UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE HIDRÁULICA E SANEAMENTO

GABRIEL DIBBERN SACCHI

Flotação por ar dissolvido aplicado à separação de microalgas cultivadas em fotobiorreator, alimentado com vinhaça pré-tratada físico-quimicamente, com vistas à exploração de seu potencial bioenergético

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2015

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

GABRIEL DIBBERN SACCHI

Flotação por ar dissolvido aplicado à separação de microalgas cultivadas em fotobiorreator, alimentado com vinhaça pré-tratada físico-quimicamente, com vistas à exploração de seu potencial bioenergético

Tese apresentada à Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento.

Orientador: Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali

Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Mirna Helena Regali Seleglim

AUTORIZO A REPRODUÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

D119f Dibbern Sacchi, Gabriel
Flotação por ar dissolvido aplicado à separação de microalgas cultivadas em fotobiorreator, alimentado com vinhaça pré-tratada fisico-quimicamente, com vistas à exploração de seu potencial bioenergético / Gabriel Dibbern Sacchi; orientador Marco Antonio Penalva Reali; coorientadora Mirna Helena Regali Seleglim. São Carlos, 2015.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2015.

1. FAD. 2. microfiltração tangencial. 3. vinhaça. 4. indústria sucroalcooleira. 5. fotobiorreator. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **GABRIEL DIBBERN SACCHI**.

Título da tese: "Flotação por ar dissolvido aplicado à separação de microalgas cultivadas em fotobiorreator, alimentado com vinhaça pré-tratada físico-quimicamente, com vistas à exploração de seu potencial bioenergético".

Data da defesa: 23/11/2015

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Dr. **Marco Antonio Penalva Reali (Orientador)**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

Aprovado

Prof. Dr. **Luiz Antonio Daniel**
(Escola de Engenharia de São Carlos/EESC)

APROVADO

Prof. Dr. **Luiz Olinto Monteggia**
(Universidade Federal do Rio Grande do Sul/UFRGS)

Aprovado

Profa. Dra. **Maria Lúcia Calijuri**
(Universidade Federal de Viçosa/UFV)

aprovado

Prof. Dr. **Edson Aparecido Abdul Nour**
(Universidade Estadual de Campinas/UNICAMP)

APROVADO

Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento:

Profa. Associada **Maria Bernadete A. Varesche Silva**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Paulo César Lima Segantine**

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

Dedico este trabalho aos meus pais Marli (*in-memoriam*) e Carlos, pelo apoio e suporte para a realização deste trabalho, ao meu irmão Henrique e aos meus avôs Leonor e Osmar por sempre estarem comigo nos momentos mais difíceis da minha vida

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

AGRADECIMENTOS

Do início até finalmente chegar à conclusão deste trabalho, foram muitos os obstáculos encontrados, os quais só foram transpostos com a ajuda de diversas pessoas, das quais muitas acabaram se tornando grandes amigos.

Primeiramente, agradeço ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali, que desde a graduação me deu todo o suporte e orientação para chegar até este momento, com palavras de incentivo e alguns puxões de orelha sempre com seu toque de sutileza.

A minha co-orientadora, Profa. Dra. Mirna Helena Regali Seleglim, pela orientação em especial na parte de biologia, nos ajudando sempre a enxergar uma luz no fim do túnel, quando tudo parecia estar morto.

A FAPESP, pela bolsa de doutorado direto (Processo FAPESP nº 2011/07264-8), pelo auxílio regular que permitiu o desenvolvimento da pesquisa (Processo FAPESP nº 2011/23891-2) e pelo projeto temático que viabilizou a montagem do fotobiorreator de escoamento contínuo (Processo FAPESP nº 2009/52840-7).

Ao CNPq que através do projeto proposto pelo Centro de Processos Biológicos e Industriais para Biocombustíveis (Processo CNPq 490022/2009-0) viabilizou a montagem elétrica dos reatores.

A Capes/ Proex através do Prof. Tit. Edson Cezar Wendland e Prof^a. Dr^a. Maria Bernadete Amâncio Varesche, ex-coordenador e coordenadora, do programa de pós-graduação, pela concessão dos primeiros 2 meses de bolsa e das verbas que auxiliaram na compra de material de consumo fundamental para a realização do projeto.

A Profa. Dra. Márcia Helena Rissato Zamariolli Damianovic pelas importantes contribuições realizadas no exame de qualificação.

Aos professores que compuseram a banca, Luiz Antonio Daniel, Luiz Olinto Monteggia, Edson Aparecido Abdul Nour e Maria Lucia Calijuri, pelas valiosas contribuições dadas para este trabalho durante a defesa.

A super parceira Andressa Bichara, pela companhia durante os intermináveis ensaios, inúmeras lavagens e esterilizações e por todo o conhecimento compartilhado durante a execução da pesquisa.

Aos técnicos do LATAR, Dr^a. Maria Teresa Hoffmann e Me. Antonio Wagner Lamon pelo auxílio nas inúmeras análises e pelas dicas para as montagens.

Ao pequeno, mas muito grande Alcino de Paula, pela disponibilidade e ânimo para me ajudar nas mais diversas maluquices, independente do dia e horário, e até mesmo por salvar os experimentos de inúmeras catástrofes.

Aos técnicos do Biotace (Dr^a. Andriana Poli Miwa) e do Laboratório de Saneamento (Júlio Trofino e sua equipe) pelas análises de nitrogênio, COT e metais, sem as quais não seria possível a discussão dos dados coletados, em especial na fase final do trabalho.

A toda a equipe do SHS, Rose e seus estagiários pela presteza e alegria contagiante; a Márcia, Cecília e Valderez pelos esclarecimentos e auxílio nas diversas chamadas de manutenção; a Priscila e Sá, por auxiliarem com toda a burocracia da pós-graduação, e não nos deixando perder prazos; a Fernanda e Flávia pelas consultorias e por não ficarem bravas quando levava inúmeras notas para pagamento; e ao André pelos socorros computacionais.

As Usinas da Serra (Grupo Raízen) e São Martinho (Grupo São Martinho) pelas amostras de vinhaça utilizadas nesta pesquisa.

As empresas, Basf, Kemira, Lab Analítica, Produquímica e Acquaquímica, pelas amostras de polímeros e coagulantes testados durante a pesquisa.

Ao doutorando, pós-doc e agora Prof. Dr. Davi Gasparini pelo apoio e convivência nestes longos anos em São Carlos sem, é claro, esquecer o Simão, que esteve nos primeiros anos.

Aos amigos e colegas de laboratório, que sempre ajudarem com ideias, lanches na padaria, companhia até altas horas, e por me aguentarem: Aline de Sá, Aline Escher, Ana Escorza, Andressa Bichara, Araceli Fazzio, Davi Lóio, Eloá Pelegrino, Gabriela Laila, Gabriele Migliato, Hiago Shciano, Irene Souza, Karen Meca, Lucas Marcon, Natália Fischer, Natália Pelinson, Paulo Maciel, Priscila Ribeiro, Raphael Medeiros, Rodrigo Vieira, Solange Mucha, Stephanie Iris, Thalita Salgado e aqueles que estão chegando ou que passaram de forma rápida, meu muito obrigado.

Aos vizinhos do Biotace: Raquel, Sara, Laís, Simone e em especial ao Paulo pelas trocas de conhecimento e importantes dicas sobre microalgas e procedimentos.

Aos amigos de São Carlos Eduardo Deloso, Rachel Biancalana, Juliana Resende, Anne Malvestio, Daniele Bressiane e todos aqueles que por algum momento estiveram presente.

Ao pessoal dos cavalos, ABHIR, que por muitas vezes serviram como válvula de escape.

E por último, mas não menos importante, a minha família, em especial para minha mãe, que foi uma das maiores incentivadoras de todo o processo, mas que infelizmente não está presente para ver o final, ao meu pai e avós por me darem o alicerce para não desistir no caminho e ao meu irmão por estar presente, o meu MUITO OBRIGADO.

Toda decisão acertada é proveniente de experiência. E toda experiência é proveniente de uma decisão não acertada.

Albert Einstein

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

RESUMO

SACCHI, G. D. **Flotação por ar dissolvido aplicado à separação de microalgas cultivadas em fotobiorreator, alimentado com vinhaça pré-tratada físico-quimicamente, com vistas à exploração de seu potencial bioenergético.** 2015. 305p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Apesar de ser considerado um combustível sustentável, o etanol, produzido a partir da cana de açúcar, deixa um passivo de grandes proporções durante seu processo produtivo, a vinhaça, que vem sendo depositada nas próprias lavouras de cana de açúcar. É gerada na proporção de 12 litros para cada litro de etanol produzido em média, sendo rica em diversos nutrientes, os quais podem ser aproveitados para diversos fins como, por exemplo, meio de cultivo para microalgas. A presente pesquisa avaliou em uma primeira etapa a clarificação da vinhaça por um processo de coagulação com auxílio de um polímero catiônico, seguida de uma etapa de microfiltração tangencial em filtro de fibras ocas, o que permitiu uma redução superior a 77% para a cor aparente, de 99% para a turbidez e de 20% para a DQO, facilitando a utilização deste efluente para o cultivo de microalgas. Numa segunda etapa, foi avaliado o cultivo da microalga *Chlorella vulgaris*, em escala de bancada e operação em batelada, em meio preparado a partir da diluição da vinhaça em água de poço profundo, obtendo um aumento na biomassa produzida, determinado em termos de clorofila-*a*, em concentrações de vinhaça inferiores a 7,5% utilizando inóculo da ordem de 10^6 indivíduos. Tais dados permitiram a realização de ensaios de cultivo em escala contínua, com fotobiorreatores em escala piloto, gerando assim a biomassa utilizada nas próximas fases do estudo, que avaliaram a separação da biomassa gerada pelo processo de flotação por ar dissolvido. Os ensaios inicialmente realizados em escala de bancada e operados em batelada permitiram identificar as condições ótimas de operação, as quais foram então avaliadas em um flotador operando em fluxo contínuo. Tal flotador permitiu a obtenção de um lodo com teor de sólidos superior a 2%, o qual foi submetido à um processo final de desaguamento por centrifugação. Os ensaios de desaguamento, permitiram verificar que a utilização do mesmo polímero utilizado na etapa de clarificação permite a obtenção de um lodo mais estável, quando comparado com a não utilização de produto químico, na dosagem de polímero catiônico de 6 g.kg^{-1} . A conclusão deste trabalho permitiu verificar a possibilidade de utilização da vinhaça como meio de cultivo de microalgas, reduzindo assim um dos impactos causados pela produção de etanol.

Além disso foi possível verificar o potencial da FAD, para o espessamento de biomassa produzido em fotobiorreatores.

Palavras chaves: FAD, microfiltração tangencial, vinhaça, indústria sucroalcooleira, fotobiorreator

ABSTRACT

SACCHI, G. D. **Dissolved air flotation applied to separation of microalgae cultivated in photobioreactor, fed with physico-chemically pretreated vinasse, aiming its potential use as biofuel.** 2015. 305p. Thesis (PhD) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

Considered a sustainable fuel, ethanol produced from sugar cane, leaves a major liability during its production process, which has been deposited in the own sugar cane fields. The vinasse is generated, on average, in the proportion of 12 liters per liter of produced ethanol, is rich in different nutrients, which can be used for many purposes, such as the microalgae cultivation. This study evaluated in the first step the vinasse clarification by coagulation with cationic polymer, followed by crossflow microfiltration on a hollow fibers filter, which enable a reduction over 77% for apparent color, 99% for turbidity and 20% for COD, facilitating the use of this effluent for microalgae cultivation. In a second step, was evaluated the microalgae *Chlorella vulgaris* cultivation in bench scale and batch operation, in a medium prepared from the vinasse dilution in water from a deep well, getting an increase in the biomass production, measure in terms of chlorophyll-a, for a vinasse concentration below 7.5%, and an inoculum of approximately 10^6 individuals. These data allowed the microalgae cultivation in a continuous flow pilot-scale photobioreactor, which produced biomass that was used in the next stages of the study, for the evaluation of the biomass separation by dissolved air flotation. The first DAF tests carried out in bench scale and batch operation allowed to identify the optimum operation conditions, which were then evaluated in a continuous flow pilot scale dissolved air flotation unit (DAF). The DAF unit produced a sludge with a solid content greater than 2%, which was submitted to a final dewatering by centrifuge. The dewatering tests allowed to check that the use of the same polymer used for the clarification step, permit to obtain a more stable sludge when compared with the sludge without chemical add, and in the best cationic polymer dosage of 6 g.kg^{-1} . The conclusion of this work has shown the possibility of use vinasse as a grow medium for microalgae cultivation, reducing one of impacts caused by ethanol production. In addition, it was possible to observe the potential of FAD, for biomass thickening, produced in photobioreactors.

Keywords: DAF, tangential microfiltration, vinasse, sugar cane industry, photobioreactor

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Desenho esquemático da hipótese seguida para o desenvolvimento do presente projeto	50
Figura 3.1 - Esquema resumido da produção de álcool hidratado a partir da cana de açúcar, com destaque para a geração de vinhaça (OMETTO, 2005)	56
Figura 3.2 - Ilustrações de um sistema de microfiltração tangencial em operação normal, e do mesmo sistema durante a operação de retrolavagem	64
Figura 3.3 - Esquema de operação de uma unidade de microfiltração tangencial em circuito fechado (Fonte: Manual de instrução MOLSEP® FW50, Nadir Filtration)	65
Figura 3.4 - Esquema de operação de uma unidade de microfiltração tangencial em circuito aberto (Fonte: Manual de instrução MOLSEP® FW50, Nadir Filtration)	65
Figura 3.5 - Desenvolvimento da pressão de filtração ao longo do tempo, com indicação do momento da realização da limpeza química após uma série de retrolavagens, e o efeito de colmatação irreversível (Traduzido de DURANCEAU e TAYLOR, 2011)	67
Figura 3.6 - Esquema representativo do processo de transesterificação (SUALI e SARBATLY, 2012)	78
Figura 3.7 - Referências no tempo do pré-tratamento por floculação e na taxa de aplicação da FAD (traduzido de EDZWALD, 2010)	83
Figura 3.8 - Opções de centrífugas em função do sistema de separação (funcionamento)	87
Figura 4.1 - Esquema resumo das principais etapas desenvolvidas nesta pesquisa	90
Figura 4.2 - Fotografia das colunas de acrílico utilizadas para os ensaios de sedimentação ..	95
Figura 4.3 - Fotografia do sistema de filtração montado com funil de Buchner	96
Figura 4.4 - Fotografia do sistema de filtração com suporte para membrana e câmara de pressurização do filtrado	97
Figura 4.5 - Fotografia do equipamento de microfiltração tangencial	98
Figura 4.6 - Desenho esquemático do sistema de microfiltração tangencial utilizado na pesquisa.....	99
Figura 4.7 - Fotografias mostrando algumas das modificações realizadas no equipamento de microfiltração existente no LATAR, que incluíram a substituição do módulo de filtração, da bomba de pressurização, do sistema de refrigeração, das válvulas	

solenoides e pneumáticas, dos sistema de controle e automação bem como da configuração do mesmo.....	100
Figura 4.8 - Fotografia do prolongador e do cap onde foi confeccionado o orifício	101
Figura 4.9 - Fotografia da resistência aquecedora, e do controlador digital, utilizados no aquecimento do filtrado, no equipamento de microfiltração tangencial	101
Figura 4.10 - Fotografias do sistema de refrigeração (caixa metálica), da bomba de recirculação e do trocador de calor em aço inoxidável, utilizados para a refrigeração do sistema de microfiltração tangencial.....	101
Figura 4.11 - Esquema resumindo a operação de lavagemn definida para os ensaios de microfiltração contendo a solução utilizada e seu tempo de ação no sistema, sendo a verificação e as soluções ácida e alcali preparadas com água deionizada, e as demais etapas realizadas com água potável microfiltrada em cartucho de 0,2µm	104
Figura 4.12 - Fotografias do sistema de filtração do tipo bag, para processamento de 2000 litros de vinhaça, bem como dos reservatórios utilizados para sua coleta e condicionamento químico, e dos galões utilizados para armazenamento da vinhaça microfiltrada.....	108
Figura 4.13 - Fotografia da capela de fluxo laminar utilizada para o repique das amostras de microalgas no LATAR	110
Figura 4.14 - Fotografia dos filtros instalados na linha de ar comprimido que alimenta o sistema de cultivo do LATAR.....	110
Figura 4.15 - Fotografia dos FBR utilizados nos ensaios em batelada	111
Figura 4.16 - Vista externa dos compartimentos que compõem a estrutura de cultivo do LATAR.....	112
Figura 4.17 - Vista interna de um dos compartimentos de cultivo	112
Figura 4.18 - Desenho esquemático da infraestrutura utilizada nos ensaios de cultivo em batelada, sendo ilustrado apenas 1 FBR (Adaptado de LÓIO, 2013)	113
Figura 4.19 - Fotografia de um dos FBRC instalados no LATAR	124
Figura 4.20 - Desenho esquemático do FBRC utilizado na pesquisa, sendo apresentado as ligações dos reatores com os sistemas de alimentação, aeração, refrigeração e armazenamento de efluente	125
Figura 4.21 - Fotografia das unidades de alimentação dos FBRC.....	126
Figura 4.22 - Fotografia das unidades de armazenamento do efluente dos FBRC.....	126
Figura 4.23 - Fotografia do misturador rápido utilizado nos ensaios de flotação.....	132

Figura 4.24 - Fotografia do equipamento de flotação utilizado	132
Figura 4.25 - Desenho esquemático do equipamento de flotação utilizado nos ensaios em batelada, flotateste (Adaptado de REALI, 1991).....	133
Figura 4.26 - Fotografia do flotador de escoamento contínuo confeccionado	142
Figura 4.27 - Fotografia do sistema de raspagem de lodo do flotador de escoamento contínuo	142
Figura 4.28 - Fotografia da câmara de saturação utilizada no sistema de flotação por escoamento contínuo.....	142
Figura 4.29 - Desenho esquemático da piloto de FAD utilizada na pesquisa, com todas as unidades envolvidas em sua operação	146
Figura 4.30 - Esquema com os parâmetros avaliados na primeira fase da Etapa 5	149
Figura 4.31 - Esquema com os parâmetros avaliados na segunda fase da Etapa 5	150
Figura 4.32 - Esquema com os parâmetros avaliados na terceira fase da Etapa 5	150
Figura 4.33 - Esquema com os parâmetros avaliados na quarta fase da Etapa 5	151
Figura 4.34 - Esquema com os parâmetros avaliados na quinta fase da Etapa 5	152
Figura 4.35 - Fotografia da centrífuga utilizada nos ensaios de desaguamento	153
Figura 4.36 - Fotografia do agitador de tubos utilizado na etapa de coagulação dos ensaios de desaguamento.....	153
Figura 5.1 - Fotografia da parte superior das colunas de sedimentação com destaque para a ausência de sobrenadante na foto da esquerda, e na presença de grande quantidade deste na foto da direita. Em ambas as colunas foram adicionados 21 mg.L ⁻¹ de polímero.....	180
Figura 5.2 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 1 (alimentado com vinhaça bruta sem reposição).....	201
Figura 5.3 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 2 (alimentado com vinhaça bruta e realizada reposição com vinhaça decantada).....	202
Figura 5.4 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 3 (alimentado com vinhaça decantada sem reposição).....	202
Figura 5.5 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 4 (alimentado com vinhaça sedimentada e realizada reposição com vinhaça decantada)	203

Figura 5.6 - Gráficos representativos do melhor modelo de bloqueio (completo, interno, aleatório e de torta) que caracteriza cada um dos ensaios realizados nas primeiras 5 horas	204
Figura 5.7 - Fotografias do antigo fotobiorreator de bancada contaminado por fungos.....	209
Figura 5.8 - Microfotografias de cada uma das 6 condições avaliadas no último dia de ensaio, para uma das triplicatas	241
Figura 5.9 - Fotografias dos FBRC no início da operação. À esquerda, o FBRC alimentado com meio WC-modificado sem glicerol, com a alimentação sendo realizada pela caixa da direita. À direita, o FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol, com a alimentação sendo realizada pela unidade da esquerda	244
Figura 5.10 - Fotografias dos FBRC no final da operação com TDH de 7 dias. A esquerda, o FBRC alimentado com meio WC-modificado sem glicerol, com a alimentação sendo realizada pela caixa da direita. A direita, o FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol, com a alimentação sendo realizada pela unidade da esquerda.....	246
Figura 5.11 - Fotografia do FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol antes do encerramento da operação devido a ausência de microalgas (a alimentação ocorre pela unidade da esquerda)	248
Figura 5.12 - Fotografias dos FBRC logo após o procedimento de re-inoculação e preenchimento das unidades. À esquerda, o FBRC alimentado com meio WC-modificado sem glicerol, com a alimentação sendo realizada pela caixa da direita. À direita, o FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol, com a alimentação sendo realizada pela unidade da esquerda.....	250
Figura 5.13 - Fotografia do FBRC após 10 dias de operação com alimentação realizada pela unidade da direita (à esquerda) e detalhe para a contaminação por fungos verificada no reator, caracterizada pelos flocos brancos no interior do reator (à direita)	252
Figura 5.14 - Fotografia do FBRC após 10 dias de operação com alimentação realizada pela unidade da esquerda (à esquerda) e detalhe para a espuma formada na parte superior do reator (à direita).....	252

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 3.1 - Tamanho médio das microbolhas em função da pressão na câmara de saturação (fonte: HAN, 2011).....	84
Gráfico 4.1 - Curva que relaciona Pressão na câmara de saturação e Vazão de recirculação para o orifício utilizado na unidade de FAD com escoamento contínuo.....	142
Gráfico 5.1 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem de cloreto férrico para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	162
Gráfico 5.2 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem de aluminato de sódio para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	163
Gráfico 5.3 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem de sulfato ferroso para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	163
Gráfico 5.4 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol Floc, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada..	164
Gráfico 5.5 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol C118, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada..	165
Gráfico 5.6 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol 832, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	166
Gráfico 5.7 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol WW, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada..	167
Gráfico 5.8 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero Lab Tae 408 para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	168
Gráfico 5.9 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero Lab Tae 416 para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	169

Gráfico 5.10 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero Superfloc C492 para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.....	170
Gráfico 5.11 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de amido de milho para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	171
Gráfico 5.12 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de araruta para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.....	172
Gráfico 5.13 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de fécula de fatata para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	173
Gráfico 5.14 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de fécula de mandioca para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.	174
Gráfico 5.15 - Melhor remoção de cor (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, SEM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L^{-1} para a obtenção de tal resultado	176
Gráfico 5.16 - Melhor remoção de cor (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, COM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L^{-1} para a obtenção de tal resultado, “-” indica que não foi verificada melhora em relação à amostra de referência.....	176
Gráfico 5.17 - Melhor remoção de turbidez (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, SEM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L^{-1} para a obtenção de tal resultado	177
Gráfico 5.18 - Melhor remoção de turbidez (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, COM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L^{-1} para a obtenção de tal resultado, “-” indica que não foi verificada melhora em relação à amostra de referência.....	177
Gráfico 5.19 - Altura da Interface Sólido Líquido versus tempo de sedimentação para o polímero adotado. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.	179
Gráfico 5.20 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 8,0 μm (membrana SCWP 0900 em ester de celulose produzida pela	

Milipore), dados da vinhaça bruta: 51500UC e 6110NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.....	180
Gráfico 5.21 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 5,0 µm (membrana SMWP 09050 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 51500UC e 6030NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.....	181
Gráfico 5.22 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 1,2 µm (membrana RAWP 0900 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 82250UC e 10300NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.....	181
Gráfico 5.23 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 0,8 µm (membrana AAWP 0900 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 88250UC e 10575NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.....	182
Gráfico 5.24 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 0,45 µm (membrana HAWP 0900 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 80750UC e 9325NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.....	182
Gráfico 5.25 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 0,2 µm (membrana 11107-90-G em acetato de celulose produzida pela Sartorius), dados da vinhaça bruta: 84750UC e 8825NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.....	183
Gráfico 5.26 - Residual de Cor (UC) versus dosagem do polímero adotado para todas as membranas ensaiadas. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos	184
Gráfico 5.27 - Residual de Turbidez (NTU) versus dosagem do polímero adotado para todas as membranas ensaiadas. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.....	184

Gráfico 5.28 - Residual de cor aparente (UC) para as diferentes dosagens do polímero adotado, para as diferentes porosidades ensaiadas. Cor aparente nas amostras brutas de 34250; 63500 e 84750 UC para as membranas de 1,2; 0,8 e 0,2 μm respectivamente	185
Gráfico 5.29 - Residual de turbidez (NTU) para as diferentes dosagens do polímero adotado, para as diferentes porosidades ensaiadas. Turbidez nas amostras brutas de 2290; 4420 e 6740 NTU para as membranas de 1,2; 0,8 e 0,2 μm respectivamente	186
Gráfico 5.30 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana com diferentes dosagens do polímero adotado para a membrana de 1,2 μm	186
Gráfico 5.31 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana com diferentes dosagens do polímero adotado para a membrana de 0,8 μm	187
Gráfico 5.32 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana com diferentes dosagens do polímero adotado para a membrana de 0,2 μm	187
Gráfico 5.33 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana submetido a três tipos de pré-tratamento para a membrana de 1,2 μm , FAD, Sedimentação e coagulação com 55mg.L ⁻¹ do polímero adotado	188
Gráfico 5.34 - Taxa de filtração versus tempo de operação para o primeiro ensaio de microfiltração tangencial. Ensaio realizado com água potável	189
Gráfico 5.35 - Taxa de filtração versus tempo de operação para os ensaios de determinação do fluxo inicial da membrana, para as temperaturas de 25° e 45°C, realizados com água deionizada	190
Gráfico 5.36 - Taxa de filtração versus tempo para ensaio realizado com água deionizada, após limpeza química realizada com ácido nítrico e hidróxido de sódio	191
Gráfico 5.37 - Taxa de filtração versus tempo para ensaios realizados com água deionizada, após diferentes processos de limpeza química realizadas com ácido cítrico e hidróxido de sódio	191
Gráfico 5.38 - Taxa de filtração versus tempo para ensaios realizados com água deionizada, após diferentes processos de limpeza química realizadas com ácido clorídrico e hidróxido de sódio	192

Gráfico 5.39 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para diferentes dosagens de polímero, com retrolavagem a cada 4 minutos por 3 segundos a 25°C.....	193
Gráfico 5.40 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para diferentes frequências de retrolavagem e 2 temperaturas para uma dosagem de 5mg.L ⁻¹ e duração da retrolavagem de 3 segundos.....	194
Gráfico 5.41 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para diferentes frequências de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L ⁻¹ , duração da retrolavagem de 3 segundos e temperatura de 45°C	195
Gráfico 5.42 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para 3 diferentes durações de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L ⁻¹ , frequência da retrolavagem de 10 minutos e temperatura de 45°C	196
Gráfico 5.43 - Taxa de filtração durante os ensaios com vinhaça em 4 diferentes condições (LD 1 - vinhaça bruta sem reposição; LD 2 - vinhaça bruta com reposição; LD 3 - vinhaça decantada sem reposição; LD 4 - vinhaça sedimentada com reposição) operando com vinhaça, com retrolavagem de 3 segundos a cada 10 minutos e temperatura de 45°C	199
Gráfico 5.44 - Curva de crescimento da cultura da microalga ensaiada em meio WC-modificado para os parâmetros (clorofila-a, densidade óptica em 685 e 750nm, cor aparente, turbidez e sólidos suspensos totais) normalizada.....	208
Gráfico 5.45 - Absorbância (determinada em cubeta de 10mm) versus comprimento de onda (λ) em nanômetro para a vinhaça microfiltrada e utilizada nos ensaios de cultivo (valores já corrigidos pelo fator de diluição)	210
Gráfico 5.46 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação).....	211
Gráfico 5.47 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação).....	211
Gráfico 5.48 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação)....	211
Gráfico 5.49 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação).....	212
Gráfico 5.50 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação) para as duas vinhaças avaliadas.....	212

Gráfico 5.51 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua).....	212
Gráfico 5.52 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua)	213
Gráfico 5.53 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua).....	213
Gráfico 5.54 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua)	213
Gráfico 5.55 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua) para as duas vinhaças avaliadas	213
Gráfico 5.56 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação)	214
Gráfico 5.57 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação)	214
Gráfico 5.58 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação) ...	214
Gráfico 5.59 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação)	214
Gráfico 5.60 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação) para as duas vinhaças avaliadas	214
Gráfico 5.61 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua).....	215
Gráfico 5.62 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua)	216
Gráfico 5.63 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua).....	216
Gráfico 5.64 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua)	216

Gráfico 5.65 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua) para as duas vinhaças avaliadas	216
Gráfico 5.66 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas).....	217
Gráfico 5.67 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas)	217
Gráfico 5.68 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas).....	217
Gráfico 5.69 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas)	217
Gráfico 5.70 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas) para as duas vinhaças avaliadas	217
Gráfico 5.71 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)	218
Gráfico 5.72 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação).....	218
Gráfico 5.73 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)	218
Gráfico 5.74 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)	219
Gráfico 5.75 - Curva normalizada da densidade de indivíduos no teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação).....	219
Gráfico 5.76 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)	219
Gráfico 5.77 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas).....	220
Gráfico 5.78 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas).....	220

Gráfico 5.79 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)	220
Gráfico 5.80 - Curva normalizada da densidade de indivíduos no teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)	220
Gráfico 5.81 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua)	221
Gráfico 5.82 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua).....	221
Gráfico 5.83 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua).....	221
Gráfico 5.84 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua)	221
Gráfico 5.85 - Curva normalizada da densidade de indivíduos no teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua).....	221
Gráfico 5.86 - Curva normalizada da densidade de indivíduos para o teste expedito que visou avaliar o crescimento em meio a base de vinhaça, com e sem aeração.....	223
Gráfico 5.87 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada).....	227
Gráfico 5.88 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada).....	227
Gráfico 5.89 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada).....	227
Gráfico 5.90 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada)	227
Gráfico 5.91 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada).....	227
Gráfico 5.92 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo).....	230

Gráfico 5.93 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)	230
Gráfico 5.94 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)	230
Gráfico 5.95 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo).....	231
Gráfico 5.96 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)	231
Gráfico 5.97 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo).....	232
Gráfico 5.98 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo).....	232
Gráfico 5.99 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo)	232
Gráfico 5.100 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo)	232
Gráfico 5.101 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo).....	232
Gráfico 5.102 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo) ...	235
Gráfico 5.103 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo).....	235
Gráfico 5.104 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo).....	235
Gráfico 5.105 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo)	235
Gráfico 5.106 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo).....	235

Gráfico 5.107 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)...	236
Gráfico 5.108 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)	237
Gráfico 5.109 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)	237
Gráfico 5.110 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)	237
Gráfico 5.111 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)	237
Gráfico 5.112 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo) .	239
Gráfico 5.113 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)	239
Gráfico 5.114 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)	239
Gráfico 5.115 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)	240
Gráfico 5.116 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)	240
Gráfico 5.117 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado e TDH de 7 dias	245
Gráfico 5.118 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado + glicerol e TDH de 7 dias	245
Gráfico 5.119 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura ao longo do tempo para a primeira (1) e última unidade (4) do FBRC sem glicerol	246
Gráfico 5.120 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura ao longo do tempo para a primeira (1) e última unidade (4) do FBRC com glicerol ...	246

Gráfico 5.121 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado e TDH de 3,5 dias	247
Gráfico 5.122 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado + glicerol e TDH de 3,5 dias...	247
Gráfico 5.123 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido, do pH, e da temperatura ao longo do tempo para a última unidade do FBRC sem glicerol	249
Gráfico 5.124 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado e TDH de 3,5 dias	250
Gráfico 5.125 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado, TDH de 3,5 dias e com recirculação nos primeiros 14 dias (linha preta indica fim da recirculação) ..	250
Gráfico 5.126 - Dados normalizados de turbidez, densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, clorofila-a e feofitina, coletados na saída do primeiro FBRC. As linhas pretas indicam o momento em que foram adicionadas mais microalgas na unidade inicial do reator.....	253
Gráfico 5.127 - Dados normalizados de turbidez, densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, clorofila-a e feofitina, coletados na saída do segundo FBRC. As linhas pretas indicam o momento em que foram adicionadas mais microalgas na unidade inicial do reator.....	253
Gráfico 5.128 - Concentração de clorofila-a determinada em cada uma das unidades do primeiro FBRC ao longo dos dias de ensaio.....	255
Gráfico 5.129 - Concentração de clorofila-a determinada em cada uma das unidades do segundo FBRC ao longo dos dias de ensaio	255
Gráfico 5.130 - DQO bruta e dissolvida determinada no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC.....	256
Gráfico 5.131 - Cor aparente e verdadeira determinada no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC.....	256
Gráfico 5.132 - pH e condutividade determinados no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC.....	257

Gráfico 5.133 - SST determinado no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC.....	257
Gráfico 5.134 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 8125	258
Gráfico 5.135 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 7652	258
Gráfico 5.136 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 8165	258
Gráfico 5.137 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 8185	258
Gráfico 5.138 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Zetag 4120	259
Gráfico 5.139 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Zetag 4110	259
Gráfico 5.140 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Zetag 4105	259
Gráfico 5.141 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Magnafloc LT30.....	259
Gráfico 5.142 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero não-iônico Magnafloc LT20	260
Gráfico 5.143 - Curvas de clarificação (para turbidez) de sedimentação (em duplicata) e FAD para 4 valores de recirculação, para o efluente do FBRC biofloculado.	262
Gráfico 5.144 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Superfloc C492 (polímero catiônico).....	263
Gráfico 5.145 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Polidad (polímero catiônico).....	263
Gráfico 5.146 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Zetag 8185 (polímero catiônico).....	263
Gráfico 5.147 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Magnafloc LT20 (não iônico)	264
Gráfico 5.148 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Zetag 4110 (aniônico)	264
Gráfico 5.149 - Residual de turbidez após o ensaio 1, onde foram avaliados 5 polímeros para 9 dosagens cada	264

Gráfico 5.150 - Residual de clorofila-a após o ensaio 1, onde foram avaliados 5 polímeros para 9 dosagens cada.....	265
Gráfico 5.151 - Residual de turbidez após o ensaio 2, onde foram avaliados 5 polímeros para 8 dosagens cada além da não aplicação em duplicata.....	266
Gráfico 5.152 - Residual de clorofila-a após o ensaio 2, onde foram avaliados 5 polímeros para 8 dosagens cada além da não aplicação em duplicata.....	266
Gráfico 5.153 - Residual de turbidez para as 5 menores dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 3, realizado com réplicas.....	267
Gráfico 5.154 - Residual de turbidez para as 6 maiores dosagens do polímero Superfloc C492, no ensaio 3, realizado com réplicas	267
Gráfico 5.155 - Residual de clorofila-a para as 5 menores dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 3, realizado com réplicas.....	267
Gráfico 5.156 - Residual de clorofila-a para as 6 maiores dosagens do polímero Superfloc C492, no ensaio 3, realizado com réplicas.....	267
Gráfico 5.157 - Residual de turbidez para as 15 dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 4, realizado com réplicas	268
Gráfico 5.158 - Residual de clorofila-a para as 15 dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 4, realizado com réplicas	268
Gráfico 5.159 - Residual de turbidez para os 4 tempos de mistura lenta (2, 4, 6 e 8 minutos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (50, 70, 90 e 110 s ⁻¹) para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 5, em triplicata	269
Gráfico 5.160 - Residual de clorofila-a para os 4 tempos de mistura lenta (2, 4, 6 e 8 minutos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (50, 70, 90 e 110 s ⁻¹) para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 5, em triplicata	269
Gráfico 5.161 - Residual de turbidez para os 4 tempos de mistura rápida (20, 30, 40 e 50 segundos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (400, 500, 600 e 700 s ⁻¹) para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 6 em triplicata	270
Gráfico 5.162 - Residual de clorofila-a para os 4 tempos de mistura rápida (20, 30, 40 e 50 segundos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (400, 500, 600 e 700 s ⁻¹) para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e	

gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 6 em triplicata.....	270
Gráfico 5.163 - Residual de turbidez para os 10 valores de A/V avaliados para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s ⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, num total de 10 bateladas realizadas no ensaio 7 em triplicata.....	271
Gráfico 5.164 - Residual de clorofila-a para os 10 valores de A/V avaliados para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s ⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, num total de 10 bateladas realizadas no ensaio 7 em triplicata.....	271
Gráfico 5.165 - Residual de feofitina para os 10 valores de A/V avaliados para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s ⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, num total de 10 bateladas realizadas no ensaio 7 em triplicata.....	272
Gráfico 5.166 - Residual de turbidez para as 7 velocidades de flotação avaliadas para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s ⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 g.m ⁻³ , num total de 7 bateladas realizadas no ensaio 8 em quintuplicata	273
Gráfico 5.167 - Residual de clorofila-a para as 7 velocidades de flotação avaliadas para 28 mg.L ⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s ⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 g.m ⁻³ , num total de 7 bateladas realizadas no ensaio 8 em quintuplicata	273
Gráfico 5.168 - Residual de turbidez para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das 8 dosagens do polímero Superfloc C492 além da sua não aplicação, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s ⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 g.m ⁻³ , num total de 36 bateladas realizadas no ensaio 9.....	274

Gráfico 5.169 - Residual de clorofila-a para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das 8 dosagens do polímero Superfloc C492 além da sua não aplicação, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s ⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s ⁻¹ respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 g.m ⁻³ , num total de 36 bateladas realizadas no ensaio 9	274
Gráfico 5.170 - Residual de turbidez para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das quatro concentrações de ar inseridas no flotador (6,19; 9,94; 13,43; 16,69 g.m ⁻³), avaliadas no ensaio 10, em triplicata.....	275
Gráfico 5.171 - Residual de clorofila-a para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das quatro concentrações de ar inseridas no flotador (6,19; 9,94; 13,43; 16,69 g.m ⁻³), avaliadas no ensaio 10, em triplicata.....	276
Gráfico 5.172 - Residual médio de turbidez para os t _{ZC} avaliados nas duas TAS _{ZC} avaliadas (95 e 133 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹), na fase 1, com ensaio realizados em duplicata, mantendo A/V e TAS _{ZS} fixos (9,94 g.m ⁻³ e 15 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ respectivamente)..	277
Gráfico 5.173 - Residual médio de clorofila-a para os t _{ZC} avaliados nas duas TAS _{ZC} avaliadas (95 e 133 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹), na fase 1, com ensaios realizados em duplicata, mantendo A/V e TAS _{ZS} fixos (9,94 g.m ⁻³ e 15 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ respectivamente)..	277
Gráfico 5.174 - Residual médio de turbidez e de clorofila-a para as TAS _{ZS} avaliadas, na fase 2, com ensaios realizados em duplicata, mantendo A/V fixo em 9,94 g.m ⁻³ , TAS _{ZC} em 138,5 ± 5,5 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ e t _{ZC} de 35,35 ± 5,85 s.....	278
Gráfico 5.175 - Residual médio de turbidez e de clorofila-a para as TAS _{ZC} avaliadas, na fase 3, com ensaios realizados em duplicata, mantendo fixos A/V em 9,94 g.m ⁻³ , TAS _{ZS} em 21 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ e t _{ZC} de 29,45 ± 0,05 s	279
Gráfico 5.176 - Residual médio de turbidez e de clorofila-a para os A/V avaliadas, na fase 4, com ensaios realizados com réplicas, mantendo fixos TAS _{ZS} em 21 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ , TAS _{ZC} em 133 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ e t _{ZC} de 29,5 s	280
Gráfico 5.177 - Residual médio de turbidez para os t _{ZC} avaliados nas TAS _{ZS} (15 e 21 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹), avaliadas, na fase 5, com ensaios realizados com réplicas, mantendo fixos A/V em 13,43 g.m ⁻³ e TAS _{ZC} em 133 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹	281
Gráfico 5.178 - Residual médio de clorofila-a para os t _{ZC} avaliados nas TAS _{ZS} (15 e 21 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹), avaliadas, na fase 5, com ensaios realizados com réplicas, mantendo fixos A/V em 13,43 g.m ⁻³ e TAS _{ZC} em 133 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹	281

Gráfico 5.179 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero catiônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 300	284
Gráfico 5.180 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero aniônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 300	284
Gráfico 5.181 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero não iônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 300	285
Gráfico 5.182 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero catiônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 650	286
Gráfico 5.183 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero aniônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 650	286
Gráfico 5.184 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero não iônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 650	287
Gráfico 5.185 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero catiônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 1000	288
Gráfico 5.186 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero aniônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 1000	288
Gráfico 5.187 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero não iônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 1000	289

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Valores mínimos, médios e máximos de 64 amostras de vinhaça analisadas (ELIAS NETO e NAKAHODO, 1995; apud LÓIO, 2013)	57
Tabela 3.2 - Membranas utilizadas para o tratamento de água e esgoto (METCALF & EDDY, 2003)	60
Tabela 3.3 - Modelos de bloqueios de filtros em sistemas de filtração com membranas. A identificação do modelo é realizada pela análise do gráfico com os parametros da coluna da direita, um gráfico linear indica o modelo predominante.....	63
Tabela 3.4 - Exemplo de ciclo de operação para membrana de microfiltração em sistema semelhante ao da Figura 3.3.....	66
Tabela 3.5 - Comparativo entre possíveis fontes de biodiesel (CHISTI, 2007).....	68
Tabela 3.6 - Comparação entre as diferentes formas de cultivo (CHEN et al., 2011)	69
Tabela 3.7 - Capacidade de geração de óleo para algumas espécies de microalgas (CHISTI, 2007; TEIXEIRA e MORALES, 2006).....	70
Tabela 3.8 - Comparação entre os sistemas fechado e aberto para o cultivo de microalgas em larga escala (Fonte: MATA, MARTINS e CAETANO, 2010)	73
Tabela 3.9 - Vantagens e limitações dos três principais tipos de fotobiorreatores utilizados no cultivo de microalgas (Adaptado de UGWU, AOYAGI e UCHIYAMA, 2008; BRENNAN e OWENDE, 2010).....	77
Tabela 3.10 - Produtividade de algumas microalgas em fotobiorreatores (Adaptado de BRENNAN e OWENDE, 2010).....	77
Tabela 4.1 - Quadro resumo com as metodologias seguidas durante a realização do projeto, assim como as alterações realizadas nas mesmas. Todas as metodologias são de AWWA (2012) com excessão da determinação de clorofila-a (Nush, 1980 modificado por NEM 6520, 1981), potencial zeta e distribuição do tamanho de partículas	91
Tabela 4.2 - Produtos químicos testados na Etapa 1 bem como as concentrações das respectivas soluções estoque preparadas	93
Tabela 4.3 - Parâmetros utilizados no pré-tratamento da vinhaça por sedimentação e por flotação por ar dissolvido.....	98
Tabela 4.4 - Resumo com as operações de limpeza química avaliadas para a definição do melhor método (valor de % em massa).....	104

Tabela 4.5 - Reagentes utilizados no preparo do meio WC-modificado, sendo a Solução 6 apenas apresentada na Tabela por compor o meio WC (Guillard & Lorenzen, 1972), mas não foi utilizada na pesquisa em tela	117
Tabela 4.6 - Condições de cultivo de microalgas avaliadas para diferentes condições de iluminação, tratamento da vinhaça e concentração final no meio.....	120
Tabela 4.7 - Condições avaliadas no teste expedito realizado com vinhaça em uma cultura já estabelecida	122
Tabela 4.8 - Condições avaliadas no teste de cultivo com vinhaça em baixas concentrações	123
Tabela 4.9 - Tabela com o nome comercial, tipo, densidade de carga e peso molecular dos polímeros utilizados nos ensaios de FAD. (Todas as informações são de responsabilidade da empresa fabricante, Basf ®)	136
Tabela 4.10 - Quadro resumo dos ensaios de FAD, com o respectivo objetivo de cada ensaio, bem como os parâmetros fixos e variados em cada um	139
Tabela 4.11 - Parâmetros construtivos adotados na confecção da unidade piloto de FAD, bem como os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} e Q_t para TAS_{ZS} de 15m/h.....	143
Tabela 4.12 - Tabela com os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} , Q_t para TAS_{ZS} de 12 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ em função dos parâmetros construtivos. Em vermelho estão os parâmetros que se distanciaram dos valores definidos.....	147
Tabela 4.13 - Tabela com os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} , Q_t para TAS_{ZS} de 15 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ em função dos parâmetros construtivos. Em vermelho estão os parâmetros que se distanciaram dos valores definidos.....	147
Tabela 4.14 - Tabela com os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} , Q_t para TAS_{ZS} de 21 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ em função dos parâmetros construtivos. Em vermelho estão os parâmetros que se distanciaram dos valores definidos.....	148
Tabela 4.15 - Valores de pressão na câmara de saturação, bem como da vazão a ser recirculada, para cada uma das 3 vazões estudadas e seus respectivos valores de A/V.	148
Tabela 4.16 - Volume de lodo, polímero e água deionizada, para cada uma das dosagens ensaiadas.....	155
Tabela 5.1 - Data e usina de cada uma das coletas de vinhaça realizadas neste doutoramento e a utilização da mesma na pesquisa	157
Tabela 5.2 - Caracterização físico e química das amostras de vinhaça coletadas neste doutoramento, bem como os dados obtidos por Lóio (2013).....	158

Tabela 5.3 - Determinação de nutrientes e metais das amostras de vinhaça utilizadas nos ensaios, bem como os dados obtidos por Lóio (2013).....	160
Tabela 5.4 - Dosagens ótimas e respectivas porcentagem de remoção de cor aparente e turbidez para cada um dos produtos químicos ensaiados nas duas condições de pH, em relação a amostra de referência (amostra de referência é a amostra em que não foi adicionado o coagulante presente em cada uma das bateladas, “-” indica que não foram verificadas melhora com relação à amostra de referência)	175
Tabela 5.5 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das dosagens avaliadas para uma frequência de retrolavagem de 4 minutos, com 3 segundos de duração a 25°C, além do valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto	193
Tabela 5.6 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das combinações de frequência de retrolavagem e temperatura para uma dosagem de 5mg.L ⁻¹ e duração da retrolavagem de 3 segundos, assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto	194
Tabela 5.7 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das frequências de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L ⁻¹ , duração da retrolavagem de 3 segundos e temperatura de 45°C, assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto	195
Tabela 5.8 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das durações de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L ⁻¹ , frequência da retrolavagem de 10 minutos e temperatura de 45°C, assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto	196
Tabela 5.9 - Taxa média de filtração (e desvio quando aplicado) para as duas frequências de retrolavagem avaliadas nas fases 2 e 3, para uma dosagem de 5mg.L ⁻¹ , duração da retrolavagem de 3 segundos e temperatura de 45°C, assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto	197

Tabela 5.10 - Valor médio e desvio para as determinações de sólidos das amostras de vinhaça bruta utilizadas nas fases dois e três desta etapa, bem como o aumento dos mesmos.....	197
Tabela 5.11 - Condição de operação, tempo de realização, e concentração de sólidos no reservatório de alimentação, no início e ao final da operação para cada ensaio realizado, além de cálculo teórico da concentração de sólidos suspensos no reservatório ao final da operação.....	198
Tabela 5.12 - Cor aparente, turbidez e DQO da alimentação e do permeado obtido para as quatros situações avaliadas (Tabela 5.11)	199
Tabela 5.13 - Determinação de nutrientes e metais da vinhaça bruta utilizada para os ensaios de microfiltração de longa duração, da amostra composta preparada com o permeado obtidos nestes ensaios, bem como os dados obtidos por Bichara (2014) que submeteu a mesma vinhaça à um processo de FAD utilizando o mesmo coagulante (Superfloc C492)	205
Tabela 5.14 - Dados físicos e químicos das amostras bruta e microfiltrada de vinhaça após ensaio em filtro do tipo Bag e a remoção obtida após o tratamento	206
Tabela 5.15 - Dados das análises de metais e nutrientes das amostras bruta e microfiltrada de vinhaça após ensaio em filtro do tipo Bag e a remoção obtida após o tratamento	207
Tabela 5.16 - Parâmetros de crescimento gerados pelo modelo de Gompertz para o cultivo da microalga em meio WC-modificado	208
Tabela 5.17 - Matriz de ensaio do cultivo da microalga em vinhaça com diferentes pré-tratamentos, concentrações e condições de iluminação	211
Tabela 5.18 - Matriz de ensaio do cultivo da microalga em vinhaça em diferentes concentrações e em meio padrão modificado preparado com água deionizada e com água de poço profundo	224
Tabela 5.19 - Valor relativo dos nutrientes presentes nas diferentes condições avaliadas no ensaio realizado com vinhaça microfiltrada e inóculo em concentração elevada, calculados com referência aos valores determinados para o meio WC modificado preparado com água de poço profundo (<LD - abaixo do limite de detecção, > 1,00 – valor relativo maior que um, mas não determinado).....	225
Tabela 5.20 - Concentração de nutrientes nos meios avaliados nas condições 1 e 2, determinados no início e no fim do ensaio, das amostras Bruta (B) e Filtrada	

	(F), (<LD – concentração abaixo do limite de detecção do equipamento, e ND – concentração não determinada).....	229
Tabela 5.21	- Concentração de nutrientes nos meios avaliados nas condições 3 e 4, determinados no início e no fim do ensaio, das amostras Bruta (B) e Filtrada (F), (<LD – concentração abaixo do limite de detecção do equipamento, e ND – concentração não determinada).....	234
Tabela 5.22	- Concentração de nutrientes nos meios avaliados nas condições 5 e 6, determinados no início e no fim do ensaio, das amostras Bruta (B) e Filtrada (F), (<LD – concentração abaixo do limite de detecção do equipamento, e ND – concentração não determinada).....	238
Tabela 5.23	- Taxa de crescimento e tempo de geração obtidos com auxílio do modelo de Gompertz, para as triplicatas das 6 condições avaliadas. Quando R^2 é inferior a 0,9 não foi verificado o ajuste da curva ao modelo, e portanto não são apresentados os parâmetros.	242
Tabela 5.24	- Dados médios de turbidez, absorbância 254nm e DQO dissolvida da alimentação e da saída dos FBRC, coletados ao longo do ensaio, bem como a remoção média verificada ao longo do processo para cada reator.....	256
Tabela 5.25	- pH da amostra e pH de coagulação das amostras avaliadas para 4 dosagens de diferentes polímeros.....	261
Tabela 5.26	- Residual médio de clorofila-a obtidos nos ensaios em que foram realizadas bateladas sem a adição de polímero.....	275
Tabela 5.27	- Dados físicos e químicos do afluente, efluente e da torta formada no processo de FAD com escoamento contínuo para a condição otimizada do processo (A/V 13,43 g.m ⁻³ ; TAS_{ZC} 133 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ ; t_{ZC} 41,2 s; TAS_{ZS} 15 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹).....	282
Tabela 5.28	- Determinação de nutrientes e metais para o afluente e para o efluente do processo de FAD com escoamento contínuo para a condição otimizada do processo (A/V 13,43 g.m ⁻³ ; TAS_{ZC} 133 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹ ; t_{ZC} 41,2 s; TAS_{ZS} 15 m ³ .m ⁻² .h ⁻¹).....	283

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

%	Porcentagem
<	menor que
>	maior que
μm	Micrômetro (unidade de comprimento)
μmol	Micromol
μs	microsiemens
A/V	Massa de ar por volume de líquido
Abs	Absorbância
Ag	Prata
Al	Alumínio
Al ₂ (SO ₄) ₃	Sulfato de Alumínio
atm	Atmosfera (unidade de pressão)
B ₁₂	Cobalamina
Ba	Bário
bar	Bar (unidade de pressão)
C ₆ H ₈ O ₇	Ácido Cítrico
Ca	Cálcio
CaCl ₂ . 2H ₂ O	Cloreto de Cálcio diidratado
Cd	Cádmio
CeProBIO	Centro de Processos Biológicos e Industriais para Biocombustíveis
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
cm	Centímetro (unidade de comprimento)
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
Co	Cobalto
CO ₂	Dióxido de Carbono
CoCl ₂ . 6 H ₂ O	Cloreto de Cobalto (II) hexahidratado
COT	Carbono Orgânico Total
Cr	Cromo
Cu	Cobre
CuSO ₄ . 5 H ₂ O	Sulfato de Cobre pentahidratado
d	Dia (unidade de tempo)
D.O.	Densidade Óptica
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETA	Estação de Tratamento de Água
FAD	Flotação por Ar Dissolvido
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
FBR	Fotobiorreator(es)
FBRC	Fotobiorreator de escoamento contínuo
Fe	Ferro

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Sulfato de Ferro
FeCl_3	Cloreto Férrico
$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Cloreto Férrico hexahidratado
FeSO_4	Sulfato Ferroso
g	grama (unidade de peso)
G	Gradiente (unidade de agitação)
G^*	Número de vezes a aceleração da gravidade aplicada no ensaio de centrifugação
G_{ML}	Gradiente de Mistura Lenta
G_{MR}	Gradiente de Mistura Rápida
h	Hora (unidade de tempo)
H_2SO_4	Ácido Sulfúrico
H_3BO_3	Ácido Bórico
ha	Hectare (unidade de área)
HCl	Ácido Clorídrico
HNO_3	Ácido Nítrico
K	Potássio
K_2HPO_4	Fosfato de Potássio dibásico anidro
kDa	Quilo Dalton (unidade de massa atômica)
kg	Quilograma (unidade de peso)
KNO_3	Nitrato de Potássio
kPa	Quilo Pascal (unidade de Pressão)
L	Litro (unidade de volume)
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas
ln	Logaritmo neperiano
lx	Lux (intensidade luminosa)
m	Metro (unidade de comprimento)
m^2	Metro quadrado (unidade de área)
m^3	Metro cúbico (unidade de volume)
MF	Microfiltração
mg	miligrama (unidade de peso)
Mg	Magnésio
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Hidróxido de Magnésio
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de Magnésio heptahidratado
min	Minuto (unidade de tempo)
mL	Mililitro (unidade de volume)
mm	Milímetro (unidade de comprimento)
Mn	Manganês
$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Cloreto de Manganês (II) tetra hidratado
Mo	Molibdato
mS	milisiemens

N	Normal (unidade de concentração de solução química)
Na	Sódio
Na ₂ EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético Sódico
Na ₂ MoO ₄ . 2 H ₂ O	Molibdato de Sódio diidratado
Na ₂ SiO ₃ . 9 H ₂ O	Metasilicato de Sódio nonahidratado
NaHCO ₃	Bicarbonato de Sódio
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
NaOH	Hidróxido de Sódio
NF	Nanofiltração
Ni	Níquel
nm	Nanômetro (unidade de comprimento)
n ^o	Número
NTU	Unidade nefelométrica
O ₂	Oxigênio
°C	Grau Celsius
OD	Oxigênio Dissolvido
°GL	Grau Gay Lussac
OR	Osmose Reversa
Pb	Chumbo
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão (unidade de concentração)
P _{SAT}	Pressão de Saturação
pvc	Policloreto de vinila
Q _{recirculação}	Vazão de recirculação
Q _t	Vazão Total
R	Recirculação
R\$	Reais (unidade monetária)
R ²	Coefficiente de correlação
rpm	Rotações por minuto
s	Segundo (unidade de tempo)
SDF	Sólidos Dissolvidos Fixos
SDT	Sólidos Dissolvidos Totais
SDV	Sólidos Dissolvidos Voláteis
Sr	Estrôncio
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
TAS _{ZC}	Taxa de Aplicação Superficial na Zona de Contato

TAS _{ZS}	Taxa de Aplicação Superficial na Zona de Separação
TDH	Tempo de Detenção Hidráulica
T _{ML}	Tempo de Mistura Lenta
T _{MR}	Tempo de Mistura Rápida
TRIS	Trisaminometano
t _{ZC}	Tempo na Zona de Contato
UC	Unidade de Cor
UF	Ultrafiltração
uv	ultravioleta
V _{flot}	Velocidade de flotação
vol	Volume
vvm	Volume de Ar por volume de Meio por minuto
W	Watts (unidade de potência)
ZC	Zona de Contato
Zn	Zinco
ZnSO ₄ . 7 H ₂ O	Sulfato de Zinco heptahidratado
ZS	Zona de Separação
λ	Comprimento de onda
φ	Diâmetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	49
2	OBJETIVOS	53
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	55
3.1	VINHAÇA (PROCESSO PRODUTIVO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA, USOS E POSSÍVEIS APLICAÇÕES)	55
3.2	MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL (BREVE DESCRIÇÃO E APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES, OPERAÇÃO DE SISTEMA EM LARGA ESCALA)	59
3.3	MICROALGAS	68
3.4	SEPARAÇÃO DA BIOMASSA - FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO.....	78
3.5	CENTRIFUGAÇÃO	85
4	MATERIAL E MÉTODOS	89
4.1	ETAPAS ESTUDADAS	89
4.2	ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS.....	90
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS VINHAÇAS UTILIZADAS	91
4.4	MICROFILTRAÇÃO – ETAPA 1	92
4.5	ENSAIOS EM FOTOBIOREATORES EM BANCADA – ETAPA 2	109
4.6	ENSAIOS DE CULTIVO EM FOTOBIOREATOR DE ESCOAMENTO CONTÍNUO – ETAPA 3	123
4.7	ENSAIO PRELIMINAR DE FLOTAÇÃO DO EFLUENTE DOS FBR COM USO DE FLOTADORES EM ESCALA DE BANCADA – ETAPA 4	131
4.8	ENSAIOS REALIZADOS COM EMPREGO DE UMA INSTALAÇÃO PILOTO DE FLOTAÇÃO COM ESCOAMENTO CONTÍNUO – ETAPA 5	140
4.9	ETAPA FINAL DE ENSAIOS DE DESAGUAMENTO FINAL DO LODO REMOVIDO E ESPESADO NO FLOTADOR POR CENTRIFUGAÇÃO – ETAPA 6	152
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	157
5.1	CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES UTILIZADOS	157
5.2	MICROFILTRAÇÃO DA VINHAÇA.....	161
5.3	ENSAIOS EM FOTOBIOREATORES EM BANCADA.....	208
5.4	ENSAIOS DE CULTIVO EM FOTOBIOREATOR DE ESCOAMENTO CONTÍNUO	244

5.5	ENSAIO PRELIMINAR DE FLOTAÇÃO DO EFLUENTE DOS FBR COM USO DE FLOTADORES EM ESCALA DE BANCADA	258
5.6	ENSAIOS REALIZADOS COM EMPREGO DE UMA INSTALAÇÃO PILOTO DE FLOTAÇÃO COM ESCOAMENTO CONTÍNUO	277
5.7	ETAPA FINAL DE ENSAIOS DE DESAGUAMENTO FINAL DO LODO REMOVIDO E ESPESSADO NO FLOTADOR POR CENTRIFUGAÇÃO	283
5.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS ACERCA DAS DIVERSAS ETAPAS DO ESTUDO E SUAS RELAÇÕES COM O CENÁRIO DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA.....	290
6	CONCLUSÕES.....	293
7	RECOMENDAÇÕES	295
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	297

1 INTRODUÇÃO

Produtos teoricamente de qualquer substância que é ou já foi vegetal (HUBER; OALE, 2009), os biocombustíveis vem se destacando no setor energético como uma alternativa sustentável e mais barata que os combustíveis fósseis, além de ser aceito pela população em geral por ser seguro e renovável (GRISOLI et al., 2009). Dentre os biocombustíveis mais comuns, têm-se o etanol e o biodiesel.

O etanol, produzido principalmente a partir da cana-de-açúcar ganhou o cenário brasileiro amparado pelo Programa Nacional do Alcool (BRASIL, Decreto nº 76.593), na década de 1970, fazendo face ao crescente consumo de combustível.

O biodiesel por sua vez, vem ganhando espaço amparado pela lei que obriga a adição de biodiesel ao diesel consumido em todo o país (BRASIL, Lei nº 11.097), implementada em 2005. Contudo, por ser geralmente obtido a partir de plantas oleaginosas, o biodiesel gera preocupação aos tomadores de decisão uma vez que pode competir com a produção de alimentos, seja de forma direta, quando a matéria prima para a produção do óleo é consumida na alimentação humana, ou de forma indireta, disputando terras agricultáveis e nutrientes.

As microalgas por sua vez, vêm despontando como uma alternativa para a produção do biodiesel e outras fontes de biocombustíveis, pois além de poderem ser cultivadas em terras não agricultáveis, as microalgas tem a capacidade de capturar o CO₂, um dos causadores do efeito estufa, presente na atmosfera. Soma-se a isso, a possibilidade de cultivar a microalga em meios alternativos como os resíduos industriais e domésticos, reduzindo ainda mais os custos de produção, principalmente se comparado com o cultivo em meio sintético.

Dentre as inúmeras opções de resíduos, a vinhaça, efluente da produção do etanol, se mostra como opção barata e disponível em abundância. Contudo, a cor e turbidez elevada podem reduzir a capacidade desta, em ser utilizada como meio de cultivo. Para tal, é necessário o desenvolvimento de tecnologias de baixo custo que permitam a remoção da cor e da turbidez da vinhaça, sem inviabilizar o processo de produção de biocombustível.

Além deste problema, a falta de tecnologia eficiente para a separação, espessamento e desaguamento da biomassa produzida, para seu aproveitamento energético, vem dificultando a adoção da microalga como matriz energética, pois aproximadamente 20% do custo de produção são concentrados nesta etapa.

Uma vez que este trabalho está inserido em um projeto maior proposto pelo *Centro de Processos Biológicos e Industriais para Biocombustíveis – CeProBIO*, dentro do Edital CNPq

Nº 006/2009, espera-se não só a obtenção de parâmetros de projetos específicos das unidades envolvidas no condicionamento da vinhaça, e na separação da biomassa produzida, mas sim contribuir com dados que permitam a produção de biocombustíveis de forma sustentável e economicamente viável. Para isto, é apresentado na Figura 1.1, um esquema com a hipótese de trabalho seguida para o desenvolvimento do projeto, na qual se propõe o uso de técnicas de coagulação e microfiltração para a adequação da vinhaça para ser utilizada no cultivo de microalgas, e da técnica de flotação por ar dissolvido para a separação e espessamento das microalgas, seguido de centrifugação para desaguamento final da biomassa, resultando em torta passível de proceder à extração de lipídio e posterior produção do biodiesel, ou outra forma de biocombustível a partir da biomassa produzida.

Figura 1.1 - Desenho esquemático da hipótese seguida para o desenvolvimento do presente projeto

Como pode ser verificado na hipótese apresentada, espera-se propor alternativas para reduzir o impacto no ambiente causado pela atividade sucro-alcooleira, dando início à utilização da vinhaça como meio de cultivo para a microalga. Um aspecto positivo na hipótese levantada está na possibilidade da utilização do **CO₂** liberado pela usina, como matéria prima para o

crescimento das microalgas, reduzindo custos de produção da biomassa, e combatendo um dos gases causadores do efeito estufa.

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

2 OBJETIVOS

São objetivos deste trabalho propor e avaliar um sistema eficiente de produção de microalgas em fotobiorreator utilizando vinhaça pré-clarificada por coagulação e microfiltração tangencial, como meio base de cultura, e, separação e espessamento dessas algas em suspensão por flotação por ar dissolvido e, desaguamento do material espessado por centrifugação, com vistas ao potencial bioenergético das microalgas. Como objetivos específicos têm-se:

- i. Estudar o condicionamento químico com polímeros ou coagulantes (sais metálicos) visando à coagulação das impurezas contidas na vinhaça seguida do processo de microfiltração como processo para sua clarificação;
- ii. Investigar a evolução do crescimento da microalga *Chlorella vulgaris* em meio de cultura obtido a partir de vinhaça submetida ao processo de clarificação (com ou sem diluição) por microfiltração em membrana;
- iii. Avaliar a operação de um fotobiorreator com alimentação contínua, em escala de laboratório, alimentado com a melhor composição de meio de cultura a base de vinhaça, obtida na etapa anterior e inoculado com a microalga *Chlorella vulgaris*;
- iv. Estudar o condicionamento químico com polímeros visando à coagulação seguida de separação e espessamento da suspensão de microalgas efluente do fotobiorreator por flotação por ar dissolvido;
- v. Investigar os principais parâmetros do processo de flotação desse tipo de suspensão concentrada de microalgas, quais sejam: velocidade ascensional das partículas; quantidade de ar dissolvido requerido para o processo; gradiente de velocidade e tempo de floculação requeridos para cada tipo de coagulante; eficiência de remoção das microalgas em função da taxa de flotação, da quantidade de ar dissolvido e do tipo de coagulante;
- vi. Estudar o condicionamento químico necessário para o desaguamento final da suspensão algal por centrifugação, além da investigação experimental do parâmetro G^* (número de vezes a aceleração da gravidade aplicada no ensaio de centrifugação), e do tempo de centrifugação requeridos para a obtenção de torta com umidade adequada à obtenção de biodiesel.

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 VINHAÇA (PROCESSO PRODUTIVO, COMPOSIÇÃO QUÍMICA, USOS E POSSÍVEIS APLICAÇÕES)

Segundo a CETESB (P4.231, 2006), a vinhaça é o líquido da destilação do vinho que é resultante da fermentação do caldo da cana-de-açúcar ou melaço. Tendo uma produção média de 12 litros para cada 1 litro de etanol produzido, foram gerados aproximadamente 314 bilhões de litros na safra 2014/2015 (UNICA, 2015), o que pode ser convertido numa vazão diária média de $9,9 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Deste total, em massa, cerca de 93% é água e 5% matéria orgânica, constituída de pequenas quantidades de açúcares não fermentáveis e quantidades relativamente elevadas de glicerol, dextrinas, melanoidinas, resinas, gomas, amidos, ácidos láctico e acético e aminoácidos, que entram rapidamente em decomposição quando este material é armazenado por algum tempo (CENTURIÓN et al., 1983). Esta composição está diretamente relacionada com a matéria prima utilizada, com as condições agroclimáticas da região, com o processo de manufatura e com o manuseio e armazenamento da mesma.

É importante destacar que o álcool também pode ser obtido a partir do amido ou da celulose, contudo a um custo mais elevado devido à necessidade de uma etapa extra no processo de fermentação, se comparado ao álcool produzido a partir do açúcar.

Na Figura 3.1 é apresentado um esquema resumido da produção de álcool hidratado a partir da cana de açúcar, sendo destacado o ponto de geração da vinhaça no processo.

Figura 3.1 - Esquema resumido da produção de álcool hidratado a partir da cana de açúcar, com destaque para a geração de vinhaça (OMETTO, 2005)

A vinhaça representa uma enorme fonte de poluição que se avoluma a cada ano, haja vista sua composição (alto teor de matéria orgânica e minerais), e outras características como baixo valor de pH, com alto poder de corrosão, temperatura elevada na saída do processo de destilação, valores elevadíssimos de demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), e extrema variabilidade ao longo de um dia de produção (BONINI, 2012; CENTURIÓN et al., 1983).

Com legislações mais restritivas sobre a qualidade da água, e a redução na disponibilidade de terra, torna-se cada vez mais necessário o tratamento intensivo da vinhaça, a qual pode ser assim disposta (OLIVEIRA, 1988; SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2008; SHEEHAN e GREENFIELD, 1979; ZHANG, XIONG e WEI, 2009): i) disposição direta no solo; ii)

retenção em lagoas para estabilização fermentativa natural; iii) reciclagem industrial para a diluição do melaço antes da fermentação; iv) produção de metano pela degradação anaeróbia da vinhaça; v) concentração e combustão; vi) tratamento físico-químico como coagulação, floculação e sedimentação; vii) floculação biológica; viii) osmose reversa; ix) adsorção em carvão ativado; x) filtros biológicos; xi) produção de ração animal; xii) produção de microrganismos ricos em proteínas; xiii) produção de biomassa.

Atualmente, a disposição direta no solo é a forma de disposição mais praticada, pois oferece uma série de benefícios químicos, físicos e biológicos, contudo não deve ser aplicada em excesso, pois pode acarretar efeitos nocivos aos mananciais superficiais e subterrâneos, queda da produção, entre outros. O uso desta no solo está diretamente ligado à sua composição química, que apresenta elevadas concentrações de cálcio, fósforo, e concentrações menores de compostos nitrogenados, potássio e magnésio, todos constituintes dos fertilizantes comumente utilizados na agricultura. Na Tabela 3.1 são apresentados alguns dados médios obtidos pela caracterização de 64 amostras de vinhaça, também são apresentados os valores mínimos e máximos encontrados.

Tabela 3.1 - Valores mínimos, médios e máximos de 64 amostras de vinhaça analisadas (ELIAS NETO e NAKAHODO¹, 1995; apud LÓIO, 2013)

<i>Variável</i>	<i>Mínimo</i>	<i>Média</i>	<i>Máximo</i>
pH	3,50	4,15	4,90
DQO (mg.L⁻¹)	9200	28450	97400
DBO (mg.L⁻¹)	6680	16950	75330
ST (mg.L⁻¹)	10780	25155	38680
SST (mg.L⁻¹)	260	3967	9500
SSV (mg.L⁻¹)	40	3632	9070
SSF (mg.L⁻¹)	40	294	1500
SDT (mg.L⁻¹)	1509	18420	33680
SDV (mg.L⁻¹)	588	6580	24020
SDF (mg.L⁻¹)	921	11872	15000
Cálcio (mg.L⁻¹)	71	515	1096
Cloreto (mg.L⁻¹)	480	1219	2300
Cobre (mg.L⁻¹)	0,50	1,20	3,00
Ferro (mg.L⁻¹)	2	25	200
Fósforo (mg.L⁻¹)	18	60	188
Magnésio (mg.L⁻¹)	97	226	456
Manganês (mg.L⁻¹)	1,00	4,82	12,00
Nitrogênio (mg.L⁻¹)	90	357	885
Nitrogênio Amoniacal (mg.L⁻¹)	1,00	10,94	65,00
Potássio (mg.L⁻¹)	814	2035	3852
Sódio (mg.L⁻¹)	8	52	220
Zinco (mg.L⁻¹)	0,70	1,70	4,60

¹ ELIAS NETO, A.; NAKAHODO, T. (1995) Caracterização físico-química da vinhaça. Projeto nº 9500278. Relatório Técnico da Seção de Tecnologia de Tratamento de Águas do Centro de Tecnologia Copersucar, Piracicaba, 26p.

Contudo, a produção de biomassa cultivada em vinhaça desponta como uma alternativa promissora como forma de disposição, pois, ao mesmo tempo em que pode reduzir a concentração de matéria orgânica e nutrientes desse efluente, produz uma biomassa passível de utilização em outros processos, para a obtenção de produtos de maior valor agregado. Tal aproveitamento já foi estudado por Oliveira e Cáceres (1986), obtendo resultados positivos para algumas das espécies de microalgas, por eles estudadas.

Um dos principais obstáculos ao cultivo de microalgas fototróficas, mixotróficas ou fotoeterotróficas em vinhaça a concentrações elevadas é a presença de cor e turbidez, que atuam reduzindo de forma acentuada a penetração de luz no meio, inviabilizando a realização de fotossíntese por esses organismos. A clarificação e/ou diluição desse efluente garante uma maior penetração de luz, permitindo a realização de fotossíntese pelas microalgas. Há portanto, a necessidade de se investigar técnicas eficientes para a redução de cor e turbidez desse efluente, possibilitando alternativa vantajosa de uso desse resíduo líquido, com ou sem diluição, como meio para o cultivo de microalgas que precisam da energia luminosa. Dentre as opções de tratamento usuais, os tratamentos físico-químicos, a osmose reversa e a adsorção e oxidação, são os tratamentos que podem, se corretamente desenvolvidos, reduzir a cor e a turbidez da vinhaça, contudo estes dois últimos a um custo extremamente elevado.

Sendo a remoção de turbidez um objetivo mais tangível com a utilização das técnicas de tratamento convencionais, a maior dificuldade se encontra na remoção da cor da vinhaça a qual, dentre os diversos componentes da vinhaça, é resultante principalmente da presença de um composto chamado melanoidina.

A melanoidina, uma substância de cor marrom, gerada pela reação de Maillard entre aminoácidos e carboidratos, se destaca pela dificuldade de ser removida, e por ser tóxica para alguns microrganismos utilizados no tratamento de águas residuárias (SATYAWALI e BALAKRISHNAN, 2008).

Segundo Migo et al. (1997), a utilização correta de sais metálicos como coagulante (dosagem ótima e pH de coagulação na faixa ideal), podem resultar em valores elevados de remoção de cor, alcançadas porém, com a utilização de dosagens extremamente elevadas, quando comparadas as dosagens utilizadas nos tratamentos de efluente. Segundo os mesmos autores, 9,2 g.L⁻¹ de FeCl₃ removeram aproximadamente 97% de cor com pH de coagulação na faixa de 3,0 a 4,5; já 28,3 g.L⁻¹ de Fe₂(SO₄)₃ removeram aproximadamente 96% de cor com pH na faixa de 3,0 a 4,5, por sua vez, 25,0 g.L⁻¹ de Al₂(SO₄)₃ apresentou remoção de 83% de cor para pH na faixa de 4,0 a 6,0.

Remoções eficientes de cor também foram verificadas quando os coagulantes metálicos foram utilizados em amostras de vinhaça biologicamente tratadas, alcançando remoções superiores a 98% para dosagens da ordem de 6 g.L^{-1} (LIANG et al., 2009).

Santiago et al. (sem data) por sua vez, avaliaram o uso de coagulantes naturais na clarificação da vinhaça, conseguindo remoções de 87% para cor e 99% para turbidez quando foi utilizado um coagulante a base de tanino (polieletrólito aniônico natural) numa dosagem de $27,5 \text{ g.L}^{-1}$, com custo médio de R\$ 45,00 por metro cúbico de vinhaça.

Lóio (2013) obteve resultados satisfatórios com o uso de um polieletrólito catiônico sintético na coagulação/ floculação seguida de sedimentação da vinhaça com remoções de 76% na cor e 96% na turbidez, para uma dosagem de apenas 20 mg.L^{-1} , dosagem significativamente menor se comparada às obtidas com o uso de polieletrólitos naturais.

3.2 MICROFILTRAÇÃO TANGENCIAL (BREVE DESCRIÇÃO E APLICAÇÃO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES, OPERAÇÃO DE SISTEMA EM LARGA ESCALA)

3.2.1 Membranas filtrantes

Definida como um filme fino que separa duas soluções e atua como barreira seletiva para o transporte de componentes destas soluções, permitindo a passagem de algumas espécies enquanto retém outras, as membranas apresentam vantagens quanto às demais tecnologias de tratamento de efluentes por ser um sistema de separação de materiais, no qual não ocorre transformação química ou biológica durante o processo de filtração (FARMERIE, 2009; SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; SVRCEK e SMITH, 2004; TSUTIYA e SCHNEIDER, 1999).

Além das operações de separação, as membranas oferecem as seguintes vantagens (SCHNEIDER e TSUTIYA, 2001; TSUTIYA e SCHNEIDER, 1999):

- operam a temperatura ambiente sem mudança de fase, o que resulta em considerável economia de energia em relação à processos de destilação, por exemplo;
- não há acúmulo de produtos dentro da membrana o que viabiliza a operação contínua do sistema sem redução da eficiência de separação;
- plantas compactas e automatizadas;

- qualidade boa e constante do efluente tratado, independente de variações da qualidade do afluente.

As membranas mais utilizadas no saneamento podem ser classificadas quanto ao diâmetro médio dos poros, e consequentemente os materiais retidos (Tabela 3.2). Para a escolha do diâmetro do poro a ser utilizado para a filtração, é recomendado adotar uma membrana com diâmetro da ordem de 0,2 a 0,3 vezes o diâmetro médio da partícula que se quer remover. Isto se deve ao fato de que a membrana não apresenta poros com tamanhos uniformes, e seu diâmetro nominal indica uma capacidade de remoção da ordem de 80 a 90% para partículas com o tamanho indicado.

Tabela 3.2 - Membranas utilizadas para o tratamento de água e esgoto (METCALF & EDDY, 2003)

Processo	Tamanho dos poros (μm)	Materiais removidos
Microfiltração (MF)	0,08 - 2,0	SST, turbidez, cistos e oocistos de protozoários, algumas bactérias e vírus
Ultrafiltração (UF)	0,005 - 0,2	Macromoléculas, colóides, algumas bactérias, alguns vírus e proteínas
Nanofiltração (NF)	0,001 - 0,01	Moléculas pequenas, dureza e vírus
Osmose Reversa (OR)	0,0001 - 0,001	Muitas moléculas pequenas, cor, dureza, sulfatos, nitratos, sódio e outros íons

Quanto à filtração, esta pode ocorrer de duas maneiras, dependendo da direção de bombeamento do líquido em relação à membrana. A filtração pode ser tangencial, caso a direção do fluxo seja paralela, ou frontal, caso a direção seja perpendicular à membrana.

Outro diferenciador das membranas está em sua forma, podendo ser apresentada em duas configurações:

- no formato de folhas planas (flat sheets, membranas de osmose reversa e nanofiltração);
- no formato cilíndrico (principalmente membranas de microfiltração e ultrafiltração):
 - membranas tubulares (diâmetro maior que 3mm);
 - membranas de fibra oca (diâmetro menor que 3mm).

Os materiais utilizados na fabricação das membranas também variam, sendo mais utilizados os polímeros e a cerâmica. A escolha do material está relacionada com o produto em contato com a membrana, com a pressão de trabalho, com a porosidade necessária e com a hidrofobicidade. A combinação de diferentes materiais também pode ocorrer, de forma que

um material fique responsável por conferir a seletividade da membrana, e o outro material seja utilizado como suporte, garantindo a resistência física da membrana.

Além da direção do bombeamento do líquido em relação à membrana, os sistemas de membranas filtrantes podem ser operados de três formas distintas, de acordo com o fluxo de permeado e a pressão transmembrana aplicada:

- fluxo constante e pressão variável (a pressão aumenta com o transcorrer da operação);
- pressão constante e fluxo variável (o fluxo reduz com o transcorrer da operação);
- fluxo e pressão variáveis (o fluxo reduz a medida que a pressão vai aumentando, tais oscilações são menos significativas que nos casos anteriores).

A eficiência de um sistema de filtração é geralmente determinada pela avaliação de dois fatores, o fluxo e a seletividade. O primeiro é a relação entre o volume filtrado pela área da membrana e tempo de filtração, enquanto que a seletividade é a taxa de permeabilidade relativa de diferentes componentes à membrana. De modo geral uma membrana ideal apresenta grande seletividade e permeabilidade, retendo um elevado número de compostos, a uma vazão elevada. Porém, em geral, quando um parâmetro é maximizado o outro apresenta desempenho reduzido.

Segundo Vidal (2001), a dificuldade no uso de membranas filtrantes está no baixo fluxo de massa (transferência de massa por unidade de área da membrana) e a colmatção. Estes problemas podem ser minimizados quando são escolhidas membranas apropriadas para o efluente a ser tratado, por uma operação adequada, e em alguns casos pela adoção de uma etapa de pré-tratamento.

3.2.2 Microfiltração tangencial

Indicada para a remoção de sólidos suspensos e turbidez, as membranas de microfiltração são normalmente confeccionadas na forma cilíndrica e operadas de forma tangencial.

Este tipo de formato e operação garantem ao sistema de filtração a possibilidade de minimizar o efeito de colmatção, um dos principais fatores que dificultam a utilização de sistemas de filtração por membranas.

Segundo Lapolli (1998), a colmatção é processo no qual pequenas partículas penetram a estrutura porosa da membrana ou se aderem à superfície da mesma, impedindo a passagem do líquido. Em situações severas, tal fenômeno pode se tornar irreversível, resultando na perda da capacidade de filtração da membrana. É importante ressaltar que danos causados por

substâncias corrosivas e/ou pela ação de microrganismos que deterioram o material que constitui a membrana não podem ser revertidos. Porém, quando reversível, a colmatção da membrana pode ser eliminada, ou reduzida, pela realização de uma limpeza com produtos químicos como ácidos, álcalis ou oxidantes, ou em casos menos severos, pela limpeza física (retrolavagem).

A retrolavagem normalmente minimiza a formação da torta, contudo nem sempre é capaz de promover a recuperação total do fluxo. Esta redução progressiva normalmente indica acúmulo de materiais nas membranas que poderão ser removidos por limpeza química.

A operação de retrolavagem pode ser realizada de três formas:

- Tangencial, através do bombeamento do permeado pelo canal do concentrado, em direção contrária ao da filtração;
- Frontal, através do bombeamento do permeado através da membrana em sentido inverso ao da filtração, e;
- Por ar comprimido, através do bombeamento de ar comprimido, em pressões elevadas, pelo canal do permeado.

A limpeza química por sua vez é mais agressiva para a membrana, e não precisa ser realizada no próprio sistema de filtração. Caso a membrana seja mantida no sistema de filtração, é recomendado o bombeamento da solução de forma que o regime de escoamento seja turbulento, com velocidade linear de aproximadamente 2m.s^{-1} , e com baixas pressões. Caso seja optado pela remoção da membrana, a mesma é mantida em imersão por períodos de aproximadamente 24 horas. É importante ressaltar que a escolha do produto químico deve levar em conta a resistência da membrana, do invólucro em que a mesma está contida, e caso a limpeza seja realizada no sistema de filtração, de todas as unidades que compõe o sistema. A combinação de produtos químicos também pode resultar em condições melhores de recuperação do fluxo, em geral, soluções ácidas são indicadas para incrustações inorgânicas, soluções básicas para incrustações orgânicas, e os agentes oxidantes para a esterilização e inativação de microrganismos.

Em geral, a colmatção está relacionada a três fatores: condições de operação (pressão de filtração e condições hidráulicas do escoamento), características do afluente, e características da membrana. Segundo Judd e Judd (2011) e Schneider e Tsutiya (2001), a colmatção da membrana devido ao bloqueio dos poros, pode ser dividida em quatro grupos:

- Bloqueio completo: cada partícula que entra em contato com a membrana causa a obstrução total do poro, é assumido neste modelo que não há sobreposição de partículas;
- Bloqueio padrão ou interno: partículas com tamanho menor que o poro da membrana se deposita ao longo de todo o comprimento do poro, aumentando a resistência da membrana;
- Bloqueio intermediário ou aleatório: as partículas se depositam aleatoriamente, tanto no interior dos poros como na superfície da membrana, neste modelo pode haver sobreposição das partículas;
- Bloqueio de torta de filtro: as partículas se depositam sobre toda a superfície da membrana, formando uma espécie de membrana secundária, neste modelo é assumido que o fluxo reduz com o aumento da espessura da torta, a qual aumenta proporcionalmente com o volume de permeado obtido.

Schneider e Tsutiyu (2001) ainda apresentam modelos matemáticos que permitem identificar qual é o principal modelo que está atuando sobre a membrana. Tais modelos são baseados nos dados obtidos durante as carreiras de filtração, como o volume de permeado obtido (V) e o tempo de filtração (t). Tais parâmetros são analisados graficamente, e em função da curva obtida, é possível definir o mecanismo de bloqueio principal segundo a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Modelos de bloqueios de filtros em sistemas de filtração com membranas. A identificação do modelo é realizada pela análise do gráfico com os parâmetros da coluna da direita, um gráfico linear indica o modelo predominante.

Mecanismo de Bloqueio	Linearidade
Bloqueio completo	$\ln(V) \times t$
Bloqueio padrão ou interno	$V \times \ln(t)$
Bloqueio intermediário ou aleatório	$t/V \times t$
Bloqueio de torta de filtro	$t/V \times V$

Para Malack e Anderson (1996), a microfiltração tangencial é uma operação na qual a formação da torta de filtro é limitada, ou quase que totalmente suprimida por uma suspensão que flui paralelamente a superfície de filtração, removendo da superfície da membrana o lodo depositado. Contudo, é importante ressaltar que a torta formada não é exclusivamente prejudicial ao sistema de filtração, pois a formação da torta pode resultar num aumento da qualidade do efluente, em virtude do aumento na seletividade da membrana resultante da formação de uma membrana secundária.

Na Figura 3.2 são apresentados duas ilustrações, uma com a operação normal de um sistema de microfiltração tangencial com membrana tubular, e a outra quando esta sendo realizada a retrolavagem do sistema. As terminologias permeado e concentrado são comumente utilizadas neste tipo de filtração, enquanto permeado indica a parcela do líquido que passa através da membrana, concentrado representa a parcela que fica enriquecida com solutos e/ou sólidos retidos na membrana.

Figura 3.2 - Ilustrações de um sistema de microfiltração tangencial em operação normal, e do mesmo sistema durante a operação de retrolavagem

Segundo Farmerie (2009), o desempenho da membrana pode ser melhorado quando um sistema de pré-tratamento é utilizado para reduzir os contaminantes em potencial que podem obstruir a membrana. Uma opção é a coagulação, processo que promove a desestabilização química do material particulado coloidal presente no meio líquido. Este material quimicamente desestabilizado, pode posteriormente se transformar em partículas, as quais podem ser mais facilmente arrastadas pela força de cisalhamento gerada pela velocidade tangencial no interior da membrana.

Além da correta coagulação, a definição e otimização de outros parâmetros envolvidos no processo de filtração por membranas deve ser realizado, sempre em função do tipo de filtração e membrana escolhida. Para o caso da filtração tangencial com membrana tubular, Zhang et al. (2010), dizem que parâmetros como a solução utilizada para a retrolavagem, o intervalo de tempo entre elas, a velocidade de *cross-flow* (velocidade tangencial à membrana) e a forma, frequência e o produto utilizado para a lavagem química devem ser otimizados para maximizar a eficiência do processo de filtração, de forma a permitir uma operação o mais semelhante possível com a condição ideal do sistema. Ainda segundo os autores, a condição ideal de operação do sistema, em termos da taxa aplicada, pode ser obtida com a utilização de água deionizada.

Contudo, não só a membrana utilizada deve ser bem escolhida, a forma de operação de todo o sistema de filtração deve ser bem elaborada, pois pode ser a diferença entre viabilizar ou não um projeto, por exemplo, em termos da eficiência energética. Nas Figuras 3.3 e 3.4 são apresentadas duas formas de operação de sistemas de microfiltração tangencial. Na primeira, um sistema de circuito fechado, onde apenas uma parcela da vazão é pressurizada, enquanto uma bomba auxiliar é responsável por promover a circulação do líquido no interior da membrana. Já no sistema operando em circuito aberto toda a vazão que percorre a membrana necessita ser pressurizada.

M.V. – Medidor de Vazão

Figura 3.3 - Esquema de operação de uma unidade de microfiltração tangencial em circuito fechado (Fonte: Manual de instrução MOLSEP® FW50, Nadir Filtration)

M.V. – Medidor de Vazão

Figura 3.4 - Esquema de operação de uma unidade de microfiltração tangencial em circuito aberto (Fonte: Manual de instrução MOLSEP® FW50, Nadir Filtration)

Assim como a grande maioria dos tratamentos físico-químicos, a microfiltração tangencial também gera resíduos, os quais precisam ser corretamente dispostos. Estes resíduos são provenientes dos descartes (purgas) e das limpezas químicas realizadas. Na Tabela 3.4 é apresentada uma possível operação do sistema de circuito fechado apresentado na Figura 3.3.

Tabela 3.4 - Exemplo de ciclo de operação para membrana de microfiltração em sistema semelhante ao da Figura 3.3

Processo	Operação	Duração
Filtração		15 min
	O conteúdo no circuito fechado é drenado através do módulo	
Descarga de Concentrado	As bombas de alimentação e recirculação estão ligadas A válvula na linha de retorno é fechada A válvula da saída do concentrado é aberta A válvula da saída do permeado é fechada	5 s
Filtração		15 min
Descarga de Concentrado		5 s
Filtração		15 min
Descarga de Concentrado		5 s
Retrolavagem com permeado	As bombas de alimentação e recirculação são desligadas A bomba de retrolavagem é ligada A entrada do fluxo reverso deve ocorrer em ambas as entradas do módulo de filtração	30 s

O ciclo de operação apresentado na Tabela 3.4 é repetido até o sistema atingir a pressão máxima de filtração, e então é seguido da limpeza química da membrana. Caso a pressão de filtração ainda esteja próxima ao limite, após a limpeza química, será necessário a substituição do módulo de filtração. Na Figura 3.5 é apresentado um gráfico ilustrando o momento da limpeza química da membrana, e o conceito de colmatção irreversível, que quando muito elevada resulta na substituição do módulo de filtração.

Figura 3.5 - Desenvolvimento da pressão de filtração ao longo do tempo, com indicação do momento da realização da limpeza química após uma série de retrolavagens, e o efeito de colmatação irreversível (Traduzido de DURANCEAU e TAYLOR, 2011)

3.2.3 Microfiltração da vinhaça

A aplicação da tecnologia da microfiltração tangencial para a clarificação da vinhaça ainda é pouco estudada, sendo destacado o trabalho realizado por Trevisoli (2010), o qual avaliou a clarificação da vinhaça pelo processo de microfiltração tangencial em membrana fabricada de cerâmica, buscando avaliar as características fluidodinâmicas do processo, os mecanismos de bloqueio dos poros através de modelos matemáticos e a clarificação da vinhaça. Para tanto trabalhou com vinhaça diluída (50% em água potável) e membranas com porosidade de 0,8 e 1,2 μ m, obtendo resultados significativos na remoção de sólidos suspensos, cor e turbidez. Santos (2013) avaliou a microfiltração da vinhaça em membrana de 0,2 μ m como forma de esterilização, sendo que a vinhaça, previamente centrifugada, não apresentou crescimento de bactérias após tal procedimento, realizado em condições assépticas. Além da remoção da turbidez (superior a 99,2%), o processo de clarificação seguido de um ajuste no pH, também reduziu a concentração de nutrientes como nitrogênio total, fósforo total e potássio, em 44,1; 72,8 e 27,7% respectivamente.

Gomes (2011), por sua vez, trabalhou com a combinação de membranas de micro e ultrafiltração com objetivo de concentrar a vinhaça, reduzindo custos de transporte. Foram avaliadas combinações de membranas, e pressões de filtração diferentes, de modo a fornecer subsídios para o projeto de unidades reais. Os ensaios realizados com membrana de 0,2 μ m e filtração direta, permitiriam verificar que pressões de filtração acima de 1,0 bar não resultaram em aumento no fluxo de permeado obtido. O mesmo comportamento não foi verificado para a membrana de 100KDa, a qual não apresentou melhoras significativas no

fluxo de permeado com pressões superiores a 1,8 bar, e não 1,0 bar, indicando que a redução da porosidade da membrana necessita de pressões mais elevadas para a obtenção do mesmo volume de efluente. Segundo a autora, isto é justificado pelo tamanho das partículas presentes na vinhaça, e pelos mecanismos de bloqueio da membrana, os quais são distintos.

3.3 MICROALGAS

3.3.1 Identificação de potenciais, produção de biodiesel

Numa era em que se busca o desenvolvimento sustentável e novas formas de produção de energia, as microalgas estão se tornando objeto de muitas pesquisas devido às inúmeras possibilidades de aproveitamento, seja na produção de biocombustível, na queima de biomassa para a geração de energia, no tratamento de efluentes ou para uso na alimentação de outros organismos, e é em função do aproveitamento que se deseja das microalgas que são definidas as espécies, formas e meios de cultivo.

A produção de biocombustível a partir de microalgas vem sendo cada vez mais estudada pois apresentam vantagens em relação às plantas, uma vez que aquelas possuem alto valor de lipídeo na sua biomassa; alta taxa de crescimento; melhor aproveitamento da luz; utilizam CO₂ em seu metabolismo, o qual pode ser captado da atmosfera ou dos próprios processos produtivos industriais, incluindo usinas de açúcar e álcool; podem crescer em lugares que não terras agrícolas e florestas; e podem agregar valor à produção através da comercialização de coprodutos gerados na produção do biodiesel (DASSEY e THEEGALA, 2013; RAWAT et al., 2013; YOO et al., 2010). Na Tabela 3.5 são apresentados os comparativos entre possíveis fontes vegetais de biodiesel em termos de produção de óleo por hectare, e fica evidente a superioridade das microalgas chegando a valores de óleo produzido 10 vezes maiores que os obtidos em plantas.

Tabela 3.5 - Comparativo entre possíveis fontes de biodiesel (CHISTI, 2007)

Cultura	Óleo Produzido (L/ha)
Milho	172
Soja	446
Canola	1190
Coco	2689
Óleo de Palma	5959
Microalga (70% peso seco de óleo)	136900
Microalga (30% peso seco de óleo)	58700

Dentre as inúmeras vantagens de se produzir biodiesel a partir de microalgas, Rawat et al. (2013) ainda destaca a possibilidade da utilização dos subprodutos da produção de biodiesel como fertilizantes, suplementos de ração animal, produção de metanol, bioenergia dentre outros.

As microalgas fazem parte de um grupo heterogêneo, usualmente composto por microrganismos microscópicos, unicelulares, coloniais ou filamentosos, coloridos e fotoautotróficos, providos de clorofila-*a* e outros pigmentos que as permitem realizar a fotossíntese (LEE, 2008). Algumas espécies contudo, também podem se desenvolver heterotroficamente, foto-heterotroficamente ou ainda mixotroficamente.

Segundo Chen et al. (2011) e Hata et al. (2000), a fotoautotrofia envolve a utilização de luz como fonte de energia, e o carbono inorgânico como fonte de carbono. A heterotrofia por sua vez, é definida pela utilização exclusiva de compostos orgânicos como fonte de carbono e de energia, sendo que tal metabolismo consiste na substituição da fixação de CO₂ atmosférico que ocorre nos cultivos autotróficos pela adição de uma fonte de carbono orgânico (glicose, acetato, glicerol, sacarose dentre outras) no meio de cultivo, possibilitando o aumento da concentração de biomassa e sua produtividade, sendo interessante quando há limitação de energia luminosa no local de cultivo. Na fotoeterotrofia por sua vez, a microalga necessita de luz como fonte de energia para o processamento do carbono orgânico. Finalmente, a mixotrofia pode ser definida como um processo metabólico em que a fotossíntese é a principal fonte de energia, embora tanto compostos orgânicos, quanto CO₂ sejam essenciais, sendo assim, um organismo mixotrófico é aquele capaz de assimilar compostos orgânicos como fonte de carbono enquanto utiliza compostos inorgânicos como doadores de elétrons, (CHOJNACKA; MARQUEZ-ROCHA, 2004).

Para facilitar a compreensão das diferentes formas de cultivo, é apresentado na Tabela 3.6 um resumo das fontes de energia e carbono, utilizadas para cada uma das quatro formas de cultivo.

Tabela 3.6 - Comparação entre as diferentes formas de cultivo (CHEN et al., 2011)

Condição de cultivo	Fonte de Energia	Fonte de carbono
Fototrófico	Luz	Inorgânica
Heterotrófico	Orgânica	Orgânica
Foto-heterotrófico	Luz	Orgânica
Mixotrófico	Luz e Orgânica	Inorgânica e Orgânica

A microalga *Chlorella vulgaris* vem sendo bastante estudada, para a produção de biodiesel, por apresentar alto teor de lipídeo e ser de fácil cultivo. Ela é uma microalga unicelular de

água doce pertencente à classe Chlorophyceae, ordem Chlorococcales e família Oocystaceae, que pode crescer à custa de energia luminosa quanto pela assimilação de carbono orgânico. Apresenta forma de vida unicelular ou colônia, e pode acumular pigmentos como clorofila-*a* e *b*, β -caroteno e xantofilas. A principal forma de reserva é o amido, porém em certas condições, podem armazenar óleo. A reprodução pode ser por divisão binária, esporos assexuais e reprodução sexual (RICHMOND, 2004). Na Tabela 3.7 é possível verificar a capacidade de geração de óleo de algumas espécies de microalgas, incluindo o gênero *Chlorella*.

Tabela 3.7 - Capacidade de geração de óleo para algumas espécies de microalgas (CHISTI, 2007; TEIXEIRA e MORALES, 2006)

Microalga	Quantidade de óleo (% do peso seco)
<i>Botryococcus braunii</i>	25 – 75
<i>Chlorella sp.</i>	28 – 32
<i>Crypthecodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca sp.</i>	16 – 37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	64 – 71
<i>Isochrysis sp.</i>	25 – 33
<i>Monallanthus salina</i>	> 20
<i>Nannochloris sp.</i>	20 – 35
<i>Nannochloropsis sp.</i>	31 – 68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35 – 54
<i>Nitzschia sp.</i>	45 – 47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20 – 30
<i>Schizochytrium sp.</i>	50 – 77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15 – 23

Vasconcelos et al. (2009) avaliaram o crescimento das microalgas *Isochrysis g.*, *Chaetoceros c.* e *Chlorella vulgaris* em meio Conway modificado, e iluminação artificial em tempo integral visando à produção de biodiesel. Os autores verificaram um baixo rendimento da *Chlorella vulgaris* em termos de biomassa, mas ao analisar a produção de óleo, verificou-se um rendimento superior às outras espécies.

Spoehr e Milner (1949), cultivando *Chlorella* em sistemas fechados, constataram variações de 7 a 88% de proteínas, 6 a 38% de carboidrato e 1 a 75% de lipídeos (% de peso seco), dados que corroboram com a escolha desta espécie para a produção de biodiesel, se mantida a produção de lipídeos mais próximo do limite superior. Segundo alguns autores, esta produção pode ser aumentada manipulando a fisiologia da microalga, submetendo à condições com déficit de nitrogênio e um crescimento heterotrófico, (CONVERTI et al., 2009; HSIEH e WU, 2009; XU, MIAO e WU, 2006).

Além do aspecto biológico, fatores físicos (pH, temperatura, iluminação) e químicos (nutrientes, salinidade) também podem influenciar na composição da biomassa em relação à produção de alguns metabólitos específicos (LEE, 2008; RICHMOND, 2004), e são manipulados através da escolha do meio de cultivo utilizado, bem como dos reatores em que o cultivo se desenvolverá.

3.3.2 Cultivo de microalgas em meios alternativos

O cultivo de microalgas em meios de cultura sintéticos convencionais apresenta um custo muito elevado, o que representa um fator limitante à produção em larga escala, além de retomar a discussão sobre a competição com a produção de alimentos, uma vez que em ambas as atividades faz-se necessário o uso de nutrientes. No caso de cultivos em meios de cultura alternativos (resíduos industriais, domésticos ou agrícolas), possuem como fatores limitantes a luz, a temperatura e a agitação da cultura (BONINI, 2012; DUARTE, 2001; RICHMOND, 2004), estes, disponíveis em grande quantidade a custo bastante reduzido.

Rawat et al. (2013) e Wang et al. (2008), afirmam que águas residuárias e efluentes secundários constituem fontes de nitrogênio e fósforo de baixo custo para o cultivo de microalgas, uma vez que contêm grandes quantidades de diferentes tipos deste nutrientes. Soma-se a isso, relatos apresentados no que se refere ao potencial destes microrganismos na remoção de íons metálicos e metais pesados (HARUN et al., 2010; TAM, WONG e WONG, 2001;).

O cultivo das microalgas em resíduos tem ganhado importância, pois unem duas atividades, a produção de biomassa e o tratamento do resíduo, de forma a se obter um produto com alto valor agregado, e um efluente de melhor qualidade. Esta forma de cultivo abre caminho para estudos na área de produção de microalgas através do crescimento heterotrófico/ mixotrófico, até então pouco estudados, pois havia uma grande preocupação de que o cultivo de microalgas viesse a competir com o ser humano pelas fontes de carbono necessária para sua realização.

A produção de biomassa em resíduos agroindustriais como a vinhaça, se baseia na utilização dos nutrientes, da matéria orgânica, e dos sais dissolvidos neste resíduo. Entretanto, as pesquisas voltadas à utilização de vinhaça para a produção de biomassa têm ganhado um novo fôlego nos últimos anos, sobretudo devido ao aumento da preocupação ambiental e às novas tendências de reutilização/reciclagem de subprodutos agrícolas na tentativa de se fecharem os ciclos produtivos e eliminar as externalidades negativas dos empreendimentos.

Feng, Li e Zhang (2011), avaliando a produção de lipídeos pela microalga *Chlorella vulgaris* cultivada em água residuária sintética verificaram que, ao mesmo tempo em que foi possível obter produtividade lipídica de $147 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$, houve remoção de 86% de DQO, 97% de nitrogênio amoniacal e 96% de fósforo total, sendo os melhores resultados verificados durante a fase de crescimento exponencial, com alta densidade celular e crescimento vigoroso das células da microalga.

Mitra, Leeuwen e Lamsal (2012) avaliando o crescimento de *Chlorella vulgaris* em vinhaça da produção de álcool a partir do milho, obtiveram resultados satisfatórios. Segundo os autores, o crescimento mixotrófico em baixa intensidade luminosa apresentou ótima produção de lipídeos se comparado ao cultivo autotrófico. Isto pode estar relacionado ao fato da microalga também utilizar o carbono presente na vinhaça como matéria orgânica, e que a baixa intensidade luminosa utilizada (880 lx) provocou uma condição de stress resultando no maior acúmulo de lipídeo.

Oliveira e Cáceres (1986) também avaliaram o desenvolvimento do gênero *Chlorella sp.* em vinhaça, obtida porém da produção de etanol a partir da cana de açúcar. Os autores obtiveram resultados positivos quando a microalga foi cultivada em uma solução de vinhaça a 0,1%. A solução foi preparada pela adição da vinhaça hidrolisada em água deionizada.

Bonini (2012) também avaliou o crescimento das microalgas *Aphanothece microscópica Nægeli* e *Chlorella vulgaris* em diferentes fontes de carbono e vinhaça. A vinhaça utilizada foi submetida a um processo de hidrólise ácida, visando aumentar o teor de glicose da mesma, e após vários ensaios foi definido a melhor proporção de ácido/ vinhaça e o tempo de contato em banho termostatizado. De posse das melhores condições de hidrólise, os ensaios foram realizados em escala de bancada e operação por batelada, obtendo produtividade máxima de $43,9 \text{ mg.L}^{-1}.\text{h}^{-1}$. Contudo foi verificado que logo após um curto período em fase estacionária, houve a redução na concentração de biomassa. Tais resultados não são muito discutidos pelo autor, porém comportamento semelhante foi verificado também no cultivo da cianobactéria *Aphanothece microscópica Nægeli*. No cultivo com fontes sintéticas de carbono, o glicerol apresentou melhores resultados em termos de lipídeo se comparado à glicose e ao acetato de potássio.

Santos (2013) avaliou o crescimento de diferentes cepas da microalga *Chlorella sp.* em vinhaça após um longo período de adaptação das mesmas e obtenção dos parâmetros ótimos de crescimento, obtendo uma produção de biomassa 19 vezes maior se comparada ao cultivo fototrófico ($154,4$ contra $8,9 \text{ mg.L}^{-1}$).

3.3.3 Fotobiorreatores para cultivo de microalgas

Embora as microalgas sejam capazes de acumular 70% do seu peso seco em óleo, o desenvolvimento de unidades capazes de permitir o seu cultivo de forma rápida e barata se faz necessário. Atualmente, o cultivo de microalgas vem sendo realizado de duas formas, em sistemas abertos como lagoas, ou em sistemas fechados, chamados de fotobiorreatores (FBR). Segundo Andersen (2005), os FBR pode ser definidos como recipientes fechados, ou parcialmente fechados, onde a energia pode ser fornecida por lâmpadas, para crescimento fototrófico.

3.3.3.1 Cultivo em lagoas ou fotobiorreatores

Dentre as duas formas de cultivo, os sistemas abertos vêm sendo amplamente empregados, pois apresentam uma construção mais barata e fácil operação, contudo, requerem uma área elevada para sua instalação e não permitem o controle de parâmetros como iluminação, aeração, concentração de nutrientes, além de estarem mais suscetíveis à contaminação por outros microrganismos. Na Tabela 3.8 é apresentada uma comparação entre os sistema aberto e o FBR para o cultivo de microalgas em larga escala.

Tabela 3.8 - Comparação entre os sistemas fechado e aberto para o cultivo de microalgas em larga escala
(Fonte: MATA, MARTINS e CAETANO, 2010)

Sistema de Cultivo	Sistema Fechado (FBR)	Sistema aberto (Lagoas)
Controle da contaminação	Fácil	Difícil
Risco de contaminação	Reduzido	Elevado
Esterilidade	Alcançável	Nenhum
Controle do processo	Fácil	Difícil
Controle de espécies	Fácil	Difícil
Mistura	Uniforme	Muito pobre
Relação área/volume	Alta (20-200 m ⁻¹)	Baixa (5-10 m ⁻¹)
Densidade de indivíduos	Alta	Baixa
Investimento	Alto	Baixo
Custos operacionais	Alto	Baixo
Eficiência na utilização da luz	Alta	Baixa
Controle da temperatura	Temperatura mais uniforme	Difícil

Além das vantagens e desvantagens apresentadas na Tabela 3.8, a comparação entre os FBR e o sistema aberto também vem sendo realizada através dos seguintes parâmetros:

- Produtividade Volumétrica: produtividade em massa por volume do reator (g.L⁻¹.d⁻¹)

- Produtividade por área: produtividade em massa por unidade de área ocupada pelo reator ($\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)
- Produtividade por superfície iluminada: produtividade em massa por unidade de área de superfície iluminada do reator ($\text{g.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$)

3.3.3.2 Operação contínua ou em batelada

Não é só a forma física do reator que é importante para o desenvolvimento do cultivo, a forma de operação também pode trazer ganhos a produtividade. Dentre as inúmeras vantagens, do cultivo contínuo em comparação ao cultivo em batelada, tem-se:

- Biorreatores contínuos apresentam grau de controle superior ao de batelada;
- A taxa de crescimento pode ser regulada e mantida por longos períodos, e a concentração de biomassa pode ser controlada pela taxa de diluição;
- Devido ao estado estacionário dos biorreatores contínuos, os resultados são mais reais e facilmente reproduzidos, além da possibilidade de se obter o produto desejado com mais facilidade;
- Reações contínuas oferecem mais oportunidades para investigações e experimentações no sistema.

Todavia, os sistemas contínuos apresentam desvantagens como o difícil controle da produção de alguns compostos não relacionados ao crescimento celular, razão pela qual o sistema contínuo frequentemente necessita ser alimentado com inóculo, além da adição de alguns nutrientes. Um outro problema está relacionado com a agregação das células, as quais podem se aderir à parede, ou serem lavadas do reator. E finalmente, em cultivos contínuos, pode haver a sobreposição da microalga de interesse por algum organismo com taxa de crescimento superior à da microalga.

3.3.3.3 Principais parâmetros de um fotobiorreator

Dentre os diversos parâmetros de controle possíveis em um fotobiorreator, tem-se a iluminação, a qual deve ter intensidade para atingir o ponto de compensação luminosa para o crescimento da microalga, mas menor que o ponto de fotoinibição, sendo ideal que tenha intensidade compatível com o ponto de saturação da microalga (ANDERSEN, 2005).

É importante salientar que a intensidade luminosa também varia com a espessura da parede e com a forma do fotobiorreator, pois raios que não incidam perpendicularmente com a superfície do reator tendem a apresentar maiores índices de reflexão, e reatores muito espessos, ou com diâmetros elevados, tendem a apresentar áreas não iluminadas (ANDERSEN, 2005).

Além deste parâmetro, uma agitação eficiente deve ser realizada para garantir uma troca gasosa e térmica eficientes. Esta troca térmica é importante pelo fato de que parte da energia luminosa fornecida não é convertida em energia química pelas microalgas, mas sim em energia térmica, a qual provoca um aumento na temperatura podendo levar à morte das microalgas (ANDERSEN, 2005). Contudo deve ser atentado ao fator de cisalhamento, pois algas mais sensíveis podem sofrer danos quando submetidas a elevadas taxas, as quais podem ser letais já nos primeiros minutos (MICHELS et al., 2010).

Outra variável controlável em alguns fotobiorreatores é a aeração, a qual pode ser realizada apenas com ar comprimido. Caso esta seja a opção escolhida, deve se atentar à concentração de CO_2 para que o mesmo não se torne o fator limitante ao crescimento da microalga. Uma forma de evitar este problema é adicionando CO_2 de uma fonte externa, devendo neste caso atentar-se para o pH, o qual varia em função da presença deste gás.

Independente da adição de CO_2 , a concentração de O_2 também deve ser monitorada, especialmente em fotobiorreatores fechados, pois se presente em concentrações elevadas pode se tornar tóxico, o que segundo Chisti (2007) ocorre quando o nível de oxigênio atinge 400% o valor de saturação do ar.

A variação do pH, se corretamente controlada pode trazer benefícios para a produção da biomassa. Um exemplo é a manutenção de um pH elevado, o qual pode se tornar uma barreira contra a contaminação de bactérias que se desenvolvem em pH mais baixos (RAWAT et al., 2013).

3.3.3.4 Configurações de fotobiorreatores

Como vem sendo descrito, uma das vantagens dos FBR está na possibilidade de cada sistema ser confeccionado para atender ao propósito do cultivo, seja quanto à espécie da microalga cultivada, ou seja quanto ao uso que se pretender dar a ela.

Nos FBR tubulares, a cultura de microalga circula em tubos transparentes, impulsionada por uma bomba centrífuga. Os tubos podem ser alinhados horizontalmente, verticalmente, inclinado ou em forma de espiral. Uma vez que neste tipo de FBR há acúmulo de oxigênio, é

necessário a instalação de um desgaseificador, o qual irá permitir a saída do oxigênio acumulado. Neste mesmo ponto pode ser feita a adição de CO_2 e também nutrientes, necessários para aumentar a produtividade. Neste sistema é importante garantir um fluxo turbulento, com velocidades da ordem de $0,5\text{m.s}^{-1}$ para garantir a homogeneização da cultura, expondo as culturas que estavam no centro para a superfície (NORSKER et al., 2011).

Os reatores de coluna, por sua vez, podem ser montados a partir de tubos transparentes com pequenos diâmetros quando a iluminação é externa, ou em tubos mais largos, quando o reator é iluminado internamente. Este tipo de reator oferece a mistura mais eficiente, as taxas mais elevadas de transferência de massa, e as melhores condições de crescimento. Esta alta eficiência está relacionada com a forma de aeração, a qual é realizada com auxílio de difusores instalados na base do reator (BRENNAN e OWENDE, 2010).

Nos FBR do tipo placas planas, as microalgas são mantidas em recipientes que se assemelham a um aquário, porém com largura menor. A mistura neste tipo de reator é realizada basicamente pela aeração, além de não necessitar da instalação de desgaseificadores.

Samson e LeDuy (1985), estudando fotobiorreatores de placas planas, verificaram que a adoção de câmaras em série aumenta a produtividade de biomassa, garante maior estabilidade ao cultivo, aumenta a disponibilidade de iluminação, reduz o stress causado pela variação de temperatura quando utilizado a recirculação entre as unidades, bem como uma redução no risco de contaminação.

Na Tabela 3.9 são apresentadas as vantagens e limitações dos três principais tipos de fotobiorreatores utilizados no cultivo de microalgas. Na Tabela 3.10, adaptada de Brennan e Owende (2010), são apresentadas a produtividade de algumas espécies de microalgas em diferentes tipos de fotobiorreatores. Tais valores de produtividade variam muito além da forma do reator, os quais são reflexos de todas as variáveis envolvidas no cultivo da microalga, como a aeração utilizada, a iluminação, o controle de pH e temperatura dentre outras.

Nesta pesquisa, a escolha do tipo de fotobiorreator foi pautada na área em planta necessária para a instalação, produtividade elevada, bem como os custos de construção da unidade, motivos os quais levaram a adoção do fotobiorreator de placas planas.

Tabela 3.9 - Vantagens e limitações dos três principais tipos de fotobiorreatores utilizados no cultivo de microalgas (Adaptado de UGWU, AOYAGI e UCHIYAMA, 2008; BRENNAN e OWENDE, 2010)

Fotobiorreator	Vantagens	Limitações
Tubular	Grande área superficial iluminada, adequado para cultivo em ambiente externo, boa produtividade de biomassa e relativamente barato	Formação de gradientes de pH, oxigênio dissolvido e CO ₂ ao longo do tubo, entupimento, crescimento de biofilme nas paredes e grande área para instalação
Coluna	Elevada transferência mássica, baixo consumo de energia, potencial elevado para escalonamento, fácil de esterilizar, facilmente preparado nas condições de cultivo, bom para imobilização das algas, fotoinibição e foto-oxidação reduzidas	Baixa área superficial iluminada, tensão de cisalhamento nas algas, a construção requer materiais sofisticados, redução da área superficial iluminada com o aumento de escala
Placas planas	Grande área superficial iluminada, adequado para cultivo em ambiente externo, bom para imobilização das algas, bom caminho óptico, boa produtividade de biomassa, relativamente barato, fácil de esterilizar, facilmente preparado nas condições de cultivo e baixa estratificação de oxigênio	O aumento de escala requer muitos compartimentos e infraestrutura de apoio, difícil controle da temperatura, considerável crescimento de biofilme nas paredes, possibilidade de algumas algas sofrerem com a tensão de cisalhamento

Tabela 3.10 - Produtividade de algumas microalgas em fotobiorreatores (Adaptado de BRENNAN e OWENDE, 2010)

Microalga	Fotobiorreator	Volume do reator (L)	Produtividade por área (g.m ⁻² .d ⁻¹)	Produtividade volumétrica (g.L ⁻¹ .d ⁻¹)
<i>Spirulina platensis</i>	Tubular	5,5	-	0,42
<i>Arthrospira</i>	Tubular	146	25,4	1,15
<i>Tetraselmis</i>	Coluna	1000	38,2	0,42
<i>Chlorella</i>	Placas Planas	400	22,8	3,8
<i>Chlorella</i>	Placas Planas	400	19,4	3,2

3.3.4 Biodiesel e seu processo produtivo

Biodiesel é um éster de ácido graxo, renovável e biodegradável, obtido comumente a partir da reação química de óleos ou gorduras numa reação conhecida como transesterificação (FUENTES-GRÜNEWALD et al., 2009; GRISOLI, COELHO e MATAI, 2009).

Estes combustíveis podem ser denominados de primeira ou segunda geração, sendo que os de primeira utilizam biomassa vegetal passível de utilização na alimentação humana. Já os de segunda geração, utilizam biomassa que não fazem parte da cadeia alimentar humana, como por exemplo, resíduos de madeira e resíduos agrícolas (bagaço de cana-de-açúcar, talo de milho, palha de trigo, etc.). Além destas possibilidades, o biodiesel também pode ser obtido a partir da gordura animal, óleo vegetal usado ou até mesmo microalgas.

Optando pela biomassa vegetal para a produção de biodiesel, devem ser escolhidas preferencialmente espécies que apresentem: i) elevado teor de óleo por área e por período de cultivo; ii) balanço energético favorável; iii) baixo preço da matéria-prima; iv) aproveitamento do subproduto da extração do óleo, sempre que possível, na alimentação humana ou animal; v) cultura oleaginosa que faça parte da rotação de culturas regionais; vi) o biodiesel deve atender as especificações dos motores (FUENTES-GRÜNEWALD et al., 2009; TEIXEIRA e MORALES, 2006).

Com a biomassa separada, espessada e desaguada, a extração do óleo presente pode ser realizada de forma química ou mecânica, esta última geralmente auxiliada por algum processo químico, com a utilização de solventes. Dentre os solventes mais populares tem-se o hexano e o álcool. Com o óleo em mãos procede-se com a transesterificação para a produção do biodiesel (Figura 3.6).

Figura 3.6 - Esquema representativo do processo de transesterificação (SUALI e SARBATLY, 2012)

Como pode ser visto na Figura 3.6, o processo de transesterificação possui diversos subprodutos, os quais devem ser analisados, reutilizados quando possível, ou então dispostos de forma correta para que a produção de biodiesel realmente seja considerada sustentável.

3.4 SEPARAÇÃO DA BIOMASSA - FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Apesar do conhecido potencial das microalgas como matéria prima para produção de biocombustível, a separação, espessamento e desaguamento destas microalgas ainda constituem uma atividade cara, variando de 18 a 25% do custo total da produção, abrangendo os custos de energia elétrica, de produtos químicos e de manutenção dos equipamentos (SMITH e DAVIS, 2012; SUALI e SARBATLY, 2012).

A separação da biomassa algal é um desafio devido ao pequeno tamanho das células das algas (3 – 30 μm), por possuírem densidade muito próxima à da água, e por ser necessário o processamento de um grande volume para a obtenção de quantidades significativas de biomassa, (ZHANG et al., 2010).

A escolha dos processos de separação deve estar vinculada com a forma de produção da biomassa, pois caso sejam escolhidos sistemas de produção onde a concentração da mesma na saída do fotobiorreator seja baixa, é necessário a adoção de uma etapa prévia de separação e espessamento antes de se proceder com o desaguamento final de forma a reduzir os custos.

Para esta separação e espessamento prévios, diversas técnicas vêm sendo aprimoradas, tais como floculação, sedimentação, flotação, centrifugação, eletro-floculação, filtração e separação por membranas, (DANQUAH et al., 2009; DASSEY e THEEGALA, 2013).

A floculação seguida pela sedimentação se apresenta como um processo barato, contudo os custos de produtos químicos somado a não garantia de eficiência do processo podem inviabilizar a adoção desta técnica. A baixa garantia deste processo pode estar relacionada com as pequenas dimensões das microalgas que resultariam em um tempo de sedimentação elevado, baixa densidade, e também devido a capacidade de autoflotação das microalgas devido aos vacúolos gasosos (GARG et al., 2012).

A flotação por ar dissolvido (FAD) por sua vez, constitui técnica reconhecidamente eficiente para a remoção de algas presentes em águas para abastecimento (BRATBY, 2012; GUIMARÃES; BRANDÃO, 2007; REALI e SANTOS, 1999; SACCHI e REALI, 2010; STUSICK, KLEISINGER e DURAND, 2012; ZHANG et al., 2012), e em efluentes de lagoa de estabilização (FABRETI, 2006).

Ao comparar a FAD com a centrifugação para a separação de biomassa algal cultivada em resíduo de suinocultura, a FAD se mostrou mais econômica segundo Sim, Goh e Becker (1988), contudo ainda são necessários estudos para melhorar a etapa de floculação química que precede a FAD, bem como a busca por produtos alternativos de baixo custo e não tóxico, caso a biomassa seja utilizada na alimentação animal.

3.4.1 Coagulação e floculação

Além dos parâmetros envolvidos diretamente na FAD, as etapas de coagulação e floculação, que precedem a flotação também devem ser otimizadas para maximizar a eficiência global do processo, pois segundo Rajagopaul e Pillay (2004), a FAD é extremamente dependente da eficiência do pré-tratamento químico para a geração de flocos estáveis.

Na coagulação ocorre a inserção de um produto químico o qual é rapidamente dispersado (gradiente de mistura elevado, por volta de 1000s^{-1}) na amostra permitindo a desestabilização das partículas coloidais e em suspensão. Na floculação, um gradiente de velocidade menor (por volta de 70s^{-1}) é imposto para permitir então que as partículas desestabilizadas se choquem formando flocos passíveis de serem removidos pela etapa de flotação. Vale ressaltar que este gradiente não deve ser elevado para evitar que ocorra o cisalhamento dos flocos formados. Para o sucesso destas duas etapas, é importante que sejam otimizados os parâmetros físicos (gradiente de mistura e tempo de coagulação/ floculação) bem como os parâmetros químicos (coagulante utilizado e se necessário um auxiliar de floculação, bem como o pH do meio que pode interferir significativamente na eficiência do produto químico). A otimização dos parâmetros químicos possui influência direta no Potencial Zeta, o qual pode ser definido como o potencial elétrico da superfície de cisalhamento da partícula em movimento com relação ao meio em que está inserida. É importante destacar que o potencial elétrico na superfície de cisalhamento é diferente do presente na superfície da partícula. Esta superfície de cisalhamento define o invólucro líquido que se movimenta junto com a partícula, e que é responsável pela força de repulsão que impede que as partículas se agreguem. A adição de produtos químicos visa reduzir esta barreira permitindo a formação de agregados passíveis de serem removidos (REALI; PAZ; DANIEL, 2013).

Dentre os coagulantes e floculantes possíveis de serem utilizados, tem-se $\text{Mg}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, (BRATBY, 2012; SMITH e DAVIS, 2012). Além dos sais metálicos, Nigan e Venkataraman² (1980, apud SIM; GOH; BECKER, 1988) avaliaram a quitosana para a floculação/ flotação da microalga *Scenedesmus acutus*, e obtiveram resultados superiores a 95% com uma dosagem de 50 mg.L^{-1} .

Mais recentemente, os sais metálicos estão sendo substituídos por polieletrólitos (polímeros sintéticos ou naturais de cadeia longa, com grupos ionizáveis e que geralmente apresentam alto peso molecular), pois estes normalmente requerem dosagens menores, apresentam menor geração de lodo, são facilmente armazenados, não precisam de ajustes no pH, melhoram a resistência dos flocos e podem ser fabricados de acordo com a necessidade (peso molecular e densidade de cargas podem ser ajustadas), (EBELING, RISHEL e SIBRELL, 2005). Além de coagulante, os polieletrólitos também podem ser utilizados como auxiliar na floculação.

Segundo Bratby (2012) e Rawat et al. (2013), a escolha do coagulante também deve levar em conta a utilização da biomassa, bem como dos subprodutos do processamento desta. Um

² NIGAN, B. P.; VENKATARAMAN, L. V. Application of chitosan as a flocculant for the alga *Scenedesmus acutus*. Arch. Hydrobiol., v. 88, p. 378-387, 1980.

exemplo, é a utilização da biomassa na alimentação animal, a qual não pode conter alumínio, impedindo assim o uso de coagulantes que contém tal metal. Coagulantes a base de ferro são permitidos para esta finalidade, contudo, deve se atentar aos limites de ingestão permitidos para que o coagulante não seja dosado em concentrações superiores, impossibilitando o uso da biomassa na alimentação.

3.4.2 Flotação por Ar Dissolvido

A FAD pode ser definida como técnica de separação de partículas sólidas ou líquidas (óleo, por exemplo) de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás, normalmente o ar, que são liberadas quando a água saturada com ar em pressão elevada são liberadas na unidade de flotação. Tais microbolhas aderindo à superfície das partículas, aumentam seu empuxo, provocando assim a ascensão das mesmas em direção à superfície da fase líquida, onde são devidamente coletadas após atingirem concentração adequada (REALI, 1991).

De acordo com Hyde et al.³. (1977) apud Reali (1991) e Garg et al. (2012), as diversas modalidades de flotação podem ser divididas em três grandes grupos:

- Flotação por Ar Disperso: este grupo engloba as modalidades que utilizam bolhas de gás (normalmente ar) com diâmetros relativamente grandes (700 a 1500µm);
- Flotação Eletrolítica: ou eletro-flotação consiste na geração de microbolhas de oxigênio e hidrogênio no interior da suspensão a ser tratada, através da aplicação de uma corrente elétrica entre pares de eletrodos colocados no fundo do reator, ou seja, as bolhas de gases são provenientes da eletrólise da água;
- Flotação por Ar Dissolvido (FAD): neste grupo, as bolhas são obtidas através da liberação de parcela do gás, previamente dissolvido na massa líquida, devido a um subsequente abaixamento da pressão a que está submetido este líquido. Desta forma, consegue-se a geração de bolhas sem a utilização de agitação violenta, e com um diâmetro menor que as bolhas obtidas na Flotação por Ar Disperso (10 a 100µm). No geral essas pequenas bolhas refletem a luz, de forma a produzir uma água com aspecto leitoso.

Dentre as três modalidades apresentadas, a Flotação por Ar Dissolvido (FAD) vem sendo a mais empregada no tratamento de água e efluentes, devido a sua maior eficiência quando

³ HYDE R. A.; MILLER, D. G.; PACKHAM, R. F.; RICHARDS, W. N. (1997). Water clarification by flotation. Journal of the American Water Works Association, 69 (7), p. 369 – 74

comparada as demais. De modo geral, a câmara de flotação pode ser dividida em duas partes, sendo a primeira localizada logo na região de entrada onde ocorre a mistura da água floculada com as microbolhas, visando a colisão e agregação, chamada de Zona de Contato (ZC), e uma segunda parte, com tamanho maior, onde ocorre a separação do agregado floco/bolha da água clarificada, chamada de Zona de Separação (ZS), (REALI e PATRIZZI, 2007).

Como mencionado anteriormente, na FAD ocorre a liberação de microbolhas através da liberação de gases previamente dissolvidos em uma massa líquida. Todo esse processo de dissolução ocorre em uma outra unidade, a câmara de saturação, a qual recebe parcela da vazão de saída do flotador (massa líquida utilizada) e um gás comprimido, normalmente ar. Dentro desta unidade pode ser adicionado um tipo de material suporte para aumentar a eficiência da troca gasosa com o meio líquido.

O projeto das duas unidades que compõem a câmara de flotação deve ser realizado cuidadosamente, a fim de permitir o bom desempenho da unidade como um todo. A adoção de taxas apropriadas no interior de cada uma das unidades do flotador, bem como a manutenção das proporções de altura, comprimento e largura serão parte fundamental no sucesso da FAD.

Para o flotador, normalmente são usadas taxas de 5 a 15 m.h^{-1} , mas já existem unidades operando com taxas de 15 a 30 m.h^{-1} (EDZWALD, 2010). Tais valores resultam em uma taxa para a ZS de 6 a 18 m.h^{-1} para as unidades normalmente usadas.

Realí e Patrizzí (2007), operando uma instalação piloto de FAD com uma água sintética de baixa turbidez, conseguiram resultados satisfatórios com uma taxa na ZC de 180 m.h^{-1} , valores superiores ao recomendado por Lundh et al⁴. (2002) apud Realí e Patrizzí (2007), que recomendam taxas de 40 a 98 m.h^{-1} .

A remoção de lodo também deve ser projetada com cautela, pois é sabido, que com o aumento da distância do nível de água a concentração de sólidos diminui, de forma que a remoção do material flotado deve ser realizada acima do nível de água, causando a menor turbulência possível. São preferidos raspadores que ficam acima do nível de água àqueles que entram em contato com o efluente (BRATBY, 2012).

O processo de FAD passou por uma evolução ao longo do tempo, com alterações na taxa de aplicação, bem como na forma da zona de separação, o que refletiu diretamente na eficiência do processo. Na Figura 3.7 são apresentadas a evolução ao longo dos anos do tempo

⁴ Lundh, M.; Jönsson, L.; Dahlquist, J. (2002). The influence of contact zone configuration on the flow structure in a dissolved air flotation pilot plant. *Water Research*, 34(1), 21-30.

necessário para a floculação que antecede a FAD, bem como a taxa de aplicação do processo de FAD.

Figura 3.7 - Referências no tempo do pré-tratamento por floculação e na taxa de aplicação da FAD (traduzido de EDZWALD, 2010)

Para Bratby (2012), um parâmetro importante para a FAD é a quantidade de ar adicionada para a flotação, a qual segundo o autor deve possuir uma relação de aproximadamente 0,03g de ar para cada 1 grama de sólido, e pelo menos 8 mg de ar para cada 1 litro de água. A eficiência da flotação ainda será maximizada se a carga das partículas agregadas forem opostas às cargas das microbolhas e se as partículas e as microbolhas apresentarem tamanho semelhante, permitindo uma colisão mais eficiente (HAN, 2011; HAN e KIM, 2007)

É importante ressaltar que o tamanho das microbolhas está relacionado com a forma de depressurização, com o tipo da câmara de saturação, com a taxa de recirculação, com a temperatura e com a pressão utilizada na câmara de saturação. No Gráfico 3.1 são apresentados os tamanhos médios das microbolhas obtidas em função da pressão de saturação (HAN, 2011).

Gráfico 3.1 - Tamanho médio das microbolhas em função da pressão na câmara de saturação (fonte: HAN, 2011)

Sabendo que as microalgas geralmente apresentam carga negativa, assim como as microbolhas, Han e Kim (2007) avaliaram a flotação de microalgas por microbolhas com carga positiva, obtendo resultados satisfatórios quando as microbolhas apresentaram tamanho semelhante aos das microalgas, em escala de laboratório. Segundo os autores, outra forma de se conseguir a flotação desse material seria através da adição de produtos químicos para modificar a carga das microalgas, o que segundo eles pode prejudicar a utilização da biomassa devido à contaminação pelo coagulante.

No caso de efluentes de fotobiorreatores, as concentrações de microalgas em suspensão alcançam valores bem mais elevados que as encontradas no tratamento de água e esgoto sanitário, podendo chegar a valores na faixa de 1 a 2 g biomassa.L⁻¹, (DASSEY; THEEGALA, 2013; ZHANG et al., 2012). Assim, faz-se necessário o estudo e desenvolvimento de unidades de flotação capazes de operar eficientemente nessas condições. Segundo Sim, Goh e Becker (1988) os princípios aplicados nos flotadores utilizados para o espessamento de lodo podem auxiliar no desenvolvimento de flotadores para o espessamento da biomassa, devido à elevada carga de sólidos a que ambos são submetidos.

Segundo levantamento realizado por Zhang et al. (2012), outro parâmetro a ser considerado no estudo da FAD para o espessamento de biomassa algal é a quantidade de matéria orgânica dissolvida, a qual é responsável por aumentar a dosagem de produto químico necessário para permitir a neutralização de cargas e consequentemente a coagulação, o que está diretamente relacionado com o meio utilizado.

Edzwald e Wingler (1990⁵, apud EDZWALD, 2010) realizaram ensaios de laboratório comparando a eficiência da FAD e da sedimentação para a remoção da microalga *Chlorella vulgaris*, obtendo 99-99,9% de eficiência para a FAD e 90-99% para a sedimentação.

Zhan et al. (2012) avaliaram a influência da fase de crescimento da microalga *Chlorella zofingiensis* na eficiência da FAD, e verificaram que as microalgas são menos estáveis e homogêneas com o passar dos dias, e também que a concentração de matéria orgânica dissolvida aumenta com o passar dos dias, o que resultou num aumento da dosagem necessária para manter a eficiência da FAD.

Benson e Guiraud (2012) avaliaram a flotação da microalga *Dunaliella salina* obtendo remoções de 90% sem a etapa de coagulação/ floculação química, sendo apenas realizados ajustes no pH para promover a autofloculação. É importante ressaltar que a autofloculação é um processo resultante da alteração do pH, enquanto a biofloculação normalmente está relacionada com a liberação de algum tipo de biopolímero pelos microrganismos presentes (CHRISTENSON e SIMS, 2011).

3.5 CENTRIFUGAÇÃO

A centrifugação, um dos processos de separação água/algas mais eficientes, chega a obter remoção de 50 a 95% (KAWAL, 1981), é uma técnica de separação de fases cujos princípios básicos são os mesmos da sedimentação por gravidade, entretanto a intensidade das forças atuantes são usualmente centenas ou milhares de vezes maiores que a força gravitacional (REALI, 1999).

A separação de fases realizadas neste processo é extremamente acelerada, e está diretamente relacionada com o tamanho dos flocos. Flocos grandes atingem rapidamente a parede da centrífuga, aderindo-se a ela e consequentemente se separando da suspensão, formando uma torta bastante espessa. Flocos pequenos, além de demorarem um tempo maior para atingir a parede da centrífuga, podem ser arrastados pelo líquido tornando baixa a eficiência do processo.

Desta forma, em situações onde os flocos são pequenos, é que se faz mais necessário realizar o condicionamento químico para aumentar o tamanho dos flocos, e consequentemente possibilitar a separação das fases. Tal condicionamento geralmente é realizado com auxílio de

⁵ Edzwald, J. K.; Wingler, B. J., 1990. Chemical and physical aspects of dissolved air flotation for the removal of algae. Journal of Water Supply: Research and Technology – Aqua 39 (2), 24-35.v

polímeros sintéticos de alto peso molecular que acabam atuando como floculadores (REALI, 1999).

Além de um condicionamento químico adequado do material a ser centrifugado, o tipo da centrífuga utilizada também pode interferir na eficiência. Dividida basicamente em dois grupos, as filtrantes e as sedimentadoras, podem ser operadas de forma contínua e por batelada. Na Figura 3.8 é apresentado um esquema com as opções existentes de centrífugas.

A escolha da forma e tipo de operação da centrífuga deve ser feita através de ensaios laboratoriais, estando diretamente relacionada com o material a ser separado, a origem deste e com o destino de tal material.

Utilizada como processo de separação, espessamento e desaguamento, o processo de centrifugação pode ser precedido de uma etapa de separação e espessamento de forma a aumentar a eficiência do processo, e principalmente reduzir os custos de operação. Uma possibilidade é a realização da sedimentação ou flotação por ar dissolvido para a separação e espessamento do material, o qual então será desaguado no processo de centrifugação.

Segundo Dassey e Theegala (2013), a centrifugação de forma contínua é eficiente para o desaguamento da microalga, contudo sua viabilidade está diretamente relacionada com o fluxo aplicado. Fluxos menores geram uma torta com densidade elevada, contudo a um preço extremamente elevado, de forma que os autores recomendam que seja obtido um ponto de custo/benefício de forma a obter a biomassa em uma concentração satisfatória e economicamente viável.

Figura 3.8 - Opções de centrífugas em função do sistema de separação (funcionamento)

A dependência do fluxo na eficiência da centrifugação também foi abordada por Sim, Goh e Becker (1988), os quais obtiveram resultados superiores a 90% na separação de microalgas cultivadas em água residuária de suinocultura. Os autores também verificaram que a baixa concentração de sólidos suspensos totais no afluente do processo (0,04 – 0,07%) resulta em custos elevados.

Guimarães e Brandão (2007) avaliaram o desaguamento de dois diferentes lodos, um proveniente de uma Estação de Tratamento de Água (ETA) com predominância de turbidez, e ou proveniente de ETA com predominância de microalgas, ambos condicionados por sedimentação e por flotação por ar dissolvido. Os resultados indicam que o condicionamento por sedimentação gera um lodo mais espesso para o efluente da ETA com predominância de turbidez, mas após a centrifugação, a forma utilizada para o condicionamento não fez diferença. Para o lodo da ETA com predominância de microalgas, foi verificado maior espessamento pela flotação, o qual se manteve superior após a centrifugação quando comparado com o resultado obtido com o lodo condicionado por sedimentação. Com base nos resultados, os autores concluíram que a presença de microalgas no lodo tem influência muito maior na eficiência da centrifugação do que a forma de condicionamento utilizada.

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 ETAPAS ESTUDADAS

O estudo das condições de pré-clarificação da vinhaça, da construção e operação do fotobiorreator utilizado para produção de biomassa algal e do processo de separação, espessamento e desaguamento da suspensão de microalgas, objetos da presente pesquisa, envolveram basicamente as seguintes etapas:

- i. Etapa de pré-clarificação da vinhaça por microfiltração (MF) visando à obtenção de um meio base de cultura com transmitância adequada para a produção de biomassa algal;
- ii. Etapa de geração de biomassa com utilização de fotobiorreatores em escala de laboratório, operando em batelada, produzindo *Chlorella vulgaris*, e alimentado com meio a base de vinhaça obtida na etapa anterior;
- iii. Etapa de geração de biomassa com utilização de fotobiorreator em escala de laboratório (Samson & Leduy, 1985), de fluxo contínuo, utilizando as condições de cultivo da etapa anterior e a vinhaça microfiltrada;
- iv. Etapa de separação e espessamento das microalgas produzidas no fotobiorreator de escoamento contínuo através do processo de flotação em escala de laboratório, e operado em batelada, para a avaliação das condições ótimas de coagulação, de floculação, e de flotação em batelada;
- v. Etapa de investigação dos principais parâmetros operacionais do processo de flotação por ar dissolvido com emprego de unidade de flotação em escala de bancada, porém com escoamento contínuo, para a avaliação de parâmetros como concentração de ar dissolvido fornecido pela recirculação, taxa na zona de separação e condições de floculação;
- vi. Etapa de desaguamento final da suspensão espessada de microalgas por centrifugação após a etapa de separação e espessamento por flotação. Foram investigadas as condições adequadas de condicionamento químico com polímeros sintéticos (catiônicos, aniônicos ou não-iônicos) e a intensidade de força centrífuga aplicada.

Para elucidar as etapas enumeradas anteriormente, na Figura 4.1 é apresentado um esquema síntese.

Figura 4.1 - Esquema resumo das principais etapas desenvolvidas nesta pesquisa

4.2 ANÁLISES FÍSICAS E QUÍMICAS

Na Tabela 4.1 são apresentadas as análises físicas, químicas e biológicas realizadas durante a toda a pesquisa, bem como a metodologia utilizada e sua referência. Na Tabela 4.1 ainda são apresentadas algumas observações pertinentes às análises realizadas.

Tabela 4.1 - Quadro resumo com as metodologias seguidas durante a realização do projeto, assim como as alterações realizadas nas mesmas. Todas as metodologias são de AWWA (2012) com exceção da determinação de clorofila-a (Nush, 1980 modificado por NEM 6520, 1981), potencial zeta e distribuição do tamanho de partículas

Parâmetro	Metodologia	Observações
Alcalinidade	2320 B	
Clorofila-a	Nush (1980)	Modificado por NEM 6520 (1981)
Condutividade	2510 B	
Cor aparente	2120	Determinação em Espectrofotômetro ($\lambda = 465\text{nm}$)
Cor verdadeira	2120 C	Filtrado volume inferior à 25mL
COT	5310 B	
DBO	5210 B	Utilizado DBO-Trach ®
Densidade média de Indivíduos	10200F	Contagem em câmara de Fuchs-Rosenthal
DQO	5220 D	
Fósforo	4500-P E	
Metais	3030 F	Ag (3111 B), Al (3111 D), Ba (3111 D), Ca (3111 D), Cd (3111 B), Co (3111 B), Cr (3111B), Cu (3111 B), Fe (3111 B), K (3500-K B), Mg (3111 B), Mn (3111 B), Mo (3111 B), Na (3500-Na B), Ni (3111 B), Pb (3111 B), Sr (3111 D), Zn (3111 B)
Nitrogênio Amoniacal	4500-NH ₃ C	
Nitrogênio Total	4500-N _{org} B	
pH	4500-H ⁺ B	
Potencial Zeta	Do equipamento	Determinado no Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments)
Sólidos Dissolvidos Totais	2540 C	Amostra mantida por 24 horas na estufa para a obtenção dos SDT
Sólidos Fixos e Voláteis	2540 E	A amostra de SD é mantida por 1 hora na mufla enquanto a amostra de SS por 15 minutos
Sólidos Suspensos Totais	2540 D	Amostra mantida por 24 horas na estufa para a obtenção dos SST
Sólidos Totais	2540 B	Amostra sem evaporação prévia, tempo médio de secagem de 48 horas
Distribuição do Tamanho de Partícula	Do equipamento	Determinado no Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments)
Temperatura	2550	Utilizados termômetros de imersão total
Turbidez	2130 B	

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS VINHAÇAS UTILIZADAS

Conforme já apresentado na revisão bibliográfica, a vinhaça gerada no processo produtivo do etanol apresenta enorme variação em sua composição, seja ela relacionada ao processo industrial, ou a cana de açúcar processada que tem sua característica influenciada pela espécie cultivada, pelo tipo do solo e pela condições climáticas. Com este conhecimento prévio, e a necessidade de um rigor científico, optou-se por realizar o trabalho com o menor número possível de coletas, retirando esta variável da interpretação dos dados obtidos. Além disso, foi realizada uma caracterização física e química das amostras quanto a alcalinidade, condutividade, cor aparente e verdadeira, COT, DBO, DQO, fósforo, metais, nitrogênio

amoniacoal e total, pH, série de sólidos, temperatura e turbidez. Além das amostras utilizadas na pesquisa, coletas pontuais foram realizadas para inferir a variabilidade da vinhaça reportada na literatura.

4.4 MICROFILTRAÇÃO – ETAPA 1

Nesta primeira etapa do projeto foi avaliada a técnica de microfiltração tangencial para a clarificação da vinhaça, visando a utilização deste efluente como meio base para o cultivo da microalga *Chlorella vulgaris*. Para tanto, em virtude da complexidade dos ensaios de microfiltração tangencial em equipamento piloto e o grande volume necessário para a realização dos ensaios, optou-se pela realização de duas etapas prévias, visando num primeiro momento definir o melhor produto para a coagulação da vinhaça, e posteriormente, ensaios para a definição da porosidade da membrana e da dosagem de coagulante.

4.4.1 Ensaio prospectivo em centrífuga para escolha de produto químico

Sendo a vinhaça um efluente extremamente complexo, e conhecido o importante papel da coagulação química, foram realizados nesta etapa estudos em centrífuga para a obtenção de produtos químicos que pudessem satisfazer dois objetivos, a eficiente coagulação da vinhaça em dosagens baixas. Nestes ensaios, 14 produtos químicos foram avaliados, sendo a escolha desses baseada no trabalho de Lóio (2013) que trabalhou com a sedimentação de vinhaça, na indicação dos fornecedores de produtos químicos Acquapol (produtos a base de Tanino), Lab Tae (polímeros sintéticos) e Kemira, e nas últimas pesquisas realizadas no LATAR com efluente doméstico por Pelegrino (2011) e Fagundes (2010).

Foram selecionados um total de 14 produtos, os quais foram avaliados para 2 valores de pH de coagulação e 16 dosagens, incluindo sua não aplicação. Na Tabela 4.2 são apresentados os produtos avaliados bem como a concentração das soluções utilizadas no ensaio.

Tabela 4.2 - Produtos químicos testados na Etapa 1 bem como as concentrações das respectivas soluções estoque preparadas

Produto químico	Concentração da solução dosada	Produto químico	Concentração da solução dosada
Aluminato de Sódio (produto comercial)	1,38% e 13,8% (vol/vol)	Lab Tae 408 (polímero comercial catiônico)	0,1% e 0,2% (massa/vol)
Cloreto Férrico (FeCl ₃ .6H ₂ O)	2% (massa/vol)	Lab Tae 416 (polímero comercial catiônico)	0,1% e 0,2% (massa/vol)
Sulfato Ferroso (FeSO ₄)	2% (massa/vol)	Superfloc C492 – Kemira* (polímero comercial catiônico)	0,1% e 0,2% (massa/vol)
Acquapol Floc (produto comercial a base da acácia negra)	2,14% e 21,4% (vol/vol)	Araruta (produto de uso culinário)	0,2% e 1,0% (massa/vol)
Acquapol C1 18 (produto comercial a base da acácia negra)	2,22% e 22,2% (vol/vol)	Amido de Milho (produto de uso culinário)	0,2% e 1,0% (massa/vol)
Acquapol T 832 (produto comercial a base da acácia negra)	2,24% e 22,4% (vol/vol)	Fécula de Batata (produto de uso culinário)	0,2% e 1,0% (massa/vol)
Acquapol WW (produto comercial a base da acácia negra)	2,34% e 23,4% (vol/vol)	Fécula de Mandioca (produto de uso culinário)	0,2% e 1,0% (massa/vol)

* É importante ressaltar que o Superfloc C492 também era comercializado pela Lab Analítica com o nome Lab Tae 409

Para a definição das dosagens foi adotada a sequencia de Fibonacci, na qual uma dosagem é definida a partir da soma das duas dosagens anteriores, sendo definidas as duas dosagens iniciais, diferente de 0.

Para os polímeros, sintéticos, araruta, amido de milho e féculas de batata e mandioca foram definidas as dosagens de 0; 1; 2; 3; 5; ... ; 610; 987 mg.L⁻¹, e uma dosagem 10 vezes maior para os sais metálicos e para os produtos a base da acácia negra (Acquapol).

Em virtude da enorme gama de dosagens avaliadas foram preparadas duas soluções estoque dos produtos químicos, de forma a evitar volumes muito baixos para as concentrações menores, e volumes elevados para as maiores concentrações (Tabela 4.2). Vale ressaltar que no caso dos polímeros não foram preparadas soluções ainda mais concentradas devido à dificuldade de prepará-las e manuseá-las. É importante destacar também que a utilização da araruta, do amido de milho e das féculas de batata e mandioca, só é possível caso seja realizado uma etapa de gelatinização, para permitir que o mesmo atue como polímero. Neste trabalho, optou-se pela gelatinização a frio segundo Di Bernardo e Campos (1991).

Antes da realização da centrifugação a coagulação foi realizada com auxílio de um mixer manual, visto que os volumes utilizados eram de apenas 100 mL, impedindo o uso de outros equipamentos existentes no laboratório.

Após a coagulação da amostra, uma alíquota de 40 mL foi transferida para os tubos Falcon e encaminhada para a centrifuga por 15 minutos a uma força centrífuga relativa de 1811g. A parte excedente da amostra que não foi transferida para o tubo Falcon foi utilizada para a determinação do pH de coagulação.

Ao fim dos 15 minutos o sobrenadante foi analisado em termos de cor aparente e turbidez. Em relação ao pH, foram avaliados os valores de pH resultante da adição direta do coagulante à vinhaça, e um pH de coagulação próximo a 7. Este ajuste de pH foi realizado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH), ou ácido sulfúrico (H₂SO₄) quando necessário, sendo conhecida a normalidade de ambas as soluções, 1,4 e 0,8N respectivamente. É importante ressaltar que a correção do pH foi realizada antes da adição do coagulante, e a determinação dos volumes de álcali/ácido adicionados foi realizada através de um teste rápido no qual as amostras de vinhaça com coagulante eram tituladas até pH 7 para se estimar o volume de ácido/ álcali necessário.

4.4.2 Curvas de Sedimentação

Para posterior uso nos ensaios de microfiltração tangencial de longa duração, foram realizados alguns ensaios de sedimentação em colunas de acrílico com 1 metro de altura e diâmetro de 70 mm (Figura 4.2). Nestas colunas foram adicionados dois litros de vinhaça coagulada com o polímero Superfloc C492 (definido nos ensaios de centrifugação) para 6 dosagens (0, 8; 13; 21; 34 e 55 mg.L⁻¹) e 2 réplicas (13 e 21 mg.L⁻¹). Os ensaios foram realizados em 2 partes utilizando 4 colunas.

Figura 4.2 - Fotografia das colunas de acrílico utilizadas para os ensaios de sedimentação

Os 2 litros de vinhaça foram coagulados com auxílio de um agitador mecânico por 30 segundos e gradiente médio de velocidade de 500s^{-1} . Logo em seguida as amostras foram transferidas para as colunas de acrílico, e leituras da interface da frente de sólido foi realizada por 6 horas.

4.4.3 Ensaios de filtração em funil de Buchner

Definido o Superfloc C492 como o produto químico a ser utilizado nas etapas seguintes, foram realizados ensaios de microfiltração em membranas de folha plana de diversas porosidades, com pequenos volumes de amostra num funil de Buchner para membranas de 90mm de diâmetro e sucção á vácuo (Figura 4.3). Este ensaio permite uma avaliação da distribuição do tamanho das partículas presente na vinhaça, bem como uma avaliação do efeito do coagulante sobre o processo de clarificação por microfiltração.

Foram avaliadas 6 membranas com diferentes porosidades: 0,2; 0,45; 0,8; 1,2; 5 e 8 μm para um total de 12 dosagens de coagulante 0; 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55; 89 e 144 mg.L^{-1} , exceto para as 2 membranas com porosidades maiores onde as dosagens de 1; 2 e 3 mg.L^{-1} não foram testadas. A exceção da membrana de 0,2 μm que era de acetato de celulose, as demais membranas avaliadas foram fabricadas em éster de celulose.

Assim como nos ensaios de centrifugação, a microfiltração foi precedida da coagulação também realizada em mixer manual. Os 100mL de amostra coagulada foram despejados sobre a membrana, e aguardou-se até que fosse obtido 50mL de amostra, ou o tempo de filtração ultrapassasse os 15 minutos.

O efluente do processo de filtração foi quantificado quanto à cor aparente e turbidez.

Figura 4.3 - Fotografia do sistema de filtração montado com funil de Buchner

4.4.4 Ensaios de filtração em sistema pressurizado

Uma vez que os resultados dos ensaios de filtração em funil de Buchner apresentaram algumas inconsistências, não permitindo a definição do processo, novos ensaios foram realizados.

Um novo sistema de filtração foi montado, no qual as membranas ficam presas num suporte próprio para ensaios de filtração, e a amostra pressurizada com auxílio de ar comprimido a uma pressão constante e controlada (Figura 4.4). Nesta etapa, somente as membranas com porosidades de 0,2; 0,8 e 1,2 μm foram avaliadas para as mesmas dosagens dos ensaios realizados com o funil de Buchner (0; 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55; 89 e 144 mg.L^{-1}) por terem apresentado os melhores resultados na etapa anterior. A não utilização da membrana de 0,45 μm foi baseada na indisponibilidade de uma membrana desta porosidade para o sistema de

microfiltração tangencial que seria utilizado posteriormente. Neste novo sistema é possível garantir que não ocorre a contaminação do permeado pelo filtrado, devido ao sistema de vedação existente no sistema de filtração.

A avaliação do processo de filtração foi baseada nas análises físicas de cor aparente e turbidez, além da determinação da taxa de filtração ($TAS_{\text{filtração}}$).

$$TAS_{\text{filtração}} = \frac{\text{Volume de permeado}}{\text{Área da Membrana} \times \text{Tempo de filtração}} \quad (\text{Equação 4.01})$$

Figura 4.4 - Fotografia do sistema de filtração com suporte para membrana e câmara de pressurização do filtrado

Ainda nesta etapa foram realizados testes de microfiltração em membrana de 1,2 μ m com a vinhaça previamente tratada, por sedimentação e por flotação por ar dissolvido segundo os trabalhos de Lóio (2013) e Bichara (2014). Nestes testes, a vinhaça após o pré-tratamento foi submetida diretamente ao processo de microfiltração. Na Tabela 4.3 é possível visualizar os principais parâmetros utilizados na sedimentação e na flotação por ar dissolvido, ambos realizados em equipamentos de bancada operados por batelada.

Tabela 4.3 - Parâmetros utilizados no pré-tratamento da vinhaça por sedimentação e por flotação por ar dissolvido

	Unidade	Sedimentação	Flotação
Equipamento	-	Jarteste	Flotatestes
Velocidade de sedimentação	cm.min ⁻¹	0,5	-
Velocidade de flotação	cm.min ⁻¹	-	17
Gradiente de Mistura Rápida	s ⁻¹	900	600
Tempo de Mistura Rápida	min	15	0,5
Gradiente de Mistura Lenta	s ⁻¹	45	120
Tempo de Mistura Lenta	min	5	1
Pressão de Saturação	kPa	-	500
Tempo Saturação de ar	min	-	10
Dosagem de Polímero	mg.L ⁻¹	20	20
Recirculação	%	-	30

4.4.5 Ensaios de filtração em sistema de microfiltração tangencial

Os ensaios de microfiltração tangencial foram conduzidos em um equipamento piloto cuja operação ocorre por batelada (Figura 4.5). Tal equipamento foi montado com uma membrana de polipropileno com porosidade de 0,2 µm, da Microdyn-Nadir (MD 015 TP 2N) com 1,5m de comprimento, diâmetro interno de 5,5mm, capilar único e área útil de filtração de 0,025m².

Figura 4.5 - Fotografia do equipamento de microfiltração tangencial

Figura 4.6 - Desenho esquemático do sistema de microfiltração tangencial utilizado na pesquisa

No equipamento utilizado, e apresentado nas Figuras 4.5 e 4.6 é possível realizar o controle da velocidade tangencial aplicada e consequentemente da pressão de filtração, da frequência e duração das retrolavagens, bem como da temperatura. A seguir é apresentada uma descrição do funcionamento do sistema, com indicação das principais componentes (ver Figura 4.6). A amostra de vinhaça é adicionada ao reservatório a partir do qual é bombeada para o interior da membrana. O acompanhamento da vazão afluente é realizado com auxílio de um medidor de vazão do tipo rotâmetro o qual foi montado entre o reservatório e a bomba. O concentrado retorna então para o reservatório, e o permeado é coletado em um reservatório específico a partir do qual é coletado em um recipiente para a realização das determinações físicas. Quando não estava sendo realizada a coleta de permeado, o mesmo era redirecionado ao reservatório principal, buscando minimizar a concentração do afluente, efeito comum em equipamentos operando por batelada. Decorrido um determinado tempo, variado no decorrer dos ensaios, a válvula pneumática instalada no sistema é fechada e uma válvula solenoide é aberta permitindo a entrada de ar comprimido, o qual impulsiona o permeado através da

membrana. Vale ressaltar que todo este controle é realizado de forma digital, sendo inserido no controlador o tempo de atuação de cada válvula, bem como o intervalo de funcionamento. Deve ser destacado que a configuração aqui utilizada é fruto de uma série de experimentações e adaptações no equipamento original, a saber: substituição do controle analógico das válvulas por um controlador digital, pois antes não era possível repetir os mesmos parâmetros com precisão; instalação de um medidor de vazão direto, pois o medidor eletromagnético instalado estava sofrendo corrosão devido aos produtos utilizados na limpeza química da membrana, e não determinava a vazão quando o sistema era operado com água deionizada; substituição da válvula solenoide que controla a saída do permeado por uma válvula pneumática plástica, em virtude da forte corrosão sofrida pelas válvulas metálicas (incluindo válvulas em aço inoxidável); elevação do reservatório principal para evitar acúmulo de ar no sistema de medição de vazão; e utilização de bomba com rotor plástico também para evitar a corrosão pelos agentes químicos utilizados na limpeza das membranas (Figura 4.7).

Figura 4.7 - Fotografias mostrando algumas das modificações realizadas no equipamento de microfiltração existente no LATAR, que incluíram a substituição do módulo de filtração, da bomba de pressurização, do sistema de refrigeração, das válvulas solenoides e pneumáticas, dos sistema de controle e automação bem como da configuração do mesmo

Para garantir uma pressão elevada no interior da membrana, um orifício foi instalado na saída do concentrado (cap de pvc perfurado), de modo que a pressão no interior da membrana fosse de aproximadamente 2 atm. O tamanho do orifício também foi dimensionado para que a velocidade tangencial no interior da membrana fosse de aproximadamente 2m.s^{-1} , valor intermediário aos recomendados pelo fabricante. Tal valor de velocidade era determinado para o início do capilar da membrana, onde toda a vazão bombeada, e determinada no medidor de vazão, passava no interior do capilar da membrana, sendo a velocidade no final do capilar dependente da quantidade de permeado produzida. A pressão do ar comprimido utilizado para impulsionar o permeado na retrolavagem também foi definida segundo o fabricante da membrana, em 1atm a mais que a pressão no interior da membrana. Outra medida adotada foi a colocação de um prolongador no retorno do filtrado ao reservatório,

antes da colocação do orifício, para que ao retornar ao reservatório, a vinhaça fosse inserida em fase líquida, evitando a formação de jatos, e consequentemente a formação de espuma (Figura 4.8).

Como mencionado anteriormente, o sistema de filtração possui sistema que permite o controle da temperatura, sendo composto de uma resistência aquecedora (Figura 4.9) e um trocador de calor (Figura 4.10) composto de um refrigerador e um trocador em aço inoxidável.

Figura 4.8 - Fotografia do prolongador e do cap onde foi confeccionado o orifício

Figura 4.9 - Fotografia da resistência aquecedora, e do controlador digital, utilizados no aquecimento do filtrado, no equipamento de microfiltração tangencial

Figura 4.10 - Fotografias do sistema de refrigeração (caixa metálica), da bomba de recirculação e do trocador de calor em aço inoxidável, utilizados para a refrigeração do sistema de microfiltração tangencial

4.4.5.1 Determinação do fluxo inicial

Uma vez que a vazão de permeado obtida está relacionada com a montagem realizada, foram conduzidos ensaios de microfiltração a 25 e a 45°C, sem retrolavagem, por um período de 3 horas, com coletas a cada 30 minutos para a determinação do fluxo de permeado obtido com a

membrana ainda nova. Tal valor foi utilizado como referência na checagem da eficiência das operações de limpeza realizadas na membrana ao longo de toda a pesquisa.

Os ensaios foram realizados com água deionizada, visto que a utilização de água potável, recomendada por Vidal (2010), resultou numa redução do fluxo obtido ao longo do tempo. Duas determinações foram realizadas para cada temperatura, com o intuito de obter valores reais e que não fossem resultantes do processo de adaptação da membrana, fenômeno verificado em operações iniciais.

A quantificação do fluxo de permeado foi realizada com auxílio de uma proveta e um cronômetro, sendo possível então conhecer o volume obtido em um determinado tempo, e consequentemente o fluxo no sistema.

4.4.5.2 Determinação da limpeza química

Seja em operações contínuas, ou em ensaios de laboratório, de tempos em tempos ou ao término de algum ensaio, é necessário a realização de uma limpeza química do sistema, para devolver, ao menos parcialmente, a capacidade de filtração da membrana, a qual é perdida durante as operações. Tal limpeza deve ser definida com base no efluente que está sendo trabalhado, podendo utilizar ácidos e/ou álcalis. Deve ser destacado que os produtos utilizados devem ser compatíveis com a resistência química da membrana, e dos demais materiais que compõe o sistema de filtração, como bombas e válvulas de controle. Como poderá ser observado a seguir, a viabilidade econômica do processo de limpeza não foi avaliada, por não compor os objetivos desta pesquisa, de forma que nenhuma das decisões tomadas levaram em conta o fator econômico.

Em ensaios laboratoriais, o objetivo principal da limpeza química era garantir que a membrana estivesse o mais próximo de uma membrana nova, permitindo assim uma melhor análise dos resultados, pois a variável “condição inicial” não seria analisada.

Para os ensaios em questão, a limpeza química foi realizada sem o orifício no retorno do filtrado para permitir um aumento na velocidade tangencial, a frequência da retrolavagem a cada 1 minuto, tempo mínimo permitido no sistema, com uma duração de 5 segundos no mínimo. Tal duração era aumentada ao longo da limpeza química de forma a se aproveitar ao máximo o permeado obtido ao longo dos 60 segundos de intervalo. Ou seja, a cada 60 segundos, o sentido do fluxo na membrana era invertido ao menos por 5 segundos, para auxiliar a remoção do material incrustado na membrana. Se durante os 60 segundos de fluxo

normal na membrana o volume de permeado fosse elevado, a duração do fluxo reverso era aumentada.

Três ácidos distintos e um álcali foram avaliados quanto a sua eficiência para a limpeza da membrana, bem como o tempo de contato, a sequência de aplicação e temperatura. Todos os produtos utilizados foram preparados com água deionizada, e possuíam grau analítico de pureza.

A eficiência do processo de limpeza foi determinada com base em ensaios realizados com água deionizada após cada limpeza química, os quais foram comparados com os ensaios realizados com a membrana ainda nova (determinação do fluxo inicial). Esta verificação foi realizada comparando o fluxo obtido com água deionizada por 120 minutos, com coletas a cada 30 minutos, com os valores obtidos com a membrana ainda nova. A limpeza química foi considerada satisfatória quando a taxa obtida fosse próxima a $0,6 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, valor obtido nos testes de fluxo inicial.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as combinações avaliadas de produtos químicos e as observações e/ou fatores que levaram a alteração do método de limpeza. Tais ensaios não possuem uma metodologia definida, visto que foram baseados na experimentação, e são aqui apresentados, para que leitores possam visualizar as condições ensaiadas. É importante ressaltar que em todos os ensaios o controle de temperatura foi realizado apenas de forma a garantir que a mesma não ultrapassasse os 50°C , valor máximo suportado pela membrana. Além disso, após o tempo de contato das soluções com a membrana, as mesmas eram descartadas, e entre a troca de soluções com pH distintos (álcali para ácido, ou vice versa) era realizado um enxague com água potável microfiltrada em cartucho de filtração com $0,2\mu\text{m}$, para evitar a colmatação da membrana.

Tabela 4.4 - Resumo com as operações de limpeza química avaliadas para a definição do melhor método (valor de % em massa)

Limpeza Química	Observações, Resultados e Conclusões
60min HNO ₃ 3% + 60min NaOH 3%	Por orientação do fabricante substitui-se por um ácido não oxidativo
60min Ácido Cítrico 3% + 60min NaOH 3%	Fluxo não restaurado - inversão na ordem de aplicação
60min NaOH 3% + 60min Ácido Cítrico 3%	Fluxo não restaurado - aumento na concentração das soluções
60min NaOH 5% + 60min Ácido Cítrico 5%	Fluxo não restaurado - aumento na temperatura das soluções
60min NaOH 5% (45°C) + 60min Ácido Cítrico 5% (45°C)	Fluxo restaurado, contudo liberação de vapores tóxicos - substituição do ácido, troca das soluções na metade do tempo e inversão na ordem de aplicação
2x 30min HCl 5% + 2x 30min NaOH 5%	Fluxo não restaurado - inversão na ordem de aplicação
2x 30min NaOH 5% + 2x 30min HCl 5%	Fluxo restaurado após repetição do processo - aletração na sequencia de aplicação
2x (30min NaOH 5% + 30min HCl 5%)	Fluxo recuperado - realização de verificação
2x (30min NaOH 5% + 30min HCl 5%)	Fluxo recuperado
2x (30min NaOH 5% + 30min HCl 5%)	Fluxo recuperado - Método de Limpeza química definido

Após os ensaios preliminares, foram escolhidos uma solução de 5% de hidróxido de sódio (NaOH), ideal para a remoção de incrustantes orgânicos, e uma solução de ácido clorídrico (HCl) a 5%, ideal para a remoção dos incrustantes inorgânicos, sendo o método de limpeza química definido, apresentado na Figura 4.11. Tal limpeza foi realizada imediatamente após o término de cada ensaio com vinhaça para evitar que a mesma não ficasse impregnada no sistema.

Figura 4.11 - Esquema resumindo a operação de lavagem definida para os ensaios de microfiltração contendo a solução utilizada e seu tempo de ação no sistema, sendo a verificação e as soluções ácida e alcali preparadas com água deionizada, e as demais etapas realizadas com água potável microfiltrada em cartucho de 0,2µm

É importante ressaltar que mesmo com a definição da limpeza química, a verificação da eficiência da mesma após cada ensaio com vinhaça foi realizada, e se necessário, repetia-se a aplicação dos produtos seguido de uma nova verificação.

4.4.5.3 Ensaios de otimização da dosagem, intervalo da retrolavagem, duração da retrolavagem e temperatura

Antes da vinhaça ser adicionada no reservatório do equipamento de microfiltração a mesma era colocada em um recipiente plástico para homogeneização e posterior coagulação. O processo de coagulação por sua vez foi realizado de forma manual, por 60 segundos, com a adição do polímero catiônico de alto peso molecular (Superfloc C492) preparado em uma concentração de 1g.L^{-1} no dia anterior ao ensaio. Tal polímero era preparado dissolvendo 1 grama do polímero em pó em 1L de água deionizada.

O controle do processo foi realizado através de coletas a cada 30 minutos, durante as 3 horas de duração dos ensaios. As amostras obtidas foram analisadas em cor aparente e turbidez, e uma amostra composta foi preparada para então realizar determinações de cor aparente, turbidez e DQO as quais sempre eram comparadas com a amostra bruta da vinhaça utilizada. As amostras compostas eram preparadas misturando 25mL das amostras coletadas a cada 30 minutos. Além destas variáveis, o processo foi caracterizado quanto a taxa de filtração, obtida pela razão do volume filtrado por unidade de tempo e área útil de filtração. É importante ressaltar que a taxa de filtração determinada, e apresentada durante este trabalho já considera o volume de permeado gasto para a retrolavagem, ou seja, é apresentado aqui a produção líquida do sistema.

Os ensaios, divididos em 4 fases, possuem como objetivo avaliar parâmetros que maximizem a eficiência do sistema de microfiltração tangencial, alimentado com vinhaça.

Baseado nos trabalhos de Vidal (2006 e 2001) foram fixados alguns parâmetros para que fosse possível na primeira fase avaliar a influência das dosagens no processo de microfiltração. Nove dosagens, incluindo a não aplicação de coagulante, foram avaliadas para um intervalo de retrolavagem de 4 minutos, com duração de 3 segundos e temperatura de 25°C . Tais dosagens (0; 1; 2; 3; 5; 8; 13; 21; 34; 55 mg.L^{-1}) foram baseadas nos resultados obtidos nos ensaios de microfiltração direta, realizados previamente.

Na fase seguinte foram avaliadas para uma única dosagem (5 mg.L^{-1}) e duração de retrolavagem (3 segundos), 3 frequências diferentes de retrolavagem (a cada 2, 6 e 10 min)

para duas temperaturas (25 e 45°C). É importante destacar que temperaturas maiores não foram avaliadas pois a membrana não resiste a temperaturas superiores a 50°C.

Já na terceira fase foram realizados ensaios variando desta vez apenas a frequência da retrolavagem (a cada 4, 6, 8 e 10 min), mantendo fixos a dosagem de coagulante (5 mg.L⁻¹), a duração da retrolavagem (3 segundos) e a temperatura (45°C). Ainda nesta fase foram realizados ensaios repetidos para tentar avaliar a reprodutibilidade do sistema bem como possíveis interferentes resultantes da limpeza química. Deve ser ressaltado que nesta fase, uma nova amostra de vinhaça passou a ser utilizada devido ao término do volume previamente estocado, até então utilizado para todos os ensaios previamente realizados.

Finalmente, na quarta e última fase, foi avaliado a duração da retrolavagem (1, 3 e 5 segundos), mantendo-se as demais variáveis fixas, ou seja, dosagem de coagulante de 5 mg.L⁻¹, frequência da retrolavagem a cada 10 minutos e temperatura de 45°C.

4.4.5.4 Ensaios de microfiltração de longa duração

Com a definição dos parâmetros de microfiltração tangencial para a vinhaça, optou-se pela realização de ensaios de longa duração para avaliar o comportamento da membrana face a longas operações, bem como submetida a alimentação por vinhaça com diferentes concentrações de sólidos. Além destes objetivos, o acúmulo de vinhaça microfiltrada também foi realizado para a realização dos ensaios de cultivo em batelada.

Para estes ensaios, os parâmetros definidos anteriormente foram mantidos, ou seja, operação a 45°C, com frequência de retrolavagem a cada 10 minutos com 3 segundos de duração. Quatro ensaios foram realizados, dois usando a vinhaça coagulada com 5 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, nos quais foram avaliadas a influência da concentração da vinhaça durante a operação, um outro com vinhaça sedimentada e um ensaio final com a vinhaça decantada.

É importante ressaltar que o processo de concentração mencionado anteriormente está relacionado ao fato de que não foram realizadas purgas durante a operação, de forma que com a retirada contínua de permeado, há uma concentração do filtrado. Para evitar tal fato, adições contínuas de vinhaça decantada foram realizadas, de modo que o efeito de concentração fosse reduzido à medida em que o permeado era removido. É importante ressaltar que a adição de vinhaça decantada reduz a concentração da vinhaça, mas não a anula, pois a concentração de sólidos suspensos presente na mesma não é zero, e que a adição de tal amostra no reservatório resulta em aumento na concentração no mesmo. Deve ser lembrado que tal efeito de concentração não foi acentuado nos ensaios de otimização pois não foram realizadas coletas

contínuas do permeado. Toda esta variação de concentração de sólidos ao longo do ensaio será apresentada no capítulo de resultados.

As vinhaças decantada e sedimentada foram obtidas adicionando 5mg.L^{-1} do polímero Superfloc C492 para a coagulação, e deixado repousar durante a noite. Dos 250L coagulados, 200L foram coletados como vinhaça decantada, e utilizada no ensaio com vinhaça decantada e para reposição da mesma durante os ensaios. Os 50L restantes na parte baixa do reservatório foram utilizados no ensaio com a vinhaça sedimentada.

Assim como nos ensaios de otimização, o fluxo permeado apresentado aqui representa a produção líquida do sistema, uma vez que o volume gasto na retrolavagem não foi contabilizado. Durante as longas horas de operação, o permeado foi armazenado em galões, dos quais foram retiradas alíquotas iguais para a composição de uma amostra, a qual foi analisada quanto a cor aparente, turbidez, DQO e sólidos suspensos e total. Estas mesmas análises foram realizadas nas amostras de vinhaça afluyente, para a avaliação do processo de microfiltração. Deve ser destacado porém, que antes do permeado ser transferido aos galões, o mesmo tinha seu volume quantificado com auxílio de proveta.

A amostra final dos quatro ensaios foi então homogeneizada e analisada quanto a nitrogênio, fósforo e metais.

Os quatro testes realizados são apresentados a seguir:

Teste 1 – 50L de vinhaça coagulada foram adicionadas ao reservatório do sistema de microfiltração, o qual foi operado por 76 horas contínuas, resultando numa concentração do afluyente em 80%. Neste ensaio não foi realizado a reposição do volume no reservatório.

Teste 2 – 50L de vinhaça coagulada foram adicionados ao reservatório do sistema de microfiltração, o qual foi operado por 167 horas, com a adição de vinhaça decantada a cada 4 horas para repor o volume de permeado coletado.

Teste 3 – 50L de vinhaça decantada foram adicionados ao reservatório do sistema de microfiltração, o qual foi operado por 95 horas. Neste ensaio não foi realizado a reposição do volume no reservatório.

Teste 4 – 50L de vinhaça sedimentada foram adicionados ao reservatório do sistema de microfiltração, o qual foi operado por 32 horas, com a adição de vinhaça decantada a cada 4 horas para repor o volume de permeado coletado. Nota-se que a duração deste ensaio foi a menor, uma vez que se temia a colmatção da membrana, e a impossibilidade da recuperação da mesma, devido à elevada concentração de sólidos.

4.4.6 Sistema de Filtração para grandes volumes

Dada a complexidade do sistema de microfiltração tangencial, e a necessidade de se processar um grande volume de vinhaça para a operação dos fotobiorreatores de escoamento contínuo, um novo sistema de filtração foi montado para permitir a filtração de 2.000L de vinhaça em um único dia. Para tal volume, optou-se por montar um sistema de microfiltração direta do tipo bag, com tamanho médio dos poros de $1,0\mu\text{m}$ (Figura 4.12). Destaca-se que não foram utilizados filtros com porosidade menor devido à indisponibilidade do mesmo no mercado.

O sistema montado é composto de dois conjuntos de filtração com alimentação independente, realizada por bomba parafuso com vazão de 100 L.h^{-1} . Para o controle da colmatção foram instalados manômetros no sistema de filtração que permite acompanhar a elevação da pressão durante a operação. Caso o valor da pressão exceda o máximo indicado pelo fabricante, deve ser realizado a substituição do bag de filtração.

Todo o permeado coletado foi mantido refrigerado (4°C) para permitir a operação dos fotobiorreatores de escoamento contínuo na entressafra com uma mesma amostra de vinhaça e analisados quanto a cor, turbidez, DQO, nitrogênio, fósforo e metais. Antes da filtração da amostra, foram adicionados 5mg.L^{-1} do polímero catiônico Superfloc C492 para a realização do processo de coagulação, a qual foi realizada no próprio reservatório com auxílio de um sistema de agitação especialmente construído para a realização de mistura nos reservatórios de 1000L. Após a coagulação o sistema de agitação era ligado por 5 minutos a cada 15 minutos para evitar a sedimentação dos sólidos coagulados no interior do reservatório.

Uma vez que o processo de coagulação foi realizado em batelada, optou-se por filtrar um reservatório por vez, dividindo a saída do reservatório para os dois filtros.

Figura 4.12 - Fotografias do sistema de filtração do tipo bag, para processamento de 2000 litros de vinhaça, bem como dos reservatórios utilizados para sua coleta e condicionamento químico, e dos galões utilizados para armazenamento da vinhaça microfiltrada.

4.5 ENSAIOS EM FOTOBIOREATORES EM BANCADA – ETAPA 2

Baseado no levantamento bibliográfico realizado foi definida a microalga *Chlorella vulgaris* como objeto de estudo para os testes de cultivo, tanto nos reatores operando em batelada, como nos reatores de escoamento contínuo. Sendo assim, obteve-se o inóculo da microalga *Chlorella vulgaris* Beijerinck, clone 097, junto ao banco de algas da Universidade Federal de São Carlos, para a utilização na presente pesquisa.

Para tal pesquisa dois inóculos foram utilizados, um para a fase de testes da infraestrutura, e outro para o desenvolvimento do projeto, com a infraestrutura final. É importante ressaltar que ambos os inóculos não eram axênicos, ou seja, livre de bactérias. Além disso, ao longo do desenvolvimento do projeto, já com a infraestrutura final montada, foi constatado que o inóculo não continha uma única espécie de microalga, e sim um consórcio entre a *Chlorella vulgaris* e alguma espécie do gênero *Chlamidomonas*. Deve ser ressaltado que a contaminação só foi detectada com a evolução da pesquisa, não podendo afirmar que o inóculo fornecido já estava contaminado, ou se a contaminação ocorreu no decorrer da pesquisa, mesmo não sendo realizados trabalhos com outras espécies de microalgas no laboratório.

Embora a *Chlorella vulgaris* pertença à família *Oocystaceae* (gênero *Chlorophyceae*) e a *Chlamidomonas* à família *Chlamydomonadaceae* (gênero *Chlamydoephyceae*) ambas podem se desenvolver autotróficamente, ou mixotróficamente ou heterotróficamente, o que dificulta a sobreposição de uma espécie com relação à outra (BICUDO e MENEZES, 2006).

4.5.1 Considerações sobre a infraestrutura utilizada e procedimentos adotados

Para o desenvolvimento dos ensaios de cultivo em bancada com operação em batelada foram realizados diversos testes para a montagem da infraestrutura final, objetivando melhorias na infraestrutura já existente e possibilitar o bom desenvolvimento da pesquisa, ou seja, permitindo no final a realização de diversos testes simultaneamente sem a contaminação dos experimentos por outros microrganismos, em especial os fungos.

Após a montagem das instalações, toda a manipulação de amostras para a repicagem do inóculo foi realizada em uma sala anexa à sala onde foram instalados os fotobiorreatores. Nesta sala anexa foi instalada uma câmara de fluxo laminar (Figura 4.13) com um bico de Bunsen para aumentar a segurança e assepsia nos procedimentos. Antes da instalação desta sala, os procedimentos eram realizados em uma bancada que continha um exaustor e um bico de Bunsen, localizada no interior da própria sala de cultivo.

Ao sair do compressor, o ar comprimido utilizado na aeração dos reatores passa por uma válvula reguladora que permite o ajuste da pressão para valores suportados pelo sistema de filtração, e também é responsável pela remoção de partículas grosseiras e óleo. Em seguida o ar, já numa faixa de pressão inferior (3 bar) passa pelo sistema triplo de filtração, composto de um filtro de carvão ativado, um filtro para retenção de partículas maiores que $1\mu\text{m}$, e finalmente um filtro para retenção de partículas superiores a $0,01\mu\text{m}$, de modo que o ar seja de qualidade medicinal (Figura 4.14). Após o sistema de filtração, o ar passa por uma nova válvula reguladora de pressão, a qual reduz a pressão para 1 bar.

Figura 4.13 - Fotografia da capela de fluxo laminar utilizada para o repique das amostras de microalgas no LATAR

Figura 4.14 - Fotografia dos filtros instalados na linha de ar comprimido que alimenta o sistema de cultivo do LATAR

Após esta válvula, o ar é direcionado para o sistema de umidificação, composto por quatro frascos de vidro de 10L contendo água deionizada esterilizada em autoclave por 2 horas (TOROTRA et al., 2012) a 120°C e 1 atm. Tais frascos foram instalados em série de modo a aumentar o tempo de contato do ar com a água. Nestes frascos o ar é inserido no fundo do frasco (abaixo do nível de água), e coletado na parte superior. Após o processo de umidificação do ar, o mesmo passa por um registro de controle de vazão antes da distribuição para os 64 controladores de vazão (fluxômetros) individuais em cada um dos fotobiorreatores. Tais fluxômetros são utilizados na área médica para a distribuição de ar comprimido. Após a passagem de ar pelos fluxômetros, antes de entrar nos reatores o ar ainda passa por um sistema de filtração esterilizado em autoclave com membrana de $0,2\mu\text{m}$ de retenção. Tal filtro foi acoplado ao fotobiorreator com um sistema submetido ao mesmo procedimento de esterilização descrito mais adiante. A instalação de um sistema de umidificação é extremamente importante nos ensaios em batelada para diminuir a evaporação causada pela utilização de ar comprimido, que remove uma quantidade significativa da umidade natural do ar contido nos fotobiorreatores, resultando na concentração do meio de cultura. Como

alternativa ao sistema de umidificação poderia ser realizada a reposição do volume diário perdido com água deionizada, contudo a operacionalização disto se mostrou complexa, bem como o aumento nos riscos de contaminação.

Os fotobiorreatores, compostos de frascos de vidro transparentes de 2L, possuem um sistema de coleta embutido, bem como tubulação rígida para aeração e respiro (Figura 4.15). Esta tubulação garante que a aeração em todos os reatores seja adicionada no mesmo ponto e com a mesma distância do fundo. O sistema de coleta por sua vez, permite que toda a coleta seja realizada com o reator em funcionamento, sem a necessidade de remoção do frasco da sala de cultivo, pois a parte do coletor em contato com a amostra foi submetida ao processo de esterilização. Na extremidade externa do coletor é adicionado um pequeno pedaço de mangueira na qual é acoplada uma seringa plástica utilizada na coleta. O respiro por sua vez tem como única função evitar o aumento da pressão interna dos reatores, uma vez que eles recebem ar continuamente. Antes da adoção destes modelos de fotobiorreatores, os ensaios de cultivo eram realizados em erlenmeyers de 2 L, com tampa de silicone, respiro e sistema de aeração composto de pipeta de Pasteur de vidro e mangueira, a qual dificultava a manutenção da aeração no mesmo ponto. Além disso, para a realização da coleta de amostra, era necessário o desligamento do fotobiorreator, para a realização do procedimento com pipeta automática em bancada.

Figura 4.15 - Fotografia dos FBR utilizados nos ensaios em batelada

Os fotobiorreatores foram mantidos em uma estrutura metálica com quatro compartimentos distintos (Figura 4.16), cada um podendo operar com condições de fotoperíodo diferente. Cada compartimento possui 2 lâmpadas frias de 40w e 1,2m de comprimento, fornecendo $60\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, controlada por um timer analógico com programação do fotoperíodo, 16 fluxômetros, 1 lâmpada ultravioleta de 30W com 1m de comprimento para esterilização do compartimento, e um sistema de exaustão, para permitir a entrada de ar refrigerado e saída do

ar quente (devido à iluminação) de cada compartimento (Figura 4.17). O controle de temperatura foi realizado por um aparelho de ar condicionado instalado na sala de cultivo, que mantinha a sala a $23 \pm 2^{\circ}\text{C}$.

A sala de cultivo possui uma lâmpada ultravioleta (30W) para a esterilização do ambiente, a qual era ligada sempre 15 minutos, antes e após a manipulação de amostras, evitando a contaminação das mesmas. Em dias em que apenas inspeções eram realizadas, a esterilização era realizada 1 vez ao fim do dia.

É importante ressaltar que todo o acesso à sala de cultivo, como à sala de manipulação é restrito e controlado.

Figura 4.16 - Vista externa dos compartimentos que compõem a estrutura de cultivo do LATAR

Figura 4.17 - Vista interna de um dos compartimentos de cultivo

Na Figura 4.18 é apresentado um desenho esquemático da infraestrutura montada para o cultivo em batelada, sendo detalhado o sistema de aeração completo e um FBR.

Figura 4.18 - Desenho esquemático da infraestrutura utilizada nos ensaios de cultivo em batelada, sendo ilustrado apenas 1 FBR (Adaptado de LÓIO, 2013)

A seguir são apresentados os procedimentos dos ensaios realizados. Os procedimentos de preparo do meio de cultivo são apresentados em conjunto com cada ensaio visto que apresentaram algumas variações.

4.5.1.1 Procedimento de lavagem de vidraria

Todo o material de vidro ou plástico foi submetido a um rigoroso procedimento de lavagem antes da reutilização. Após o descarte dos resíduos biológicos previamente esterilizados (seja por oxidação química ou por autoclave), o material era enxaguado em água corrente e mantido em contato por 30 minutos com uma solução mista de hipoclorito de sódio 0,1% e Extran® 0,1% para auxiliar na limpeza mecânica. Decorrido este tempo mínimo, o material era novamente enxaguado em água corrente e mantido submerso em uma solução de hipoclorito de sódio 2% por um período superior a 12 horas. Após este tempo, o material era enxaguado em água corrente e mantido por ao menos 12 horas numa solução de ácido clorídrico 2%. Finalizado o tempo de contato no ácido, o material era enxaguado em água corrente e depois por 3 vezes com água deionizada. O material então era deixado para secar e depois armazenado adequadamente para uso posterior. Deve ser ressaltado que as soluções de hipoclorito de sódio 2% e ácido clorídrico 2% eram mantidas em recipientes plásticos fechados e reaproveitadas ao longo das lavagens.

4.5.1.2 Procedimento de esterilização

Todo o material que entra em contato direto com as microalgas, seja nos procedimentos de repique, nas coletas ou na manutenção das mesmas foram submetidos a um processo de esterilização em autoclave a 120°C com 1atm de pressão. Materiais como ponteiras, frascos coletores, placas de cultivo e cujo conteúdo líquido não ultrapassava os 15mL foram mantidos nestas condições por pelo menos 15 minutos. Por sua vez, frascos com 2L como os utilizados no cultivo, foram mantidos por 1 hora, e finalmente os frascos com 10L, utilizados na umidificação do ar, mantidos por 2 horas. Os tempos em autoclave foram definidos com base em Torotra et al. (2012). É importante ressaltar que todo o material que compõe o fotobiorreator (tubo de aeração com mangueiras e filtro, tubo de coleta e respiro) foram esterilizados junto com o reator. Ao fim do tempo de esterilização, a autoclave era desligada e o material mantido no interior até o resfriamento. Só então o material era transferido para a capela de fluxo laminar. Deve ser ressaltado que todo o material era envolto em papel pardo, para proteção, evitando contato com o ambiente externo enquanto transportado da autoclave para a capela de fluxo laminar, tal invólucro somente era removido com a capela em funcionamento, imediatamente antes dos procedimentos.

4.5.1.3 Procedimento de repique

Após a esterilização, os fotobiorreatores eram colocados na capela de fluxo laminar, junto com o reator com o inóculo a ser repicado, os frascos com a vitamina e todo o material necessário para a realização do repique (luvas, algodão, estilete, tesoura, acendedor, descarte, prendedores, seringas, ponteiras e micropipetas). Com todo o material no interior da capela de fluxo laminar, era borrifado álcool isopropílico e em seguida a capela era ligada por 15 minutos em conjunto com a lâmpada UV para a esterilização do ambiente de trabalho, bem como do material adicionado à capela. Transcorrido os 15 minutos, a lâmpada era desligada e o fluxo mantido ligado. Primeiramente eram colocadas as luvas e ligado o bico de Bunsen. Em seguida removia-se o papel pardo do fotobiorreator, fechava-se o coletor com o prendedor e adicionava um pouco de algodão no respiro para que o mesmo atuasse como filtro. Com auxílio de uma seringa esterilizada, era retirado o volume em excesso do fotobiorreator em função da porcentagem do repique a ser realizado, e então adicionada a vitamina com auxílio da micropipeta. Todo este procedimento era realizado bem próximo à chama, para reduzir ainda mais as chances de contaminação. Este acerto no volume era realizado visto que

pequenas alterações poderiam ocorrer durante a esterilização por autoclave, motivo pelo qual sempre era esterilizado um volume superior ao necessário.

Após este procedimento, era realizada a homogeneização do frasco que continha o inóculo até a ressuspensão do material sedimentado, e o desprendimento do material aderido. Com auxílio da seringa o material era succionado e devolvido por 3 vezes e então iniciava-se a transferência do material para o fotobiorreator contendo o meio novo. O procedimento era repetido até a conclusão do repique para todos os frascos.

Algumas adaptações ao procedimento apresentado foram realizadas em cada uma das etapas, seja pela quantidade de inóculo disponível, pela adição de um inóculo concentrado, como pela utilização de inóculos em mais de um frasco. Tais modificações serão detalhadas em cada uma das etapas.

4.5.1.4 Manipulação e coleta das amostras

Como dito anteriormente, os fotobiorreatores utilizados possuem a vantagem de permitir a coleta de amostras para controle sem a retirada dos mesmos da sala de cultivo. Para tal procedimento, os frascos de coleta utilizados, um frasco isopropanol 70% e luvas foram mantidos por 15 minutos no compartimento em que foi realizado a coleta, para que junto com os fotobiorreatores, fossem esterilizados por radiação ultravioleta. Após os 15 minutos, as lâmpadas ultravioletas foram desligadas, bem como o sistema de ventilação dos compartimentos onde foram realizadas as coletas. Cada frasco que foi analisado foi então agitado vigorosamente até todo o material sedimentado e/ou aderido ficar em suspensão. Com auxílio da seringa, exclusiva de cada reator, o material foi succionado e devolvido por 3 vezes para garantir a representatividade da amostra coletada, e somente após este procedimento, o volume desejado foi coletado e acondicionado nos frascos de coleta. Após o preenchimento dos frascos, a ponta da seringa foi higienizada com álcool e recolocada no FBR. Deve ser ressaltado que a aeração não foi desligada para a realização de tal procedimento. Após a coleta de todas as amostras, o sistema de ventilação foi religado, e os compartimentos higienizados para a remoção de possíveis resíduos, a sala de cultivo então foi fechada e o sistema de radiação ultravioleta foi acionado por mais 15 minutos.

É importante ressaltar que a radiação ultravioleta não afeta as microalgas enquanto no interior dos fotobiorreatores utilizados, devido a espessura do vidro. Tal fato foi comprovado com a determinação da radiação ultravioleta no interior dos fotobiorreatores, que foi nula.

4.5.2 Determinação da curva de crescimento do inóculo em meio padrão

Sabendo que um dos objetivos do trabalho era a avaliação do crescimento da microalga *Chlorella vulgaris* em meio à base de vinhaça, foi necessário o conhecimento do comportamento de tal microalga em meio padrão, fornecendo todos os nutrientes necessários para o crescimento da microalga.

4.5.2.1 Definição e preparo do meio de cultivo

A escolha do meio padrão foi baseada no meio utilizado na manutenção da cepa da microalga no banco de algas, de modo que foi adotado o meio sintético WC (GUILLARD e LORENZEN, 1972). Contudo, duas pequenas alterações foram realizadas no meio em questão, sendo a adição do tampão TRIS (GUILLARD e LORENZEN, 1972) para garantir o maior controle do pH em culturas não axênicas, e a não utilização do silicato de sódio. A partir deste ponto, a denominação “WC-modificado” será utilizada para indicar o uso do meio WC com as duas alterações citadas (Tabela 4.5).

A não adição do silicato de sódio foi baseada na não utilização de sílica pela microalga *Chlorella vulgaris*. A não adição do sal também pode contribuir para tornar o meio de cultivo mais seletivo, evitando, por exemplo, a contaminação por diatomáceas, microalgas com carapaça de sílica.

Tabela 4.5 - Reagentes utilizados no preparo do meio WC-modificado, sendo a Solução 6 apenas apresentada na Tabela por compor o meio WC (Guillard & Lorenzen, 1972), mas não foi utilizada na pesquisa em tela

Meio WC - modificado		mg.L ⁻¹
Solução 1	CaCl ₂ . 2H ₂ O	36,76
Solução 2	MgSO ₄ . 7H ₂ O	36,97
Solução 3	NaHCO ₃	12,60
Solução 4	K ₂ HPO ₄	8,71
Solução 5	NaNO ₃	85,01
Solução 6	Na ₂ SiO ₃ . 9 H ₂ O	28,42
Solução 7 - micronutrientes	Na ₂ EDTA	4,360
	FeCl ₃ . 6 H ₂ O	3,150
	CuSO ₄ . 5 H ₂ O	0,010
	ZnSO ₄ . 7 H ₂ O	0,022
	CoCl ₂ . 6 H ₂ O	0,010
	MnCl ₂ . 4 H ₂ O	0,180
	Na ₂ MoO ₄ . 2 H ₂ O	0,006
	H ₃ BO ₃	1,000
Solução 8 - vitaminas	Tiamina . HCl	0,1000
	Biotina	0,0005
	B ₁₂	0,0005
Tampão	TRIS	500

A exceção do tampão TRIS, todas as demais soluções (Tabela 4.5) foram preparadas em água deionizada, com uma concentração 1000 vezes maior, de forma que para o preparo do meio eram adicionados 1mL por litro de meio preparado. O tampão TRIS era adicionado diretamente ao meio. Em virtude de seu caráter químico, as soluções de 1 a 7 foram mantidas refrigeradas até o uso, pois seriam esterilizadas em autoclave. A solução 8 por sua vez, por não poder ser submetida a altas temperaturas devido a desnaturação das proteínas, foi filtrada em um conjunto de microfiltração de 0,2µm estéril e congeladas em tubos plásticos esterilizados de 2 mL. Tal procedimento de filtração e envase foi realizado dentro da capela de fluxo laminar.

Para o preparo do meio, foram adicionados em um balão volumétrico as soluções 1 a 5, 7 e o tampão. Em seguida o volume foi ajustado e o conteúdo transferido para o fotobiorreator. Já no fotobiorreator, o pH foi corrigido com uma solução de HCl 5N até o pH de 8,0. Após a correção do pH, o fotobiorreator foi fechado, envolto em papel pardo e levado para a autoclave.

4.5.2.2 Aumento do volume de inóculo

Como o inóculo original era de apenas 10mL, foram necessários alguns repiques até a obtenção de volume suficiente para a realização de ensaios. Tais procedimentos foram realizados primeiramente pelo doutorando, e um ano após os primeiros testes, com um novo inóculo, pela mestrandia Andressa Bichara (BICHARA, 2014) a qual desenvolveu o trabalho em conjunto com este trabalho. O inóculo obtido por este doutorando acabou sendo descartado pois foram necessárias adaptações na sala de cultivo, e os experimentos foram encerrados.

Os 10mL de inóculo recebidos foram repicados na razão 1:10, para 5 tubos de ensaio com tampa contendo 9mL de meio. Este repique, diferente do descrito, foi realizado com auxílio de micropipeta devido ao baixo volume. Os 5 novos tubos foram mantidos na sala de cultivo, sem aeração forçada, mas com a tampa semi-rosqueada.

Uma vez que os volumes eram muito reduzidos, não foram realizadas análises de monitoramento, foram realizadas apenas observações diárias da coloração dos tubos.

Em seguida, novos repiques foram realizados para aumentar a quantidade de inóculo.

Primeiramente foram realizados repiques para frascos de 500mL, sem sistema de aeração, e posteriormente para os FBR de 2L, com aeração de 1vvm (volume de ar por volume de meio por minuto, neste caso, 1 L.min⁻¹). Após a obtenção de volume suficiente, novos repiques foram realizados para o início da obtenção da curva de crescimento.

4.5.2.3 Determinação da curva de crescimento

Como dito anteriormente, o primeiro inóculo repicado foi descartado quando os experimentos foram encerrados, contudo diversos ensaios foram realizados, os quais permitiram identificar os problemas na infraestrutura de cultivo. Tal inóculo também permitiu a obtenção de curvas de crescimento em termos de cor aparente, turbidez, sólidos suspensos totais, clorofila-*a* e densidade óptica em dois comprimentos de onda 685 e 750nm. Tais dados foram coletados por 30 dias e serviram como parâmetro de comparação aos dados obtidos por Bichara (2014), a qual trabalhou com o inóculo novo.

Após os repiques que resultaram em quantidade significativa de inóculo, Bichara (2014) realizou ensaios para a obtenção da curva de crescimento da microalga que seria utilizada nos ensaios com vinhaça. Tal curva permitiria não só a obtenção de dados sobre o crescimento da microalga, como a definição do melhor dia para a realização dos repiques nos ensaios com vinhaça, pois já é sabido que o repique idealmente deve ser realizado na metade da fase

exponencial de crescimento. Bichara (2014) realizou os monitoramentos por 30 dias alternados, por densidade óptica em dois comprimentos de onda (685 e 750nm) e sólidos suspensos totais.

Os dados relativos ao crescimento das culturas foram normalizados para escala logarítmica com a equação $y = \ln X / X_0$, sendo X o valor determinado no dia interesse e X_0 determinado no dia 0, conforme recomendações de (ZWIETERING et al., 1990).

Os dados normalizados foram plotados contra o tempo (x) e ajustados ao modelo de Gompertz:

$$y = ae^{-e^{-k(x-x_c)}} \quad (\text{Equação 4.02})$$

Os parâmetros obtidos a partir do modelo (a , x_c e k) com auxílio do software Origin 8.6, foram utilizados no cálculo da velocidade específica de crescimento $\mu_{\max}$ ($\mu_{\max} = a \cdot k / e$) e tempo de geração ($Tg = \ln 2 / \mu_{\max}$).

4.5.3 Ensaio de cultivo em diferentes meios de cultura (tratamento da vinhaça, porcentagem e fotoperíodo)

Uma vez que este projeto de doutorado esta inserido em um projeto maior, optou-se nesta etapa pela realização de uma matriz de ensaios que permitisse não só avaliar o crescimento da microalga *Chlorella vulgaris* em meios preparados com diferentes concentrações de vinhaça e diferentes fotoperíodos, como o crescimento em meios preparados com a mesma vinhaça submetida a dois processos físico-químicos de pré-tratamento diferentes, a microfiltração e a flotação por ar dissolvido (BICHARA, 2014), mantendo a temperatura ($23 \pm 2^\circ\text{C}$) e a aeração (1vvm) constantes.

Na Tabela 4.6 é possível verificar as condições avaliadas neste teste (concentração e tratamento físico-químico da vinhaça e condições de iluminação). Todos os testes foram realizados em triplicata e os controles foram realizados com meio padrão e meio padrão mais glicerol (BONINI, 2012) para a cultura no escuro, haja vista que era necessário fornecer uma fonte de carbono para permitir o desenvolvimento da microalga na impossibilidade da mesma realizar a fotossíntese. Tal matriz de ensaios foi obtida com auxílio do software Design Expert 9.0.0 (trialversion).

Tabela 4.6 - Condições de cultivo de microalgas avaliadas para diferentes condições de iluminação, tratamento da vinhaça e concentração final no meio

Horas de luz por dia	Tratamento da vinhaça	Porcentagem de vinhaça após a adição do inóculo
0	Flotada	10%
0	Microfiltrada	10%
0	Flotada	90%
0	Microfiltrada	90%
0	Controle	Sem vinhaça - WC+Glicerol*
24	Flotada	10%
24	Microfiltrada	10%
24	Flotada	90%
24	Microfiltrada	90%
24	Controle	Sem vinhaça - WC
12	Flotada	55%
12	Microfiltrada	55%
12	Controle	Sem vinhaça - WC

* a 0,92 g.L⁻¹ (BONINI, 2012)

Com base na curva de crescimento determinada por Bichara (2014), foi definido que o inóculo a ser utilizado para o preparo destes ensaios seria preparado 5 dias antes do repique, período que permitiria o melhor desenvolvimento das microalgas no novo meio.

Ensaio de adaptação e aclimação não foram realizados uma vez que, nos ensaios preliminares com vinhaça, foi verificado o elevado crescimento de bactérias, as quais facilmente predominariam o cultivo se repique sucessivos em vinhaça fossem realizados.

Os meios contendo vinhaça foram preparados de modo a garantir que a concentração indicada fosse a concentração final, ou seja, a concentração após a adição do inóculo que estava em meio padrão. Definido o repique em 10%, foram preparados frascos com dois litros de vinhaça, diluída em água deionizada quando necessário, e esterilizado em autoclave por 1 hora segundo Torotra et al. (2012).

Os procedimentos de esterilização e repique são os mesmos já apresentados, sendo apenas diferenciado o fato de que o inóculo utilizado foi proveniente de 5 fotobiorreatores, uma vez que o volume necessário para a inoculação dos 39 reatores era elevado. Para garantir a maior reprodutibilidade das triplicatas, alíquotas de 40mL foram retiradas de cada fotobiorreator e adicionadas a cada novo reator.

Antes da adição do inóculo, amostras foram retiradas dos reatores para realização de análises. Novamente após a adição do inóculo, novas amostras foram retiradas para a realização de análises, as quais foram utilizadas como referência ao longo do período de monitoramento.

Devido a limitação de espaço nos compartimentos de cultivo para garantir a mesma exposição luminosa aos reatores, 2 compartimentos foram mantidos com fotoperíodo de 12 horas e os

outros dois com fotoperíodo de 24 horas, de forma que os reatores que permaneceram totalmente no escuro foram envoltos em 2 camadas de papel alumínio, de forma a bloquear a entrada de luz.

Os reatores foram monitorados por densidade óptica em comprimentos de ondas específicos (685 e 750nm) por 30 dias consecutivos, e 2 vezes por semana por pH, turbidez, DQO dissolvida e fósforo inorgânico dissolvido. A densidade média de indivíduos também foi determinada para uma das triplicatas em pontos específicos, sendo as amostras preservadas em lugol acético até o momento da contagem. As análises de nitrogênio amoniacal não serão apresentadas devido à inconsistência dos dados obtidos. Assim como na etapa da determinação das curvas de crescimento, os dados serão tratados pelo modelo de Gompertz para a obtenção dos parâmetros de crescimento.

Análises de cor aparente e verdadeira, turbidez, condutividade, DQO bruta e filtrada, COT, nitrogênio e metais bruto e filtrado foram realizadas também do meio de cultivo e no último dia de ensaio, para permitir uma melhor caracterização do processo.

4.5.4 Prospeção do crescimento da microalga com variação na forma de aeração/agitação e na concentração do inóculo

Em virtude dos resultados pouco conclusivos do ensaio anterior, testes expeditos foram realizados visando elaborar uma nova matriz de ensaio que permitissem a obtenção de parâmetros para a operação dos fotobiorreatores de escoamento contínuo.

Utilizando uma cultura de microalgas já estabelecida (cultura em meio padrão no início de sua fase estacionária) e com a adição de quantidade conhecida de vinhaça microfiltrada, foram preparados fotobiorreatores em sistemas aerados e em sistemas com agitação magnética (Tabela 4.7). Diferente do que foi realizado nos testes anteriores, 5 FBR foram preparados e mantidos por 10 dias para o desenvolvimento da microalga. Após este período, o volume dos FBR foram reduzidos para 1800mL e 200mL de meio de cultivo, esterilizado em autoclave, foram adicionados aos reatores conforme Tabela 4.7.

As concentrações avaliadas de 5 e 10% buscavam avaliar se os problemas ocorridos nos ensaios anteriores estavam apenas relacionado com as concentrações de vinhaça escolhidas, ou se haveria alguma relação com a concentração de inóculo utilizado.

Os reatores que não receberiam aeração já haviam sido preparados com uma barra magnética, e após a adição do meio novo, teve o sistema de aeração desligado, e a agitação ligada. Os

FBR foram monitorados por densidade óptica em 685 e 750nm em 7 pontos, e por densidade média de indivíduos em 3 pontos. O experimento foi mantido por 23 dias.

Tabela 4.7 - Condições avaliadas no teste expedito realizado com vinhaça em uma cultura já estabelecida

Frasco	Aeração/ Agitação	Composição
1	Aerado	1800 mL de cultura já estabelecida + 200 mL de meio padrão
2	Aerado	1800 mL de cultura já estabelecida + 200 mL de vinhaça 50% em água
3	Agitado	1800 mL de cultura já estabelecida + 200 mL de vinhaça 50% em água
4	Aerado	1800 mL de cultura já estabelecida + 200 mL de vinhaça concentrada
5	Agitado	1800 mL de cultura já estabelecida + 200 mL de vinhaça concentrada

4.5.5 Ensaio de cultivo em diferentes porcentagens de vinhaça com inóculo com concentração elevada

De posse dos resultados dos testes expeditos (4.5.4), e com base nos ensaios de cultivo já realizados com vinhaça, uma nova grade de ensaio foi proposta, desta vez analisando as culturas em diferentes meios quanto a porcentagem de vinhaça, sob aeração e iluminação constantes (1vvm e fotoperíodo de 12 horas). Para estes ensaios, a diluição da vinhaça foi realizada em água de poço profundo microfiltrada (cartucho de 0,2 μ m) para se aproximar das condições reais um sistema de cultivo em larga escala, e o controle foi realizado por FBR com meio WC-modificado preparado em água deionizada e em água de poço profundo. Neste novo ensaio, os testes foram realizados em triplicata, e o monitoramento foi realizado por 30 dias, em dias alternados, para densidade óptica em 3 comprimentos de onda (665, 685 e 750nm), pH, turbidez, DQO, sólidos suspensos totais, clorofila-*a* e densidade média de indivíduos (com espaçamento maior nas análises). Além destas determinações, uma alíquota foi analisada no início e ao final do ensaio quanto à concentração total e dissolvida de metais. Assim como na etapa da determinação das curvas de crescimento, os dados foram tratados pelo modelo de Gompertz para a obtenção dos parâmetros de crescimento.

Optou-se por centrifugar a cultura antes de adicioná-la ao novo meio, pois desta forma, seriam reduzidos os residuais de nutrientes do meio padrão e o inóculo utilizado teria uma concentração elevada de microalgas. Para isso, 2 L de uma cultura em fase exponencial de crescimento foram centrifugados em 3220 g⁻¹ por 10 minutos. Tal tempo foi superior ao recomendado visto que a centrífuga do laboratório não fornecia o g necessário (LIU, WANG, e ZHOU, 2008). Cada frasco teve seu volume transferido para 40 tubos de 50mL, e ao final do processo de separação foram coletados 1,25mL de precipitado, totalizando 50mL por FBR

centrifugado. Ao todo 18 FBR foram utilizados, 1 para cada novo reator inoculado, e o inóculo concentrado foi então homogeneizado e transferido para os frascos contendo os diferentes meios a serem estudados (Tabela 4.8). Deve ser ressaltado que todos os meios de cultura foram esterilizados por 60 minutos a 120°C e 1 atm de pressão em autoclave (TOROTRA et al., 2012).

Tabela 4.8 - Condições avaliadas no teste de cultivo com vinhaça em baixas concentrações

Reatores	Composição
1; 2; 3	Meio WC-modificado em água deionizada
4; 5; 6	Meio WC-modificado em água de poço profundo
7; 8; 9	Vinhaça a 2,5% em água de poço profundo*
10; 11; 12	Vinhaça a 5,0% em água de poço profundo*
13; 14; 15	Vinhaça a 7,5% em água de poço profundo*
16; 17; 18	Vinhaça a 10,0% em água de poço profundo*

* As concentrações de vinhaça indicadas representam a concentração final após a adição dos 50mL da cultura

4.6 ENSAIOS DE CULTIVO EM FOTOBIORREATOR DE ESCOAMENTO CONTÍNUO – ETAPA 3

Utilizando a mesma cultura de microalgas da Etapa 2, foram operados dois fotobiorreatores de escoamento contínuo (FBRC), numa primeira etapa operado com meio sintético e posteriormente com meio a base de vinhaça.

4.6.1 Infraestrutura utilizada

Os FBRC foram confeccionados segundo Samson e Leduy (1985) e passaram por algumas adaptações devido às tecnologias existentes e as condições do local de instalação.

4.6.1.1 Unidades e montagem do sistema

Cada FBRC é composto por 4 unidades, e todas foram confeccionadas com as mesmas especificações. Cada unidade é composta de uma caixa de acrílico de 120cm de comprimento, 10cm de largura e 60cm de altura com tampa, instalada em uma estrutura metálica de aço inoxidável, com possibilidade de remoção das caixas para manutenção. É importante ressaltar que as caixas foram reforçadas com 4 cilindros maciços de acrílico instalados internamente, para evitar que o peso exercido pelo líquido deformasse a estrutura.

As caixas ainda contam com um registro para drenagem na base da caixa, uma entrada para alimentação na face menor, a 2cm da base, e um vertedor na face oposta, garantindo a manutenção de 64L no interior de cada unidade.

As 4 unidades que compõe o FBRC são interligadas em série, de forma que o efluente da 1ª unidade entra na 2ª e assim sucessivamente até a 4ª caixa. As unidades também possuem sistema de aeração, iluminação e de controle de temperatura instalados em cada unidade.

Os FBRC estão instalados na sala de reatores do LATAR, localizada no piso superior, a qual possui controle de acesso, e revestimento para evitar a entrada de luz externa (Figuras 4.19 e 4.20).

Figura 4.19 - Fotografia de um dos FBRC instalados no LATAR

Figura 4.20 - Desenho esquemático do FBRC utilizado na pesquisa, sendo apresentada as ligações dos reatores com os sistemas de alimentação, aeração, refrigeração e armazenamento de efluente

4.6.1.2 Sistema de alimentação e armazenamento de efluentes

É importante destacar que em termos de alimentação e coleta de efluente os FBRC são independentes, pois cada um possui a própria unidade de alimentação e de armazenamento de efluente. As unidades de alimentação foram confeccionadas a partir do revestimento com fibra de vidro de dois freezers horizontais de 490L, e a instalação de um agitador tipo hélice na tampa do freezer, funcionando continuamente (Figura 4.21). O meio mantido nos reservatórios fica a uma temperatura de $4 \pm 2^\circ\text{C}$ e é bombeado para os FBRC com auxílio de bomba dosadora, a qual é responsável pelo controle do Tempo de Detenção Hidráulica (TDH) de cada reator, uma vez que a variação da vazão de alimentação, para um mesmo volume, resulta na alteração direta do TDH.

Uma vez que são utilizados grandes volumes de água para o preparo do meio de cultivo, foi instalado um cartucho de filtração de $0,2\mu\text{m}$ de porosidade, para a filtração da água de poço profundo utilizada para o preparo do meio, evitando assim a utilização de água deionizada.

O efluente dos FBRC por sua vez, tem seu escoamento por gravidade, e são armazenados em tambores de fibra de vidro de 250L cada, sendo um dos tambores dotado de um sistema de

agitação, que permite a homogeneização do efluente para uso nas etapas posteriores (Figura 4.22).

É importante destacar que tanto o sistema de alimentação, como o sistema de armazenamento, estão alocados na área de instalação piloto do LATAR.

Figura 4.21 - Fotografia das unidades de alimentação dos FBRC

Figura 4.22 - Fotografia das unidades de armazenamento do efluente dos FBRC

4.6.1.3 Sistema de recirculação

Em alguns ensaios, foi avaliada a influência da recirculação na produtividade do FBRC, para tanto, uma bomba dosadora foi instalada próximo ao FBRC. Tal bomba succionava uma vazão determinada nas proximidades do vertedor da 4ª unidade e bombeava tal amostra nas proximidades da alimentação da 1ª unidade. Para evitar a instalação de novas peças, as mangueiras de sucção e recalque foram instaladas internamente às unidades.

4.6.1.4 Sistema de aeração

Cada unidade conta com um sistema de aeração, com controle individual, realizado com auxílio de um medidor de vazão e registro agulha. A distribuição do ar no interior do reator é realizada por uma mangueira porosa utilizada em piscicultura, com diâmetro interno de 16mm e 5 mm de espessura. O ar utilizado na aeração é compartilhado com os FBR de bancada, e são desviados logo após a passagem do mesmo pela tripla filtração (carvão ativado e filtros de 0,1µm e 0,001µm).

Uma vazão de 0,25vvm (volume de ar por volume de meio por minuto), o que corresponde a 16L.min⁻¹ foi utilizada nos reatores, e para o ajuste de tal vazão, a mangueira de aeração que conduzia o ar do medidor de vazão para o sistema de distribuição era desconectada, para que tal valor lido fosse determinado em pressão ambiente, sem influência da carga hidráulica de cada reator (NORSKER et al., 2011).

4.6.1.5 Sistema de iluminação

Seguindo as orientações de Samson e Leduy (1985), cada uma das unidades do FBRC foi montada com 16 lâmpadas fluorescente tubulares de 40W e 120cm de comprimento, distribuídas igualmente nas duas laterais (8 de cada lado), e fixas em uma placa de aço inoxidável escovado para aumentar a intensidade luminosa. Cada unidade estava ligada a um timer individual, que permite alterações no fotoperíodo, contudo, como os FBRC estavam instalados na mesma sala, todas as unidades operaram com os timers sincronizados, e fotoperíodo de 12 horas.

4.6.1.6 Sistema de controle de temperatura

Devido a enorme quantidade de lâmpadas utilizadas nos FBRC, os mesmos foram instalados em uma sala fechada, com ar condicionado. Um sistema de exaustão também foi instalado, para auxiliar na troca gasosa no interior da sala, funcionando por ciclos de 15 minutos.

Além do sistema externo de refrigeração foi necessária a instalação de um tubo de aço inoxidável de 1/4" em forma de U no interior de cada unidade para auxiliar na troca térmica.

O sistema de refrigeração era composto de duas unidades refrigeradoras instaladas em série e um sistema de bombeamento, o qual recalcava água gelada para um sistema de distribuição e deste para os tubos de aço inoxidável quando a temperatura no interior do reator atingia 25,0°C. O sistema ficava recirculando água até a temperatura interna atingir os 24,5°C. É importante ressaltar que a água gelada bombeada era distribuída antes de entrar nos reatores, de forma que cada unidade recebia água na mesma temperatura.

A instalação de um sistema de refrigeração foi necessária uma vez que as microalgas são incapazes de transformar toda a energia luminosa fornecida em energia química, havendo uma parcela convertida em energia térmica, a qual provoca o aumento de temperatura do reator (ANDERSEN, 2005).

Além do sistema de refrigeração também foi instalado no interior de cada unidade um aquecedor de aquário de 300W, com controle de temperatura analógico, para controle das temperaturas no período de inverno.

4.6.1.7 Limpeza

Antes do início das operações, bem como nas mudanças de operações realizadas, os reatores foram limpos inicialmente com água e Extran® para a remoção do material aderido às paredes, em seguida foi preenchido com uma solução de hipoclorito de sódio 5ppm e mantido

por 24 horas. Após este período, o mesmo foi enxaguado com água corrente e seco. Imediatamente antes do uso, o mesmo foi limpo com uma solução de etanol 70% (CHENG-WU et al., 2001).

4.6.2 Operação com meio sintético

Antes da operação dos reatores com meio a base de vinhaça, os FBRC foram operados com meio sintético em parceria com a aluna de iniciação científica Ana Luisa Escorza, e tiveram duração total de 166 dias. Contudo, muito tempo foi dispendido com a confecção das unidades, montagem das instalações hidráulicas e elétricas e testes hidráulicos, os quais permitiram o nivelamento das caixas e acerto dos vertedores para a manutenção do volume de cada unidade, bem como para identificação e contenção de vazamentos.

Os ensaios com meio sintético são divididos em três etapas, cada uma buscando responder um objetivo diferente. Em todas as etapas, o monitoramento dos FBRC foram realizados 2 vezes por semana por densidade óptica em comprimentos de onda específicos (685 e 750nm) e por clorofila-*a*, além de determinações de OD, pH e temperatura de forma contínua, por alguns períodos de tempo, para a obtenção do comportamento do reator ao longo dos dias. É importante ressaltar que os meios sintéticos utilizados nos ensaios não foram esterilizados.

4.6.2.1 Avaliação do comportamento dos FBRC alimentados com meios distintos, para tempo de detenção hidráulica (TDH) de 7 dias

Nesta etapa o FBRC 1 foi alimentado com meio WC-modificado sem o tampão TRIS enquanto o FBRC 2 foi alimentado com meio WC-modificado mais 0,92 g.L⁻¹ de glicerol como fonte de carbono também sem a adição do tampão. A não adição do tampão foi baseada no alto custo que o mesmo poderia trazer ao processo produtivo.

Ambos os FBRC foram operados com TDH de 7 dias e receberam o mesmo inóculo de microalgas. A escolha do TDH foi baseada nos ensaios realizados na Etapa 2, de modo que o TDH fosse próximo ao tempo necessário para a cultura atingir a fase estacionária, fornecendo uma quantidade elevada de biomassa, com um bom aproveitamento dos nutrientes fornecidos. Devido à dificuldade de encontrar na literatura trabalhos sobre o início de operação de fotobiorreatores, optou-se por colocar 3L de inóculo na primeira unidade de cada um dos FBRC e logo em seguida bombear o meio de cultivo na vazão que resultaria o TDH a ser estudado (7 dias). O inóculo foi preparado em 3 FBR em bateladas com meio WC-modificado sem tampão. Para garantir que os reatores recebessem o mesmo inóculo, foi

utilizado metade de cada FBR para inocular cada FBRC. O início da operação foi no dia em que o inóculo estava na metade da fase exponencial de crescimento.

Os FBRC foram operados por 64 dias até a mudança da condição de operação.

4.6.2.2 Avaliação do comportamento dos FBRC alimentados com meios distintos para TDH de 3,5 dias

Baseado nas observações “in loco” dos FBRC e das análises realizadas, optou-se por dobrar a vazão de alimentação dos reatores de modo que o TDH fosse reduzido para 3,5 dias. Para esta etapa não houve desligamento nem inoculação dos reatores, apenas foi alterada a vazão de alimentação. Ainda alimentado com meio WC-modificado mais $0,92 \text{ g.L}^{-1}$ de glicerol sem adição de tampão, o FBRC 2 foi operado por 26 dias até que o mesmo fosse desligado para limpeza devido a inexistência de microalgas nas unidades, as quais estavam completamente tomadas por bactérias. O FBRC 1 por sua vez, que estava sendo alimentado com meio WC-modificado foi operado por 46 dias após a mudança do TDH.

4.6.2.3 Avaliação do comportamento dos FBRC operado com e sem recirculação entre as unidades

Uma vez que apenas o FBRC 1 estava em operação, e havia o interesse em avaliar a influência da recirculação nos FBRC, optou-se por retirar 50% do volume de cada unidade e transferir para a unidade correspondente no FBRC 2, de modo que seria reduzido o tempo de inoculação, e os dois reatores estariam com o mesmo inóculo. Após a transferência do volume, foram aguardadas 42 horas (tempo para os dois FBRC estarem completos com a vazão correspondente ao TDH de 3,5 dias) para o início da recirculação no FBRC 2. A recirculação foi mantida por 14 dias, período em que foi possível constatar a ineficiência da recirculação para o processo de cultivo. A bomba foi então desligada, e o FBRC 2 mantido sem recirculação por mais 30 dias para avaliar a recuperação do reator após um período com recirculação. Decorrido este tempo, o FBRC 2 foi desligado devido a inexistência de microalgas no reator, e a presença maciça de bactérias. O FBRC 1 por sua vez foi operado por 58 dias corridos, e então foi desligado para o início dos cultivos com meio a base de vinhaça.

4.6.3 Ensaio de cultivo com meio a base de vinhaça

Após a definição da porcentagem de vinhaça a ser utilizada no preparo do meio de cultivo, (Etapa 2) foram iniciados os ensaios de cultivo nos FBRC. É importante destacar que a vinhaça utilizada nestes ensaios não foi a mesma utilizada nos ensaios com os FBR em batelada devido a necessidade de um volume maior para a operação dos FBRC. Nestes ensaios, ambos os FBRC foram operados sob as mesmas condições, e não foi realizado o controle do pH através da adição de tampão, que agregaria custos ao sistema de produção.

Nesta etapa, os FBRC foram monitorados por turbidez, densidade óptica em comprimento de onda específico (685 e 750 nm), absorbância 254nm da amostra filtrada, DQO da amostra filtrada e clorofila-*a*. Tais análises foram realizadas 2 vezes por semana nos afluentes, bem como de cada uma das unidades. Análises extras foram realizadas no último dia de operação, do ensaio com vinhaça estéril, para avaliar o desempenho dos reatores quanto à remoção de DQO bruta e filtrada, condutividade, cor aparente e verdadeira e sólidos suspensos de cada uma das unidades e dos afluentes.

4.6.3.1 Sem esterilização da vinhaça

Visando garantir a maior viabilidade econômica ao projeto, optou-se por não esterilizar a vinhaça utilizada no preparo do meio devido ao elevado gasto energético que poderia adicionar ao sistema de cultivo.

Uma limpeza meticulosa, e em todas as unidades foi realizada antes do ensaio, para garantir que não houvessem esporos de fungos, nem biofilme bacteriano que poderiam contribuir para a contaminação dos experimentos.

O inóculo utilizado para estes ensaios foi preparado a partir da adição de 200mL de uma solução de vinhaça 50% em água deionizada à 1,8L de uma cultura no início da fase estacionária, para garantir que o inóculo utilizado tivesse uma elevada concentração de microalgas. O inóculo foi mantido por 18 dias na sala de cultivo para adaptação das microalgas no meio contendo vinhaça, antes da transferência para os FBRC. Foram adicionados 3,6L de inóculo para cada FBRC e ligado o sistema de alimentação com vazão correspondente ao TDH de 7 dias.

Os reatores foram operados por 11 dias, devido a contaminação por fungos e a ausência de microalgas nas análises realizadas.

4.6.3.2 Com esterilização da vinhaça

Todo o sistema foi limpo após a realização dos ensaios com a vinhaça sem esterilização, e baseado nos problemas encontrados nos ensaios anteriores, algumas medidas foram adotadas com vista a garantir a produção de biomassa para as etapas seguintes. Dentre as medidas, optou-se pela esterilização da vinhaça em autoclave antes da diluição da mesma em água microfiltrada nos reservatórios de alimentação, e a adição de antiespumante também nos reservatórios de alimentação, para minimizar a formação de espuma nos reatores, o que poderia contribuir para o arraste de microalgas do sistema.

Foi adotado o antiespumante Y-30 da Sigma-Aldrich na concentração de 5ppm.

Devido ao tempo reduzido para o início do ensaio, os FBRC foram inoculados com microalgas mantidas em meio WC-modificado sem a adição de vinhaça. Foram utilizados 4L de uma cultura na metade da fase exponencial de crescimento para a inoculação de cada FBRC.

Outra medida adotada foi a alteração do TDH em função do desenvolvimento das microalgas, permitindo que as mesmas se desenvolvessem sem o risco de serem lavadas do reator. Após os 7 dias para o enchimento do reator, o TDH foi alterado para 17 dias, o qual foi mantido por 9 dias. Após este período o TDH foi reduzido para 12 dias por 3 dias, e finalmente retornando para os 7 dias de TDH.

Durante os 103 dias de operação dos FBRC foram verificados oscilações nos valores de clorofila-*a*, chegando a valores próximos a zero, motivo pelo qual optou-se pela adição de microalgas em meio padrão nas unidades iniciais de cada reator. Tais medidas foram adotadas nos dias 34 e 57 de operação, contados a partir da data em que o sistema foi iniciado.

4.7 ENSAIO PRELIMINAR DE FLOTAÇÃO DO EFLUENTE DOS FBR COM USO DE FLOTADORES EM ESCALA DE BANCADA – ETAPA 4

Para a avaliação da separação da biomassa por flotação por ar dissolvido (FAD) foi utilizado o método proposto por Reali (1991), o qual prevê o emprego de colunas de flotação (com alimentação por batelada) para obtenção de curvas de clarificação por flotação. Embora o objetivo seja a separação da biomassa, é possível avaliar tal processo pelas curvas de clarificação, uma vez que quanto maior a eficiência na clarificação do efluente, maior a quantidade de biomassa na torta formada. Contudo, é importante ressaltar que a estabilidade da torta formada, bem como o teor de umidade da mesma, não podem ser avaliadas pelas curvas de clarificação.

4.7.1 Considerações sobre o equipamento utilizado

Para esta Etapa foi utilizado um equipamento desenvolvido por Reali (1991) o qual possui 4 colunas de acrílico, permitindo a realização de até 4 ensaios simultâneos de FAD. Neste equipamento é possível avaliar os parâmetros de floculação (tempo de mistura e gradiente de velocidade) e os parâmetros de flotação (concentração de ar utilizada e velocidade de flotação). Os parâmetros de mistura rápida (tempo de mistura e gradiente de velocidade) por sua vez, são avaliados em um agitador mecânico (Figura 4.23), devido a limitações do equipamento de flotação, denominado flotateste (Figura 4.24).

Na Figura 4.25 é apresentado um desenho esquemático do flotateste, com todas as unidades que o compõem.

É importante ressaltar que o ensaio de flotateste é comparativo, de modo que os ensaios devem ser realizados com elevado rigor científico e ser realizado pela mesma pessoa utilizando os mesmos procedimentos.

Figura 4.23 - Fotografia do misturador rápido utilizado nos ensaios de flotação

Figura 4.24 - Fotografia do equipamento de flotação utilizado

Figura 4.25 - Desenho esquemático do equipamento de flotação utilizado nos ensaios em batelada, flotateste (Adaptado de REALI, 1991)

4.7.2 Procedimentos operacionais

Nos ensaios de FAD em batelada foi adicionado um volume conhecido de amostra no recipiente do misturador rápido, em seguida, o mesmo foi ligado, e após atingir a rotação correspondente ao gradiente de velocidade desejado foi adicionado o coagulante. Transcorrido o tempo determinado, medido após a aplicação do coagulante, a agitação foi desligada, e o conteúdo transferido para a coluna do flotateste.

Em alguns ensaios foram realizadas determinações de pH de coagulação e potencial zeta, neste caso, um volume adicional de 50mL foi adicionado ao recipiente do misturador, e antes de desligar o agitador após o processo de coagulação, o volume foi retirado com auxílio de uma seringa, para proceder com as análises.

Após a transferência do volume para o flotateste, foi ligada a agitação na rotação correspondente ao gradiente desejado, iniciado a contagem do tempo de floculação. Terminado o tempo, a agitação foi desligada e a haste do equipamento removida para então inserir a vazão de recirculação. A vazão de recirculação foi inserida até o volume na coluna completar 2 litros (realizando calibração prévia das colunas). A partir deste momento, o

tempo foi cronometrado para permitir a coleta de amostras em diversas velocidades de flotação.

A determinação da velocidade de flotação é feita pela razão da altura em que o coletor está instalado (valor fixo de 30cm, medido a partir da base da coluna) pelo tempo transcorrido até a coleta.

Uma vez que no flotatesto utilizado a coleta de 30mL demora aproximadamente 6 segundos, é importante iniciar a coleta 3 segundos antes do tempo determinado, para que o tempo médio (média entre os tempos de início e fim de coleta) seja o desejado.

O volume utilizado no ensaio está diretamente relacionado com a recirculação, ou seja, com a pressão na câmara de saturação e com a quantidade de ar que é adicionada por volume de amostra floculada (A/V - g de ar por m^3 de afluente floculado).

Um aspecto importante sobre a recirculação, é que neste equipamento, a vazão de recirculação é obtida pela saturação de água potável, enquanto que nas unidades reais, é saturado parte do efluente do próprio processo de flotação.

Ainda sobre a recirculação, é importante ressaltar que a mesma pode ser realizada de duas formas neste equipamento, seja mantendo fixo o volume adicionado variando apenas a pressão na câmara de saturação, seja, mantendo fixa a pressão e variando o volume recirculado. Uma vez que ao alterar a pressão é necessário realizar o processo de borbulhamento de ar na câmara de saturação novamente, procedimento que demanda 8 minutos, optou-se nesses ensaios por trabalhar com uma única pressão (5 Bar) e variar o volume de água saturada recirculada. Para esta Etapa, foram avaliados diversos valores de A/V (de 2,14 a 18,23 $g.m^{-3}$). O cálculo dos volumes floculados, e da razão de recirculação (R) são apresentados no tópico a seguir.

Sabendo que a eficiência da coagulação, floculação e flotação estão relacionadas com o pH, e este pode variar com mudanças na iluminação e na concentração de CO_2 , foi utilizado nos ensaios de flotação o efluente do fotobiorreator armazenado em um tanque de equalização, com a produção das últimas 24 horas, a fim de permitir a comparação entre os dias de cultivo, e minimizar o efeito destas variações nos ensaios de flotação.

4.7.3 Formulações matemáticas e cálculo dos volumes e porcentagens de recirculação

Uma vez definida a metodologia de recirculação, e os valores de A/V , é importante calcular o volume que deverá ser floculado, tendo em consideração que o volume total (volume

floculado + volume recirculado) deve ser de 2 litros. Segundo Edzwald (2010), é possível relacionar A/V com R pela seguinte fórmula:

$$\frac{A}{V} = \left[\frac{fx(P + 101,3)}{K_H} - \frac{P_{atm}}{K_H} \right] x \frac{R}{(1 + R)} \quad (\text{Equação 4.03})$$

A/V: concentração de microbolhas de ar após a mistura da vazão de recirculação com a vazão de água floculada (g de ar por m³ de água)

f: fator de eficiência da câmara de saturação (igual a 1,0 para a câmara de saturação do flotatestes)

P: pressão relativa na câmara de saturação (kPa) (igual a 490,3 KPa)

P_{atm}: pressão atmosférica local (kPa) (igual a 96 kPa para a cidade de São Carlos)

K_H: constante de Henry (kPa.mg⁻¹.L⁻¹) (igual a 4,53 kPa.mg⁻¹.L⁻¹ para temperatura de 25°C)

R: Razão de recirculação

Para a faixa de A/V de 2,14 a 18,23 g.m⁻³ tem-se R de 2 a 20%. Determinado os valores de R, é possível determinar o valor dos volumes floculados para cada recirculação avaliada segundo a seguinte fórmula:

$$V_f = \frac{V_t}{(1 + R)} \quad (\text{Equação 4.04})$$

V_f: Volume floculado (L)

V_t: Volume total (L) (para o flotatestes utilizado, 2L)

R: Razão de recirculação

Com esta fórmula, obtém-se os volumes de amostra floculada na faixa de 1,96 a 1,67L para recirculações de 2 a 20%.

4.7.4 Ensaio prospectivo para escolha de coagulante

Como o objetivo desta Etapa era avaliar a separação da biomassa algal produzida em FBRC alimentado com meio à base de vinhaça, buscou-se nesta fase, obter três polímeros eficientes na separação da biomassa algal do meio líquido com diferentes cargas superficiais (um catiônico, um aniônico e um não-iônico). Tais produtos seriam avaliados em conjunto com

dois outros, um eficiente na clarificação da vinhaça (Superfloc C492), e outro na separação de microalgas por FAD (Policloreto de dialildimetilamonio - Polidad), numa próxima fase.

Os nove produtos avaliados nesta fase foram cedidos pela empresa Basf®, como polímeros indicados para a clarificação de águas, e foram avaliados quanto a capacidade de clarificação do efluente do FBRC alimentado com meio WC-modificado e TDH de 7 dias. Tais ensaios foram realizados em parceria com o estagiário, e graduando em Engenharia Ambiental Hiago Francisco Schiano da Silva.

Na Tabela 4.9 são apresentados os nomes comerciais, o tipo, a densidade de carga e o peso molecular dos polímeros em pó utilizados nesta Etapa.

Os polímeros enviados pela empresa Basf® foram avaliados para 4 dosagens (1; 5; 10 e 15 mg.L⁻¹), e 4 velocidades de flotação (5; 10; 15 e 20 cm.min⁻¹), sendo mantido fixos os parâmetros de mistura rápida (G: 600s⁻¹ por 20 segundos) de mistura lenta (G: 80s⁻¹ por 10 minutos), e recirculação (A/V de 9,94 g.m⁻³, para pressão de 5 atm resultando em R de 10%). Os ensaios foram monitorados quanto ao pH de coagulação e turbidez bruta e residual e realizados a uma temperatura de 23±1°C. Os polímeros foram preparados no dia anterior ao ensaio, em água deionizada, com uma concentração de 1g.L⁻¹.

Tabela 4.9 - Tabela com o nome comercial, tipo, densidade de carga e peso molecular dos polímeros utilizados nos ensaios de FAD. (Todas as informações são de responsabilidade da empresa fabricante, Basf®)

Nome Comercial	Tipo	Densidade de Carga	Peso Molecular
Zetag 8125	Catiônico	Baixa	Alto
Zetag 7652	Catiônico	Média	Muito Alto
Zetag 8165	Catiônico	Média-Alta	Muito Alto
Zetag 8185	Catiônico	Alta	Muito Alto
Zetag 4120	Aniônico	Média-Baixa	Muito Alto
Zetag 4110	Aniônico	Baixa	Alto
Zetag 4105	Aniônico	Muito Baixa	Muito Alto
Magnafloc LT-30	Aniônico	Alta	*
Magnafloc LT-20	Não-iônico	Não-iônico	Alto

* Informação não disponibilizada pela empresa

4.7.5 Testes expeditos de flotação e sedimentação com amostras biofloculadas em unidades de bancada

Durante a operação dos FBRC com meio WC-modificado, foi verificado a biofloculação das microalgas, fenômeno que ocorreu naturalmente, mas segundo pesquisas pode ser imposto, através da manipulação das condições físico-químicas do cultivo. Em virtude disso, e uma vez que a separação eficiente da biomassa constitui objetivo do presente doutoramento, optou-se

pela realização de testes expeditos de flotação e sedimentação de tal efluente, para a avaliação da eficiência deste processo face a FAD antecedida de coagulação/ floculação físico-química. Os ensaios de FAD foram realizados no flotatest, já os ensaios de sedimentação foram realizados no jartest. A forma de realização de um ensaio de sedimentação pode ser encontrada em Lóio (2013).

Uma vez que o efluente já estava floculado, os ensaios de sedimentação e FAD foram realizados sem a adição de produto químico e sem a fase de mistura rápida, a qual poderia levar a ruptura dos flocos. Contudo, para garantir a qualidade dos ensaios, foi realizada uma mistura, por um curto período de tempo, para garantir que o efluente estivesse homogêneo no interior dos jarros, por 60 segundos e gradiente médio de velocidade de 90s^{-1} .

O efluente utilizado nos ensaios foi caracterizado quanto ao pH, turbidez, potencial zeta e distribuição do tamanho de partículas.

Nos ensaios de flotação, foram avaliadas 7 velocidades (4; 8; 12; 16; 20; 25; $30\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$) para 4 valores de A/V (5,21; 9,94; 14,27 e $18,23\text{ g}\cdot\text{m}^{-3}$, correspondendo a R de 5; 10; 15 e 20% para uma pressão de 5atm). Os ensaios de sedimentação por sua vez, foram realizados em duplicata para 10 velocidades de sedimentação (variando de 0,4 a $20,0\text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$). O efluente dos ensaios foi caracterizado quanto a turbidez, e os dados apresentados como curvas de clarificação por flotação e sedimentação.

4.7.6 Avaliação da FAD como técnica de separação de biomassa algal: definição de dosagens, gradientes, tempo de contato, recirculação e velocidade de flotação em flotatest

Os ensaios de FAD para a separação de biomassa algal cultivada em meio à base de vinhaça só foi possível após o início da operação dos FBRC com meio à base de vinhaça. Logo que a operação do FBRC estava estabilizada com TDH de 7 dias, nos ensaios com vinhaça esterilizada (4.6.3.2) foram iniciados os ensaios para a avaliação do processo de FAD, buscando obter parâmetros que melhorassem o processo de separação.

Como já mencionado, foram avaliados 5 coagulantes, sendo 3 polímeros definidos com base nos ensaios de flotação realizados anteriormente (Zetag 8185 (catiônico), Magna Floc LT 20 (não-iônico) e Zetag 4110 (aniônico)), mais o polímero catiônico (Superfloc® C492) utilizado nos ensaios de filtração na Etapa 1, e o Polidad® (Sigma Aldrich), polímero catiônico recomendado para águas com elevado teor de algas (HENDERSON et al., 2009).

Um total de 10 ensaios foram realizados visando identificar o melhor coagulante para a separação da biomassa do meio à base de vinhaça, a dosagem de produto, bem como os parâmetros de coagulação (gradiente médio de velocidade e tempo de mistura rápida), de floculação (gradiente de velocidade e tempo de mistura lenta) e de flotação (velocidade de flotação e quantidade de ar aplicada).

Na Tabela 4.10 são apresentados os 10 ensaios realizados, com o objetivo resumido de cada ensaio, bem como dos parâmetros e valores fixos e variados em cada um dos ensaios realizados. A definição das variáveis fixas nos primeiros ensaios foi baseada na experiência do orientador deste doutoramento, e com o decorrer dos ensaios, foram substituídas pelos valores otimizados.

Os ensaios foram monitorados quanto a turbidez e clorofila-*a*, e o afluente utilizado para cada ensaio caracterizado quanto a turbidez, clorofila-*a*, cor aparente, condutividade, pH e potencial zeta. Determinações de pH de coagulação e potencial zeta foram realizadas para todas as amostras do primeiro ensaio para avaliar o comportamento destes parâmetros em função do produto utilizado e da dosagem aplicada, para o efluente estudado.

Tabela 4.10 - Quadro resumo dos ensaios de FAD, com o respectivo objetivo de cada ensaio, bem como os parâmetros fixos e variados em cada um

Ensaio	Objetivos	Parâmetros Fixos	Parâmetros Variados
1	Definição do coagulante a ser utilizado, da melhor dosagem e da velocidade de flotação	T_{MR} : 30seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; T_{ML} : 5min; G_{ML} : $100s^{-1}$; V_{flot} : $15cm.min^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm	Polímeros (5 tipos); e Dosagens (0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,6; 2,6; 4,2; 6,8; 11 $mg.L^{-1}$)
2	Definição do coagulante e da dosagem a ser utilizada	T_{MR} : 30seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; T_{ML} : 5min; G_{ML} : $100s^{-1}$; V_{flot} : $15cm.min^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm	Polímeros (5 tipos + a não aplicação); e Dosagens (0,2; 0,4; 0,6; 1,0; 1,6; 2,6; 4,2; 6,8; 11 $mg.L^{-1}$)
3	Confirmação do coagulante e da dosagem	T_{MR} : 30seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; T_{ML} : 5min; G_{ML} : $100s^{-1}$; V_{flot} : $20cm.min^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm; Polímero Superfloc C492	Dosagens (0; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 4; 6; 8; 10; 12; 14 $mg.L^{-1}$)
4	Confirmação do coagulante e da dosagem	T_{MR} : 30seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; T_{ML} : 5min; G_{ML} : $100s^{-1}$; V_{flot} : $20cm.min^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm; Polímero Superfloc C492	Dosagens (0; 2; 4; 6; 8; 10; 12; 14; 16; 18; 20; 22; 24; 26; 28; 30 $mg.L^{-1}$)
5	Adequação dos parâmetros da floculação	T_{MR} : 30seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; V_{flot} : $20cm.min^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm; Polímero Superfloc C492; Dosagem: $28mg.L^{-1}$	T_{ML} (2; 4; 6; 8 min) e G_{ML} (50; 70; 90; 110 s^{-1})
6	Adequação dos parâmetros da coagulação	T_{ML} : 8min; G_{ML} : $110s^{-1}$; V_{flot} : $20cm.min^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm; Polímero Superfloc C492; Dosagem: $28mg.L^{-1}$	T_{MR} (20; 30; 40; 50 s) e G_{MR} (400; 500; 600; 700 s^{-1})
7	Adequação da porcentagem de recirculação	T_{MR} : 50seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; T_{ML} : 8min; G_{ML} : $110s^{-1}$; V_{flot} : $20cm.min^{-1}$; P_{SAT} : 5atm; Polímero Superfloc C492; Dosagem $28mg.L^{-1}$	A/V (2,14; 4,21; 6,19; 8,10; 9,94; 11,72; 13,43; 15,09; 16,69; 18,23 $g.m^{-3}$)
8	Adequação da velocidade de flotação	T_{MR} : 50seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; T_{ML} : 8min; G_{ML} : $110s^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm; Polímero Superfloc C492; Dosagem $28mg.L^{-1}$	V_{flot} (5; 10; 15; 20; 25; 30; 35 $cm.min^{-1}$)
9	Confirmação das dosagens de coagulante com os parâmetros otimizados e obtenção de curvas de clarificação	T_{MR} : 50seg; G_{MR} : $500s^{-1}$; T_{ML} : 8min; G_{ML} : $110s^{-1}$; A/V : $9,94g.m^{-3}$; P_{SAT} : 5atm; Polímero Superfloc C492	Dosagem (0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 $mg.L^{-1}$); V_{flot} (10; 15; 20; 25; 30; 35 $cm.min^{-1}$)
10	Adequação da porcentagem de recirculação e da velocidade de flotação sem a adição de coagulante	T_{MR} : 0; T_{ML} : 0; P_{SAT} : 5atm;	A/V (6,19; 9,94; 13,43; 16,69 $g.m^{-3}$); V_{flot} (10; 15; 20; 25; 30; 35 $cm.min^{-1}$)

4.8 ENSAIOS REALIZADOS COM EMPREGO DE UMA INSTALAÇÃO PILOTO DE FLOTAÇÃO COM ESCOAMENTO CONTÍNUO – ETAPA 5

A unidade piloto de flotação por ar dissolvido (FAD) com escoamento contínuo, foi projetada e construída para atender as exigências deste doutoramento, em especial no quesito vazão, e foi instalada no setor de montagens piloto do LATAR.

4.8.1 Condições de projeto da unidade de FAD

O projeto de toda a unidade de FAD foi realizado em conjunto com o orientador deste doutoramento, e foi realizado com base em dados teóricos, visto que não haveria tempo hábil para a finalização de testes preliminares antes da realização do projeto e confecção da unidade.

Para tanto foram definidos alguns parâmetros chave para o projeto, como produção diária do FBRC de 72L/dia ($\approx$ 500L por semana); operação do flotador por 1,5 horas; Taxa de Aplicação na Zona de Contato (TAS_{ZC}) entre 80 e 140 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$; tempo de contato (t_{ZC}) entre 30 e 60 segundos; e Taxa de Aplicação na Zona de Separação (TAS_{ZS}) entre 10 e 15 $m^3 \cdot m^{-2} \cdot h^{-1}$. Em decorrência da baixa vazão, optou-se pela construção do flotador de escoamento contínuo na forma circular, com a utilização de tubos de acrílico. Com a definição dos parâmetros, e da forma do flotador, foram checadas também as limitações de diâmetro e comprimentos dos tubos de acrílico utilizados na construção da unidade para atender a padrões comerciais.

Em virtude das amplas faixas de operação desejadas, foi necessário o projeto de um flotador ajustável, de forma que através da mudança de tubos fosse possível a mudança dos valores ensaiados. Além das mudanças geométricas, alterações nas vazões também resultariam em novas configurações. Ao todo, 8 configurações geométricas foram apresentadas, sendo 2 configurações de TAS_{ZC} , cada qual com 2 t_{ZC} distintos, e mais 2 configurações de TAS_{ZS} , totalizando 8 combinações. As mudanças na TAS_{ZC} foi possível graças a troca de tubos com diâmetros internos diferentes, e as mudanças no t_{ZC} graças às diferenças nos comprimentos. Já as variações na Zona de Separação foi possível graças a colocação de dois tubos concêntricos, sendo que a remoção do tubo interno permitia a redução na TAS_{ZS} pois resultava no aumento da área de separação, calculada pela diferença do diâmetro interno do tubo da Zona de Separação, pelo diâmetro externo do tubo da Zona de Contato.

Todos os tubos foram fixados em uma base de poliacetal, mesmo material utilizado para a confecção dos centralizadores, peças plásticas localizadas na parte superior do flotador e

responsável por manter os tubos em um ângulo de 90° com relação à base. Na Figura 4.26 é apresentada uma fotografia do flotador confeccionado.

Uma vez que o objetivo era avaliar o desaguamento de lodo, foi confeccionado na parte superior do flotador um sistema automático de raspagem e coleta de lodo, garantindo a eficiência do sistema, e a reprodutibilidade na coleta do lodo, o que não ocorreria se a coleta fosse manual (Figura 4.27). A automação da raspagem foi possível graças à instalação de um micromotor de 4W.

Além do flotador, o sistema construído também conta com uma câmara de saturação com recheio (anéis de pvc), e diferente da câmara de saturação do flotatestes, esta é alimentada com efluente do próprio flotador (Figura 4.28). As variações na quantidade de A/V são realizadas através de ajustes na pressão na câmara de saturação, e na vazão de recirculação. O controle da vazão de recirculação por sua vez é realizado por um dispositivo contendo um orifício circular, de modo que variações na pressão resultam em variações na vazão que atravessa o mesmo. Tal orifício foi dimensionado para atender as condições de projeto anteriormente mencionadas, garantindo ainda pressões entre 3,5 e 7 atm, e vazões que permitissem uma relação A/V de 8 a 14 g.m⁻³. Os limites de pressão foram baseados na pressão mínima para que o tamanho das microbolhas seja o mesmo (HAN e KIM, 2007), e a pressão máxima suportada pela câmara de saturação utilizada.

Figura 4.26 - Fotografia do flotador de escoamento contínuo confeccionado

Figura 4.27 - Fotografia do sistema de raspagem de lodo do flotador de escoamento contínuo

Figura 4.28 - Fotografia da câmara de saturação utilizada no sistema de flotação por escoamento contínuo

Com o orifício projetado, foi necessário a obtenção de uma curva que relacionasse vazões e pressões para o mesmo. Para tanto, foi acoplado à saída da bomba de recirculação um manômetro antes do dispositivo contendo o orifício, o qual permitiria obter leituras de pressão para a vazão que estava sendo bombeada. Para a confecção da curva foram avaliadas 10 vazões em quintuplicata, e calculada uma média. Os dados obtidos foram então plotados e obtida a equação da curva utilizando a função Regressão Linear do Excel (Gráfico 4.1).

Gráfico 4.1 - Curva que relaciona Pressão na câmara de saturação e Vazão de recirculação para o orifício utilizado na unidade de FAD com escoamento contínuo

4.8.2 Formulações matemáticas

Como será apresentado mais adiante, para a pesquisa em questão foi definida a TAS_{ZS} como variável base a ser testada, de modo que na Tabela 4.11 são apresentadas as 8 configurações geométricas possíveis e os respectivos parâmetros TAS_{ZC} , t_{ZC} e vazão total (Q_t) para uma TAS_{ZS} fixa. As formulações necessárias para o cálculo das variáveis são apresentadas na sequência.

Tabela 4.11 - Parâmetros construtivos adotados na confecção da unidade piloto de FAD, bem como os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} e Q_t para TAS_{ZS} de 15m/h

Combinações		1	2	3	4	5	6	7	8
Parâmetros construtivos	Altura ZC (m)	1,14	1,52	1,14	1,52	0,81	1,09	0,81	1,09
	φ interno ZC (mm)	22	22	22	22	26	26	26	26
	φ externo ZC (mm)	30	30	30	30	30	30	30	30
	φ interno ZS (mm)	72	72	82	82	72	72	82	82
Variável definida	TAS_{ZS} (m.h ⁻¹)	15	15	15	15	15	15	15	15
Variáveis calculadas	TAS_{ZC} (m.h ⁻¹)	133	133	180	180	95	95	129	129
	t_{ZC} (s)	30,9	41,2	22,7	30,3	30,7	41,3	22,6	30,4
	Q_t (m ³ .h ⁻¹)	0,05	0,05	0,07	0,07	0,05	0,05	0,07	0,07

$$TAS_{ZS} = \frac{Q_t}{\left(\pi \frac{\varphi_{internoZS}^2}{4}\right) - \left(\pi \frac{\varphi_{externoZC}^2}{4}\right)} \quad (\text{Equação 4.05})$$

$$TAS_{ZC} = \frac{Q_t}{\left(\pi \frac{\varphi_{internoZC}^2}{4}\right)} \quad (\text{Equação 4.06})$$

$$t_{ZC} = \frac{\left(\pi \frac{\varphi_{internoZC}^2}{4}\right) \times Altura_{ZC}}{Q_t} \quad (\text{Equação 4.07})$$

De posse das vazões necessárias, foram definidas os valores de A/V que seriam avaliados, e com auxílio da ferramenta Solver do Excell, calculado as pressões e as vazões de recirculação que forneceriam os resultados desejados. Para tanto, as fórmulas a seguir se fazem necessárias.

$$\frac{A}{V} = \left[\frac{fx(P + 101,3)}{K_H} - \frac{P_{atm}}{K_H} \right] \times \frac{R}{(1 + R)} \quad (\text{Equação 4.08})$$

A/V: concentração de microbolhas de ar após a mistura da vazão de recirculação com a vazão de água floculada (g de ar por m³ de água)

f: fator de eficiência da câmara de saturação (igual a 0,9 para a câmara de saturação com recheio)

P : pressão relativa na câmara de saturação (kPa) (a ser determinada)

P_{atm} : pressão atmosférica local (kPa) (igual a 96 kPa para a cidade de São Carlos)

K_H : constante de Henry (kPa.mg⁻¹.L⁻¹) (igual a 4,53 kPa.mg⁻¹.L⁻¹) para temperatura de 25°C)

R : Razão de recirculação

$$R = \frac{Q_r}{Q_a} \quad (\text{Equação 4.09})$$

$$Q_t = Q_r + Q_a \quad (\text{Equação 4.10})$$

Q_t : Vazão total flotada (m³.h⁻¹)

Q_r : Vazão recirculada no flotador (m³.h⁻¹)

Q_a : Vazão afluente ao flotador (m³.h⁻¹)

Tem-se ainda a equação que relaciona Pressão na Câmara de Saturação com a Vazão de recirculação, obtida a partir do Gráfico 4.1:

$$P = 155250 \times Q_r - 589,13 \quad (\text{Equação 4.11})$$

Reescrevendo a expressão de A/V com as equações apresentadas tem-se:

$$\frac{A}{V} = \left[\frac{f x ((155250 \times Q_r - 589,13) + 101,3)}{K_H} - \frac{P_{atm}}{K_H} \right] \times \frac{Q_r}{Q_t} \quad (\text{Equação 4.12})$$

Uma vez que Q_t e A/V são variáveis conhecidas, determina-se Q_r , e consequentemente a pressão de trabalho na câmara de saturação.

4.8.3 Operação da unidade de FAD

Para a operação do flotador foi utilizado o efluente dos dois FBRC operados com meio a base de vinhaça esterilizada, e armazenados em um único reservatório por aproximadamente 24 horas. Tal reservatório era dotado de um sistema de agitação com controle de rotação por inversor de frequência, e um medidor de vazão.

O efluente era então bombeado para a base do flotador onde se misturava com a corrente de recirculação, no interior de uma cruzeta plástica. Enquanto a corrente de alimentação era ascendente a corrente de recirculação era bombeada perpendicularmente. Após a mistura, o líquido entrava na zona de contato do flotador, na qual as microbolhas conduziam o material particulado para a superfície da zona de separação, enquanto o clarificado passava por janelas na base da zona de separação em direção ao tubo coletor. Tal tubo coletor, além de direcionar

o clarificado para o vertedor na parte superior do flotador, também era responsável por garantir a manutenção do nível constante no interior da unidade de flotação. O clarificado então vertido era drenado para um reservatório, e deste, parte era descartada na rede de esgoto, e parte era bombeada para a câmara de saturação. Antes de ser bombeado para a câmara de saturação, o mesmo passava por um medidor de vazão.

O material particulado que flotava era então coletado na parte superior do flotador, o qual contava com um sistema de raspagem automático e uma canaleta coletora, que conduzia o lodo a um pequeno reservatório também localizado na parte superior.

A operação da câmara de saturação por sua vez é realizada mantendo-se o nível constante, e adicionando ar comprimido na pressão desejada. Esta operação foi definida como sendo a melhor operação para a unidade construída, pois uma vez que o nível é constante, a vazão bombeada para a câmara de saturação (vazão possível de monitorar) será a mesma vazão que sai da câmara de saturação e entra no flotador (vazão que não pode ser monitorada). O controle da pressão de ar adicionado era realizado por uma válvula reguladora de pressão instalada logo na entrada da câmara de saturação.

Uma vez que o sistema trabalha com baixas vazões, o monitoramento das mesmas foi realizado pela colocação de um tubo graduado antecedido de um registro, entre o reservatório e a bomba. Ao fechar o registro, era cronometrado a redução de volume neste tubo graduado, e conhecendo o volume bombeado, pelo tempo transcorrido, era determinada a vazão. Qualquer ajuste nas vazões era realizado alterando o inversor de frequência ligado à bomba.

Como já mencionado anteriormente, a alimentação da câmara de saturação era realizada com efluente do processo de FAD, contudo a obtenção de tal efluente está diretamente vinculada à operação do flotador. Uma alternativa seria iniciar a operação sem a recirculação, de modo que o afluente apenas preencheria toda a unidade de flotação, e quando o mesmo começasse a extravasar, seria bombeado para a câmara de saturação e a recirculação seria iniciada. Porém, neste processo, seria necessário um tempo elevado para que o sistema entrasse em regime, ou seja, para que a câmara de saturação estivesse operando com efluente clarificado, e que as condições do efluente permanecessem estáveis, com pequenas variações na eficiência do processo.

Como alternativa optou-se por armazenar efluente clarificado de um ensaio prévio, para o preenchimento da câmara de saturação do ensaio seguinte, e iniciar a operação já com a recirculação funcionando, de tal forma a acelerar o processo de estabilização o processo e consequentemente da qualidade do efluente. Tal operação foi realizada para todos os ensaios,

exceto para o primeiro, o qual teve a câmara de saturação alimentada com efluente dos FBRC filtrado em bag de 1,0 μm .

Na Figura 4.29 é apresentado um desenho esquemático, o qual contém todas as unidades que constituem o sistema de flotação por ar dissolvido utilizado na pesquisa.

Figura 4.29 - Desenho esquemático da piloto de FAD utilizada na pesquisa, com todas as unidades envolvidas em sua operação

4.8.4 Ensaios realizados

Conforme pode ser verificado na literatura, ensaios de flotação por batelada são ideais para a obtenção de parâmetros químicos, os quais podem ser extrapolados para flotadores em escalas

contínuas, contudo, a otimização de parâmetros físicos deve ser realizada preferencialmente em unidades piloto.

Em virtude da grandeza que os ensaios de flotação poderiam tomar neste doutoramento, foi definido que seriam avaliadas 3 valores de Taxa na Zona de Separação, para 4 valores de A/V, mantendo os parâmetros como a Taxa na Zona de Contato e o tempo de contato numa faixa usual, entorno de 100 e 140 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e próximo a 30 e 40 segundos respectivamente. Para isso, e conhecida as limitações da unidade de flotação construída, foram definidos os valores de TAS_{ZS} como 12, 15 e 21 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e calculado os demais parâmetros de operação. Nas Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 são apresentadas as configurações possíveis, e marcadas em vermelho os valores que se distanciam dos valores definidos.

Tabela 4.12 - Tabela com os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} , Q_t para TAS_{ZS} de 12 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ em função dos parâmetros construtivos. Em vermelho estão os parâmetros que se distanciam dos valores definidos

Combinações		1	2	3	4	5	6	7	8
Parâmetros construtivos	Altura ZC (m)	1,14	1,52	1,14	1,52	0,81	1,09	0,81	1,09
	φ interno ZC (mm)	22	22	22	22	26	26	26	26
	φ externo ZC (mm)	30	30	30	30	30	30	30	30
	φ interno ZS (mm)	72	72	82	82	72	72	82	82
Variável definida	TAS_{ZS} ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	12	12	12	12	12	12	12	12
Variáveis calculadas	TAS_{ZC} ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	106	106	144	144	76	76	103	103
	t_{ZC} (s)	38,6	51,5	28,4	37,9	38,3	51,6	28,2	38,0
	Q_t ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,040	0,040	0,055	0,055	0,040	0,040	0,055	0,055

Tabela 4.13 - Tabela com os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} , Q_t para TAS_{ZS} de 15 $\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ em função dos parâmetros construtivos. Em vermelho estão os parâmetros que se distanciam dos valores definidos

Combinações		1	2	3	4	5	6	7	8
Parâmetros construtivos	Altura ZC (m)	1,14	1,52	1,14	1,52	0,81	1,09	0,81	1,09
	φ interno ZC (mm)	22	22	22	22	26	26	26	26
	φ externo ZC (mm)	30	30	30	30	30	30	30	30
	φ interno ZS (mm)	72	72	82	82	72	72	82	82
Variável definida	TAS_{ZS} ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	15	15	15	15	15	15	15	15
Variáveis calculadas	TAS_{ZC} ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	133	133	180	180	95	95	129	129
	t_{ZC} (s)	30,9	41,2	22,7	30,3	30,7	41,3	22,6	30,4
	Q_t ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,050	0,050	0,069	0,069	0,050	0,050	0,069	0,069

Tabela 4.14 - Tabela com os valores de TAS_{ZC} , t_{ZC} , Q_t para TAS_{ZS} de $21 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ em função dos parâmetros construtivos. Em vermelho estão os parâmetros que se distanciaram dos valores definidos

Combinações		1	2	3	4	5	6	7	8
Parâmetros construtivos	Altura ZC (m)	1,14	1,52	1,14	1,52	0,81	1,09	0,81	1,09
	φ interno ZC (mm)	22	22	22	22	26	26	26	26
	φ externo ZC (mm)	30	30	30	30	30	30	30	30
	φ interno ZS (mm)	72	72	82	82	72	72	82	82
Variável definida	TAS_{ZS} ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	21	21	21	21	21	21	21	21
Variáveis calculadas	TAS_{ZC} ($\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$)	186	186	253	253	133	133	181	181
	t_{ZC} (s)	22,1	29,4	16,2	21,7	21,9	29,5	16,1	21,7
	Q_t ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)	0,071	0,071	0,096	0,096	0,071	0,071	0,096	0,096

Analisando as Tabelas 4.12, 4.13 e 4.14 é possível verificar que 3 valores de vazão atendem praticamente toda as condições passíveis de serem testadas. Também foram definidos, que seriam avaliados 4 valores de A/V (8,10; 9,94; 11,72 e 13,43 $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$). Assim sendo são apresentados na Tabela 4.15 os valores de pressão na câmara de saturação e vazão de recirculação que resultam nos valores de A/V desejados, para cada uma das vazões totais avaliadas.

Tabela 4.15 - Valores de pressão na câmara de saturação, bem como da vazão a ser recirculada, para cada uma das 3 vazões estudadas e seus respectivos valores de A/V.

Q_t ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	70,66				54,89				50,47			
A/V ($\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	8,10	9,94	11,7 2	13,4 3	8,10	9,94	11,7 2	13,4 3	8,10	9,94	11,7 2	13,4 3
Pressão (atm)	4,49	5,17	5,77	6,32	3,76	4,34	4,87	5,34	3,54	4,09	4,59	5,04
$Q_{\text{recirculação}}$ ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	6,63	7,06	7,44	7,78	6,17	6,54	6,87	7,17	6,03	6,38	6,69	6,98

Em função dos valores definidos, e das possibilidades calculadas, foi proposta então uma grade de ensaios inicial, a qual foi concluída com o decorrer dos ensaios, em virtude dos dados obtidos ao longo do processo.

Para avaliar o funcionamento do flotor, o efluente foi monitorado por turbidez, com leituras a cada 10 minutos, e após 3 leituras estáveis, o ensaio era encerrado. Uma amostra composta do efluente preparada apenas com as amostras que apresentaram valores de turbidez estáveis, era analisada quanto a turbidez e clorofila-*a*. As mesmas análises também foram realizadas no afluente do processo, o qual teve uma amostra composta a partir de coletas realizadas no início, meio e fim do ensaio, para que possíveis oscilações na qualidade do afluente fossem

detectadas. Deve ser ressaltado que a clorofila-*a* foi definida como a principal variável no processo de tomada de decisão, visto que era objetivo da pesquisa avaliar a separação da biomassa algal.

No último ensaio realizado, tanto o afluente como o efluente foram ainda analisados quanto a concentração de metais, nitrogênio, e sólidos totais além de cor aparente e DQO.

A fase sólida por sua vez, por apresentar uma produção muito baixa, foi acumulada ao longo dos ensaios e caracterizada quanto a sólidos suspensos, análise fundamental para a etapa final deste doutorado.

4.8.4.1 Avaliação da influência da TAS_{ZC} e do t_{ZC} para TAS_{ZS} e A/V fixos

Primeiramente foram avaliados a influência dos parâmetros da zona de contato, taxa e tempo de contato, para valores de TAS_{ZS} e A/V fixos. Para tanto foi definido que tais ensaios seriam realizados para a TAS_{ZS} intermediária ($15 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$) e para a melhor relação A/V obtida nos ensaios em batelada ($9,94 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$), avaliando dois valores de t_{ZC} para duas TAS_{ZC} , sendo cada combinação avaliada em duplicada.

Com base na Tabela 4.13 foram definidas as TAS_{ZC} de 95 e $133 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ para os t_{ZC} de 30,7 e 41,3s para a menor taxa e 30,9 e 41,2s para a maior. Na Figura 4.30 é apresentado um esquema com os parâmetros avaliados nesta fase.

Figura 4.30 - Esquema com os parâmetros avaliados na primeira fase da Etapa 5

4.8.4.2 Avaliação da influência da TAS_{ZS} para A/V fixo

Com a conclusão dos 8 ensaios anteriores, foram avaliadas nesta fase a influência da TAS_{ZS} , mantendo-se fixa a relação A/V ($9,94 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$), utilizando ainda os resultados já obtidos, para

definir as TAS_{ZC} e t_{ZC} que seriam avaliados, respeitando as limitações construtivas do flotador.

Para a TAS_{ZS} de $12 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ foi avaliada a TAS_{ZC} de $144 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ com t_{ZC} de 37,9s, e para TAS_{ZS} de $21 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ foi avaliada a TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e t_{ZC} de 29,5s. Tais resultados foram comparados com a TAS_{ZS} de $15 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ com TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e t_{ZC} de 41,2s.

Na Figura 4.31 é apresentado um esquema com os parâmetros avaliados nesta fase.

Figura 4.31 - Esquema com os parâmetros avaliados na segunda fase da Etapa 5

4.8.4.3 Avaliação de TAS_{ZC} elevada

Após os ensaios realizados, foi verificada uma certa superação da T_{ZS} de $21 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ sobre as demais taxas, e como era possível nesta taxa, optou-se por avaliar uma T_{ZC} superior ao limite proposto, para se assegurar que as condições ensaiadas não foram limitadas apenas em função dos aspectos construtivos.

Um novo ensaio foi realizado em duplicata para TAS_{ZS} de $21 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ com TAS_{ZC} de $186 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ e t_{ZC} de 29,4s. Tais resultados foram comparados com a TAS_{ZS} de $21 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ com TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{h}$ e t_{ZC} de 29,5s. Na Figura 4.32 é apresentado um esquema com os parâmetros avaliados nesta fase.

Figura 4.32 - Esquema com os parâmetros avaliados na terceira fase da Etapa 5

4.8.4.4 Avaliação da quantidade de ar aplicada (A/V)

Para esta etapa foram avaliados 3 valores adicionais de A/V, os quais foram comparados aos valores obtidos nos ensaios já realizados.

Foram avaliados os valores de A/V de 8,10; 11,72 e 13,43 g.m⁻³ e comparados com 9,94 g.m⁻³ para TAS_{ZS} de 21 m³.m².h⁻¹ com TAS_{ZC} de 133 m³.m².h⁻¹ e t_{ZC} de 29,5s. Na Figura 4.33 é apresentado um esquema com os parâmetros avaliados nesta fase.

Figura 4.33 - Esquema com os parâmetros avaliados na quarta fase da Etapa 5

4.8.4.5 Avaliação da TAS_{ZS} e do t_{ZC} para concentrações elevadas de ar

Uma vez que para a TAS_{ZS} de 15 m³.m².h⁻¹ só foram realizados testes com A/V de 9,94 g.m⁻³, optou-se nesta fase final avaliar o desempenho de tal taxa frente a uma maior quantidade de microbolhas, além da influência do tempo de contato para esta maior concentração de ar.

Para permitir uma melhor avaliação do sistema, foram realizados ensaios em quadruplicata, na mesma condição de operação com o objetivo de ter uma melhor avaliação da média e do desvio padrão dos ensaios de flotação realizados na unidade piloto.

Os ensaios foram realizados com A/V de 13,43 g.m⁻³ para TAS_{ZS} de 21 m³.m².h⁻¹ com TAS_{ZC} de 133 m³.m².h⁻¹ e t_{ZC} de 29,5s e TAS_{ZS} de 15 m³.m².h⁻¹ com TAS_{ZC} de 133 m³.m².h⁻¹ e t_{ZC} de 30,9 e 41,2s. Na Figura 4.34 é apresentado um esquema com os parâmetros avaliados nesta fase.

Figura 4.34 - Esquema com os parâmetros avaliados na quinta fase da Etapa 5

4.9 ETAPA FINAL DE ENSAIOS DE DESAGUAMENTO FINAL DO LODO REMOVIDO E ESPESSADO NO FLOTADOR POR CENTRIFUGAÇÃO – ETAPA 6

Para a avaliação da eficiência do desaguamento da biomassa por centrifugação, foi utilizada metodologia proposta por Reali (1999), a qual prevê a utilização de centrífuga de laboratório com alimentação por batelada para obtenção de curvas de centrifugação. Essas curvas apresentam a concentração da torta em função do tempo de centrifugação e do valor de G^* (onde G^* é o número de vezes a aceleração da gravidade aplicado no ensaio de centrifugação) e, portanto, permitem a avaliação segura das melhores condições de condicionamento (tipo e dosagem ótimos de polímero) associados ao valor adequado de G^* .

4.9.1 Equipamentos utilizados

Os ensaios de desaguamento foram realizados em uma centrífuga de rotor livre da Eppendorf®, modelo 5810 (Figura 4.35), com capacidade para 36 tubos de 15mL, contudo, apenas 18 foram utilizados.

Além da centrífuga, foi utilizado um agitador magnético, para garantir a homogeneização do lodo, antes da pipetagem do mesmo para os tubos, e um agitador de tubos da Marconi®, modelo MA162 (Figura 4.36), para a realização da etapa de coagulação.

Figura 4.35 - Fotografia da centrífuga utilizada nos ensaios de desaguamento

Figura 4.36 - Fotografia do agitador de tubos utilizado na etapa de coagulação dos ensaios de desaguamento

4.9.2 Procedimento experimental

Devido a baixa quantidade de lodo obtida ao longo dos ensaios de flotação, foram realizados inicialmente 3 ensaios com 18 tubos cada. Nestes 3 ensaios, foram avaliados 3 polímeros sintéticos como coagulante para as mesmas 6 dosagens cada, e três valores de G^* , de modo a obter diversas curvas de centrifugação. Após a conclusão destes 3 ensaios, um novo ensaio foi realizado para o menor valor de G^* , para os mesmos 3 coagulantes, contudo a maior dosagem foi substituída pela não aplicação do produto. Tal ensaio, além de permitir a avaliação de não aplicação de coagulante no processo de desaguamento, permitiria avaliar alguns dados obtidos quanto à reprodutibilidade.

É fundamental para a realização dos ensaios, que os tubos utilizados apresentem graduação volumétrica para a realização das leituras.

4.9.2.1 Polímeros utilizados

Nesta Etapa, foram avaliados 3 polímeros com cargas distintas, o catiônico Superfloc C492, o aniônico Zetag 4110, e o não-iônico Magnafloc LT20. Foi escolhido o polímero catiônico pelo fato de ser o melhor polímero nos testes realizados nas Etapas 1 e 4, microfiltração da vinhaça e separação da biomassa por FAD respectivamente. Já os polímeros aniônico e não-iônico foram definidos com base nos ensaios da Etapa 4, como os melhores polímeros, de cada grupo avaliado, na separação da biomassa por FAD.

Os polímeros, assim como nas Etapas anteriores, foram preparados a uma concentração de 1g.L^{-1} no dia anterior ao ensaio.

Diferente dos ensaios de coagulação realizados anteriormente, a dosagem de coagulante aplicado nos ensaios de desaguamento é calculada sobre a concentração de sólidos suspensos presente no lodo, de forma a se ter gramas de polímero por quilogramas de lodo. Contudo, em virtude da elevada concentração de sólidos presentes no lodo, e a dificuldade de filtrar uma quantidade representativa de lodo, para a pesquisa em questão, foi determinada apenas a concentração de sólidos totais.

4.9.2.2 Coagulação

Devido ao reduzido volume de lodo disponível, foi necessário realizar uma adaptação na metodologia proposta por Reali (1999) no que concerne a agitação. Para o ensaios realizados foi adotado 13mL como volume de trabalho nos tubos de centrífuga com capacidade para 15mL. Destes 13mL, e em função da maior dosagem avaliada, foi definido que 10mL seriam de lodo e os 3mL restantes completados com o coagulante e água deionizada segundo Reali (1999) para garantir que todas as amostras tivessem a mesma diluição.

Após todos os tubos terem sido preparados com a adição do lodo, da água e do coagulante, eles foram homogeneizados (virado de cabeça para baixo e desvirado) por 5 vezes e mantidos no agitador de tubos por 10 segundos em agitação máxima. Após todos os tubos terem sido agitados, os mesmos foram homogeneizados (virado de cabeça para baixo e desvirado) por duas vezes e colocados na centrífuga.

4.9.2.3 Valores ensaiados, e obtenção das curvas

Nesta Etapa foram avaliados os valores de G^* de 300, 650 e 1000s^{-1} , valores que na centrífuga utilizada resultou em rotações de 1221, 1797 e 2229 rpm. Os ensaios foram monitorados por 2 horas com leituras a cada 10 minutos.

Para os 3 primeiros ensaios, foram avaliadas as dosagens de 2, 4, 6, 8, 10 e 12g.kg^{-1} e para o último ensaio, dosagens de 0, 2, 4, 6, 8 e 10g.kg^{-1} .

Sabendo que a concentração de sólidos totais do lodo era de 23.406mg.L^{-1} foram calculados os volumes de polímero que deveriam ser adicionados aos 10mL de lodo, e consequentemente foi determinada a quantidade de água necessária (Tabela 4.16).

Tabela 4.16 - Volume de lodo, polímero e água deionizada, para cada uma das dosagens ensaiadas

Dosagem (g.kg ⁻¹)	Volume de lodo (mL)	Volume de polímero (mL)	Volume de água (mL)
0	10,00	0,00	3,00
2	10,00	0,47	2,53
4	10,00	0,94	2,06
6	10,00	1,40	1,60
8	10,00	1,87	1,13
10	10,00	2,34	0,66
12	10,00	2,81	0,19

Após a conclusão dos ensaios de centrifugação, os valores de volume obtidos ao longo dos ensaios, foi convertido em concentração de sólidos pela fórmula:

$$ST_{final} = \frac{ST_{inicial} \times V_{inicial}}{V_{final}} \quad (\text{Equação 4.13})$$

ST_{final} : Concentração de sólidos (g.mL⁻¹) no lodo desaguado

$ST_{inicial}$: Concentração de sólidos (g.mL⁻¹) no lodo antes do processo de desaguamento

V_{final} : Volume (mL) de lodo desaguado (valor lido no tubo de centrífuga)

$V_{inicial}$: Volume (mL) de lodo adicionado no tubo de centrífuga

Deve ser ressaltado, que na formulação utilizada, é considerado nula a concentração de sólidos no sobrenadante, fato este conhecido como falso.

Os valores de concentração de sólidos calculados podem ser convertidos em porcentagem considerando a densidade do lodo desaguado como sendo 1g.mL⁻¹, valor levemente superior ao obtido para o lodo espessado (0,987±0,004 g.mL⁻¹).

Tais valores então foram plotados contra o tempo de centrifugação, para cada concentração de polímero e G* ensaiado.

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS EFLUENTES UTILIZADOS

Para a realização deste projeto de pesquisa, foram realizadas seis coletas de vinhaça, sendo cinco na Usina de Serra (Ibaté – SP), pertencente ao grupo Raizen, e uma na Usina de São Martinho (Pradópolis – SP) pertencente ao grupo São Martinho. A troca de usinas foi em virtude de problemas na autorização na coleta devido a mudanças de procedimentos internos na Usina da Serra. Contudo, das 6 coletas realizadas, apenas 4 foram utilizadas para a realização dos ensaios propostos. As outras duas coletas foram caracterizadas quanto à composição físico e química da vinhaça, e seus dados são apresentados no decorrer do texto. Na Tabela 5.1 são apresentadas as datas e a usina em que foram realizadas as coletas, bem como a descrição dos ensaios em que as mesmas foram utilizadas durante a pesquisa.

Tabela 5.1 - Data e usina de cada uma das coletas de vinhaça realizadas neste doutoramento e a utilização da mesma na pesquisa

Data	Origem	Ensaio realizado
08/09/2011	Usina da Serra	Ensaio para a escolha de produto químico em centrífuga
14/11/2012	Usina da Serra	Ensaio em membranas e ensaios iniciais de microfiltração tangencial
23/07/2013	Usina da Serra	Utilizado exclusivamente para a caracterização da vinhaça
11/09/2013	Usina da Serra	Ensaio final de microfiltração tangencial e ensaios de cultivo em batelada
04/12/2013	Usina da Serra	Utilizado exclusivamente para a caracterização da vinhaça
17/11/2014	Usina São Martinho	Ensaio de cultivo em reator contínuo

Os dados de caracterização físico e química das 6 amostras de vinhaça coletadas, bem como os dados obtidos por Lóio (2013), que também trabalhou com vinhaça proveniente da Usina da Serra, são apresentados na Tabela 5.2. É importante ressaltar que os dados de Lóio (2013) representam uma média das amostras por ele coletadas.

Tabela 5.2 - Caracterização físico e química das amostras de vinhaça coletadas neste doutoramento, bem como os dados obtidos por Lóio (2013)

Análises	Usina São Martinho 18/11/14	Usina da Serra 04/12/13	Usina da Serra 11/09/13	Usina da Serra 23/07/13	Usina da Serra 14/11/12	Usina da Serra 08/09/11	Usina da Serra Lóio (2013)
pH	4,41	3,86	5,09	5,30	4,81	4,78	4,68
Cor Aparente (UC)	52700	143500	61200	67000	44300	43000	47424
Cor Verdadeira (UC)	8300	5200	8700	13000	9500	1410	-
Turbidez (NTU)	3887	18140	3100	4100	5220	4600	4055
Densidade óptica ($\lambda=254\text{nm}$; cubeta de 10mm)	131	114	201	179	128	-	-
Densidade óptica filtrada ($\lambda=254\text{nm}$; cubeta de 10mm)	93	52	114	148	100	67	-
DQO (mg.L^{-1})	35378 ± 700	53275 ± 7	52946 ± 2073	49906 ± 6940	35348 ± 1608	35705 ± 1048	40616
DBO (mg.L^{-1})	19264	29677	-	-	-	12072	14591
Condutividade elétrica (mS.cm^{-1})	13,21	11,17	18,00	17,26	9,99	9,09	-
Potencial Zeta (mV)	-3,78	-	-3,75	-5,80	-	-	-
Tamanho médio das partículas (nm)	875,3	-	1838,0	673,7	-	-	-
ST (mg.L^{-1})	37487 ± 144	47018 ± 244	51464 ± 219	50769 ± 1170	38438 ± 513	35365 ± 226	38281
SV (mg.L^{-1})	26859 ± 127	36557 ± 189	35624 ± 189	34601 ± 1170	28379 ± 529	24572 ± 1223	9929
SF (mg.L^{-1})	10628 ± 38	10461 ± 79	15840 ± 103	16168 ± 131	10059 ± 34	10793 ± 1158	28281
SST (mg.L^{-1})	5108 ± 72	16732 ± 303	4896 ± 189	6844 ± 1088	4063 ± 445	5312 ± 578	-
SSV (mg.L^{-1})	4533 ± 95	14096 ± 254	4328 ± 172	5563 ± 858	3174 ± 340	4816 ± 396	-
SSF (mg.L^{-1})	575 ± 25	2636 ± 84	568 ± 72	1281 ± 606	889 ± 129	495 ± 210	-
SDT (mg.L^{-1})	31317 ± 1238	-	43316 ± 2144	42763 ± 1479	31777 ± 864	32316 ± 2465	-
SDV (mg.L^{-1})	20292 ± 1340	-	28644 ± 1288	27287 ± 907	22723 ± 491	23836 ± 2369	-
SDF (mg.L^{-1})	11025 ± 109	-	14672 ± 890	15477 ± 597	9054 ± 394	8480 ± 249	-

- Determinação não realizada

Analisando os dados apresentados na Tabela 5.2 é possível verificar a variação significativa entre as coletas, bem como incertezas nas próprias determinações. Nos ensaios em que as

determinações foram realizadas em triplicata, fica evidente em alguns casos a complexidade da matriz trabalhada, haja vista os elevados desvios obtidos nas análises da série de sólidos e DQO. Nas determinações de DQO, os desvios padrões variaram de 0,01 a 14% reflexo este da complexidade da matriz e dos erros embutidos pelo processo de diluição necessário para a determinação de tal variável. As análises de sólidos também se mostraram complexas, seja em virtude da elevada presença de sólidos suspensos que dificultava a homogeneização da amostra, bem como a impossibilidade de se filtrar volumes superiores a 5mL, fato que acaba embutindo erros nas determinações.

Mas não só os problemas analíticos tornam esta matriz complicada, a enorme variabilidade verificada dificulta a escolha de diluições para a realização das análises, as quais foram repetidas diversas vezes para que fossem obtidos resultados com a menor diluição possível. Calculando a média e os respectivos desvios, foram obtidas variações de 11% para o pH até 88% para a turbidez, o que dificulta a realização de ensaios laboratoriais onde são necessários grandes volumes e ensaios repetitivos.

Para as determinações físico e químicas realizadas, não foi possível verificar um padrão no comportamento das variáveis analisadas e coletadas na mesma usina, não sendo plausível uma discussão sobre quais fatores causaram a variação observada. Ao comparar os dados obtidos para a amostra de vinhaça coletada na Usina São Martinho, não é possível identificar nenhum parâmetro que destoe dos valores obtidos nas amostras coletadas na Usina da Serra, que poderia estar relacionado a diferença do processo produtivo. É sabido que as dornas de fermentação e destilação da Usina da Serra são fabricadas em cobre, enquanto as unidades da Usina São Martinho são de aço inoxidável.

Na Tabela 5.3, por sua vez, são apresentados os resultados das análises de nutrientes e metais, realizados apenas nas amostras de vinhaça utilizadas nos ensaios, bem como os valores obtidos por Lóio (2013).

Tabela 5.3 - Determinação de nutrientes e metais das amostras de vinhaça utilizadas nos ensaios, bem como os dados obtidos por Lóio (2013)

Análises	Usina São Martinho 18/11/14	Usina da Serra 11/09/13	Usina da Serra 14/11/12	Usina da Serra 08/09/11	Usina da Serra Lóio (2013)
Alumínio (mg.L⁻¹)	7,63	39,14	26,73	53,95	43,90
Bário (mg.L⁻¹)	3,73	6,96	-	1,12	-
Cádmio (mg.L⁻¹)	0,142	0,230	0,120	0,041	0,052
Cálcio (mg.L⁻¹)	1847,50	2882,12	900,00	1835,00	1935,00
Chumbo (mg.L⁻¹)	0,240	2,530	0,630	0,300	0,440
Cobalto (mg.L⁻¹)	0,243	0,590	0,341	0,165	0,226
Cobre (mg.L⁻¹)	0,332	1,320	0,765	0,645	0,727
Cromo (mg.L⁻¹)	0,135	0,470	0,256	0,062	0,069
Estrôncio (mg.L⁻¹)	3	9	-	4	-
Ferro (mg.L⁻¹)	14	69	102	60	60
Fósforo (mg.L⁻¹)	66	65	64	54	75
Fósforo Inorgânico (mg.L⁻¹)	2	10	14	47	55
Magnésio (mg.L⁻¹)	276,50	604,26	458,00	254,90	272,00
Manganês (mg.L⁻¹)	5,11	9,36	9,27	5,39	6,36
Molibdênio (mg.L⁻¹)	<LD	0,87	0,04	<LD	<LD
Níquel (mg.L⁻¹)	0,285	1,390	0,323	-	0,182
Nitrogênio (mg.L⁻¹)	814	1502	602	1032	1231
Nitrogênio Amoniacal (mg.L⁻¹)	77	77	85	105	117
Potássio (mg.L⁻¹)	4775,0	6156,8	3500,0	2161,8	3105,0
Prata (mg.L⁻¹)	0,037	0,060	0,055	0,019	-
Sódio (mg.L⁻¹)	43,25	48,00	-	593	176
Zinco (mg.L⁻¹)	0,481	2,740	1,085	1,270	1,481

- Determinação não realizada

Diferente do comportamento verificado nas análises físico-químicas, as análises de metais e nutrientes apresentaram variações significativas entre as unidades produtoras para alguns elementos químicos. Tal fato pode ser verificado pela discrepância obtida ao comparar os valores obtidos na Usina São Martinho com os valores obtidos com as amostras da Usina da Serra. Merecem destaque os baixos valores de Alumínio, Cobre, Ferro, Fósforo Inorgânico, Sódio e Zinco e os elevados valores de Bário e Potássio contidos na amostra da Usina São Martinho, quando comparados com os valores da Usina da Serra.

As discrepâncias também são verificadas entre as amostras coletadas na própria Usina da Serra, indicando que a diferença entre os valores obtidos não é exclusivamente da diferença entre as unidades fabris, mas sim de todos os fatores envolvidos na produção do etanol.

5.2 MICROFILTRAÇÃO DA VINHAÇA

Como mencionado no item material e métodos, a realização dos ensaios de microfiltração tangencial foi precedida de uma série de ensaios e testes, os quais permitiram o desenvolvimento do objetivo proposto. Os resultados destes ensaios prévios, bem como dos ensaios de microfiltração tangencial são apresentados no decorrer deste tópico.

5.2.1 Ensaio prospectivo em centrifuga para escolha de produto químico

Os 28 ensaios realizados estão agrupados por produto químico avaliado e são apresentados em função dos residuais de cor aparente e turbidez no clarificado, após o processo de centrifugação. O valor utilizado como referência para os cálculos foi diferente em cada batelada, uma vez que foi utilizada a amostra em que não foi adicionado o coagulante de cada ensaio, de forma que o residual de cor ou de turbidez obtido para aquela amostra fosse resultado exclusivo do processo de clarificação devido a adição de coagulante. É importante ressaltar que para o cálculo das porcentagens residuais foi feita a correção dos valores lidos em função da adição do coagulante, bem como do volume de ácido ou álcali utilizado para o ajuste do pH. Nos Gráficos 5.1 a 5.14 são apresentados os resultados obtidos com os 14 produtos avaliados.

A não utilização dos valores de cor e turbidez na amostra bruta, está no fato de que se buscou nesta etapa avaliar a eficiência do produto químico, e não do processo de separação utilizado. Além disso, foram verificadas algumas variações entre as amostras brutas utilizadas, o que é minimizado com a utilização do valor obtido nas amostras centrifugadas para os cálculos.

O uso da terminologia cor aparente se deve ao fato das amostras não terem sido filtradas antes das determinações de cor em espectrofotômetro, e mesmo as amostras terem passado pelo processo de centrifugação, a remoção de sólidos não foi completa, haja vista, a presença de materiais em suspensão, detectadas pelas análises de turbidez.

Gráfico 5.1 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem de cloreto férrico para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

Analisando os dados obtidos com o cloreto férrico (Gráfico 5.1), é possível verificar que o aumento do pH para aproximadamente 7, de modo geral não se mostrou eficiente na clarificação das amostras de vinhaça centrifugada para as dosagens avaliadas, corroborando com os dados de Migo et al. (1993) os quais verificaram uma piora na cor após a adição de cloreto férrico com pH próximo a 7. Os melhores resultados para este coagulante foi verificado sem a correção do pH, para dosagens superiores a 3770 mg.L⁻¹, onde o pH de coagulação das amostras ficou abaixo de 4. Diferente dos resultados obtidos por Migo, Rosario e Matsumura (1997), não foi constatada a remoção de cor para as dosagens elevadas e baixos valores de pH, apenas uma redução na turbidez foi constatada nesta mesma faixa. Como pode ser observado, quando não foi feita a correção do pH, o mesmo apresentou uma queda quase linear com o aumento da dosagem de coagulante. Liang et al. (2009) trabalharam com o cloreto férrico para a clarificação da vinhaça pré-tratada biologicamente, obtendo uma remoção de cor de 90% para um pH de coagulação de 9,0.

Gráfico 5.2 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem de aluminato de sódio para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

Como pode ser observado no Gráfico 5.2, a aplicação do aluminato de sódio como coagulante não trouxe benefícios para a clarificação da vinhaça, e em dosagens elevadas, os efeitos foram ainda piores, deixando o efluente clarificado com cor e turbidez maior que a não aplicação do produto. No melhor cenário, houve uma remoção de 15% de turbidez para uma dosagem de 1440 mg.L^{-1} . Diferente dos demais coagulantes, quando não foi realizado o ajuste do pH, o mesmo aumentou com o aumento da dosagem de forma linear no intervalo estudado.

Gráfico 5.3 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem de sulfato ferroso para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

A utilização do sulfato ferroso (Gráfico 5.3) como coagulante trouxe ligeira melhora na remoção de turbidez quando não foi corrigido o pH (remoção de 21% para uma dosagem de 340 mg.L^{-1} em relação a amostra de referência), contudo, o mesmo comportamento não foi verificado para a remoção de cor. Diferente do cloreto férrico, a redução do pH com o aumento da dosagem é menos acentuada para o sulfato ferroso, o que facilitou a realização dos ensaios com pH próximo a 7,0. A correção do pH não trouxe melhoras na remoção de turbidez e cor, afetando ainda mais a remoção de cor, quando as dosagens foram aumentadas. De modo geral, o aumento no pH para os três sais metálicos estudados, trouxeram uma piora significativa na remoção de cor, indicando que a remoção satisfatória deste pigmento deve ser realizada em valores de pH baixos, próximos ao ponto isoelétrico da melanoidina que ocorre em pH próximo a 2,5 (MIGO et al., 1997).

Gráfico 5.4 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol Floc, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

A utilização do Acquapol Floc, recomendado para a remoção de cor de efluentes, se mostrou eficiente na redução da cor e turbidez para dosagens elevadas, para as amostras sem ajuste do pH, removendo 67% da cor e 85% da turbidez, em relação a amostra sem produto químico para uma dosagem de 9870 mg.L^{-1} (Gráfico 5.4). Quando foi feito o ajuste do pH para próximo de 7,0, houve uma perda na eficiência de remoção de cor, e uma piora na remoção de turbidez, de tal forma que para algumas dosagens, o residual de turbidez foi maior que a amostra de referência. A não oscilação do pH, que se manteve em torno de 4,7 (sem a

correção), com o aumento da dosagem está dentro do esperado, uma vez que segundo o fabricante, a coagulação causada pela adição do produto não consome alcalinidade.

Gráfico 5.5 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol C118, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

O uso do Acquapol C118, é indicado para a clarificação de águas destinadas ao abastecimento, e assim como o Acquapol Floc, não consome alcalinidade, de forma que o pH deve se manter constante com o aumento da dosagem. Os melhores resultados de clarificação (Gráfico 5.5) foram obtidos para a dosagem de 9870 mg.L⁻¹, a qual removeu 55% da turbidez e 59% da cor para a amostra onde não foi corrigido o pH, e 55% da cor para amostra com pH próximo a 7,0. De modo geral, a correção do pH não afetou de forma significativa a remoção de cor, contudo o mesmo comportamento não foi verificado para a turbidez, a qual foi impactada pelo pH elevado nas dosagens mais elevadas, e apresentou leve melhora para as dosagens mais baixas, com remoção de 11% para uma dosagem de 50 mg.L⁻¹.

Gráfico 5.6 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol 832, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

A utilização do coagulante Acquapol 832, indicado para a remoção de fósforo e outros contaminantes, não se mostrou tão eficiente na clarificação das amostras de vinhaça (Gráfico 5.6). Mas como o Acquapol Floc, apresentou melhores resultados para as amostras sem a correção do pH. O pH não foi impactado pelo aumento da dosagem, comportamento já esperado segundo informações técnicas do produto. De modo geral a alteração do pH parece ter maior influência sobre a remoção de turbidez, a qual teve no melhor cenário uma remoção de 35% para uma dosagem de 9870 mg.L⁻¹, com pH de coagulação de 4,6. A melhor remoção de cor, também foi registrada para a mesma dosagem, onde foi removido 47% de cor em relação a amostra de referência.

Gráfico 5.7 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do coagulante a base de tanino, Acquapol WW, para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

A utilização do Acquapol WW, indicado para a redução de óleo e graxas de efluentes, também apresentou comportamento semelhante aos demais produtos a base de tanino quanto ao comportamento do pH frente ao aumento das dosagens (Gráfico 5.7). No quesito remoção de turbidez, assim como nos demais produtos da família Acquapol, o pH se mostrou como importante variável na eficiência do processo, uma vez que para as amostras com pH próximo a 7,0 e dosagens elevadas, a eficiência de remoção foi sempre pior se comparada a amostra sem tal ajuste. No melhor cenário, o Acquapol WW removeu 61% da cor aparente e 65% da turbidez para a dosagem de 9870 mg.L⁻¹. Para esta mesma dosagem, uma remoção de 40% da cor e uma piora na turbidez foram verificadas para a amostra com pH próximo a 7,0. Com base nestes resultados, é possível afirmar que o produto recomendado pelo fabricante para a remoção de cor de efluentes é o mais indicado para a clarificação da vinhaça, dentre os produtos a base de acácia negra. Deve ser destacado, que foram avaliados os outros produtos, visto que não havia registros por parte do fabricante, sobre a realização de testes do coagulante em vinhaça, e que os usos recomendados poderiam não ser válidos.

Santiago, Girardi e Gimenes (2009) trabalharam com uma solução de tanino obtendo uma remoção de 92% de cor e 99% de turbidez, para uma dosagem de 36300 mg.L⁻¹, aproximadamente 4 vezes mais que a maior dosagem avaliada neste trabalho. Vale ressaltar, que tais valores são obtidos a partir da amostra bruta de vinhaça por eles utilizada, e num processo de sedimentação em jarreste. Ao analisar a melhor remoção obtida com o Acquapol Floc (Gráfico 5.4) para a dosagem de 9870 mg.L⁻¹, em relação a amostra bruta de vinhaça

utilizada, obteve-se uma remoção de turbidez de 99% e uma remoção de cor de 91%, valores próximos aos obtidos pelos autores.

Gráfico 5.8 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero Lab Tae 408 para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

O uso do polímero catiônico Lab Tae 408 se mostrou eficiente na remoção de turbidez da vinhaça para dosagens intermediárias, da ordem de 200 mg.L⁻¹, não apresentando melhora contínua com o aumento da dosagem (Gráfico 5.8). De modo geral, o aumento do pH de coagulação trouxe uma piora na qualidade do efluente em termos de turbidez, já para a cor aparente, houve uma melhora para as 2 dosagens mais elevadas, enquanto que para as dosagens menores o pH mais elevado prejudicou a qualidade do efluente. Como já era esperado, a adição do polímero não afetou o pH, o qual se manteve próximo a 4,8 com o aumento da dosagem. A baixa remoção de cor já era esperada, uma vez que o polímero é indicado para a remoção de sólidos.

Gráfico 5.9 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero Lab Tae 416 para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

O uso do polímero catiônico Lab Tae 416, também indicado para a remoção de sólidos, se mostrou mais eficiente que o polímero Lab Tae 408 na remoção de turbidez, removendo 78% de turbidez e 33% de cor para uma dosagem de 233 mg.L⁻¹ sem a correção de pH (Gráfico 5.9). Semelhante ao Lab Tae 408, a remoção da cor também foi melhor nas amostras sem a correção do pH, fato não verificado apenas nas amostras com as 2 dosagens mais elevadas, as quais apresentaram remoção superior para as amostras com pH próximo a 7,0. Novamente, o pH não apresentou variação com o aumento da dosagem, comportamento já esperado para o polímero.

Gráfico 5.10 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero Superfloc C492 para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

Com um comportamento um pouco distinto dos demais polímeros catiônicos sintéticos, o Superfloc C 492 apresentou para todas as dosagens, e para os dois parâmetros avaliados, uma eficiência melhor nas amostras sem a correção do pH, o qual manteve-se praticamente constante com o aumento da dosagem (Gráfico 5.10). Com eficiência superior aos demais polímeros sintéticos, para uma dosagem aproximadamente 10 vezes menor (34 mg.L⁻¹), o Superfloc C492, promoveu uma remoção de 87% de turbidez e 38% de cor, mostrando novamente a maior eficiência dos polímeros na remoção de turbidez.

Gráfico 5.11 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de amido de milho para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

A utilização do polímero natural a base de amido de milho não se mostrou eficiente na remoção da cor da vinhaça, independente do pH avaliado (Gráfico 5.11). Quanto à turbidez, uma remoção de 17% foi alcançada para uma dosagem de 233 mg.L⁻¹, e pH de 4,8. Nas amostras com pH ajustado para próximo de 7,0 não foi verificada a redução da turbidez para nenhuma das dosagens avaliadas. Ainda sobre o pH, é possível dizer que o mesmo apresentou um leve aumento, com o aumento da dosagem, ficando mais acentuado nas amostras em que o pH foi corrigido. Tal aumento pode estar relacionado com o processo de obtenção do polímero que envolve a utilização de hidróxido de sódio.

Gráfico 5.12 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de araruta para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

O resultado obtido com o uso do polímero a base de araruta foi ainda pior que o obtido com amido de milho, obtendo remoções máximas de 7% para cor e turbidez, para uma dosagem de 8mg.L⁻¹ com pH de 6,7 (Gráfico 5.12).

Para este polímero, não foi detectado um comportamento constante na remoção de cor e turbidez em função do pH. Com relação ao pH, o mesmo apresentou leve aumento com o aumento da dosagem, fato este que deve estar relacionado com a utilização de hidróxido de sódio no processo de obtenção do polímero.

Gráfico 5.13 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de fécula de batata para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

O polímero a base de fécula de batata também foi ineficiente na remoção de cor e turbidez, com remoções inferiores a 6% para a turbidez e 4% para a cor, em condições distintas de operação (Gráfico 5.13). Assim como a araruta, não foi possível identificar um comportamento nos parâmetros de clarificação, quanto à correção do pH. Assim como nos dois polímeros anteriores, o pH apresentou um aumento com o aumento da dosagem, em especial para as amostras com pH próximo a 7,0.

Gráfico 5.14 - Residual (em porcentagem) de cor e turbidez versus dosagem do polímero a base de fécula de mandioca para os dois ensaios realizados, sendo o valor de referência a amostra sem a adição do produto químico de cada batelada.

A utilização do polímero a base de fécula de mandioca também não resultou em remoções significativas de cor e turbidez, resultando numa remoção de cor de 12% para uma dosagem de 55 mg.L⁻¹, e 11% para turbidez com uma dosagem de 1mg.L⁻¹, ambos os resultados sem ajustes do pH (Gráfico 5.14). Assim como a araruta, os resultados de remoção de cor e turbidez foram ligeiramente superiores para as amostras sem ajustes de pH. Assim como nos demais polímeros naturais estudados, o pH apresentou um ligeiro aumento, com o aumento da dosagem, fato que está ligado com à utilização do hidróxido de sódio na preparação do polímero.

Na Tabela 5.4 e nos Gráficos 5.15 a 5.18 são apresentados para cada produto químico avaliado, a melhor dosagem para o processo de clarificação para cada um dos parâmetros (cor aparente e turbidez), e para cada um dos dois valores de pH avaliados. Os dados são apresentados em porcentagem de remoção em função da amostra sem coagulante presente em cada uma das bateladas. Em algumas situações, não são apresentados resultados pois não foram verificadas, para as concentrações avaliadas, melhora em relação à amostra de referência (amostra centrifugada sem adição de coagulante). Deve ser ressaltado que a melhor dosagem para a cor não será necessariamente a melhor dosagem para a turbidez.

Tabela 5.4 - Dosagens ótimas e respectivas porcentagem de remoção de cor aparente e turbidez para cada um dos produtos químicos ensaiados nas duas condições de pH, em relação a amostra de referência (amostra de referência é a amostra em que não foi adicionado o coagulante presente em cada uma das bateladas, “-” indica que não foram verificadas melhora com relação à amostra de referência)

Produto	Sem ajuste de pH				Com pH próximo a 7			
	Dosagem (mg.L ⁻¹)	Cor	Dosagem (mg.L ⁻¹)	Turbidez	Dosagem (mg.L ⁻¹)	Cor	Dosagem (mg.L ⁻¹)	Turbidez
Aluminato de Sódio	50	5%	1440	15%	-	-	10	2%
Cloreto Férrico	6100	0,4 %	9870	72%	-	-	130	24%
Sulfato Ferroso	50	4%	340	21%	-	-	890	3%
Acquapol Floc	9870	67%	9870	85%	9870	49%	130	15%
Acquapol C118	9870	59%	9870	55%	9870	55%	9870	11%
Acquapol 832	9870	47%	9870	35%	9870	30%	50	7%
Acquapol WW	9870	61%	9870	65%	9870	40%	130	12%
Lab Tae 408	144	30%	233	66%	610	31%	610	42%
Lab Tae 416	233	33%	233	78%	610	39%	610	51%
Superfloc C492	34	38%	34	87%	34	17%	89	77%
Araruta	1	2%	233	4%	8	7%	8	7%
Amido de Milho	233	9%	233	17%	5	5%	-	-
Fécula de Batata	3	4%	2	1%	21	3%	13	6%
Fécula de Mandioca	377	12%	377	14%	21	6%	21	6%

Gráfico 5.15 - Melhor remoção de cor (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, SEM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L⁻¹ para a obtenção de tal resultado

Gráfico 5.16 - Melhor remoção de cor (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, COM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L⁻¹ para a obtenção de tal resultado, “-” indica que não foi verificada melhora em relação à amostra de referência

Gráfico 5.17 - Melhor remoção de turbidez (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, SEM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L⁻¹ para a obtenção de tal resultado

Gráfico 5.18 - Melhor remoção de turbidez (%) para cada um dos produtos químicos ensaiados, COM ajuste de pH, com as respectivas dosagens em mg.L⁻¹ para a obtenção de tal resultado, “-” indica que não foi verificada melhora em relação à amostra de referência

Ao analisar os dados da Tabela 5.4 e dos Gráficos 5.15 a 5.18 pode-se observar que o aumento do pH praticamente não proporcionou melhora na remoção de cor e turbidez. A única exceção foi para a Araruta, a qual apresentou resultados melhores de remoção de cor e turbidez no pH elevado. Os polímeros Lab Tae 408 e 416 tiveram uma pequena melhora na remoção de cor quando houve o aumento do pH, mas associado a um aumento da dosagem. A fécula de batata por sua vez apresentou melhoras em termos de remoção de turbidez, com o aumento do pH, também associado com um aumento na dosagem.

Desta forma, pode-se dizer que o aumento do pH só agrega custo ao processo de tratabilidade, de maneira que se optou por analisar os resultados obtidos sem ajuste de pH para a escolha do melhor produto químico. Ao analisar o Gráfico 5.15 fica evidente a superioridade dos

produtos Acquapol, produtos à base de tanino, mas com uma dosagem extremamente elevada, 9870 mg.L⁻¹. Analisando o Gráfico 5.17 por sua vez, verifica-se que o Superfloc C492 apresentou melhor remoção de turbidez, e ao se comparar com o Acquapol Floc, o segundo melhor produto, nota-se uma enorme diferença de grandeza nas dosagens requeridas. Desta forma, optou-se por utilizar o Superfloc C492, produto com melhor remoção de turbidez e o quinto melhor em termos de cor, em ensaios sem o ajuste de pH, dentre os produtos analisados para a realização dos ensaios de microfiltração.

A partir deste ponto, será utilizado o termo polímero adotado, para se referir ao polímero catiônico Superfloc C492.

5.2.2 Curvas de Sedimentação

No Gráfico 5.19 são apresentadas as curvas de sedimentação obtidas em dois ensaios com o polímero adotado (Superfloc C492). No Ensaio 1, foram avaliadas as dosagens 13; 21; 34 e 55 mg.L⁻¹, e no Ensaio 2, as dosagens de 8; 13 e 21 mg.L⁻¹ e a não aplicação do produto químico.

Ao analisar os resultados, o leitor deve se atentar para o fato de que a curva obtida sem a aplicação do polímero catiônico adotado tem início após 60 minutos do ensaio, pois antes deste tempo não foi possível verificar uma interface sólido-líquido que permitisse a realização de leituras.

Gráfico 5.19 - Altura da Interface Sólido Líquido versus tempo de sedimentação para o polímero adotado. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.

Analisando os resultados apresentados no Gráfico 5.19, não foi possível verificar a precisão do ensaio, pois para a dosagem de 21 mg.L⁻¹ no Ensaio 1, não houve a formação de sobrenadante resultante da flotação de parte do lodo formado, enquanto que no Ensaio 2 foi possível verificar a flotação de parte do material, além disto, pode ser verificado uma diferença entre as curvas no que se refere a altura da interface sólido líquido entre os dois ensaios. Na Figura 5.1 é possível verificar a diferença entre os dois ensaios realizados com a mesma dosagem de polímero, quanto à presença de sobrenadante.

É importante destacar que para a obtenção das curvas não foi realizado a agitação lenta das amostras, o que poderia resultar na sedimentação de parte dos sólidos flotados.

Esta diferença encontrada para a dosagem de 21 mg.L⁻¹ pode indicar a baixa garantia do processo de sedimentação devido à baixa densidade dos flocos formados, os quais tendem a flotar. Tal fenômeno foi verificado de forma menos acentuada por Lóio (2013) o qual obteve remoções de 76% para a cor e 96% para a turbidez nos ensaios de sedimentação em jarreste. O próprio autor recomenda no final de seu trabalho a avaliação da flotação por ar dissolvido como ferramenta para a clarificação da vinhaça em virtude dos flocos de baixa densidade formados. Tal processo, pode ser verificado em Bichara (2014) a qual trabalhou com o

mesmo polímero utilizado por Lóio (2013), para a floculação do mesmo tipo de vinhaça, e nesta pesquisa.

Figura 5.1 - Fotografia da parte superior das colunas de sedimentação com destaque para a ausência de sobrenadante na foto da esquerda, e na presença de grande quantidade deste na foto da direita. Em ambas as colunas foram adicionados 21 mg.L^{-1} de polímero

5.2.3 Ensaios de filtração em funil de Buchner

Como explicado em Material e Métodos, foram realizados nesta etapa os ensaios de filtração em membranas de diferentes porosidades, utilizando o funil de Buchner, e o polímero adotado como coagulante. Nos Gráficos 5.20 a 5.25 são apresentados os residuais de cor aparente e turbidez para as dosagens ensaiadas em cada uma das seis membranas.

Gráfico 5.20 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de $8,0 \mu\text{m}$ (membrana SCWP 0900 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 51500UC e 6110NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos

Como pode ser observado no Gráfico 5.20, a utilização da membrana de $8,0 \mu\text{m}$ já foi suficiente para clarificar o efluente, reduzindo a turbidez em 99,5% e a cor aparente em 80,8%. A adição do polímero adotado, por sua vez, trouxe apenas uma melhora na remoção da turbidez, reduzindo de 30 para aproximadamente 7 NTU, enquanto a cor aparente ficou em torno de 10000UC.

Gráfico 5.21 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 5,0 µm (membrana SMWP 09050 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 51500UC e 6030NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.

Diferente da membrana de 8,0 µm, a membrana de 5,0 µm já foi suficiente para reduzir a turbidez da amostra, sem que fossem adicionados produtos químicos, em 99,9%, enquanto que a cor aparente foi reduzida em torno de 79% com relação a cor da amostra bruta (Gráfico 5.21).

Gráfico 5.22 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 1,2 µm (membrana RAWP 0900 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 82250UC e 10300NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos.

A utilização da membrana de 1,2 µm por sua vez teve uma redução na eficiência da remoção de turbidez quando as dosagens foram superiores a 13 mg.L⁻¹, o mesmo comportamento já não foi verificado para a remoção da cor, a qual apresentou algumas oscilações ao longo do processo, obtendo uma eficiência média de 88% (Gráfico 5.22).

Gráfico 5.23 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 0,8 µm (membrana AAWP 0900 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 88250UC e 10575NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos

A utilização da membrana de 0,8 µm (Gráfico 5.23), por sua vez, apresenta uma tendência de redução na qualidade do efluente com o aumento da dosagem, contudo tal parâmetro não se manteve para a maior dosagem testada. A remoção de cor assim como nas membranas de maior porosidade ficou oscilando com a variação das dosagens, com uma remoção média de 89%.

Gráfico 5.24 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 0,45 µm (membrana HAWP 0900 em ester de celulose produzida pela Milipore), dados da vinhaça bruta: 80750UC e 9325NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos

A membrana de 0,45 µm por sua vez, apresentou uma tendência quanto à remoção de cor, a qual apresentou uma melhora da ordem de 500UC com o aumento da dosagem (Gráfico 5.24). Tal comportamento já não foi verificado na remoção de turbidez, a qual se manteve satisfatória para as dosagens mais baixas, e sem uma tendência definida para as dosagens mais altas.

Gráfico 5.25 - Cor e turbidez residual versus dosagem do polímero adotado para a membrana de 0,2 μm (membrana 11107-90-G em acetato de celulose produzida pela Sartorius), dados da vinhaça bruta: 84750UC e 8825NTU. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos

Um comportamento mais semelhante à membrana de 0,45 μm foi verificado para a membrana de 0,2 μm (Gráfico 5.25), com uma melhora na remoção de cor de aproximadamente 1000 UC com o aumento da dosagem. Quanto à turbidez, esta apresenta um aumento na concentração residual, com o aumento das dosagens.

Como pode ser observado, os valores de cor aparente e turbidez das amostras bruta da vinhaça apresentaram grande variação entre os ensaios, variando de 51500 a 88250 UC para cor aparente e de 6030 a 10575 NTU para turbidez. Contudo tal variação aparentemente não apresentou impactos negativos nos resultados obtidos, pois de modo geral, independente da membrana utilizada, a cor aparente residual ficou em torno de 10000 UC. Já para a turbidez, os valores se mantiveram no geral próximo ou abaixo de 10 NTU, exceto para a amostra sem coagulante na membrana de 8,0 μm , em que o valor foi de 30 NTU. Este comportamento pode estar relacionado com o tamanho das partículas presentes na vinhaça, as quais apresentam tamanho maior que 5,0 μm , razão pela qual os resultados de turbidez nas membranas de tamanho menor ou igual a 5,0 μm já foram satisfatórios. Em contrapartida, existe um grupo de partículas com tamanho igual e/ou menor que 8,0 μm , não sendo retidas na membrana de 8,0 μm sem a utilização de coagulante.

Deve ser destacado que os dados monitorados representam a eficiência média do sistema, a qual varia com a evolução da filtração, pois é sabido que na filtração frontal ocorre a formação de camada de partículas retidas, que atuam como se fosse uma espécie de membrana secundária, que pode contribuir para o aumento da eficiência do processo de filtração. A única forma de verificar a evolução da eficiência da filtração seria com a realização de determinações contínuas ao longo do ensaio.

Para facilitar a interpretação, são apresentados nos Gráficos 5.26 e 5.27 os resultados obtidos por parâmetro analisado (cor aparente e turbidez) para todas as membranas ensaiadas.

Gráfico 5.26 - Residual de Cor (uC) versus dosagem do polímero adotado para todas as membranas ensaiadas. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos

Gráfico 5.27 - Residual de Turbidez (NTU) versus dosagem do polímero adotado para todas as membranas ensaiadas. Os gráficos são apresentados com linha para facilitar a visualização dos resultados, bem como a discussão dos mesmos

A partir destes resultados é possível verificar que a dosagem de produto químico para o processo de separação por filtração em membranas pode ser reduzida, senão zerada, se comparado à operação de separação por centrifugação. É possível verificar também que de modo geral, as membranas com 8,0 e 5,0 μm apresentaram os maiores residuais de cor aparente, demonstrando não haver relação direta com os valores presentes na amostra bruta, haja vista que as amostras processadas nestas membranas, apresentavam os menores valores de cor aparente. Com relação à turbidez, caso a opção seja não trabalhar com coagulante, a membrana de 8,0 μm apresentaria o pior resultado. Com base nestas observações, optou-se pela realização de novos ensaios, para as membranas de 0,2; 0,8 e 1,2 μm , mantendo a

pressão constante e avaliando também a taxa de filtração média do processo, haja vista a notável semelhança nos residuais de cor e turbidez obtidos. Como já mencionado no item material e métodos, a não utilização da membrana de 0,45 μm na próxima etapa deveu-se à indisponibilidade de uma membrana de igual porosidade para o sistema de filtração tangencial disponível no laboratório.

5.2.4 Ensaios de filtração em sistema pressurizado

Nos Gráficos 5.28 e 5.29 são apresentados os residuais de cor aparente e turbidez, para as dosagens do polímero adotado que foram avaliadas nas três membranas de diferentes porosidades.

Gráfico 5.28 - Residual de cor aparente (UC) para as diferentes dosagens do polímero adotado, para as diferentes porosidades ensaiadas. Cor aparente nas amostras brutas de 34250; 63500 e 84750 UC para as membranas de 1,2; 0,8 e 0,2 μm respectivamente

Gráfico 5.29 - Residual de turbidez (NTU) para as diferentes dosagens do polímero adotado, para as diferentes porosidades ensaiadas. Turbidez nas amostras brutas de 2290; 4420 e 6740 NTU para as membranas de 1,2; 0,8 e 0,2 µm respectivamente

A análise dos Gráficos 5.28 e 5.29, os quais apresentam os valores residuais de cor aparente e turbidez, permitiram verificar o melhor desempenho da membrana de 0,2 µm em relação as demais membranas avaliadas quanto a clarificação da amostra. Enquanto que para a remoção de cor as dosagens de polímero aparentemente não trouxeram melhora no processo, salvo por um ponto destoante na membrana de 1,2 µm, para a turbidez, as duas membranas de menor porosidade, apresentaram uma maior remoção para as dosagens mais baixas.

Nos Gráficos 5.30, 5.31 e 5.32 por sua vez, são apresentados os valores da Taxa de filtração para os 20 minutos de filtração para as 12 dosagens ensaiadas em cada membrana.

Gráfico 5.30 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana com diferentes dosagens do polímero adotado para a membrana de 1,2µm

Gráfico 5.31 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana com diferentes dosagens do polímero adotado para a membrana de 0,8 μm

Gráfico 5.32 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana com diferentes dosagens do polímero adotado para a membrana de 0,2 μm

Como pode ser observado nos Gráficos 5.30 a 5.32, para as três membranas avaliadas, a dosagem de 55mg.L⁻¹ foi a que apresentou os melhores resultados de taxa de filtração para as três membranas avaliadas, contudo o valor da taxa de filtração foi aproximadamente 3 vezes maior para a membrana de 1,2 μm se comparada com a membrana de 0,2 μm, nos primeiros minutos. Após os 10 minutos iniciais, a taxa de filtração praticamente se igualou para todas as membranas.

Ainda neste mesmo equipamento foi avaliada a eficiência da membrana de 1,2 μm quanto a taxa de filtração para amostras pré-clarificadas por sedimentação e por FAD. No Gráfico 5.33 são apresentados os resultados de taxa de filtração para as amostras submetidas aos processos de FAD e Sedimentação, além do resultado obtido com a amostra coagulada com 55mg.L⁻¹ para a mesma membrana.

Gráfico 5.33 - Taxa de Filtração calculada a partir da filtração frontal da vinhaça em filtro de folha plana submetido a três tipos de pré-tratamento para a membrana de 1,2µm, FAD, Sedimentação e coagulação com 55mg.L⁻¹ do polímero adotado

Como pode ser observado no Gráfico 5.33, o pré-tratamento por FAD resultou em uma melhora na taxa de filtração para os primeiros minutos, contudo a rápida colmatção da membrana fez com que tal vantagem não fosse mais significativa. Já o pré-tratamento por sedimentação, se comparado com a amostra coagulada, não apresentou vantagens em nenhum momento quanto a taxa de filtração, de tal forma que a realização de uma pré-sedimentação apenas agregaria custos ao tratamento.

Em termos de clarificação, a amostra pré-tratada por FAD apresentou turbidez residual de 11 NTU após a filtração, enquanto a turbidez residual da amostra pré-tratada por coagulação foi de 5NTU, indicando que o pré-tratamento trouxe uma melhora quanto à taxa de filtração, mas não na qualidade final do efluente. Isto pode estar relacionado com a não formação da membrana secundária nos primeiros minutos de filtração da amostra pré-tratada por FAD, e como o volume gerado pela flotação nos primeiros instantes foi extremamente elevado, a qualidade final foi prejudicada uma vez que as leituras foram realizadas com a amostra toda.

Haja vista o número elevado de fatores que interferem na eficiência do processo de filtração optou-se por não realizar o pré-tratamento da vinhaça para a etapa seguinte. A escolha da membrana de 0,2 µm foi baseada nos melhores resultados de clarificação obtidos com a vinhaça, e com base no trabalho de Vidal (2001) em que a membrana 0,2 µm de porosidade apresentou resultados melhores que a membrana de 1,0 µm de porosidade média em termos de taxa. Quanto às dosagens, a dosagem máxima foi fixada em 55 mg.L⁻¹, e valores menores serão avaliados no sistema de filtração tangencial.

5.2.5 Ensaios de filtração em sistema de microfiltração tangencial

5.2.5.1 Determinação do fluxo inicial

Como mencionado em material e métodos, foi constatado com a realização de ensaios preliminares com água potável a redução do fluxo de permeado na membrana. Tal fenômeno pode ser observado no Gráfico 5.34, em que após 3 horas de operação, uma redução de 13% no fluxo foi verificada para uma temperatura de 25°C. Contudo tal redução não pode ser atribuída exclusivamente à água utilizada no ensaio, pois segundo o fabricante, a membrana passa por um período de adaptação e acomodação das fibras. Ainda segundo o fabricante, o fluxo obtido neste ensaio preliminar foi 5 vezes maior que o esperado.

Gráfico 5.34 - Taxa de filtração versus tempo de operação para o primeiro ensaio de microfiltração tangencial. Ensaio realizado com água potável

Analizando o trabalho de Vidal (2001), a redução no fluxo de permeado da membrana, quando operada com água potável, não foi verificado, contudo tal fato pode ser atribuído a inúmeros fatores como a mudança na qualidade da água utilizada, o envelhecimento das tubulações que alimentam o laboratório, que podem liberar partículas incrustadas, bem como o envelhecimento de peças que compõem o sistema de filtração, que poderiam também liberar partículas que colmatassem a membrana.

Para contornar estes problemas, optou-se então pela realização dos ensaios de determinação do fluxo inicial com água deionizada, pois esta estaria livre de partículas. Dois ensaios foram realizados para cada uma das temperaturas e podem ser verificados no Gráfico 5.35.

Gráfico 5.35 - Taxa de filtração versus tempo de operação para os ensaios de determinação do fluxo inicial da membrana, para as temperaturas de 25° e 45°C, realizados com água deionizada

Como pode ser verificado no Gráfico 5.35, as duplicatas realizadas foram satisfatórias. Para os ensaios realizados a 25°C, foi verificado uma redução de 1% no ensaio 1, e um aumento de 7% no ensaio 2, no fluxo de permeado, com o passar do tempo. Nos ensaios à 45°C por sua vez, reduções de 7 e 3% foram verificadas nos ensaios 1 e 2 respectivamente.

Os valores de taxa de filtração obtidos à 25°C nos ensaios com água deionizada estão ligeiramente acima do indicado pelo fabricante ($0,60 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), indicando que o sistema montado no laboratório é eficiente para a realização dos ensaios de microfiltração.

Com relação ao aumento no fluxo da membrana, para os ensaios a 45°C, pode se afirmar que tal fenômeno está relacionado com a alteração das propriedades da água, a qual fica menos viscosa com o aumento da temperatura, diminuindo o atrito viscoso durante o escoamento através da membrana, bem como com a alteração das características da membrana, a qual apresenta uma maior abertura de poros.

5.2.5.2 Determinação da limpeza química

Como já descrito em material e métodos, a determinação de uma limpeza química eficiente não possui uma metodologia específica, contudo se o fluxo de permeado obtido na verificação realizada com água deionizada logo após a limpeza não fosse suficiente, a mesma era alterada.

O primeiro teste realizado foi com a aplicação de uma solução de ácido nítrico seguida de uma solução de hidróxido de sódio (60min HNO_3 3% + 60min NaOH 3%). O resultado obtido (Gráfico 5.36) não foi muito satisfatório quanto à recuperação, além do fato do ácido apresentar alto poder oxidativo, não sendo recomendado para uso constante para o sistema.

Gráfico 5.36 - Taxa de filtração versus tempo para ensaio realizado com água deionizada, após limpeza química realizada com ácido nítrico e hidróxido de sódio

No Gráfico 5.37 por sua vez são apresentadas as curvas de taxa de filtração obtidas com água deionizada após os processos de limpeza que utilizaram ácido cítrico combinado com hidróxido de sódio.

Gráfico 5.37 - Taxa de filtração versus tempo para ensaios realizados com água deionizada, após diferentes processos de limpeza química realizadas com ácido cítrico e hidróxido de sódio

Como pode ser observado (Gráfico 5.37), nos ensaios em que foram aplicados hidróxido de sódio seguido de ácido cítrico, independente da concentração utilizada ([60min NaOH 3% + 60min C₆H₈O₇ 3%] e [60min NaOH 5% + 60min C₆H₈O₇ 5%]), foram realizadas apenas duas determinações com água deionizada, visto que o fluxo obtido estava 3 vezes menor que o esperado, demonstrando ainda que a combinação destes produtos nesta ordem e nesta temperatura não promoveria a limpeza da membrana independente da concentração utilizada. Por sua vez, no teste em que foi aplicado o ácido cítrico seguido do hidróxido de sódio (60min C₆H₈O₇ 3% + 60min NaOH 3%), foi constatado uma taxa de filtração inicial adequada, contudo, após duas horas de ensaio, a taxa de filtração foi inferior a 0,5 m³.m⁻².h⁻¹, valor abaixo do desejado (0,6 m³.m⁻².h⁻¹). Com relação ao ensaio realizado com as soluções de hidróxido de sódio e ácido cítrico em temperatura elevada (60min NaOH 5% (45°C) + 60min C₆H₈O₇ 5% (45°C)), foi constatado que além da limpeza insuficiente do sistema, a

mesma liberou vapores tóxicos, os quais colocaram em risco os pesquisadores presentes no laboratório, bem como os equipamentos lá instalados.

Finalmente são apresentados no Gráfico 5.38 as curvas obtidas com a utilização do ácido clorídrico e hidróxido de sódio como agentes de limpeza para o sistema de filtração.

Gráfico 5.38 - Taxa de filtração versus tempo para ensaios realizados com água deionizada, após diferentes processos de limpeza química realizadas com ácido clorídrico e hidróxido de sódio

Ao analisar os dados (Gráfico 5.38), fica evidente que a utilização do ácido seguida da base (2x 30min HCl 5% + 2x 30min NaOH 5%), mesmo que as soluções sejam trocadas na metade do processo, não resultou em um bom fluxo com água deionizada, motivo pelo qual o processo de avaliação não foi concluído.

A utilização do hidróxido de sódio, seguido do ácido clorídrico (2x 30min NaOH 5% + 2x 30min HCl 5%) por sua vez apresentou uma taxa de filtração inicial satisfatória, contudo a mesma não foi mantida ao longo das duas horas em que foram realizadas a avaliação da membrana, mesmo com o produto tendo sido trocado na metade do tempo de contato.

Como última alternativa, foram testados a aplicação por duas vezes da combinação do hidróxido de sódio seguido pelo ácido clorídrico (2x (30min NaOH 5% + 30min HCl 5%)), obtendo resultados semelhantes por 3 ensaios consecutivos, motivo pelo qual esta opção foi definida como o método de limpeza química a ser utilizado durante a pesquisa.

5.2.5.3 Ensaios de otimização da dosagem, intervalo da retrolavagem, duração da retrolavagem e temperatura

No Gráfico 5.39 são apresentadas as curvas com as taxas de filtração ao longo do tempo obtidas para cada uma das 9 dosagens avaliadas para um intervalo de retrolavagem de 4 minutos, com duração de 3 segundos e temperatura de 25°C.

Gráfico 5.39 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para diferentes dosagens de polímero, com retrolavagem a cada 4 minutos por 3 segundos a 25°C

Analisando os resultados de fluxo médio obtidos na fase 1 (Gráfico 5.39), é possível verificar que dosagens crescentes do polímero reduzem a eficiência do processo de filtração. Pode-se observar ainda que dentre as dosagens avaliadas, a dosagem de 5mg.L⁻¹ apresentou valor de taxa média de filtração superior, fato que, se somado variação dos resultados de remoção de cor aparente, turbidez e DQO, e o desvio encontrado entre as amostras de vinhaça utilizadas nesses ensaios (Tabela 5.5), resultaram na adoção desta dosagem para o decorrer do trabalho. Dentre as variáveis físicas e químicas determinadas, a DQO foi a que apresentou maior variação entre as dosagens avaliadas, contudo uma tendência não foi verificada, o que dificultou a utilização deste parâmetro no processo de tomada de decisão.

Tabela 5.5 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das dosagens avaliadas para uma frequência de retrolavagem de 4 minutos, com 3 segundos de duração a 25°C, além do valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto

Fase 1	0 mg.L ⁻¹	1 mg.L ⁻¹	2 mg.L ⁻¹	3 mg.L ⁻¹	5 mg.L ⁻¹	8 mg.L ⁻¹	13 mg.L ⁻¹	34 mg.L ⁻¹	55 mg.L ⁻¹	Vinhaça Bruta
Taxa média de filtração (m³.m⁻².h⁻¹)	0,042	0,042	0,042	0,040	0,045	0,036	0,033	0,016	0,018	-
Cor Aparente (%)	79	82	86	83	79	84	84	89	88	57.056±9.704 UC
Turbidez (%)	99,98	99,94	99,99	99,98	99,99	99,97	99,99	99,98	99,98	3.967±930 NTU
DQO (%)	28	26	39	29	24	32	31	36	36	35.154±2.815 mg O₂.L ⁻¹

Na segunda fase foram avaliadas para uma única dosagem (5 mg.L^{-1}) e duração de retrolavagem (3 segundos), 3 frequências diferentes de retrolavagem (a cada 2, 6 e 10 minutos) para duas temperaturas (25 e 45°C). Os dados de taxa de filtração ao longo do tempo, bem como a taxa média de filtração e os dados físicos e químicos de monitoramento, são apresentados no Gráfico 5.40 e na Tabela 5.6 respectivamente.

Gráfico 5.40 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para diferentes frequências de retrolavagem e 2 temperaturas para uma dosagem de 5 mg.L^{-1} e duração da retrolavagem de 3 segundos

Tabela 5.6 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das combinações de frequência de retrolavagem e temperatura para uma dosagem de 5 mg.L^{-1} e duração da retrolavagem de 3 segundos, assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto

Fase 2	2min - 25°C	6min - 25°C	10min - 25°C	2min - 45°C	6min - 45°C	10min - 45°C	Vinhaça Bruta
Taxa média de filtração ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	0,027	0,028	0,025	0,033	0,034	0,040	-
Cor Aparente (%)	81	81	84	84	84	86	49.708 ± 5.872 UC
Turbidez (%)	99,97	99,97	99,99	99,99	99,99	99,99	3.513 ± 574 NTU
DQO (%)	32	28	35	33	26	31	36.474 ± 1.259 mg.L^{-1}

Os ensaios realizados nesta etapa permitiram avaliar o melhor desempenho da filtração para a temperatura de 45°C para as três frequências de retrolavagem avaliadas quanto à taxa de filtração (Gráfico 5.40 e Tabela 5.6). Tal resultado é satisfatório, pois sabe-se que na saída do processo industrial, a vinhaça apresenta temperaturas por volta de 100°C , e que menos tempo e energia serão consumidos se a vinhaça for resfriada à 45°C ao invés de 25°C . Semelhante ao verificado na fase anterior a variação dos parâmetros de controle (Cor Aparente, Turbidez e DQO) não apresentaram variação significativa ou que indicassem uma tendência do processo, não sendo uma variável decisiva na escolha dos parâmetros de operação.

Nesta terceira fase foram realizados ensaios com uma nova amostra de vinhaça, visto que o estoque anterior havia se esgotado, variando desta vez apenas a frequência da retrolavagem (a cada 4, 6, 8 e 10 minutos) uma vez que da fase anterior foi definido a melhor temperatura de operação. Nesta bateria de ensaios, foram realizados também ensaios em réplicas para avaliar a reprodutibilidade dos mesmos. Os dados de taxa de filtração ao longo do tempo são apresentados no Gráfico 5.41, enquanto a taxa média de filtração obtida ao longo do ensaio, bem como as remoções de cor, turbidez e DQO são apresentadas na Tabela 5.7.

Gráfico 5.41 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para diferentes frequências de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L^{-1} , duração da retrolavagem de 3 segundos e temperatura de 45°C

Tabela 5.7 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das frequências de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L^{-1} , duração da retrolavagem de 3 segundos e temperatura de 45°C , assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto

Fase 3	4min	6min (1)	6min (2)	6min (3)	8min	10min (1)	10min (2)	10min (3)	15min	Vinhaça Bruta
Taxa média de filtração ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	0,020	0,025	0,020	0,021	0,022	0,025	0,022	0,023	0,021	-
Cor Aparente (%)	83	83	83	82	82	83	84	83	83	63.000 ± 1.546 UC
Turbidez (%)	99,98	99,99	99,98	99,98	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	3.608 ± 143 NTU
DQO (%)	28	27	27	26	29	24	28	26	31	52.595 ± 1.867 mg.L^{-1}

Foi possível verificar com as repetições que as taxas obtidas apresentam variações para a mesma condição analisada, contudo verificou-se novamente a provável independência do resultado com a condição inicial apresentada (Gráfico 5.41 e Tabela 5.7). Assim como nas Etapas anteriores, as variações encontradas nos parâmetros físicos e químicos de

monitoramento podem ser colocadas em segundo plano no processo para a escolha da melhor frequência de retrolavagem.

Uma análise dos resultados obtidos permitiu adotar o intervalo das retrolavagens de 10 minutos como a frequência que apresentou as melhores taxas médias nos ensaios de filtração. Na última fase dos ensaios de otimização foram avaliadas três durações da retrolavagem (1; 3 e 5 segundos) para os parâmetros já otimizados (temperatura 45°C, dosagem 5mg.L⁻¹, e frequência de retrolavagem 10 minutos). As taxas de filtração obtidas no decorrer dos ensaios são apresentadas no Gráfico 5.42, e os parâmetros físicos e químicos monitorados e a taxa média de filtração, são apresentados na Tabela 5.8.

Gráfico 5.42 - Taxa de filtração do ensaio com vinhaça para 3 diferentes durações de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L⁻¹, frequência da retrolavagem de 10 minutos e temperatura de 45°C

Tabela 5.8 - Taxa média de filtração e remoção de Cor Aparente, Turbidez e DQO para cada uma das durações de retrolavagem para uma dosagem de 5mg.L⁻¹, frequência da retrolavagem de 10 minutos e temperatura de 45°C, assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto

Fase 4	1seg	3seg (1)	3seg (2)	3seg (3)	5seg	Vinhaça Bruta
Taxa média de filtração (m³.m⁻².h⁻¹)	0,021	0,025	0,022	0,023	0,019	-
Cor Aparente (%)	83	83	84	83	83	63.000±586 UC
Turbidez (%)	99,99	99,99	99,99	99,99	99,98	3.648±172 NTU
DQO (%)	27	24	28	26	25	51.395±1.290 mg.L⁻¹

Já se sabe que durações curtas da retrolavagem resultam num gasto menor de permeado, contudo podem gerar limpeza insuficiente da membrana, por sua vez, durações mais elevadas consomem grande parte do permeado o qual pode não ser repostado no intervalo entre as retrolavagens, inviabilizando o processo. A análise dos resultados apresentados (Gráfico 5.42 e Tabela 5.8) permitiu verificar que a duração de 3 segundos para a retrolavagem apresentou

resultados ligeiramente superiores aos demais, e as variações nas remoções de cor aparente, turbidez e DQO não apresentaram uma tendência, além de apresentar uma variação entre as triplicatas que permite inferir que todos os valores obtidos são matematicamente iguais.

Comparando os valores de taxa de filtração obtidos na fase 2 com os valores obtidos na fase 3 é possível verificar uma queda acentuada dos mesmos, de 35% para a frequência de 6 minutos e de 43% para a frequência de 10 minutos. Tal redução pode ser decorrente da alteração na vinhaça utilizada nos ensaios, a qual apresentou um aumento de 27% para cor, 3% na turbidez e 44% para a DQO, com relação ao valor médio destes parâmetros para a vinhaça bruta utilizada na fase 2. Na Tabela 5.9 são apresentados os valores de taxa de filtração média obtida nas fases 2 e 3, bem como os valores médios dos parâmetros físicos e químicos analisados.

Tabela 5.9 - Taxa média de filtração (e desvio quando aplicado) para as duas frequências de retrolavagem avaliadas nas fases 2 e 3, para uma dosagem de 5mg.L^{-1} , duração da retrolavagem de 3 segundos e temperatura de 45°C , assim como o valor médio e desvio de cada parâmetro encontrado na vinhaça bruta utilizada nos ensaios de microfiltração com unidade piloto

	6 min ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	10 min ($\text{m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Cor Aparente (UC)	Turbidez (NTU)	DQO (mg.L^{-1})
Fase 2	0,034	0,040	49.708 ± 5.872	3.513 ± 574	36.474 ± 1.259
Fase 3	$0,022 \pm 0,003$	$0,023 \pm 0,002$	63.000 ± 1.546	3.608 ± 143	52.595 ± 1.867

Como pode ser verificado na Tabela 5.9, a alteração da vinhaça utilizada trouxe uma variação pouco significativa em termos de turbidez, mas quando analisados os valores de cor aparente e DQO, a alteração passa a ser mais significativa. Outra variável que está diretamente relacionada com a alteração do fluxo na membrana é a concentração de sólidos presentes na vinhaça, a qual também apresentou um aumento comparando a amostra utilizada na fase dois com a amostra utilizada na fase três, como pode ser verificado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10 - Valor médio e desvio para as determinações de sólidos das amostras de vinhaça bruta utilizadas nas fases dois e três desta etapa, bem como o aumento dos mesmos

	Fase 2	Fase 3	Aumento
ST (mg.L^{-1})	38438 ± 513	51464 ± 219	34%
SST (mg.L^{-1})	4063 ± 445	4896 ± 189	21%
SDT (mg.L^{-1})	31777 ± 864	43316 ± 2144	36%

Realizando uma análise geral dos dados físicos e químicos obtidos ao longo desta etapa é nítida a ausência de uma relação direta entre os parâmetros ensaiados e as remoções obtidas, deixando claro que neste cenário avaliado todo o esforço realizado visou otimizar a taxa de filtração, uma vez que remoções maiores de cor e DQO, só serão alcançadas com a troca de produto químico e/ou do sistema de tratamento utilizado, o qual pode ser combinado com um

sistema de microfiltração, comprovadamente eficiente na remoção de turbidez, a qual foi sempre superior a 99,9%.

5.2.5.4 Ensaios de microfiltração de longa duração

Após a escolha dos principais parâmetros, 4 ensaios de longa duração foram realizados visando avaliar o comportamento da membrana quando operada por longos intervalos de tempo bem como na tentativa de identificar os fenômenos de bloqueio que ocorrem na membrana frente a diferentes cenários de operação. Na Tabela 5.11 são apresentados os valores de sólidos totais e suspensos determinados na amostra antes do início do ensaio, bem como determinações de sólidos da amostra remanescente no reservatório de alimentação após a conclusão do ensaio. Deve ser ressaltado que não são apresentadas as determinações finais para 2 dos 4 testes em função da quantidade de sólidos que ficou retido na superfície do reservatório, não sendo contabilizada nas análises finais. Para permitir a discussão da eficiência do processo em função desta variável, também é apresentado na Tabela 5.11 uma concentração de sólidos teórica, a qual foi calculada assumindo que o efluente do processo de filtração não possui concentração detectável de sólidos suspensos, devido a porosidade da membrana avaliada (0,2µm), ficando todo o material suspenso confinado no reservatório. Para tal cálculo foi considerado a quantidade de vinhaça adicionada inicialmente bem como os volumes adicionados ao longo do ensaio, quando realizado, e o volume de permeado coletado.

Tabela 5.11 - Condição de operação, tempo de realização, e concentração de sólidos no reservatório de alimentação, no início e ao final da operação para cada ensaio realizado, além de cálculo teórico da concentração de sólidos suspensos no reservatório ao final da operação

Ensaio	Condição de Operação	Tempo de Operação	ST _{inicial} (mg.L ⁻¹)	ST _{final} (mg.L ⁻¹)	SS _{inicial} (mg.L ⁻¹)	SS _{final} (mg.L ⁻¹)	SS _{teórico} (mg.L ⁻¹)
Longa duração 1 (LD1)	Vinhaça bruta sem reposição	76h	51.541	77.866	8.600	41.550	43.000
Longa duração 2 (LD2)	Vinhaça bruta com reposição	167h	56.579	55.568	7.953	11.100	11.534
Longa duração 3 (LD3)	Vinhaça decantada sem reposição	95h	47.634	ND*	1.865	ND*	5.180
Longa duração 4 (LD4)	Vinhaça sedimentada com reposição	32h	64.154	ND*	31.750	ND*	32.433

*ND – Não Determinado

Como pode ser verificado, nos dois cenários em que foram determinadas a concentração de sólidos suspensos ao final do processo, os mesmos apresentaram valores menores que o

teórico, indício da perda de material que ficou aderido no próprio reservatório, e em outras partes do sistema, não sendo contabilizados na análise realizada.

Outro aspecto importante a ser levantado, é que mesmo com a reposição da vinhaça realizada, houve um aumento na concentração de sólidos suspensos ao final do ensaio, mais acentuado no ensaio 2 em virtude do maior tempo de operação, se comparado com o ensaio 4, decorrente da presença de 1865 mg.L^{-1} de sólidos suspensos na amostra, utilizada na reposição do volume filtrado.

No Gráfico 5.43 são apresentadas as taxas de filtração obtidas ao longo do tempo para os 4 ensaios realizados. Na Tabela 5.12 por sua vez, são apresentados os dados de cor aparente, turbidez e DQO bem como a remoção destes parâmetros, para os 4 ensaios.

Gráfico 5.43 - Taxa de filtração durante os ensaios com vinhaça em 4 diferentes condições (LD 1 - vinhaça bruta sem reposição; LD 2 - vinhaça bruta com reposição; LD 3 - vinhaça decantada sem reposição; LD 4 - vinhaça sedimentada com reposição) operando com vinhaça, com retrolavagem de 3 segundos a cada 10 minutos e temperatura de 45°C

Tabela 5.12 - Cor aparente, turbidez e DQO da alimentação e do permeado obtido para as quatro situações avaliadas (Tabela 5.11)

	Cor Aparente (UC)		Turbidez (NTU)		DQO (mg.L^{-1})	
	Alimentação	Permeado	Alimentação	Permeado	Alimentação	Permeado
LD 1	66250	15100	3997	28,8	51743	39676
LD 2	63250	13100	3506	13,3	55266	37805
LD 3	26500	15600	798	23,5	42657	36391
LD 4	161000	10300	18230	1,2	71038	38291

Analisando o Gráfico 5.43 é possível verificar que para o ensaio LD 1, no qual o sistema foi alimentado com vinhaça bruta e não houve reposição, há uma queda brusca na taxa de filtração logo nas 5 primeiras horas de ensaio, depois a taxa apresenta uma redução menos acentuada até que com 50 horas de operação a redução na taxa se torna mais evidente, de modo que o sistema é finalizado com uma taxa de $0,014 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ após 76 horas de operação.

No ensaio LD 2, no qual se diferenciou do LD 1 pela adição de vinhaça decantada a medida que o permeado era removido, foi verificado que após uma redução bem acentuada nas 5 primeiras horas de filtração, o sistema apresentou uma tendência de redução de 0,13% por hora na taxa de filtração, a qual era de $0,019 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ ao final das mais de 160 horas de ensaio.

No ensaio realizado com vinhaça decantada sem reposição (LD 3), também foi verificada uma queda brusca nas primeiras horas de ensaio, e depois uma tendência contínua de redução do fluxo de aproximadamente 0,55% por hora. Finalmente no ensaio LD 4, realizado pelo menor intervalo de tempo foi verificado também uma queda acentuada nas primeiras horas, seguida de uma leve queda na taxa de filtração no decorrer do ensaio, a qual foi de $0,021 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ após 32 horas de operação.

Esta queda acentuada na taxa de filtração nas primeiras horas já foi verificada por Vidal (2006) como um comportamento normal do sistema de microfiltração, o qual nos primeiros momentos passa pela fase de bloqueio dos poros e formação da camada inicial a qual faz com que a taxa de filtração tenha uma queda brusca.

Quanto aos três parâmetros físico-químicos avaliados, é possível verificar que a alimentação do ensaio LD 3 apresentou o menor valor entre os 4 ensaios, em virtude da sedimentação realizada. Em contra partida, o ensaio LD 4 apresentou os maiores valores, visto que foi utilizado o sedimento obtido da decantação da vinhaça utilizada no ensaio LD 3 e na reposição do ensaio LD 2. Contudo, analisando os dados obtidos para o permeado, não é possível verificar uma tendência entre os ensaios LD 1 e 2, que pudesse evidenciar a influência da baixa concentração da vinhaça ao longo do processo de filtração. Contudo, fica evidente que o pré-tratamento por sedimentação, além de não melhorar a taxa de filtração não trouxe melhoras significativas para o tratamento da vinhaça. Uma baixa qualidade do permeado para o LD 4 não foi constatada, independente deste ensaio ter os maiores valores para os parâmetros analisados, indicando que a elevada concentração de sólidos foi benéfica ao sistema, tanto em termos de taxa de filtração, como em termos de qualidade.

Resultado oposto foi obtido por Vidal (2006), o qual obteve melhores taxas de filtração para a amostra com menor teor de sólidos para o mesmo sistema de filtração. Deve ser ressaltado apenas que o autor trabalhou com uma matriz diferente, a qual tem impacto direto nos resultados obtidos.

Quanto à elevada cor aparente residual Satyawali e Balakrishnan (2008) já apontavam a dificuldade em se utilizar técnicas convencionais para a clarificação deste tipo de efluente,

sendo necessário a utilização de técnicas como nanofiltração ou osmose reversa para a obtenção de valores de cor aparente próxima as verificadas em água de abastecimento.

Para tentar explicar melhor os resultados obtidos, foram construídas as curvas que permitem avaliar o mecanismo de bloqueio predominante para cada um dos 4 ensaios realizados. Nas Figuras 5.2 a 5.5 são apresentados os gráficos para os 4 possíveis mecanismos de bloqueio, para os ensaios LD 1, LD 2, LD 3 e LD 4 respectivamente.

Figura 5.2 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 1 (alimentado com vinhaça bruta sem reposição)

Figura 5.3 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 2 (alimentado com vinhaça bruta e realizada reposição com vinhaça decantada)

Figura 5.4 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 3 (alimentado com vinhaça decantada sem reposição)

Figura 5.5 - Gráficos representativos de modelos de bloqueio completo, interno, aleatório e de torta no ensaio de Longa Duração 4 (alimentado com vinhaça sedimentada e realizada reposição com vinhaça decantada)

Como pode ser observado, os ensaios realizados não se adequaram de modo satisfatório aos mecanismos avaliados, apresentando regressões inferiores a 0,9, com exceção do LD 3 que apresentou um valor de 0,9216 no mecanismo de Bloqueio do tipo torta.

Comparando os resultados obtidos por Vidal (2006) que trabalhou com o mesmo sistema de filtração, mas com efluente doméstico pré-tratado, este obteve valores de regressão quase sempre maiores que 0,9, contudo os ensaios apresentados tiveram durações de 3 horas, o que representa o início da operação do sistema. Refazendo os gráficos que avaliam os mecanismos de bloqueio para as 5 primeiras horas de ensaio foram obtidos valores de regressão melhores, e mais próximos aos encontrados por Vidal (2006). Para facilitar a visualização, são apresentados na Figura 5.6 o gráfico com maior linearidade para cada um dos ensaios realizados.

Figura 5.6 - Gráficos representativos do melhor modelo de bloqueio (completo, interno, aleatório e de torta) que caracteriza cada um dos ensaios realizados nas primeiras 5 horas

Não foram realizadas a avaliação do mecanismo de bloqueio para a continuidade do ensaio pois já existe um mecanismo agindo sobre o sistema, não sendo válido novas avaliações.

Com base nos dados apresentados, de modo geral o ensaio LD 1 pode ser representado pelo modelo de bloqueio completo, contudo, analisando apenas as 5 horas iniciais, é possível verificar que inicialmente há a formação de torta, a qual pode ser controlada pela operação do sistema. No ensaio LD 2 por sua vez, o melhor modelo ajustado foi o de bloqueio do tipo torta, mas para a primeira parte somente, foi ajustado o modelo de bloqueio interno, quando pequenas partículas se depositam no interior do poro.

O ensaio LD 3, assim como o LD 4 também foram caracterizados pelo modelo de bloqueio do tipo torta, o que mostraria a independência da concentração de sólidos no mecanismo de bloqueio, contudo analisando as primeiras horas, foi obtido o modelo do tipo aleatório para o LD 3, e o bloqueio interno para o LD 4, mostrando uma falta de relação entre a concentração de sólidos e os mecanismos de bloqueio. Segundo Vidal (2006), os mecanismos de bloqueio estão mais relacionados com a distribuição do tamanho das partículas presentes, do que com a concentração de sólidos, fato que pode ser corroborado com os dados aqui levantados.

5.2.5.5 Avaliação da remoção de nutrientes e metais

Embora a microfiltração tangencial tenha sido utilizada com o propósito de clarificar a vinhaça, a remoção de nutrientes também foi alcançada, e pode ser melhor visualizada na Tabela 5.13, na qual são apresentados os dados de nutrientes obtidos com a análise de uma amostra composta, preparada após os ensaios de microfiltração. Ainda na Tabela 5.13 são apresentadas as concentrações de nutrientes e metais obtidas por Bichara (2014) após submeter a mesma vinhaça bruta ao processo de flotação por ar dissolvido.

Tabela 5.13 - Determinação de nutrientes e metais da vinhaça bruta utilizada para os ensaios de microfiltração de longa duração, da amostra composta preparada com o permeado obtidos nestes ensaios, bem como os dados obtidos por Bichara (2014) que submeteu a mesma vinhaça à um processo de FAD utilizando o mesmo coagulante (Superfloc C492)

	Vinhaça Bruta	Vinhaça Microfiltrada	Vinhaça Flotada (BICHARA, 2014)
Alumínio (mg.L⁻¹)	39,14	4,77	5,26
Bário (mg.L⁻¹)	6,96	5,00	4,78
Cadmio (mg.L⁻¹)	0,230	0,155	0,110
Cálcio (mg.L⁻¹)	2882,12	1465,00	1428,00
Chumbo (mg.L⁻¹)	2,53	0,82	0,92
Cobalto (mg.L⁻¹)	0,590	0,436	0,450
Cobre (mg.L⁻¹)	1,320	0,451	0,960
Cromo (mg.L⁻¹)	0,470	0,316	0,280
Estrôncio (mg.L⁻¹)	9,18	6,89	6,63
Ferro (mg.L⁻¹)	68,97	26,64	23,61
Fósforo (mg.L⁻¹)	64,99	11,33	13,93
Fósforo Inorgânico (mg.L⁻¹)	10,43	1,06	2,39
Magnésio (mg.L⁻¹)	604,26	554,00	539,00
Manganês (mg.L⁻¹)	9,36	8,03	7,56
Molibdênio (mg.L⁻¹)	0,87	<LD	<LD
Níquel (mg.L⁻¹)	1,39	0,60	0,80
Nitrogênio (mg.L⁻¹)	1502,23	915,36	960,72
Nitrogênio Amoniacal (mg.L⁻¹)	77,28	95,77	71,95
Potássio (mg.L⁻¹)	6156,8	4800,0	5050,0
Prata (mg.L⁻¹)	0,060	0,047	0,050
Sódio (mg.L⁻¹)	48,0	35,8	35,1
Zinco (mg.L⁻¹)	2,740	2,282	1,330

Analisando os dados de remoção de nutrientes pelos processos de microfiltração e FAD, é possível verificar que parte dos nutrientes presentes no meio está incorporado aos sólidos presentes na vinhaça, ou precipitado, sendo possível a remoção deste material por um processo físico-químico. Dentre os nutrientes apresentados, dois se destacam pela diferença de remoção proporcionada pelos processos de separação adotados, o cobre com uma remoção de 66% pelo processo de microfiltração contra uma remoção de apenas 27% pela FAD, e o zinco, com uma remoção de 51% pela FAD e 17% pela microfiltração.

Com relação ao cobre, acredita-se que o mesmo esteja associado a formas de partículas numa faixa de tamanho inferior a $0,45\mu\text{m}$ sendo removido de maneira mais expressiva pela microfiltração. Já a maior remoção do zinco pela FAD deve estar relacionada com a maior dosagem de polímero adicionada para o processo de FAD se comparada com a microfiltração, a qual alterou a forma em que o metal estava presente no meio, aumentando a remoção do mesmo.

Quanto aos demais nutrientes, remoções expressivas de alumínio, chumbo, ferro, fósforo inorgânico e total e molibdênio, foram obtidas pelos dois processos, sempre superiores a 60%, enquanto cobalto, estrôncio, magnésio, manganês, nitrogênio amoniacal, potássio, prata e sódio tiveram remoções inferiores a 30%, indicando que a maior parte deste metal está na forma dissolvida na vinhaça.

5.2.6 Sistema de filtração para grandes volumes

Como já descrito em material e métodos, uma nova coleta de vinhaça foi realizada e submetida à filtração em filtro do tipo Bag com $1,0\mu\text{m}$ de porosidade. O ensaio realizado não teve como objetivo avaliar o sistema de filtração, de modo que na Tabela 5.14 são apresentados os parâmetros físicos e químicos analisados e a remoção alcançada para cada um deles, enquanto que na Tabela 5.15 são apresentadas as análises de metais e nutrientes, bem como a remoção alcançada.

Tabela 5.14 - Dados físicos e químicos das amostras bruta e microfiltrada de vinhaça após ensaio em filtro do tipo Bag e a remoção obtida após o tratamento

Análise	Vinhaça Bruta	Vinhaça Filtrada	Remoção
pH	4,41	4,41	-
Cor Aparente (UC)	52700	42100	20%
Turbidez (NTU)	3887	3333	14%
Densidade óptica ($\lambda=254\text{nm}$; em cubeta de 10mm)	130,5	121,1	7%
DQO (mg.L^{-1})	35378	33351	6%
DBO (mg.L^{-1})	19264	17944	7%
Condutividade elétrica (mS.cm^{-1})	13,210	13,231	-
Potencial Zeta (mv)	-3,78	-3,56	6%
Tamanho médio das partículas (nm)	875,25	1059,5	-
ST (mg.L^{-1})	37487	36168	4%
SV (mg.L^{-1})	26859	25563	5%
SF (mg.L^{-1})	10628	10605	0%
SST (mg.L^{-1})	5108	4554	11%
SSV (mg.L^{-1})	4533	3881	14%
SSF (mg.L^{-1})	575	673	-

Como pode ser observado, o processo de filtração não promoveu alterações significativas no pH e na condutividade como esperado, e devido à porosidade e ao tipo de filtro, associado com uma baixa eficiência no processo de coagulação, para este sistema, o mesmo promoveu uma redução pouco significativa nos demais parâmetros físicos e químicos analisados, sendo obtida uma redução de 20% para a cor aparente, 14% para turbidez e 6% para DQO. No sistema de microfiltração tangencial, foram obtidas remoções da ordem de 80% para cor aparente, 99% para turbidez e 20% para a DQO. Outro aspecto verificado foi quanto ao tamanho médio das partículas presentes, as quais coagularam, mas não formaram flocos com tamanho suficiente para serem retidos no filtro, resultando num efluente com partículas de tamanho próximo ao diâmetro do filtro utilizado (Tabela 5.14).

Tabela 5.15 - Dados das análises de metais e nutrientes das amostras bruta e microfiltrada de vinhaça após ensaio em filtro do tipo Bag e a remoção obtida após o tratamento

Análise	Vinhaça Bruta	Vinhaça Filtrada	Remoção
Alumínio (mg.L⁻¹)	7,63	6,635	13%
Bário (mg.L⁻¹)	3,73	2,94	21%
Cadmio (mg.L⁻¹)	0,1415	0,135	5%
Cálcio (mg.L⁻¹)	1847,5	1824	1%
Chumbo (mg.L⁻¹)	0,24	0,225	6%
Cobalto (mg.L⁻¹)	0,2425	0,2315	5%
Cobre (mg.L⁻¹)	0,3315	0,3035	8%
Cromo (mg.L⁻¹)	0,135	0,1235	9%
Estrôncio (mg.L⁻¹)	2,93	2,8315	3%
Ferro (mg.L⁻¹)	14,085	13,29	6%
Fósforo (mg.L⁻¹)	66,07	53,63	19%
Fósforo Inorgânico (mg.L⁻¹)	1,66	1,51	9%
Magnésio (mg.L⁻¹)	276,5	214,5	22%
Manganês (mg.L⁻¹)	5,11	4,975	3%
Molibdênio (mg.L⁻¹)	<LD	<LD	-
Níquel (mg.L⁻¹)	0,2845	0,23	19%
Nitrogênio (mg.L⁻¹)	813,5	783	4%
Nitrogênio Amoniacal (mg.L⁻¹)	77	77	0%
Potássio (mg.L⁻¹)	4775	4590	4%
Prata (mg.L⁻¹)	0,0365	0,0335	8%
Sódio (mg.L⁻¹)	43,25	43,05	0%
Zinco (mg.L⁻¹)	0,481	0,4635	4%

Assim como os parâmetros físicos e químicos, a filtração em filtro tipo *Bag* realizada não foi eficaz para a redução na concentração de metais e nutrientes, a qual foi capaz de reduzir em aproximadamente 20% as concentrações de bário, magnésio, níquel e fósforo total. É importante ressaltar que não foram realizados ensaios de otimização para tal sistema, de modo que os resultados aqui apresentados servem apenas como caracterização do efluente que foi utilizado no decorrer de algumas das etapas posteriores da pesquisa.

5.3 ENSAIOS EM FOTOBIORREATORES EM BANCADA

5.3.1 Determinação da curva de crescimento do inóculo em meio padrão

O monitoramento do crescimento da cultura de *Chlorella vulgaris* em meio WC-modificado foi realizado por 30 dias, pelas variáveis: cor aparente, turbidez, densidade óptica em 685 e 750nm, sólidos totais e clorofila-a. Os dados obtidos são apresentados normalizados no Gráfico 5.44.

Gráfico 5.44 - Curva de crescimento da cultura da microalga ensaiada em meio WC-modificado para os parâmetros (clorofila-a, densidade óptica em 685 e 750nm, cor aparente, turbidez e sólidos suspensos totais) normalizada

Como pode ser observado, as curvas obtidas não apresentaram o mesmo comportamento, mas possuem uma tendência comumente obtida em curvas de crescimento de microrganismos. Os dados apresentados foram submetidos ao modelo de Gompertz, e os resultados são apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16 - Parâmetros de crescimento gerados pelo modelo de Gompertz para o cultivo da microalga em meio WC-modificado

	Clorofila -a	D.O. 685nm	D.O. 750nm	Cor	Turbidez	SST	Média	Desvio
Taxa de crescimento (dia ⁻¹)	0,424	0,267	0,290	0,287	0,372	0,212	0,309	0,076
Tempo de geração (dia)	1,635	2,599	2,387	2,418	1,864	3,265	2,361	0,575
R ² - modelo de Gompertz	0,900	0,974	0,974	0,976	0,987	0,985		

Analisando os dados obtidos é possível verificar que tanto a clorofila-a, como a turbidez resultaram em taxas de crescimento muito superiores às demais, e consequentemente num tempo de geração muito baixo. Comparando os dados obtidos por Bichara (2014), $0,26 \pm 0,02$

dia^{-1} , para a taxa de crescimento e $2,72 \pm 0,19$ dias, para o tempo de geração, é possível verificar que o valor médio obtido para a taxa de crescimento foi inferior ao obtido nos experimentos conduzidos com a mesma microalga, podendo indicar que a mesma cepa pode apresentar crescimento diferente com o decorrer do tempo, fato relatado por Rawat et al. (2013).

Ainda com base nestes dados, e no fato de que o cultivo não era axênico e unialgal, a definição de uma variável para monitorar o crescimento da microalga não foi possível, pois cada variável utilizada apresenta um ou mais fatores que a tornam pouco confiáveis. Em relação à turbidez, a mesma não consegue distinguir células de material extracelular e bactérias, o que pode resultar em valores errôneos. A cor aparente, além de ser influenciada pela presença de material particulado, também tem influência da matéria orgânica dissolvida. A clorofila-*a* por sua vez não permite diferenciar o aumento do número de indivíduos com o crescimento da própria célula, o que também não permite a utilização deste parâmetro como indicador do número de indivíduos. A análise de sólidos suspensos, assim como a turbidez, sofrem interferência das bactérias e de fragmentos presentes no meio. A técnica mais utilizada, e de rápida determinação é a densidade óptica, a qual pode sofrer interferências das bactérias presentes no meio, de forma que a definição de uma variável só será possível através da comparação com dados de contagem de indivíduos, realizadas no decorrer dos ensaios realizados nas etapas subsequentes.

A fim de ilustrar as contaminações que ocorreram, são apresentadas na Figura 5.7 três fotografias obtidas de um cultivo contaminado por fungos, e que serviram como base para o desenvolvimento das próprias etapas, permitindo uma rápida identificação visual e consequentemente interrupção de qualquer ensaio.

Figura 5.7 - Fotografias do antigo fotobiorreator de bancada contaminado por fungos

5.3.2 Ensaio de cultivo em diferentes meios de cultivo (tratamento da vinhaça, porcentagem e fotoperíodo)

Antes de iniciar os testes de cultivo em vinhaça, foi realizada uma análise da vinhaça em espectrofotômetro a fim de identificar em quais comprimentos de onda (λ) a vinhaça absorveria, o que poderia afetar diretamente na fotossíntese. Tais resultados são apresentados no Gráfico 5.45, sendo as leituras realizadas em uma amostra de vinhaça diluída 100 vezes, e as determinações realizadas de 190 a 1100 nm, faixa permitida pelo equipamento.

Gráfico 5.45 - Absorbância (determinada em cubeta de 10mm) versus comprimento de onda (λ) em nanômetro para a vinhaça microfiltrada e utilizada nos ensaios de cultivo (valores já corrigidos pelo fator de diluição)

Como pôde ser observado, e sabendo que o espectro visível compreende as regiões de 400 a 700nm, a vinhaça apresenta absorbâncias da ordem de 9,0 para um comprimento de 400nm e inferior a 2,0 para os comprimentos superiores a 500nm, valores relativamente baixos, se comparados com os valores de absorbância obtidos nos comprimentos da região ultravioleta.

Sabendo que esta parte do ensaio foi realizado em conjunto com Bichara (2014), serão apresentados no decorrer deste texto em detalhe os testes realizados com a vinhaça microfiltrada e com os padrões, sendo os resultados obtidos com a utilização da vinhaça flotada (descritos por BICHARA, 2014), apenas citados quando necessário.

Na Tabela 5.17 são apresentados os 8 testes cujo resultados serão apresentados no decorrer deste tópico, lembrando que as condições avaliadas nos testes de 1 a 5 também foram realizadas com a vinhaça flotada, e podem ser consultados em Bichara (2014). Todos os testes foram realizados em triplicata.

Tabela 5.17 - Matriz de ensaio do cultivo da microalga em vinhaça com diferentes pré-tratamentos, concentrações e condições de iluminação

Teste	Horas de luz por dia	Composição
1	0	10% de vinhaça microfiltrada
2	24	10% de vinhaça microfiltrada
3	0	90% de vinhaça microfiltrada
4	24	90% de vinhaça microfiltrada
5	12	55% de vinhaça microfiltrada
6	0	Sem vinhaça - WC+Glicerol
7	12	Sem vinhaça - WC
8	24	Sem vinhaça - WC

Nos Gráficos 5.46 a 5.50 são apresentados os dados obtidos no teste 1, os quais permitem verificar uma boa reprodutibilidade no ensaio.

Gráfico 5.46 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.47 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.48 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.49 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.50 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 1 (10% de vinhaça sem iluminação) para as duas vinhaças avaliadas

Com base nos dados da densidade óptica (Gráfico 5.46), o cultivo teve uma fase de adaptação de três dias, após o qual o cultivo entrou em fase de crescimento exponencial até o sexto dia, momento em que a cultura atinge a fase estacionária. Também no sexto dia as variáveis monitoradas DQO (Gráfico 5.47), fósforo inorgânico (Gráfico 5.48) e pH (Gráfico 5.49) também entram na fase estacionária, sem mudanças bruscas, a exceção do fósforo, que parece ter uma nova redução por volta do vigésimo dia. Contudo, analisando a densidade de indivíduos (Gráfico 5.50), é possível verificar que a cultura apresenta uma redução no número de indivíduos, seguido de um período de adaptação e então um leve aumento a partir do dia 20. O aumento no número de indivíduos também foi verificado no teste conduzido com a vinhaça flotada após uma queda no número de indivíduos.

Nos Gráficos 5.51 a 5.55 são apresentados os dados obtidos com a realização do teste 2, no qual a cultura foi iluminada por 24 horas por dia com meio de vinhaça a 10%.

Gráfico 5.51 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.52 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.53 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.54 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.55 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 2 (10% de vinhaça com iluminação contínua) para as duas vinhaças avaliadas

Assim como no teste da cultura no escuro, analisando os dados de densidade óptica (Gráfico 5.51), é possível verificar uma fase lag de 3 dias, mas com uma fase exponencial mais curta, terminando no quinto dia. O pH (Gráfico 5.54) entra na fase estacionária logo a partir do sexto dia ficando por volta de 8,0. A DQO (Gráfico 5.52) por sua vez, tem uma queda acentuada até o décimo terceiro dia, entrando depois em fase estacionária. O fósforo (Gráfico 5.53) apresenta comportamento semelhante ao verificado com os testes no escuro, com uma redução no valor seguido de uma certa estabilidade, e uma nova queda próxima ao dia 20. Uma discrepância entre as triplicatas na última determinação de fósforo não pode ser melhor discutida em virtude da distância da determinação realizada anteriormente.

Diferente dos resultados obtidos com a contagem da amostra cultivada em vinhaça flotada (BICHARA, 2014) nas mesmas condições de ensaio (iluminação constante e concentração de vinhaça de 10%), a contagem de indivíduos apresentou um pico, seguido de uma redução no número de indivíduos e depois um leve aumento, seguido da fase estacionária (Gráfico 5.55).

A contagem não foi finalizada em virtude da mesma estar muito distante dos valores esperados e encontrados nos testes com meio padrão.

Nos Gráficos 5.56 a 5.60 são apresentados os resultados do teste 3, realizado com meio de 90% de vinhaça e sem iluminação.

Gráfico 5.56 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.57 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.58 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.59 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação)

Gráfico 5.60 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 3 (90% de vinhaça sem iluminação) para as duas vinhaças avaliadas

Analisando os resultados, é possível verificar a diferença no comportamento dos mesmos, se comparado com o cultivo em 10%. Em termos de densidade óptica (Gráfico 5.56), não foi detectado a fase estacionária da cultura, a qual ainda apresenta um aumento dos valores obtidos no dia 0. Contudo após os 39 dias de ensaio, o aumento obtido de 0,4 é inferior aos 1,5 obtidos com a concentração mais baixa. Em termos de DQO (Gráfico 5.57) e fósforo inorgânico (Gráfico 5.58), foi verificado um aumento com o decorrer do tempo de 10000 mg.L⁻¹ de DQO e 6 mg.L⁻¹ de fósforo, os quais já apresentavam valores iniciais aproximadamente 10 vezes maiores que os obtidos nos testes 1 e 2, em função da concentração de vinhaça utilizada. O pH (Gráfico 5.59) por sua vez, se manteve constante, o que pode representar ausência de atividade respiratória no cultivo, a qual tende a resultar na alteração do pH.

Também diferente do que havia sido verificado no cultivo com 10% de vinhaça, as microalgas não apresentaram uma redução no número de indivíduos, e sim um aumento ao longo dos dias (Gráfico 5.60). Tal comportamento não pode ser explicado pelos parâmetros monitorados, uma vez que era esperado a redução na DQO pois o crescimento das microalgas foi sem a presença de luz, de modo que foi necessário a utilização de uma fonte de carbono. O teste realizado com a vinhaça flotada não apresentou o mesmo comportamento que o realizado com a vinhaça microfiltrada.

Nos Gráficos 5.61 a 5.65 são apresentados os dados obtidos com o teste 4, realizado com iluminação contínua e meio com uma concentração de 90% de vinhaça.

Gráfico 5.61 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.62 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.63 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.64 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua)

Gráfico 5.65 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 4 (90% de vinhaça com iluminação contínua) para as duas vinhaças avaliadas

Assim como no teste 3 realizado no escuro, o gráfico da densidade óptica (Gráfico 5.61) não apresentou uma fase estacionária, mas teve um aumento levemente superior, chegando a 0,5 na escala logarítmica. A DQO (Gráfico 5.62) e o fósforo (Gráfico 5.63) também apresentaram um aumento com o decorrer dos dias, e o pH (Gráfico 5.64) se manteve constante. Com relação ao número de indivíduos (Gráfico 5.65), o mesmo não apresentou uma redução, se mantendo aproximadamente constante com o decorrer do tempo, comportamento não verificado quando foi utilizado a vinhaça flotada. É importante ressaltar que as diferenças oriundas ao processo de tratamento ficam mais evidentes com a utilização de uma maior concentração de vinhaça no meio.

Nos Gráficos 5.66 a 5.70 são apresentados os resultados do teste 5, último teste em que foi utilizado vinhaça, numa concentração intermediária, e fotoperíodo de 12 horas.

Gráfico 5.66 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.67 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.68 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.69 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.70 - Curvas normalizadas da densidade de indivíduos no teste 5 (55% de vinhaça com fotoperíodo de 12 horas) para as duas vinhaças avaliadas

Os dados obtidos com o cultivo em meio com 55% de vinhaça, apresentaram o mesmo comportamento verificado nos testes 3 e 4, indicando também que esta concentração de vinhaça deve ser elevada. A densidade óptica (Gráfico 5.66) obtida tem uma tendência crescente, com valores próximos ao teste 4, no qual a iluminação era contínua. Os valores de DQO (Gráfico 5.67) e fósforo (Gráfico 5.68) também aumentaram com o tempo, chegando a

um valor final menor em virtude da menor concentração de vinhaça presente. O pH (Gráfico 5.69) também se manteve constante e para o cultivo utilizando vinhaça microfiltrada não foi verificada uma redução no número de indivíduos (Gráfico 5.70), mas um aumento muito baixo para viabilizar o cultivo nestas condições. Em virtude da ausência de uma relação entre o número de indivíduos, e os demais parâmetros, a contagem não foi realizada para os 39 dias de ensaio.

Nos Gráficos 5.71 a 5.75 são apresentados os dados obtidos no teste 6, com a utilização do meio WC-modificado com a adição de glicerol como fonte de carbono para o crescimento no escuro.

Gráfico 5.71 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)

Gráfico 5.72 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)

Gráfico 5.73 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)

Gráfico 5.74 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)

Gráfico 5.75 - Curva normalizada da densidade de indivíduos no teste 6 (meio WC modificado com glicerol, sem iluminação)

Analisando os dados de densidade óptica (Gráfico 5.71), é possível verificar uma fase lag de aproximadamente 1 dia, seguido de uma fase exponencial de apenas 2 dias, seguido por um longo período estacionário. De modo geral, as triplicatas ensaiadas foram satisfatórias, com exceção para a última determinação de fósforo (Gráfico 5.73). Tanto a DQO (Gráfico 5.72), como a concentração de fósforo inorgânico (Gráfico 5.73), apresentaram uma redução nos valores até entrarem numa fase estacionária, no sexto dia para a DQO e no terceiro dia para o fósforo. O valor do pH (Gráfico 5.74) se manteve constante devido a adição do tampão como esperado. Contudo analisando a densidade de indivíduos (Gráfico 5.75), não foi verificado um aumento da mesma, indicando que as variações nos parâmetros monitorados deve estar relacionada com a atividade de bactérias, presentes nos reatores ensaiados.

Nos Gráficos 5.76 a 5.80 são apresentados os resultados do teste realizado com o meio WC-modificado com fotoperíodo de 12 horas.

Gráfico 5.76 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.77 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.78 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.79 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)

Gráfico 5.80 - Curva normalizada da densidade de indivíduos no teste 7 (meio WC modificado, fotoperíodo de 12 horas)

Analisando os dados obtidos no teste 7, é possível verificar que uma das triplicatas ensaiadas apresentou uma pequena diferença em termos de densidade óptica (Gráfico 5.76), se comparada com as demais, mas analisando os demais parâmetros monitorados, tal diferença não se mostra significativa. Enquanto a concentração de fósforo inorgânico dissolvido (Gráfico 5.78) diminui com o tempo, o que pode ser explicado pelo uso deste nutriente pelas microalgas e bactérias presentes, a de DQO dissolvida (Gráfico 5.77) aumentou, indicando que houve a conversão de material em suspensão, e liberação do mesmo de forma dissolvida. Assim como no teste 6, o pH (Gráfico 5.79) se manteve constante em virtude da utilização do tampão TRIS no preparo do meio. Com relação ao número de indivíduos (Gráfico 5.80), é possível verificar um aumento de 4 vezes em escala logarítmica, entrando em fase estacionária por volta do sexto dia.

Nos Gráficos 5.81 a 5.85 são apresentados os resultados do teste 8, no qual a cultura foi avaliada em meio WC-modificado, com iluminação contínua.

Gráfico 5.81 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua)

Gráfico 5.82 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua)

Gráfico 5.83 - Variação da concentração de fósforo inorgânico dissolvido ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua)

Gráfico 5.84 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas do teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua)

Gráfico 5.85 - Curva normalizada da densidade de indivíduos no teste 8 (meio WC modificado, iluminação contínua)

Analisando os dados obtidos para o teste 8, foi possível verificar um comportamento semelhante ao verificado no teste 7, com uma fase exponencial seguida de uma fase estacionária para a densidade óptica (Gráfico 5.81), um aumento na DQO dissolvida (Gráfico 5.82) e uma redução na concentração de fósforo (Gráfico 5.83), e um pH constante (Gráfico 5.84), devido a adição do tampão TRIS. Com relação a densidade de indivíduos (Gráfico

5.85), a mesma não apresentou uma redução, e com um aumento de 4 vezes na escala logarítmica, apresentou um aumento levemente superior ao encontrado para o cultivo realizado com fotoperíodo de 12 horas.

Aplicando o modelo de Gompertz aos dados de densidade de indivíduos dos testes 7 e 8, são obtidas taxas de crescimento de 0,152 e 0,124 dia⁻¹ e tempo de geração de 4,55 e 5,58 dias para os testes 7 e 8 respectivamente, valores menores que os obtidos nos monitoramentos realizados inicialmente tanto nesta pesquisa quanto por Bichara (2014).

De modo geral, os testes realizados não permitiram a definição de uma condição ideal para o cultivo da microalga, devido a elevada quantidade de fatores que podem interferir no processo e que não foram avaliados individualmente.

Tanto a redução na taxa de crescimento das microalgas em meio padrão, quanto a dificuldade de crescimento das microalgas na vinhaça podem estar relacionadas com alguns dos fatores apontados por Rawat et al. (2013). Segundo os autores, a utilização de culturas mantidas em banco de algas apresentam desvantagens como a perda da capacidade de competição com outras espécies e/ou microrganismos; a necessidade de um tempo elevado de adaptação para condições distintas às mantidas no banco de algas; e perda da capacidade adaptativa devido ao longo período de cultivo em laboratório.

A perda da capacidade de competição com outros microrganismos, somado com a presença de uma fonte de carbono (proveniente da vinhaça ou do glicerol) favorecem ainda mais a contaminação verificada na pesquisa, e é apresentada como uma desvantagem para este tipo de cultivo por Chen et al. 2011.

O pH também pode ter sido um fator decisivo para o baixo sucesso dos ensaios de cultivo, pois segundo Marinho (2009) a faixa ideal de pH para o desenvolvimento da microalga se encontra entre 5,5 e 8,0, sendo o limite superior encontrado nos cultivos realizados com tampão. Contudo Pequeno et al. (2012) realizou um estudo com a microalga *Chlorella vulgaris*, com pH em torno de 10,2, obtendo resultados de crescimento satisfatórios. Ao mesmo tempo em que um pH mais ácido pode resultar em uma maior produtividade, uma avaliação econômica deve ser realizada com o objetivo de verificar formas alternativas de controle de pH que não deixem o sistema produtivo inviável. Tal controle pode ser realizado pela adição de ácidos, solução tampão, ou até mesmo pela aeração do sistema com CO₂, o qual pode ser proveniente do próprio processo produtivo do etanol, e atualmente é lançado diretamente na atmosfera.

5.3.3 Prospecção do crescimento da microalga com variação na forma de aeração/agitação e na concentração do inóculo

Para avaliar o desempenho de um sistema aerado comparado com um sistema somente com agitação e troca de ar por difusão, foram realizados o cultivo de microalgas em 5 reatores, em diferentes condições. Os resultados de crescimento obtidos em função do número de indivíduos pode ser verificado no Gráfico 5.86. É importante ressaltar que por se tratar de um teste expedito, não foi determinado o número de indivíduos nos pontos intermediários do ensaio.

Gráfico 5.86 - Curva normalizada da densidade de indivíduos para o teste expedito que visou avaliar o crescimento em meio a base de vinhaça, com e sem aeração

Analisando os dados apresentados, é possível verificar o melhor crescimento das culturas aeradas sobre as culturas agitadas, quando adicionado vinhaça a uma cultura já estabelecida. Outro fato constatado é que houve uma redução no crescimento quando a vinhaça foi adicionada à cultura, mais acentuada na concentração mais elevada, o que pode indicar que a vinhaça, dependendo da concentração em que é utilizada, pode apresentar toxicidade ao cultivo desse tipo de microalga.

O crescimento menos expressivo da cultura em meio padrão, se comparado aos valores obtidos nos ensaios anteriores, pode estar diretamente relacionado com o número elevado de indivíduos presentes, já em fase estacionária, ou seja, com baixa capacidade de reprodução, apresentando um crescimento mais lento no primeiro repique realizado. Todos os ensaios anteriores foram realizados com a cultura na metade da fase exponencial, com um número menor de indivíduos, mas com velocidade de crescimento maior.

5.3.4 Ensaio de cultivo em diferentes porcentagens de vinhaça microfiltrada com inóculo com concentração elevada

Diferente do ensaio realizado com diferentes vinhaças, no qual a concentração de indivíduos foi de 10^5 indivíduos por litro, neste ensaio, a concentração foi de 10^6 indivíduos por litro após o repique. Deve ser ressaltado que a utilização de um inóculo elevado tende a diminuir a taxa de crescimento, mas aumenta o rendimento final (OLIVEIRA, 1988).

Na Tabela 5.18 são apresentadas as 6 condições avaliadas, cujos resultados serão apresentados no decorrer deste tópico; sendo todos os testes realizados em triplicata. Na Tabela 5.19 por sua vez são apresentados os valores relativos dos nutrientes presentes nas condições avaliadas, tendo como referência os valores determinados para a solução de WC-modificado preparado em água deionizada. Em alguns casos, não é possível quantificar tal valor visto que a amostra de referência apresentou uma concentração abaixo do limite de detecção.

Tabela 5.18 - Matriz de ensaio do cultivo da microalga em vinhaça em diferentes concentrações e em meio padrão modificado preparado com água deionizada e com água de poço profundo

Condição	Composição
1	WC-modificado em água deionizada
2	WC-modificado em água de poço profundo
3	2,5 % de vinhaça em água de poço profundo
4	5,0 % de vinhaça em água de poço profundo
5	7,5 % de vinhaça em água de poço profundo
6	10,0 % de vinhaça em água de poço profundo

Tabela 5.19 - Valor relativo dos nutrientes presentes nas diferentes condições avaliadas no ensaio realizado com vinhaça microfiltrada e inóculo em concentração elevada, calculados com referência aos valores determinados para o meio WC modificado preparado com água de poço profundo (<LD - abaixo do limite de detecção, > 1,00 – valor relativo maior que um, mas não determinado)

Nutriente	WC modificado - água deionizada	WC modificado - água de poço	Vinhaça 2,5%	Vinhaça 5,0%	Vinhaça 7,5%	Vinhaça 10,0%
Alumínio	1,00	1,16	1,33	0,80	1,21	1,51
Bário	1,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cadmio	1,00	0,94	0,94	0,84	0,86	0,94
Cálcio	1,00	0,81	1,07	1,35	1,86	2,66
Chumbo	1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00
Cobalto	1,00	0,62	0,76	1,02	1,44	1,40
Cobre	1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00
Cromo	1,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Estrôncio	1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00	> 1,00
Ferro	1,00	0,73	1,22	2,32	3,57	4,59
Magnésio	1,00	2,04	5,47	9,37	18,03	26,47
Manganês	1,00	1,82	20,36	40,45	60,91	78,18
Molibdênio	1,00	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Níquel	1,00	2,50	1,83	1,26	2,31	2,40
Nitrogênio	1,00	0,30	0,95	6,31	4,95	8,19
Nitrogênio Amoniacal	1,00	1,08	3,24	6,41	11,37	12,63
Potássio	1,00	1,50	26,67	52,50	82,50	154,17
Prata	1,00	<LD	<LD	> 1,00	> 1,00	> 1,00
Sódio	1,00	1,01	0,12	0,17	0,21	0,24
Zinco	1,00	1,06	1,19	1,57	2,02	2,36

Analisando os dados apresentados, é possível verificar que de modo geral os meios preparados a base de vinhaça não apresentaram um déficit nutricional com relação ao meio de referência, sendo a única exceção verificada para o sódio, o qual apresentou concentrações da ordem de 25% da encontrada no meio padrão. Em contra partida, os elementos Magnésio, Manganês e Potássio, apresentaram concentrações muito superiores às verificadas no meio de referência, atingindo no meio com maior concentração de vinhaça, valores 2600, 7800 e 15400% respectivamente, o que pode resultar em inibição para o cultivo da microalga.

Segundo Blankley⁶ (1973 apud Oliveira 1988), O'kelley⁷ (1974 apud Oliveira 1988), Spoehr e Milner (1948) Cobre, Ferro, Magnésio, Manganês, Potássio, Sódio e Zinco são normalmente reportados como possíveis agentes tóxicos para o crescimento algal.

⁶ BLANKLEY, W. F. Toxic and inhibitory materials associated with culturing. In: STEIN, J.R., ed. Handbook of phycological methods. London, Cambridge University Press, 1968. P. 1-13.

⁷O'KELLEY, J.C. Inorganic nutrients: In: STEWART, W. D. P., ed. Algal physiology and biochemistry. Oxford, Blackwell, 1974. P. 610-635.9

Embora o Ferro esteja em concentração elevada, o mesmo não deve apresentar toxicidade à microalga por estar abaixo do limite de 5 mg.L^{-1} considerado tóxico por Palmer⁸ (1977 apud OLIVEIRA 1988). Outro aspecto levantado nos trabalhos revisados por Oliveira (1988) está baseado numa possível interação entre o Cobre e o Potássio, e uma vez que a vinhaça apresenta concentrações elevadas de potássio, o efeito negativo do cobre poderia ser reduzido, quando não eliminado.

Contudo concentrações muito elevadas de potássio podem ser prejudiciais ao desenvolvimento das microalgas. Segundo Spoehr e Milner (1948), o aumento de 4 vezes a concentração de potássio contida no meio sintético contribuiu para o aumento do crescimento da microalga *Chlorella vulgaris*, contudo um aumento de 6 vezes, já apresentou resultados negativos.

Spoehr e Milner (1948), também verificaram que elevadas concentrações de Magnésio e/ou Sódio podem reduzir a velocidade de crescimento das microalgas, de forma que a baixa concentração de sódio na vinhaça pode ser interpretada de forma positiva para o cultivo realizado.

Contudo, diversos trabalhos citados por Oliveira (1988) apontam para a necessidade de estudos mais avançados para a determinação de metais, uma vez que não apenas a concentração do mesmo é importante, mas sim a forma em que o mesmo está presente no meio, podendo por vezes estar complexado, não interferindo na atividade da microalga, ou na forma de íons livres, considerada a forma mais agressiva para as microalgas. Deve ser ressaltado que a forma em que o mesmo se encontra disponível está diretamente ligado com o pH, de modo que o pH em que o cultivo é realizado deve ser levado em conta nas determinações realizadas.

Nos Gráficos 5.87 a 5.91 são apresentados os resultados obtidos para a condição 1, onde o cultivo foi realizado em meio padrão modificado, preparado em água deionizada.

⁸ PALMER, C. M. Algae and water pollution, Cincinnati, USEPA, 1977, 123p.

Gráfico 5.87 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada)

Gráfico 5.88 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada)

Gráfico 5.89 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada)

Gráfico 5.90 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada)

Gráfico 5.91 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 1 (WC-modificado em água deionizada)

Analisando os dados obtidos para a condição 1 (WC-modificado em água deionizada), é possível verificar que as triplicatas no geral não apresentaram os mesmos valores, contudo, o comportamento verificado foi sempre o mesmo. No que se refere às curvas normalizadas obtidas para a clorofila-a e para a densidade média de indivíduos (Gráfico 5.87), é possível verificar que o crescimento do número de indivíduos foi superior ao crescimento medido pela

clorofila-*a*, indicando que houve uma elevada divisão celular, contudo as células não apresentaram crescimento em volume, refletido pelo baixo aumento na concentração de clorofila-*a* com o decorrer dos ensaios.

Comparando ainda com os dados de crescimento medidos pela densidade óptica (Gráfico 5.88), turbidez e SST (Gráfico 5.89), é possível verificar que para todos os parâmetros a triplicata 1 apresentou o maior crescimento, contudo o crescimento indicado por estas determinações foram superiores aos determinados pela densidade média de indivíduos e pela clorofila-*a*, sendo um indício de que tais determinações superestimam o crescimento, e são influenciadas por outros fatores, como a presença de bactérias.

Com relação a DQO (Gráfico 5.90), foi verificado um aumento na mesma, fato que deve estar relacionado com a liberação de materiais pelos microrganismos presentes, seja devido à algum processo metabólico, ou à sua decomposição. Os valores baixos de DQO se comparados aos ensaios anteriores, e a variação no pH (Gráfico 5.91) estão relacionados com a não utilização do tampão TRIS, o qual tem influência direta nestas duas variáveis.

Na Tabela 5.20 são apresentados os dados da concentração de nutrientes das condições 1 e 2, determinados no início e no fim do ensaio, para as amostras brutas e filtradas, de forma a permitir a verificação do que havia inicialmente dissolvido e o que foi incorporado pelos microrganismos com o decorrer do ensaio.

Tabela 5.20 - Concentração de nutrientes nos meios avaliados nas condições 1 e 2, determinados no início e no fim do ensaio, das amostras Bruta (B) e Filtrada (F), (<LD – concentração abaixo do limite de detecção do equipamento, e ND – concentração não determinada)

Amostra	WC modificado - água deionizada				WC modificado - água de poço			
	Início (B)	Fim (B)	Início (F)	Fim (B)	Início (B)	Fim (B)	Início (F)	Fim (F)
Alumínio (mg.L ⁻¹)	0,30	0,29	0,89	0,29	0,17	0,32	1,03	1,1
Bário (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0,048	0,089	0,069	0,089	0,089	0,081	0,065	0,064
Cálcio (mg.L ⁻¹)	18	19	161	19	22	23	130	143
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,25	0,31	<LD	0,31	0,26	0,38	0,12	0,08
Cobalto (mg.L ⁻¹)	0,006	0,006	0,045	0,006	0,019	<LD	0,028	0,036
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,035	0,040	<LD	0,040	0,038	0,054	0,024	0,014
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,057	0,052	<LD	0,052	0,042	0,035	<LD	<LD
Estrôncio (mg.L ⁻¹)	0,013	0,015	<LD	0,015	0,035	0,043	0,08	0,157
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,700	0,590	0,600	0,590	0,732	0,862	0,435	0,259
Fósforo (mg.L ⁻¹)	1,91	2,29	ND	2,29	2,3	2,46	ND	ND
Fósforo Inorgânico (mg.L ⁻¹)	1,60	<LD	ND	<LD	1,46	1,72	ND	ND
Magnésio (mg.L ⁻¹)	2,260	2,100	3,937	2,100	2,85	2,74	8,04	7,29
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,045	0,035	0,011	0,035	0,046	0,045	0,02	0,044
Molibdênio (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,109	0,104	0,042	0,104	0,132	0,127	0,105	0,088
Nitrogênio (mg.L ⁻¹)	13	37	3,15	37	19	31	0,94	0,38
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	<LD	1	0,71	1	1	<LD	0,77	0,19
Potássio (mg.L ⁻¹)	6,0	6,8	4,8	6,8	9,9	11,2	7,2	7,2
Prata (mg.L ⁻¹)	0,007	0,008	<LD	0,008	0,008	0,006	<LD	<LD
Sódio (mg.L ⁻¹)	27,6	31,3	22,7	31,3	28,8	32,4	23	23
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,1470	0,2220	0,1482	0,2220	0,179	0,245	0,1572	0,1444

Analisando os dados de nutrientes monitorados no início e no final do ensaio realizado com meio WC-modificado, preparado em água deionizada, é possível verificar algumas inconsistências nos dados, isto porque algumas amostras filtradas apresentaram concentrações maiores, o que dificulta a discussão dos dados. Tal inconsistência dos valores, pode estar relacionada com a membrana utilizada para a realização da filtração da amostra bruta, bem como algum problema analítico. É importante ressaltar que as análises foram realizadas em duas fases, sendo num primeiro momento determinada a concentração de nutrientes nas amostras brutas, e posteriormente a concentração de nutrientes nas amostras filtradas.

Por se tratar de um sistema fechado, com exceção do nitrogênio e fósforo, que podem ser metabolizados, alterando sua forma química, era esperado que a concentração da amostra bruta no início e no fim do ensaio fosse a mesma. Tal variação apresentada pode estar relacionada com o desvio do método analítico. Com relação as amostras filtradas, é possível verificar uma redução de 50% na concentração de cobalto, ferro, nitrogênio amoniacal e potássio, indicando que tais nutrientes foram os mais consumidos pelos microrganismos. Nos Gráficos 5.92 a 5.96 são apresentados os resultados obtidos na condição 2, a qual se difere da condição 1 exclusivamente pela água utilizada para o preparo do meio.

Gráfico 5.92 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)

Gráfico 5.93 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)

Gráfico 5.94 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)

Gráfico 5.95 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)

Gráfico 5.96 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo)

Diferente dos ensaios realizados em água deionizada, as triplicatas da condição 2 (WC-modificado em água de poço profundo) já apresentaram uma maior semelhança, indicando que os procedimentos adotados durante a preparação do ensaio foi satisfatório. Analisando as curvas de crescimento normalizadas, obtidas pelas determinações de clorofila-*a* e pela densidade média de indivíduos (Gráfico 5.92), é possível verificar novamente que houve um aumento maior no número de indivíduos, quando comparado ao aumento na concentração do pigmento.

Os crescimentos determinados por densidade óptica (Gráfico 5.93), turbidez e SST (Gráfico 5.94) novamente apresentaram valores superiores ao crescimento de indivíduos. Quanto à DQO (Gráfico 5.95) e ao pH (Gráfico 5.96), estes apresentaram comportamento semelhante ao verificado na condição 1, com aumento da DQO e uma oscilação do pH no início do ensaio.

Com relação ao crescimento celular em função da água utilizada, o mesmo será discutido mais adiante, quando serão apresentados os parâmetros de crescimento obtidos pelo modelo de Gompertz.

No que tange ao consumo de nutrientes pelos microrganismos, os dados apresentados na Tabela 5.20 para a condição 2, também apresentaram as mesmas inconsistências, tendo concentrações de nutrientes superiores nas amostras filtradas quando comparadas com as amostras brutas, bem como a variação da concentração de metais nas amostras brutas de início e fim. Quanto à redução na concentração de nutrientes dissolvidos, foi verificada uma redução superior a 50% na concentração de ferro, e de nitrogênio, total e amoniacal, as quais haviam sido identificadas na condição anteriormente apresentada.

Nos Gráficos 5.97 a 5.101 são apresentados os dados obtidos na condição 3, com a menor concentração de vinhaça ensaiada, para um fotoperíodo de 12 horas, com aeração e temperatura constantes.

Gráfico 5.97 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.98 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.99 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.100 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.101 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 3 (2,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Analisando os dados de crescimento obtidos na condição 3 (2,5 % de vinhaça em água de poço profundo), é possível verificar que diferente dos resultados obtidos em meio padrão, houve um aumento superior na concentração do pigmento fotossintético, se comparado ao aumento pouco expressivo no número de indivíduos, para as triplicatas ensaiadas (Gráfico 5.97).

Novamente, o aumento no crescimento obtido pela densidade óptica (Gráfico 5.98), turbidez e concentração de SST (Gráfico 5.99), foi superior ao verificado. Em relação à DQO (Gráfico 5.100) e ao pH (Gráfico 5.101), foi verificado uma variação brusca no parâmetro, para menos para a DQO e para mais para o pH, já na segunda determinação, seguido de uma fase estacionária, até o fim do ensaio.

Na Tabela 5.21 são apresentados os dados da concentração de nutrientes das condições 3 e 4, determinados no início e no fim do ensaio, para as amostras brutas e filtradas, de forma a permitir a verificação do que havia inicialmente dissolvido, e o que foi incorporado pelos microrganismos com o decorrer do ensaio.

Tabela 5.21 - Concentração de nutrientes nos meios avaliados nas condições 3 e 4, determinados no início e no fim do ensaio, das amostras Bruta (B) e Filtrada (F), (<LD – concentração abaixo do limite de detecção do equipamento, e ND – concentração não determinada)

Amostra	Meio à base de vinhaça 2,5%				Meio à base de vinhaça 5,0%			
	Início (B)	Fim (B)	Início (F)	Fim (F)	Início (B)	Fim (B)	Início (F)	Fim (F)
Alumínio (mg.L ⁻¹)	0,39	0,28	1,18	1,16	0,48	0,45	0,71	0,75
Bário (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cadmio (mg.L ⁻¹)	0,1	0,089	0,065	0,07	0,086	0,071	0,058	0,056
Cálcio (mg.L ⁻¹)	79	65	172	188	219	230	217	252
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,39	0,22	0,02	<LD	0,17	0,17	0,16	0,04
Cobalto (mg.L ⁻¹)	0,019	0,017	0,034	0,005	0,012	0,018	0,046	0,061
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,065	0,048	0,022	0,011	0,048	0,056	0,037	0,02
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,08	0,072	<LD	<LD	0,042	0,06	<LD	<LD
Estrôncio (mg.L ⁻¹)	0,159	0,174	0,564	0,622	0,331	0,392	1,309	1,369
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,924	1,02	0,731	0,968	1,503	1,74	1,392	1,646
Fósforo (mg.L ⁻¹)	1,86	2,38	ND	ND	2,93	3,12	ND	ND
Fósforo Inorgânico (mg.L ⁻¹)	<LD	0,5	ND	ND	0,9	1,3	ND	ND
Magnésio (mg.L ⁻¹)	10,52	9,15	21,53	21,78	19,57	27,45	36,88	59,2
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,236	0,256	0,224	0,215	0,409	0,474	0,445	0,413
Molibdênio (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,146	0,138	0,077	0,084	0,121	0,126	0,053	0,084
Nitrogênio (mg.L ⁻¹)	37	37	3	1,36	56	62	19,89	3,11
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	3	1	2,3	0,15	17	7	4,55	0,32
Potássio (mg.L ⁻¹)	167	153	128	136	263	333	252	289
Prata (mg.L ⁻¹)	0,008	0,008	<LD	0,002	0,017	0,024	0,006	0,003
Sódio (mg.L ⁻¹)	4,7	4,3	2,7	5,2	4,5	4,9	3,8	6
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,326	0,414	0,1757	0,2346	0,296	0,352	0,2331	0,1987

Assim como os dados monitorados para as condições 1 e 2, as concentrações determinadas para a condição 3, também apresentam inconsistências que dificultam a obtenção de conclusões sobre o desenvolvimento das microalgas com relação à concentração de metais.

Nesta condição em especial, foi verificado redução na concentração de cobalto, cobre e nitrogênio amoniacal e total, quando comparada as amostras filtradas obtidas no início e no fim do ensaio.

Nos Gráficos 5.102 a 5.106 são apresentados os dados obtidos na condição 4, com meio à base de vinhaça 5%.

Gráfico 5.102 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.103 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.104 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.105 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.106 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 4 (5,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Os dados de crescimento obtidos a partir das determinações de clorofila-a na condição 4 (5,0 % de vinhaça em água de poço profundo), foram superiores aos obtidos com a concentração mais baixa de vinhaça, contudo, o crescimento no número de indivíduos foi ainda menor que a obtida na condição anterior (Gráfico 5.102). Os crescimentos determinados a partir da densidade óptica (Gráfico 5.103), turbidez e concentração de sólidos (Gráfico 5.104), foram

superiores ao crescimento do número de indivíduos, mas apresentaram certa semelhança com o crescimento obtido na condição 3.

Quanto à DQO (Gráfico 5.105), a mesma apresentou uma redução com o passar dos dias, mas menos acentuada que a verificada no ensaio anterior. Enquanto houve uma redução de aproximadamente 300 mg.L^{-1} na condição 3, na condição 4, foi verificado uma redução superior a 500 mg.L^{-1} , o que pode estar diretamente relacionado com a composição da vinhaça. Em relação ao pH (Gráfico 5.106), o mesmo foi de 5,4 para 8,0 já na segunda determinação, não sendo possível afirmar com precisão o tempo em que o mesmo atingiu este valor, dado o espaçamento entre as determinações.

Com relação aos dados apresentados na Tabela 5.21 para a condição 4 foi verificado uma redução superior a 50% na concentração de chumbo e nitrogênio amoniacal e total dissolvidos, quando comparado às amostras obtidas no início e no fim do ensaio. Novamente a inconsistência dos dados dificulta uma discussão mais precisa sobre os mesmos.

Nos Gráficos 5.107 a 5.112 são apresentados os dados coletados com os ensaios na condição 5, com concentração de vinhaça no meio de 7,5%.

Gráfico 5.107 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.108 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.109 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.110 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.111 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 5 (7,5% de vinhaça em água de poço profundo)

Na condição 5 (7,5 % de vinhaça em água de poço profundo), o crescimento medido em termos de clorofila-*a*, foi semelhante ao encontrado na condição 4, mas o crescimento de indivíduos, foi inferior, apresentando um aumento no número de indivíduos, mesmo que baixo, apenas após 25 dias para 2 das três triplicatas, demonstrando a necessidade de um longo período para que a microalga inicie a reprodução, sendo verificado apenas o aumento na concentração de pigmento (Gráfico 5.107). O crescimento determinado a partir das análises de densidade óptica (Gráfico 5.108) e turbidez (Gráfico 5.109) foram superiores ao número de indivíduos, mas apresentaram um comportamento semelhante ao verificado em curvas de crescimento de microrganismos. Já o crescimento determinado a partir da concentração de SST (Gráfico 5.109), mesmo sendo superior ao crescimento de indivíduos, apresentou uma oscilação elevada durante os dias, fato atribuído à dificuldade da realização desta análise, relacionado com os baixos volumes filtrados, inferior a 10 mL.

Quanto à DQO (Gráfico 5.110), foi verificada uma redução de 1000 mg.L⁻¹, e uma tendência mais linear após 13 dias de ensaio. O pH (Gráfico 5.111) foi de 5,2 para 7,7 na segunda determinação, terminando em 8,7 após 30 dias de ensaio.

Na Tabela 5.22 são apresentados os dados da concentração de nutrientes das condições 5 e 6, determinados no início e no fim do ensaio, para as amostras brutas e filtradas, de forma a permitir a verificação do que havia inicialmente dissolvido, e o que foi incorporado pelos microrganismos com o decorrer do ensaio.

Tabela 5.22 - Concentração de nutrientes nos meios avaliados nas condições 5 e 6, determinados no início e no fim do ensaio, das amostras Bruta (B) e Filtrada (F), (<LD – concentração abaixo do limite de detecção do equipamento, e ND – concentração não determinada)

Amostra	Meio à base de vinhaça 7,5%				Meio à base de vinhaça 10,0%			
	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim	Início	Fim
Análise	(B)	(B)	(F)	(F)	(B)	(B)	(F)	(F)
Alumínio (mg.L ⁻¹)	0,66	0,47	1,08	1	0,75	0,72	1,34	1,18
Bário (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Cádmio (mg.L ⁻¹)	0,083	0,089	0,059	0,067	0,108	0,102	0,065	0,077
Cálcio (mg.L ⁻¹)	310	221	300	401	311	294	429	396
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,2	0,34	0,1	0,1	0,2	0,25	0,1	0,12
Cobalto (mg.L ⁻¹)	0,022	0,031	0,065	0,054	0,029	0,032	0,063	0,059
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,064	0,087	0,041	0,037	0,071	0,079	0,047	0,047
Cromo (mg.L ⁻¹)	0,06	0,066	<LD	<LD	0,042	0,062	<LD	<LD
Estrôncio (mg.L ⁻¹)	0,501	0,615	2,128	2,246	0,701	0,8	2,901	3,088
Ferro (mg.L ⁻¹)	2,143	2,601	2,143	2,415	3	3,302	2,755	2,975
Fósforo (mg.L ⁻¹)	3,89	4,67	ND	ND	4,62	5,6	ND	ND
Fósforo Inorgânico (mg.L ⁻¹)	1	1,4	ND	ND	1,3	0,8	ND	ND
Magnésio (mg.L ⁻¹)	30,7	30,3	71	78,1	32	33,2	104,2	82,6
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,599	0,719	0,67	0,626	0,815	0,899	0,86	0,84
Molibdênio (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,124	0,15	0,097	0,096	0,161	0,172	0,101	0,096
Nitrogênio (mg.L ⁻¹)	68	87	15,6	6,04	87	93	25,8	10,19
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	17	7	8,07	1,4	17	13	8,97	4,27
Potássio (mg.L ⁻¹)	401	482	396	414	560	650	740	890
Prata (mg.L ⁻¹)	0,01	0,013	0,003	0,005	0,013	0,014	0,006	0,004
Sódio (mg.L ⁻¹)	6	6,3	4,7	7,3	6,9	7,3	5,5	7,6
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,442	0,478	0,2993	0,2299	0,434	0,554	0,3493	0,4099

Sobre a concentração de nutrientes monitorada na condição 5, foi possível verificar uma redução superior a 50% apenas para o nitrogênio. Quanto aos demais nutrientes, tal redução não foi verificada, o que pode estar relacionado com a presença do mesmo em excesso, o que dificulta a quantificação da redução oriunda da atividade biológica, ou devido a problemas analíticos, os quais se mostraram presentes pelo fato da concentração de metais ser, em alguns casos, superior nas amostras filtradas, quando comparadas com as amostras brutas, ou ainda pela própria variação verificada nas amostras brutas.

Nos Gráficos 5.112 a 5.116 são apresentados os dados obtidos na condição 6, a última condição avaliada, na qual a concentração de vinhaça foi de 10%.

Gráfico 5.112 - Curvas normalizadas da clorofila-a e da densidade média de indivíduos, para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.113 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.114 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela turbidez e pela concentração de SST para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.115 - Variação da DQO dissolvida ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Gráfico 5.116 - Variação do pH ao longo dos dias de ensaio, para as triplicatas da condição 6 (10,0% de vinhaça em água de poço profundo)

Nesta última condição avaliada (10,0 % de vinhaça em água de poço profundo), não foi verificado crescimento celular através das determinações de clorofila-*a* e da densidade média de indivíduos. Enquanto o número de indivíduos se manteve aproximadamente constante, houve uma redução significativa na concentração de clorofila-*a* com o decorrer dos ensaios, fato mais acentuado em uma das triplicatas (Gráfico 5.112).

Contudo, um crescimento em termos de densidade óptica (Gráfico 5.113) e turbidez (Gráfico 5.114) foi verificado. Tal crescimento também foi obtido nos ensaios realizados e apresentados no item 5.3.2 (Ensaio de cultivo em diferentes meios de cultivo (tratamento da vinhaça, porcentagem e fotoperíodo)), o que indica que tais variáveis, para os ensaios com vinhaça devem ser utilizadas com extrema cautela, pois não refletem o crescimento de microalgas.

Enquanto a DQO (Gráfico 5.115) apresentou uma redução de aproximadamente 1500 mg.L⁻¹, o pH (Gráfico 5.116) necessitou de mais tempo para atingir o valor entorno de 8,0, o que está relacionado com a ausência no crescimento das microalgas.

Sobre a redução na concentração de nutrientes apresentadas na Tabela 5.22 foi verificado uma redução significativa apenas para a concentração de nitrogênio. Sabendo que nesta condição o crescimento de microalgas foi próximo a zero, é possível atribuir tal redução às bactérias presentes no meio, as quais utilizaram o nitrogênio disponível em seu metabolismo. Assim como em todas as condições, discussões mais aprofundadas sobre a remoção de nutrientes são prejudicadas, seja por problemas analíticos, ou pela própria variação do método que dificulta a detecção de pequenas variações com confiança que permita a discussão dos mesmos.

Esta redução de nitrogênio relacionada com as bactérias se torna preocupante uma vez que Mitra et al. (2012) avaliando o crescimento da microalga *Chlorella vulgaris* em vinhaça obtida a partir da produção do etanol de milho, verificou que o nitrogênio pode se tornar o

limitante no crescimento da microalga, sendo em alguns casos realizada a suplementação do cultivo com KNO_3 .

Embora somente verificada para a condição 2, Tam et al. (2001) obtiveram remoções de Níquel superiores a 30% em uma cultura de *Chlorella vulgaris*, indicando o potencial da microalga para a remoção de metais pesados, presentes no meio em que a mesma está inserida. Tal remoção foi ainda maior (70%), quando uma espécie endógena de *Chlorella* foi utilizada nos testes.

Na Figura 5.8 são apresentadas uma microfotografia de cada uma das 6 condições avaliadas, onde é possível verificar a diferença entre o número de indivíduos, bem como no tamanho deles.

Figura 5.8 - Microfotografias de cada uma das 6 condições avaliadas no último dia de ensaio, para uma das triplicatas

Para as condições 1 e 2 é possível verificar um equilíbrio entre a quantidade de células pequenas e células grandes, indicando que ao mesmo tempo em que ocorre a formação de novos indivíduos, ocorre o amadurecimento de outros. Da condição 3 à condição 5, é possível verificar uma redução no número de indivíduos, em especial nos de tamanho menor, indicando a redução na taxa de reprodução da microalga. Ainda na condição 5, é possível verificar a presença maciça de bactérias, a qual fica ainda mais acentuada na condição 6, onde o número de microalgas é bem reduzido, e não são verificados indivíduos de grande porte. Esta diferença no tamanho das células de *Chlorella vulgaris* e consequentemente de uma baixa eficiência da contagem para a utilização como parâmetro de crescimento já havia sido levantada por Spoehr e Milner (1948).

Uma outra forma de avaliar o crescimento do cultivo face as diferentes condições avaliadas é através do modelo de Gompertz. Na Tabela 5.23 são apresentados os dados obtidos com auxílio de tal modelo, sendo apresentados os valores apenas para os cultivos em que o modelo apresentou um ajuste satisfatório, ou seja, com R^2 superior a 0,9.

Tabela 5.23 - Taxa de crescimento e tempo de geração obtidos com auxílio do modelo de Gompertz, para as triplicatas das 6 condições avaliadas. Quando R^2 é inferior a 0,9 não foi verificado o ajuste da curva ao modelo, e portanto não são apresentados os parâmetros.

Condição	Densidade média de indivíduos			Clorofila-a		
	R^2 - modelo de Gompertz	Taxa de crescimento (dia^{-1})	Tempo de geração (dia)	R^2 - modelo de Gompertz	Taxa de crescimento (dia^{-1})	Tempo de geração (dia)
1	0,999	0,402	1,722	0,948	0,537	1,290
	0,927	0,213	3,258	< 0,9		
	0,930	0,292	2,376	< 0,9		
2	0,987	0,259	2,677	< 0,9		
	0,988	0,313	2,213	< 0,9		
	0,977	0,245	2,829	< 0,9		
3	< 0,9			< 0,9		
	< 0,9			< 0,9		
	0,921	0,097	7,156	0,912	0,161	4,304
4	< 0,9			0,960	0,189	3,665
	< 0,9			0,968	0,194	3,576
	< 0,9			0,926	0,144	4,797
5	< 0,9			0,995	0,112	6,174
	< 0,9			0,992	0,126	5,515
	< 0,9			< 0,9		
6	< 0,9			< 0,9		
	< 0,9			< 0,9		
	< 0,9			< 0,9		

Como pode ser observado, apenas uma pequena parcela permitiu a aplicação do modelo de Gompertz, sendo em alguns casos verificado o ajuste para uma parcela das triplicatas apenas. Outro fato verificado é que nem sempre o ajuste do modelo para uma das variáveis resultou no ajuste do modelo para a outra. Os ajustes do modelo para a densidade média de indivíduos foi possível para as condições 1 e 2, e para uma das triplicatas da condição 3. Em termos de valores médios, é possível afirmar que o cultivo realizado em meio padrão preparado em água deionizada apresentou valores maiores de crescimento, se comparado com o valor médio obtido para o meio preparado em água de poço profundo.

Já o ajuste do modelo para os parâmetros de clorofila-a só foi possível para a condição 4 e para algumas triplicatas das condições 1, 3 e 5. Com base nesses dados obtidos, fica evidente

a superioridade do meio padrão, frente aos meios à base de vinhaça, o qual apresentou melhor crescimento, entre os ensaios que permitiram ajustes, para a condição 4.

O melhor crescimento da microalga em meio sintético, também pode estar pautado na dificuldade da microalga em assimilar os nutrientes presentes na vinhaça, devido à alta complexidade dos mesmos, motivo pelo qual Bonini (2012) optou pela realização de uma etapa de hidrólise ácida na vinhaça antes mesmo do preparo do meio, aumentando assim a concentração de glicose disponível para o desenvolvimento da microalga. É importante ressaltar que a realização desta etapa em escala real, dificulta a viabilidade do processo, devido à elevada quantidade de ácido clorídrico utilizada, 1:20 (ácido concentrado/vinhaça).

Oliveira (1988) por sua vez avaliou o cultivo de *Chlorella vulgaris* em vinhaça previamente liofilizada, contudo trabalhando com concentrações muito baixas de vinhaça (0,1 e 0,5%) se comparadas com o presente trabalho, e realizando a diluição da mesma em meio padrão sintético, o que evitou a falta de nutrientes para a microalga, o que poderia ocorrer para alguns elementos que já possuem concentração próxima à concentração fornecida pelo meio (Tabela 5.19). Uma vez que a vinhaça foi adicionada em meio padrão, a realização do estudo permitiu avaliar a toxicidade da mesma, fato comprovado pelo baixo crescimento verificado para a cultura realizada com 0,5% de vinhaça, quando comparada com a concentração menor.

Embora o crescimento obtido na presente pesquisa com vinhaça esteja distante do verificado por Oliveira (1988), foi possível verificar com base nos dados coletados, que ocorre o desenvolvimento da microalga, em concentrações maiores, sem o controle do pH, fato que pode estar relacionado com o pré-tratamento por microfiltração, o qual reduziu a concentração de alguns compostos presentes na vinhaça, e a não utilização do meio sintético, que poderia aumentar a concentração dos elementos já disponíveis na vinhaça. Deve ser destacado aqui, que a própria variação da vinhaça, bem como a evolução do processo produtivo, podem colaborar para a diferença nos dados obtidos no presente trabalho, com os obtidos por Oliveira (1988) no que se refere a concentração de vinhaça no meio.

Uma vez que se sabe da enorme variabilidade da vinhaça ao longo da safra em termos de sua composição, e do não conhecimento do real fator inibitório para o crescimento das microalgas, optou-se por definir a concentração de vinhaça como 5,0% para o prosseguimento da pesquisa, e não 7,5% pela possibilidade do mesmo estar próximo ao limite máximo para o crescimento satisfatório da microalga, indicado pelo aumento da clorofila-*a*.

5.4 ENSAIOS DE CULTIVO EM FOTOBIORREATOR DE ESCOAMENTO CONTÍNUO

5.4.1 Ensaio de cultivo com meio padrão e meio padrão enriquecido

Como mencionado nos materiais e métodos, esta etapa do trabalho foi realizada em parceria com Silva (2015).

É importante ressaltar que a contagem de dias apresentadas nos gráficos indica o momento em que foi iniciada a coleta de efluente na saída da última unidade do reator, e não o dia em que foi realizada a inoculação dos reatores.

5.4.1.1 Avaliação do comportamento dos FBRC alimentados com meios distintos, para TDH de 7 dias

Na Figura 5.9 são apresentadas as fotografias dos FBRC logo após a conclusão do enchimento de todas as unidades, 7 dias após a adição do inóculo na primeira unidade de cada FBRC.

Figura 5.9 - Fotografias dos FBRC no início da operação. À esquerda, o FBRC alimentado com meio WC-modificado sem glicerol, com a alimentação sendo realizada pela caixa da direita. À direita, o FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol, com a alimentação sendo realizada pela unidade da esquerda

Nos Gráficos 5.117 e 5.118 são apresentadas as curvas normalizadas das densidades ópticas medidas em 685 e 750 nm, da clorofila-*a* e da feofitina, monitoradas ao longo dos 55 dias de ensaio após o preenchimento de todas as unidades do FBRC.

Gráfico 5.117 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado e TDH de 7 dias

Gráfico 5.118 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado + glicerol e TDH de 7 dias

Como pode ser observado nos dados coletados (Gráficos 5.117 e 5.118), o reator não apresentou um comportamento constante, ao contrário do esperado quando o reator entra em regime de operação. Esta grande oscilação verificada pode indicar que o reator não estava operando nas condições ideais, ou que a forma de inoculação do mesmo não foi satisfatória, contudo não são verificadas na literatura formas apropriadas para a inoculação de FBRC.

Richmond e Cheng-Wu (2001) trabalhando com FBR do tipo placas planas, embora operando em semi-batelada, inocularam o reator em etapas, adicionando alíquotas de meio à medida que a cultura no interior do reator atingisse a fase estacionária, contudo não são apresentados dados, de que tal inoculação seria satisfatória para reatores operados continuamente.

No reator em que não foi adicionado o glicerol, é possível verificar uma maior semelhança entre as curvas obtidas pela densidade óptica, com a curva obtida pela clorofila-a, comportamento não verificado no reator em que foi adicionada uma fonte externa de carbono. Contudo, em ambos os casos, não foi verificado um crescimento dos indivíduos, aqui determinado pelo pigmento clorofila-a, o qual apresentou uma redução muito mais acentuada no reator alimentado com glicerol.

A redução na concentração do pigmento clorofila-a ao longo dos ensaios, associada com a observação visual dos FBRC (Figura 5.10) levou a alteração do TDH, para 3,5 dias pois era visível a melhor condição das duas primeiras unidades, quando analisado o FBRC sem glicerol.

Figura 5.10 - Fotografias dos FBRC no final da operação com TDH de 7 dias. A esquerda, o FBRC alimentado com meio WC-modificado sem glicerol, com a alimentação sendo realizada pela caixa da direita. A direita, o FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol, com a alimentação sendo realizada pela unidade da esquerda

Ainda nesta fase, foram avaliadas as oscilações da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura ao longo do tempo, na primeira e na última unidade de cada FBRC (Gráficos 5.119 e 5.120). É importante ressaltar que as medições realizadas com a sonda não foram realizadas simultaneamente, haja vista que foi utilizada uma única sonda, a qual foi sendo instalada nas diferentes unidades com o decorrer dos dias.

Gráfico 5.119 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura ao longo do tempo para a primeira (1) e última unidade (4) do FBRC sem glicerol

Gráfico 5.120 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido e da temperatura ao longo do tempo para a primeira (1) e última unidade (4) do FBRC com glicerol

Como pode ser observado (Gráficos 5.119 e 5.120), existe uma relação inversa entre a temperatura e a concentração de oxigênio dissolvido, uma vez que a dissolução de gases está relacionada com a temperatura do meio. Foi constatado também que apesar do sistema de

refrigeração e aquecimento, as temperaturas eram menores no período em que a iluminação estava desligada, e maiores no período em que as lâmpadas estavam acesas, demonstrando a enorme geração de energia térmica pelas lâmpadas fluorescentes.

Com relação aos valores determinados, é possível verificar que a concentração de oxigênio dissolvido foi, em geral, superior a 8 mg.L^{-1} , e a temperatura em torno de 25°C , não excedendo os 30°C . Também não foi possível constatar nenhuma influência da sequência das unidades, nem entre o meio utilizado, com relação à oscilação dos parâmetros, uma vez que para o FBRC sem glicerol, foram verificadas maiores oscilações na unidade de saída, e para o FBRC com glicerol, tais oscilações foram superiores na unidade de entrada. Com base nisto, é possível afirmar que apesar das limitações inerentes ao sistema de aquecimento e resfriamento, o mesmo aparenta ser eficaz no controle da temperatura das duas unidades do FBRC.

5.4.1.2 Avaliação do comportamento dos FBRC alimentados com meios distintos para TDH de 3,5 dias

Os Gráficos 5.121 e 5.122 apresentam os dados coletados nos FBRC com TDH de 3,5 dias. É importante ressaltar que a condição inicial dos reatores nesta etapa coincide com a condição de encerramento da anterior.

Gráfico 5.121 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado e TDH de 3,5 dias

Gráfico 5.122 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado + glicerol e TDH de 3,5 dias

Observando os dados coletados e apresentados nas curvas normalizadas (Gráficos 5.121 e 5.122), é possível verificar que não houve um aumento nos parâmetros monitorados no FBRC sem glicerol, a exceção da feofitina. Este comportamento pode ser um indício de que a condição de operação do reator foi mais satisfatória, contudo o aumento da concentração de feofitina, ainda indica que existe a presença de indivíduos em fase senil.

O FBRC alimentado com glicerol por sua vez apresentou um pico no 14º dia de operação, contudo não foram verificados microalgas nas análises microscópicas. A não identificação de microalgas no FBRC, associado com a mudança de cor do mesmo (Figura 5.11), levou ao encerramento da operação após 20 dias do início da nova fase. A ausência de microalgas pode ser associada ao elevado número de bactérias já presentes no reator, pois ao se reduzir o TDH o crescimento das bactérias foi ainda mais favorecido pelo aporte de matéria orgânica, não permitindo o desenvolvimento das microalgas.

Figura 5.11 - Fotografia do FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol antes do encerramento da operação devido a ausência de microalgas (a alimentação ocorre pela unidade da esquerda)

Enquanto na fase anterior buscou-se avaliar a influência da sequência das unidades e do meio utilizado na oscilação de variáveis como concentração de oxigênio dissolvido e temperatura, nesta, optou-se por monitorar também o pH e avaliar a relação deles com os demais parâmetros (Gráfico 5.123).

Gráfico 5.123 - Variação da concentração de oxigênio dissolvido, do pH, e da temperatura ao longo do tempo para a última unidade do FBRC sem glicerol

Como pode ser observado nos dados coletados (Gráfico 5.123), a alteração do TDH não resultou em alterações nas variáveis monitoradas. É possível verificar também a relação do pH com a temperatura, e com a atividade das microalgas, as quais ao realizarem a fotossíntese durante a fase clara, consomem CO_2 , resultando num aumento do pH, mesmo período em que a temperatura aumenta devido ao calor liberado pelas lâmpadas, reduzindo a capacidade do meio em reter oxigênio dissolvido.

5.4.1.3 Avaliação do comportamento dos FBRC operado com e sem recirculação entre as unidades

Na Figura 5.12 são apresentadas as fotografias dos FBRC no início da operação, após a inoculação dos mesmos. Deve ser destacado que a coloração esverdeada, verificada no FBRC da esquerda está relacionada ao biofilme formado durante as operações anteriores, e que não foi removido para o início dos novos ensaios.

Figura 5.12 - Fotografias dos FBRC logo após o procedimento de re-inoculação e preenchimento das unidades. À esquerda, o FBRC alimentado com meio WC-modificado sem glicerol, com a alimentação sendo realizada pela caixa da direita. À direita, o FBRC alimentado com meio WC-modificado + glicerol, com a alimentação sendo realizada pela unidade da esquerda

Nos Gráficos 5.124 e 5.125 são apresentados os dados coletados ao longo da operação dos FBRC, sendo um deles com recirculação nos primeiros 14 dias de operação.

Gráfico 5.124 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado e TDH de 3,5 dias

Gráfico 5.125 - Curvas normalizadas do crescimento da microalga medido pela densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, pela clorofila-a e pela feofitina para o FBRC operado com meio WC-modificado, TDH de 3,5 dias e com recirculação nos primeiros 14 dias (linha preta indica fim da recirculação)

Analisando os dados coletados no FBRC sem recirculação (Gráfico 5.124), fica claro a semelhança obtida nas curvas de clorofila-a e feofitina, indicando que não há acúmulo de algas senis ao final do FBRC. Contudo, mesmo em 60 dias de operação não foi verificado uma estabilização do reator, mostrando a necessidade de novos estudos quanto à inoculação e operação deste FBRC com microalgas em meio padrão.

O FBRC com recirculação inicial (Gráfico 5.125) já apresentou uma diferença entre as curvas de clorofila-*a* e feofitina, sendo a de clorofila-*a* maior. A redução bem mais acentuada nas curvas de crescimento, associadas com a mudança na coloração do reator, para um tom amarelado, levou ao encerramento das atividades 20 dias antes do encerramento do outro FBRC. Embora também sejam necessários novos ensaios, acredita-se que a recirculação tenha prejudicado o sistema uma vez que algas senis e bactérias foram adicionadas à primeira unidade, onde ocorria o aporte de nutrientes, favorecendo o desenvolvimento das bactérias, e sobrecarregando as unidades iniciais com indivíduos sem capacidade de reprodução. A avaliação da recirculação deve ser realizada logo após a inoculação do reator com organismos em fase exponencial embora Samson e Leduy (1985) já haviam concluído que a recirculação não traz melhoras em termos de produtividade geral, apenas reduz os riscos de inibição pelo substrato na unidade inicial, stress por variações na temperatura e contaminações oriundas da corrente de alimentação.

5.4.2 Ensaio de cultivo com meio a base de vinhaça

5.4.2.1 Ensaio de cultivo com meio a base de vinhaça não estéril

Uma vez que a operação do sistema alimentado com meio à base de vinhaça não estéril foi curto, não são apresentados dados quantitativos, apenas as fotografias que permitem verificar a contaminação sofrida pelo FBRC (Figura 5.13). Tais imagens foram utilizadas como referência na etapa seguinte como controle visual da presença de fungos nos reatores.

Figura 5.13 - Fotografia do FBRC após 10 dias de operação com alimentação realizada pela unidade da direita (à esquerda) e detalhe para a contaminação por fungos verificada no reator, caracterizada pelos flocos brancos no interior do reator (à direita)

Na Figura 5.14 por sua vez, são apresentadas as fotografias que permitem verificar a espuma formada no interior dos reatores, mais acentuada nas primeiras unidades, e que saiam pelos extravasores ao longo do dia. Tal fato dificultou a operação dos reatores, pois além da perda de volume, a espuma também arrastava as microalgas para fora do FBRC.

Figura 5.14 - Fotografia do FBRC após 10 dias de operação com alimentação realizada pela unidade da esquerda (à esquerda) e detalhe para a espuma formada na parte superior do reator (à direita)

5.4.2.2 Ensaio de cultivo com meio a base de vinhaça esteril

Nos Gráficos 5.126 e 5.127 são apresentadas as curvas normalizadas de turbidez, densidade óptica em 685 e 750nm, clorofila-*a* e feofitina obtidas a partir da operação dos dois FBRC alimentados com a vinhaça esteril, com os dados coletados na saída dos reatores. É importante

ressaltar que a contagem de dias apresentada nos gráficos indica o momento em que foi iniciada a coleta de efluente na saída da última unidade do reator, e não o dia em que foi realizada a inoculação dos reatores.

Gráfico 5.126 - Dados normalizados de turbidez, densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, clorofila-a e feofitina, coletados na saída do primeiro FBRC. As linhas pretas indicam o momento em que foram adicionadas mais microalgas na unidade inicial do reator

Gráfico 5.127 - Dados normalizados de turbidez, densidade óptica (cubeta de 10mm) em 685 e 750nm, clorofila-a e feofitina, coletados na saída do segundo FBRC. As linhas pretas indicam o momento em que foram adicionadas mais microalgas na unidade inicial do reator

Como pode ser observado pelos dados apresentados (Gráficos 5.126 e 5.127), nenhum dos FBRC atingiu regime de equilíbrio dinâmico durante o período de operação, apresentando oscilações ao longo do tempo de operação. Segundo Samson e LeDuy (1985), o reator é considerado em estado estacionário quando as variáveis monitoradas se mantêm constantes por 6 vezes o TDH adotado, ou seja, por 42 dias.

Enquanto o primeiro FBRC apresentou variações, nos valores de $\ln$, no geral positivas para a clorofila-*a*, o segundo apresentou uma oscilação maior para tal parâmetro, embora os reatores foram operados na mesma condição. Apesar dos dados terem oscilado com o decorrer dos experimentos, os valores de crescimento obtidos foram próximos a 1, valor verificado nos ensaios de bancada.

As curvas de turbidez e densidade óptica apresentaram uma tendência semelhante, a exceção de um curto período no primeiro FBRC, demonstrando que para esta condição, as curvas são afetadas pelos mesmos fatores.

Com relação aos valores de feofitina, os mesmos apresentaram oscilação positiva em grande parte do ensaio, indicando que havia microalgas presentes no reator, contudo em fase senil, quando os valores se tornam negativos, há um indício de que os microrganismos foram lavados do reator, contudo é difícil uma explicação para tal fenômeno haja vista que a operação dos reatores foi a mesma ao longo de todo o ensaio.

Deve ser destacado que a re-inoculação realizada já foi apresentada por Borowitzka (1999) como uma forma de reduzir a contaminação, mantendo sempre uma quantidade de novos indivíduos resistentes.

Uma vez que a utilização de reatores em série permite um escalonamento do mesmo, de forma que a primeira unidade apresente os organismos jovens, e na última unidade os organismos já estabelecidos encontram-se entrando em fase senil, para se tirar o maior proveito do FBRC, são apresentados nos Gráficos 5.128 e 5.129 os dados de clorofila-*a*, determinados ao longo do ensaio para todas as unidades, de modo que seja possível verificar este escalonamento, que torna a associação de reatores em série vantajosa. Um reator em equilíbrio dinâmico apresentaria um gráfico em forma de escada, onde na primeira unidade seriam verificados as menores concentrações, com aumento gradual ao longo das unidades. Os números de 1 a 4 representam as unidades que compõe o reator, e cada barra o dado obtido ao longo do ensaio.

Gráfico 5.128 - Concentração de clorofila-a determinada em cada uma das unidades do primeiro FBRC ao longo dos dias de ensaio

Gráfico 5.129 - Concentração de clorofila-a determinada em cada uma das unidades do segundo FBRC ao longo dos dias de ensaio

Conforme já mencionado, a análise do pigmento ao longo das unidades (Gráficos 5.128 e 5.129) demonstra que o reator não apresentou um comportamento estável em nenhuma das unidades de ambos os reatores. As diferenças entre os reatores ficam ainda mais evidentes quando comparadas as unidades 3 e 4, as quais apresentaram concentrações mais elevadas de clorofila no primeiro FBRC. Toda esta diversidade verificada, só demonstra a dificuldade operacional de tais reatores, que mesmo operando sob as mesmas condições apresentaram resultados distintos.

Na Tabela 5.24 são apresentados os dados médios determinados na corrente de alimentação e no efluente dos FBRC, bem como a remoção média alcançada para cada parâmetro, por unidade ao longo do ensaio. Tais valores foram coletados em conjunto com as demais amostras para análise, totalizando 25 amostras.

Tabela 5.24 - Dados médios de turbidez, absorvância 254nm e DQO dissolvida da alimentação e da saída dos FBRC, coletados ao longo do ensaio, bem como a remoção média verificada ao longo do processo para cada reator

	Turbidez (NTU)	254nm	DQO dissolvida (mg.L ⁻¹)
Alimentação 1	217,36 ± 75,08	4,558 ± 0,169	930,35 ± 101,27
FBRC 1	173,35 ± 250,88	3,032 ± 0,135	237,4 ± 25,7
Remoção 1	20%	33%	74%
Alimentação 2	260,00 ± 171,14	4,248 ± 0,215	878,42 ± 204,25
FBRC 2	123,29 ± 144,64	2,963 ± 0,138	240,8 ± 29,1
Remoção 2	53%	30%	73%

Analisando os dados monitorados (Tabela 5.24), fica evidente a variação do parâmetro turbidez, ao longo dos ensaios, fato não verificado para as determinações de absorvância em 254 nm e para a DQO dissolvida. É importante ressaltar que a remoção de turbidez, neste caso, não é um indicativo positivo para o sistema, visto que era esperado um aumento neste parâmetro, em virtude do crescimento dos microrganismos.

Quanto à redução na absorvância 254nm (indicador indireto da concentração de matéria orgânica dissolvida), e da DQO, é possível afirmar que há atividade microbiológica na amostra, mas não é possível afirmar se é oriunda das bactérias ou das microalgas presentes no cultivo.

Nos Gráficos 5.130 a 5.133 são apresentadas as determinações de DQO bruta e dissolvida, cor aparente e verdadeira, pH, condutividade e SST realizadas ao fim da operação dos FBRC, na corrente de alimentação, e em cada um das unidades que compõe o sistema, permitindo a obtenção de um perfil de cada reator.

Gráfico 5.130 - DQO bruta e dissolvida determinada no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC

Gráfico 5.131 - Cor aparente e verdadeira determinada no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC

Como pode ser observado, a remoção de DQO (Gráfico 5.130) está associada com a atividade microbiológica desenvolvida no interior de cada reator (redução do teor dissolvido) e ocorre com maior intensidade na primeira unidade de ambos os reatores. Quanto à cor (Gráfico 5.131), é possível verificar que não ocorre a remoção de cor verdadeira ao longo do reator, e que a oscilação apresentada no gráfico, para a cor aparente, está diretamente relacionada com a oscilação da turbidez nas unidades.

Gráfico 5.132 - pH e condutividade determinados no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC

Gráfico 5.133 - SST determinado no último ensaio, para a alimentação (unidade 0) e em cada unidade dos FBRC

Com relação ao pH determinado sempre pelo período da manhã (Gráfico 5.132), foi verificada uma semelhança entre os dois FBRC, e um aumento conforme se aproxima da saída do reator. A mesma tendência de aumento com o avançar das unidades foi verificado para a condutividade (Gráfico 5.132).

Com relação as análises de SST (Gráfico 5.133), foi verificado uma grande diferença entre as alimentações, além de um comportamento oposto ao esperado, uma vez que com o aumento do número de indivíduos, era esperado o aumento da concentração de sólidos ao longo das unidades. Norsker et al. (2011), trabalhando com o cultivo de microalgas em reator do tipo placas planas, obtiveram uma concentração final de $2,1 \text{ g.L}^{-1}$, o que demonstra a baixa produtividade obtida com a utilização do reator em questão.

5.5 ENSAIO PRELIMINAR DE FLOTAÇÃO DO EFLUENTE DOS FBR COM USO DE FLOTADORES EM ESCALA DE BANCADA

5.5.1 Ensaio prospectivo para escolha de produto químico com efluente do fotobiorreator operado com meio padrão

Como já mencionado anteriormente, a realização dos ensaios prospectivos de flotação, com efluente do FBR operando com meio sintético, com uso de flotadores em escala de bancada, foram realizados em parceria com Silva (2014).

Nos Gráficos 5.134 a 5.142 são apresentadas as eficiências de remoção de turbidez, para as 4 velocidades de flotação ensaiadas, para as 4 dosagens dos 9 tipos de polímeros avaliados.

Gráfico 5.134 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 8125

Gráfico 5.135 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 7652

Gráfico 5.136 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 8165

Gráfico 5.137 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero catiônico Zetag 8185

Com base nos Gráficos 5.134 a 5.137, analisando a eficiência de remoção de turbidez, que pode ser interpretada como separação da biomassa algal e consequente adensamento desta na torta de lodo formada, é possível verificar que o aumento da velocidade de flotação, não

resultou obrigatoriamente na redução da eficiência de remoção, como verificado para a dosagem de 15mg.L^{-1} do polímero Zetag 8125. Para cenários como o citado, é possível a avaliação de velocidades maiores, que por consequência resultam em unidades menores de FAD. De maneira geral, a dosagem de 5 mg.L^{-1} se mostrou ligeiramente mais eficiente para os 4 polímeros catiônicos estudados.

Dentre os polímeros catiônicos avaliados, o Zetag 8165 foi o que apresentou maior interferência das dosagens aplicadas, apresentando remoções que variaram de 58 a 97% para as 4 dosagens avaliadas.

Embora foram alcançadas remoções de 98%, optou-se por definir o produto Zetag 8185 como o melhor polímero catiônico testado, por apresentar uma remoção de 95% para a dosagem de 1 mg.L^{-1} , uma vez que tais ensaios não foram realizados para as condições ótimas de operação.

Gráfico 5.138 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Zetag 4120

Gráfico 5.139 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Zetag 4110

Gráfico 5.140 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Zetag 4105

Gráfico 5.141 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero aniônico Magnafloc LT30

Com base nos Gráficos 5.138 a 5.141, analisando os resultados obtidos com a aplicação de polímeros aniônicos, não foram verificadas remoções superiores a 60%, indicando que parte

da biomassa produzida no FBRC seria perdida na corrente de saída do flotador, contudo, o polímero Zetag 4110 foi o que apresentou melhores resultados, para a menor dosagem avaliada dentre os polímeros aniônicos avaliados. Com exceção do Magnafloc LT30, que apresentou os piores resultados, em geral com remoções abaixo de 20%, os demais polímeros aniônicos, apresentaram uma maior influência das velocidades avaliadas, de modo que o uso deste produto não permitiria a adoção de velocidades elevadas, que no caso do melhor produto (Zetag 4110), por exemplo, apresentou uma redução na eficiência de 55 para 37% quando foi aumentada a velocidade de flotação de 5 para 20 cm.min^{-1} .

Gráfico 5.142 - Eficiência de remoção de turbidez em função das velocidades avaliadas, para as 4 dosagens avaliadas do polímero não-iônico Magnafloc LT20

Dentre os 9 polímeros avaliados nesta etapa, apenas um era não iônico (ver Gráfico 5.142), o qual apresentou resultados satisfatórios, se comparado com as remoções obtidas com os polímeros catiônicos, e semelhante com os polímeros aniônicos, indicando que para a suspensão de microalgas, há uma tendência de que os melhores resultados sejam obtidos com o uso de polímeros catiônicos.

É importante ressaltar que não foi adotado um único polímero nesta fase, para prosseguimento dos estudos, pois não era conhecido o comportamento da FAD frente a uma matriz composta de vinhaça e microalgas em suspensão.

Na Tabela 5.25 são apresentados os dados de pH determinado nas amostras ensaiadas, bem como o pH de coagulação, resultante da adição de 4 dosagens de polímero.

Tabela 5.25 - pH da amostra e pH de coagulação das amostras avaliadas para 4 dosagens de diferentes polímeros

Polímero	Tipo	Bruta	1 mg.L ⁻¹	5 mg.L ⁻¹	10 mg.L ⁻¹	15 mg.L ⁻¹
Zetag 8125	Catiônico	7,54	8,16	8,14	8,12	8,21
Zetag 7652	Catiônico	8,18	8,38	8,41	8,35	8,42
Zetag 8165	Catiônico	7,89	7,95	8,05	7,95	7,91
Zetag 8185	Catiônico	7,95	8,06	8,11	8,10	8,13
Zetag 4120	Aniônico	8,16	8,27	8,32	8,31	8,34
Zetag 4110	Aniônico	7,78	7,74	8,12	8,21	8,26
Zetag 4105	Aniônico	7,76	7,83	8,25	8,28	8,31
Magnafloc LT-30	Aniônico	8,08	8,44	8,41	8,52	8,49
Magnafloc LT-20	Não-iônico	8,10	8,09	8,11	8,15	8,18

Como pode ser verificado, o efluente do FBRC utilizado nos ensaios de FAD apresentou pH de $7,94 \pm 0,22$. É importante ressaltar que pequenas alterações no pH estão diretamente relacionadas com o tempo de intervalo entre os ensaios do mesmo produto, pois entre o primeiro e último ensaio, a amostra bruta é homogeneizada mais vezes, além da exposição à luz, que interfere na atividade fotossintética, e consequentemente no pH.

Das amostras tratadas com polímero catiônico, foi verificado um aumento mais significativo do pH após a adição do polímero Zetag 8125, enquanto que a adição dos demais não resultou em alterações significativas do mesmo. Com relação às dosagens, o polímero catiônico não apresentou uma relação entre a dosagem aplicada e o pH determinado.

Já para as amostras tratadas com o polímero aniônico, foi verificado um aumento no pH com a aplicação dos polímeros, logo para a dosagem de 1 mg.L⁻¹ para o Zetag 4120 e o Magnafloc LT30, e para a dosagem de 5 mg.L⁻¹ para o Zetag 4110 e Zetag 4105.

Quanto ao polímero não-iônico, o mesmo não alterou o pH da amostra, independente da dosagem aplicada.

5.5.2 Testes expeditos de flotação e sedimentação com amostras biofloculadas em unidades de bancada

Sabendo que a biofloculação de amostras pode auxiliar nos processos de separação, foram realizados testes de FAD e de sedimentação com as amostras biofloculadas naturalmente, sem nenhuma alteração na condição de operação.

A amostra utilizada foi ensaiada a 23°C, apresentava pH de 8,04, valor baixo se comparado aos valores de pH citados na literatura para ensaios de amostras biofloculadas, cujo pH é de aproximadamente 11 (SNITH e DAVIS, 2012). A amostra ainda apresentava turbidez de $24,15 \pm 7,57$ NTU, potencial zeta de $-6,88 \pm 0,80$ e tamanho médio de partículas de $106,98 \pm 64,02$, demonstrando a presença de um grupo bastante heterogêneo de partículas.

No Gráfico 5.143 são apresentadas as curvas de clarificação por sedimentação (em duplicata) e curvas de remoção por FAD para as 4 porcentagens de recirculação avaliadas.

Gráfico 5.143 - Curvas de clarificação (para turbidez) de sedimentação (em duplicata) e FAD para 4 valores de recirculação, para o efluente do FBRC biofloculado.

Como pode ser observado nas curvas de clarificação, foram obtidas remoções de até 85% para a amostra submetida à FAD, recirculação de 15% e velocidade de 8 cm.min⁻¹. Já para os ensaios de sedimentação, a maior remoção alcançada, de 81% foi para a menor velocidade de sedimentação estudada (0,4 cm.min⁻¹), o que, considerando unidades de sedimentação em escala real, resultaria em unidades muito grandes.

Comparando os valores de remoção de turbidez obtidos para a amostra biofloculada, com os valores obtidos para a amostra coagulada com o polímero catiônico Zetag 8185 (Gráfico 5.137), é possível verificar que a adição de apenas 1mg.L⁻¹ do polímero em amostra não biofloculada permite uma remoção de turbidez 10% superior quando comparada com a flotação de uma amostra biofloculada.

5.5.3 Avaliação da FAD como técnica de separação de biomassa algal: definição de dosagens, gradientes, tempo de contato, recirculação e velocidade de flotação em flotatestes

Como apresentado em Material e Métodos, foram realizados nesta etapa 10 ensaios, os quais foram sendo delimitados com base nos resultados obtidos com a realização dos ensaios preliminares descritos nos itens anteriores. Dentro de cada ensaio, diversas baterias de testes foram realizadas com emprego de unidade de flotação por ar dissolvido em escala de laboratório e alimentação por batelada (Flotatestes), visando avaliar os parâmetros propostos.

Nos Gráficos 5.144 a 5.148 são apresentados os dados de pH de coagulação e potencial zeta, determinados para as diferentes dosagens avaliadas, para os 5 polímeros utilizados, no primeiro ensaio. Nos Gráficos 5.149 e 5.150 por sua vez são apresentados os dados de residuais de turbidez e clorofila-*a* para as bateladas realizadas no mesmo ensaio. Neste ensaio, não houve réplica das condições avaliadas.

Gráfico 5.144 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Superfloc C492 (polímero catiônico)

Gráfico 5.145 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Polidad (polímero catiônico)

Gráfico 5.146 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Zetag 8185 (polímero catiônico)

Como pode ser observado, a adição dos polímeros catiônicos não resultou numa alteração do pH, independente da dosagem aplicada, sendo obtido o valor médio de pH de $7,87 \pm 0,06$ para as amostras coaguladas com o Superfloc C492 (Gráfico 5.144), o valor médio de $7,74 \pm 0,03$ para as amostras coaguladas com o Polidad (Gráfico 5.145), e o valor médio de $7,70 \pm 0,03$ para as amostras coaguladas com o Zetag 8185 (Gráfico 5.146). Contudo, tal comportamento não foi verificado para o potencial zeta (Gráficos 5.144 a 5.146), o qual apresentou variações com a variação das dosagens, mas sempre se manteve distante da neutralidade (potencial zeta médio de $-14,97 \pm 2,24$; $-18,00 \pm 1,80$; $-16,14 \pm 2,03$; para as amostras coaguladas com o Superfloc C492, o Polidad e o Zetag 8185, respectivamente). Ainda com relação ao potencial

zeta, é possível verificar a ausência de um padrão de comportamento nos dados coletados, o que pode estar associado à complexidade da matriz (efluente dos FBR) utilizada.

Gráfico 5.147 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Magnafloc LT20 (não iônico)

Gráfico 5.148 - Variação do pH de coagulação e do potencial zeta para as diferentes dosagens do polímero Zetag 4110 (aniônico)

O pH das amostras tratadas com os polímeros não iônico (Gráfico 5.147) e aniônico (Gráfico 5.148), também não apresentaram alteração no pH com a variação das dosagens, apresentando valor médio de pH de $7,71 \pm 0,04$ para as amostras coaguladas com o Magnafloc LT20 e $7,69 \pm 0,02$ para as amostras coaguladas com o Zetag 4110. O potencial zeta (Gráficos 5.147 e 5.148), também não apresentou uma tendência que permitisse associar o produto e a dosagem com o valor determinado (potencial zeta médio de $-17,10 \pm 1,23$ e $-17,52 \pm 1,58$ para as amostras coaguladas com o Magnafloc LT 20 e com o Zetag 4110, respectivamente).

Gráfico 5.149 - Residual de turbidez após o ensaio 1, onde foram avaliados 5 polímeros para 9 dosagens cada

Gráfico 5.150 - Residual de clorofila-a após o ensaio 1, onde foram avaliados 5 polímeros para 9 dosagens cada

Embora tenham sido realizadas determinações de turbidez e clorofila-*a*, a concentração de pigmento fotossintético é a variável mais importante para indicar a remoção da biomassa do efluente do FBR após o processo de FAD, visto que a turbidez pode sofrer influência de outros materiais em suspensão.

Embora recomendado por Henderson et al. (2009) para a remoção de microalgas, o polímero Polidad, apresentou no geral as menores eficiências dentre os polímeros avaliados nesta fase, apresentando residuais elevados de turbidez ($29 \pm 9\%$) e clorofila-*a* ($23 \pm 11\%$). Embora os resultados de turbidez apresentaram um comportamento em que permite associar o residual obtido com a dosagem, o mesmo não pode ser verificado para a clorofila-*a*, fato este que pode estar relacionado com o armazenamento da amostra para a realização das análises na manhã seguinte a conclusão do ensaio, o qual teve uma diferença superior a 12 horas entre o início e o fim de todas as bateladas propostas. Tal intervalo de tempo pode ter contribuído para a alteração na concentração de pigmento na amostra bruta, e consequentemente ter afetado os resultados obtidos.

Visando sanar tais problemas, foi realizado o ensaio 2, no qual além dos 5 polímeros, foram avaliadas também a não aplicação do polímero e a redução nas dosagens avaliadas. Além disso, foram reduzidas as variáveis monitoradas com o objetivo de reduzir o tempo de ensaio (compreendido da realização dos testes de flotação até a conclusão das análises físicas e químicas), o qual aparentou ter influência sobre as determinações de clorofila-*a*. Nos Gráficos 5.151 e 5.152 são apresentados os residuais de turbidez e clorofila-*a* determinados neste novo ensaio.

Gráfico 5.151 - Residual de turbidez após o ensaio 2, onde foram avaliados 5 polímeros para 8 dosagens cada além da não aplicação em duplicata

Gráfico 5.152 - Residual de clorofila-a após o ensaio 2, onde foram avaliados 5 polímeros para 8 dosagens cada além da não aplicação em duplicata

Diferente do ensaio 1, neste novo ensaio foi possível verificar uma tendência entre os resultados obtidos com a dosagem de produto aplicada, bem como, uma semelhança entre os resultados de turbidez e clorofila-*a*. O melhor produto para a remoção de clorofila-*a*, foi o mesmo para a remoção de turbidez, indicando que o tempo de ensaio, neste caso é um fator de extrema relevância. Com base nisso, foi definido, que os demais ensaios, seriam limitados também pelo tempo necessário de realização e conclusão das análises, não excedendo 12 horas entre o início e o fim.

Ainda com base nos dados coletados no ensaio 2 (Gráfico 5.151 e 5.152), é possível verificar a superioridade do produto Superfloc C492 sobre os demais, em termos de remoção, tanto de turbidez (remoção média de $78 \pm 3\%$) como de clorofila-*a* (remoção média de $60 \pm 6\%$). Contudo, analisando os dados obtidos com a não aplicação do produto, é possível verificar que os resultados obtidos são ainda mais satisfatórios (remoção média de $88 \pm 1\%$ e de $83 \pm 2\%$ para turbidez e clorofila-*a* respectivamente), razão pela qual optou-se por verificar no

ensaio 3 a não aplicação do produto, além de um número maior de dosagens do Superfloc C492, agora em triplicata.

Os dados obtidos no ensaio 3 são apresentados nos Gráficos 5.153 a 5.156.

Gráfico 5.153 - Residual de turbidez para as 5 menores dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 3, realizado com réplicas

Gráfico 5.154 - Residual de turbidez para as 6 maiores dosagens do polímero Superfloc C492, no ensaio 3, realizado com réplicas

Gráfico 5.155 - Residual de clorofila-a para as 5 menores dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 3, realizado com réplicas

Gráfico 5.156 - Residual de clorofila-a para as 6 maiores dosagens do polímero Superfloc C492, no ensaio 3, realizado com réplicas

Como pode ser verificado a partir dos dados de turbidez (Gráficos 5.153 e 5.154) e clorofila-a (Gráficos 5.155 e 5.156) monitorados, as réplicas foram mais satisfatórias para as maiores dosagens (4 a 14 mg.L⁻¹), e ao se comparar os valores médios obtidos, é possível verificar que as maiores dosagens resultaram no menor residual de turbidez ($21 \pm 2\%$) e de clorofila-a ($38 \pm 4\%$). De posse de tais resultados, e baseado no fato que tais ensaios tem por objetivo otimizar a FAD, optou-se por avaliar no ensaio 4, um número maior de dosagens, bem como concentrações mais elevadas, além da não aplicação do polímero Superfloc C492. Nos Gráficos 5.157 e 5.158 é possível verificar os dados de turbidez e clorofila-a residual, obtidos no ensaio 4.

Gráfico 5.157 - Residual de turbidez para as 15 dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 4, realizado com réplicas

Gráfico 5.158 - Residual de clorofila-a para as 15 dosagens do polímero Superfloc C492, bem como sua não aplicação, no ensaio 4, realizado com réplicas

Analisando os dados obtidos no ensaio 4, é possível verificar que para a turbidez (Gráfico 5.157), as triplicatas apresentaram menores desvios padrão com o aumento da dosagem, comportamento este que não se repetiu para a clorofila-*a* (Gráfico 5.158), a qual não apresentou uma tendência para tal parâmetro. A remoção de tal pigmento aparenta atingir um patamar para uma dosagem de 14 mg.L⁻¹ (residual médio de $24 \pm 3\%$ e $21 \pm 10\%$ para turbidez e clorofila-*a*, respectivamente), contudo, com o aumento da dosagem, um novo patamar é verificado para a dosagem de 28 mg.L⁻¹ (residual médio de $12 \pm 1\%$ e $13 \pm 3\%$ para turbidez e clorofila-*a*, respectivamente), razão pela qual definiu-se esta dosagem como a dosagem ideal para a continuação dos ensaios. Embora tal dosagem possa ser considerada elevada, por se tratar de um polímero, é importante lembrar que o objetivo destes ensaios era otimizar o processo de FAD.

Nos Gráficos 5.159 e 5.160 são apresentados os dados obtidos com a realização do ensaio 5, o qual buscou otimizar os parâmetros de mistura lenta (floculação), para a dosagem definida no ensaio 4.

Gráfico 5.159 - Residual de turbidez para os 4 tempos de mistura lenta (2, 4, 6 e 8 minutos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (50, 70, 90 e 110 s⁻¹) para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 5, em triplicata

Gráfico 5.160 - Residual de clorofila-a para os 4 tempos de mistura lenta (2, 4, 6 e 8 minutos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (50, 70, 90 e 110 s⁻¹) para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 5, em triplicata

Analisando os dados obtidos no ensaio 5, é possível verificar que as triplicatas das determinações de turbidez (Gráfico 5.159) apresentaram uma boa reprodutibilidade entre elas. Contudo, tal comportamento não foi verificado nas análises de clorofila-a (Gráfico 5.160), as quais em alguns cenários apresentaram uma variação mais elevada. Haja vista a ausência de um comportamento bem definido para os dados de clorofila-a, optou-se em definir a condição de mistura lenta, analisando também os dados de turbidez residual, de forma que foi adotado um gradiente de 110s⁻¹ e um tempo de 8 minutos para a mistura, que resultou em uma turbidez residual média de 10 ± 2% e um residual médio de clorofila-a de 20 ± 5%.

Com a etapa de formação dos flocos já otimizada, foram realizadas novas bateladas no ensaio 6 para definir as condições da mistura rápida (coagulação). Os dados obtidos nesta etapa são apresentados nos Gráficos 5.161 e 5.162.

Gráfico 5.161 - Residual de turbidez para os 4 tempos de mistura rápida (20, 30, 40 e 50 segundos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (400, 500, 600 e 700 s⁻¹) para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s⁻¹ respectivamente, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 6 em triplicata

Gráfico 5.162 - Residual de clorofila-a para os 4 tempos de mistura rápida (20, 30, 40 e 50 segundos) avaliados em conjunto com os quatro gradientes de velocidade (400, 500, 600 e 700 s⁻¹) para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s⁻¹ respectivamente, num total de 16 bateladas realizadas no ensaio 6 em triplicata

Assim como no ensaio 5, os resultados de turbidez (Gráfico 5.161) apresentaram um desvio menor que os resultados obtidos pela determinação de clorofila-a (Gráfico 5.162). De modo geral, é possível verificar que os menores residuais médios de clorofila-a ($16 \pm 2\%$) e turbidez ($12 \pm 1\%$) foram obtidos para o tempo de 50 segundos, e um gradiente intermediário de 500s⁻¹. O tempo elevado de contato e um gradiente intermediário estão relacionados com o fato de ser utilizado um polímero como coagulante, o qual demanda um tempo maior, para que suas longas cadeias interajam com as partículas presentes, ao mesmo tempo em que o gradiente

mais baixo evita que estas longas cadeias se fechem devido as forças de cisalhamento, reduzindo a eficiência do sistema.

Com os tempos e gradientes otimizados, foram realizadas as bateladas do ensaio 7 visando otimizar a recirculação, ou seja, a quantidade de ar inserida para permitir a flotação dos flocos. Os dados obtidos neste ensaio podem ser visualizados nos Gráficos 5.163 a 5.165.

Gráfico 5.163 - Residual de turbidez para os 10 valores de A/V avaliados para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s⁻¹ respectivamente, num total de 10 bateladas realizadas no ensaio 7 em triplicata

Gráfico 5.164 - Residual de clorofila-a para os 10 valores de A/V avaliados para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s⁻¹ respectivamente, num total de 10 bateladas realizadas no ensaio 7 em triplicata

Gráfico 5.165 - Residual de feofitina para os 10 valores de A/V avaliados para 28 mg.L^{-1} do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s^{-1} respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s^{-1} respectivamente, num total de 10 bateladas realizadas no ensaio 7 em triplicata

Com relação aos dados de turbidez (Gráfico 5.163), é possível verificar uma maior reprodutibilidade do ensaio, não sendo detectadas variações significativas nos residuais, para valores de A/V superiores a $6,19 \text{ g.m}^{-3}$ ($13 \pm 1\%$). Em termos de clorofila-*a* (Gráfico 5.164), por sua vez, é possível verificar um leve aumento na eficiência de remoção à medida que a concentração de ar inserida aumenta, variando de $65 \pm 9\%$ para $75 \pm 1\%$ com aumento na concentração de ar de $2,14$ para $18,23 \text{ g.m}^{-3}$.

Além dos dados de clorofila-*a* e turbidez, foram realizadas as determinações da concentração de feofitina (Gráfico 5.165), cuja remoção foi prejudicada para valores de A/V superiores a $11,72 \text{ g.m}^{-3}$ (residual de $47 \pm 3\%$), motivo pelo qual optou-se pela adoção da relação A/V de $9,94 \text{ g.m}^{-3}$ (residual de $36 \pm 4\%$) para o prosseguimento dos ensaios. Diferente dos ensaios anteriores, a concentração de feofitina apresentava comportamento muito semelhante ao apresentado pela clorofila-*a*, motivo pelo qual os dados não foram utilizados como fator decisivo. Contudo, no ensaio 7, a baixa variação da clorofila-*a* para as concentrações mais elevadas de ar, não foram acompanhadas de baixas concentrações de feofitina, o que pode refletir numa perda de biomassa no processo de separação, justificando assim a adoção destes dois critérios para a definição do melhor cenário de operação.

Com a definição da quantidade de ar a ser adicionada no efluente dos FBRC para a FAD, optou-se por otimizar a velocidade de flotação, relacionada ao valor da taxa de aplicação superficial aplicada em flotadores em escala real com escoamento contínuo. Nos Gráficos 5.166 e 5.167 são apresentados os dados de turbidez e clorofila-*a* obtidos com a realização das bateladas do ensaio 8.

Gráfico 5.166 - Residual de turbidez para as 7 velocidades de flotação avaliadas para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s⁻¹ respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 g.m⁻³, num total de 7 bateladas realizadas no ensaio 8 em quintuplicata

Gráfico 5.167 - Residual de clorofila-a para as 7 velocidades de flotação avaliadas para 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s⁻¹ respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s⁻¹ respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 g.m⁻³, num total de 7 bateladas realizadas no ensaio 8 em quintuplicata

Devido à elevada dosagem de polímero, não foram verificadas grandes variações entre as velocidades avaliadas (Gráficos 5.166 e 5.167), sendo verificado pelo baixo desvio padrão, ao realizar a média de todos os valores monitorados no ensaio ($5,9 \pm 0,3\%$ para o residual médio de turbidez, e $6,2 \pm 1,2\%$ para o residual médio de clorofila-a), de modo que para tais condições de operação, seria possível a adoção de velocidades da ordem de 30 cm.min⁻¹ sem prejuízo da qualidade do efluente, o que denota excelentes condições de flotabilidade dos flocos formados nessas condições (usualmente ocorre na eficiência de remoção por flotação quando se adota valores de velocidade de flotação acima de 25 cm.min⁻¹).

Uma pequena vantagem é observada para a velocidade de 5 cm.min⁻¹ (residual médio de turbidez de $5,5 \pm 0,3\%$, e residual médio de clorofila-a de $5,7 \pm 0,7\%$), quando comparada com a velocidade de 30 cm.min⁻¹ (residual médio de turbidez de $6,0 \pm 0,2\%$, e residual médio

de clorofila-*a* de $6,5 \pm 1,6\%$), mas por ser tão pequena, não justifica sua adoção em virtude da expressiva desvantagem que tal velocidade refletiria em termos de aumento da área requerida para um flotador em escala real. Com base nos dados coletados, o processo poderia ser executado em taxas extremamente elevadas, com valores acima dos usuais em tratamentos de águas residuárias, motivo pelo qual, optou-se pela realização de um novo ensaio, no qual foram reavaliadas as velocidades de flotação para dosagens mais baixas.

Os dados obtidos no Ensaio 9 são apresentados nos Gráficos 5.168 e 5.169 na forma de curvas de clarificação.

Gráfico 5.168 - Residual de turbidez para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das 8 dosagens do polímero Superfloc C492 além da sua não aplicação, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s^{-1} respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s^{-1} respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 $g.m^{-3}$, num total de 36 bateladas realizadas no ensaio 9

Gráfico 5.169 - Residual de clorofila-a para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das 8 dosagens do polímero Superfloc C492 além da sua não aplicação, com tempo e gradiente de mistura rápida de 50 s e 500 s^{-1} respectivamente, para um tempo e gradiente de mistura lenta de 8 min e 110 s^{-1} respectivamente, e uma relação de A/V de 9,94 $g.m^{-3}$, num total de 36 bateladas realizadas no ensaio 9

A utilização de baixas dosagens de coagulante trouxe uma melhora na remoção de clorofila-*a* (Gráfico 5.169) da ordem de 5% quando comparada com a não aplicação do produto, avaliada

no ensaio 9. Contudo quando os resultados de remoção dos demais ensaios (nos quais foram realizadas bateladas sem a aplicação de coagulante) são analisados em conjunto, é possível constatar que a variação da qualidade do efluente do FBRC é muito significativa, e que a diferença de 10% entre o residual de clorofila-*a* obtida no ensaio 4 entre a não aplicação de coagulante e a dosagem de 28 mg.L⁻¹ do polímero Superfloc C492 pode não ser repetida caso haja uma variação no efluente do FBRC, o qual fez com que o residual do pigmento oscilasse de 17 a 47% nas mesmas condições de operação (Tabela 5.26).

Tabela 5.26 - Residual médio de clorofila-*a* obtidos nos ensaios em que foram realizadas bateladas sem a adição de polímero

Residual médio de clorofila- <i>a</i>	
Ensaio 2	17 ± 2%
Ensaio 3	47 ± 14%
Ensaio 4	27 ± 8%
Ensaio 9	47 ± 7%

Em virtude da enorme influência da qualidade do efluente do FBRC nos resultados obtidos, foram realizadas novas bateladas no ensaio 10, visando otimizar a FAD para um cenário em que não fosse realizada a aplicação de coagulante, o qual poderia atrapalhar o eventual uso a ser dado a biomassa separada (RAWAT et al., 2013; BRATBY, 2012). Uma vez que não foi realizada a aplicação de coagulante, a realização das etapas de coagulação e floculação não foram realizadas, de tal forma que a otimização foi restrita à velocidade de flotação e à quantidade de ar adicionada ao sistema. Os dados de turbidez residual, bem como clorofila-*a*, são apresentados nos Gráficos 5.170 e 5.171.

Gráfico 5.170 - Residual de turbidez para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das quatro concentrações de ar inseridas no flotador (6,19; 9,94; 13,43; 16,69 g.m⁻³), avaliadas no ensaio 10, em triplicata

Gráfico 5.171 - Residual de clorofila-a para as 6 velocidades de flotação avaliadas para cada uma das quatro concentrações de ar inseridas no flotador (6,19; 9,94; 13,43; 16,69 g.m⁻³), avaliadas no ensaio 10, em triplicata

Analisando os dados coletados (Gráficos 5.170 e 5.171), é possível verificar que quanto maior a velocidade de flotação, maior o residual de turbidez ($11,8 \pm 0,5\%$ para 10 cm.min^{-1} , e $19,7 \pm 2,0\%$ para 35 cm.min^{-1}) e de clorofila-a ($12,6 \pm 4,0\%$ para 10 cm.min^{-1} , e $19,1 \pm 3,5\%$ para 35 cm.min^{-1}), fato pouco evidente no ensaio 8, no qual a elevada dosagem de polímero fez com que houvesse uma estagnação na qualidade do efluente para as velocidade ensaiadas. Quanto à concentração de ar adotada, a concentração de $6,19 \text{ g.m}^{-3}$ (valor mais baixo testado) apresentou residuais de turbidez e de clorofila-a maiores quando comparados na mesma velocidade as quatro concentrações avaliadas, $18,1 \pm 2,2\%$ para turbidez, e $16,7 \pm 1,2\%$ para clorofila-a, contra $14,0 \pm 0,5\%$ de turbidez e $11,8 \pm 1,2\%$ para a clorofila-a numa concentração de $9,94 \text{ g.m}^{-3}$, mantendo a velocidade de 20 cm.min^{-1} . Segundo Bratby (2012), para o bom funcionamento da FAD, uma concentração mínima de ar de 8 g.m^{-3} deve ser utilizada, fato este que corrobora com os dados levantados nesta pesquisa.

A escolha de uma condição ideal de operação deverá ser baseada num equilíbrio entre a velocidade de flotação e a quantidade de ar inserida, pois como pode ser observado, é possível aumentar a velocidade de flotação, mantendo a mesma qualidade do efluente, aumentando a quantidade de ar inserida. Para um residual médio de 10% de clorofila-a, é possível operar um FAD com velocidade de 10 cm.min^{-1} e A/V de $6,19 \text{ g.m}^{-3}$, ou com velocidade de 20 cm.min^{-1} e A/V de $9,94 \text{ g.m}^{-3}$.

De posse dos resultados obtidos com a realização destes 10 ensaios, é importante frisar que otimizações realizadas em sistema de operação por batelada e em escala de bancada, são eficientes para a otimização de parâmetros químicos, os quais podem ser extrapolados para as unidades de grande porte e com escoamento contínuo. Já os parâmetros físicos, devem ser utilizados com cautela, pois a geometria da unidade bem como o escoamento do efluente tem

impactos significativos em tais parâmetros, os quais sempre que possível, devem ser estimados em laboratório, seguido de otimização com emprego de uma unidade piloto, para poderem ser empregados no projeto de unidades em escala real.

Deve ser ressaltado também que a eficiência do sistema quando realizado a FAD sem a adição de produto químico, pode estar relacionada com o fato de que culturas mais estabelecidas, tendem a se estabilizarem mais facilmente, reduzindo a necessidade de produto químico para o bom desenvolvimento da FAD (ZHANG et al., 2012).

5.6 ENSAIOS REALIZADOS COM EMPREGO DE UMA INSTALAÇÃO PILOTO DE FLOTAÇÃO COM ESCOAMENTO CONTÍNUO

5.6.1 Avaliação da influencia da TAS_{ZC} e do t_{ZC} para TAS_{ZS} e A/V fixos

Adotando uma concentração de ar em $9,94 \text{ g.m}^{-3}$ associada a uma TAS_{ZS} de $15 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ foram avaliadas as TAS_{ZC} de 95 e $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ para os tempos de 31 e 41 segundos aproximadamente. Os dados do residual de turbidez, bem como de clorofila-a, são apresentados nos Gráficos 5.172 e 5.173 respectivamente.

Gráfico 5.172 - Residual médio de turbidez para os t_{ZC} avaliados nas duas TAS_{ZC} avaliadas (95 e $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), na fase I, com ensaios realizados em duplicata, mantendo A/V e TAS_{ZS} fixos ($9,94 \text{ g.m}^{-3}$ e $15 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ respectivamente)

Gráfico 5.173 - Residual médio de clorofila-a para os t_{ZC} avaliados nas duas TAS_{ZC} avaliadas (95 e $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), na fase I, com ensaios realizados em duplicata, mantendo A/V e TAS_{ZS} fixos ($9,94 \text{ g.m}^{-3}$ e $15 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ respectivamente)

Analisando os dados coletados (Gráfico 5.173) é possível verificar um menor residual de clorofila-a ($35 \pm 4\%$) para a TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ com um t_{ZC} de 41,2s, indicando que para a TAS_{ZS} de $15 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ esses são os valores mais indicados para o presente estudo. De modo geral, os dados de turbidez (Gráfico 5.172) apresentaram comportamento semelhante aos da clorofila-a quanto a indicação da TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$, contudo, comparando os

dois t_{ZC} , é possível verificar uma melhor remoção para o tempo menor ($38 \pm 1\%$ para t_{ZC} de 30,7 s, contra $43 \pm 19\%$ para t_{ZC} de 41,3s).

5.6.2 Avaliação da influência da TAS_{ZS} para A/V fixo

Na fase 2 por sua vez, optou-se pela avaliação da influência da TAS_{ZS} , mantendo A/V fixo em $9,94 \text{ g.m}^{-3}$, e trabalhando com valores de t_{ZC} e TAS_{ZC} elevados também mantidos fixos (TAS_{ZC} de $138,5 \pm 5,5 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e t_{ZC} de $35,35 \pm 5,85\text{s}$). Os dados de residual de turbidez, e de clorofila-*a*, obtidos na fase 2 de ensaios com a instalação piloto de flotação são apresentados no Gráfico 5.174.

Gráfico 5.174 - Residual médio de turbidez e de clorofila-*a* para as TAS_{ZS} avaliadas, na fase 2, com ensaios realizados em duplicata, mantendo A/V fixo em $9,94 \text{ g.m}^{-3}$, TAS_{ZC} em $138,5 \pm 5,5 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e t_{ZC} de $35,35 \pm 5,85 \text{ s}$

A análise de tais resultados (Gráfico 5.174) mostrou que para um A/V de 9,94, TAS_{ZS} de $21 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ melhores remoções de clorofila-*a* foram obtidas quando associadas a uma TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ e t_{ZC} de 29,5s (remoção média de clorofila-*a* $73 \pm 4\%$), comportamento diferente do reportado na literatura, pois é esperado que o aumento no valor da TAS_{ZS} resulte em um efluente com qualidade igual ou pior. Esta diferença no comportamento está diretamente relacionada com a variação verificada no efluente do FBRC utilizado na realização dos ensaios. É importante ressaltar que maiores t_{ZC} não foram avaliados para a TAS_{ZS} de $21 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ devido à limitações do sistema. De modo geral, os dados de turbidez apresentaram comportamento semelhante aos dados de clorofila-*a*, contudo, com porcentual de residual superior aos de clorofila-*a*, sendo verificada uma piora na remoção de turbidez, quando aumentado o valor da TAS_{ZS} de 15 (remoção média de $57 \pm 19\%$) para $21 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$ (remoção média de turbidez $52 \pm 3\%$), o que pode estar relacionado com o desvio padrão

verificado para a TAS_{ZS} de $15 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, apenas para o parâmetro turbidez, uma vez que a remoção de clorofila-*a* média, foi de $65 \pm 4\%$, com baixo desvio padrão.

5.6.3 Avaliação de TAS_{ZC} elevada

Uma vez que na fase 2 foi verificado que para um A/V de $9,94 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, a maior TAS_{ZS} avaliada foi a que apresentou os melhores resultados de remoção de clorofila-*a*, de modo que optou-se por avaliar na fase 3 uma TAS_{ZC} maior para um t_{ZC} de $29,45 \pm 0,05 \text{ s}$. Os novos dados obtidos, são apresentados no Gráfico 5.175, junto com os dados obtidos para a TAS_{ZS} de $21 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ na fase 2.

Gráfico 5.175 - Residual médio de turbidez e de clorofila-*a* para as TAS_{ZC} avaliadas, na fase 3, com ensaios realizados em duplicata, mantendo fixos A/V em $9,94 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$, TAS_{ZS} em $21 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e t_{ZC} de $29,45 \pm 0,05 \text{ s}$

Analisando os dados obtidos (Gráfico 5.175) para a TAS_{ZC} de $186 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, é possível verificar que a duplicata da amostra analisada quanto a clorofila-*a* (residual médio de $38 \pm 15\%$) não apresentou um comportamento tão próximo, quanto o verificado para a turbidez (residual médio de $41 \pm 3\%$). Comparando os dois valores de TAS_{ZC} avaliados, é possível verificar que a remoção de turbidez foi mais eficiente para o valor de taxa maior (remoção média de $52 \pm 3\%$ e $59 \pm 3\%$, para os valores de TAS_{ZC} de 133 e $186 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente), contudo, analisando a média de clorofila-*a* (remoção média de $73 \pm 4\%$ e $62 \pm 15\%$, para os valores de TAS_{ZC} de 133 e $186 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, respectivamente), não foi possível verificar tal vantagem de uma taxa sobre a outra, de modo que optou-se por trabalhar na fase 4 desta etapa com o valor de TAS_{ZC} menor, o qual se encontra mais próximo dos valores regularmente utilizados em projetos de unidades FAD em escala plena.

5.6.4 Avaliação da quantidade de ar aplicada (A/V)

Na fase 4 do trabalho foram avaliados 4 valores de A/V, mantendo fixos os valores de TAS_{ZS} em $21 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, de TAS_{ZC} em $133 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e do t_{ZC} de 29,5s. Os dados obtidos são apresentados no Gráfico 5.176.

Gráfico 5.176 - Residual médio de turbidez e de clorofila-a para os A/V avaliadas, na fase 4, com ensaios realizados com réplicas, mantendo fixos TAS_{ZS} em $21 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, TAS_{ZC} em $133 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$ e t_{ZC} de 29,5 s

Analisando os resultados apresentados (Gráfico 5.176), é possível verificar valores de A/V de 9,94 a $13,43 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ apresentaram um comportamento bastante parecidos em termos de residual médio de clorofila-a ($37 \pm 9\%$; $27 \pm 4\%$; $32 \pm 5\%$; e $27 \pm 11\%$ para A/V de 8,1; 9,94; 11,72; e $13,43 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ respectivamente), contudo, quando analisados os valores residuais de turbidez ($44 \pm 2\%$; $48 \pm 3\%$; $38 \pm 9\%$; e $30 \pm 6\%$ para A/V de 8,1; 9,94; 11,72; e $13,43 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ respectivamente), é possível verificar uma maior eficiência para um A/V de $13,43 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$.

5.6.5 Avaliação da TAS_{ZS} e do t_{ZC} para concentrações elevadas de ar

Com a finalização da fase 4, ficou evidente o melhor funcionamento do FAD quando foi inserida uma maior concentração de ar, e consequentemente uma maior concentração de microbolhas de ar na zona de contato, de modo que optou-se pela realização de novos ensaios, visando avaliar o comportamento do sistema, para a TAS_{ZS} de $15 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$. Ao mesmo tempo, buscou-se avaliar a influência do t_{ZC} para esta maior quantidade de ar, visto que os testes realizados na fase 1 foram executados com uma concentração menor. Os dados de residual de turbidez, bem como de clorofila-a, são apresentados nos Gráficos 5.177 e 5.178.

Gráfico 5.177 - Residual médio de turbidez para os t_{ZC} avaliados nas $T_{AS_{ZS}}$ (15 e 21 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$), avaliadas, na fase 5, com ensaios realizados com réplicas, mantendo fixos A/V em 13,43 $g.m^{-3}$ e $T_{AS_{ZC}}$ em 133 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$

Gráfico 5.178 - Residual médio de clorofila-a para os t_{ZC} avaliados nas $T_{AS_{ZS}}$ (15 e 21 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$), avaliadas, na fase 5, com ensaios realizados com réplicas, mantendo fixos A/V em 13,43 $g.m^{-3}$ e $T_{AS_{ZC}}$ em 133 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$

Uma análise dos resultados (Gráficos 5.177 e 5.178), permite verificar que para uma $T_{AS_{ZS}}$ de 15 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$, com uma $T_{AS_{ZC}}$ de 133 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ e t_{ZC} de 41,2s, o sistema se comporta de maneira mais estável (residual médio de $29 \pm 5\%$ e de $22 \pm 1\%$, para turbidez e clorofila-a, respectivamente), corroborando com os dados da fase 1, no qual foi verificado que o sistema apresentou melhor desempenho quando foi adotada a configuração da piloto FAD que permitiu o maior valor de t_{ZC} possível de ser testado. Ao comparar os dados obtidos para os dois valores de $T_{AS_{ZS}}$ avaliados, é possível verificar a superioridade da $T_{AS_{ZS}}$ de 15 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ e t_{ZC} de 41,2s (residual de clorofila-a de $22 \pm 1\%$) se comparada com a $T_{AS_{ZS}}$ de 21 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$ e t_{ZC} de 29,5s (residual de clorofila-a de $27 \pm 11\%$), diferente dos dados obtidos na fase 2, o que pode estar relacionado com as características diferentes do efluente do FBRC (afluente à unidade FAD piloto). Vale salientar sempre que os FBRC utilizados neste trabalho para a produção de microalgas, por tratarem-se de reatores biológicos alimentados com vinhaça diluída (meio de cultivo complexo), não entrou em regime de equilíbrio dinâmico, o que resultou na produção de efluente com variações significativas de qualidade.

Para permitir a quantificação destas variações significativas do efluente do FBRC, foi realizada a caracterização das amostras brutas utilizadas nos ensaios de FAD em unidade piloto, sendo obtido os seguintes valores médios: turbidez (123 ± 73 NTU), clorofila-a (1844 ± 1613 $\mu g.L^{-1}$), cor aparente (2915 ± 973 UC) e DQO (674 ± 154 $mg.L^{-1}$).

O residual de clorofila-a encontrado ($23 \pm 5\%$ para t_{ZC} de 30,9s e $T_{AS_{ZS}}$ de 15 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$; $22 \pm 1\%$ para t_{ZC} de 41,2s e $T_{AS_{ZS}}$ de 15 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$; e $27 \pm 11\%$ para t_{ZC} de 29,5s e $T_{AS_{ZS}}$ de 21 $m^3.m^{-2}.h^{-1}$), ainda não reflete o potencial da FAD na remoção de microalgas produzidas em FBR, o qual é apresentado na literatura como uma tecnologia capaz de remover 90% da biomassa contida na corrente de alimentação (BESSON e GUIRAUD, 2012), indicando que

novos ensaios devem ser realizados buscando explorar ainda mais o potencial desta tecnologia, com vistas a se encontrar produtos químicos (coagulantes e/ou floculantes), para servirem de auxiliares do processo FAD.

5.6.6 Caracterização final dos ensaios de FAD em escoamento contínuo

Além da caracterização das amostras por turbidez e clorofila-*a*, o efluente do último ensaio realizado na fase 5, já com as condições ótimas de operação definidas (A/V de $13,43 \text{ g.m}^{-3}$; TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$; t_{ZC} de $41,2\text{s}$; e TAS_{ZS} de $15 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$), foi caracterizado também quanto a concentração de metais, nitrogênio, ST, cor aparente e DQO. Os dados obtidos, são apresentados nas Tabelas 5.27 e 5.28.

Tabela 5.27 - Dados físicos e químicos do afluente, efluente e da torta formada no processo de FAD com escoamento contínuo para a condição otimizada do processo (A/V $13,43 \text{ g.m}^{-3}$; TAS_{ZC} $133 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$; t_{ZC} $41,2 \text{ s}$; TAS_{ZS} $15 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

Amostra	Cor Aparente (UC)	DQO bruta (mg.L^{-1})	ST (mg.L^{-1})	STF (mg.L^{-1})	STV (mg.L^{-1})
Afluente	2900	632	1201 ± 32	647 ± 7	554 ± 27
Efluente	2310	439	1045 ± 15	643 ± 9	402 ± 24
Torta	-	-	23406 ± 194	2051 ± 41	21355 ± 227

Analisando os dados físicos e químicos coletados (Tabela 5.27), é possível verificar uma redução de 20% para a cor aparente, o que está diretamente relacionado com a redução de turbidez, haja vista a não utilização de produto químico, o que por ventura, poderia auxiliar na remoção do material em suspensão. Uma redução de aproximadamente 31% na DQO também foi verificada, o que pode estar relacionada com a remoção da biomassa pelo processo da FAD.

Com relação a análise de sólidos, é possível verificar uma redução mais significativa na concentração de sólidos voláteis, quando comparado a entrada e a saída do flotador. Isto está relacionado com a remoção da biomassa, a qual é principalmente orgânica. Analisando a concentração de sólidos na torta coletada, este fenômeno fica evidente, sendo verificado uma fração superior a 90% de matéria orgânica na composição do material removido.

Quanto ao espessamento, um dos grandes atrativos da FAD, juntamente com a capacidade de operação à altas taxas, e, assumindo que a densidade do lodo é próxima à do líquido afluente, é possível verificar um grau de espessamento de aproximadamente 20 vezes.

Tabela 5.28 - Determinação de nutrientes e metais para o afluente e para o efluente do processo de FAD com escoamento contínuo para a condição otimizada do processo (A/V 13,43 g.m⁻³; TAS_{ZC} 133 m³.m⁻².h⁻¹; t_{ZC} 41,2 s; TAS_{ZS} 15 m³.m⁻².h⁻¹)

	Afluente	Efluente
Alumínio (mg.L ⁻¹)	0,41	0,34
Bário (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD
Cadmio (mg.L ⁻¹)	0,046	0,047
Cálcio (mg.L ⁻¹)	109	63
Chumbo (mg.L ⁻¹)	0,49	0,50
Cobalto (mg.L ⁻¹)	0,052	0,050
Cobre (mg.L ⁻¹)	0,080	0,076
Cromo (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD
Estrôncio (mg.L ⁻¹)	0,807	0,800
Ferro (mg.L ⁻¹)	0,697	0,557
Magnésio (mg.L ⁻¹)	21,71	19,49
Manganês (mg.L ⁻¹)	0,252	0,187
Molibdênio (mg.L ⁻¹)	<LD	<LD
Níquel (mg.L ⁻¹)	0,172	0,164
Nitrogênio (mg.L ⁻¹)	5,116	3,973
Nitrogênio Amoniacal (mg.L ⁻¹)	4,169	2,929
Potássio (mg.L ⁻¹)	204	215
Prata (mg.L ⁻¹)	0,009	0,008
Sódio (mg.L ⁻¹)	4,6	4,2
Zinco (mg.L ⁻¹)	0,105	0,106

Analizando os dados de nutrientes e metais (Tabela 5.28), é possível verificar que fora as poucas variáveis que apresentaram uma variação significativa entre o afluente e o efluente do flotador. Isto está diretamente relacionado com a forma em que o elemento se encontra disponível no afluente, ou seja, se ele está dissolvido ou se está incorporado ou aderido na biomassa que foi removida.

Os elementos que apresentaram maior redução foram o alumínio com 17%, o cálcio com 42%, o ferro com 20%, o manganês com 26%, e o nitrogênio total e o amoniacal com 22 e 30% respectivamente.

5.7 ETAPA FINAL DE ENSAIOS DE DESAGUAMENTO FINAL DO LODO REMOVIDO E ESPESSADO NO FLOTADOR POR CENTRIFUGAÇÃO

Nesta etapa final da pesquisa, a biomassa espessada pela FAD passa pela etapa de desaguamento, de modo a reduzir o volume da mesma, bem como aumentar a concentração de sólidos, o que pode reduzir custos de transporte e processamento, em função do uso final desta biomassa.

Nos Gráficos 5.179 a 5.187 são apresentados os dados obtidos nos ensaios realizados nesta última etapa. Deve ser destacado que o ensaio em que foram avaliadas as 6 dosagens de

polímeros, sem incluir a não aplicação do mesmo, para o G^* de 300, não são apresentados, em virtude da similaridade que o mesmo possui com o ensaio que será exposto. É importante destacar que o lodo utilizado, apresentava teor de sólidos inicial de 2,37% em virtude do processo de espessamento por FAD.

Gráfico 5.179 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero catiônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 300

Gráfico 5.180 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero aniônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 300

Gráfico 5.181 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero não iônico aplicado, após desaguamento por centrifugação do lodo espessado por FAD, para um G^* de 300

Analisando os dados obtidos para os ensaios realizados com G^* de 300, é possível verificar que apenas o uso do polímero catiônico permitiu a obtenção de curvas de adensamento superiores às encontradas quando não foi adicionado polímero. Para o polímero catiônico, o teor de sólidos variou de 8,1 a 8,7%, sendo o limite inferior idêntico aos valores encontrados quando não foi realizada a aplicação de polímero. A baixa diferença entre as curvas está relacionada com o baixo G^* utilizado. Enquanto que para a dosagem de 10 g.kg^{-1} a curva começa a se estabilizar por volta de 60 minutos, para as menores dosagens, esta estabilização só é verificada após 90 minutos de ensaio. Verifica-se que a dosagem de 6 g de polímero catiônico por kg de ST no lodo (6 g.kg^{-1}) apresentou-se como a dosagem ótima para esse tipo de polímero, pois dosagens acima desse valor não conduziram a aumentos significativo do teor de sólidos na torta resultante da centrifugação.

Para o polímero aniônico combinado com G^* de 300, a baixa eficiência do mesmo fica evidente quando comparado com as curvas de adensamento obtidas quando não foi adicionado o polímero. O adensamento obtido oscilou de 7,3% para as dosagens maiores ou igual a 6 g.kg^{-1} à 8,1 para a dosagem de 2 g.kg^{-1} , tendo a curva estabilizado apenas após 100 minutos de ensaio aproximadamente.

Já para o polímero não iônico e G^* de 300, as curvas de adensamento oscilaram entre 7,8 e 8,1%, valor este semelhante ao verificado quando não foi feita a aplicação do polímero. Especificamente para este produto, no ensaio em questão, não foi possível verificar uma relação entre a dosagem utilizada e o teor de sólidos final, contudo foi verificado que a curva começa a estabilizar em torno de 90 minutos após o início do ensaio.

Gráfico 5.182 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero catiônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 650

Gráfico 5.183 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero aniônico aplicado, após desaguamento por centrífuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 650

Gráfico 5.184 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero não iônico aplicado, após desaguamento por centrifuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 650

Para os ensaios realizados com G^* de 650 não foram realizados ensaios com a não aplicação de polímero, mas foi possível verificar um adensamento superior ao verificado quando os ensaios foram realizados para um G^* de 300. Enquanto o teor de sólido das amostras submetidas ao polímero catiônico se estabilizou por volta de 70 minutos em torno de 9,4 e 9,8%, as amostras tratadas com o polímero aniônico estabilizaram por volta de 90 minutos, na faixa de 9,0 a 9,4%, já as amostras tratadas com o polímero não iônico, também estabilizaram por volta de 90 minutos, com teor de 9,4% para todas as dosagens.

Enquanto que para o polímero catiônico, a dosagem ótima foi de 6g.kg^{-1} , para o polímero aniônico, novamente foi verificado que as dosagens menores ou igual a 4g.kg^{-1} apresentaram os maiores teores de sólidos. Com relação ao polímero não iônico, não foi verificado nenhum comportamento que permitisse inferir sobre uma dosagem ótima.

Embora não tenha sido realizado ensaio para o G^* de 650 sem a aplicação de polímero, e em função dos resultados obtidos estarem muito próximos, mesmo com polímeros de cargas opostas, é possível inferir que a não aplicação de polímero também deve trazer resultados satisfatórios para o adensamento por centrifugação nestas condições.

Gráfico 5.185 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero catiônico aplicado, após desaguamento por centrifuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 1000

Gráfico 5.186 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero aniônico aplicado, após desaguamento por centrifuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 1000

Gráfico 5.187 - Teor de sólidos em função da dosagem de polímero não iônico aplicado, após desaguamento por centrifuga do lodo espessado por FAD, para um G^* de 1000

Para as amostras tratadas com o polímero catiônico, e G^* de 1000, o teor de sólidos após os 70 minutos necessários para a estabilização da amostra, ficou entre 10,6 e 11,1%, sendo a maior concentração verificada para as dosagens intermediárias (6 e 8 g.kg^{-1}). Para as amostras tratadas com o polímero aniônico, foram necessários aproximadamente 70 minutos para a estabilização da amostra, com teor de sólidos de 9,8 a 10,2%, não sendo possível verificar um padrão entre a dosagem aplicada e o teor final de sólidos. Para as amostras tratadas com o polímero não iônico, foram necessários os mesmos 70 minutos para as amostras estabilizarem, com teor de sólidos de 9,8 a 10,2%, sendo o menor valor verificado para a maior dosagem.

Com a conclusão dos ensaios realizados, ficou evidente a superioridade do polímero catiônico Superfloc C492 (com dosagem ótima de 6 g.kg^{-1}) frente aos demais produtos avaliados, o aniônico Zetag 4110, e o não iônico Magnafloc LT20, indicando que a superfície das partículas que formam o lodo em estudo provavelmente apresenta carga negativa, e que o polímero catiônico, em dosagens moderadas pode melhorar o desempenho do desaguamento. Outro aspecto que deve ser discutido, considerando o uso que será feito desta biomassa, é quanto a interferência ou não do polímero utilizado. Como pode ser observado no ensaio realizado com G^* de 300, a não utilização de qualquer tipo de polímero permitiu a obtenção de curvas de adensamento com teor de sólidos iguais aos verificados para a dosagem de 4 g.kg^{-1} do polímero catiônico (Superfloc C492), sendo a única diferença verificada visualmente, na estabilidade da torta formada, a qual é mais consistente quando utilizado o polímero catiônico.

5.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS ACERCA DAS DIVERSAS ETAPAS DO ESTUDO E SUAS RELAÇÕES COM O CENÁRIO DA INDÚSTRIA SUCROALCOOLEIRA

De modo geral, a tecnologia de microfiltração tangencial, quando comparada com a FAD e com a sedimentação, apresenta resultados superiores em termos de clarificação (remoção de cor e turbidez), contudo a remoção de metais alcançada por esta tecnologia não se mostrou muito superior que a proporcionada pela FAD (avaliada por BICHARA, 2014), de modo que são necessários estudos visando identificar os fatores que realmente interferem no crescimento das microalgas, ou se a adoção de uma cepa mais resistente e/ou aclimatada pode suprir a necessidade de um tratamento prévio. Vale ressaltar que a definição do processo estará sempre vinculada com a vinhaça utilizada, a qual apresenta variações entre as usinas, e entre as coletas, e que a definição de um tratamento deverá ser baseada nos compostos que por ventura possam interferir no crescimento, sem que produtos que por ventura possam ser utilizados neste tratamento venham a apresentar um efeito negativo sobre o cultivo.

A forma utilizada para o cultivo se mostrou extremamente trabalhosa, mas com algumas vantagens, como o maior controle do processo. Uma possível melhora no cultivo poderá ser alcançada com a adição de CO₂, o qual, se for imaginado um cenário em escala real numa usina, poderia ser proveniente do sistema de geração de energia da usina, o qual libera CO₂ após o processo de combustão da biomassa.

Ainda imaginando um cenário hipotético numa usina de açúcar e álcool em escala real, toda a logística de transporte seria minimizada com a instalação dos reatores na própria usina, reduzindo as contaminações provenientes da etapa de armazenamento, sendo necessário apenas um sistema eficiente para a redução da temperatura da vinhaça logo após a saída dos fermentadores.

A separação da biomassa algal por FAD, por sua vez, apresenta um grande potencial, estando a eficiência do processo diretamente relacionada com a qualidade do efluente gerado nos FBRC. A utilização de coagulantes e/ou floculantes, contudo, deverá ser realizada considerando as etapas que seguem, evitando assim a perda na qualidade da biomassa.

Uma possível recirculação do efluente do processo de FAD para a diluição da vinhaça (se necessário) deverá ser realizada com cautela, exigindo estudos para o monitoramento de compostos que não são aproveitados pelos microrganismos, e que pelo efeito de acumulação poderiam eventualmente vir a atingir níveis tóxicos.

Finalmente, o desaguamento da biomassa por centrifugação, também se mostrou satisfatório, e assim como a FAD, a eficiência do processo também está relacionada com a qualidade do efluente do FBRC.

FOLHA INTENCIONALMENTE DEIXADA EM BRANCO

6 CONCLUSÕES

A realização das seis etapas que compuseram a parte experimental da presente pesquisa permitiram diversas conclusões, as quais são apresentadas a seguir.

- A realização dos ensaios para a identificação de um tipo de coagulante adequado para a clarificação da vinhaça permitiu identificar o Superfloc C492 (polímero catiônico à base de poliacrilamida) como o melhor coagulante dentre os produtos químicos testados, em especial no que se refere a remoção de turbidez.
- A microfiltração tangencial em membrana polimérica tubular com abertura de poros de 0,2µm apresentou elevada eficiência de remoção de turbidez (na faixa de 99,94% a 99,99%), de cor aparente (na faixa de 79% a 89%), de SST (sempre abaixo do limite de detecção do método analítico) e de DQO (na faixa de 24% a 39%) da vinhaça, sendo os melhores resultados obtidos quando realizada a adição de 5mg/L do polímero catiônico Superfloc C492, com uma temperatura de 45°C, retrolavagens a cada 10 minutos durante 3 segundos.
- Ainda com a realização dos ensaios de microfiltração tangencial foi verificado que a concentração de sólidos presentes na vinhaça não apresentou interferência direta na taxa de filtração, sendo a eficiência desta associada ao tipo de sólidos presentes na mesma.
- A realização dos ensaios de cultivo em batelada permitiu verificar que o consórcio de microalgas utilizado (*Chlorella vulgaris* e alguma espécie do gênero *Chlamidomonas*) não apresentou um crescimento evidente quando submetido a um meio com 10% de vinhaça, independente da quantidade de inóculo utilizada para o repique. Contudo quando concentrações menores de vinhaça microfiltrada foram avaliadas, foi verificado um aumento no número de indivíduos para um cultivo realizado em meio contendo 2,5% de vinhaça, e um aumento do tamanho celular para o cultivo realizado em meio contendo 5,0 e 7,5% de vinhaça para a cultura submetida a uma aeração de 1vvm, fotoperíodo de 12 horas e 23±2°C de temperatura, com a utilização de um inóculo de 10⁶ indivíduos por litro.
- Os ensaios de FAD realizados em flotatestes permitiram a constatação da superioridade do polímero Superfloc C492 (o mesmo tido como o melhor na etapa de estudo sobre a microfiltração da vinhaça) para a separação da biomassa de microalga cultivado em FBRC, dentre os polímeros avaliados. Nos ensaios de otimização realizados, foi

verificado que uma dosagem de 28 mg.L^{-1} do polímero, associados com um G_{MR} de 500 s^{-1} por 50 segundos, com um G_{ML} de 110 s^{-1} por 8 minutos e uma relação de A/V de $9,94 \text{ g.m}^{-3}$, permitiu a maior remoção de biomassa para uma velocidade de flotação da ordem de 30 cm.min^{-1} , embora a não aplicação do polímero também tenha apresentado resultados satisfatórios quanto a qualidade do efluente obtida, em especial quando considerada a variação da qualidade do efluente do FBRC.

- Os ensaios de FAD executados em escala piloto com alimentação contínua, sem a utilização de produto químico, permitiu verificar que a quantidade de ar adicionada é um parâmetro essencial para a garantia de eficiência do processo, o qual forneceu o melhor resultado (remoção de clorofila-*a* do efluente de $78 \pm 1\%$) quando operado com TAS_{ZS} de $15 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$, para t_{ZC} de 41,2 s e TAS_{ZC} de $133 \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$.
- Finalmente, a realização dos ensaios de desaguamento final por centrifugação permitiram verificar que o polímero Superfloc C492 foi responsável pela obtenção de um lodo mais adensado, quando comparado com os polímeros não iônico e aniônico avaliados. A aplicação de um G^* de 1000, dosagens de 6 a 8 g de polímero por kg de lodo e 70 minutos de centrifugação permitiram a obtenção de um lodo com teor de sólidos em torno de 11%, cerca de 5 vezes mais concentrado que a amostra inicial. Contudo deve ser ressaltado que a utilização deste produto deve ser realizada com cautela, considerando o destino que será dado à biomassa desaguada, evitando efeitos indesejados aos processos seguintes.

7 RECOMENDAÇÕES

A realização das etapas previstas neste trabalho permitiram a identificação de pontos importantes, os quais merecem atenção na realização de novos estudos, os quais são apresentados a seguir.

- Conforme verificado através das caracterizações realizadas nas vinhaças coletadas, novos ensaios devem ser realizados com diferentes vinhaças visando avaliar a influência da qualidade afluyente nos resultados obtidos após o processo de clarificação.
- É recomendada também a avaliação da filtração convencional como forma de clarificação da vinhaça, uma vez que os resultados obtidos com a microfiltração tangencial não foram muito distantes dos obtidos pela FAD quando analisada a remoção de metais.
- A utilização de uma vinhaça pré-tratada biologicamente antes do tratamento físico-químico também pode trazer resultados satisfatórios, merecendo atenção especial em novos estudos, em especial na remoção da cor verdadeira deste resíduo.
- A realização de novos ensaios de cultivo com a utilização de um inóculo puro para a verificação do potencial do desenvolvimento da *Chlorella vulgaris* no meio em questão, também é importante, uma vez que os resultados obtidos não permitiu avaliar o potencial desta microalga exclusivamente. A realização de ensaios de cultivo com a utilização de cepas coletas no ambiente em que a vinhaça está inserida, também se mostra promissor, uma vez que as microalgas identificadas neste processo já estarão mais adaptadas à vinhaça. Recomenda-se ainda a avaliação da toxicidade dos antiespumantes utilizados no cultivo, bem como a viabilidade técnica e econômica da aplicação de antibióticos ao longo da operação dos FBRC, garantindo assim a supremacia das microalgas sobre as bactérias.
- A realização de ensaios de longa duração em FBRC que permitam avaliar a melhor forma de inoculação destes reatores também se faz necessária, haja vista a falta de trabalhos na literatura que apresentem a melhor forma de se iniciar a operação de tais reatores.
- É recomendado também a realização de novos estudos de separação da biomassa por FAD, utilizando efluente produzido por FBRC em equilíbrio dinâmico de operação,

para avaliação de baixas dosagens de polímeros, bem como a avaliação de outros tipos de produtos químicos com vistas atuarem como auxiliares de flotação.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Andersen, R. A. (Ed.). (2005). *Algal culturing techniques*. Elsevier: Academic Press.
- Awwa. (2012). *Standards methods for the examination of water and wastewater* (22^a ed.). Washington, DC: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation.
- Besson, A., & Guiraud, P. (2012). Effects of pH adjustment on Dissolved Air Flotation harvesting of the hypersaline microalga *Dunaliella salina*. *The 6th International Conference on Flotation for Water and Wastewater Systems*. New York.
- Bichara, A. (2014). *Tratamento de vinhaça por processos físico-químicos de precipitação química e flotação e sua utilização como meio de cultivo para a microalga de potencial bioenergético, Chlorella vulgaris*. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Bicudo, C. E., & Menezes, M. (Eds.). (2006). *Gêneros de algas de águas continentais do Brasil* (2^a ed.). São Carlos, São Paulo, Brasil: RIMA.
- Bonini, M. A. (2012). *Cultivo heterotrófico de Aphanothece microscopica năgeli e Chlorella vulgaris em diferentes fontes de carbono e em vinhaça*. Dissertação (Mestrado em Agricultura e Ambiente), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- Borowitzka, M. A. (1999). Commercial production of microalgae: ponds, tanks, tubes and fermenters. *Journal of Biotechnology*, 70, pp. 313-321.
- Bratby, J. (2012). Algae harvesting using flotation. *Proceedings of the 6th International Conference on Flotation for Water and Waste Water Systems*. New York: IWA.
- Brennan, L., & Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae - A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14, pp. 557-577.
- Centurión, R. E., Moraes, V. A., Percebon, C. M., & Ruiz, R. T. (1983). Destinação final da vinhaça produzida por destilrias de álcool. *Dae*, 134, 107-112.
- CETESB P4.231. (Dezembro de 2006). *Vinhaça - critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola*. Fonte: http://www.cetesb.sp.gov.br/Tecnologia/camaras/P4_231.pdf
- Cheng-Wu, Z., Zimora, O., Kopel, R., & Richmond, A. (2001). An industrial-size flat plate glass reactor for mass production of *Nannochloropsis* sp. (Eustigmatophyceae). *Aquaculture*, 195, pp. 35-49.

- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, 25, pp. 294-306.
- Chojnacka, K., & Marquez-Rocha, F. J. (2004). Kinetic and stoichiometric relationships of the energy and carbon metabolism in the culture of microalgae. *Biotechnology*, 3(1), pp. 21-34.
- Christenson, L., & Sims, R. (2011). Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. *Biotechnology Advances*, 29, pp. 686-702.
- Converti, A., Casazza, A. A., Ortiz, E. Y., Perego, P., & Borghi, M. D. (2009). Effect of temperature and nitrogen concentration on the growth and lipid content of *Nannochloropsis oculata* and *Chlorella vulgaris* for biodiesel production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 48, pp. 1146-1151.
- Danquah, M. K., Gladman, B., Moheimani, N., & Forde, G. M. (2009). Microalgal growth characteristics and subsequent influence on dewatering efficiency. *Chemical Engineering Journal*, 151, pp. 73-78.
- Dassey, A. J., & Theegala, C. S. (2013). Harvesting economics and strategies using centrifugation for cost effective separation of microalgae cells for biodiesel applications. *Bioresource Technology*, 128, pp. 241-245.
- Di Bernardo, L., & Campos, J. R. (1991). *Uso de polímeros naturales em el tratamiento de agua para abastecimiento*. Colombia: Ultratextos Ltda.
- Duarte, I. C. (2001). *Influência do meio nutricional no crescimento e composição centesimal de Chlorella sp (chlorophyta, chlorococcales)*. Dissertação (Mestrado em Ciências Biológicas), Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Rio Claro.
- Duranceau, S. J., & Taylor, J. S. (2011). Membranes. In: J. K. Edzwald (Ed.), *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water* (6^a ed.). Mc Graw Hill.
- Ebeling, J. M., Rishel, K. T., & Sibrell, P. L. (2005). Screening and evaluation of polymers as flocculation aids for the treatment of aquacultural effluents. *Aquacultural Engineering*, 33, pp. 235-249.
- Edzwald, J. K. (2010). Dissolved air flotation and me. *Water Research*, pp. 2077-2106.
- Fabreti, A. A. (2006). *Pós-tratamento de efluente de lagoa de estabilização através de processo físico-químico*. Dissertação (Mestrado em Engenharia), Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, São Paulo.
- Fagundes, T. S. (2010). *Uso de polímero natural a base de amido como auxiliar de floculação no pós-tratamento de efluentes UASB com flotação por ar dissolvido*. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.

- Farmerie, J. E. (01 de Maio de 2009). *Dissolved air flotation for membrane pretreatment*. Acesso em 27 de Dezembro de 2009, disponível em <http://www.waterworld.com>
- Feng, Y., Li, C., & Zhang, D. (2011). Lipid production of *Chlorella vulgaris* cultured in artificial wastewater medium. *Bioresource Technology*, 102, pp. 101-105.
- Fuentes-Grünewald, C., Garcés, E., Rossi, S., & Camp, J. (2009). Use of dinoflagellate *Karlodinium veneficum* as a sustainable source of biodiesel production. *J ind Microbiol Biotechnol*, 36, pp. 1215-1224.
- Garg, S., Li, Y., Wang, L., & Scenk, P. M. (2012). Flotation of marine microalgae: effect of algal hydrophobicity. *Bioresource Technology*, 121, pp. 471-474.
- Gomes, M. T. (2011). *Concentração da vinhaça por microfiltração tangencial seguida de nanofiltração*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas.
- Grisoli, R., Coelho, S. T., & Matai, P. H. (s.d.). *Energia microbiológica*. Acesso em 10 de Setembro de 2010, disponível em Interfacehs: Revista de gestão integrada em saúde do trabalho e meio ambiente: http://www.interfacehs.sp.senac.br/br/artigos.asp?ep=11&cod_artigo=198
- Guillard, R. R., & Lorenzen, C. J. (1972). Yellow-green algae with chlorophyllide C. *Journal of phycol.*, 8, pp. 10-14.
- Guimarães, G. C., & Brandão, C. C. (2007). Influence of micro-bubbles and algae on centrifuge dewatering of sludge thickened by dissolved air flotation. *Proceedings of the 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems*. Seoul: IWA.
- Han, M. Y. (2011). Dissolved air flotation development, application, and research needs. In: A. V. Nieuwenhuijzen, & J. V. Graaf (Eds.), *Handbook on Particle Separation Processes*. London, UK: IWA Publishing.
- Han, M., & Kim, T. (2007). Development of algae removal method for natural water systems based on the principle of harmony and balance. *Proceedings of the 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems*. Seoul: IWA.
- Harun, R., Singh, M., Forde, G. M., & Danquah, M. K. (2010). Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14(3), pp. 1037-1047.
- Hata, J., Hua, Q., Yang, C., Shimizu, K., & Taya, M. (Agosto de 2000). Characterization of energy conversion based on metabolic flux analysis in mixotrophic liverwort cells, *Marchantia polymorpha*. *Biochemical Engineering Journal*, 1, pp. 65-74.

- Henderson, R. K., Parsons, S. A., & Jefferson, B. (2009). The potential for using bubble modification chemicals in dissolved air flotation for algae removal. *Separation Science and Technology*, 44, pp. 1923-1940.
- Hsieh, C. W. (2009). Cultivation of microalgae for oil production with a cultivation strategy of urea limitation. *Bioresource Technology*, 100, pp. 3921-3926.
- Judd, S., & Judd, C. (Eds.). (2011). *The MBR Book: Principles and Applications of Membrane Bioreactors for Water and Wastewater Treatment* (2^a ed.). Elsevier.
- Kawal, H. (1981). Avaliação de processos para separação de algas do efluente de lagoa de estabilização. 13. Lima: Cepis.
- Lapolli, F. R. (1998). *Biofiltração e microfiltração tangencial para o tratamento de esgotos sanitários*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Lee, R. E. (2008). *Phycology* (4th ed.). Cambridge: Cambridge University Press.
- Liang, Z., Wang, Y., Zhou, Y., Liu, H., & Wu, Z. (2009). Variables affecting melanoidins removal from molasses wastewater by coagulation/flocculation. *Separation and Purification Technology*, 68(3), pp. 382-389.
- Liu, Z. Y., Wang, G. C., & Zhou, B. C. (2008). Effect of iron on growth and lipid accumulation in *Chlorella vulgaris*. *Bioresource Technology*, 99, pp. 4717-4722.
- Lóio, D. A. (2013). *Tratamento físico-químico de vinhaça por coagulação, floculação e sedimentação e seu aproveitamento no cultivo da microalga Chlorella vulgaris*. Dissertação (Mestrado em Ciências: Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Malack, M. H., & Anderson, G. K. (1996). Coagulation-crossflow microfiltration of domestic wastewater. *Journal of Membrane Science*, 121, pp. 59-70.
- Marinho, Y. F. (2009). *Avaliação do crescimento da Chlorella vulgaris em diferentes pH objetivando sua inserção na matéria prima do biodiesel*. Acesso em 10 de Outubro de 2012, disponível em Jornada de Ensino, Pesquisa e Extensão: <http://www.eventosufrpe.com.br/jepex2009/cd/resumos/r0160-2.pdf>
- Mata, T. M., Martins, A. A., & Caetano, N. S. (2010). Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, pp. 217-232.
- Metclaf & Eddy Inc. (2003). *Wastewater engineering: treatment, disposal and reuse* (4^a ed.). New York: McGraw-Hill.

- Michels, M. H., van der Goot, A. J., Norsker, N. H., & Wijffels, R. H. (2010). Effects of shear stress on the microalgae *Chaetoceros muelleri*. *Bioprocess Biosyst Eng*, pp. 921-927.
- Migo, V. P., Matsumara, M., Rosario, E. J., & Kataoka, H. (1993). The effect of pH and calcium ions on the destabilization of melanoidina. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 76(1), pp. 29-32.
- Migo, V. P., Rosario, E. J., & Matsumara, M. (1997). Flocculation of melanoidins induced by inorganic ions. *Journal of Fermentation and Bioengineering*, 83(3), pp. 287-291.
- Mitra, D., Leeuwen, J. H., & Lamsal, B. (2012). Heterotrophic/ mixotrophic cultivation of oleaginous *Chlorella vulgaris* on industrial co-products. *Algal Research*, 1, pp. 40-48.
- NEM 6520. (1981). *Nederlandse Norm*.
- Norsker, N. H., Barbosa, M. J., Vermuë, M. H., & Wijffels, R. H. (2011). Microaalgal production - A close look at the economics. *Biotechnology Advances*, 29, pp. 24-27.
- Nush, F. A. (Setembro de 1980). Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment determination. *Arch. Hydrobiol. Beih. Ergebn. Limnol.*, 14, pp. 14-36.
- Oliveira, H. T. (1988). *Utilização de vinhaça como meio de cultura para Chlorella vulgaris (Ccap 211/11b)*. Dissertação (Mestrado em Ecologia), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- Oliveira, H. T., & Cáceres, O. (1986). Resultados preliminares sobre o uso de vinhoto como meio de cultura para 8 espécies de algas de água doce. *Acta Limnológica Brasil*, 1, pp. 601-610.
- Ometto, A. R. (2005). *Avaliação do ciclo de vida do álcool etílico hidratado combustível pelos métodos EDIP, Exergia e Emergia*. Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Pelegriño, E. C. (2011). *Emprego de Coagulante à base de tanino em sistema de pós-tratamento de efluente de reator UASB por flotação*. Dissertação (Mestrado em Ciências: Programa de Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Pequeno, M. A., Soares, A. T., Sassi, K. K., Silva, D. D., & Souza, A. G. (Fevereiro/ Março de 2012). *Avaliação do Potencial do óleo da microalga cultivada Chlorella sp. por cromatografia gasosa*. Acesso em 10 de Outubro de 2012, disponível em Revista Analytica: <http://pt.scribd.com/doc/94051448/avaliacao-do-potencial-do-oleo-da-microalga-cultivada>

- Rajagopaul, R., & Pillay, V. L. (2004). Evaluation of polymeric organic coagulants for DAF treatment of potable water. *Proceedings of the 2004 Water Institute of Southern Africa (WISA) Bienal Conference*. Cape Town.
- Rawat, I., Kumar, R. R., Mutanda, T., & Bux, F. (2013). Biodiesel from microalgae: a critical evaluation from laboratory to large scale production. *Applied Energy*, 103, pp. 444-467.
- Realí, M. A. (1991). *Concepção e avaliação de um sistema compacto para tratamento de águas de abastecimento utilizando o processo de flotação por ar dissolvido e filtração com taxa declinante*. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Realí, M. A. (1999). Principais características quantitativas e qualitativas do lodo de ETAs. In: M. A. Realí (Ed.), *Noções gerais de tratamento e disposição final de lodos de estações de tratamento de água* (1ª ed., Vol. 1, pp. 21-39). Rio de Janeiro: Editora da Associação Brasileira de Engenharia Sanitária - ABES.
- Realí, M. A., & Patrizzi, L. J. (2007). The influence of contact zone configuration on the efficiency of a DAF pilot plant. *Proceedings of the 5th International Conference on Flotation in Water and Wastewater Systems. 1*, pp. 135-142. Seoul: IWA.
- Realí, M. A., & Santos, S. P. (1999). Emprego de uma unidade de flotação de alta taxa com escoamento vertical para remoção de algas de águas para abastecimento. *Engenharia & Arquitetura: Caderno de Engenharia Sanitária e Ambiental*, 1(1), 37-45.
- Realí, M. A., Paz, L. P., & Daniel, L. A. (2013). Tratamento de água para consumo humano. In: M. C. Calijuri, & D. G. Cunha (Eds.), *Engenharia Ambiental: Conceitos, Tecnologia e Gestão* (pp. 405-453). Rio de Janeiro: Elsevier.
- Richmond, A. (Ed.). (2004). *Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology*. Oxford: Blackwell Science.
- Sacchi, G. D., & Realí, M. A. (2010). Mycrocistin removal by ultrafiltration membranes associated with pre-oxidation with hydrogen peroxide, dissolved air flotation and post-chlorination. *IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Thecnology and Water Reuse Specialized Groups* (pp. 259-263). Londres: International Water Association Publishing.
- Samson, R., & Leduy, A. (Fevereiro de 1985). Multistage continuous cultivation of blue-green alga *Spirulina maxima* in the flat tank photobioreactors with recycle. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 63, pp. 105-112.

- Santiago, R. M., Girardi, F., & Gimenes, M. L. (s.d.). *Tratamento de vinhaça com os coagulantes naturais: quitosana, tanino e moringa*.
- Santos, P. V. (2013). *Seleção de cepas oleaginosas da microalga Chlorella spp. e otimização do seu cultivo em meio sintético e vinhaça visando à produção sustentável de biodiesel*. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Sato, K. (s.d.). *Removal of melanoidin from wastewater in sugar factories by continuous foam fraction column*. Acesso em 10 de Outubro de 2012, disponível em http://www.ide.titech.ac.jp/~regashir/grp/pdf_thesis/b_sato.pdf
- Satyawali, Y., & Balakrishnan, M. (2008). Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: a review. *Journal of environmental management*, 86, pp. 481-497.
- Schneider, R. P., & Tsutita, M. T. (2001). *Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reuso* (1ª ed.). São Paulo: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental.
- Sheehan, G. J., & Greenfield, P. F. (1979). Utilization, treatment and disposal of distillery wastewater. *Water Research*, 14, pp. 257-277.
- Silva, A. L. (2015). *Avaliação do crescimento da microalga Chlorellavulgaris em fotobiorreator contínuo do tipo "flat-panel" alimentado com vinhaça, meio WC e meio WC enriquecido com glicerol*. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Ambiental), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Silva, H. F. (2014). *Ensaio prospectivo para escolha de produto químico com efluente do fotobiorreator operado com meio padrão*. Relatório de Estágio Interno (Laboratório de Tratamento Avançado e Reúso de Águas - LATAR), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Sim, T. -S., Goh, A., & Becker, E. W. (1988). Comparison of centrifugation, dissolved air flotation and drum filtration techniques for harvesting sewage-grown algae. *Biomass*, 16, pp. 51-62.
- Smith, B. T., & Davis, R. H. (Maio de 2012). Sedimentation of algae flocculated using naturally-available, magnesium-based flocculants. *Algal Research*, 1, pp. 32-39.
- Spoehr, H. A., & Milner, H. W. (Janeiro de 1949). The chemical composition of chlorella: effect of environmental conditions. *Plant Physiol.*, 24(1), pp. 120-149.

- Stusick, M. J., Kleisinger, A., & Durand, M. (2012). Successful use of DAF for algae laden small rural systems. *Proceedings of the 6th International Conference on Flotation for Water and Wastewater Systems*. New York: IWA.
- Suali, E., & Sarbatly, R. (Maio de 2012). Conversion of microalgae to biofuel. *Renewable and sustainable energy reviews*, 16, pp. 4316-4342.
- Svrcek, C., & Smith, D. W. (Maio de 2004). Cyanobacteria toxins and the current state of knowledge on water treatment options: a review. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 3(3), pp. 155-184.
- Tam, N. F., Wong, J. P., & Wong, Y. S. (2001). Repeated use of two *Chlorella* species, *C. vulgaris* and *ww1* for cyclic nickel biosorption. *Environmental Pollution*, 114, pp. 85-92.
- Teixeira, C. M., & Morales, E. (2006). Microalga como matéria prima para a produção de biodiesel. *Anais do I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel*, (pp. 91-96). Brasília.
- Torotra, G. J., Funke, B. R., & Case, C. L. (2012). *Microbiologia* (10ª ed.). (A. M. Silva, B. R. Quinan, C. A. Rosa, E. F. Stancioli, F. C. Gomes, F. G. Fonseca, . . . R. J. Nicoli, Trans.) Porto Alegre: Artmed.
- Trevisoli, A. M. (2010). *Estudo experimental da microfiltração tangencial com membrana cerâmica aplicada na clarificação da vinhaça*. Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Tsutiya, M. T., & Schneider, R. P. (Agosto de 1999). Tratamento de águas e esgoto através de membranas filtrantes. *Saneas*, 10.
- Ugwu, C. U., Aoyagi, H., & Uchiyama, H. (2008). Photobioreactors for mass cultivation of algae. *Bioresource Technology*, 99, pp. 4021-4028.
- UNICA. (21 de Maio de 2015). *Estimativa da Safra 2015/2016*. Acesso em 22 de Junho de 2015, disponível em <http://www.unica.com.br/documentos/apresentacoes/sid/44065593/>
- Vasconcelos, R. F. (2009). *Avaliação do crescimento de três microalgas: Isochrysis galbana, Chaetoceros calcitrans e Chlorella vulgaris, visando à utilização como biocombustíveis*. Acesso em 10 de Outubro de 2012, disponível em Jornada de ensino, pesquisa e extensão: <http://www.eventosufrpe.com.br/jepex2009/cd/resumos/r0160-1.pdf>
- Vidal, C. M. (2001). *Microfiltração tangencial como alternativa de pós-tratamento de efluente de reator anaeróbio de leito expandido alimentado com esgoto sanitário*.

- Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Vidal, C. M. (2006). *Avaliação da microfiltração tangencial como alternativa de tratamento avançado de efluente gerado em sistema de tratamento de esgoto sanitário constituído de reator UASB (Upflow Anaerobic Sludge Blanket) seguido de tanque de aeração*. Tese (Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento), Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos.
- Wang, B., Li, Y., Wu, N., & Lan, C. Q. (2008). CO₂ Bio-mitigation using microalgae. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 79(5), pp. 707-718.
- Xu, H., Miao, X., & Wu, Q. (2006). High quality biodiesel production from a microalgae *Chlorella protothecoides* by heterotrophic growth in fermenters. *Journal of Biotechnology*, 126(4), pp. 499-507.
- Yoo, C., Jun, S., Lee, J., Ahn, C., & Oh, H. (2010). Selection of microalgae for lipid production under high levels carbon dioxide. *Bioresource Technology*, 101, pp. 571-574.
- Zhang, W., Xiong, R., & Wei, G. (2009). Biological flocculation treatment on distillery wastewater and recirculation of wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 172, pp. 1252-1257.
- Zhang, X., Amendola, P., Hewson, J. C., Sommerfeld, M., & Hu, Q. (2012). Influence of growth phase on harvesting of *Chlorella zofingiensis* by dissolved air flotation. *Bioresource Technology*, 116, pp. 477-484.
- Zhang, X., Hu, Q., Sommerfeld, M., Puruhito, E., & Chen, Y. (2010). Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. *Bioresource Technology*, 101, pp. 5297-5304.
- Zwietering, M. H., Jongenburger, L., Rombouts, F. M., & Riet, K. V. (Junho de 1990). Modeling of the bacterial growth curve. *Applied and Environmental Microbiology*, 56(6), pp. 1875-1881.