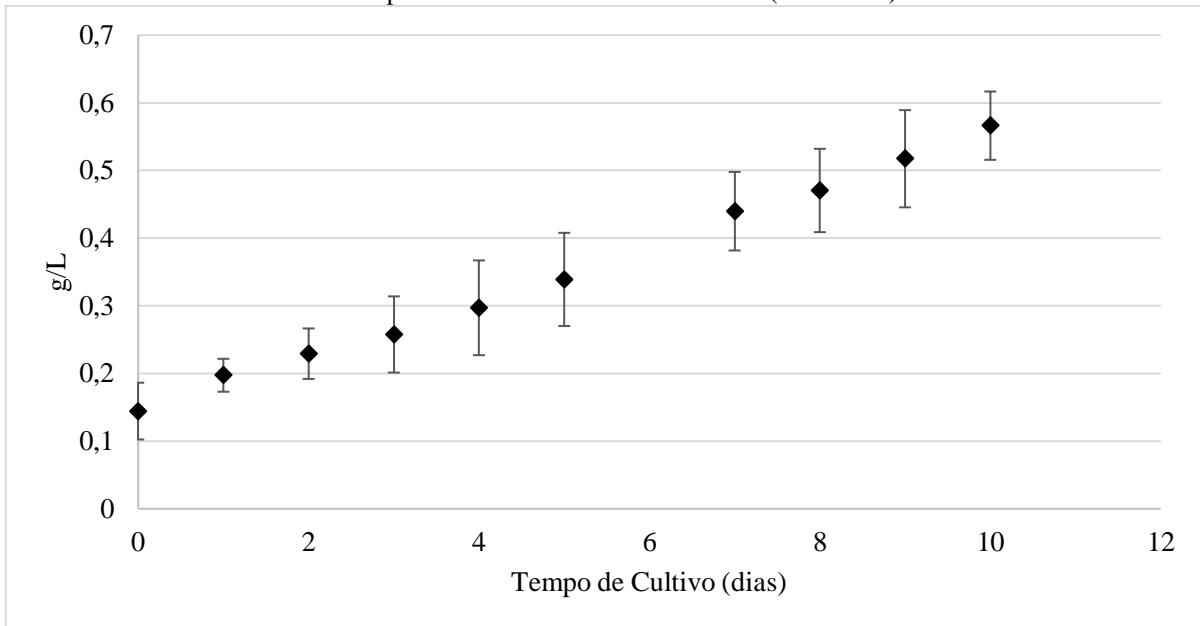
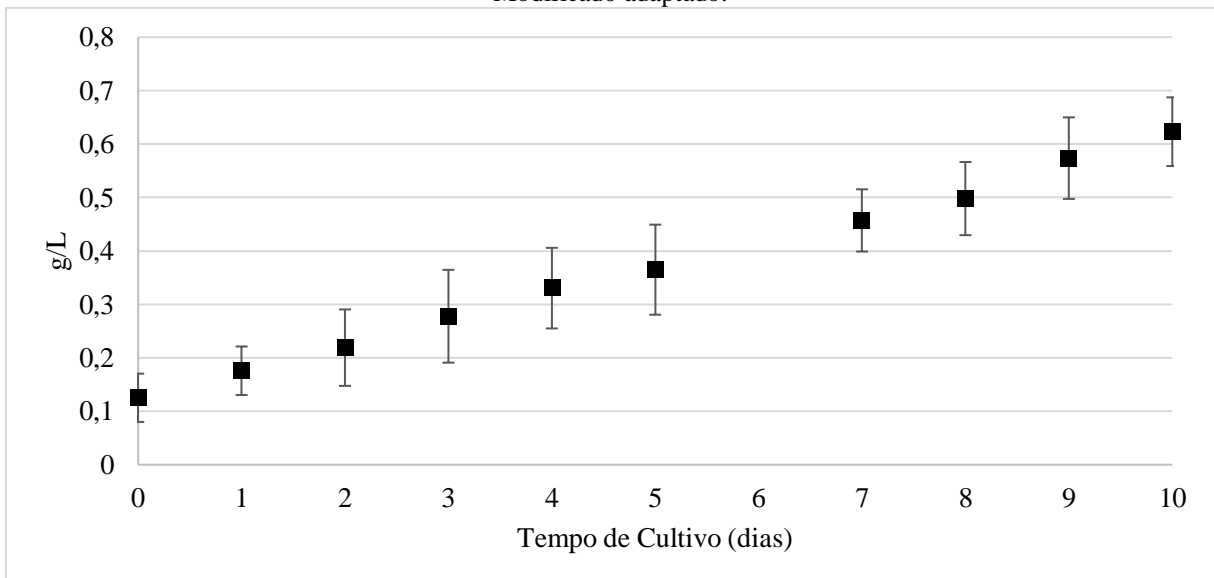
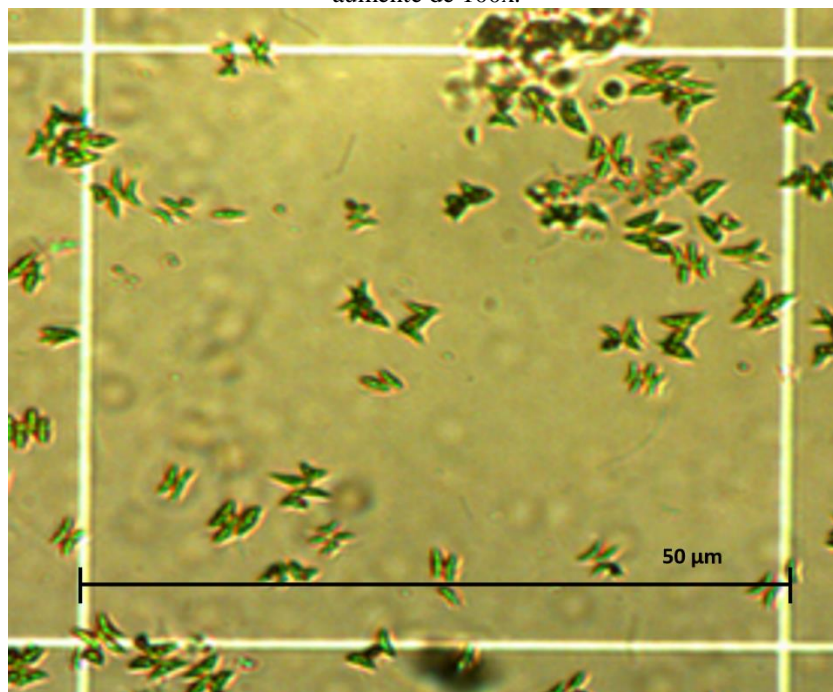


Figura 39. Evolução da concentração de biomassa ao longo do cultivo de microalgas em Meio Guillard Modificado adaptado.



Em média, ao final de dez dias, obteve-se 0,57 g/L de biomassa na água tratada de mina e 0,63 g/L na água do meio Guillard. Uma imagem das algas *Scenedesmus sp*, crescidas em aquário na DAM +NP é apresentada na Figura 40.

Figura 40. *Scenedesmus sp.* cultivada em aquário durante o estudo. Visualização em microscopia ótica, com aumento de 100x.



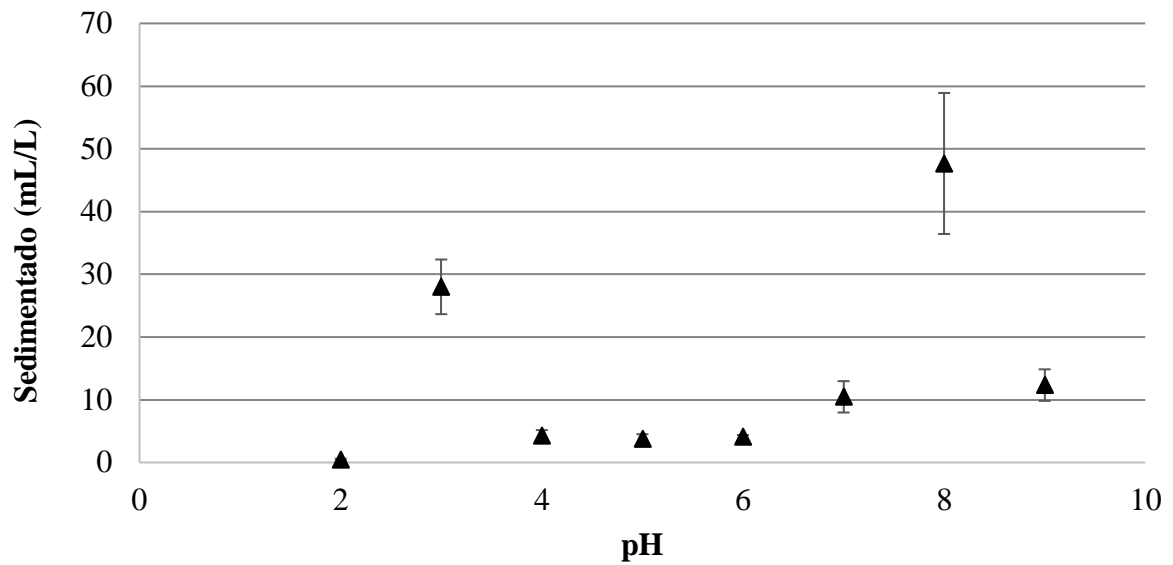
Dados de crescimento de *Scenedesmos sp.*, em meio Guillard e outros meios compostos em diferentes diluições de efluentes, indicaram valores de 0,8 g/L (ARAUJO, 2015), 0,63 g/L (OLIVEIRA et al., 2018), 0,55 g/L (DA FONTOURA, 2017), todos em períodos de 10 dias, como realizado neste trabalho. Porém os valores máximos obtidos se deram em períodos mais longos de cultivo, após 20 dias, chegando a valores de 1,4 g/L (ARAUJO, 2015).

Esses valores também estão próximos aos obtidos em Erlenmeyers, durante o cultivo dos inóculos, que foram de aproximadamente de 1 g/L. Essa menor produção de algas nos aquários pode estar associada a fatores operacionais, como uma menor incidência de luz na parte central do volume de água. Este fato, porém, demonstra uma situação mais próxima da que seria encontrada em bacias de contenção de drenagem pluvial, lagoas de polimento, ou mesmo de lagoas especificamente projetadas para criação de microalgas considerando tratamento terciário de drenagem ácida de minas.

5.3 Agregação Natural das Microalgas

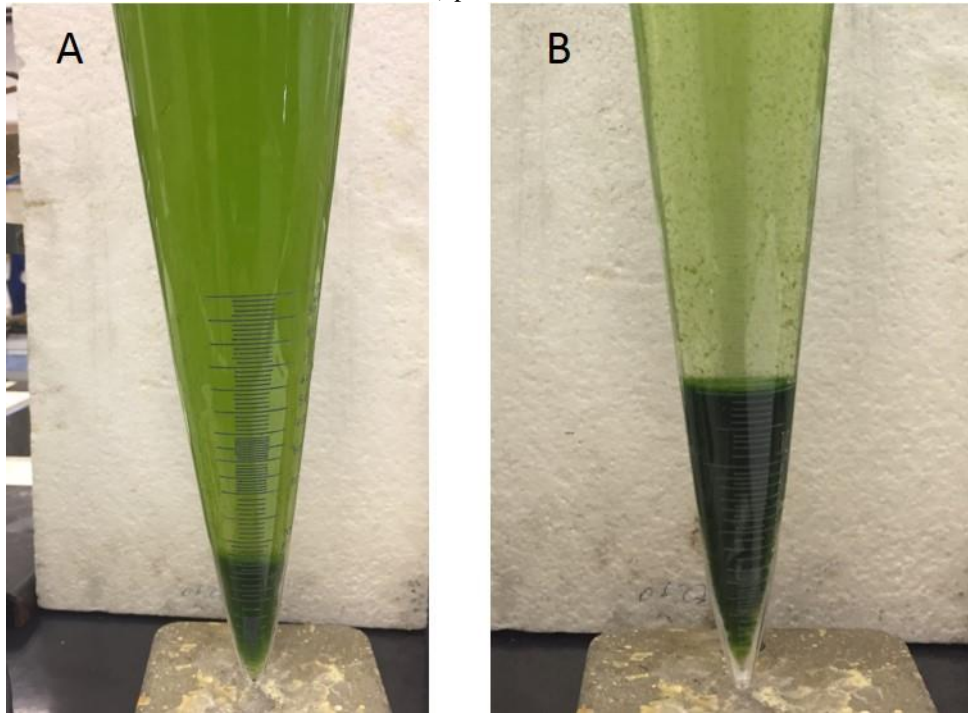
A agregação natural das algas, sem a adição de reagentes coagulantes, e a sedimentação também foi alvo de investigação. Inicialmente, foram realizados ensaios no Cone Imhoff tendo como variável o pH. A Figura 41 expressa os resultados obtidos de lodo sedimentado (mL/L) em função do pH ajustado para o meio.

Figura 41. Resultados dos ensaios de Cone Imhoff (NBR 10561 Água – Determinação de Sólidos Sedimentáveis) em função do pH do meio.



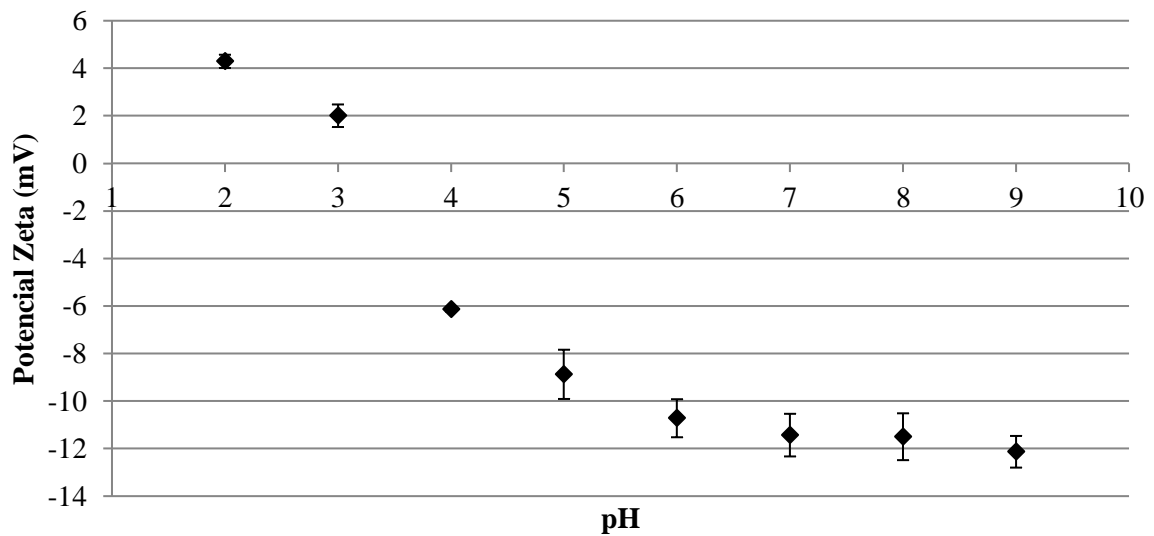
Observou-se que nos pH's 3 e 8 houve uma maior sedimentação de algas. Considerando as médias entre as repetições, o volume precipitado em pH 3,0 foi de 28 mL/L e em pH 8,0 foi de 47 mL/L. Nos demais valores de pH, os valores sedimentados foram muito próximos a zero. A Figura 42 mostra as microalgas sedimentadas durante os ensaios no Cone de Imhoff nos valores de 3,0 e 8,0.

Figura 42. Ensaio de cones Imhoff (NBR 10561 Água – Determinação de Sólidos Sedimentáveis). A) pH 3 – 25 mL/L; B) pH 8 – 47 mL/L;



A Figura 43 mostra o efeito do potencial zeta das algas em função do pH. O ponto isoelétrico das microalgas foi medido em pH próximo a 3,0, explicando a agregação e consequente sedimentação neste valor de pH. Em pH 8,0, a agregação e sedimentação deve ter ocorrido por outro mecanismo, uma vez que neste pH as algas mostram-se eletronegativas (potencial zeta na ordem de -11 mV).

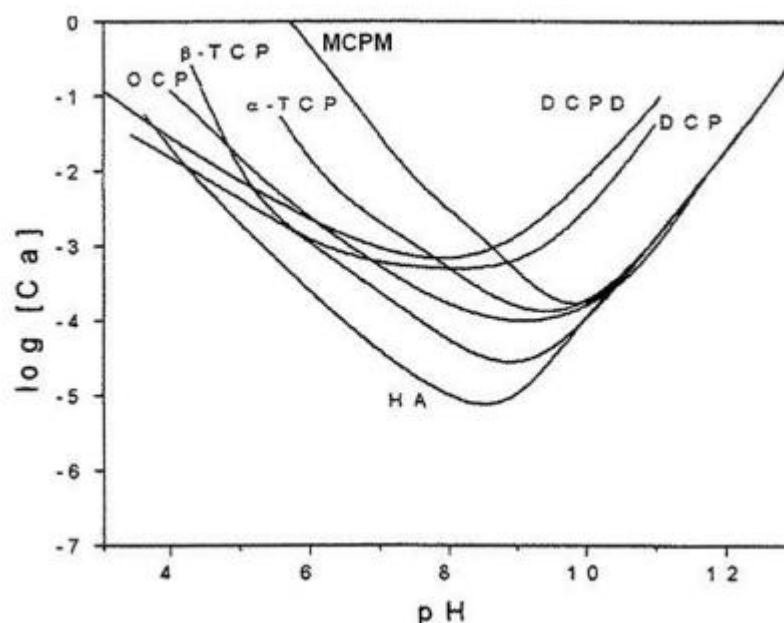
Figura 43. Potencial Zeta medido nas dispersões e de microalgas cultivadas em água tratada de mina.



Uma possível explicação para desestabilização em pH 8,0 seria pela hidrólise de cátions metálicos residuais presentes no meio, com Mn^{2+} e Fe^{2+} , agindo como coagulantes. Espécies hidrolisadas – $Me(OH)^+$ (e outras) - podem atuar como coagulante para neutralização de carga. A precipitação em valores alcalinos de pH tem sido apontado por outros autores, como no estudo de XIA et al (2017), que verificou a sedimentação espontânea das algas em pH próximo a 12. Os autores explicam o fenômeno pela presença de cátions dissolvidos (como o cálcio) que, ao precipitarem nesta faixa de pH, se tornam coagulantes do meio.

Em pH 8,0, o fenômeno poderia ocorrer envolvendo os íons de Fe^{2+} e Mn^{2+} , porém é improvável devido a baixa concentração destes cátions na DAM+NP (vide Tabela 11). A explicação encontrada é a ocorrência de precipitação de fosfato de cálcio em pH 8, oriundo da hidrólise de componentes do meio de cultivo. O meio Guillard Modificado, adicionado como inóculo em uma proporção de 10%, é composto por doses de cálcio ($CaCl_2 \cdot 2H_2O$ – 36,7 g/L) e fósforo (K_2HPO_4 – 8,71 g/L), que podem originar, sob certas condições, o $Ca_3(PO_4)_2$ ou alguma das outras formas de fosfato de cálcio (GOMES et al., 2012). O diagrama de solubilidade de hidrólise para o sistema ternário $Ca(OH)_2.H_3PO_4.H_2O$ a é apresentado na Figura 44, mostrando que no pH 8 é onde ocorre a menor solubilidade dos compostos precipitados.

Figura 44. Diagrama de solubilidade para o sistema ternário do $Ca(OH)_2.H_3PO_4.H_2O$ a 37°C. Isotherma de solubilidade em termos de $\log [Ca]$ x pH da solução, em equilíbrio com outros sais.



Fonte: Adaptado de Guastaldi e Aparecida (2010)

Contudo, mesmo nos valores de pH onde a agregação e sedimentação natural foi favorecida, pode-se observar que a clarificação não foi completa, havendo ainda muitas algas

dispersas no meio. Assim, o uso de agentes coagulantes para a desestabilização da suspensão é necessário. Os coagulantes à base de taninos têm maior eficácia entre pH 4 e 8, segundo o fabricante, além do fato de que o lançamento de efluentes em corpos hídricos está restringido pela resolução CONAMA 430, artigo 16, alínea I a, entre pH 5,0 e 9,0. Diante disto, com a agregação favorecida em pH próximo a 8, que coincide com pH final do meio após o cultivo das microalgas, decidiu-se empregar este como o valor de pH das etapas futuras de agregação e separação das microalgas.

5.4 Coagulação

Os ensaios de coagulação levaram em conta a concentração dos coagulantes a base de taninos. Investigou-se a eficiência na agregação de biomassa na faixa entre 50 a 400 mg/L dos coagulantes Tanfloc SG, Tanfloc SL e Tanfloc MT, fornecidos pela TANAC[®] na sua forma líquida. As diferentes dosagens aplicadas, em termos de mg por litro de efluente, foram avaliadas em termos de remoção de cor – absorbância na faixa de 570 nm – e turbidez. Os resultados são expressos em porcentagem de remoção, em relação aos valores iniciais medidos antes do ensaio, utilizando-se da Equação 8. A Figura 45 mostra os resultados obtidos para remoção de cor e a Figura 46 os resultados em relação a turbidez.

Figura 45. Efeito da concentração dos coagulantes a base de tanino na remoção das algas, medida a partir da absorbância em 570 nm. Condições: pH 8; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm; Sedimentação em Becker por 2 minutos.

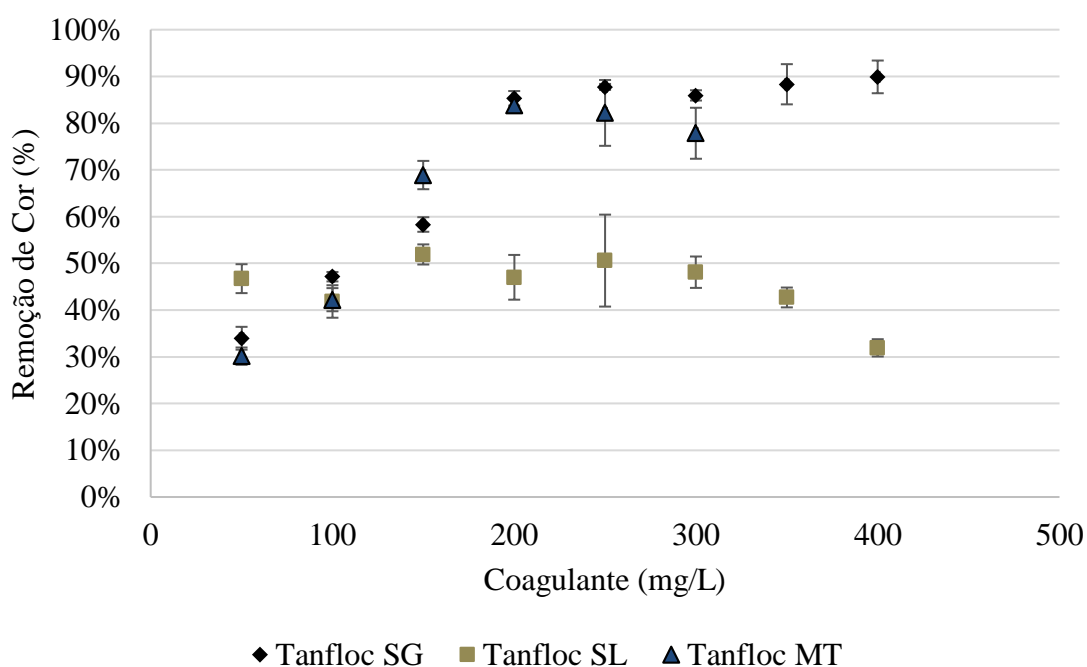
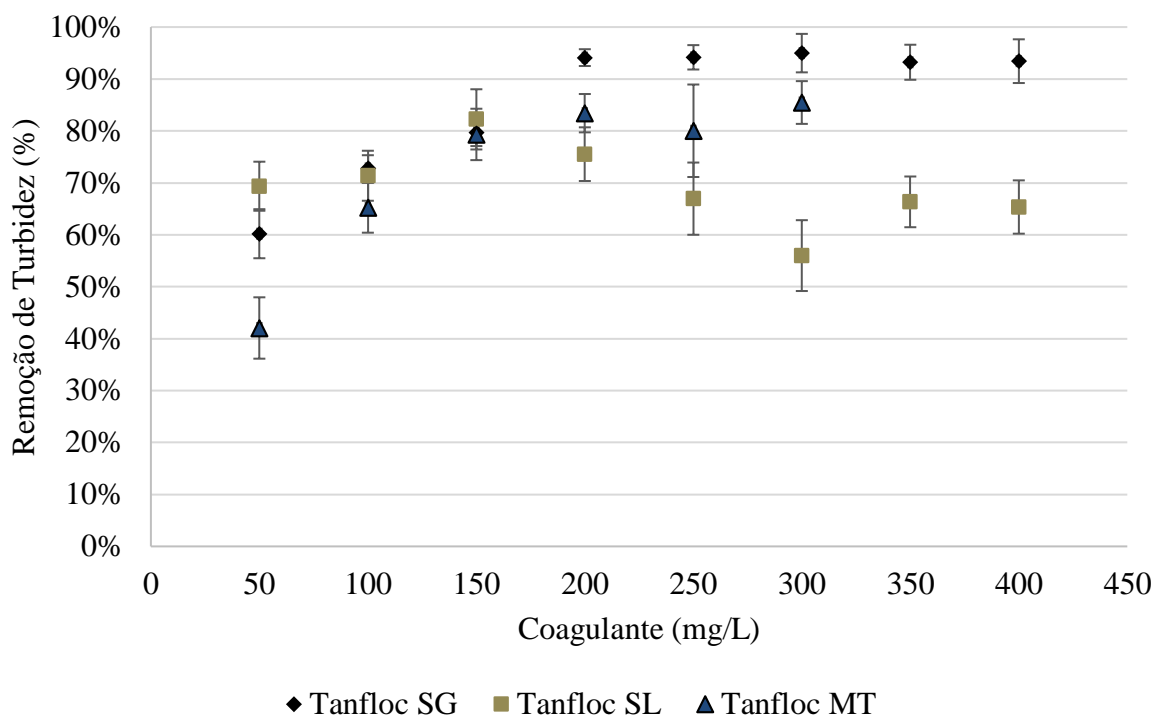


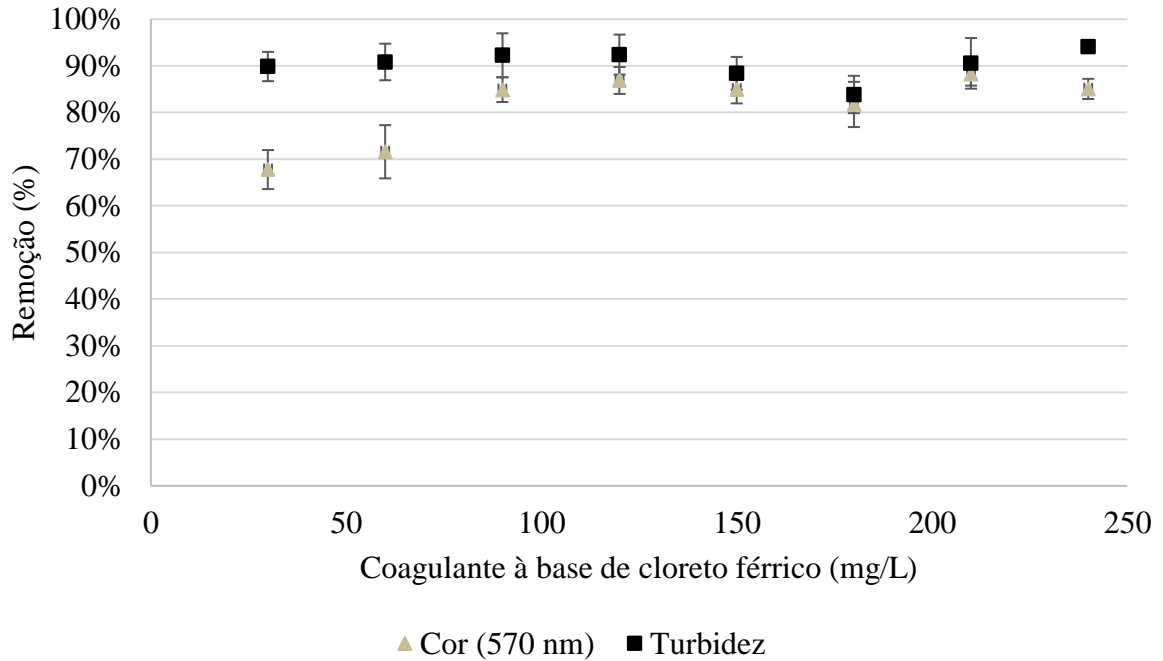
Figura 46. Efeito da concentração dos coagulantes a base de tanino na remoção das algas, medida a partir da absorbância em 570 nm. Condições: pH 8; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm; Sedimentação em Becker por 2 minutos.



Os resultados indicam que os melhores valores de coagulação foram obtidos com os reagentes Tanfloc SG e Tanfloc MT em dosagens acima de 200 mg por litro de efluente. Valores de remoção acima de 80% da cor e 95% da turbidez foram atingidos. Assim, optou-se na continuidade dos estudos por adicionar 300 mg/L de Tanfloc SG, o reagente a base de tanino que apresentou melhores resultados.

O coagulante tradicional, a base de cloreto férrico, também foi utilizado para fins comparativos. A Figura 47 apresenta os resultados para remoção de cor e turbidez com este reagente, que apresentou um desempenho similar, com remoções de cor e turbidez acima de 80% e 90%, a partir da dosagem de 100 mg de coagulante por litro de efluente. Não havendo perda de desempenho na utilização de coagulantes orgânicos, observa-se um ganho ambiental quanto a toxicidade final do efluente e uma potencial redução de impurezas para um posterior aproveitamento da biomassa.

Figura 47. . Efeito da concentração de coagulante à base de cloreto na remoção das algas, medida a partir da absorbância em 570 nm e turbidez. Condições: pH 8; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm.



5.5 Floculação

Os estudos de floculação foram realizados com os polímeros hidrossolúveis de alto peso molecular. Os polímeros foram assim nomeados: Aniônico (Floerger AN 956 SH), Catiônico 1 (Nalco 9909) e Catiônico 2 (Floerger FO 4800 SH). Volumes da solução de preparo, na concentração de 1 g/L, foram adicionados de forma a atingir concentrações que variaram em uma unidade de 1 a 7 mg/L. Mais uma vez foram monitorados os parâmetros cor (570 nm) e turbidez. A remoção de cor é visualizada na Figura 48 e a remoção de turbidez na Figura 49.

Figura 48. Efeito da concentração de polímero flocculante na remoção das algas, medida a partir da absorbância em 570 nm. Condições: pH 8; 300 mg/L de Tanfloc SG; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm.

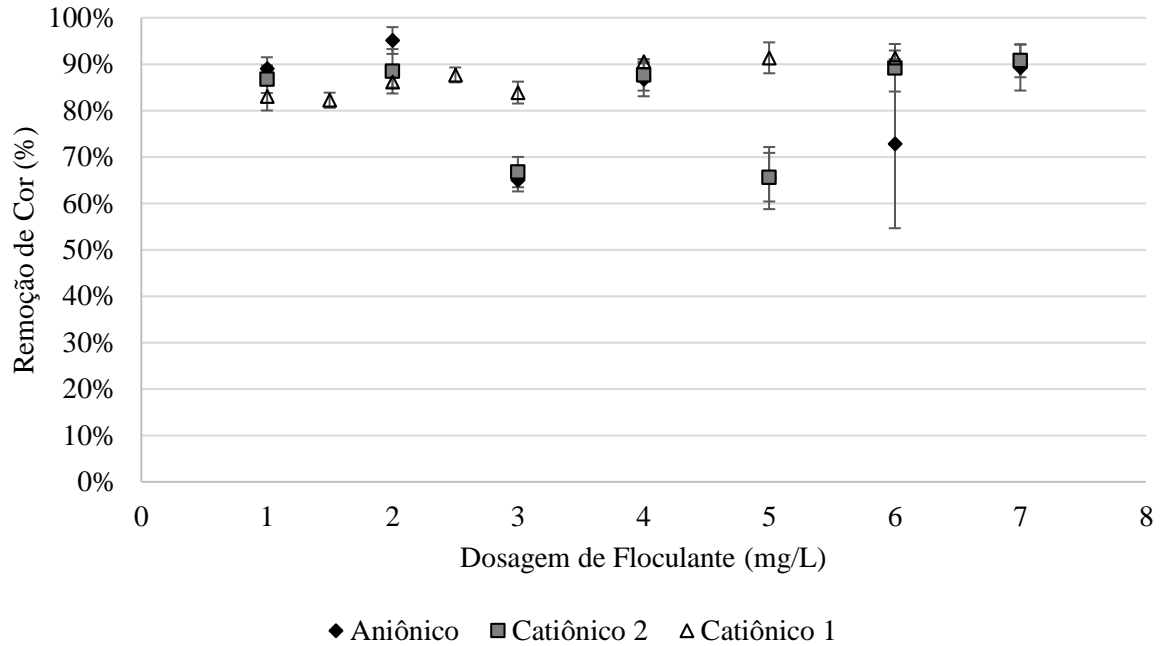
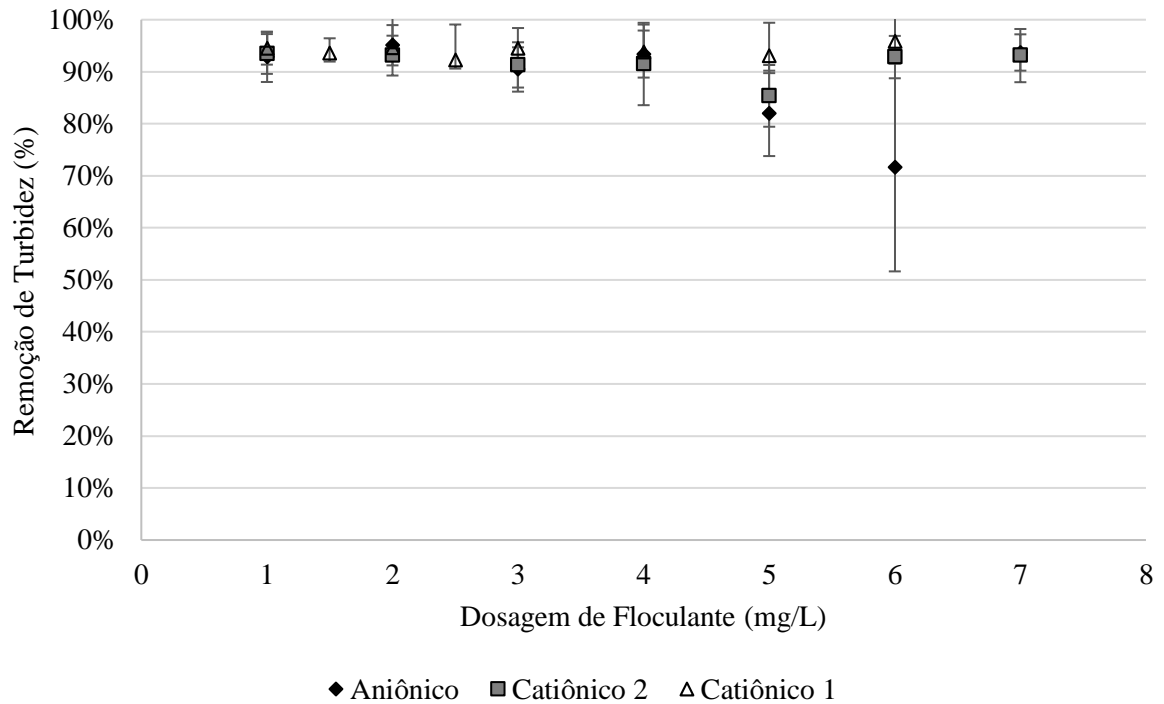


Figura 49. Efeito da concentração de polímero flocculante na remoção das algas, medida a partir da turbidez. Condições: pH 8; 300 mg/L de Tanfloc SG; agitação rápida a 300 rpm; agitação lenta a 50 rpm.



Os flocos formados durante esta etapa apresentaram boa estrutura física, com estabilidade e certa resistência ao rompimento durante agitação do sistema. Também apresentaram boa capacidade de sedimentação. Com a adição de polímeros flocculantes,

independentemente de sua carga ser positiva ou negativa, houve significativa remoção de turbidez, chegando-se a valores muito próximos da totalidade (valores da ordem de 90 a 95% de remoção). Entretanto, em relação a remoção da cor a eficiência ficou um pouco abaixo (na faixa de 65 a 90% de remoção). Esta coloração residual pode ser explicada pela presença de pequeninos flocos remanescentes no meio. As Figuras 50 e 51 apresentam alíquotas de 1 litro de dispersão de microalgas coaguladas e floculadas nas condições estabelecidas, sendo a primeira com o coagulante Tanfloc SG e a segunda o coagulante à base de cloreto férrico usado como controle, ambas acrescidas de 2 mg/L do floerger aniônico Floerger AN 956 SH.

Destacou-se na remoção de cor (faixa de 570 nm) a aplicação de 2 mg/L do polímero aniônico Floerger AN 956 SH, sendo este escolhido para o seguimento do estudo, na etapa de flotação.

Figura 50. Agregados de microalgas após coagulação e floculação. Condições: pH 8; 300 mg/L de Tanfloc SG; Agitação rápida a 300 rpm; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; agitação lenta a 50 rpm; 2 minutos de tempo de sedimentação.

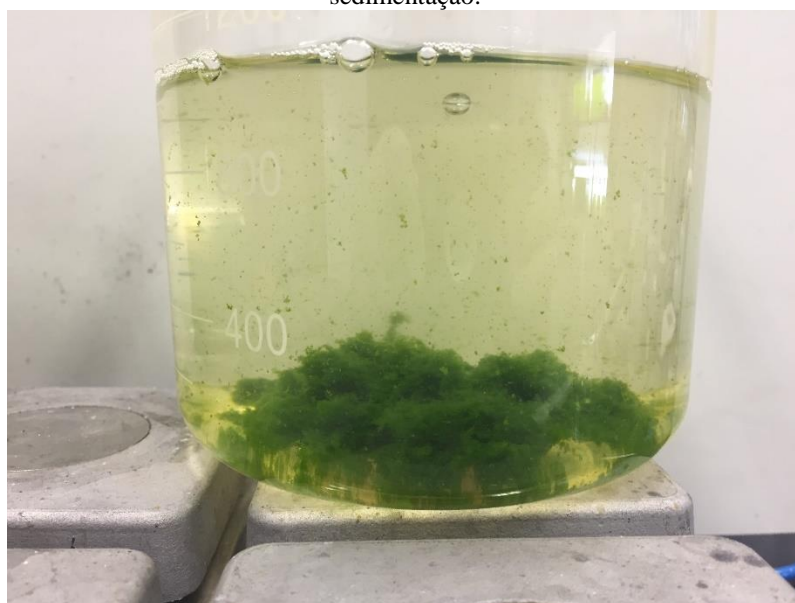
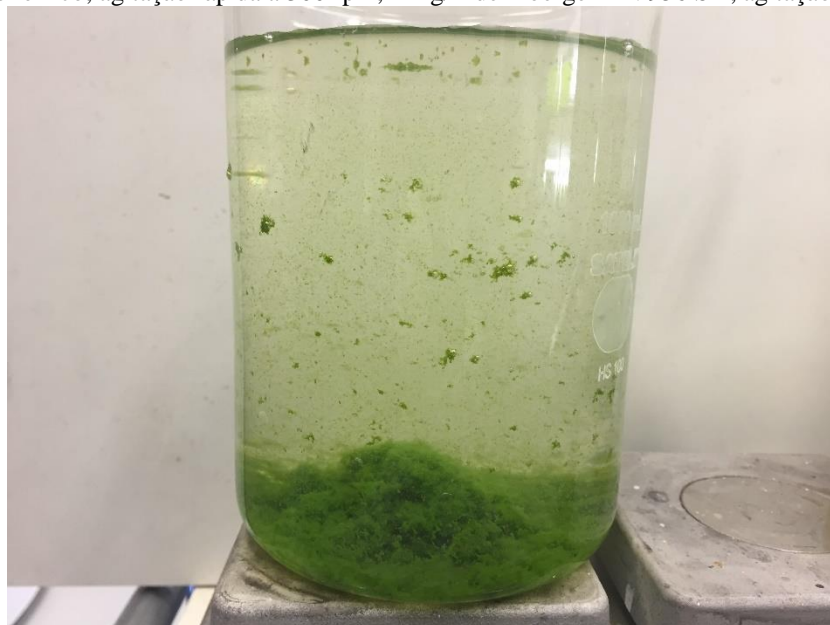


Figura 51. Agregados de microalgas após coagulação e floculação. Condições: pH 8; 150 mg/L de coagulante à base de cloreto férrico; agitação rápida a 300 rpm; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; agitação lenta a 50 rpm.



5.6 Flotação por Ar Dissolvido

Os ensaios de flotação por ar dissolvido foram realizados com as condições físico-químicas, procedimentos e reagentes definidos nas etapas anteriores, ficando estabelecida a seguinte ordem:

- Adição de 300 mg/L de Tanfloc SG;
- Agitação rápida em 300 RPM;
- Ajuste do pH até 8;
- Agitação lenta a 50 RPM;
- Adição de 2 mg/L de Floerger AN 956 SH;

Após a formação dos flocos, aplicou-se o processo de flotação por ar dissolvido. Nesta etapa, empregou-se no saturador a água previamente clarificada por sedimentação empregando-se a dosagem acima definida. Assim, simulou-se a prática usual em sistemas contínuos de flotação. Esse procedimento diferencia-se da prática geralmente conduzida em laboratório de se utilizar água no saturador, o que proporciona uma diluição do efluente tratado. A saturação foi realizada com ar atmosférico, nas condições descritas na metodologia. Após a adição da água proveniente do saturador, que proporciona a adição das microbolhas na célula,

aguardou-se um tempo de 2 minutos para permitir que houvesse adesão flocos/bolhas e a flutuação do material.

5.6.1 Pressão de Saturação

O primeiro parâmetro de operação da FAD analisado foi a pressão de saturação (P_{sat}). A pressão de saturação tem influência no tamanho de bolhas, sendo esta relação estudada por Rodrigues (2003), que verificou que o tamanho médio de microbolhas tem correlação positiva com o aumento da pressão de saturação, atingindo patamar constante após pressão de 5 atmosferas (atm). Segundo este autor, o Diâmetro Médio de Sauter das bolhas é de 35 μm nas pressões de 2 e 3 atm e atinge 38 μm em 5 atm.

Definiu-se a taxa de reciclo em 20% do volume da coluna nesta etapa, sendo este um valor médio entre os indicados na literatura (10 a 30%) na aplicação em material particulado fino. As Figuras 52 e 53 mostram os resultados obtidos para a remoção de cor e turbidez em relação à pressão de saturação aplicada.

Figura 52. Remoção de cor em função da pressão de saturação no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: pH = 8,0; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; Taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.

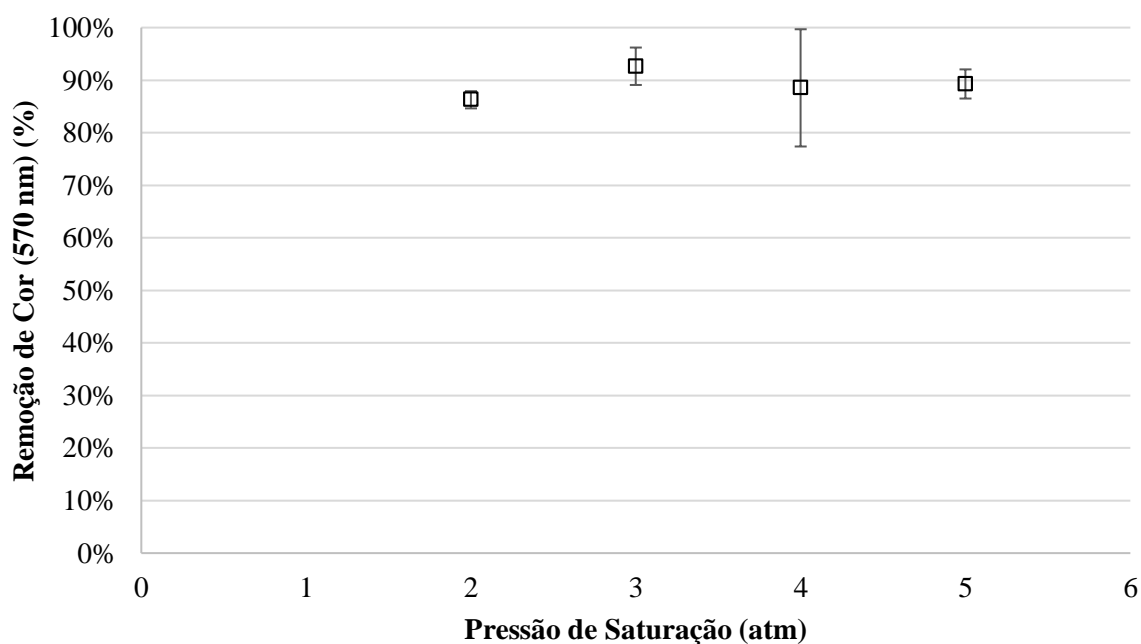
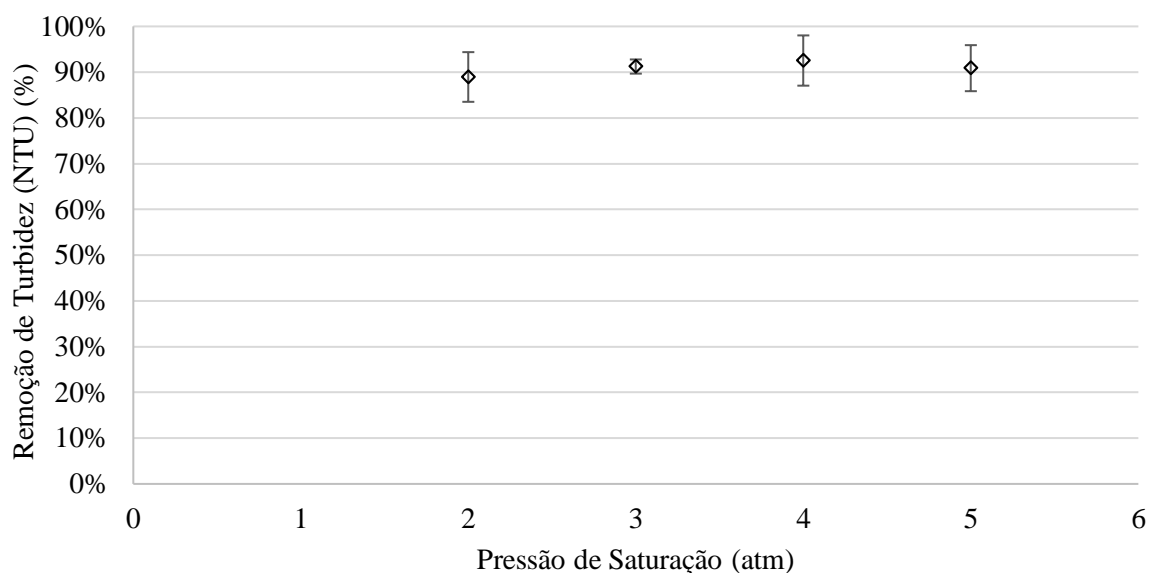


Figura 53. Remoção de turbidez em função da pressão de saturação no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; pH = 8,0; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.



Verificou-se que a utilização de 3 atm no vaso saturador removeu em torno de 90% de cor e turbidez. A maior remoção de cor nesta etapa do estudo pode ser explicada pela maior eficiência do processo FAD na remoção do material floculado, pois as bolhas de ar capturam todo o material floculado do meio. A presença de uma coloração residual pode ser resultante de material intracelular de indivíduos de *Scenedesmus sp.* mortos que se encontram no meio em decomposição. Uma vez que a remoção de cor foi satisfatória em todas as pressões de saturação acima de 3, optou-se por 5 atm na saturação de ar no decorrer do estudo.

5.6.2 Taxa de Reciclo

Após o estudo do efeito da pressão de saturação (P_{sat}), passou-se à análise do efeito da taxa de reciclo. Os resultados obtidos, mantidas as condições anteriormente definidas, são exibidos nas Figuras 54 e 55.

Figura 54. Remoção de cor em função da taxa de reciclo no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; Psat = 5 atm.

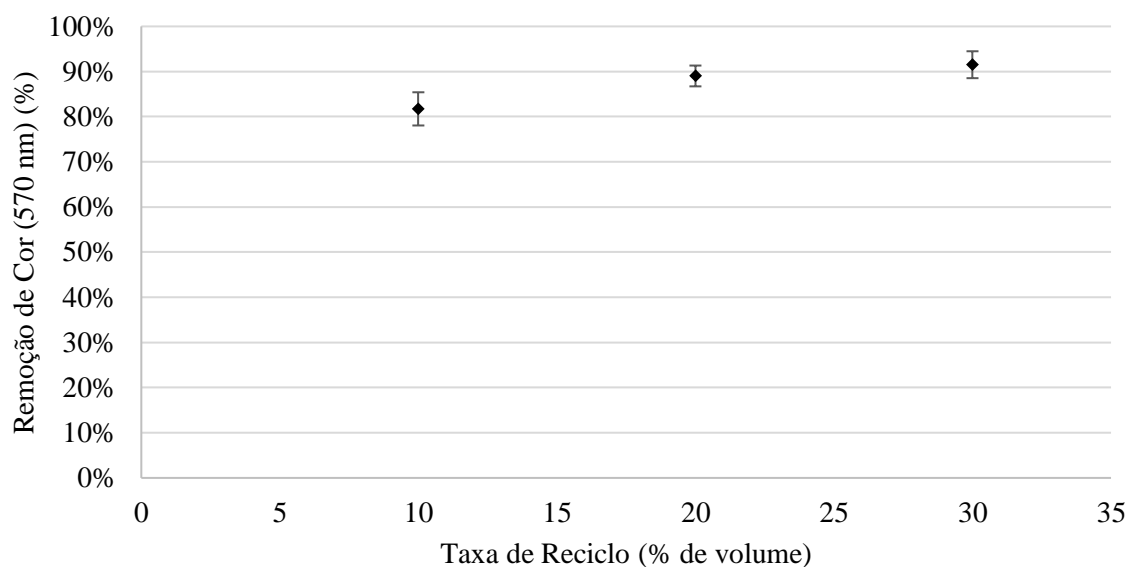
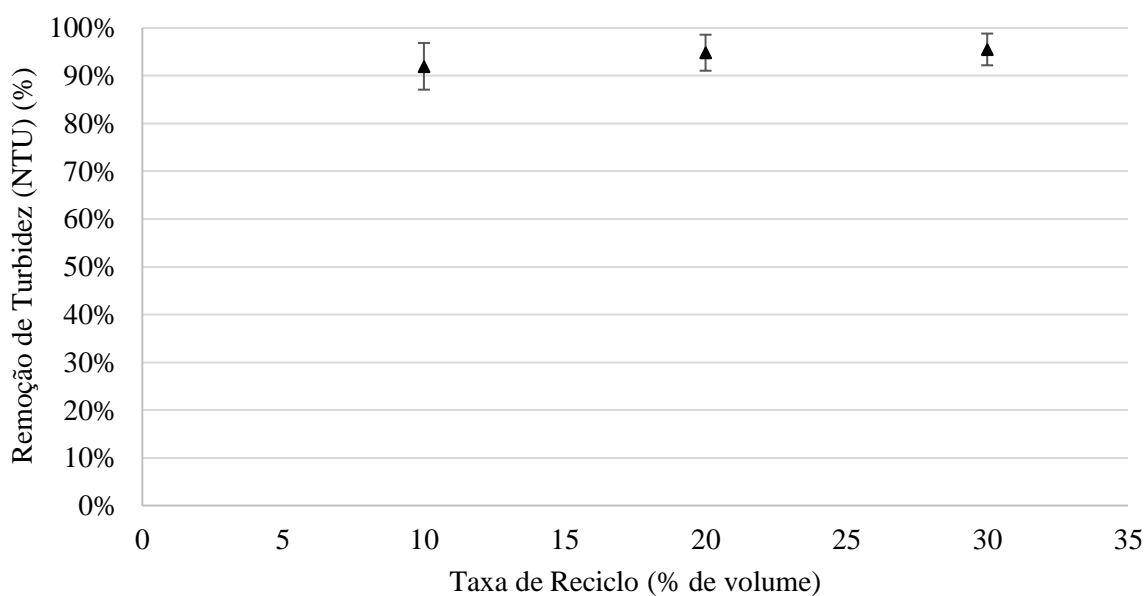


Figura 55. Remoção de turbidez em função da taxa de reciclo no processo de flotação por ar dissolvido de microalgas. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; Psat = 5 atm.



Os resultados obtidos referentes a taxa de reciclo foram condizentes com a bibliografia levantada (listada na Tabela 6), apontando uma correlação positiva entre a taxa de remoção dos parâmetros medidos e a taxa de reciclo. Contudo, um aumento do volume reciclado tem um impacto significativo nos custos do processo exigindo taxas de bombeamento

maiores. Com o emprego de uma pressão de saturação de 5 atm, e com taxas de reciclo acima de 20%, obteve-se uma remoção de cor da ordem de 90% e de turbidez de 95%.

5.6.3 Razão Ar/Sólidos

Foi calculada a razão ar/sólidos para as pressões de saturação com melhores resultados (3, 4 e 5 atm). A razão ar/sólidos é um parâmetro crucial para a eficiência da flotação, descrevendo o sistema como um todo ao incorporar diversos parâmetros operacionais (pressão de saturação, eficiência de saturação, temperatura, solubilidade dos gases) com particularidades do efluente alvo do processo (sólidos suspensos totais). Valores típicos de sistema de flotação eficazes são da faixa de 0,013 mg/mg (SCHNEIDER, 1991), 0,0036 mg/mg (ENGLERT, 2008) e 0,02 mg/mg (CARISSIMI, 2007). Obviamente, maiores proporções de ar que as citadas irão aumentar a força ascensional das partículas coletadas, sendo estes valores mínimos encontrados para o bom funcionamento na flotação de proteínas, quartzo cominuído até a faixa micrométrica e óleo emulsionado, respectivamente. Os dados utilizados para o cálculo da razão ar/sólidos são explicitados na Tabela 11, e os valores encontrados em função da Psat descritos na Tabela 15.

Tabela 11. Dados utilizados para o cálculo da razão ar/sólidos.

Parâmetro	Valor	Unidade
Eficiência do Saturador (adotada)	90	%
SST (estimado)	620	mg/L
Solubilidade do ar (23°C)	17	mL/L
Taxa de Reciclo	20	%
Fração de ar (adotada)	0,8	-

Com estes dados considerados, foram obtidas as razões descritas na Tabela 12.

Tabela 12. Razão ar/sólidos do sistema em função da pressão de saturação.

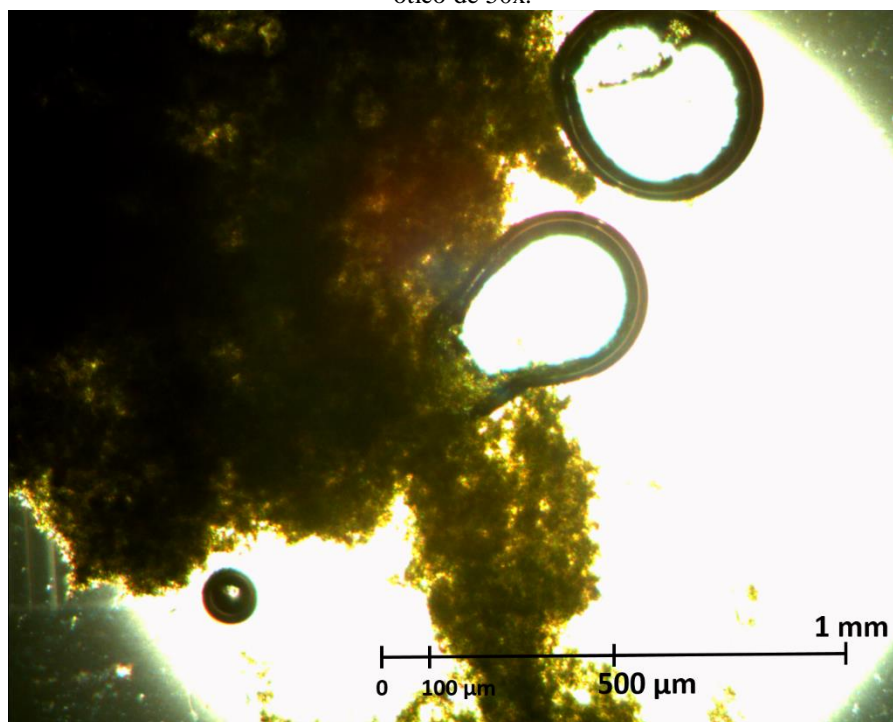
Pressão de Saturação (Atm)	Razão Ar/Sólidos (mg/mg) - Aproximada
3	0,0100
4	0,0157
5	0,0214

Os valores da razão ar/sólido estimadas para o sistema de microalgas se encontram na mesma magnitude ou um pouco acima daqueles referenciados, mostrando a disponibilidade de microbolhas nas condições aplicadas no estudo.

5.6.4 Microscopia da Relação Partícula/Bolha

Para ilustrar os sucessivos processos envolvidos na coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido, que ocorreram ao longo dos experimentos realizados, foram coletadas alíquotas no meio da coluna durante a fase de ascensão das bolhas, para a observação dos agregados de algas e microbolhas. Utilizou-se um microscópio ótico Bel Photonics (Bio3 Series), com lentes de 10, 20, 50 e 100x de aumento ótico. A Figura 56, obtidas com um aumento de 50x, mostram as microbolhas aderidas aos flocos de algas.

Figura 56. Floco aerado e algas, aderido à bolhas. Condições: 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; pH = 8; P_{sat} = 5 atm. Lente de aumento ótico de 50x.



As Figuras 57, 58 e 59, capturadas com lente de 100x de aumento, trazem ainda mais detalhes. Além da adesão das bolhas aos flocos, há o aprisionamento das bolhas no interior dos flocos. A boa agregação dos indivíduos atesta uma eficiente coagulação e floculação, e o aprisionamento de microbolhas por flocos durante a agitação causada pela entrada de microbolhas no sistema exemplifica o principal fenômeno que leva à eficácia da flotação por ar dissolvido.

Figura 57. Superfície e interior próximo de um floco de algas aerado, com microbolhas aprisionadas. Condições: 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; pH = 8; Psat = 5 atm. Lente de aumento ótico de 100x.

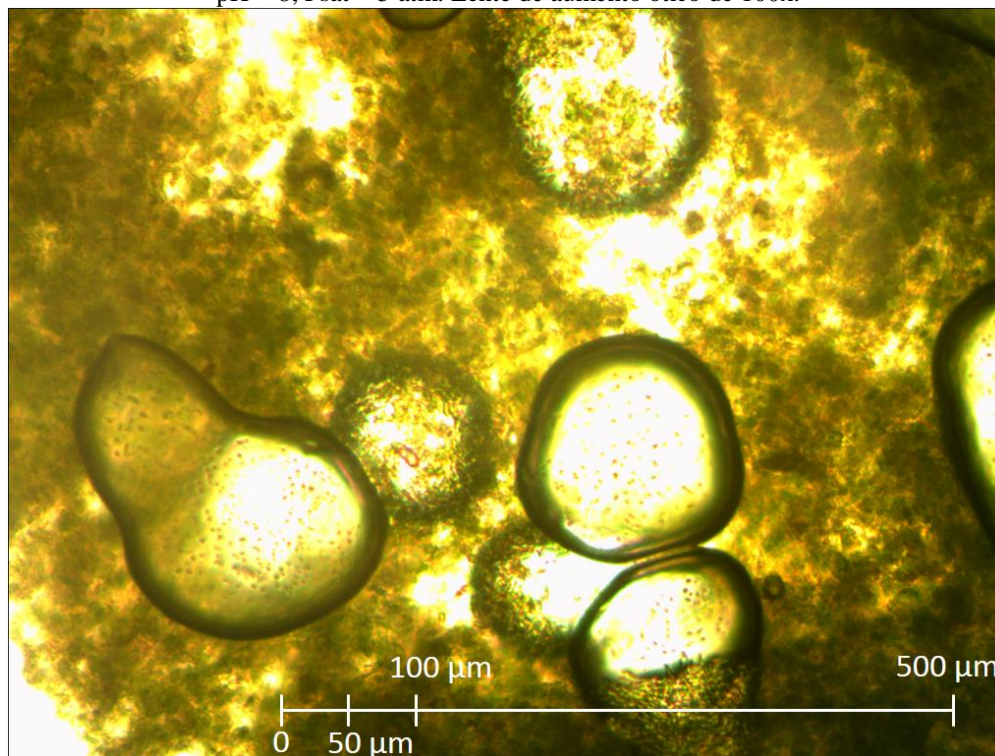


Figura 58. Floco aerado de algas com múltiplas bolhas, capturado durante ascensão na coluna de FAD. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; Psat = 5 atm. Lente de aumento ótico de 100x.

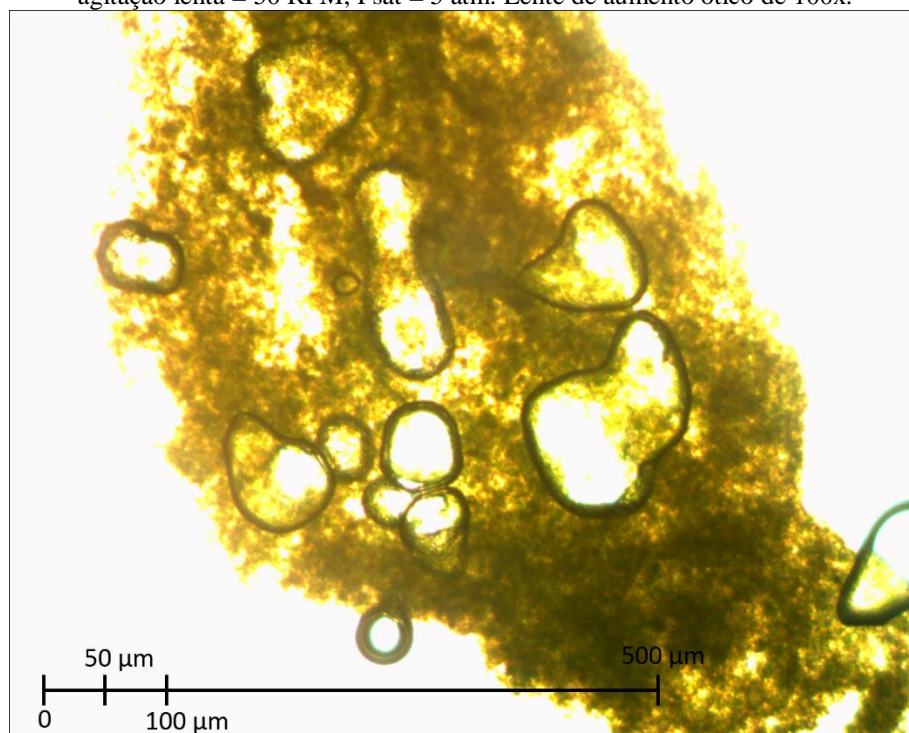
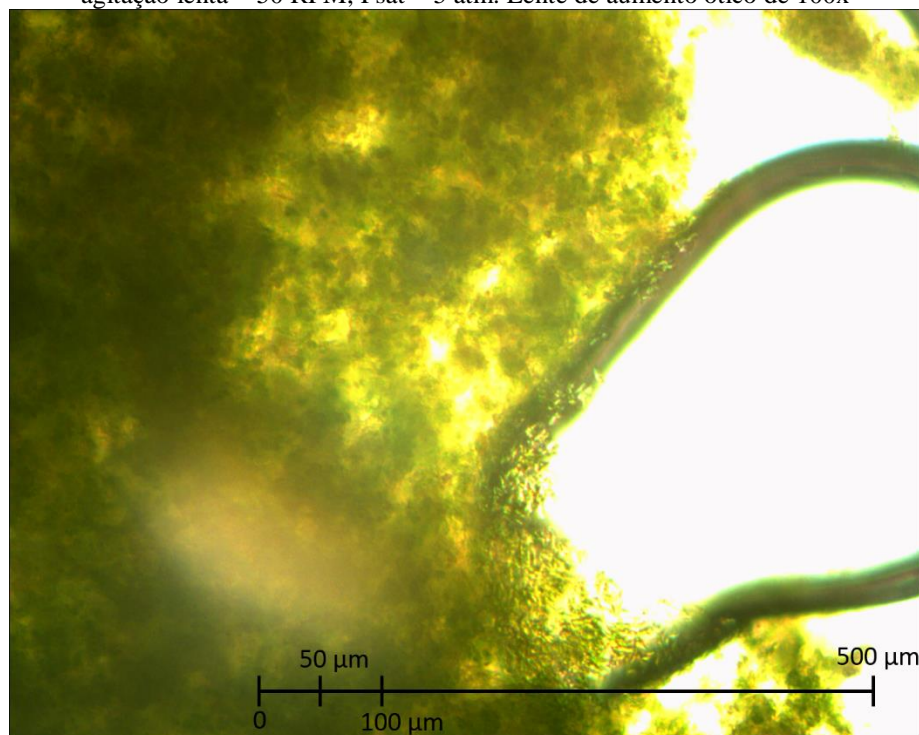


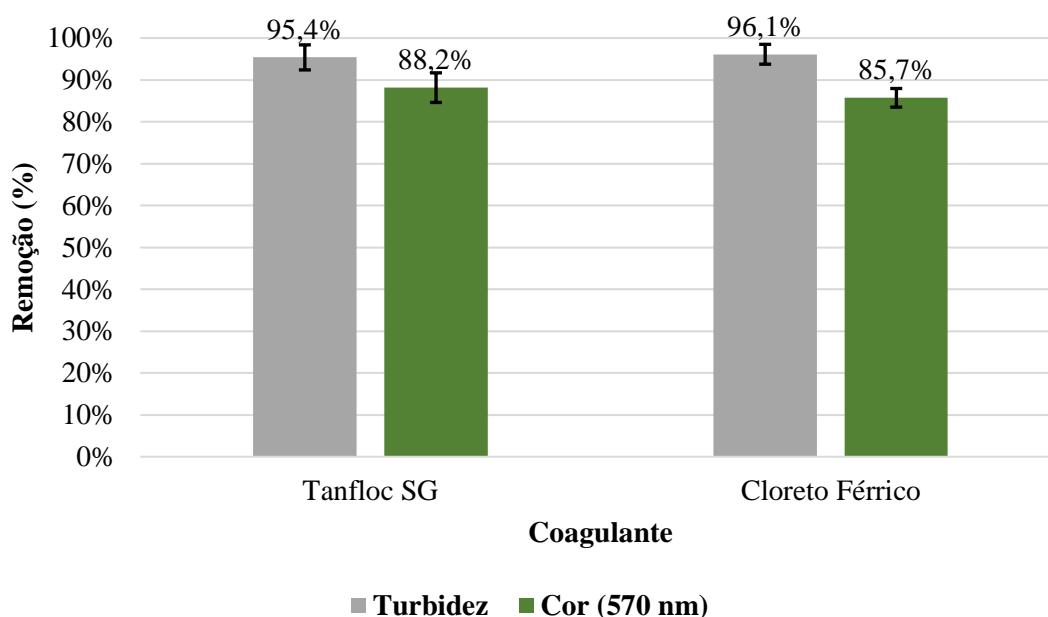
Figura 59. Floco aerado de algas, com microbolha aderida, capturado durante ascensão na coluna de FAD. Condições: pH = 8; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; agitação lenta = 50 RPM; $P_{sat} = 5$ atm. Lente de aumento ótico de 100x



5.6.5 Comparativo do Uso de Taninos e Sais de Ferro na FAD

Uma vez otimizada a etapa físico-química e os parâmetros de operação da FAD, foi realizado um comparativo entre a aplicação do coagulante à base de cloreto férrico com o coagulante à base de taninos. As condições foram similares em todos os parâmetros, com a única modificação na etapa de coagulação – usando-se 300 mg/L de Tanfloc SG em comparação ao uso de 150 mg/L de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. A Figura 60 compara a remoção de cor e turbidez obtida com Tanfloc SG e cloreto férrico, nas dosagens de melhor rendimento para cada reagente aplicado na etapa de coagulação.

Figura 60. Comparativo entre remoção de cor e turbidez entre o uso de FeCl_3 e Tanfloc SG na flotação por ar dissolvido de algas. Condições: pH = 8,0; Agitação lenta = 50 RPM; Agitação rápida = 300 RPM; 2 mg/L de Floerger NA 956 SH; Psat = 5 atm.



Os resultados obtidos foram similares aplicando-se o Tanfloc SG ou $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como coagulante. A natureza de cada um deles, porém, é distinta. Enquanto o cloreto férrico é um sal, portanto sólido, o Tanfloc SG é um reagente comercial vendido na forma líquida. De modo geral, os resultados mostram que a utilização do Tanfloc SG em substituição à um coagulante inorgânico é tecnicamente viável. Estima-se, via bibliografia, que os custos da utilização de taninos são maiores que de sais de ferro, porém, esse custo pode ser revertido em ganhos financeiros com a destinação de concentrado de biomassa com menor concentração de metais.

As Figuras 61 e 62 mostram a agregação entre bolhas e partículas, seguidas da formação da camada concentrada de biomassa no topo da coluna de flotação, respectivamente com a aplicação de taninos e cloreto férrico.

Figura 61. Concentração de biomassa de microalga via FAD. Condições: pH = 8,0; 300 mg/L Tanfloc SG; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.

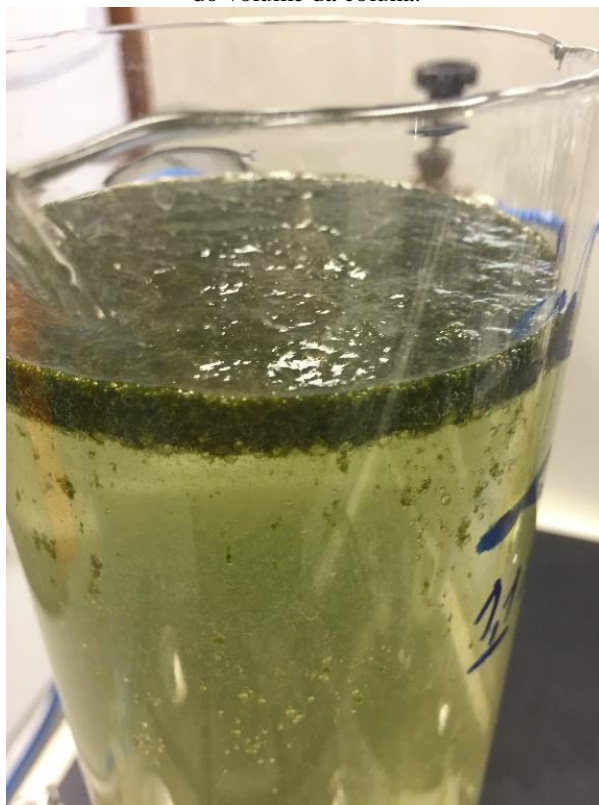


Figura 62. Concentração de biomassa de microalga via FAD. Condições: pH = 8,0; 150 mg/L $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.



O volume de lodo gerado na FAD, fazendo uso do coagulante à base de taninos Tanfloc SG e do coagulante à base de cloreto férrico, e o obtido por sedimentação em ensaio de Cone Imhoff com o coagulante à base de taninos, foram medidos. Os dados da Tabela 13 mostram valores muito próximos.

Tabela 13. Volume de lodo gerado nos processos de separação das algas – FAD e sedimentação. Condições: pH = 8,0; 300 mg/L de Tanfloc SG ou 150 mg/L FeCl_3 ; agitação rápida = 300 RPM; agitação lenta = 50 RPM; 2 mg/L de Floerger AN 956 SH; taxa de reciclo de 20% do volume da coluna.

Processo	Coagulante/Floc.	Lodo Gerado (mL/L)
FAD	Tanfloc SG/ Floerger AN 956 SH	32,7 mL/L
	FeCl_3 / Floerger AN 956 SH	31,6 mL/L
Sedimentação	Tanfloc SG/ Floerger AN 956 SH	33,0 mL/L

Os volumes de lodo gerado são similares, de forma que se pode concluir uma eficácia semelhante entre os processos FAD e de sedimentação quanto à compactação do lodo. Porém, as imagens da microscopia permitem afirmar que uma importante parcela do volume ocupado no topo da coluna de FAD é ocupada por microbolhas, aprisionadas ou aderidas, presentes nos flocos flotados. Esse volume de ar significa em uma redução no volume de água no lodo gerado. Outro fator importante a se considerar é o tempo de processo. Enquanto foram necessários poucos minutos para obtenção de 32 mL/L de biomassa na FAD, a sedimentação leva um tempo maior, no caso foi de 1 h no Cone Imhoff.

5.7 Análise do Efluente Clarificado

O escopo de aplicação deste estudo exigiu que sejam respeitadas as normas de emissão de efluentes, em especial a resolução CONAMA 430, que confere limites máximos de metais presentes em efluentes lançados nos meios fluviais. Desta forma, os parâmetros de caracterização utilizados no estudo da água residuária de mineração foram medidos após o tratamento de mesma com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e após a etapa de crescimento e coleta de biomassa de algas por FAD como o uso de Tanfloc SG/polímero aniônico e também $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ /polímero aniônico. A Tabela 14 mostra os parâmetros físico-químicos obtidos ao final de cada tratamento aplicado.

Tabela 14. Parâmetros físico-químicos analisados na água residuária de mineração e em cada etapa de tratamento aplicada. ICP-MS: Limite detecção = 0,01 mg/L. Cromatografia Iônica: Limite de detecção = 0,1 mg/L.

Parâmetro	Efluente bruto	Após neutralização com Ca(OH) ₂	Crescimento de algas e sep.		Limites Resolução CONAMA 430
			Flotação c/ Tanfloc SG/PA	Flotação c/ FeCl ₃ .6H ₂ O/PA	
pH	2,95	6,98	6,97	6,9	5 – 9
Conduct. (µS/cm)	784	568	254	280	
Análise via Espectrometria de massa por plasma acoplado (ICP-MS)					
K (mg/L)	0,4	1,27	65,29	43,8	-
Ca (mg/L)	1,53	116,7	27,34	53,61	-
Mg (mg/L)	0,38	1,19	3,27	4,17	-
Cu (mg/L)	0,05	0	0	0,01	1
Zn (mg/L)	0,64	0	0,02	0,05	5
Fe (mg/L)	32,33	0,53	0	0,35	15
Mn (mg/L)	0,05	0	0,04	0,03	1
Na (mg/L)	2,08	0,41	345,99	363,48	-
Al (mg/L)	6,72	0	0	0	-
Co (mg/L)	0,02	0	0	0	-
S (mg/L)	93,32	83,41	69,44	88,75	-
P (mg/L)	0	0,52	0,11	0,46	-
Análise via Cromatografia Iônica					
Sulfatos (mg/L)	490,6	302,5	343,5	277,9	-
Cloreto (mg/L)	2,03	1,69	87,6	31,8	-
Sódio (mg/L)	21,6	12,6	500,25	415,63	-
Nitrato (mg/L)	3,23	4,48	583,7	513,4	-
Fosfato (mg/L)	-	-	1,55	-	-

Observação: os valores onde não consta um limite específico são limitados pelo enquadramento hídrico do corpo receptor. Os valores citados na tabela são aqueles cuja CONAMA 430 impõe como limites globais. Limites locais podem ser diferentes.

Realizando o comparativo com os valores estipulados pela resolução CONAMA 430 para a emissão de efluentes em corpos hídricos, os principais parâmetros controlados para emissão ficaram de acordo com a normativa – pH, Fe, Zn, Mn e Al.

Houve um acréscimo na presença de diversos elementos nas amostras após o cultivo de microalgas. Este fato tem como explicação a presença dos mesmos no meio de cultivo das microalgas empregadas como inóculo. O meio Guillard Modificado é uma fonte micro e macro nutrientes, notadamente de cálcio, manganês, zinco, sódio, fósforo e nitrogênio. Para fins de aplicação como tratamento final, o processo de cultivo de inóculos demanda um dimensionamento mais detalhado e um ajuste fino da adição destes elementos.

5.8 Análise da biomassa de *Scenedesmus sp.*

A análise da biomassa foi realizada em relação aos teores de lipídios, proteínas e cinzas, sendo o restante da massa não detectada composta por uma diversa gama de carboidratos (LOURENÇO, 2006). Estes parâmetros foram analisados para seis condições distintas, a saber: Meio Guillard Modificado (filtrado, flotado com tanino + floculante e flotado com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e DAM (filtrado, flotado com tanino/F e flotado com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Os resultados estão listados na Tabela 15.

Tabela 15. Teores de lipídios, proteínas e cinzas encontrados nos concentrados de microalgas, em cada meio de cultivo utilizado no estudo.

Meio de Cultivo	Método de separação	Lipídios	Proteínas	Cinzas	Carboidratos
Meio Guillard Modificado	Filtragem	0,9	29,54	50,53	19,03
	Flotação (Tanfloc SG)	4,58	31,08	43,7	20,64
	Flotação ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	2,56	26,3	39,17	31,97
Água Residuária de Mineração (DAM-NP)	Filtragem	8,9	20	41,17	29,93
	Flotação (Tanfloc SG)	0,29	16	57,19	25,8
	Flotação ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	1,49	18,24	37,4	42,87

Para uma melhor visualização, os dados foram graficados e apresentados nas Figuras 63 e 64. A biomassa produzida em meio Guillard Modificado apresentou valores de cinzas de 39 a 50%, proteínas de 26 a 31%, carboidratos de 19 a 32% e lipídeos de 1 a 5%. Os valores foram bastante variáveis e não parece haver uma explicação em função da aplicação ou não de reagentes ou do tipo de reagente. Já na DAM-NP os valores de cinzas foram de 37 a 58%, proteínas de 16 a 20%, carboidratos de 25 a 43 e lipídeos de 0,3 a 9%. Novamente, os valores foram variados e não parece haver uma explicação em decorrência dos reagentes.

Figura 63. Composição básica da biomassa de microalgas coletada após cultivo em meio Guillard Modificado.

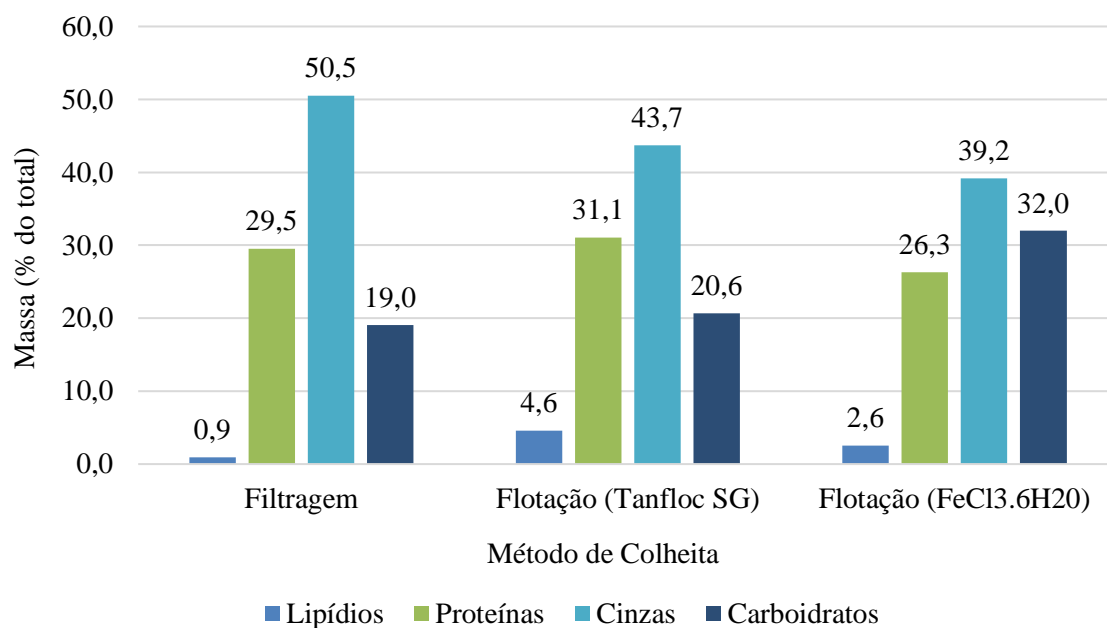
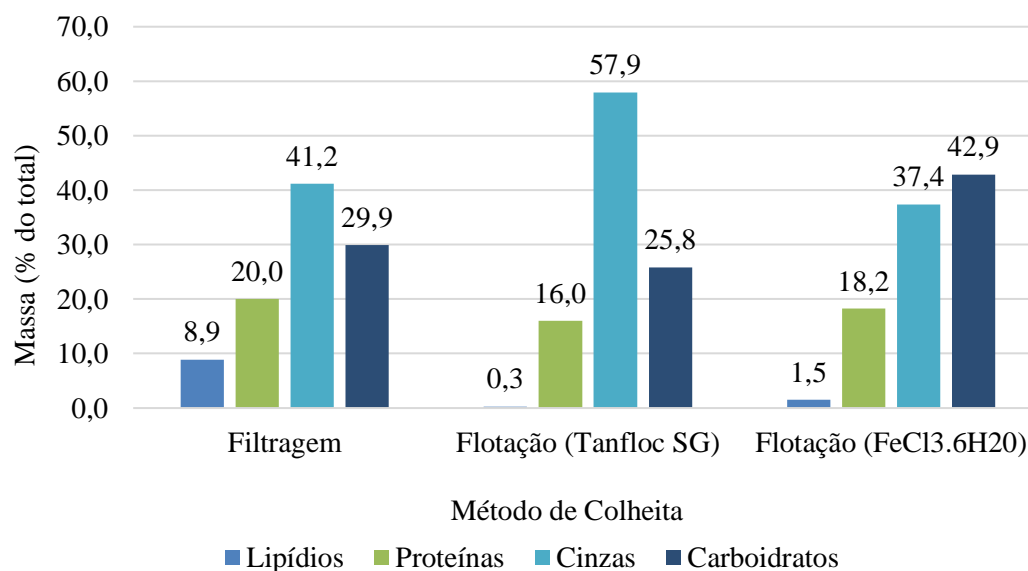


Figura 64. Análise básica da biomassa de microalgas obtida dos cultivos de *Scenedesmus Sp.* em meio de água residuária de mineração.



O alto teor de cinzas encontrado em todas as metodologias de cultivo e colheita de biomassa estudadas pode ter relação com a dosagem excessiva de meio Guillard Modificado, e a possível formação de compostos precipitados (sulfato de cálcio). A grande quantidade de sais inorgânicos presente neste reagente, se não consumida pelo metabolismo das microalgas, acaba tomando formas não solúveis. A concentrações podem ultrapassar a máxima solubilidade em

pH em 8, sendo removidas juntamente com as algas nos processos de filtração, coagulação e floculação nos experimentos realizados. Ao final, os precipitados apresentam-se na forma de cinzas.

Em ambos os meios de cultura estudados os valores de lipídeos ficaram abaixo da referenciada na literatura. A *Scenedesmus sp.* apresenta teores típicos de lipídios que variam entre 10 e 40%, de acordo com condições ambientais (KIM et al., 2011). E geral, microalgas fotossintetizantes tem capacidade de acúmulo de lipídios que podem atingir até mais de 50% (MANDAL & MALLICK, 2009). Trabalhos realizados para a avaliação do efeito do *stress* ambiental sobre o metabolismo de microalgas produtoras de lipídios e proteínas definiram dois comportamentos distintos para as populações de microalgas, em função da presença de nutrientes e poluentes, e podem explicar o resultado adverso ao esperado quanto ao teor lipídico das amostras.

Cada espécie de microalga tem seus teores típicos de lipídios, proteínas e carboidratos, porém, são indivíduos capazes de alterar suas funções metabólicas para obter vantagens competitivas no meio que habitam. O *stress* ambiental é um gatilho bem conhecido para o acúmulo de lipídios, onde um fator ecotoxicológico demanda um acúmulo energético pelas microalgas, visando garantir sua sobrevivência durante o período em que perde a toxicidade do ambiente (LOURENÇO, 2006). Uma vez que a microalga não disponha de um ambiente rico em recursos, propiciando uma reprodução com efetivo sucesso – com presença de alimento para uma maior população – elas dão preferência à rotas metabólicas sintetizantes de lipídios (MANDAL & MALLICK, 2009; XIN et al., 2010; XIN et al., 2011).

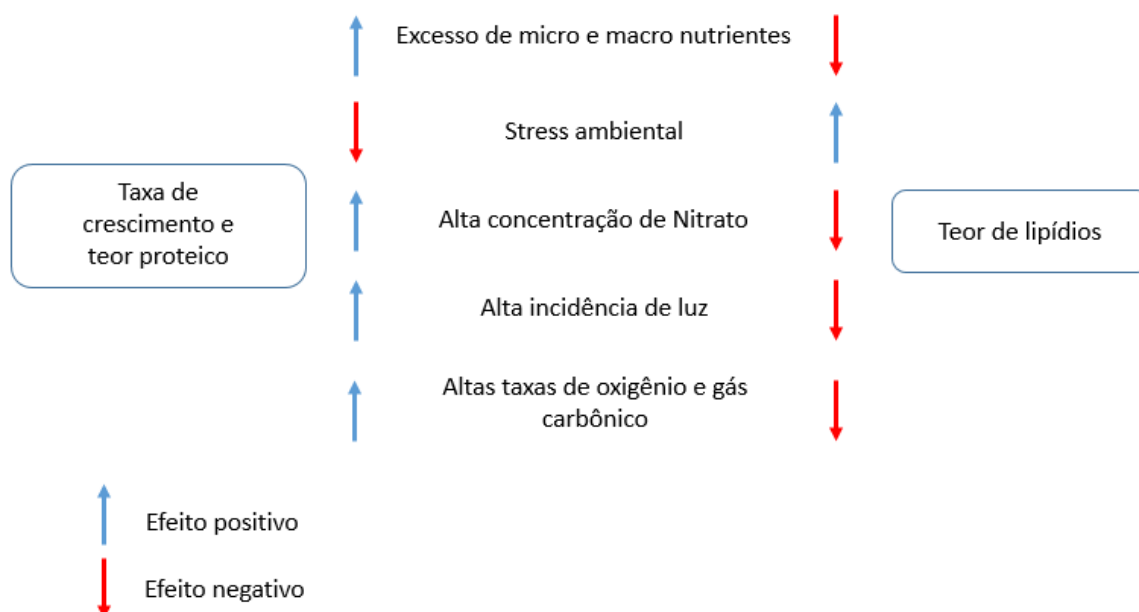
Por sua vez, o nitrogênio, importante elemento para o metabolismo das microalgas, contribui para a formação de proteínas. A redução na quantidade de nitrogênio no meio de cultura possibilita que lipídios e carboidratos sejam sintetizados preferencialmente (RIGANO et al., 1998). A concentração de nitrogênio também afeta outros compostos das microalgas. Estudo realizado por Shifrin & Chisholm (1981) demonstrou que o teor lipídico de diversas espécies de microalgas pode duplicar ou até triplicar após períodos de ausência de nitrogênio. Somado à isso, também deve-se citar o fenômeno que ocorre quando a fonte de nitrogênio apresenta-se na forma de nitrato, que ocasiona gastos celulares energéticos para reduzir esse íon a nitrito, e posteriormente, à amônia, que é então utilizada pela microalga no seu metabolismo (BERTOLDI, 2008).

O fósforo, por sua vez, é um elemento primordial para a estruturação da célula, fazendo parte dos ácidos nucléicos e das membranas (LOURENÇO, 2006). Sua ausência é um limitante crítico do crescimento populacional das microalgas, porém, sua abundância acaba por

induzir um estado metabólico de grande atividade, incentivando que os indivíduos deem prioridade à reprodução celular. Por agir desta forma, o fósforo é o principal elemento instigador do crescimento populacional e do aumento do teor de proteínas da massa seca coletada (BERTOLDI, 2008).

A Figura 65 tenta, visualmente, reunir as informações levantadas pelo autor quanto os incentivos metabólicos possíveis de alterar o regime de crescimento das microalgas. Neste trabalho, pela abundância de nutrientes disponíveis, no intuito de produção de biomassa nos estudos de flotação, não proporcionou as condições ideais para o acúmulo de lipídeos. Ao contrário, promoveu-se uma condição que instiga maiores taxas de crescimento e teor proteico.

Figura 65. Tendências metabólicas e suas origens sobre os cultivos de microalgas.



6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram concluir que:

- As microalgas da espécie *Scenedesmus sp* cresceram adequadamente em meio oriundo do tratamento da drenagem ácida de minas da mineração de carvão após o tratamento por precipitação/sedimentação com Ca(OH)_2 , atingindo valores de produção de biomassa da ordem de 0,6 g/L, similar ao obtido nas mesmas condições em Meio Guillard modificado.
- A precipitação natural das algas em função do pH, sem adição de reagentes, foi favorecida em pH 3,0 e pH 8,0. A desestabilização em pH 3,0 é explicada pelo ponto isoelétrico dos microrganismos suspensos, o que foi confirmado por medida do potencial zeta. A sedimentação em pH 8,0 provavelmente deve-se a mecanismos de co-precipitação com compostos de cálcio, sulfatos e fosfatos. Contudo, nestas condições, ainda há um número significativo de algas suspensas, sendo necessário o uso de agentes coagulantes.
- Os taninos derivados do cultivo de acácia são efetivos agentes coagulantes das células das microalgas. A dosagem ótima desses reagentes foi de 300 mg de Tanfloc SB em base úmida por litro da suspensão para uma suspensão contendo do 0,6 g/L de algas. Os resultados de eficiência de remoção das microalgas foram similares com um reagente tradicional, o cloreto férrico, cuja dosagem ideal empregada foi de 150 mg/L de cloreto férrico.
- Os polímeros flocculantes hidrossolúveis de carga aniônica possuem boa efetividade no processo de floculação de biomassa de microalgas. A dosagem aplicada foi de 2 mg/L, proporcionando flocos bem definidos e com boa resistência mecânica nas condições hidrodinâmicas de mistura aplicados.
- A Flotação por Ar Dissolvido (FAD) mostrou-se um processo efetivo na remoção de biomassa agregada com valores de remoção de algas superiores a 90%. O processo funciona bem com pressões de saturação acima de 3 atmosferas e taxas de reciclo da ordem 20 a 30%.
- A análise da composição da biomassa, em média apresentou aproximadamente 45% de cinzas, 25% de proteínas, 28% de carboidratos e 3% de lipídeos. Não houve diferenças maiores entre o tipo de meio de

cultivo, Guillard ou efluente tratado da mineração de carvão, ou devido a adição ou não de reagentes. A abundância de nutrientes estimulou o crescimento populacional e a produção de proteínas em detrimento do acúmulo de lipídios na biomassa.

- Aguas tratadas de mineração de carvão podem ser uma alternativa para a produção de biomassa de algas. Os benefícios poderão ser tanto na remoção de componentes metálicos residuais pelo processo de biossorção como no aproveitamento econômico da biomassa de algas, esse último com enfoque no reaproveitamento das proteínas geradas;
- O trabalho teve êxito no seu objetivo quanto à aplicação de taninos na coagulação e concentração de biomassa de algas proveniente do cultivo por flotação por ar dissolvido.

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E ESTUDOS FUTUROS

Sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliação do crescimento da alga *Scenedesmus sp* em outros efluentes ácidos, com diferentes perfis de minerais dissolvidos;
- Otimização da FAD em termos do consumo de reagentes;
- Aplicação de esgotos domésticos (sanitários - águas negras) como provedor de nutrientes;
- Realização de estudos em escala piloto;
- Estudos econômicos envolvendo os custos de processos e ganhos com o aproveitamento da biomassa;
- Avaliação energética de um sistema similar em escala piloto.

8. REFERÊNCIAS

- AMATO, T. et al. An integrated approach to dissolved air flotation. **Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research**, [s. l.], v. 43, n. 8, p. 19–26, 2001. Disponível em: <<http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/11394273>>
- ANDERSEN, R. **Algal Culturing Techniques**. 1. ed. [s.l.] : Elsevier, 2005. v. 41 Disponível em: <<https://www.elsevier.com/books/algal-culturing-techniques/andersen/978-0-12-088426-1>>
- APANDI, N. M. et al. Protein and Lipid Content of Microalgae *Scenedesmus* sp . Biomass Grown in Wet Market Wastewater. [s. l.], v. 06011, 2017.
- ARANTES, A. C. C. et al. Comparação De Meios De Cultivo Autotróficos, Mixotróficos E Heterotróficos Para Produção De Biomassa De Microalgas Com Foco Em Biocombustíveis E Co-Produtos. In: 5º CONGRESSO BRASILEIRO DE BIOENERGIA 2010, **Anais...** [s.l: s.n.]
- ARAÚJO, A. L. A. dos S. C. De. Cultivo da microalga *Scenedesmus* sp. em presença de nonilfenol etoxilado. [s. l.], p. 45, 2015.
- AZEREDO, V. B. S. **Produção de biodiesel a partir do cultivo de microalgas: Estimativa de custos e perspectiva de custos para o Brasil**. 2012. UFRJ, [s. l.], 2012.
- AZEVEDO, A. C. De. **Estudos De Geração E Caracterização Físico-Química De Nanobolhas Produzidas Por Despressurização E Aplicações Em Sistemas De Flotação**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2017. Disponível em: <https://sabi.ufrgs.br/F/ECVCUBYFEY64VBK656J22PREYQEPB9QGXT91VNJ271L14QSNXN8-23710?func=full-set-set&set_number=004773&set_entry=000010&format=999>
- BAERDEMAEKER, T. De et al. Benchmark study on algae harvesting with backwashable submerged flat panel membranes. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 129, n. 129, p. 582–591, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.10.153>>
- BARROS, C. A. et al. Tratamento Anaeróbio de Drenagem Ácida de Minas (DAM) em Reator UASB para Remoção de Sulfato. In: XX CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA 2014, **Anais...** [s.l: s.n.]
- BERTOLDI, F. C. REVIEW : MICROALGAE BIOTECHNOLOGY. **Boletim Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos**, [s. l.], n. June, p. 12, 2008.

BOURGEOIS, J. C.; WALSH, M. E.; GAGNON, G. A. Treatment of drinking water residuals: Comparing sedimentation and dissolved air flotation performance with optimal cation ratios. **Water Research**, [s. l.], v. 38, n. 5, p. 1173–1182, 2004.

CADORIN, L. M. Desenvolvimento de técnicas de remoção de íons sulfato de efluentes ácidos de minas por precipitação química e flotação por ar dissolvido. [s. l.], 2008. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/13850>>

CARISSIMI, E. Desenvolvimento Do Reator Gerador De Flocos (Rgf): Aspectos Teóricos E Aplicações No Tratamento E Reúso De Águas E Efluentes. [s. l.], p. 180, 2007.

CARVALHO, A. A. B. **Recuperação e purificação de biomassa das microalgas de *Chlorella sp.* e *Dunaliella tertiolecta* utilizando microfiltração tangencial**. 2014. [s. l.], 2014. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufrgs.br/da.php?nrb=000942123&loc=2014&l=08aa5fd14adcf123>>.

CHANG, I. S.; SHIN, P. K.; KIM, B. H. Biological treatment of acid mine drainage under sulphate-reducing conditions with solid waste materials as substrate. **Water Research**, [s. l.], v. 34, n. 4, p. 1269–1277, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499002687>>

CHEN, C. Y. et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 71–81, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.159>>

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, [s. l.], v. 26, n. 3, p. 126–131, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biotechadv.2007.02.001>>

CHOI, S. P.; NGUYEN, M. T.; SIM, S. J. Bioresource Technology Enzymatic pretreatment of *Chlamydomonas reinhardtii* biomass for ethanol production. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 14, p. 5330–5336, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.026>>

DA FONTOURA, J. T. **Crescimento de microalgas em efluente de curtume : remoção de nutrientes , viabilidade de produção de biocombustíveis e utilização da biomassa residual** Crescimento de microalgas em efluente de curtume : remoção de nutrientes , viabilidade de produção de b. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2017.

DA SILVEIRA, A. N.; SILVA, R.; RUBIO, J. Treatment of Acid Mine Drainage (AMD) in South Brazil. Comparative active processes and water reuse. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 93, n. 2, p. 103–109, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.minpro.2009.06.005>>

DEGLON; EGYA-MENSAH. Review of Hydrodynamics and Gas Dispersion In Flotation Cells ons South African Platinum Concentrators. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 13, n. 3, p. 235–244, 2000.

DOBBY, G. S.; YIANATOST, J. B.; FINCH, J. A. Estimation of bubble diameter in flotation columns from drift flux analysis. [s. l.], v. 27, n. 2, p. 85–90, 1988.

DUAN, J.; GREGORY, J. Coagulation by hydrolysing metal salts. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s. l.], v. 102, p. 475–502, 2003.

DUONG, V. T. et al. High protein - and high lipid -producing microalgae from northern Australia as potential feedstock for animal feed and biodiesel. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, [s. l.], n. May, 2015.

EDZWALD, J. K. Algae, bubbles, coagulants, and dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 27, n. 10, p. 67–81, 1993.

EDZWALD, J. K. Principles and applications of dissolved air flotation. **Water Science and Technology**, [s. l.], v. 31, n. 3–4, p. 1–23, 1995. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0273122395002007>>

EDZWALD, J. K.; HAARHOFF, J. **Dissolved air flotation for water clarification**. [s.l.] : American Water Works Association, 2012.

ENGLERT, A. H. Flotação por Ar Dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula. [s. l.], 2008.

ETCHEPARE, R. et al. Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 112, 2017.

FÉRIS, L. A. et al. Optimizing dissolved air flotation design system. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 549–555, 2000.

FIRPO, B. A. V. **Tratmento Secundário de Drenagem Ácida de Mina em Banhados Construídos E Lagoa De Polimento**. 2007. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2007.

FRANCO, A. L. C. et al. Biodiesel De Microalgas: Avanços E Desafios. **Quimica Nova**, [s.

l.], v. 36, n. 3, p. 437–448, 2013.

FREITAS, A. P. P. **Algas perifíticas como indicadoras de qualidade em ambientes impactados pela drenagem ácida de minas na região carbonífera de Santa Catarina. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul.** 2010. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/35630?show=full>>. Acesso em: 6 dez. 2017.

FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G. J.; YOON, R.-H. **Froth Flotation: A Century of Innovation.** [s.l: s.n.].

GAZEA, B.; ADAM, K.; KONTOPOULOS, A. A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 9, n. 1, p. 23–42, 1996.

GEK, C.; KEE, M.; TEONG, K. Pilot-scale semi-continuous cultivation of microalgae *Chlorella vulgaris* in bubble column photobioreactor (BC-PBR): Hydrodynamics and gas – liquid mass transfer study. **Algal Research**, [s. l.], v. 15, p. 65–76, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.algal.2016.02.001>>

GERARDO, M. L. et al. Harvesting of microalgae within a biorefinery approach: A review of the developments and case studies from pilot-plants. **Algal Research**, [s. l.], v. 11, p. 248–262, 2015.

GHORBANI, A. et al. The Biodiesel of Microalgae as a Solution for Diesel. **Energies**, [s. l.], n. April 2018, p. 1–17, 2018.

GOMES, L. C. et al. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**, [s. l.], v. 58, p. 448–452, 2012.

GOMEZ, C. O.; FINCH, J. A. Gas dispersion measurements in flotation cells. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 84, n. 1–4, p. 51–58, 2007.

GORAIN, B. K.; FRANZIDIS, J. P.; MANLAPIG, E. V. Studies on impeller type, impeller speed and air flow rate in an industrial scale flotation cell. Part 4: Effect of bubble surface area flux on flotation performance. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 10, n. 4, p. 367–379, 1997.

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**, [s. l.], v. 327, n. 1–3, p. 9–16, 2008.

GRIS, L. R. S. Recuperação de *Scenedesmus* sp. por floculação e flotação por ar dissolvido. [s. l.], p. 46, 2014. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/109693>>

GUASTALDI, A. C.; APARECIDA, A. H. Fosfatos de Cálcio de Interesse Biológico: Importância como biomateriais, propriedades e métodos de obtenção de recobrimentos. **Química Nova**, [s. l.], v. 33, n. 6, p. 1352–1358, 2010.

GUILLARD, R. R. L. **Culture of Phytoplankton for Feeding Marine Invertebrates**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-4615-8714-9_3>

GUPTA, S. K. et al. Wastewater to biofuels: Comprehensive evaluation of various flocculants on biochemical composition and yield of microalgae. **Ecological Engineering**, [s. l.], v. 117, n. April, p. 62–68, 2018.

HAKALIN, N. L. S. Otimização das condições de cultivo da Microalga *Scenedesmus* sp. para a produção de biodiesel. [s. l.], p. 170, 2014.

HENDERSON, R. K.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. Surfactants as bubble surface modifiers in the flotation of algae: Dissolved air flotation that utilizes a chemically modified bubble surface. **Environmental Science and Technology**, [s. l.], v. 42, n. 13, p. 4883–4888, 2008.

HORN, M. B. **Remoção de metais da drenagem ácida de minas por precipitação química e por troca iônica com zeólita NaP1**. 2015. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2015.

HULST, C. Van Der. Microalgae cultivation systems. [s. l.], n. November, p. 16–19, 2012.

IDE, W. R. et al. Uso da Flotação por Ar Dissolvido (FAD) para colheita de microalgas presentes em lagoas de polimento. Use of... **AIDIS**, [s. l.], n. April, p. 4, 2016.

JIANG, Y.; YOSHIDA, T.; QUIGG, A. Plant Physiology and Biochemistry Photosynthetic performance , lipid production and biomass composition in response to nitrogen limitation in marine microalgae. **Plant Physiology et Biochemistry**, [s. l.], v. 54, p. 70–77, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.plaphy.2012.02.012>>

JOHN, R. P. et al. Micro and macroalgal biomass: A renewable source for bioethanol. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 1, p. 186–193, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.139>>

KALIN, M.; FYSON, A.; WHEELER, W. N. **The chemistry of conventional and alternative treatment systems for the neutralization of acid mine drainage**, 2006.

KIM, D. G. et al. Harvest of *Scenedesmus* sp. with bioflocculant and reuse of culture medium for subsequent high-density cultures. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 3, p. 3163–

3168, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.108>>

KIRAN, B.; KUMAR, R.; DESHMUKH, D. Perspectives of microalgal biofuels as a renewable source of energy. **Energy Conversion and Management**, [s. l.], v. 88, p. 1228–1244, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.06.022>>

KITCHENER, J. A. Principles of Action of Polymeric Flocculants *. In: POLYMERS IN WATER AND WASTE TREATMENT 1972, London. **Anais...** London

KWON, H. et al. Harvesting of microalgae using flocculation combined with dissolved air flotation. **Biotechnology and Bioprocess Engineering**, [s. l.], v. 19, n. 1, p. 143–149, 2014.

LEE, A. K.; LEWIS, D. M.; ASHMAN, P. J. Microbial flocculation , a potentially low-cost harvesting technique for marine microalgae for the production of biodiesel. **Journal of Applied Phycology**, [s. l.], v. 21, n. 5, p. 559–567, 2009. Disponível em: <<https://link.springer.com/article/10.1007/s10811-008-9391-8>>

LEITE, G. B.; ABDELAZIZ, A. E. M.; HALLENBECK, P. C. Algal biofuels: Challenges and opportunities. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 145, p. 134–141, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2013.02.007>>

LINS, F. A. F. .; ADAMIAN, R. **Minerais coloidais, teoria DLVO estendida e forças estruturais**. [s.l: s.n.].

LOPES, D. C. et al. Cultivo de microalgas para produção de biodiesel: potencial a ser explorado. **Igarss 2014**, [s. l.], v. 4, n. 1, p. 1–5, 2014.

LOPES, F. A. **Produção Hidrometalúrgica de Óxidos Magnéticos a partir de concentrado de pirita proveniente de rejeitos da mineração de carvão**. 2017. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2017.

LOUREÇO, S. de O. **Cultivo de microalgas marinhas : princípios e aplicações**. 2º ed. São Carlos: RIMA, 2006.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production : a review 1. [s. l.], v. 70, p. 1–15, 1999.

MAGRO, F. G. **Cultivo da Microalga Spirulina platensis em Raceways para obtenção de matéria-prima para produção de bioetanol**. 2016. Universidade de Passo Fundo, [s. l.], 2016.

MANDAL, S.; MALLICK, N. Microalga Scenedesmus obliquus as a potential source for biodiesel production. [s. l.], p. 281–291, 2009.

MANGRICH, A. S. et al. Artigo Química Verde no Tratamento de Águas : Uso de Coagulante Derivado de Tanino de Acacia mearnsii Green Chemistry in Water Treatment : Use of

Coagulant Derived from *Acacia mearnsii* Tannin Extracts Resumo Química Verde no Tratamento de Águas : Uso de C. [s. l.], v. 6, n. 1, p. 2–15, 2014.

MENEZES, M.; DIAS, I. C. A. **Biodiversidade de algas de ambientes continentais do Estado do Rio de Janeiro**. 2ª ed. Rio de Janeiro: UFRJ, 2001.

METCALF; EDDY. **Wastewater Engineering - Treatment and Reuse**. 4º ed. Denver: McGraw - Hill Companies, 2003.

MILLEDGE, J. J.; HEAVEN, S. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [s. l.], v. 12, n. 2, p. 165–178, 2013.

MOLINA GRIMA, E. et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites: Process options and economics. **Biotechnology Advances**, [s. l.], v. 20, n. 7–8, p. 491–515, 2003.

MORALES, M. et al. Environmental and economic assessment of lactic acid production from glycerol using cascade bio- and chemocatalysis. **Energy Environ. Sci.**, [s. l.], v. 8, n. 2, p. 558–567, 2015. Disponível em: <<http://xlink.rsc.org/?DOI=C4EE03352C>>

NDIKUBWIMANA, T. et al. Flotation: A promising microalgae harvesting and dewatering technology for biofuels production. **Biotechnology Journal**, [s. l.], v. 11, n. 3, p. 315–326, 2016.

NURCHOLIS, M.; WIJAYA, M.; RATMINAH, W. D. Application of biostimulant and CaO to remediate acid mine drainage on the coal mining land in Lampung Sumatra Island. **Journal of Degraded And Mining Lands Management**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 1347–1354, 2018.

OLIVEIRA, A. L. De. **Floto-filtração como pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio tratando esgoto sanitário**. 2007. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2007.

OLIVEIRA, G. A. et al. Comparison between coagulation-flocculation and ozone-flotation for *Scenedesmus* microalgal biomolecule recovery and nutrient removal from wastewater in a high-rate algal pond. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 259, n. January, p. 334–342, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.03.072>>

PAHL, S. L. et al. Harvesting, Thickening and Dewatering Microalgae Biomass. In: **Algae for Biofuels and Energy**. [s.l: s.n.]. p. 165–185.

PAVANELLI, G. **Eficiência de diferentes tipos de coagulantes na coagulação, floculação e sedimentação de água com cor e turbidez elevada**. 2001. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2001.

PELEGRINO, E. C. F. **Emprego de Coagulante À Base de Tanino em Sistema de Pós-Tratamento de Efluente de Reator UASB por Flotação**. 2011. Universidade de São Paulo, [s. l.], 2011.

PEREZ-GARCIA, O. et al. Heterotrophic cultures of microalgae : Metabolism and potential products. **Water Research**, [s. l.], v. 45, n. 1, p. 11–36, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2010.08.037>>

PINTO, L. F. R. **Estudo do crescimento da microalga Desmodesmus sp. visando a produção de biodiesel**. 2014. [s. l.], 2014.

POZO-ANTONIO, S. et al. Techniques to correct and prevent acid mine drainage : A review. **Dyna**, [s. l.], v. 81, n. 186, p. 73–80, 2014.

RAMIREZ, N. N. V. **Estudo Do Crescimento Da Microalga Scenedesmus Sp. em Vinhaça**. 2013. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 2013.

RIGANO, V. di martino et al. The Physiological Sgnificance of Light and Dark NH₄⁺ Metabolism in Chlorella sorokiniana. **Phytochemistry**, [s. l.], v. 47, n. 2, p. 177–181, 1998.

RODRIGUES, R. T. **Tratamento de águas oleosas de plataformas marítimas por flotação por gás dissolvido**. 1999. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, [s. l.], 1999. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10183/119053>>

RODRIGUES, R. T. Desenvolvimento da Técnica LTM- BSizer para a Caracterização de Bolhas e Avaliação de Parâmetros no Processo de Flotação. [s. l.], p. 1–114, 2004.

RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. New basis for measuring the size distribution of bubbles. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 16, n. 8, p. 757–765, 2003.

RODRIGUES, R. T.; RUBIO, J. DAF-dissolved air flotation: Potential applications in the mining and mineral processing industry. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 82, n. 1, p. 1–13, 2007.

ROMANO NETO, R. et al. Monitoramento de Indicadores Ambientais na Bacia Carbonífera de Santa Catarina. In: V CONGRESSO BRASILEIRO DE CARVÃO MINERAL 2016, Criciúma/SC - Brasil. **Anais...** Criciúma/SC - Brasil Disponível em: <http://www.siecesc.com.br/meio_ambiente/arquivos-GTA>

ROSSI, R. A. De. **Seleção de microalgas dos gêneros Desmodesmus e Scenedesmus produtoras de lipídeos: otimização do cultivo e aplicação do efluente doméstico de reator UASB como substrato alternativo à produção de biodiesel**. 2013. USP, [s. l.], 2013.

SAHOO, S.; JOSEPH, T.; HALLIGUDI, S. B. Mannich reaction in Brönsted acidic ionic liquid: A facile synthesis of β -amino carbonyl compounds. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s. l.], v. 244, n. 1–2, p. 179–182, 2006.

SALLA, A. C. V. **Cultivo da microalga *Spirulina platensis* em meio Zarrouk diluído e adicionado de resíduo da indústria láctea**. 2016. [s. l.], 2016.

SATHE, S. Culturing and harvesting marine microalgae for the large-scale production of biodiesel. **the University of Adelaide**, [s. l.], n. 1167160, p. 1–97, 2010. Disponível em: <<http://ebooks.adelaide.edu.au/dspace/handle/2440/73008>>

SCHERER, M. D. et al. Environmental study of producing microalgal biomass and bioremediation of cattle manure effluents by microalgae cultivation. **Clean Technologies and Environmental Policy**, [s. l.], v. 19, n. 6, p. 1745–1759, 2017.

SCHNEIDER, I. A. H. **Tratamento Primário de um Efluente Contendo Proteínas de Soja por Flotação por Ar Dissolvido e Sedimentação**. 1991. [s. l.], 1991.

SHIFRIN, N. S.; CHISHOLM, S. W. Phytoplankton Lipids: Interspecific Differences and Effects of Nitrate, Silicate and Light-Dark Cycles. **Journal of Phycology**, [s. l.], v. 17, n. 4, p. 374–384, 1981. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1529-8817.1981.tb00865.x>>

SHOW, K.; LEE, D.; MUJUMDAR, A. S. Advances and Challenges on Algae Harvesting and Drying. **LDRT**, [s. l.], v. 33, n. 4, p. 386–394, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/07373937.2014.948554>>

SILVA, R. D. R. Da. **Tratamento De Drenagens Ácidas De Minas De Carvão Pelo Processo Nfsl – Neutralização, Floculação E Sedimentação Lamelar**. [s. l.], 2009.

SILVA, G. de S. **Extração do Óleo de Microalgas para Produção de Biodiesel**. 2013. Universidade Federal do Paraná, [s. l.], 2013. Disponível em: <<https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/33351%0Ahttps://acervodigital.ufpr.br/bitstream/handle/1884/33351/R-D-GISELLE-DE-SOUZA-SILVA.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>

SIM, T. S.; GOH, A.; BECKER, E. W. Comparison of centrifugation, dissolved air flotation and drum filtration techniques for harvesting sewage-grown algae. **Biomass**, [s. l.], v. 16, n. 1, p. 51–62, 1988.

SINGH, G.; PATIDAR, S. K. Microalgae harvesting techniques: A review. **Journal of Environmental Management**, [s. l.], v. 217, p. 499–508, 2018. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.04.010>>

SKOUSEN, J. et al. Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage. [s. l.], 1998.

SKOUSEN, J.; ZIEMKIEWICZ, P. F.; MCDONALD, L. M. Acid mine drainage formation, control and treatment: Approaches and strategies. **The Extractive and Society**, [s. l.], n. August, 2018.

SMITH, R. W. Flotation of Algae, Bacteria and Other Microorganisms. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, [s. l.], v. 4, n. 3–4, p. 277–299, 1989. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/08827508908952640>>

SOARES, P. S. M.; SANTOS, M. D. C. Dos; POSSA, M. V. **Carvão Brasileiro : tecnologia e meio ambiente**. [s.l: s.n.]. v. 1

SOMASUNDARAN, P.; YU, X.; KRISHNAKUMAR, S. Role of conformation and orientation of surfactants and polymers in controlling flocculation and dispersion of aqueous and non-aqueous suspensions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [s. l.], v. 133, n. 1–2, p. 125–133, 1998.

SPIEGEL, M. R.; STEPHENS, L. J. **Estatística**. 4^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

STEIN, J. R. **Handbook of Psychological Methods**. 01-1980. ed. [s.l.] : Cambridge University, 1979.

TRAINOR, F. R. et al. Morphology and Nutrition of the Colonial Green Alga *Scenedesmus* : 80 Years Later Published by : Springer on behalf of New York Botanical Garden Press Stable URL : <http://www.jstor.org/stable/4353892> Accessed : 29-02-2016 18 : 56 UTC Your use of the JSTOR. [s. l.], v. 42, n. 1, p. 5–25, 2016.

TRUMM, D.; BALL, J. Use of sulfate-reducing mussel shell reactors in New Zealand for treatment of acid mine drainage. [s. l.], 2010.

VENDRUSCOLO, L. P. **Cultivo de Microalgas com Efluente de Maltaria para Obtenção de Biocombustíveis**. 2016. Universidade de Passo Fundo, [s. l.], 2016.

WANG, L. K. et al. **Flotation Technology**. [s.l: s.n.]. v. 12 Disponível em: <<http://link.springer.com/10.1007/978-1-60327-133-2>>

WIBAWA, D. et al. Microalgae Oil Production : A Downstream Approach to Energy Requirements for the Minamisoma Pilot Plant. **Energies**, [s. l.], v. 11, n. 3, 2018. Disponível em: <<https://www.mdpi.com/1996-1073/11/3/521/htm>>

WILEY, P. E.; BRENNEMAN, K. J.; JACOBSON, A. E. Improved Algal Harvesting Using Suspended Air Flotation. **Water Environment Research**, [s. l.], v. 81, n. 7, p. 702–708, 2009. Disponível em: <Chlorella, Scenedesmus, air solid ratio>

XIA, L. et al. Effective harvesting of microalgae by coagulation–flotation. **Royal Society Open Science**, [s. l.], v. 4, n. 11, 2017.

XIN, L. et al. Effects of different nitrogen and phosphorus concentrations on the growth, nutrient uptake, and lipid accumulation of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 101, n. 14, p. 5494–5500, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.016>>

XIN, L.; HONG-YING, H.; YU-PING, Z. Growth and lipid accumulation properties of a freshwater microalga *Scenedesmus* sp. under different cultivation temperature. **Bioresource Technology**, [s. l.], v. 102, n. 3, p. 3098–3102, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.10.055>>

YIANATOS, J. et al. Hydrodynamic and metallurgical characterization of industrial flotation banks for control purposes. **Minerals Engineering**, [s. l.], v. 14, n. 9, p. 1033–1046, 2001.

YUCEL, D. S.; ILERI, B. Evaluation of Ultrasound-assisted Modified Fly Ash for Treatment of Acid Mine Drainage. In: **Coal Fly Ash Beneficiation**. [s.l: s.n.]. p. 26.

ZIEMKIEWICZ, P. F. et al. Acid Mine Drainage Treatment with Armored Limestone in Open Limestone Channels. **Journal of Environment Quality**, [s. l.], v. 26, n. 4, p. 1017, 1997. Disponível em: <<https://dl.sciencesocieties.org/publications/jeq/abstracts/26/4/JEQ0260041017?search-result=1>>