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

THADEU SALIN SAHÃO

Remoção da microalga *Chlorella sorokiniana*, cultivadas em fotobiorreatores, alimentados com efluente de reator anaeróbio tratando esgoto sintético, com emprego da técnica de ozonização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD)

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos – SP
2017

THADEU SALIN SAHÃO

Remoção da microalga *Chlorella sorokiniana*, cultivadas em fotobiorreatores, alimentados com efluente de reator anaeróbio tratando esgoto sintético, com emprego da técnica de ozonização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD)

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

Orientador: Marco Antônio Penalva Reali

São Carlos – SP
2017

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.

S131r Sahão, Thadeu Salin
Remoção da microalga *Chlorella sorokiniana*, cultivadas em fotobiorreatores, alimentados com efluente de reator anaeróbio tratando esgoto sintético, com emprego da técnica de ozonização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD) / Thadeu Salin Sahão; orientador Marco Antônio Penalva Realí. São Carlos, 2017.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento -- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2017.

1. Fotobiorreator. 2. Microalgas. 3. Reator anaeróbio. 4. Flotação. 5. Ozonização. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **THADEU SALIN SAHÃO**.

Título da dissertação: "Remoção da microalga *Chlorella Sorokiniana*, cultivadas em fotobiorreatores, alimentados com efluente de reator anaeróbio tratando esgoto sintético, com emprego da técnica de ozonização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD)".

Data da defesa: 14/06/2017.

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

APROVADO

Profa. Dra. **Mirna Helena Regali Seleguin**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

APROVADO

Prof. Dr. **Rodrigo Braga Moruzzi**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP – Rio Claro)

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 **Luis Fernando Costa Alberto**

*Dedico este trabalho a Deus, que me proporcionou
todas as condições para que eu pudesse realiza-lo;
a Maria, que me guiou nos momentos difíceis;
a minha família, José Carlos, Lusia e Juliana,
por todo apoio, amor, carinho e respeito.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ser luz em minha vida, mesmo nos momentos em que eu não poderia enxergar uma solução e por me mostrar que nas adversidades é que devemos confiar n'Ele para solucionar nossos problemas.

A Maria, por me guiar nas horas mais decisivas, me proteger de todas as ciladas e me dar colo de mãe quando necessitava dela.

Aos meus pais, Lusía e José Carlos, por me apoiarem em todos os momentos de minha vida, por me dar um amor-doação que só quem ama é capaz de entender, por terem como maior valor a família, e por todos os valores que me passaram.

À minha irmã, Juliana, por estar presente em todos os momentos de minha vida, por seu caráter totalmente íntegro, por sempre ser uma grande amiga e um exemplo de dedicação em seus estudos.

À minha avó Mansueta (*In memoriam*), por sempre me apoiar na busca dos meus sonhos, por se preocupar sempre com o futuro de seu neto e amar incondicionalmente a sua família.

À minha namorada, Geovana, por todo amor, carinho, atenção, paciência e entendimento diários, por estar sempre ao meu lado e me apoiar nos momentos de decisões.

Ao Professor Marco Antônio Penalva Reali, pelos ensinamentos, pelos excelentes conselhos e direcionamentos, pela confiança e pela paciência durante o desenvolvimento do trabalho. Por ser um grande orientador e profissional, que me mostrou valores importantes que irei levar pelo resto de minha vida.

Ao Professor Luiz Antônio Daniel, que sempre esteve presente para nos auxiliar no desenvolvimento da pesquisa. Ele foi fundamental para realização deste trabalho. Ao professor Gustavo Ribeiro, por auxiliar com todos os seus conhecimentos.

Ao Rodrigo Vieira, que me ensinou tudo o que sabia, que me deu ótimos conselhos, que sempre estava à disposição para me auxiliar. Obrigado por sua atenção, amizade e paciência comigo. Você é um exemplo de perseverança!

A Ana Paula Sueitt, que me ajudou nos meus experimentos, deu excelentes conselhos, me auxiliou nos momentos em que eu mais precisava. Você é uma profissional exemplar! Obrigado por toda sua atenção e amizade comigo.

A Rafael Ferrer, Nathalie, Sayuri, Juliana Dias e Fernanda Queiroz, e toda a equipe do projeto, por todas as coletas semanais, por toda ajuda nos momentos de dificuldade, por todos os ensinamentos, pelos ótimos momentos de convívio, pela amizade.

À técnica do LATAR Maria Teresa Hoffmann, que me passou todo seu conhecimento, me auxiliou em todos os momentos da minha pesquisa e pelo exemplo de profissionalismo. Ao técnico do LATAR, Wagner, por me auxiliar nos momentos em que eu mais necessitava.

Ao Alcino, que sempre me auxiliou nas etapas de nosso trabalho com seu conhecimento, que sempre esteve disposto e disponível para resolver os problemas em qualquer horário. Ao Bergamo, por sempre auxiliar nas coletas semanais, por nos ajudar com diversos problemas operacionais, por todos os conselhos. Vocês são exemplos de profissionalismo.

Ao Gabriel Sacchi, que me ajudou, me ensinando seus conhecimentos sobre flotação e algas. Ao Hiago Schiano, que me ajudou quando precisei de auxílio nos ensaios de flotação e na alimentação do reator anaeróbio. Obrigado pela sua amizade.

A todos os pesquisadores do LATAR, que me auxiliaram durante a pesquisa, pela amizade e pelos momentos de confraternização: Gabriel Sacchi, Gabriela Palhuzi, Eloá Pelegrino, Dayane Boni, Paulo Maciel, Ulisses Terin, Bárbara Freitas, Amanda Marques, Allan Ogura e Hugo.

Aos meus excelentes amigos de MUR, Legião de Maria, São Carlos, mestrado e Ibitinga, que sempre me aconselharam durante a pesquisa, me animaram nos momentos de dificuldade e foram instrumentos de Deus em minha vida. Em especial, ao Luciano Junior, que me auxiliou com todo seu conhecimento e sua experiência na vida profissional, ao Felipe Santa Maria, por partilhar momentos difíceis sobre o mestrado e me dar apoio.

À Universidade de São Paulo pela oportunidade concedida de realizar o mestrado, com excelentes profissionais e uma ótima estrutura.

À CAPES, pelo apoio financeiro durante a pesquisa, e à FAPESP pelos recursos necessários à implementação do projeto temático.

*“A minh’alma engrandece ao Senhor
E se alegrou o meu espírito em Deus, meu Salvador,
Pois Ele viu a pequenez de sua serva, eis que agora as gerações hão de chamar-me de bendita.
O poderoso fez por mim maravilhas e Santo é o seu nome!
Seu amor, de geração em geração, chega a todos que o respeitam.
Demonstrou o poder de seu braço, dispersou os orgulhosos.
Derrubou os poderosos de seus tronos e os humildes exaltou.
De bens saciou os famintos e despediu, sem nada, os ricos.
Acolheu Israel, seu servidor, fiel ao seu amor,
Como havia prometido aos nossos pais, em favor de Abraão e de seus filhos, para sempre.”*

Evangelho de São Lucas, 1:46-55

RESUMO

SAHÃO, T. S. **Remoção da microalga *Chlorella sorokiniana*, cultivadas em fotobiorreatores, alimentados com efluente de reator anaeróbio tratando esgoto sintético, com emprego da técnica de ozonização seguida de flotação por ar dissolvido (FAD).** Dissertação (Mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

O tratamento anaeróbio de esgoto doméstico em combinação com a produção de biomassa de algas é considerado uma excelente alternativa para a remoção de nutrientes. O processo de separação sólido-líquido de microalgas continua sendo um grande desafio técnico e econômico. A ozonização seguida de flotação por dissolvido é uma alternativa interessante visando a separação de microalgas e, consequentemente, a remoção de nutrientes. Os objetivos deste trabalho foram: avaliar a remoção de nitrogênio e fósforo de um efluente de reator anaeróbio através do crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* em fotobiorreator tipo *flat panel* e investigar o uso da ozonização associada à flotação por ar dissolvido para o processo de separação sólido-líquido da microalga *Chlorella sorokiniana*. O efluente anaeróbio foi obtido a partir de um reator anaeróbio com leito de fibras flexíveis que trata esgoto doméstico sintético. As microalgas foram cultivadas em fotobiorreator *flat panel* com tempo de cultivo de cinco dias, sob condições controladas: intensidade de luz ($196 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), fluxo de ar ($0,2 \text{ vvm}$), temperatura ($29 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) e fotoperíodo (12 horas com iluminação artificial e 12 horas no escuro). No final do período de cultivo, foram realizados ensaios para adequação da FAD e da ozonização, através da avaliação de parâmetros, tais como: dosagem de ozônio, dosagem de polímero, pH, tempos e gradientes de mistura rápida e floculação, velocidade de flotação e quantidade de ar necessária para flotação por ar dissolvido. O reator anaeróbio apresentou altas eficiências de remoção de demanda química de oxigênio e demanda bioquímica de oxigênio: $63 \pm 6\%$ e $53 \pm 8\%$, respectivamente. Ao final do período de cultivo das microalgas no fotobiorreator, as remoções de nitrogênio total dissolvido e fósforo total dissolvido foram de $52,1\%$ e $31,8\%$, respectivamente. Analisando os resultados referentes à etapa de separação sólido-líquido, verificou-se que o pH não influenciou significativamente na eficiência do tratamento; altas velocidades de flotação (24 cm.min^{-1} e 36 cm.min^{-1}) podem ser empregadas; a etapa de floculação não contribuiu para melhora do tratamento; e a ozonização não contribuiu significativamente para a melhora da eficiência do processo de separação sólido-líquido.

Palavras-chaves: Tratamento anaeróbio, crescimento, ensaios para adequação, processo de separação.

ABSTRACT

SAHÃO, T. S. **Removal of the microalgae *Chlorella sorokiniana*, grown in photobioreactor fed with anaerobic reactor effluent treating synthetic sewage, using the technique of ozonation followed by dissolved air flotation (DAF).** Dissertação (Mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2017.

Anaerobic treatment of wastewater in combination with the production of algae biomass is an excellent alternative for nutrient removal. The process of solid-liquid separation of microalgae remains a major technical and economic challenge. Ozonation followed by flotation by dissolved air is an interesting alternative for the separation of microalgae and removal of nutrients. The objectives of this work were: to evaluate the nitrogen and phosphorus removal of an anaerobic effluent through the growth of *Chlorella sorokiniana* microalgae in a flat panel photobioreactor and to investigate the use of ozonation associated with dissolved air flotation (DAF) for the solid-liquid separation of the microalga *Chlorella sorokiniana*. The anaerobic effluent was obtained from a fixed-bed anaerobic reactor with flexible fibers. The microalgae were grown in a *flat panel* photobioreactor for five days, under controlled conditions: light intensity ($196 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$), Airflow (0.2 vvm), temperature ($29 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$) and photoperiod (12 hours). At the end of the cultivation period, tests were carried out to adjust FAD and ozonation through the evaluation of parameters such as: ozone dosage, polymer dosage, pH, fast mixing and flocculation times and gradients, flotation velocity. The anaerobic reactor presented high efficiency of removal of COD and BOD, $63 \pm 6\%$ and $53 \pm 8\%$, respectively. At the end of the microalgae culture period in the photobioreactor, the removal of total nitrogen, total phosphorus and total dissolved carbon of the effluent from the anaerobic reactor were 52.1%, 31.8% and 66.2%, respectively. Analyzing the results concerning the separation step, it was verified that the pH did not influence the removal efficiencies, high flotation rates can be employed in the separation process, the flocculation step in the treatment was not necessary and ozonation didn't contributed to an improvement the solid-liquid separation process.

Keywords: Anaerobic treatment, Growth, Suitability test, Separation process

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FAD	Flotação por ar dissolvido
FBR	Fotobiorreator
RALFFF	Reator Anaeróbio com Leito de Fibras Flexíveis
TDH	Tempo de Detenção Hidráulico
pH	Potencial Hidrogeniônico
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas
vvm	volume de ar por volume de líquido por minuto
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
G_{MR}	Gradiente de Mistura Rápida
G_F	Gradiente de Floculação
T_{MR}	Tempo de Mistura Rápida
T_F	Tempo de Floculação
P_{SAT}	Pressão na Câmara de Saturação
R_{REC}	Razão de recirculação
V_F	Velocidade de Flotação
T_{ozo}	Tempo de ozonização
O₃	Ozônio
V	Volts;
W	Watts;
°C	Graus Celsius;
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos;
USP	Universidade de São Paulo;
COD	Carbono Orgânico Dissolvido;
CID	Carbono Inorgânico Dissolvido;
NTU	Unidades Nefelométricas de Turbidez;
Pa	Pascal;
P	Fósforo;
N	Nitrogênio;
DO	Densidade Óptica;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Linha geral da pesquisa	3
Figura 2 – Cenário do presente trabalho dentro da linha geral de pesquisa	4
Figura 3 – Rotas metabólicas e populações microbianas	8
Figura 4 – Imagem da microalga <i>Chlorella sorokiniana</i>	14
Figura 5 – Fotobiorreator tipo tubular	16
Figura 6 – Síntese das fases realizadas durante o trabalho	26
Figura 7 – Os dois RALFFF, que tratam esgoto doméstico sintético, operados durante todo o período experimental	27
Figura 8 – Reservatório de mistura e armazenamento do esgoto doméstico sintético utilizado como afluente para os RALFFF	28
Figura 9 – Esquema simplificado do sistema de tratamento e coleta do efluente do RALFFF que trata esgoto doméstico sintético	30
Figura 10 – Representação do procedimento utilizado para inoculação microalga <i>Chlorella sorokiniana</i> ao meio proveniente de efluente do RALFFF e eliminação dos nutrientes em abundância	32
Figura 11 – Os quatro FBRs tipo <i>flat panel</i> utilizados durante o presente trabalho	34
Figura 12 – Ilustração do sistema constituído de fotobiorreatores tipo <i>flat panel</i> para cultivo das microalgas <i>Chlorella sorokiniana</i>	34
Figura 13 – Agitadores mecânicos utilizados para coagulação	48
Figura 14 – Flotatestes utilizados nos ensaios de adequação de parâmetros e a parte superior da câmara de saturação	49
Figura 15 – Coluna de ozonização e painel de controle do ozonizador	50
Figura 16 – Variação do pH do efluente (saída do RALFFF) e do afluente (esgoto doméstico sintético) ao longo da fase 1	52
Figura 17 – Monitoramento da Alcalinidade total afluente e efluente durante a fase 1 de operação do RALFFF	53
Figura 18 – Monitoramento da relação Al/AP durante a fase 1 de operação do RALFFF	54
Figura 19 – Monitoramento da concentração de Ácidos Orgânicos Voláteis no efluente durante a fase 1 de operação do RALFFF.	55
Figura 20 – Monitoramento das DQO efluente, solúvel e afluente durante a fase 1 de operação do RALFFF.	56
Figura 21 – Monitoramento da DBO _{5,20} durante a fase 1 de operação do RALFFF	56
Figura 22 – Variação dos valores médios de pH durante o período de cultivo da microalga <i>Chlorella sorokiniana</i>	59
Figura 23 – Variação dos valores médios da alcalinidade total durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i>	60
Figura 24 – Variação dos valores médios da densidade óptica em comprimentos de onda de 540 nm, 682 nm e 750 nm durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i>	61
Figura 25 – Variação do valor médio da turbidez durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i>	62
Figura 26 – Variação do valor médio de cor aparente durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i>	63

Figura 27 – Variação média das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido(CID) e carbono total dissolvido (CTD) durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i>	64
Figura 28 – Eficiência de remoção de turbidez em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9	68
Figura 29 – Cor aparente remanescente em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7 e 8	69
Figura 30 – Eficiência de remoção de densidade óptica em λ 540 nm em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9	70
Figura 31 – Eficiência de remoção de densidade óptica em λ 682 nm em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9	70
Figura 32 – Eficiência de remoção de densidade óptica em λ 750 nm em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9	71
Figura 33 – Turbidez remanescente em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados	72
Figura 34 – Cor aparente remanescente em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados	73
Figura 35 – Densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 540 nm em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados	74
Figura 36 – Densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 682 nm em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados	75
Figura 37 – Densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 750 nm em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados	75
Figura 38 – Valores de turbidez remanescente em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados	76
Figura 39 – Valores de cor aparente remanescente em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados	77
Figura 40 – Valores de densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 540 nm em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados	77
Figura 41 – Valores de densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 682 nm em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados	78
Figura 42 – Valores de densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 750 nm em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados	78

Figura 43 – Eficiência de remoção de turbidez em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 550 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)	80
Figura 44 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 550 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)	81
Figura 45 – Eficiência de remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 540 nm em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 550 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)	81
Figura 46 – Eficiência de remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 682 nm em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 550 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)	82
Figura 47 – Eficiência de remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 750 nm em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 550 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)	82
Figura 48 – Eficiência de remoção de turbidez em função de três velocidades de flotação para os quatro valores de pH testados	84
Figura 49 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de três velocidades de flotação para os quatro valores de pH testados	84
Figura 50 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e sem aplicação de polímero na mistura rápida	86
Figura 51 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e sem aplicação de polímero na mistura rápida	87
Figura 52 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 1 mg.L^{-1}	89
Figura 53 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 1 mg.L^{-1}	90
Figura 54 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1}	92
Figura 55 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1}	92
Figura 56 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD	96
Figura 57 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD	97

Figura 58 – Eficiência de remoção de densidade óptica λ 540nm em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD	98
Figura 59 – Eficiência de remoção de densidade óptica λ 682nm em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD	98
Figura 60 – Eficiência de remoção de densidade óptica λ 750nm em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD	99
Figura 61 – $DQO_{SOLÚVEL}$ para etapa de avaliação da pré-ozonização na FAD, em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados	100
Figura 62 – Eficiência de remoção de DQO para etapa de avaliação da pré-ozonização na FAD, em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados	101
Figura 63 – Relação de nitrogênio dissolvido final/nitrogênio dissolvido inicial em função de quatro dosagens de ozônio e três dosagens de polímero testadas	102
Figura 64 – Relação de fósforo dissolvido final/fósforo dissolvido inicial em função de quatro dosagens de ozônio e três dosagens de polímero testadas	103
Figura 65 – Potencial Zeta (mV) para etapa de avaliação da pré-ozonização na FAD, em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais características do ozônio	18
Tabela 2 – Parâmetros físicos e operacionais do RALFFF fixados durante todas as etapas do experimento	28
Tabela 3 – Parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação do par pH e dosagem de polímero	40
Tabela 4 – Parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação de mistura rápida	40
Tabela 5 – Parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação de floculação	41
Tabela 6 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da quantidade de ar requerido para FAD	42
Tabela 7 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência do pH	43
Tabela 8 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da pré-ozonização nas velocidades de flotação	44
Tabela 9 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da pré-ozonização na remoção das microalgas	45
Tabela 10 – Análises físicas e químicas realizadas e as metodologias utilizadas.	46
Tabela 11 – Principais parâmetros de monitoramento RALFFF	57
Tabela 12 – Razão DO_{682}/DO_{540} óptica durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i> .	61
Tabela 13 – Valores médios das principais variáveis na entrada (dia 0 de cultivo) e saída (dia 5 de cultivo) do FBR	66
Tabela 14 – Valores médios do inóculo e do efluente proveniente do RALFFF utilizados durante a caracterização da remoção de nutrientes pelas microalgas	67
Tabela 15 – Valores remanescentes de turbidez, cor aparente e densidade óptica sem a realização da etapa de floculação	79
Tabela 16 – Eficiência de remoção de densidade óptica em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e sem aplicação de polímero na mistura rápida	88
Tabela 17 – Eficiência de remoção de densidade óptica em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e dosagem de polímero de 1 mg.L^{-1} na mistura rápida	91
Tabela 18 – Eficiência de remoção de densidade óptica em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1} na mistura rápida	93
Tabela 19 – Caracterização do efluente proveniente de FBR tipo <i>flat panel</i> utilizado nas etapas da fase de separação das microalgas	105
Tabela 20 – principais parâmetros operacionais referentes à melhor condição encontrada com a etapa de ozonização e sem a etapa de ozonização introduzida no sistema de tratamento para a etapa de separação das microalgas	106
Tabela 21 – eficiências de remoção dos principais parâmetros referente à melhor condição adequada com a etapa de ozonização e sem a etapa de ozonização introduzida no sistema de tratamento para a etapa de separação das microalgas.	

SUMÁRIO

1) INTRODUÇÃO	1
2) OBJETIVOS.....	5
3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
3.1) TRATAMENTO ANAERÓBIO.....	6
3.1.1) CONTEXTO NACIONAL.....	6
3.1.2) DIGESTÃO ANAERÓBIA.....	7
3.2) ALGAS.....	10
3.2.1) PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS	10
3.2.2) EUTROFIZAÇÃO E OS PRINCIPAIS PROBLEMAS RELACIONADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUA.....	10
3.2.3) APLICAÇÃO DAS MICROALGAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS POLUÍDAS.....	11
3.2.4) UTILIZAÇÃO DAS MICROALGAS EM DIVERSAS ATIVIDADES ECONÔMICAS	13
3.2.5) CHLORELLA SOROKINIANA.....	13
3.2.6) FOTOBIOREATORES.....	15
3.3) PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE ALGAS	16
3.3.1) OZONIZAÇÃO.....	18
3.3.2) FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)	20
3.3.3) ASSOCIAÇÃO ENTRE FLOTAÇÃO E OZONIZAÇÃO	22
4) MATERIAL E MÉTODOS	25
4.1) FASES.....	25
4.2) FASE 1 –AVALIAÇÃO DO RALFFF	26
4.3) FASE 2 – REMOÇÃO DE NUTRIENTES	31
4.3.1) CULTIVO E MANUTENÇÃO DA MICROALGA <i>CHLORELLA SOROKINIANA</i> EM FOTOBIOREATOR TIPO <i>FLAT PANEL</i> UTILIZANDO MEIO M8A	31
4.3.2) ADAPTAÇÃO DA MICROALGA <i>CHLORELLA SOROKINIANA</i> AO EFLUENTE ANAERÓBIO	31
4.3.3) CARACTERÍSTICAS DOS FOTOBIOREATORES E DO TRATAMENTO	33
4.3.4) PROCEDIMENTO DE COLETA DO EFLUENTE ANAERÓBIO E REPIQUE DAS MICROALGAS.....	34
4.3.5) CULTIVO DAS MICROALGAS EM FBR TIPO <i>FLAT PANEL</i> UTILIZANDO COMO MEIO O EFLUENTE DE RALFFF TRATANDO ESGOTO SINTÉTICO	35
4.4) FASE 3 – SEPARAÇÃO DAS MICROALGAS.....	37

4.4.1) PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS	37
4.4.2) ENSAIOS DE ADEQUAÇÃO DOS PARÂMETROS	39
4.4.3) ADEQUAÇÃO DO pH DE COAGULAÇÃO E DA DOSAGEM DE POLÍMERO PARA FAD	39
4.4.4) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MISTURA RÁPIDA.....	40
4.4.5) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FLOCULAÇÃO	41
4.4.6) ADEQUAÇÃO DA QUANTIDADE DE AR REQUERIDO PARA A FAD	42
4.4.7) VERIFICAÇÃO DA NECESSIDADE DE CORREÇÃO DO pH	42
4.4.8) AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NAS VELOCIDADES DE FLOTAÇÃO DA FAD	43
4.4.9) AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA FAD E NA REMOÇÃO DE MICROALGAS.....	45
4.5) ANÁLISES	46
4.6) EQUIPAMENTOS.....	47
5) RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1) FASE 1 – AVALIAÇÃO DO RALFFF	51
5.1.1) pH, ALCALINIDADE E ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS	51
5.1.2) DQO E DBO	55
5.1.3) ANÁLISE GERAL	56
5.2) FASE 2 – REMOÇÃO DE NUTRIENTES	58
5.2.1) pH E ALCALINIDADE	58
5.2.2) DENSIDADE ÓPTICA EM 540 NM, 682 NM E 750 NM, COR APARENTE E TURBIDEZ	60
5.2.3) CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD), CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO (CID) E CARBONO TOTAL DISSOLVIDO (CTD)	63
5.2.4) ANÁLISE GERAL	64
5.3) FASE 3 – SEPARAÇÃO DAS MICROALGAS.....	67
5.3.1) ADEQUAÇÃO DE DOSAGENS DE POLÍMERO CATIÔNICO E DO pH.....	67
5.3.2) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MISTURA RÁPIDA	71
5.3.3) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FLOCULAÇÃO	75
5.3.4) ADEQUAÇÃO DA QUANTIDADE DE AR REQUERIDO PARA FAD	79
5.3.5) VERIFICAÇÃO DA NECESSIDADE DE CORREÇÃO DO pH	83
5.3.6) AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NAS VELOCIDADES DE FLOTAÇÃO DA FAD	85
5.3.7) AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA FAD E NA SEPARAÇÃO DAS MICROALGAS.....	94
5.3.8) ANÁLISE GERAL DO SISTEMA DE TRATAMENTO	104

6)	CONCLUSÕES.....	108
7)	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	109
8)	REFERÊNCIAS.....	110

1) INTRODUÇÃO

As algas não são mais vistas apenas como um problema ambiental devido à eutrofização em corpos d'águas. Os nutrientes nitrogênio e fósforo são importantes para o controle da produção primária, e suas excessivas concentrações podem criar problemas relacionados à eutrofização em nascentes, lagos, córregos, estuários, oceanos e reservatórios. As principais consequências da eutrofização, nos ambientes aquáticos, são a diminuição do teor de oxigênio dissolvido, que propicia a morte dos animais aquáticos, e a consequente liberação de fósforo de sedimentos. A liberação de sedimentos ratifica a eutrofização no próprio ambiente eutrofizado (CORRELL, 1998).

Diversas formas de nitrogênio e fósforo estão presentes no efluente do tratamento secundário de uma estação de tratamento de esgoto. Portanto, o esgoto sanitário precisa ser tratado e cumprir as exigências da legislação brasileira, antes de ser descartado em corpos d'águas. Segundo Mallick (2002), o cultivo de algas utilizando esgoto como meio de cultivo oferece benefícios mútuos, como o tratamento do esgoto e a produção de biomassa algal, que tem diversas áreas de aplicação.

Muitos estudos demonstraram que as microalgas apresentam grande potencial para serem utilizadas na recuperação de nitrogênio e fósforo. Esses nutrientes assimilados na biomassa algal têm potencial para serem utilizados como produto de alto valor agregado (RUIZ-MARIN et al., 2010; BOELEE et al., 2011; ALCÁNTARA et al., 2015). Segundo Christenson e Sims (2011) existem diversas aplicações práticas e desafios para o sucesso da produção e separação de culturas de microalgas em larga-escala que sejam viáveis economicamente. Uma das possíveis aplicações é a produção de biocombustíveis e bioprodutos em combinação ao tratamento de esgoto.

Alguns estudos sobre recuperação de nutrientes, provenientes de águas residuárias municipais ou industriais, através da produção de biomassa algal têm sido investigados. Alguns parâmetros importantes para o sucesso da produção de

microalgas a serem investigados, sobre as águas residuárias, são: a disponibilidade e quantidade de cada nutriente e o teor de inibidores potenciais as algas (CAI et al., 2013a, 2013b).

É de interesse do meio acadêmico e científico o desenvolvimento de tecnologias viáveis que aprimorem condições e meios para absorção dos nutrientes, visando estimular o crescimento celular da cultura de microalgas. Os FBRs são reconhecidos como uma alternativa para elevar as taxas de crescimento celular algal e, conseqüentemente, aumentar a eficiência de remoção de nutrientes do meio (NAKAJIMA; TAKAHASHI, 1991). Em comparação com sistemas abertos, os FBRs possuem maiores eficiências fotossintéticas e maiores taxas de produtividade de biomassa. Uma enorme variedade de FBRs diferentes foi desenvolvida nas últimas décadas (WANG et al., 2012). As espécies do gênero *Chlorella* são bastante adequadas para o tratamento de águas residuárias. Elas adaptam seu crescimento a grandes variações de temperatura (5 a 45 °C) e apresentam alta eficiência energética (DE-BASHAN et al., 2008).

Apesar de o meio e as condições de cultivo de microalgas terem elevada importância na produção em larga escala, o desafio de muitas pesquisas está na escolha da melhor tecnologia de separação da biomassa algal, cuja separação pode necessitar de uma ou mais tecnologias. A escolha do melhor processo depende do uso que será dado à biomassa e dos custos, que podem atingir 30% do custo total do projeto (GRIMA et al., 2003). Algumas tecnologias utilizadas para separação sólido-líquido de biomassa algal são: sedimentação, flotação, filtração e centrifugação, sendo que essas etapas podem ser precedidas pela etapa de floculação (GUDIN; THERPENIER, 1986).

A técnica de flotação por ar dissolvido tem sido a alternativa mais empregada em estações de tratamento que tratam águas contendo algas, devido à dificuldade na formação de flocos densos, necessários para o bom funcionamento dos sedimentadores. A FAD requer pequenas dosagens de coagulantes, se comparada à sedimentação, sendo possível a utilização de polímeros catiônicos (ARBOLEDA, 2000), e é o processo físico mais efetivo para clarificação de águas que contêm biomassa algal, matéria orgânica natural ou cor natural, e que apresentam baixa turbidez – além

de possuir elevada eficiência na remoção de cistos de *Giardia* e oocistos de *Cryptosporidium* (EDZWALD, 2010).

A ozonização é um processo oxidativo que substituiu a cloração em alguns países, em aplicações visando a desinfecção de águas, já que o ozônio tem um elevado potencial de oxidação e não forma produtos tóxicos como os compostos organoclorados (LANGLAIS et al., 1991). Segundo Chandrakanth et al. (1996), o ozônio possui propriedades oxidantes que desestabilizam a matéria coloidal. Cheng (2010) afirma que a utilização da ozonização, em conjunto com a flotação, auxilia na minimização da utilização de produtos para remoção das microalgas.

Este trabalho constitui uma etapa de uma linha geral de pesquisa intitulada “Recovering nutrients and carbon from concentrated black water – a sustainable decentralized approach for wastewater treatment”, cujo objetivo principal é investigar a recuperação de nutrientes e de carbono de águas negras e concentradas (água de sanitário), com a produção de um produto valioso, constituído a partir de biomassa de algas, que possa ser usado como fertilizante, e um efluente líquido final com potencial de ser reutilizado. Essa linha está sendo desenvolvida junto ao Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Água – LATAR do SHS/EESC/USP, em convênio com o Instituto de Ecologia da Holanda (NIOO – KNAW). Tal convênio foi estabelecido entre o NIOO – KNAW e a FAPESP. No Brasil, essa linha geral de pesquisa está sendo executada sob os auspícios da FAPESP, coordenada no Brasil pelo Prof. Dr. Luiz A. Daniel, sendo que o projeto em tela é orientado pelo Prof. Dr. Marco A. P. Realí. A Figura 1 apresenta a linha geral de pesquisa na qual o presente trabalho está inserido.

Figura 1 – Linha geral da pesquisa

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Considerando o apresentado, a etapa realizada com este trabalho tem a proposta de estudar a remoção de nutrientes, provenientes do efluente de um reator anaeróbio com leito de fibras flexíveis, através do cultivo de microalgas em FBR tipo *flat panel*, e investigar a ozonização seguida de flotação por ar dissolvido, em escala de laboratório, procurando avaliar se a ozonização é um auxiliar para a FAD. Para isto, é apresentado na Figura 2 o cenário realizado no presente trabalho situado dentro da linha geral de pesquisa.

Figura 2 – Cenário do presente trabalho situado dentro da linha geral de pesquisa

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

2) OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo avaliar a eficiência de separação de microalgas cultivadas em fotobiorreator, tipo *flat panel*, alimentado com o efluente de reator anaeróbio com leito de fibras flexíveis (RALFFF) tratando esgoto doméstico sintético, por meio da ozonização seguida de FAD. Como objetivos específicos têm-se:

- i. Avaliar a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) pelas microalgas *Chlorella sorokiniana* em um FBR *flat panel* alimentado em batelada com efluente de RALFFF tratando esgoto sintético;
- ii. Investigar os principais parâmetros do processo de FAD, em escala de bancada, para separação da cultura de microalgas *Chlorella sorokiniana*;
- iii. Avaliar a ozonização como auxiliar da etapa de flotação por ar dissolvido para separação das microalgas, buscando eliminar (ou ao menos diminuir) a aplicação de polímero no tratamento.

3) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os relatos da literatura referentes a: tratamento anaeróbio; principais características e condições de cultivo das microalgas, em especial a microalga *Chlorella Sorokiniana*, utilizada no presente trabalho; principais tecnologias de separação sólido-líquido, a serem utilizadas para efluente algal, especificando com maior ênfase as tecnologias de flotação por ar dissolvido e ozonização.

3.1) TRATAMENTO ANAERÓBIO

3.1.1) CONTEXTO NACIONAL

A aplicação de reatores anaeróbios para tratamento de esgoto sanitário tem se mostrado economicamente vantajosa para a remoção de matéria orgânica. O Brasil, por ser um país tropical, favorece a utilização da digestão anaeróbia. Entretanto, esses reatores raramente produzem efluentes que atendem aos padrões estabelecidos pela legislação. Outro ponto desfavorável do tratamento é a não remoção ou recuperação dos nutrientes nitrogênio e fósforo. Portanto, é essencial o desenvolvimento de tecnologias adequadas para o pós-tratamento do efluente líquido anaeróbio, que possibilitem a adequação do efluente, em conjunto com a recuperação dos nutrientes presentes.

Algumas características favoráveis ao tratamento anaeróbio são: pequena produção de sólidos, baixos custos de energia e operação, operação com elevados tempos de retenção celular e baixos tempos de detenção hidráulica (CHERNICHARO, 2007). Dentre os processos de tratamento anaeróbio, o mais utilizado no Brasil é o reator anaeróbio de manta de lodo, *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB), que usualmente apresenta remoção de DQO na faixa de 65 a 75%, quando o sistema é bem operado, em tempos de detenção hidráulica de 5 a 8 horas (VON SPERLING, 2005).

3.1.2) DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia é um processo biológico natural. As populações bacterianas atuam para promover a fermentação autorregulada e estável da matéria orgânica, resultando como produto final os gases CO_2 e metano. Este processo ocorre na ausência de oxigênio molecular (MOSEY, 1983).

Segundo Harper & Pohland (1986), a digestão anaeróbia é um processo equilibrado no qual diferentes populações de microrganismos apresentam funções específicas. Durante o processo de digestão anaeróbia ocorrem 9 etapas, sendo cada qual mediada por um grupo específico. A Figura 3 apresenta uma ilustração das rotas metabólicas do processo de digestão anaeróbia. As nove etapas estão descritas abaixo:

- Hidrólise de polímeros orgânicos complexos a monômeros;
- Conversão de monômeros orgânicos a ácidos orgânicos, produtos orgânicos, hidrogênio e bicarbonato;
- Oxidação de produtos orgânicos a hidrogênio, bicarbonato e ácido acético por bactérias acetogênicas produtoras de hidrogênio;
- Respiração homoacetogênica do bicarbonato;
- Oxidação de produtos orgânicos a acetato pelas bactérias redutoras de nitrato e de sulfato;
- Oxidação de acetato a bicarbonato pelas bactérias redutoras de nitrato e de sulfato;
- Oxidação de hidrogênio pelas bactérias redutoras de nitrato e de sulfato;
- Fermentação metanogênica acetoclástica;
- Respiração metanogênica do hidrogênio.

Figura 3 – Rotas metabólicas e populações microbianas

Fonte: Adaptado de LETTINGA et al. (1996).

As bactérias metanogênicas acetoclásticas convertem o acetato a metano, e as bactérias metanogênicas hidrogenotróficas produzem o metano a partir do hidrogênio. Portanto, as metanogênicas dependem do substrato produzido pelas populações formadoras de ácidos. As metanogênicas acetoclásticas são responsáveis por cerca de 70% do metano produzido, enquanto os outros 30% são provenientes da conversão das metanogênicas hidrogenotróficas (SMITH; MAH, 1966). Os aspectos termodinâmicos, assim como fatores ambientais (como pH, temperatura e alcalinidade) são importantes para o equilíbrio das populações e a eficiência do tratamento anaeróbico.

As bactérias metanogênicas acetoclásticas exercem uma relação de simbiose com as bactérias formadoras de ácidos no controle do pH e na formação de ácido acético. As bactérias formadoras de ácidos possuem taxas de crescimento maiores que as bactérias metanogênicas acetoclásticas (MOSEY, 1982). Durante a formação dos ácidos orgânicos, a concentração de hidrogênio aumenta, o que causa aumento do pH no meio. O hidrogênio pode ser consumido do meio pelas bactérias

metanogênicas, para formação de metano, ou pelas formadoras de ácidos, para formação de ácidos orgânicos, como o ácido propiônico (MOSEY, 1983). A eficiência e a estabilidade do processo de digestão anaeróbia dependem da remoção de hidrogênio do meio – essa remoção ocorre através de um mecanismo chamado de transferência de hidrogênio interespecies (THIELE et al., 1988).

Todos os diversos microrganismos compartilham o mesmo reator e estão sujeitos às mesmas condições operacionais. A situação de queda brusca da eficiência e o possível colapso do reator ocorrem quando as bactérias metanogênicas acetoclásticas perdem o controle do processo e o sistema passa a ter altas concentrações de ácidos propiônicos (MOSEY, 1982) – assim, a produção de metano é comprometida. Existem diversos estudos sobre as relações desses microrganismos, dentro de reatores anaeróbios, que visam explorar a produção de outros produtos de interesse, como o hidrogênio.

O pH e a alcalinidade são parâmetros importantes para o tratamento anaeróbio. A digestão de substratos resulta na produção de ácidos orgânicos. Devido a isso, é essencial que a alcalinidade seja suficiente para que o pH não varie bruscamente e saia da faixa ótima, em reatores anaeróbios, que é considerada entre 6,6 e 7,4 (SPEECE, 1981). A alcalinidade pode ser produzida dentro do reator anaeróbio ou ser adicionada ao processo para o sucesso do tratamento anaeróbio.

Pelegrino (2016) estudou uma nova aplicação de reator biológico anaeróbio. Foram desenvolvidos seis reatores anaeróbios de fluxo ascendente com leito de fibras flexíveis, com alimentação contínua e em escala piloto, utilizando colunas verticais. Sua aplicação se deu no tratamento de esgoto doméstico sintético. A fibra de nylon foi utilizada como meio suporte. Os seis reatores (com características físicas idênticas) possuíam rotação do eixo vertical com auxílio de micromotor localizado em sua parte superior; o TDH e as rotações foram variados. Foram analisadas as eficiências de remoção de carga orgânica com obtenção de excelentes resultados de remoção. Para TDH de 9 horas e rotação do eixo vertical de 8 rpm, as melhores eficiências de remoção foram de 91% de DQO, 96% de DQO_{FILTRADA} (filtrada em membrana de 0,7 µm) e 86% de DBO_{5,20}. Para TDH de 3 horas e rotação do eixo vertical de 34 rpm, as melhores eficiências de remoção foram de 71,9% de DQO_{FILTRADA} e 41,3% de DBO_{5,20}.

3.2) ALGAS

3.2.1) PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

As algas possuem como principais características serem organismos eucariontes, unicelulares ou pluricelulares e autotróficos que estão presentes em todos os ambientes do mundo, mormente em ambientes aquáticos ou úmidos. Elas são os maiores produtores primários, tanto em água doce quanto em água salgada, além de formarem um grupo extremamente diversificado em tamanho e morfologia. Sua eficiência fotossintética é maior que a de outras plantas e algumas espécies têm as maiores taxas de crescimentos entre os integrantes do reino das plantas (ACREMAN, 1994).

As microalgas desenvolveram a habilidade de crescer heterotroficamente e mixotroficamente. Seu mecanismo de fotossíntese é mais eficiente que o de plantas maiores por sua estrutura celular ser mais simplificada. Elas podem ser aproveitadas em diversas atividades econômicas por sua elevada capacidade de absorção de nutrientes e produção de carboidratos, proteínas e lipídios (SHEEHAN, 1998), e são consideradas importante fonte de biomassa. Cada espécie de algas pode ser mais adequada para uma diferente utilização, e em geral podem ser cultivadas em praticamente todos os ambientes, mesmo em esgoto ou água salgada (DEMIRBAS, 2010). Elas precisam de vários micronutrientes para seu crescimento, mas os principais são: amônia, fosfato, sílica, cálcio, magnésio, cobalto, potássio, zinco, ferro, manganês, enxofre e cobre. Normalmente, esses nutrientes estão encontrados em efluentes anaeróbios provenientes de tratamento de esgoto sanitário (CHRISTENSON; SIMS, 2011).

3.2.2) EUTROFIZAÇÃO E OS PRINCIPAIS PROBLEMAS RELACIONADOS AO TRATAMENTO DE ÁGUA

Segundo Von Sperling (2005), a eutrofização é o crescimento excessivo de plantas aquáticas (como principal exemplo: algas) causando interferências com os usos requeridos do corpo d'água. Apesar de ser comum a associação de algas com a

eutrofização, o desenvolvimento delas na maior parte dos ambientes do planeta tem aspectos positivos e negativos. O lançamento de esgotos sem tratamento adequado é o principal fator para eutrofização de corpos d'água. Segundo Bernardo (1995), o florescimento algal decorre do aumento da concentração de nutrientes no manancial. Os efeitos diretos nos aspectos qualitativos da água são: aumentos da matéria orgânica particulada, de substâncias orgânicas dissolvidas (sabor e odor da água), do pH e suas flutuações diárias e da cor da água; diminuição do teor de oxigênio dissolvido, provocando morte dos organismos presentes no meio aquático; problemas estéticos, recreacionais, na navegação e na capacidade de transporte.

Os principais efeitos causados pela eutrofização em cursos d'águas que são utilizados para captação, na operação de estações de tratamento que utilizam a sedimentação como etapa de separação sólido-líquido, são: aumento do consumo de coagulantes e alcalinizantes para os ajustes do pH de coagulação; emprego de polímero como auxiliar de floculação para evitar a flotação dos flocos; aumento da turbidez; obstrução do meio filtrante; aumento do consumo de água para lavagem; aumento do consumo de cloro devido à presença de matéria orgânica e amônia; formação de compostos organoclorados prejudiciais ao ser humano; problemas com sabor e odor; deposição de ferro e manganês nas tubulações (BERNARDO, 1995).

3.2.3) APLICAÇÃO DAS MICROALGAS AO TRATAMENTO DE ÁGUAS POLUÍDAS

Apesar de ocasionar várias dificuldades para estações de tratamento de águas convencionais, o crescimento excessivo das algas pode ser aplicado em outras atividades, com benefícios mútuos. A associação do crescimento algal com tratamento de águas poluídas é alvo de vários pesquisadores. Existem grandes perdas de nutrientes no tratamento convencional de águas residuárias, visando à remoção dos nutrientes, e não a recuperação. O fósforo é removido de águas residuárias através de precipitação química, ficando retido em lodos ou em *wetlands*, dependendo do tratamento escolhido, o que inviabiliza sua recuperação. O nitrogênio, por sua vez, é removido das águas residuárias através da assimilação por microorganismos, ou pela oxidação do íon amônio – ao final do ciclo, as formas nitrogenadas são liberadas para a atmosfera (DE-BASHAN et al., 2008).

Segundo Roeselers et al. (2007), algas verdes fototróficas geram energia e consomem gás carbônico, produzindo substâncias orgânicas e oxigênio. Sua função no tratamento de águas residuárias é a absorção de compostos nitrogenados que estão presentes em concentrações prejudiciais aos corpos receptores. A absorção de nitrogênio pelas microalgas tem como vantagem a retenção de nutrientes para posterior utilização, fato que não ocorre nos processos de nitrificação e desnitrificação por bactérias. Uma das possíveis utilizações das microalgas é como fertilizante na agricultura, em virtude das altas concentrações de nitrogênio e fósforo retidos na biomassa algal.

Ruiz-Martinez et al. (2012) utilizaram um reator anaeróbio para o tratamento de esgoto doméstico, que apresentou alta remoção de matéria orgânica, mas não proporcionou a remoção de nutrientes (fósforo e nitrogênio). Os autores utilizaram um FBR cilíndrico, em escala de laboratório, para analisar a possível recuperação de nutrientes pelas algas. O pH foi mantido em $7,2 \pm 0,3$ com auxílio do CO_2 , que foi introduzido no sistema. Eles utilizaram: TDH de 2 dias, pH fixo em 7.2, temperatura de 30 °C e aeração enriquecida com dióxido de carbono, evitando a precipitação do fosfato e o *stripping* da amônia. As algas foram identificadas como pertencente à classe *Chlorophyceae*. A taxa de remoção de nitrogênio total dissolvido foi de $19,5 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}\text{d}^{-1}$. A eficiência de remoção de fósforo foi de aproximadamente 98%.

Mennaa et al. (2015) investigaram a recuperação de fósforo e nitrogênio e a produção de biomassa algal a partir do esgoto doméstico. Os experimentos foram conduzidos em FBR, em escala de laboratório. O seu volume foi de 2L, com diâmetro de 12,5 cm e altura de 14,5 cm. CO_2 foi adicionado ao FBR durante o cultivo, a temperatura foi mantida em $20 \text{ °C} \pm 3$ e a intensidade luminosa foi de $90 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. As concentrações de DQO, nitrogênio total e fósforo total caracterizadas do esgoto foram: 384 mg.L^{-1} , $54,58 \text{ mg.L}^{-1}$ e $12,70 \text{ mg.L}^{-1}$. Os autores também investigaram alguns métodos de separação sólido-líquido para as microalgas. As espécies investigadas foram *Chlorella vulgaris*, *Chlorella sorokiana*, *Chlorella kessleri*, *Botryococcus braunii*, *Scenedesmus obliquus*, *Ankistrodesmus falcatus*, *Neochloris oleoabundans*. No quinto dia de cultivo, a microalga *Chlorella sorokiniana* removeu todo o nitrogênio total dissolvido e mais que 80% do fósforo total dissolvido.

3.2.4) UTILIZAÇÃO DAS MICROALGAS EM DIVERSAS ATIVIDADES ECONÔMICAS

As microalgas podem ter uma grande importância no tratamento de águas poluídas e no suporte da bioeconomia verde durante esse século. Esse papel chave será possível por duas razões: grande versatilidade metabólica e altas taxas de produtividade (ALCÁNTARA et al., 2015).

Uma das possíveis aplicações é na produção de biocombustível. O foco de diversos pesquisadores é a produção de biodiesel através da utilização de microalgas como substrato (AGBAKPE et al., 2014). Algumas espécies de microalgas produzem elevada quantidade de lipídios e ácidos graxos – uma característica essencial para o desenvolvimento da produção de biomassa algal associada à produção de biodiesel. Alguns parâmetros fundamentais para produção de biomassa algal com alto conteúdo de lipídio são: temperatura e luz. Portanto, essas variáveis podem afetar indiretamente a produção de biodiesel a partir da utilização de microalgas como substrato (SINGH, 2015).

Existem muitas pesquisas que estudam algas específicas para o reaproveitamento do carboidrato como uma possível fonte de nutrição humana e animal (MYKLESTAD, 1995). A indústria de cosméticos é outra atividade crescente na utilização da biomassa algal, que é utilizada como substrato na fabricação de produtos para cuidados pessoais do corpo, como filtros solares e cremes para cabelos. Esses cremes estimulam a produção de colágenos na pele humana (SPOLAORE et al., 2006).

3.2.5) CHLORELLA SOROKINIANA

A microalga que foi utilizada na presente pesquisa é a *Chlorella sorokiniana*; é caracterizada por ser termotolerante e ter uma alta taxa de crescimento, que se situa na faixa de temperatura de 21 °C a 42 °C, com temperatura de crescimento ótima de 37 °C. Outra característica importante é sua habilidade em utilizar diferentes fontes de carbono, apesar de as melhores taxas de crescimento serem atingidas quando a glicose é utilizada (LI et al., 2014). Essa microalga pode ser cultivada mixotroficamente, tem diâmetro médio de 2 a 4,5 µm e é suficientemente robusta para crescimento em meio que contém águas residuárias. Sua capacidade de absorção de nutrientes e CO₂

do meio a torna uma ótima alternativa para utilização da combinação dos processos de remediação de águas residuárias e crescimento de biomassa algal (LIZZUL et. al., 2014). A Figura 4 apresenta uma imagem capturada em microscópio da microalga *Chlorella sorokiniana*.

Figura 4 – Imagem da microalga *Chlorella sorokiniana*

Fonte: Shihira e Krauss (2009).

LI et al. (2014) estudaram os impactos da concentração inicial de glicose, intensidade luminosa, concentração de CO_2 e temperatura no crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* sob condições de cultivo mixotrófico, heterotrófico e fotoautotrófico. Os experimentos de rotina foram realizados em frascos de 250 mL. O máximo crescimento de biomassa atingido foi de 0.82 g biomassa/g glicose na cultura mixotrófica para uma concentração inicial de glicose de 4 g.L⁻¹. A intensidade luminosa causou diversos efeitos sobre as diferentes condições de cultivo. Para o cultivo mixotrófico, a taxa de crescimento de biomassa aumentou com o aumento da intensidade luminosa (0-200 $\mu\text{mol m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). No cultivo fotoautotrófico, a taxa de crescimento diminuiu com o aumento da intensidade luminosa. A disponibilidade de CO_2 foi um fator limitante para o crescimento sob intensidade de luz de 100 $\mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Em altas temperaturas, as taxas de crescimento foram maiores, comparadas com a temperatura de 25 °C para cultivos mixotróficos. As culturas mixotróficas que foram supridas com ar cresceram tão bem como as culturas em que foi fornecido 1% de CO_2 .

As culturas mixotróficas de *C. sorokiniana* apresentaram as melhores taxas de crescimento quando comparadas com os outros tipos de cultivo (fotoautotrófico e heterotrófico) em condições similares de concentração inicial de glicose, intensidade luminosa, concentração de CO₂ e temperatura.

Em trabalho realizado por Fernandes et al. (2015), a microalga *Chlorella sorokiniana* foi utilizada para a recuperação de nutrientes provenientes de água negra. O cultivo algal ocorreu em FBR, escala de bancada, alimentado por efluente de reator UASB. O pH do efluente do reator anaeróbico foi controlado em 7,0. *Chlorella sorokiniana* apresentou um crescimento de 0.33 g.L⁻¹.dia⁻¹. A taxa de remoção de nitrogênio e fósforo foi de 16 mg.L⁻¹.dia⁻¹ e 5,9 mg.L⁻¹.dia⁻¹, respectivamente. A *Chlorella sorokiniana* foi também cultivada em um FBR *flat panel*. Os resultados apresentaram que a microalga removeu todo o fósforo em 4 dias de cultivo, e 100% do nitrogênio em 12 dias de cultivo.

3.2.6) FOTOBIORREATORES

Neste item será realizada uma descrição sobre fotobiorreatores e os principais parâmetros que influenciam o cultivo de microalgas. O fotobiorreator utilizado na pesquisa foi do tipo *flat panel*. O desenvolvimento desses equipamentos é considerado uma das áreas mais promissoras para o cultivo de microalgas, e os principais desafios para a sua operação são o regime de iluminação, o controle da temperatura, o fornecimento ou não de dióxido de carbono, o crescimento das algas nas superfícies internas e a contaminação microbiológica (ABDEL-RAOUF et al., 2012). A disponibilidade de luz e nutrientes, o pH, a faixa de temperatura ótima, o grau de agitação e os gases dissolvidos são as principais variáveis de cultivo que têm maior importância visando o sucesso de crescimento das microalgas. Essas variáveis ainda são interdependentes, ou seja, para cada condição adotada haverá um ponto ótimo de cada variável (BARSANTI; GUALTIERI, 2006).

Alguns estudos apresentam os efeitos do regime de iluminação na dinâmica de crescimento das microalgas em FBRs. Longos períodos de exposição à luz ou exposição de alta intensidade podem resultar em danos permanentes nas células

algais. A estratégia de iluminação adequada é essencial para otimização do crescimento algal em fotobiorreatores (SHRIWASTAV; BOSE, 2015).

Diversas configurações de FBRs podem ser utilizadas para o cultivo de microalgas: sistemas abertos ou fechados podem ser utilizados. Os sistemas fechados são normalmente mais caros para montagem e operação, embora sejam mais eficientes que os sistemas abertos (WANG et al., 2012). Dentre os sistemas fechados, destacam-se dois tipos de FBRs: tubular e *flat panel*. O último se destaca por apresentar grande superfície de iluminação, boa produtividade de biomassa e custo baixo comparado a outros tipos. Porém, seu principal ponto negativo é o crescimento de biofilme algal nas paredes. O FBR tubular apresenta os mesmos pontos positivos do *flat panel*, e seus pontos negativos são a elevada possibilidade de entupimentos, a necessidade de grandes áreas e a formação de gradientes de pH e oxigênio ao longo do FBR (UGWU et al., 2008). A Figura 5 apresenta o empilhamento vertical de fotobiorreatores do tipo tubular.

Figura 5 – Fotobiorreator tipo tubular

Fonte: Gazzoni (2012).

3.3) PRINCIPAIS TECNOLOGIAS PARA SEPARAÇÃO DE ALGAS

O desenvolvimento de uma tecnologia economicamente viável para separação da biomassa de microalgas do meio é um desafio há muitos anos. Uma das

opções para diminuir os custos com a separação é agregar tecnologias que têm benefícios extras (VELASQUEZ-ORTA et al., 2014).

De acordo com Barros et al. (2014) existem vários métodos de separação da biomassa algal, entretanto não existe um método que sempre tenha a mesma eficiência de separação para todos os tipos de microalgas. O método de separação adequado para cada microalga deve ser escolhido com base nas seguintes características: morfologia e tamanho das células da microalga, propriedades e composição do meio de cultura, valor e qualidade do produto final a ser comercializado. A combinação de dois métodos pode ser uma alternativa para produtos que exigem melhores eficiências de separação.

Segundo Grima et al. (2003), em situações de separação de microalgas para posterior utilização no comércio de produtos de alto valor, as duas principais tecnologias recomendadas são centrifugação e microfiltração – ambas as técnicas têm um custo elevado. A centrifugação tem um elevado custo energético e deve ser antecedida pela etapa de floculação para uma melhora na eficiência de separação das microalgas do meio líquido. Em casos de microalgas com estruturas frágeis, o processo de microfiltração é mais efetivo que a centrifugação.

Divakaran e Pillai (2002) avaliaram a quitosana como coagulante natural para o processo de separação da microalga *Chlorella* e outras duas (*Spirulina* e *Oscillatoria*). As culturas foram cultivadas em laboratório em meio preparado. Uma das observações feita pelos autores foi a influência do pH na eficiência da quitosana como coagulante. Na faixa de pH de 6 a 7 foram observadas as maiores eficiências de remoção de turbidez. A quitosana reduziu eficazmente a biomassa algal utilizando o processo de sedimentação antecedido pela etapa de floculação.

A utilização de polímeros catiônicos apresenta uma alternativa viável para as técnicas de separação de biomassa algal. A principal vantagem da utilização do polímero catiônico é o aumento da eficiência da floculação no tratamento, mesmo utilizando baixas dosagens (SINGH et al., 2000). Polímeros catiônicos, à base de poli(acrilamida), utilizados para processo de separação algal, têm suas vantagens e desvantagens; a maior desvantagem seria sua restrição nos possíveis usos da biomassa algal, como principal exemplo o ramo alimentício. Seus monômeros resultantes são considerados tóxicos (BAO et al., 2010). Contudo, este polímero pode ser utilizado

para melhora da eficiência dos processos de coagulação/floculação da biomassa algal visando à produção de biodiesel (MIKULEC et al., 2015).

Entre todas as tecnologias que podem ser utilizadas para separação da biomassa algal, a ozonização e a flotação por ar dissolvido terão maior abordagem neste capítulo, por serem as tecnologias escolhidas para realização deste trabalho.

3.3.1) OZONIZAÇÃO

3.3.1.1) PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

O ozônio é um agente oxidante muito forte. É considerado um excelente desinfetante e clarificador. Seu mecanismo de remoção de matéria orgânica pode se dar através de oxidação direta do ozônio ou oxidação indireta por radicais $\text{OH}^\cdot$ que são formados no processo de decomposição do ozônio (MOHAPATRA et al., 2010). A Tabela 1 apresenta as principais características do ozônio.

Tabela 1 – Principais características do ozônio

Variável	Valor
Densidade crítica (Kg.m^3)	540
Temperatura crítica ($^\circ\text{C}$)	-12,1
Pressão crítica (KPa)	5 460
Solubilidade em água (v/v)	0,64
Peso molecular	48
Ponto de fusão ($^\circ\text{C}$)	-192,5

Fonte: Adaptado de Rakness (2005)

Em estações de tratamento de águas residuárias, o ozônio pode desempenhar diversas funções. Dentre as principais, destacam-se: flotação de sólidos suspensos e oxidação da matéria orgânica. A geração do ozônio baseia-se na utilização de dois gases de alimentação: ar ou oxigênio com alta pureza. O uso do ar é mais comum na maioria dos países que utilizam a tecnologia. A geração de ozônio ocorre através dos seguintes passos: o ar ambiente é filtrado, seco a uma temperatura de aproximadamente 60°C e, em seguida, passa por uma descarga corona para geração do gás que contém ozônio (ROBSON; RICE, 1991).

A taxa de transferência de massa do ozônio para a solução aquosa é de suma importância nos processos de desinfecção e oxidação de matéria orgânica. Quanto maior a carga de ozônio transferido, melhor será a eficiência da ozonização (FAROOQ; AHMED, 1989). Algumas características físico-químicas irão influenciar esse processo: temperatura, COT e pH. O aumento da temperatura torna o ozônio menos solúvel e mais instável em água. O carbono orgânico total irá fornecer a demanda da concentração de ozônio a ser aplicada, pois a matéria orgânica provoca o consumo do oxidante. O afluente a ser oxidado pelo ozônio pode ter uma faixa de pH que aumente a eficiência do processo de oxidação; contudo para cada tipo de afluente a ser tratado esta faixa irá variar (LANGLAIS et al., 1991).

3.3.1.2) APLICAÇÕES DA OZONIZAÇÃO

Segundo Xu et al. (2002), a ozonização pode propiciar uma redução significativa de vírus e dos parâmetros cor e absorvância 254, quando utilizada na desinfecção de águas residuárias. Betzer et al. (1980) afirma m que a reação do ozônio com a biomassa algal resulta na formação de uma superfície hidrofóbica que propicia a separação por bolhas ascendentes.

Pranowo et al. (2013) investigaram os efeitos dos processos de oxidação avançada (O_3 e O_3/H_2O_2) nas propriedades de células algais de *Chlorella sp* no processo de separação utilizando PACl e quitosana como floculantes. A concentração de ozônio introduzida na suspensão das algas foi de 33 a 34 $g.m^{-3}$. Após a pré-oxidação, as amostras foram levadas para ensaios, em Jarrest, onde os experimentos de coagulação e floculação foram conduzidos utilizando uma dosagem de 40 $mg.L^{-1}$ de floculante, e em seguida a amostra foi sedimentada por 60 minutos. Posteriormente à pré-oxidação das amostras de algas, foi observado um aumento de COD, proteínas e polissacarídeos, indicando que a matéria orgânica intracelular foi lançada ao meio em virtude da lise celular. A pré-oxidação usando O_3 melhorou significativamente a separação em combinação com PACl e quitosana, e os melhores resultados foram alcançados com a combinação de O_3 e quitosana. Para tempo de contato do ozônio de 30 minutos e 40 mg/L de quitosana foi obtida remoção de 80,4% da turbidez.

Chen et al. (2009) usaram ozônio na pré-ozonização para remoção de algas. A água bruta a ser tratada é proveniente do lago eutrofizado, Cheng Ching. Os pesquisadores avaliaram o efeito da pré-oxidação na remoção de algas, por processos subsequentes de coagulação, floculação e sedimentação. O pH variou na faixa de 7 a 8. Foi utilizado como coagulante o sulfato de alumínio. Houve um acréscimo de 7% na eficiência de remoção das algas, quando utilizada a dosagem de 1 mg.L^{-1} de ozônio, quando comparado com a não utilização da pré-ozonização. A dosagem de coagulante utilizada foi de 70 mg.L^{-1} . Dosagens superiores de ozônio não acrescentam melhoras nas eficiências de remoção.

3.3.2) FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO (FAD)

3.3.2.1) PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

O uso da flotação por ar dissolvido (FAD), em estações de tratamento de água, está sendo cada vez mais difundido em vários países nas últimas décadas. A FAD é o processo de separação sólido-líquido mais eficiente para águas (bruta, industrial) que contêm partículas de baixa densidade, além de ser considerado melhor que o processo de sedimentação para tratamento de águas com cor elevada. Os processos de coagulação e floculação são etapas preliminares à FAD que são exigidas em estações de tratamento de água (EDZWALD, 2007).

A flotação é um processo de separação de partículas líquidas ou sólidas de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás – o gás mais comumente utilizado é o ar. Essas bolhas se aderem à superfície das partículas, ocasionando o aumento do empuxo do conjunto anexado. Assim, ocorre a ascensão do conjunto partícula e bolha até a superfície da fase líquida, onde é devidamente coletado. As bolhas de ar são obtidas pela liberação de uma parte do gás que está dissolvido na massa líquida, devido a um abaixamento de pressão do líquido (REALI, 1991).

O tanque FAD é dividido em duas partes: zona de contato e zona de separação. A proposta da zona de contato é fornecer oportunidades para que aconteçam as colisões e a agregação entre as bolhas de ar e as partículas. O agregado

partícula e bolha de ar é encaminhado até a zona de separação, onde irá ascender até a superfície do tanque. Quando o flotado localizado na superfície da zona de separação está concentrado, é coletado e separado do tanque. A água clarificada é retirada pelo fundo do tanque (EDZWALD, 2010).

As bolhas de ar são introduzidas no sistema dentro da zona de contato. Uma parcela do efluente, com valores típicos em torno de 10%, é recirculada para adição de ar sob pressão em uma câmara, denominada de câmara de saturação. O efluente pressurizado é, então, introduzido através de válvulas ou bocais em uma entrada na parte inferior da zona de contato. Os tamanhos das microbolhas produzidas variam de 10 a 100 μm (EDZWALD, 2010).

3.3.2.2) APLICAÇÕES DA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Henderson et al. (2010) avaliaram a eficiência da coagulação e flotação por ar dissolvido em diferentes espécies de algas com variações: morfológica e de matéria orgânica algal. O coagulante utilizado foi sulfato de alumínio e as espécies utilizadas foram *Microcystis aeruginosa*, *Chlorella vulgaris*, *Asterionella formosa* e *Melosira sp.* O tempo de floculação foi de 15 minutos, a pressão de saturação foi de 450 kPa, rotação de 30 rpm de floculação e a razão de recirculação foi de 12%. Com pH fixado em 7, a eficiência de remoção foi de 94,8%, com uma dosagem de sulfato de alumínio por área superficial celular igual a 0.078 g.m^{-2} .

Santos e Reali (1999) removeram biomassa algal proveniente de águas de abastecimento através de uma unidade de flotação, usando a microalga *Chlorella homosphaera* e o coagulante cloreto férrico. A dosagem escolhida foi de 15 mg.L^{-1} , a pressão de saturação foi fixada em 400 kPa, e o pH variou entre 6,3 e 6,4. Foram variados três valores de taxa aparente de aplicação superficial: 219, 365 e $1095 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. As maiores eficiências de remoção de clorofila a e turbidez foram de 98% e 93%, respectivamente, para uma taxa de aplicação superficial de $219 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. A taxa de aplicação superficial de $1095 \text{ m}^3.\text{m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ também apresentou altas eficiências de clorofila, a e turbidez, 96,1% e 90,5%, respectivamente.

Yap et al. (2014) aplicaram a FAD na remoção de *Microcystis aeruginosa*, utilizando dois tipos de polímeros: brometo de cetiltrimetilamônio e policloreto de

dialildimetilamônio. Os polímeros foram auxiliares para aumento da eficiência da FAD, e sua aplicação ocorreu na câmara de saturação, submetidos à pressão de saturação. O objetivo foi alterar a carga elétrica das microbolhas, naturalmente negativa, aumentando a hidrofobicidade do agregado bolha-floco, visando aumentar a eficiência do processo. O coagulante aplicado foi o sulfato de alumínio; o pH de coagulação foi mantido em 7, a taxa de recirculação foi de 10% e a pressão na câmara de saturação foi de 450 kPa. A remoção aumentou de 95% para 99% das células de *Microcystis aeruginosa*, quando foi utilizada uma dosagem de 0.3 mg.L^{-1} de policloreto de dialildimetilamônio para uma dosagem de $11,1 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato de alumínio.

Sacchi (2015) avaliou o cultivo da microalga *Chlorella vulgaris* em vinhaça, em escala contínua, com fotobiorreatores em escala piloto *flat panel*, e a separação da biomassa algal pelo processo de flotação por ar dissolvido. Os ensaios foram realizados em escala de bancada e em um flotador operando em fluxo contínuo. O polímero utilizado foi Superfloc C492 para os ensaios de otimização de FAD, e foi verificado que as condições que tiveram a maior remoção de biomassa algal foram: dosagem de 28 mg.L^{-1} de polímero, gradiente de mistura rápida de 500 s^{-1} , tempo de mistura rápida de 50 segundos, gradiente de floculação de 110 s^{-1} , tempo de floculação de 8 minutos, uma relação de A/V de $9,94 \text{ g.m}^{-3}$ e velocidade de flotação de 30 cm.min^{-1} .

3.3.3) ASSOCIAÇÃO ENTRE FLOTAÇÃO E OZONIZAÇÃO

Dentre algumas tecnologias que combinam os processos de ozonização e flotação, se destacam: a flotação por ozônio dissolvido e ozonização seguido de flotação por ar dissolvido. A flotação por ozônio dissolvido é um processo de separação de partículas de uma fase líquida através da utilização de bolhas de ozônio. Na tecnologia de pré-ozonização seguida de flotação por ar dissolvido, o efluente a ser tratado é primeiramente ozonizado e em seguida é levado ao tratamento de separação sólido-líquido de flotação por ar dissolvido.

Segundo Jin et al. (2015), a flotação por ozônio dissolvido (FOD) combina a ozonização e flotação no processo de tratamento terciário de águas residuárias. Um sistema em escala piloto de FOD foi alimentado por efluente secundário anaeróbio proveniente de uma estação de tratamento de águas residuárias. A unidade avaliou o

efeito da dosagem de ozônio na eficiência do tratamento. Foi utilizada uma dose de coagulante PAC de 80 mg/L antes da unidade piloto. A vazão foi de 1 m³/h, taxa de recirculação de 50%, e as dosagens de ozônio variaram de 0 até 1,6 mg.L⁻¹. Para uma dosagem de 0,8 mg/L de ozônio, a remoção de cor e turbidez atingiram 80% e 70%. Conclui-se que a FOD tem, portanto, elevado poder de remoção de cor aparente.

Lee et al. (2008) avaliaram a eficiência da FOD de um efluente de uma estação de tratamento de esgoto. O experimento em escala piloto continha as etapas de mistura rápida, floculação e flotação. O ozônio foi gerado por um sistema de descarga corona a partir do oxigênio puro, em seguida dissolvido em um tanque para posteriormente ser encaminhado a difusores porosos localizados na parte inferior do tanque de flotação. O sistema operou com vazão de 10 L/min, taxa de recirculação de 20%, dose de coagulante de 15 mg/L e dose de ozônio de 6,1 mg/L. As eficiências apresentadas foram: 94,4% de turbidez, 88,8% de cor, 58,6% de COD e 100% de bactérias coliformes. A baixa eficiência de COD ocorreu pela conversão de compostos orgânicos particulados em fragmentos solúveis pela ozonização.

Nguyen et al. (2013) estudaram os efeitos da pré-oxidação por ozônio e peróxido de hidrogênio na propriedade das microalga *Chlorella sp.* e na técnica de separação por flotação por ar disperso. As microalgas foram cultivadas em FBR, alimentadas com meio padrão, com pH 6 controlado e temperatura de 28 °C. A dosagem de ozônio empregada foi de 34 g.m⁻³, variando o tempo de ozonização e as dosagens de peróxido de hidrogênio. Todos os ensaios da flotação foram realizados com pH 7 e o nitrogênio foi o gás utilizado para a geração de microbolhas da flotação. As análises realizadas apenas com a presença de ozônio como pré-oxidante apresentaram uma diminuição da turbidez e um aumento do carbono orgânico dissolvido, em decorrência da liberação de matéria orgânica intracelular, devido ao rompimento da célula pelo pré-oxidante. A adição do polímero catiônico brometo decetiltrimetilamônio (CTAB) com o ozônio aumentou a eficiência de separação por flotação. O CTAB torna a superfície da célula mais hidrofóbica, resultante da adsorção do polímero.

Montiel e Welté (1998) estudaram a pré-ozonização seguida de coagulação, floculação, FAD e filtração para avaliar a remoção de algas de um corpo d'água utilizado como manancial de abastecimento. Na pré-ozonização, a dosagem de ozônio

foi fixada em $1 \text{ mg O}_3\cdot\text{L}^{-1}$. O coagulante utilizado foi o cloreto férrico, com uma dosagem de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Houve o acréscimo de um polímero na entrada da entrada de floculação com dosagem de $0,8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. A pressão na câmara de saturação foi de 5,5 bar e a velocidade de flotação foi de $8,5 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$. A remoção de algas aumentou de 75% para 93% quando foi utilizada a etapa de pré-ozonização. Yan et al. (2007) utilizaram a pré-ozonização para tratar águas do rio Amarelo, na China. O sistema possuía as etapas de pré-ozonização, coagulação, floculação, FAD e desinfecção. A pré-ozonização utilizou tempo de contato de 5 minutos. O cloreto férrico foi o coagulante utilizado. Para uma dosagem de ozônio de $2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, a turbidez diminuiu de 1,12 uT para 0,93 uT após o tratamento com pré-ozonização seguida de FAD, comparando-se com a não utilização da pré-ozonização no tratamento.

Vieira (2016) investigou a utilização da pré-ozonização seguida de flotação por ar dissolvido para a separação da microalga *Chlorella sorokiniana*. A microalga foi cultivada em meio padrão M8a em FBR *flat panel*. Foi utilizado um polímero catiônico à base de poliacrilamida como coagulante. Foram verificadas eficiências acima de 90% de remoção de turbidez e cor aparente, sem a necessidade da etapa de floculação, com razão de recirculação de 4% e com dosagem de polímero de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, nos ensaios de FAD sem utilização da pré-ozonização. A pré-ozonização provocou aumento na eficiência de remoção de turbidez de 10% quando foi inserida no sistema de tratamento, para uma dosagem de polímero de $7 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e tempo de ozonização de 5 minutos. Além disso, a pré-ozonização permitiu a utilização de altas velocidades de flotação ($24 \text{ cm}\cdot\text{min}^{-1}$) sem prejuízo da eficiência de remoção. A pré-ozonização tem efeitos positivos para o tratamento, mas para dosagens acima da dosagem ótima de ozônio a eficiência do tratamento é prejudicada.

4) MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo, apresentam-se as fases do trabalho, as análises realizadas, os equipamentos utilizados e os procedimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa.

4.1) FASES

O trabalho para avaliar a eficiência da pré-ozonização seguida de FAD na separação de microalgas de efluente de FBR, alimentado por efluente de RALFFF tratando esgoto doméstico sintético, foi desenvolvido nos setores interno e de montagem piloto do LATAR, localizado no campus I da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC-USP). Durante todo o estudo, o RALFFF foi alimentado com esgoto doméstico sintético e operou sempre com tempo de detenção hidráulico (TDH) de 3,68 horas. O baixo valor de TDH é compatível com esse novo tipo de reator anaeróbio, o qual foi objeto de uma recente tese de doutorado orientada pelo mesmo orientador do presente trabalho. Para maiores detalhes sobre esse novo tipo de reator (objeto de pedido de patente), ver a tese de doutorado de Pelegrino (2016). O estudo das condições para avaliar o processo de separação das microalgas envolveu basicamente as seguintes fases, apresentadas na Figura 6.

Figura 6 – Síntese das fases realizadas durante o trabalho

4.2) FASE 1 –AVALIAÇÃO DO RALFFF

O RALFFF é um reator anaeróbico cilíndrico de fluxo ascendente com recheio formado por fibras flexíveis (nylon) fixadas no eixo central de reator. Este tipo de leito possibilita uma maior homogeneidade do escoamento no interior do reator. As fibras flexíveis constituem um meio suporte de grande superfície específica, o que facilita a formação de biofilme por meio de consórcio de microrganismos anaeróbios (PELEGRINO, 2016). Foram desenvolvidos seis RALFFF no setor de montagem piloto do LATAR, objetos do trabalho de doutorado de Pelegrino (2016), com patente solicitada. Entretanto, para a realização do presente trabalho, apenas dois reatores anaeróbios foram utilizados. O monitoramento e caracterização das principais variáveis foram realizados durante 63 dias. Houve um extenso período de adaptação do reator anaeróbico, entre o término do doutorado de Pelegrino (2016) até o início dessa

pesquisa. A Figura 7 mostra uma fotografia dos RALFFFs operados durante o período experimental.

Figura 7 – Os dois RALFFF, que tratam esgoto doméstico sintético, operados durante todo o período experimental

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Os dois reatores anaeróbios utilizados atingiram regime de equilíbrio químico. A decisão por manter dois reatores em funcionamento foi tomada pela elevada necessidade de efluente anaeróbio para cultivo das microalgas e por precaução caso houvesse complicações que encaminhassem à perda de um dos reatores. Os reatores são idênticos e operaram com as mesmas condições durante toda a pesquisa. A alimentação era contínua, sendo utilizadas bombas dosadoras (conforme se pode observar na Figura 7) da marca ProMinent para atingir os parâmetros propostos. Os reatores possuíam dispositivo de rotação com auxílio de micromotor instalado em sua parte superior. O meio suporte era formado por módulos em fibra de nylon, e o monitoramento da vazão era feito diariamente através de proveta e cronômetro. A Tabela 2 apresenta os parâmetros físicos e operacionais do reator anaeróbio adotados durante o período de operação e avaliação do RALFFF.

Tabela 2 – Parâmetros físicos e operacionais do RALFFF fixados durante todas as etapas do experimento

PARÂMETROS	VALORES
Volume (L)	20,34
Rotação (rpm)	14
Tempo de detenção Hidráulica (h)	3,68
Altura (mm)	3 200
Diâmetro interno (mm)	90

O esgoto sintético utilizado para alimentar o RALFFF seguiu as recomendações feitas por NOPENS et al. (2001), com as seguintes concentrações para componentes e minerais traços: Amido solúvel (236 mg.L^{-1}); Acetato de sódio (146 mg.L^{-1}); Extrato de levedura (36 mg.L^{-1}); Cloreto de amônio (106 mg.L^{-1}); Uréia (78 mg.L^{-1}); Fosfato de amônio bifásico (78 mg.L^{-1}); Bicarbonato de sódio (357 mg.L^{-1}); Leite em pó (490 mg.L^{-1}); $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($35,6 \text{ mg.L}^{-1}$); ZnCl_2 ($2,08 \text{ mg.L}^{-1}$); $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,05 \text{ mg.L}^{-1}$); $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($4,04 \text{ mg.L}^{-1}$); $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($3,61 \text{ mg.L}^{-1}$). Estes reagentes, que compõem o esgoto doméstico sintético, eram pesados a cada dois dias e misturados com água, alimentando o reservatório de armazenamento (Figura 8), que possui capacidade de 1.000 L, com tampa de sobrepor. O volume da mistura de reagentes com a água era de 740 L, necessário para alimentação dos dois reatores anaeróbios durante dois dias. O esgoto doméstico sintético era homogeneizado por um agitador mecânico contínuo, conforme podemos observar na Figura 8. Existia um sistema de refrigeração para manter a temperatura do esgoto sintético, constituído por uma serpentina que circulava água resfriada – esta, armazenada dentro de um *freezer*. A Figura 8 apresenta o reservatório de armazenamento do esgoto doméstico sintético.

Figura 8 – Reservatório de mistura e armazenamento do esgoto doméstico sintético utilizado como afluente para os RALFFF

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Foram realizados diversos procedimentos de manutenção para melhor operação do RALFFF. Uma vez por semana, em um dos dias de alimentação do reservatório de esgoto sintético, era realizada a lavagem das tubulações e do reservatório. O reator era parado por aproximadamente 30 minutos para o procedimento de manutenção, quando todas as tubulações do sistema de operação e o reservatório de esgoto sintético eram lavados, evitando problemas de entupimento e contaminações. Não eram utilizados produtos químicos na lavagem, apenas água.

O monitoramento que foi realizado por meio de análises físico-químicas, realizadas durante a fase 1 da pesquisa, incluiu: $DQO_{EFLUENTE}$ (sem passar por qualquer tipo de filtração), $DQO_{SOLÚVEL}$ (filtrada em membrana com porosidade de $0,45 \mu m$), $DBO_{5,20}$ (correspondente a uma temperatura média de $20^{\circ}C$ durante 5 dias), pH (pHmetro da marca ION, modelo PHB500), turbidez (turbidímetro da marca HACH, modelo 2100N), cor aparente (espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR5000), alcalinidades parcial, intermediária e total, sólidos sedimentáveis, sólidos suspensos totais, sólidos fixos e voláteis e sólidos dissolvidos totais.

Para realização das análises, o efluente proveniente do reator anaeróbio era coletado durante 40 minutos em um recipiente e depois homogeneizado para ser disposto em outro recipiente com capacidade de 1 L. Depois da coleta do efluente homogeneizado, 1 L era transferido para um cone de Imhoff. O efluente era deixado decantar por 45 minutos, e, em seguida, com auxílio de uma baqueta, foram

homogenizados os sedimentos que estavam fixados nas bordas. O efluente permanecia em repouso por mais 15 minutos, totalizando uma hora. O resultado se estabeleceu diretamente na leitura do sedimentado pela escala graduada do cone. Após o final do tempo, uma parte do efluente (aproximadamente 600 mL) era transferida para um recipiente de capacidade de 1 L e as análises foram realizadas com esse efluente. Esse procedimento foi adotado em razão de o RALFFF não ter um separador de fases, como o reator UASB. Por isso, foi adotado esse procedimento para as análises dessa fase. Contudo, é importante ressaltar que esse procedimento só ocorreu durante a fase 1, sendo que nas demais fases não houve pós-tratamento. Pelegrino (2016) avaliou três tipos de pós-tratamento: flotação por ar dissolvido, sedimentação e filtração em meio filtrante de fibras flexíveis. A Figura 9 apresenta um esquema simplificado do funcionamento dos RALFFFs e da metodologia na operação e análises do reator anaeróbio.

Figura 9 – Esquema simplificado do sistema de tratamento e coleta do efluente do RALFFF que trata esgoto doméstico sintético

4.3) FASE 2 – REMOÇÃO DE NUTRIENTES

Foram determinadas as variáveis de crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* sob condições controladas de intensidade luminosa, temperatura, alimentação e aeração.

4.3.1) CULTIVO E MANUTENÇÃO DA MICROALGA *CHLORELLA SOROKINIANA* EM FOTOBIORREATOR TIPO *FLAT PANEL* UTILIZANDO MEIO M8A

A microalga *Chlorella sorokiniana* 211/8K foi adquirida na *Culture Collection of Algae and Protozoa* – CCAP (Oban, Escócia) em 2016. Em laboratório, uma cepa foi diluída em meio líquido M8a (MANDALAM; PALSSON, 1998), e, depois dessa primeira inoculação, a cultura foi repicada a cada semana em proporção 1:10 (volume de cultura:volume de meio M8a), com o intuito de aumentar a cultura algal. Após se obter volume suficiente da cultura, uma parte dela foi transferida para um FBR do tipo *flat panel*. Essa inoculação foi realizada na proporção de 1:10 (volume de cultura:volume de meio M8a). O estudo do crescimento da microalga em meio M8A foi realizado no trabalho realizado por Vieira (2016), que também foi desenvolvido nas instalações do LATAR. Durante o presente trabalho, um FBR *flat panel* foi mantido em operação com o cultivo das microalgas em meio M8a – apenas com o propósito de manutenção das microalgas visando assegurar biomassa algal, se houvesse algum problema com o cultivo algal utilizando efluente do reator anaeróbico como meio para cultivo.

4.3.2) ADAPTAÇÃO DA MICROALGA *CHLORELLA SOROKINIANA* AO EFLUENTE ANAERÓBIO

Testes foram realizados com a microalga *Chlorella sorokiniana* utilizando como meio de cultivo o efluente do RALFFF tratando esgoto sintético em três fotobiorreatores tipo *flat panel*. Para o início do experimento, foi utilizada biomassa algal proveniente do FBR *flat panel*, que cultivava as microalgas em meio M8a, como inóculo para o início dos testes. As concentrações de nutrientes do meio M8a são muito elevadas. As microalgas não consumiram grande parte dos nutrientes do meio M8a durante o período de cultivo, portanto, para realização da inoculação do FBR que

utilizou meio de cultivo proveniente de efluente do RALFFF, foi necessária a eliminação dos nutrientes em excesso que estavam presentes no inóculo para a validação dos testes iniciais. Por isso, o procedimento utilizado para eliminação dos nutrientes, em abundância, foi o seguinte:

- 5 L de efluente algal foram coletados ao final do tempo de cultivo do FBR, que era alimentado com meio M8a;
- Foram centrifugados os 5 L de efluente algal coletados para evitar a interferência do meio M8a que tinha nutrientes em excesso;
- Após a centrifugação destes 5 L, foi realizada a inoculação de um FBR tipo *flat panel* na proporção de 1:10 (volume de cultura algal centrifugada:volume de efluente do RALFFF);

Esse foi o procedimento realizado para inoculação de cada um dos três FBR *flat panel* inoculados com efluente do RALFFF durante o experimento.

A Figura 10 exemplifica o que foi feito para inoculação das microalgas no meio proveniente de efluente de RALFFF e para eliminação dos nutrientes em abundância, no início desta fase do experimento.

Figura 10 – Representação do procedimento utilizado para inoculação microalga *Chlorella sorokiniana* ao meio proveniente de efluente do RALFFF e eliminação dos nutrientes em abundância

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Após a adoção desse procedimento, foram feitos muitos testes para decisão dos melhores parâmetros de operação dos três fotobiorreatores que seriam alimentados com efluente do RALFFF. Os parâmetros testados foram: tempo de cultivo

das microalgas, aeração e temperatura. Houve também alguns testes com o acréscimo de micronutrientes no meio. Assim, ao final destes testes foram definidos, em conjunto com a literatura estudada, os melhores parâmetros de operação dos três FBRs alimentados com efluente do RALFFF. Estes parâmetros de operação dos FBRs serão apresentados no próximo item.

4.3.3) CARACTERÍSTICAS DOS FOTOBIORREATORES E DO TRATAMENTO

Para atender ao objetivo deste trabalho foram utilizados fotobiorreatores tipo *flat panel*, que foram confeccionados segundo Samson e Leduy (1985) e passaram por adaptações pelas condições do local de montagem. Os FBRs foram construídos em acrílico, com condições controladas de alimentação, temperatura, ar e iluminação. Cada FBR possui volume de 64 L (volume útil de 50 L). Após os ensaios preliminares, foram adotados os parâmetros de operação: a temperatura do sistema foi controlada para atingir 29 °C; o fotoperíodo foi ajustado para um ciclo de 12 horas no escuro e 12 horas no claro; a aeração foi de 0,2 vvm (volume de ar por volume de líquido por minuto); a intensidade luminosa foi ajustada em $196 \mu\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, correspondente a 16 lâmpadas fluorescentes. Cada FBR tinha um termostato para evitar a variação da temperatura durante o dia, e a sala em que estavam possuía ar condicionado mantido à temperatura constante de 25 °C. O meio de cultivo utilizado para crescimento das microalgas foi efluente proveniente do RALFFF. A alimentação de cada FBR era realizada em batelada. A cultura foi repicada a cada cinco dias em proporção 1:10 (volume de cultura:volume de efluente proveniente do RALFFF). O ar utilizado para aeração do sistema era proveniente de um compressor de ar localizado no setor piloto do LATAR. A Figura 11 apresenta uma fotografia dos quatro FBRs *flat panel* (três alimentados com efluente do RALFFF e um alimentado com meio M8a) que foram utilizados na pesquisa. A foto foi tirada no momento do repique e limpeza dos FBRs. A Figura 12 apresenta um esquema simples que representa o sistema de cultivo das microalgas em FBRs tipo *flat panel*.

Figura 11 – Os quatro FBRs tipo *flat panel* utilizados durante o presente trabalho

Fonte: Produção do próprio autor, 2016.

Figura 12 – Ilustração do sistema constituído de fotobiorreatores tipo *flat panel* para cultivo das microalgas *Chlorella sorokiniana*

FOTOBIORREACTORES TIPO FLAT PANEL

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

4.3.4) PROCEDIMENTO DE COLETA DO EFLUENTE ANAERÓBIO E REPIQUE DAS MICROALGAS

O efluente do reator anaeróbio foi coletado com a frequência de demanda para realização da pesquisa. Como o período de detenção das microalgas no FBR tipo *flat panel* ou tempo de cultivo das microalgas foi determinado em 5 dias, o efluente do RALFFF era coletado nos dias determinados para realização do repique. O tempo de coleta do efluente do reator anaeróbio era de 9 horas, armazenando o efluente em recipiente com capacidade de 45 L. O efluente foi coletado através da mangueira utilizada para descarte do efluente anaeróbio tratado, presente no sistema de operação dos reatores anaeróbios. Não houve nenhuma etapa de pós-tratamento entre a saída do efluente do RALFFF e a entrada no FBR *flat panel*.

Após o efluente ser coletado, os recipientes eram colocados em carros-armazéns e levados até a sala que estavam localizados os FBRs para realização do repique. O procedimento adotado para o repique realizado nas fases 2 e 3 (remoção de nutrientes e separação de microalgas) em cada FBR, foi o seguinte:

- Coleta de 5 L de cultura algal após 5 dias de cultivo (já adaptada ao meio proveniente FBR alimentado com efluente do reator anaeróbio);
- Desligamento da parte elétrica do FBR *flat panel* (lâmpadas fluorescentes e termostato) e do fornecimento de ar ao sistema;
- Limpeza do FBR *flat panel* para evitar contaminações que pudessem inibir o crescimento das microalgas;
- Introdução do efluente anaeróbio (45 L), do inóculo (5 L) e do termostato, nesta ordem;
- Fechamento dos locais expostos (abertos) do FBR com algodão;
- Ativação da parte elétrica do FBR *flat panel* (lâmpadas fluorescentes e termostato) e do fornecimento de ar ao sistema.

4.3.5) CULTIVO DAS MICROALGAS EM FBR TIPO *FLAT PANEL* UTILIZANDO COMO MEIO O EFLUENTE DE RALFFF TRATANDO ESGOTO SINTÉTICO

Durante a fase 2 do experimento, foram realizados 3 ensaios. Para cada ensaio foi utilizado um FBR tipo *flat panel*. Os ensaios tiveram início em dias diferentes. Em cada ensaio, um FBR *flat panel* foi inoculado de acordo com os procedimentos explicados no item 4.3.4. Para um maior entendimento sobre o

crescimento das microalgas e remoção de nutrientes utilizando efluente de RALFFF tratando esgoto sintético como meio de cultivo, foi realizada uma caracterização de alguns parâmetros das microalgas durante o período de 5 dias referente ao tempo de cultivo das microalgas. Foi considerada a inoculação no fotobiorreator tipo *flat panel* no dia 0 e o final do cultivo no dia 5 para a análise dos resultados. Este período foi adotado em razão dos testes preliminares referentes ao comportamento da cultura algal em efluente anaeróbio e dos resultados apresentados pela literatura. Fernandes et al. (2015) e Mennaa et al. (2015) utilizaram tempos similares de cultivo algal e alcançaram elevadas eficiências de remoção de nutrientes.

Foi observada durante o experimento uma taxa de evaporação de $1,5 \text{ L.d}^{-1}$, devida à inserção de ar no sistema e ao calor fornecido pelas lâmpadas. Além disso, 150 mL de efluente algal foram retirados diariamente, durante o período de crescimento algal, para análise da remoção de nutrientes e crescimento das microalgas. O volume defasado era acrescentado diariamente ao FBR – o que foi feito com água deionizada durante todo experimento.

O intuito da caracterização foi analisar alguns parâmetros de crescimento da cultura e, principalmente, parâmetros para avaliação da remoção de nutrientes durante esse período do tratamento. Os parâmetros analisados foram: $\text{DQO}_{\text{EFUENTE}}$ (demanda química de oxigênio, sem passar por qualquer tipo de filtração), $\text{DQO}_{\text{SOLÚVEL}}$ (demanda química de oxigênio, filtrada em membrana com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$), pH (pHmetro da marca ION, modelo PHB500), turbidez (turbidímetro da marca HACH, modelo 2100N), cor aparente (espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR5000), densidade óptica em 540, 682 e 750 nm (espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR5000), carbono total dissolvido, carbono total orgânico dissolvido e carbono total inorgânico dissolvido, nitrogênio dissolvido total, fósforo dissolvido total e alcalinidade total. Os resultados serão apresentados em gráficos de intervalos, que apresentam a variabilidade e a tendência central da amostra. Esse gráfico exibirá um símbolo de média com uma barra de intervalo de confiança de 95%. Houve também a caracterização do inóculo e do efluente anaeróbio proveniente do RALFFF.

4.4) FASE 3 – SEPARAÇÃO DAS MICROALGAS

Durante toda a fase de separação das microalgas, foi utilizado efluente proveniente de FBR tipo *flat panel*, utilizando efluente do RALFFF como meio de cultivo para realização dos ensaios. Os principais parâmetros e condições de cultivo das microalgas foram idênticos aos descritos no item 4.3.3, referente à fase de remoção de nutrientes. Foram mantidos dois FBRs em operação para fornecimento do efluente algal.

A biomassa algal cultivada foi utilizada para os ensaios de adequação dos parâmetros de flotação por ar dissolvido e para atingir os objetivos da presente pesquisa. Para cada etapa da fase de separação das microalgas foram realizados dois ensaios de adequação dos parâmetros, ou seja, duas bateladas de ensaios. Uma parcela do efluente algal produzido em um FBR era utilizada para fazer um ensaio. Os resultados referentes ao efluente do FBR *flat panel* também serão apresentados, pois o ensaio só era considerado válido quando o efluente algal apresentava valores dos parâmetros similares aos resultados obtidos durante a fase de remoção de nutrientes (fase 2).

4.4.1) PROCEDIMENTOS OPERACIONAIS

Para realização dos ensaios de FAD em batelada, eram coletados 40 L de efluente algal do FBR *flat panel*, alimentados por efluente do RALFFF. O efluente algal era transferido para dois recipientes com capacidade de 20 L cada; em seguida, os recipientes eram transportados em carro-armazém até o local dos ensaios de FAD, e o efluente algal era colocado em outro recipiente e homogeneizado. Para cada ensaio de adequação dos parâmetros de FAD, foram utilizados 2 L de efluente algal. Para os ensaios de ozonização seguida de FAD, foram utilizados 3 L de efluente algal, já que era esse o volume necessário para os ensaios de ozonização.

Para os ensaios de FAD, em escala de bancada, a amostra (2 L) foi transferida para o recipiente do misturador rápido, que era ligado para a homogeneização das amostras durante o ajuste do pH, enquanto o ajuste foi necessário. Para a etapa de

mistura rápida, o aparelho era ligado e aguardava-se atingir a rotação correspondente ao gradiente de velocidade desejado para que o coagulante fosse adicionado. O pH de coagulação foi medido após a aplicação do coagulante (polímero à base de poliacrilamida). Transcorrido o tempo de mistura rápida adotado, a agitação era desligada, e o efluente algal transferido para a coluna do equipamento flotatestes.

Depois da transferência do volume para o flotatestes, ligava-se a agitação na rotação desejada para início da etapa de floculação, enquanto fosse necessária para os experimentos. Ao final de tempo de floculação, desligava-se a agitação e retirava-se a haste do equipamento. Então foi inserido nas colunas o volume de recirculação determinado para cada ensaio. O tempo era cronometrado para a coleta das amostras em suas respectivas velocidades de flotação. O coletor estava alocado na coluna do flotatestes a 30 cm da base da coluna; calculava-se a velocidade de flotação de acordo com a razão da altura da coluna pelo tempo de coleta. A vazão de recirculação, nos equipamentos flotatestes, é obtida pela saturação de água proveniente do poço de água potável da USP, enquanto que, em escala real, o efluente do processo é saturado. Para determinar os valores de volume floculado utilizou-se a seguinte equação:

$$V_{FLOCULADO} = V_{TOTAL} \times (1 + R)^{-1} \quad (1)$$

Onde:

$V_{FLOCULADO}$: Volume floculado (L);

V_{TOTAL} : Volume total (2L);

R : Razão de recirculação

Quando foi inserida a pré-ozonização nos ensaios, os 3 L de efluente algal eram coletados e levados para o setor de instalação externa do LATAR, onde estão localizadas as instalações de ozonização. Os 3 L de efluentes a serem tratados eram então aplicados à coluna de ozonização através de balões volumétricos e com auxílio de um funil. Após a aplicação do efluente na coluna, o gerador de ozônio era ligado e o ozônio era aplicado no meio líquido. Após o tempo de ozonização determinado, 2 L eram coletados e levados ao recipiente do misturador rápido para início da etapa de flotação por ar dissolvido.

4.4.2) ENSAIOS DE ADEQUAÇÃO DOS PARÂMETROS

Nesta fase do presente trabalho, o efluente do FBR *flat panel* foi submetido a testes de tratabilidade por FAD, em escala de bancada, após cinco dias de cultivo, com intuito de se encontrar a dose de polímero e pH ótimos. O pH e a dosagem de polímero ótimos foram definidos como aqueles que tivessem uma remoção maior que 90% de cor aparente (espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR5000) e turbidez (turbidímetro da marca HACH, modelo 2100N), utilizados como parâmetros de controle, e o par que tivesse o menor custo com produtos químicos. A densidade óptica em 540, 682 e 750 nm (espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR5000) foi um parâmetro auxiliar para avaliar a separação das microalgas durante os ensaios. Em seguida, foram realizados ensaios para adequação das condições de mistura rápida, floculação e FAD. Foi realizado ensaio para avaliar se o pH influenciava na remoção da cultura algal estudada.

O polímero catiônico utilizado foi o Basf ZetaG 8185 à base de poliacrilamida. É importante ressaltar que todos os resultados obtidos tiveram seus valores alterados por causa da adição de água da câmara de saturação, que foi utilizada como água de recirculação, ocasionando uma diluição que provocou redução nos valores das variáveis analisadas.

4.4.3) ADEQUAÇÃO DO pH DE COAGULAÇÃO E DA DOSAGEM DE POLÍMERO PARA FAD

O primeiro experimento realizado na fase 3 foi a adequação do pH e da dosagem de polímero catiônico visando o melhor desempenho da FAD. Para realização dos ensaios de adequação da dosagem de polímero catiônico e pH foram definidos valores a serem testados, baseados em testes preliminares e em estudos acadêmicos. As dosagens de polímeros catiônico testadas foram: 0, 1, 2, 3 e 4 mg.L⁻¹. Os valores de pH testados foram: 6, 7, 8, e 9. O efluente algal foi ajustado aos valores determinados de pH através da adição de NaOH 0,1 N e H₂SO₄ 5 N. Os parâmetros fixados para realização dos ensaios foram: G_{MR} , G_F , T_{MR} , T_F , P_{SAT} , $R_{RECIRCULAÇÃO}$ e V_F . A Tabela 3

apresenta os parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação do par pH e dosagem de polímero.

Tabela 3 – Parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação do par pH e dosagem de polímero

Parâmetros	Valores
$G_{MR} (s^{-1})$	550
$G_F (s^{-1})$	80
$T_{MR} (s)$	20
$T_F (min)$	12
$P_{SAT} (kPa)$	500
$R_{REC} (\%)$	10
$V_F (cm.min^{-1})$	12

Os resultados foram plotados em gráficos de eficiência de remoção e valores remanescentes em função das dosagens de polímeros e do pH. Para a continuação da adequação dos parâmetros de FAD foi escolhido o par de valores que forneceu ótimas remoções de turbidez, cor aparente e densidade óptica.

4.4.4) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MISTURA RÁPIDA

Após a obtenção do par de pH e dosagem de polímero catiônico adequados para a coagulação com vistas à FAD, foi realizada a adequação dos parâmetros de mistura rápida. Os parâmetros otimizados foram: G_{MR} e T_{MR} . Os valores testados relacionados ao tempo de mistura rápida foram: 20, 30 e 40 segundos. Os valores testados de gradiente de mistura rápida foram: 250, 500, 550 e $750 s^{-1}$. Nesses ensaios, os parâmetros fixados foram: pH, Dosagem de polímero, G_F , T_F , P_{SAT} , $R_{RECIRCULAÇÃO}$ e V_F . A Tabela 4 apresenta os parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação de mistura rápida.

Tabela 4 – Parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação de mistura rápida

Parâmetros	Valores
pH	8,0
$G_F (s^{-1})$	80
Dosagem de Polímero ($mg.L^{-1}$)	3,0
$T_F (min)$	12
$P_{SAT} (kPa)$	500
$R_{REC} (\%)$	10
$V_F (cm.min^{-1})$	12, 18 e 24

Depois das realizações dos ensaios, os resultados foram analisados para escolha dos valores de tempo de mistura rápida e gradiente de mistura rápida que tiveram os melhores resultados de remoção de turbidez, cor aparente e densidade óptica.

4.4.5) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FLOCULAÇÃO

Após a adequação dos parâmetros de coagulação, foram realizados ensaios com o objetivo de estudar a influência da floculação. O mesmo procedimento dos ensaios de adequação da mistura rápida foi feito para adequação da floculação, contudo também analisamos a possibilidade da não utilização da etapa de floculação. Os gradientes de floculação testados foram de 60, 80 e 100 s^{-1} , os tempos de floculação testados foram de 4, 8 e 12 minutos, e foram realizados ensaios com a ausência da etapa de floculação. Vieira (2016) obteve remoção acima de 90 % de cor aparente e turbidez apenas com a utilização da mistura rápida, eliminando a floculação do processo, o que possibilitou a simplificação operacional e a redução de custos para o tratamento. A Tabela 5 apresenta os parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação de floculação.

Tabela 5 – Parâmetros iniciais fixados para os ensaios de adequação de floculação

Parâmetros	Valores
pH	8,0
$G_{MR} (s^{-1})$	550
Dosagem de Polímero ($mg.L^{-1}$)	3,0
$T_{MR} (s)$	20
$P_{SAT} (kPa)$	500
$R_{REC} (%)$	10
$V_F (cm.min^{-1})$	12, 18 e 24

Ao final dos ensaios, foi avaliado se para as etapas seguintes haveria necessidade da participação da etapa de floculação para etapa de separação sólido-líquido do tratamento. Foi analisado se a floculação influenciou nas eficiências de remoção de cor aparente, turbidez e densidade óptica.

4.4.6) ADEQUAÇÃO DA QUANTIDADE DE AR REQUERIDO PARA A FAD

Após verificar se havia necessidade da etapa de floculação para o tratamento, foi feito estudo sobre a influência da razão de recirculação no processo de separação sólido-líquido. Os valores de razão de recirculação utilizados foram: 2%, 4%, 6%, 8% e 10%. As velocidades de flotação usadas foram: 12, 18 e 24 cm.min^{-1} . Foram realizados ensaios sem a inserção de ar. Os parâmetros fixados foram: gradiente de mistura rápida, tempo de mistura rápida, pressão na câmara de saturação, dosagem de polímero e pH. A Tabela 6 apresenta os parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da quantidade de ar requerido para FAD.

Tabela 6 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da quantidade de ar requerido para FAD

Parâmetros	Valores
Dosagem de Polímero (mg.L^{-1})	3,0
pH	8,0
$G_{MR} (\text{s}^{-1})$	550
$T_{MR} (\text{s})$	20
$P_{SAT} (\text{kPa})$	500
$V_F (\text{cm.min}^{-1})$	12, 18 e 24

Os resultados foram analisados para se determinar qual o efeito da quantidade de ar adicionada ao sistema de tratamento e escolher melhor taxa para prosseguimento dos experimentos.

4.4.7) VERIFICAÇÃO DA NECESSIDADE DE CORREÇÃO DO pH

Ao final dos ensaios da adequação da quantidade de ar requerido para FAD, foram realizados ensaios para verificar se a ausência do ajuste de pH teria grande influência no processo de separação sólido-líquido do efluente algal. O questionamento foi levantado de acordo com os dados obtidos no ensaio de adequação de pH e dosagem de polímero. Os pH testados foram: 6, 7, 8 e 9. A Tabela 7 apresenta os parâmetros fixados para os ensaios de verificação da necessidade de correção do pH.

Tabela 7 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência do pH

Parâmetros	Valores
Dosagem de Polímero (mg.L ⁻¹)	3,0
G _{MR} (s ⁻¹)	550
T _{MR} (s)	20
P _{SAT} (kPa)	500
R _{REC} (%)	2
V _F (cm.min ⁻¹)	12, 18 e 24

4.4.8) AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NAS VELOCIDADES DE FLOTAÇÃO DA FAD

Após a realização de todos os ensaios de adequação de parâmetros para FAD foi inserida a pré-ozonização nos ensaios, conforme no item 4.4.1 deste capítulo. A calibração do gerador de ozônio foi realizada durante o mestrado de Vieira (2016). A curva de calibração oferece os valores referentes a tensão(%), vazão de ozônio (L.min⁻¹) e produção de ozônio (gO₃.h⁻¹). Foram quatro tensões: 40%, 60%, 80% e 100%. As curvas em função da tensão (%) apresentaram as equações a seguir:

- Curva para tensão de 40%

$$P = 0,1388Q^{2,4223} \quad (2)$$

- Curva para tensão de 60%

$$P = 0,4275Q^{1,8924} \quad (3)$$

- Curva para tensão de 80%

$$P = 1,0278Q^{1,6262} \quad (4)$$

- Curva para tensão de 100%

$$P = 2,0352Q^{1,3068} \quad (5)$$

Onde:

Q: Vazão de ozônio, L.min⁻¹;

P: Produção de ozônio, g.O₃.h⁻¹;

Para o cálculo da dosagem de ozônio aplicado ao efluente foi utilizada a seguinte equação:

$$D = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60} \quad (6)$$

Onde:

D: Dosagem de ozônio aplicada, mg.L⁻¹;

P: Produção de ozônio, g.O₃.h⁻¹;

t: Tempo de ozonização, min;

V: Volume a ser ozonizado, L.

O efluente algal, no quinto dia de cultivo, foi caracterizado quanto aos parâmetros: pH, turbidez, cor aparente e densidade óptica. Foram utilizados 3 L de efluente algal em cada batelada de ensaio e as seguintes dosagens de ozônio: 1, 2 e 3 mg O₃/L. A dosagem de polímero também variou: 0, 1 e 2 mg/L. O tempo de ozonização de 5 minutos foi escolhido pelos impactos significativos que pode causar em culturas de algas. Os resultados foram analisados para avaliar os efeitos da pré-ozonização nas velocidades de flotação, utilizando as eficiências de remoção de cor aparente, turbidez e densidade óptica. Os parâmetros fixados foram: gradiente de mistura rápida, tempo de mistura rápida, pressão na câmara de saturação, taxa de recirculação e tempo de ozonização. A Tabela 8 apresenta os parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da pré-ozonização nas velocidades de flotação.

Tabela 8 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da pré-ozonização nas velocidades de flotação

Parâmetros	Valores
G _{MR} (s ⁻¹)	550
T _{MR} (s)	20
P _{SAT} (kPa)	500
R _{REC} (%)	2
V _F (cm.min ⁻¹)	12, 18 e 24
T _{OZO} (min)	5

4.4.9) AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA FAD E NA REMOÇÃO DE MICROALGAS

Após a análise preliminar da influência do ozônio nas velocidades de flotação, o efluente algal, no quinto dia de cultivo, foi utilizado para avaliação do ozônio na remoção das microalgas. Para estes ensaios foram acrescentadas as seguintes análises: DQO_{EFLUENTE} (sem passar por qualquer tipo de filtração), $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ (filtrada em membrana com porosidade de $0,45 \mu\text{m}$), pH (pHmetro da marca ION, modelo PHB500), nitrogênio total dissolvido, fósforo total dissolvido, e potencial zeta. Foram utilizadas as seguintes dosagens de ozônio: 0, 1, 2 e 3 $\text{mg O}_3/\text{L}$. A dosagem de polímero também variou: 0, 1 e 2 mg/L . Os parâmetros fixados foram: gradiente de mistura rápida, tempo de mistura rápida, pressão na câmara de saturação, taxa de recirculação e tempo de ozonização. A Tabela 9 apresenta os parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da pré-ozonização na remoção das microalgas.

Tabela 9 – Parâmetros fixados para os ensaios de verificação da influência da pré-ozonização na remoção das microalgas

Parâmetros	Valores
$G_{\text{MR}} (\text{s}^{-1})$	550
$T_{\text{MR}} (\text{s})$	20
$P_{\text{SAT}} (\text{kPa})$	500
$R_{\text{REC}} (\%)$	2
$V_{\text{F}} (\text{cm} \cdot \text{min}^{-1})$	24
$T_{\text{OZO}} (\text{min})$	5

4.5) ANÁLISES

Nesse item são apresentadas as análises físicas e químicas realizadas durante toda a pesquisa – realizadas nas três fases do experimento, outras em fase específica. Nos itens que especificam cada fase, foram detalhas as análises realizadas. A Tabela 10 apresenta as análises físicas e químicas realizadas e as metodologias utilizadas.

Tabela 10 – Análises físicas e químicas realizadas e as metodologias utilizadas.

Parâmetro	Metodologia	Referência
Ácidos Orgânicos Voláteis	Titulométrico	Método Kapp (BUCHAUER, 1998)
Alcalinidade	Titulométrico	Dilallo e Albertson, (1961) modificado por Ripley et al. (1986)
Carbono Dissolvido Total	5310 B	AWWA (2012)
Cor aparente	2120	AWWA (2012)
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	5210 B	AWWA (2012) Utilizado DBO-Trach
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	5220 D	AWWA (2012)
Fósforo Dissolvido Total	4500 P	AWWA (2012)
pH	4500 H ⁺ B	AWWA (2012)
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	2540 E	AWWA (2012)
Sólidos Suspensos Fixos (SSF)	2540 E	AWWA (2012)
Sólidos Suspensos Totais (SST)	2540 D	AWWA (2012)
Temperatura	2550	AWWA (2012)
Turbidez	2130 B	AWWA (2012)

As amostras a serem analisadas para as análises de nitrogênio e fósforo foram filtradas em membrana de fibra de vidro com porosidade de 0,45µm (marca Macherey-Nagel). Esse procedimento foi adotado visando analisar o que estava disponível dos nutrientes no meio, após o tratamento nos FBRs *flat panel* com as microalgas, referente à etapa 2 (remoção de nutrientes) do tratamento, e para verificar se não houve liberação de nutrientes devido a uma possível lise celular das

microalgas causada pelas tecnologias de separação utilizadas no projeto, caso da etapa 3 (separação das microalgas). Alguns testes foram realizados sem a filtração prévia para análises de nitrogênio e fósforo, entretanto os resultados apresentados foram inconclusivos, devido à não homogeneidade no tamanho das microalgas e retenção dos nutrientes. Foi adotada essa porosidade com o propósito de que todas as microalgas ficassem retidas nas membranas e não influenciassem nos resultados, devido à possível liberação de algum nutriente no meio. As análises realizadas sem a filtração prévia não apresentaram resultados conclusivos, devido aos problemas relatados. As análises de carbono dissolvido total, carbono orgânico dissolvido total, carbono inorgânico dissolvido total, DQO_{SOLÚVEL} e peso seco também foram filtradas, previamente, em membrana de fibra de vidro com poro de 0,45µm. As análises de DBO_{BRUTA} não foram filtradas.

Para análise de peso seco, as membranas foram lavadas com água deionizada. Em seguida, levadas a secagem em estufa a 65 °C por 24 horas. Após o tempo determinado, foram esfriadas em dessecador e então pesadas (P1). O volume filtrado foi de 10 mL da suspensão de algas. Após a filtração, a membrana foi seca em estufa a 65 °C por 24 horas, esfriada em dessecador e pesada (P2). O peso seco corresponde à diferença entre P2 e P1.

As análises de nitrogênio dissolvido total foram realizadas por dois métodos diferentes, de acordo com a fase estudada. Na Fase 2, foi utilizado o FIA (análise em fluxo). Para a fase 3, foi utilizado o KitHach utilizando ácido cromotrópico. Ambos seguem os procedimentos do *Standard Methods for Water and Waste Water Examination* (2012). O método foi alterado da fase 2 para a fase 3 devido à manutenção do equipamento utilizado para FIA.

4.6) EQUIPAMENTOS

Os ensaios de flotação, realizados durante a fase de separação das microalgas (fase 3) do experimento, foram realizados em escala de bancada. O equipamento utilizado para realização dos ensaios foi o Flotateste. Este equipamento foi desenvolvido por Reali (1991) e é formado por quatro colunas cilíndricas de acrílico,

independentes entre si, válvulas que permitem nestas colunas a entrada de água saturada proveniente da câmara de saturação. As colunas podem desempenhar as funções de floculação e flotação, dependendo do objetivo do ensaio a ser realizado. Para desempenho da floculação, hastes são inseridas nas colunas, sendo que cada coluna tem um agitador que pode ser regulado com gradiente de floculação específico, propiciando atender às necessidades da floculação. No início da floculação, os agitadores são retirados das colunas. As velocidades de flotação são atingidas, devido à variação entre tempo de coleta de efluente e velocidade de flotação. A altura do ponto de coleta é fixada. A câmara de saturação está interligada às quatro colunas do Flotatest. A câmara tem duas entradas: de água e ar comprimido. O ar é injetado à elevada pressão (3,5 a 6,0 atm) até a pressão dentro da câmara de saturação atingir o ponto de saturação para a pressão desejada. É adotado um tempo de 8 a 12 minutos, sem variações da pressão dentro da câmara, para garantir que as condições de trabalho sejam satisfeitas. Na Figura 13 é apresentada uma fotografia do sistema de agitadores mecânicos utilizados para promover a mistura rápida do polímero catiônico no efluente do FBR antes de a amostra ser submetida às etapas de floculação e flotação. Na Figura 13 podemos perceber o momento em que o sistema de agitação está acionado, promovendo a homogeneização da amostra e o ajuste do pH. Na Figura 14 é mostrado o equipamento Flotatest, e apresentado em detalhe o manômetro utilizado com a pressão ajustada para início dos ensaios.

Figura 13 – Agitadores mecânicos utilizados para coagulação

Fonte: Fotografia do próprio autor, 2017.

Figura 14 – Flotateste utilizado nos ensaios de adequação de parâmetros e a parte superior da câmara de saturação

Fonte: Fotografia do próprio autor, 2017.

Os ensaios de pré-ozonização utilizaram uma coluna de ozonização. As principais características dessa coluna são: 3,8 L de volume total, 2 m de altura, 55 mm e 49 mm de diâmetros externo e interno, respectivamente, e 3 mm de espessura. O gerador de ozônio é da marca *Eaglesat*, modelo PXZ3507. O aparelho, com capacidade máxima de $7,7 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, é alimentado por oxigênio através de um gerador de oxigênio e produz ozônio através do efeito corona. A pressão foi fixada em 0,5 bar durante os ensaios. A vazão do sistema foi regulada através de rotâmetro, marca Dwyer, modelo RMA. A calibração do gerador de ozônio utilizado nesta pesquisa foi realizada durante a pesquisa de mestrado de Vieira (2016). O método escolhido para calibração foi o iodométrico, conforme descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

O ozônio gerado foi encaminhado para a coluna de ozonização através de uma mangueira cristal com diâmetro de 1/8 polegada. A vedação da coluna foi realizada com tampa acrílica, presa com parafusos e borboletas, registro esfera e anéis *O-ring*. Para realização dos ensaios, a alimentação da coluna foi feita manualmente. Os 3 litros de efluentes a serem tratados eram aplicados à coluna de ozonização através de balões volumétricos e com auxílio de um funil. Após a aplicação do efluente na coluna, o gerador de ozônio era ligado e o ozônio era aplicado no meio líquido. Existia uma pedra porosa no interior da coluna que tinha a função de formar pequenas bolhas do gás.

O gás ozônio que não reagiu na coluna de ozonização era encaminhado para o sistema coletor de espuma. Esse gás era destruído nos frascos lavadores de gás (offgas) devido a sua reação com solução de iodeto de potássio 2%. O sistema possuía dois frascos para destruição do ozônio: o primeiro tinha capacidade de 2 L, e o segundo tinha volume de 500 mL. Os frascos offgas eram de vidro e tinham tampas de plástico vazadas, vedadas por septo de silicone. O frasco coletor era lavado antes de cada ensaio e armazenava a espuma formada durante o tratamento. Depois de cada ensaio, a espuma que se encontrava nesse frasco era homogeneizada à amostra coletada. A Figura 15 apresenta a coluna de ozonização durante ensaio e o painel de controle do ozonizador para regulação dos parâmetros.

Figura 15 – Coluna de ozonização e painel de controle do ozonizador

Fonte: Fotografia do próprio autor, 2016.

Outros equipamentos utilizados durante a pesquisa foram: pHmetro da marca QUALXTRON, modelo 8010, turbidímetro da marca HACH, modelo 2100N, espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR4000.

5) RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados referentes às três fases que foram descritas no Capítulo Materiais e Métodos serão apresentados, separadamente, durante o capítulo de Resultados e Discussões. As três fases terão discussões específicas, porque cada fase do tratamento possui características únicas e discussões conjuntas devido ao fato de que uma fase pode influenciar no desempenho da fase seguinte e conseqüentemente no tratamento e objetivos finais do trabalho. Dentro destas características, o objetivo foi a remoção de nutrientes e obtenção de elevadas eficiências de separação das microalgas por meio da ozonização seguida de FAD.

5.1) FASE 1 – AVALIAÇÃO DO RALFFF

A fase experimental teve duração de 63 dias. O reator foi monitorado, com análises específicas, durante o período de 10 de maio a 12 de julho de 2016. Durante este período, apesar de alguns problemas operacionais, como o desentupimento de mangueiras utilizadas para descartar o efluente excedente tratado, o sistema foi de fácil operação. Não houve controle da faixa de variação da temperatura durante a operação do RALFFF. Deve-se salientar que durante a pesquisa o efluente do reator RALFFF não foi submetido ao pós-tratamento. O objetivo deste item é analisar alguns parâmetros físicos e químicos do RALFFF que descreverão as eficiências do tratamento e o funcionamento do reator, sem variar as condições de operação do reator. Os parâmetros fixados, como TDH e rotação do eixo vertical, estão descritos no item 4.2.

5.1.1) pH, ALCALINIDADE E ÁCIDOS ORGÂNICOS VOLÁTEIS

Os dados do monitoramento do pH de entrada (afluente) e de saída (efluente) do reator anaeróbico, durante a fase 1, estão apresentados na Figura 16. A média e desvio padrão do valor do pH efluente foi $7,51 \pm 0,12$ durante o período de monitoramento desta fase, mantendo-se no intervalo de 7,33 (21º dia de monitoramento) a 7,74 (44º dia de monitoramento). Observou-se maior variação dos

valores de pH afluente. O valor médio e o desvio padrão do pH afluente foi $7,28 \pm 0,19$ durante o período de monitoramento do reator anaeróbio, com valor máximo de 7,55 (38º dia de monitoramento) e mínimo de 6,97 (21º dia de monitoramento). Um dos possíveis fatores da variação do pH afluente foi o tempo de armazenamento de dois dias dentro do reservatório. Segundo Kubiak e Dubuis (1985), os valores de pH efluente acima de 8,0 podem supor a formação de sulfeto de hidrogênio e hidrogênio dentro do reator anaeróbio. De acordo com Campos et al. (2006), o pH ótimo de crescimento das bactérias, em reatores anaeróbios, está entre 6,5 e 7,5, e o processo de tratamento anaeróbico é fortemente dependente do pH operacional do reator. Yu e Fang (2002) e Sivakumar et al. (2012) relataram que não há produção de metano utilizando tratamento anaeróbio em águas residuárias a valores de pH abaixo de 4,5. Portanto, para o RALFFF verifica-se que o pH efluente permaneceu muito próximo da faixa ótima descrita pela literatura.

Figura 16 – Variação do pH do efluente (saída do RALFFF) e do afluente (esgoto doméstico sintético) ao longo da fase 1

Fonte: Produção do próprio autor, 2017.

Na Figura 17 podem ser observados os valores de alcalinidade total do efluente do reator anaeróbio e do esgoto doméstico sintético ao longo da fase 1, e a Figura 18 apresenta o monitoramento da relação Al/AP na saída do reator durante a fase 1 de operação do reator anaeróbio. Analisando-se a Figura 17, pode-se observar que em grande parte dos dias de monitoramento a alcalinidade total mostrou um aumento nos valores após o tratamento no RALFFF, indicando a ocorrência de

produção de alcalinidade no interior do reator anaeróbio. Esse fator pode indicar a estabilidade do RALFFF e a ausência de perturbações no processo de digestão durante o período estudado. Apenas no 2º dia de monitoramento do reator anaeróbio, o valor das alcalinidades efluente e afluente foi igual. Os valores médios de alcalinidade total afluente e efluente foram de $310 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ e $351 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$, respectivamente. O valor máximo de alcalinidade total do efluente foi de $380 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (56º dia de monitoramento). O valor mínimo de alcalinidade total do efluente foi de $278 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ (10º dia de monitoramento). O valor da relação AI/AP (Alcalinidade intermediária/Alcalinidade parcial) apresentou valor médio de 0,39 durante a fase 1 do experimento, próximo do valor de 0,30 proposto por Ripley et al. (1986), que indica a estabilidade do sistema. Chernicharo (2007) descreveu que devido às particularidades de cada afluente, mesmo relações AI/AP acima de 0,3 podem não indicar distúrbios no processo de digestão anaeróbia. Devido à alcalinidade efluente (saída do reator) ser maior que a afluente (entrada no reator), constantemente, pode-se indicar o estabelecimento de equilíbrio entre as populações de microrganismos acidogênicos e metanogênicos no reator.

Figura 17 – Monitoramento da Alcalinidade total afluente e efluente durante a fase 1 de operação do RALFFF

Figura 18 – Monitoramento da relação AI/AP durante a fase 1 de operação do RALFFF

A Figura 19 apresenta o monitoramento dos Ácidos Orgânicos Voláteis durante a fase 1 de operação do reator anaeróbico. Observando-se a Figura 19, pode-se concluir que os valores de ácidos orgânicos voláteis do efluente (saída do RALFFF) são sempre inferiores aos valores obtidos no afluente (entrada do RALFFF). Esses valores possivelmente caracterizam que a fase metanogênese deve ser a mais efetiva e pode ter atingido o equilíbrio dinâmico. Os baixos valores de ácidos orgânicos voláteis observados durante o monitoramento podem indicar que o consumo ocorre para conversão do metano. O valor médio na saída do reator anaeróbico foi de 116 mg Ác.Acético.L⁻¹, sendo o maior valor observado de 172 mg Ác.Acético.L⁻¹ (42º dia de monitoramento). Não houve elevados valores de ácidos orgânicos voláteis, fato excelente para o reator. O acúmulo dos ácidos prejudicaria a digestão anaeróbia devido a uma provável diminuição da capacidade de tamponamento do reator anaeróbico, e consequentemente, o pH poderia diminuir para baixos valores, prejudicando a eficiência do sistema de tratamento.

Figura 19 – Monitoramento da concentração de Ácidos Orgânicos Voláteis no efluente durante a fase 1 de operação do RALFFF.

5.1.2) DQO E DBO

A Figura 20 apresenta a variação da DQO_{AFLUENTE} , DQO_{EFLUENTE} e $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ (do efluente do reator anaeróbio) ao longo do tempo de operação da fase 1. A Figura 21 apresenta a variação da $DBO_{5,20}$ do efluente e afluente ao longo do tempo de monitoramento da fase 1. O valor médio de DQO_{EFLUENTE} foi de 242 mg.L^{-1} . Apenas em dois dias do monitoramento (2º dia e 10º dia) o valor de DQO_{EFLUENTE} ultrapassou 300 mg.L^{-1} . A faixa de variação da DQO_{EFLUENTE} foi de 182 mg.L^{-1} (29º dia) a 307 mg.L^{-1} (2º dia). A DQO_{AFLUENTE} teve um valor médio de 652 mg.L^{-1} . As eficiências de remoção do RALFFF para os parâmetros DQO, $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ e $DBO_{5,20}$ foram: $63 \pm 6\%$, $81 \pm 7\%$ e $53 \pm 8\%$, respectivamente. A relação $DBO_{5,20 \text{ AFLUENTE}} / DQO_{\text{AFLUENTE}}$ foi de 0,66, dentro do valor típico de águas residuais, que varia de 0,4 a 0,8 (METCALF; EDDY, 2003).

Rizvi et al. (2013) utilizaram reatores UASB para tratar esgoto doméstico. Os tempos de detenção hidráulica variaram de 3 a 12 horas. Para temperatura controlada a 20°C , a remoção de DQO e a remoção DBO pelos reatores estavam na faixa de 61-68% e 68-72%, respectivamente. As remoções de DQO e DBO dos reatores elevaram-se para a faixa de 79-81% e 77-83%, respectivamente, à temperatura controlada de 30°C . A variação da faixa de eficiência dos reatores UASB ocorreu em função do tempo de detenção hidráulica (3 a 12 h) e da temperatura. No presente trabalho, a eficiência de remoção do RALFFF para DQO foi de 63% com o reator operando com um TDH de

3,68 h e sem controle de temperatura. Tal desempenho esteve em faixa de eficiência similar à obtida pelo reator UASB citado acima, quando foi adotado TDH próximo a 4 horas pelo reator UASB e temperatura de 20 °C.

Figura 20 – Monitoramento das DQO efluente, solúvel e afluyente durante a fase 1 de operação do RALFFF.

Figura 21 – Monitoramento da DBO_{5,20} durante a fase 1 de operação do RALFFF

5.1.3) ANÁLISE GERAL

A Tabela 11 apresenta a caracterização dos principais parâmetros físicos e químicos durante o período de monitoramento do reator anaeróbio realizado durante

a fase 1 do presente trabalho. A temperatura média do efluente do RALFFF foi de $19,3 \pm 1,6$ °C durante o período experimental da fase 1. Os parâmetros cor aparente e turbidez foram analisados pelas suas importâncias nas etapas seguintes do trabalho (fases 2 e 3). Os valores médios de turbidez e cor aparente, ao longo do período de monitoramento do RALFFF, foram 33 NTU e 1033 uC, respectivamente. Dos sólidos suspensos totais presentes no efluente anaeróbio, percebe-se que a parcela volátil é predominante, representando mais que 90% da parcela dos sólidos suspensos totais. O desvio padrão referente aos sólidos sedimentáveis é elevado, devido à característica de não haver um separador de fases dentro do reator anaeróbio. Como já explicado anteriormente, não foi objetivo da pesquisa abordar discussões e estudos aprofundados sobre parâmetros operacionais do RALFFF. Dessa maneira, o objetivo foi alcançado no que se refere à fase de monitoramento e caracterização do RALFFF. O reator forneceu efluente com características adequadas aos propósitos deste estudo e que variaram pouco durante toda a pesquisa, encerrada no mês de novembro.

Tabela 11 – Principais parâmetros de monitoramento RALFFF

PARÂMETROS	AFLUENTE RALFFF	EFLUENTE RALFFF
pH	$7,28 \pm 0,19$	$7,51 \pm 0,12$
Turbidez (NTU)	59 ± 16	33 ± 5
Cor aparente (uC)	1707 ± 397	1033 ± 294
Alcalinidade Parcial ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	167 ± 36	253 ± 24
Alcalinidade Intermediária ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	143 ± 22	99 ± 13
Alcalinidade Total ($\text{mg CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	310 ± 38	352 ± 29
Ácidos Orgânicos Voláteis ($\text{mg Ác.Acético.L}^{-1}$)	240 ± 65	116 ± 51
Temperatura (°C)	-	$19,3 \pm 1,6$
Sólidos Suspensos Totais (mg.L^{-1})	-	$57,6 \pm 10,8$
Sólidos Suspensos Fixos (mg.L^{-1})	-	$4,8 \pm 1,5$
Sólidos Suspensos Voláteis (mg.L^{-1})	-	$52,8 \pm 9,3$
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	-	$0,4 \pm 0,8$
DQO _{EFLUENTE} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	652 ± 54	242 ± 39
DQO _{SOLÚVE} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	-	127 ± 43
DBO _{5,20} ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)	436 ± 25	202 ± 28

5.2) FASE 2 – REMOÇÃO DE NUTRIENTES

Para todas as Figuras apresentadas nessa fase, foram realizados 3 ensaios. Em cada ensaio foi utilizado um FBR tipo *flat panel*. Os ensaios tiveram início em dias diferentes. Para todas as variáveis discutidas, o tempo zero equivale ao momento logo após a inoculação dos reatores. As análises foram realizadas em intervalo de um dia, sempre no mesmo horário da inoculação. Com os testes preliminares realizados, e com auxílio de trabalhos acadêmicos, foi decidido adotar o tempo de cultivo das microalgas *Chlorella sorokiniana* de 5 dias. Foi utilizado o efluente proveniente do RALFFF como meio de cultivo nos FBRs.

5.2.1) pH E ALCALINIDADE

Na Figura 22 está representada a variação dos valores médios de pH ao longo dos 5 dias de cultivo. O maior crescimento específico da microalga *Chlorella sorokiniana* ocorre em pH 6. Valores acima de 7,0 não exibem efeito negativo sobre o crescimento da espécie, mas valores de pH próximos a 3 são altamente inibitórios, causando branqueamento e morte das culturas (MORITA et al., 2000). De acordo com os dados apresentados na Figura 22, foi observado que o pH médio diário variou entre 8 e 9 durante o período de avaliação do crescimento algal. Portanto, conclui-se que os valores médios de pH não foram inibitórios para o crescimento das microalgas durante os ensaios realizados na fase 2. As maiores variações diárias de pH ocorreram nos dias zero e cinco do período de cultivo, ou seja, no momento da inoculação do FBR e no último dia do cultivo algal.

Figura 22 – Variação dos valores médios de pH durante o período de cultivo da microalga *Chlorella sorokiniana*

A Figura 23 apresenta a variação dos valores médios da alcalinidade total ao longo dos 5 dias de cultivo das microalgas. Os valores médios de alcalinidade (Figura 23) caíram ao longo do período monitorado, variando de 356 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$ a 149 mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$. O maior problema relacionado aos baixos valores médios da alcalinidade total foi o parâmetro exercer a função de agente tamponante, evitando variações bruscas do pH, assim ajudando a manter um meio não inibitório para o crescimento algal. Segundo Cavalcante e Sá (2010), pH e alcalinidade são influenciados pelo processo de fotossíntese realizado pelas algas. Durante o fotoperíodo claro ocorre aumento do pH resultante do sequestro do dióxido de carbono, e durante o fotoperíodo escuro ocorre liberação na água de CO_2 , ocasionando diminuição do pH como decorrência da respiração.

A diminuição dos valores médios de alcalinidade pode ser explicada pela baixa quantidade de carbono orgânico no meio de cultivo a ser tratado. Assim, quando o carbono orgânico se tornou um fator limitante, as microalgas *Chlorella Sorokiniana*, que são organismos mixotróficos, provavelmente utilizaram carbono inorgânico presente no meio, como fonte de carbono, para crescimento, diminuindo drasticamente os valores de alcalinidade, entre o segundo e quinto dias do experimento. Podemos observar, de acordo com a Figura 27, que os valores de carbono inorgânico dissolvido seguem a mesma tendência de queda que os valores de

alcalinidade total. Vieira (2016) apresentou valores iniciais similares de alcalinidade e pH, entretanto o comportamento do parâmetro alcalinidade foi diferente ao decorrer do monitoramento do cultivo, mantendo-se praticamente constante durante os 5 primeiros dias de cultivo. Uma das hipóteses de diferença do comportamento é o fato de o meio M8a possuir uma maior concentração de carbono orgânico.

Figura 23 – Variação dos valores médios da alcalinidade total durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana*

5.2.2) DENSIDADE ÓPTICA EM 540 NM, 682 NM E 750 NM, COR APARENTE E TURBIDEZ

A Figura 24 apresenta a variação dos valores médios da densidade óptica em comprimentos de onda de 540 nm, 682 nm e 750 nm, ao longo dos 5 dias de cultivo das microalgas. Com relação aos dados de densidade óptica apresentados na Figura 24, de acordo com Kliphuis et al. (2010), em 540 nm as algas quase não absorvem luz e a dispersão da luz pelas células determina a DO_{540} . No comprimento de onda de 682 nm ocorre a máxima absorção de clorofila-a. Assim, é usual correlacionar o aumento da absorbância nesse comprimento de onda com o crescimento algal. A luz é absorvida pela clorofila-a, de forma que a DO_{682} é determinada tanto pela absorção quanto pela dispersão da luz. Sendo assim, a razão entre DO_{682} e DO_{540} pode ser uma medida relativa da quantidade média de clorofila-a por célula. A Tabela 12 apresenta os

valores da razão DO_{682}/DO_{540} , que devem ficar acima de 1,0 para que as células sejam consideradas saudáveis. Pode-se observar que os valores médios da razão começaram a ficar acima de 1,0 apenas no terceiro dia, sugerindo algum fator inibidor para o crescimento das microalgas nos dias iniciais do experimento. Segundo a Figura 24, pode-se verificar que há uma queda nos valores médios de densidade óptica, em todos os comprimentos analisados, até o segundo dia do cultivo. Para todos os comprimentos de onda analisados, a maior variação diária ocorreu no quinto dia do cultivo. As suposições para diminuição nos valores até o segundo dia do tratamento são os fatores inibidores (discutidos no item 5.2.4) e a necessidade de um determinado período para adaptação das microalgas após a inoculação.

Tabela 12 – Razão DO_{682}/DO_{540} óptica durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em flat panel.

Tempo (dias)	DO_{682}/DO_{540}
0	0,71
1	0,74
2	0,92
3	1,01
4	1,02
5	1,04

Figura 24 – Variação dos valores médios da densidade óptica em comprimentos de onda de 540 nm, 682 nm e 750 nm durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana*

Como observado nas Figuras 25 e 26, os valores médios de turbidez e cor aparente apresentaram comportamento semelhante ao longo dos 5 dias de monitoramento, sugerindo o aumento do número de células algais nos fotobiorreatores. O comportamento é semelhante ao parâmetro densidade óptica. O valor de turbidez médio diário máximo (32 uT) foi observado durante quinto dia do cultivo, assim como ocorreu com o parâmetro cor aparente. O valor de cor aparente médio diário máximo observado foi de 908 uC. Turbidez e cor aparente não são variáveis adequadas para avaliar o monitoramento do crescimento algal, contudo foram utilizadas como parâmetros auxiliares nesta fase da pesquisa por dois motivos: foram os parâmetros de controle utilizados para avaliar as eficiências de remoção na fase de separação de algas (fase 3), e pela dificuldade em avaliar o crescimento das microalgas através dos parâmetros mais indicados, peso seco e clorofila-a (resultados inconclusivos). As Figuras 25 e 26 apresentam as variações dos valores médios diários dos parâmetros turbidez e cor aparente, respectivamente, ao longo dos 5 dias de cultivo das microalgas.

Figura 25 – Variação do valor médio da turbidez durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana*

Figura 26 – Variação do valor médio de cor aparente durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana*

5.2.3) CARBONO ORGÂNICO DISSOLVIDO (COD), CARBONO INORGÂNICO DISSOLVIDO (CID) E CARBONO TOTAL DISSOLVIDO (CTD)

Analisando a Figura 27, percebemos que o valor médio da concentração de carbono orgânico dissolvido (COD) diminui até o segundo dia de cultivo, sendo que no restante do tempo de cultivo se mantém praticamente constante. O carbono inorgânico dissolvido (CID) estava em concentrações mais elevadas no meio de cultivo utilizado, atingindo o menor valor médio no último dia do tratamento (dia 5). As concentrações iniciais de COD, CID e CTD foram: $34,9 \pm 5,4 \text{ mg.L}^{-1}$; $65,7 \pm 4,6 \text{ mg.L}^{-1}$ e $100,6 \pm 0,8 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Ao final do tratamento, as concentrações de COD, CID e CTD foram: $9,5 \pm 3,2 \text{ mg.L}^{-1}$; $24,5 \pm 9,5 \text{ mg.L}^{-1}$ e $34,0 \pm 12,6 \text{ mg.L}^{-1}$, respectivamente. Observando-se essas concentrações, pode-se supor que as baixas concentrações de carbono no meio talvez possam ter influenciado no crescimento das microalgas, e consequentemente na remoção de nutrientes.

A relação desfavorável entre as concentrações de carbono, nitrogênio e fósforo e a possível falta de micronutrientes no efluente do reator RALFFF podem explicar o crescimento algal abaixo do esperado. Mais adiante, na análise geral dos resultados dessa etapa, esses fatores foram discutidos com maior profundidade. A Figura 27 apresenta as variações médias de concentração do carbono orgânico dissolvido,

carbono inorgânico dissolvido e carbono total dissolvido ao longo dos 5 dias de cultivo das microalgas em FBR *flat panel*.

Figura 27 – Variação média das concentrações de carbono orgânico dissolvido (COD), carbono inorgânico dissolvido (CID) e carbono total dissolvido (CTD) durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana*

5.2.4) ANÁLISE GERAL

A Tabela 13 apresenta os valores médios das principais variáveis analisadas após a inoculação do FBR (dia 0 do tratamento) e ao final dos 5 dias de cultivo das microalgas *Chlorella sorokiniana*. Devido à manutenção dos valores médios de DQO e à diminuição dos valores médios de DQO_{SOLÚVEL}, ao final do tratamento, e pelos valores analisados de carbono orgânico dissolvido e carbono orgânico total, no item 5.2.3, pode-se supor que as microalgas utilizaram a matéria orgânica contida no meio para seu crescimento e conseqüentemente para remoção dos nutrientes nitrogênio e fósforo. As remoções de nitrogênio total dissolvido e fósforo total dissolvido foram de $52,01 \pm 6,3\%$ e $31,8 \pm 0,5\%$, respectivamente. Estes resultados são bastante interessantes e apontam o potencial desta microalga para o tratamento do efluente anaeróbio estudado no presente trabalho, embora a biomassa algal e o percentual de remoção de nutrientes não tenham sido tão elevados quanto o esperado. Vieira (2016), em condições de cultivo similares, utilizando meio M8a, obteve eficiências de

remoções menores de nitrogênio e fósforo total, 29,7% e 37,8%, para um tempo de cultivo maior (7 dias). A disponibilidade de nitrogênio e fósforo presentes no meio M8a eram superiores às concentrações do meio de cultivo proveniente de efluente do RALFFF.

De acordo com os resultados apresentados, algumas suposições para não ter ocorrido uma maior remoção de nutrientes e, conseqüentemente, um maior crescimento de biomassa algal são: baixa relação N:P, não fornecimento de CO₂, disponibilidade de micronutrientes e baixa disponibilidade de carbono, nitrogênio e fósforo. Ou seja, o meio de cultivo (efluente do reator anaeróbico) possuía algumas características limitantes para o crescimento das microalgas.

As baixas concentrações de nutrientes podem ter influenciado para um pequeno crescimento algal. Por não haver nitrogênio, fósforo e carbono, em elevadas concentrações, presentes no meio de cultivo utilizado, as microalgas tendem a diminuir a taxa de crescimento quando comparada a um meio rico em nutrientes, como podemos observar nos parâmetros analisados e discutidos anteriormente. Houve uma maior dificuldade para a biomassa algal se estabelecer e crescer nos primeiros dias do tratamento algal. A concorrência de outros microrganismos presentes no fotobiorreator e provenientes do efluente anaeróbico pode ter prejudicado o crescimento algal inicial.

Um fator que pode ter influenciado o baixo crescimento da biomassa algal foi a pequena relação N:P no início do período de cultivo, de apenas 5,2, diminuindo para 3,7 no final de cinco dias do período de crescimento das microalgas. Segundo Ho et al. (2003), a razão N:P ótima para a produção de biomassa de microalgas é de 16:1 – valor diferente do analisado na presente pesquisa.

Durante esse experimento não foram utilizados a suplementação de CO₂ no cultivo algal e o acréscimo de micronutrientes. A utilização de CO₂ é fundamental para se obterem maiores taxas de crescimento algal. Segundo Grobbelaar (2004), a suplementação do CO₂ no cultivo é essencial para alcançar altas taxas de crescimento das microalgas. A adição de dióxido de carbono no FBR trás algumas vantagens para o sistema: um melhor controle do pH do sistema e uma fonte a mais de carbono para utilização das microalgas.

Tabela 13 – Valores médios das principais variáveis na entrada (dia 0 de cultivo) e saída (dia 5 de cultivo) do FBR

Variável	Entrada FBR	Saída FBR
Nitrogênio Total Dissolvido(mg L ⁻¹)	83,4 ± 7,1	39,9 ± 5,4
Fósforo Total dissolvido (mg L ⁻¹)	16,0 ± 0,1	10,9 ± 0,1
Carbono Total dissolvido (mg L ⁻¹)	100,6 ± 0,8	34,0 ± 12,6
Carbono Inorgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	65,7 ± 4,6	24,5 ± 9,5
Carbono Orgânico Dissolvido (mg L ⁻¹)	34,9 ± 5,4	9,5 ± 3,2
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	197 ± 23	183 ± 24
DQO _{SOLÚVEL} (mg O ₂ L ⁻¹)	83 ± 25	33 ± 15
pH	8,31 ± 0,19	8,54 ± 0,21
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	356 ± 13	149 ± 55
Densidade Óptica (540 nm)	0,156 ± 0,005	0,225 ± 0,059
Densidade Óptica (682 nm)	0,110 ± 0,002	0,233 ± 0,060
Densidade Óptica (750 nm)	0,098 ± 0,004	0,213 ± 0,058
Relação N:P	5,2	3,7

A Tabela 14 apresenta os valores médios das principais variáveis analisadas do inóculo do FBR *flat panel* e do efluente do RALFFF (utilizado como meio de cultivo para o FBR *flat panel*) que foram utilizadas nos ensaios realizados nesta fase 2 do experimento. Analisando a Tabela 14, pode-se perceber que o efluente do RALFFF utilizado como meio de cultivo teve pequenas variações dos valores médios durante a fase 2 (remoção de nutrientes) do experimento quando comparado a fase 1 (avaliação do RALFFF) da pesquisa. A cor aparente, o DQO_{EFLUENTE} e o DQO_{SOLÚVEL} apresentaram valores médios inferiores para fase de remoção de nutrientes. Entretanto, a alcalinidade, a turbidez e o pH apresentam valores médios levemente superiores durante a segunda fase do experimento. Portanto, conclui-se que o efluente do RALFFF não teve grande variação média entre as variáveis analisadas, comparando-se as duas primeiras fases do experimento, o que propiciou confiabilidade para utilização do efluente anaeróbio como meio de cultivo para o prosseguimento do experimento.

Tabela 14 – Valores médios do inóculo e do efluente proveniente do RALFFF utilizados durante a caracterização da remoção de nutrientes pelas microalgas

Variável	Inóculo	Efluente RALFFF
pH	8,30 ± 0,42	7,58 ± 0,08
Turbidez (NTU)	14,3 ± 0,5	35,0 ± 0,0
Cor aparente (uC)	506 ± 45	929 ± 227
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	143 ± 55	380 ± 0
Densidade Óptica em 540 nm	0,108 ± 0,013	0,202 ± 0,011
Densidade Óptica em 682 nm	0,111 ± 0,017	0,140 ± 0,004
Densidade Óptica em 750 nm	0,101 ± 0,019	0,119 ± 0,002
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	102 ± 2	205 ± 27
DQO _{SOLÚVEL} (mg O ₂ L ⁻¹)	45 ± 1	106 ± 40
CTD (mg. L ⁻¹)	31,5 ± 10,0	129,4 ± 13,9
CID (mg. L ⁻¹)	23,0 ± 10,6	70,2 ± 4,9
COD (mg. L ⁻¹)	8,5 ± 0,6	59,3 ± 9,1

5.3) FASE 3 – SEPARAÇÃO DAS MICROALGAS

5.3.1) ADEQUAÇÃO DE DOSAGENS DE POLÍMERO CATIÔNICO E DO pH

As Figuras 28 e 29 apresentam os dados da eficiência de remoção de turbidez e os valores de cor aparente remanescente, respectivamente, para as dosagens 0, 1, 2, 3 e 4 mg.L⁻¹ de polímero à base de poliacrilamida, como coagulante, e diferentes pH 6, 7, 8 e 9. Polímeros de cadeia longa à base de poliacrilamida formam pontes entre as bolhas, proveniente da recirculação do processo de FAD, e as células algais, ajudando a aumentar a eficiência de remoção das microalgas (HENDERSON et al., 2009). Observa-se na Figura 28 que a eficiência de remoção de turbidez aumentou com o aumento da dosagem de polímero, em todos os pH testados, até o valor da dosagem de polímero de 3 mg.L⁻¹. Analisando-se individualmente as dosagens de polímero de 3 e 4 mg.L⁻¹, percebe-se que a diferença foi mínima, variando qual a dosagem foi mais eficiente, de acordo com o pH adotado. Se o pH adotado for 7, a dosagem mais eficiente foi de 3 mg.L⁻¹ (92,2% x 91,7%). Se o pH adotado for 9, a dosagem mais eficiente foi de 4 mg.L⁻¹ (94,1% x 94,7%).

Não houve grandes diferenças nos valores de eficiência de remoção de turbidez para os valores de pH testados (6, 7, 8 e 9) em dosagens de polímero de 2, 3 e 4 mg.L⁻¹. Porém, para a dosagem de polímero de 1 mg.L⁻¹, o pH 9 apresentou eficiência

de remoção de turbidez menor que os demais pH analisados. O valor da eficiência de remoção foi de 60,3%. Pode-se observar que nos ensaios sem a utilização de polímero catiônico o pH 9 também apresentou a pior eficiência de remoção de turbidez. Com isso, nota-se que o pH 9 foi mais sensível, para as dosagens de 0 e 1 mg.L⁻¹, para o tratamento com o polímero utilizado. A dosagem de 3 mg.L⁻¹ de polímero como auxiliar de coagulação promoveu a eficiência de remoção de 91,4% da turbidez em pH 6, 92,2% em pH 7 e 8 e de 94,1% em pH 9. A diferença máxima entre as eficiências de remoção de turbidez para os pH testados, para uma dosagem de polímero de 3 mg L⁻¹, foi de apenas 2,7%.

Figura 28 – Eficiência de remoção de turbidez em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9

Observa-se na Figura 29 que os valores de cor aparente remanescente apresentam uma tendência de queda até a dosagem de 3 mg.L⁻¹ de polímero. Os valores de cor remanescente referentes à dosagem de 3 mg.L⁻¹ foram menores ou iguais aos valores apresentados para a dosagem de polímero de 4 mg.L⁻¹, em todos os pH analisados. A dosagem de 2 mg.L⁻¹ apresentou baixos valores remanescente de cor aparente, entretanto não atingiu as elevadas eficiências de remoção obtidas pelas dosagens de 3 mg.L⁻¹ e de 4 mg.L⁻¹. De acordo com os dados apresentados, a dosagem de 3 mg.L⁻¹ apresentou os melhores resultados para o parâmetro cor aparente. Para aplicação das dosagens de polímero de 0, 1 e 4 mg.L⁻¹ no tratamento, o pH 8 apresentou melhores resultados de cor aparente remanescente quando comparado

aos outros valores de pH testados. Entretanto, pode-se perceber que, quando se analisa uma dosagem de polímero individualmente, o pH não teve grande influência nos valores de cor aparente remanescente apresentados.

Figura 29 – Cor aparente remanescente em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7 e 8

As Figuras 30, 31 e 32 apresentam as eficiências de remoção da densidade óptica nos seguintes comprimentos de onda: 540 nm, 682 nm e 750 nm, respectivamente, para as dosagens 1, 2, 3 e 4 mg.L⁻¹ de polímero à base de poliacrilamida como coagulante, e diferentes pH 6, 7, 8 e 9. Houve testes do tratamento sem a utilização de polímero, ou seja, dosagem de polímero de 0 mg.L⁻¹. Foi observado que houve remoção em todas as variáveis analisadas sem aplicação de polímero, exceto em pH 9, nos comprimentos de onda de 682 nm e 750 nm. Assim, observaram-se as seguintes eficiências de remoção: 11,8% de densidade óptica em comprimentos de onda de 540nm e 682 nm, e de 12,8% de densidade óptica em comprimento de onda de 750nm, em pH 8 e sem aplicação do polímero. Pode-se observar que para todos os valores de pH, as eficiências de remoção da densidade óptica foram maiores que 90% para as dosagens de 3 e 4 mg.L⁻¹, sendo que o pH 8 apresentou os melhores resultados nas duas maiores dosagens (3 e 4 mg.L⁻¹) comparando-se com os outros pH (6, 7 e 9) testados no tratamento.

Figura 30 – Eficiência de remoção de densidade óptica em $\lambda 540$ nm em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9

Figura 31 – Eficiência de remoção de densidade óptica em $\lambda 682$ nm em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9

Figura 32 – Eficiência de remoção de densidade óptica em 750 nm em relação à dosagem de polímero aplicada em pH 6, 7, 8 e 9

As dosagens de polímeros que apresentaram os menores valores remanescentes foram as dosagens de 3 e 4 mg L⁻¹. Para as duas dosagens notou-se que houve uma alternância em relação às melhores eficiências de remoção, de acordo com o pH testado. Desta forma foi escolhida a dosagem de polímero de 3 mg.L⁻¹ a ser aplicada para as etapas seguintes do experimento. O pH 8 foi o que apresentou os melhores resultados, em uma análise geral dos parâmetros escolhidos, completando o par (dosagem de polímero x pH) a ser escolhido para o prosseguimento da pesquisa. O par escolhido (3 mg L⁻¹ em pH 8) apresentou eficiências de remoção de turbidez, cor aparente e densidade ópticas em comprimento de onda de 540, 682 e 750 de 92,2%, 97,5%, 98,4%, 99,0% e 99,3%, respectivamente. Contudo, percebemos que na maioria dos resultados, o parâmetro pH não apresentou grande influência para a melhora das eficiências de remoção quando as dosagens de polímero a ser aplicada foram de 3 mg.L⁻¹ e 4 mg.L⁻¹. Mais testes foram realizados ao decorrer do experimento para confirmar a necessidade de se ajustar o pH para realização dos ensaios com a inclusão da etapa de ozonização.

5.3.2) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE MISTURA RÁPIDA

As Figuras 33, 34, 35, 36 e 37 apresentam os valores remanescentes de turbidez, cor aparente, densidades óptica em comprimento de onda 540 nm, 682 nm e

750 nm, respectivamente, para os valores de G_{MR} de 250, 500, 550 e 750 s^{-1} , tempos de mistura rápida de 20, 30 e 40 s, e velocidades de flotação de 12, 18 e 24 $cm.min^{-1}$. Conforme se pode observar pela Figura 33, o gradiente de mistura rápida de 250 s^{-1} foi o que apresentou os maiores valores de turbidez remanescente para todos os pares velocidade de flotação x gradiente médio de mistura rápida estudados. Os gradientes de mistura rápida de 250 s^{-1} e 500 s^{-1} apresentaram eficiências de remoção de turbidez inferiores a 90% em todas as combinações estudadas. O gradiente de 550 s^{-1} mostrou-se constante com valores abaixo de 4,5 NTU. Este gradiente (550 s^{-1}) apresentou as melhores eficiências de remoção de turbidez – acima de 93,0% para todas as condições testadas. A maior eficiência de remoção de turbidez foi de 95,4%, para o tempo de mistura rápida de 20 s e velocidade de flotação de 18 $cm.min^{-1}$. As diferentes velocidades de flotação (12 $cm.min^{-1}$, 18 $cm.min^{-1}$ e 24 $cm.min^{-1}$) adotadas não tiveram grandes influências na eficiência de remoção de turbidez, criando-se a hipótese de se poderem adotar altas velocidades de flotação para seguintes fases do tratamento.

Figura 33 – Turbidez remanescente em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados

Observa-se na Figura 34 que os valores de cor aparente remanescente apresentam os melhores resultados para o G_{MR} de 550 s^{-1} . Os resultados apresentados de cor aparente remanescente seguem a mesma tendência apresentada do parâmetro turbidez. Para G_{MR} de 550 s^{-1} , temos que o menor valor de cor aparente remanescente foi de 3,1 uC, com um tempo de mistura rápida de 20 s e uma velocidade de flotação

de 18 cm.min^{-1} ; e o maior valor obtido para este gradiente (550 s^{-1}) foi de $4,2 \text{ uC}$, com um tempo de mistura rápida de 40 s e uma velocidade de flotação de 24 cm.min^{-1} . A diferença foi menor que 1 uC entre o melhor e o pior resultados apresentados para o G_{MR} de 550 s^{-1} , testando todas as combinações para este gradiente. Os maiores tempos de mistura rápida (30 e 40 s) não melhoraram a eficácia do tratamento para o G_{MR} de 550 s^{-1} . Entretanto, para os outros valores de G_{MR} (250 s^{-1} , 500 s^{-1} e 750 s^{-1}) houve uma pequena melhora na eficiência, ou seja, valores remanescente menores quando houve aumento do tempo de mistura rápida.

Figura 34 – Cor aparente remanescente em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados

Assim como a turbidez e a cor aparente, a densidade óptica apresentou seus melhores resultados para o gradiente de mistura rápida de 550 s^{-1} . O G_{MR} de 750 s^{-1} apresentou ótima eficiência de remoção dos parâmetros, maior que o gradiente de 500 s^{-1} , porém menor eficiência que o gradiente de 550 s^{-1} . Os maiores valores remanescentes foram apresentados pelo gradiente de mistura rápida de 250 s^{-1} . Como o tempo de mistura rápida não influenciou significativamente as taxas de remoção dos parâmetros analisados, foi escolhido o menor tempo de mistura rápida: 20 s . A escolha do tempo de 20 s atende ao fato de a literatura técnica citar que para polímeros o valor do produto GT deve ser maior que 10.000 e inferior a 24.000 (KAWAMURA, 2000). O G_{MR} escolhido foi de 550 s^{-1} . O par escolhido apresentou eficiências de

remoção de turbidez, cor aparente e densidade ópticas de comprimento de onda de 540, 682 e 750, de 95%, 93,4%, 95,1%, 95,6% e 95,5%, respectivamente, para uma velocidade de flotação de 24 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Observou-se que, entre as velocidades de flotação, praticamente não houve diferença significativa nos valores remanescentes de turbidez, cor aparente e densidade óptica, indicando que nas condições de mistura rápida adotadas o conjunto de partículas floculentas formadas apresentou valores elevados de velocidade média ascendente nas colunas de flotação (para as velocidades de flotação de 12 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, 18 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e 24 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$).

Figura 35 – Densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 540 nm em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados

Figura 36 – Densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 682 nm em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados

Figura 37 – Densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 750 nm em função das velocidades de flotação para os quatro valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de mistura rápida investigados

5.3.3) ADEQUAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE FLOCULAÇÃO

As Figuras 38, 39, 40, 41 e 42 apresentam os valores remanescentes de turbidez, cor aparente, densidades óptica em comprimento de onda 540nm, 682 nm e 750 nm, respectivamente, para os valores de G_F de 60 s⁻¹, 80 s⁻¹ e 100 s⁻¹, tempos de floculação de 4, 8 e 12 minutos e velocidades de flotação de 12 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹

e 24 cm.min⁻¹. A Tabela 15 apresenta os valores remanescentes de turbidez, cor aparente, densidade óptica em comprimento de onda 540nm, 682 nm e 750 nm, respectivamente, para os ensaios sem a realização da etapa de floculação. Analisando-se a Figura 38, para o G_F de 60 s⁻¹ foi observado que os menores valores de turbidez remanescente estavam relacionados ao tempo de floculação de 8 minutos. Os valores mais elevados de turbidez remanescente foram observados com os maiores gradientes (80 s⁻¹ e 100 s⁻¹) em combinação com o maior tempo de floculação (12 minutos). Contudo, não foram observados valores de turbidez remanescente maiores que 3,5 NTU em todas as combinações testadas.

Figura 38 – Valores de turbidez remanescente em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados

De acordo com a Figura 39, os menores valores de cor aparente remanescente foram apresentados para o tempo de floculação de 4 minutos. Para o tempo de floculação de 8 minutos, o gradiente de floculação de 100 s⁻¹ apresentou os menores valores de cor aparente remanescentes. O maior valor de cor aparente remanescente (66 uC) foi para gradiente de floculação de 80 s⁻¹, tempo de floculação de 12 minutos e velocidade de flotação de 24 cm.min⁻¹. Conforme se pode perceber nas Figuras 40, 41 e 42, os valores de densidade óptica remanescente não ultrapassaram 0,005. Todas as combinações possíveis (velocidade de flotação, tempo de floculação e gradiente de floculação), para todos os parâmetros analisados (turbidez, cor aparente e densidade óptica), apresentaram remoções acima de 90%.

Figura 39 – Valores de cor aparente remanescente em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados

Figura 40 – Valores de densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 540 nm em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados

Figura 41 – Valores de densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 682 nm em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados

Figura 42 – Valores de densidade óptica remanescente em comprimento de onda de 750 nm em função da velocidade de flotação para os três valores de gradiente médio de velocidade estudados e para cada um dos três valores de tempos de floculação investigados

Tabela 15 – Valores remanescentes de turbidez, cor aparente e densidade óptica sem a realização da etapa de floculação

Velocidade de flotação (cm.min ⁻¹)	Turbidez (NTU)	Cor aparente (uC)	Densidade Óptica		
			λ540 nm	λ682nm	λ750nm
12	1,5	16,0	0,003	0,002	0,002
18	1,3	15,0	0,003	0,002	0,002
24	1,2	22,0	0,003	0,002	0,002

Os valores remanescentes dos ensaios sem a utilização da etapa de floculação foram menores ou iguais aos valores dos pares (T_F e G_F) utilizando a etapa de floculação, em todos os as condições testadas. Portanto, foi constatado que a ausência da etapa de floculação apresentou resultados semelhantes aos ensaios realizados com a inclusão da etapa de floculação no tratamento. É possível afirmar que o mecanismo de adsorção e formação de pontes funcionou com alta eficiência já na etapa de coagulação. A remoção de turbidez observada foi de 94,0%, para velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹, com a exclusão da etapa de floculação. Para a velocidade de flotação de 24 cm.min⁻¹, as eficiências de remoção de turbidez, cor aparente e densidade ópticas de comprimento de onda de 540, 682 e 750, de 94,4%, 94,4%, 96,0%, 96,7% e 96,6%, respectivamente. Conforme os resultados obtidos, em que se obtiveram remoções acima de 94% em todos os parâmetros analisados, o restante da pesquisa foi feita sem a utilização da etapa de floculação, possibilitando redução de custos e simplificação para o tratamento.

5.3.4) ADEQUAÇÃO DA QUANTIDADE DE AR REQUERIDO PARA FAD

As Figuras 43, 44, 45, 46 e 47 apresentam as eficiências de remoção de turbidez, cor aparente, densidade óptica em comprimentos de onda de 540 nm, 682 nm e 750 nm, respectivamente, para as diferentes razões de recirculação e diferentes velocidades de flotação de 12 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹ e 24 cm.min⁻¹. Todos os ensaios foram realizados a uma pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura de 25 °C. Observou-se pela Figura 43 que a remoção de turbidez variou de 93,4% (razão de recirculação de 6% e velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹) a 94,8% (razão de recirculação de 2% e velocidade de flotação de 18 cm.min⁻¹). Os resultados demonstram que as maiores taxas de recirculação testadas não

melhoraram significativamente a eficiência de remoção em relação às menores taxas de recirculação. A taxa de recirculação de apenas 2% (com pressão de saturação de 0,50 bar) já propiciou ao sistema a quantidade de ar necessária para que a flotação aconteça.

Figura 43 – Eficiência de remoção de turbidez em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)

Pode-se observar através da Figura 44 que a melhor eficiência de remoção de cor aparente foi de 97,1% para uma razão de recirculação de 2% e velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹. A eficiência de remoção de cor aparente se manteve acima de 95% em todos os testes realizados. De acordo com as Figuras 45, 46 e 47, o parâmetro densidade óptica apresentou eficiência de remoção acima de 95% em todos os pares (velocidade de flotação x razão de recirculação). A melhor eficiência foi alcançada para uma velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹ e taxa de recirculação de 10% para todos os comprimentos de onda analisados. Analisando todas as Figuras desta fase, pode-se perceber que todas as condições testadas apresentaram excelentes eficiências de remoção, acima de 93%, para todos os parâmetros (turbidez, cor aparente e densidade óptica) analisados.

Figura 44 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)

Figura 45 – Eficiência de remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 540 nm em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)

Figura 46 – Eficiência de remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 682 nm em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)

Figura 47 – Eficiência de remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 750 nm em função de três velocidades de flotação para os cinco valores da quantidade de ar requerido para FAD (pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura de 25°C)

Vieira (2016) removeu a microalga *Chlorella sorokiniana* através de FAD e otimizou uma razão de recirculação de 4%, a uma pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura ambiente de 25°C . Teixeira e Rosa (2006) utilizaram uma taxa de recirculação de 8% para a flotação por ar dissolvido para remoção da microalga *Microcystis aeruginosa*. Yap et al. (2014) aplicaram a FAD na remoção de *Microcystis aeruginosa* – a razão de recirculação foi de 10%.

Para cada trabalho específico, uma determinada taxa de recirculação pode ser encontrada. Como foram excelentes os resultados de eficiência de remoção para todas as taxas de recirculação testadas, esses resultados levantaram a hipótese da não necessidade da inserção de ar, pois algas possuem características que as fazem tender a flotar naturalmente. Contudo, durante os ensaios sem a utilização da inserção de ar para FAD, foi notado que uma parcela dos flocos formados de microalgas sedimentavam nas velocidades de flotação empregadas. Por isso, o restante da pesquisa foi feita com a escolha da taxa de recirculação de 2%, devido a não haver necessidade de maiores taxas de recirculação para alcançar uma elevada eficiência. Para todas as condições estudadas nesta fase, não houve uma grande diferença na eficiência de remoção dos parâmetros analisados, justificando a escolha da razão de recirculação de 2%.

5.3.5) VERIFICAÇÃO DA NECESSIDADE DE CORREÇÃO DO pH

As Figuras 48 e 49 apresentam as eficiências de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente, para os diferentes pH (6, 7, 8 e 9) e diferentes velocidades de flotação de 12 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹ e 24 cm.min⁻¹. Após a adequação dos principais parâmetros referentes às etapas de mistura rápida, floculação e quantidade de ar requerida para FAD, foram realizados testes para verificação da necessidade de correção do pH para as etapas com a inclusão da pré-ozonização no sistema de tratamento. Notou-se que a maior eficiência de remoção de turbidez foi de 94,5% em pH 6 (velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹) e a menor eficiência de remoção foi de 91,3% em pH 9 (velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹). A variação entre a maior e menor eficiência de remoção de turbidez, entre todas as condições testadas, foi de 3,2%, sendo que a remoção se manteve acima de 90% para todos os pH analisados em combinação a todas as velocidades de flotação empregadas. O pH 6 apresentou a melhor eficiência de remoção de turbidez quando as velocidades de flotação empregadas foram de 12 cm.min⁻¹ e 24 cm.min⁻¹, entretanto para a velocidade de flotação de 18 cm.min⁻¹ a melhor eficiência de remoção de turbidez foi para o pH 9.

Figura 48 – Eficiência de remoção de turbidez em função de três velocidades de flotação para os quatro valores de pH testados

Conforme se pode observar na Figura 49, as eficiências de remoção de cor aparente foram acima de 94%. O pH 6 apresentou os melhores resultados de remoção em todas as velocidades de flotação empregadas. As velocidades de flotação de 18 cm.min⁻¹ e 24 cm.min⁻¹ apresentaram a mesma tendência de piora na eficiência de remoção de cor aparente com o aumento do pH para os valores testados.

Figura 49 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de três velocidades de flotação para os quatro valores de pH testados

Apesar de os resultados apresentados pelo pH 6 serem superiores aos demais pH analisados, a diferença nas eficiências de remoção são mínimas e todas as

condições estudadas nesta fase apresentaram ótimas eficiências de remoção dos parâmetros de controle. Não é possível afirmar estatisticamente que os pH analisados influenciam significativamente as eficiências de remoção de turbidez e cor aparente, portanto adotou-se para o prosseguimento da pesquisa a não necessidade de correção do pH quando o efluente algal que foi cultivado estivesse na faixa de pH de 6 a 9.

5.3.6) AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NAS VELOCIDADES DE FLOTAÇÃO DA FAD

Nesta etapa foi inserida a pré-ozonização no tratamento visando auxiliar a etapa de separação das microalgas. Foram analisados os efeitos que a pré-ozonização causou nas eficiências de remoção de turbidez, cor aparente e densidade óptica nos comprimentos de onda de 540, 682 e 750 nm em quatro velocidades ascensionais de flotação: 12, 18, 24 e 36 cm min⁻¹. Foram testadas as seguintes dosagens de polímero: 0 mg.L⁻¹ (ausência de aplicação de polímero), 1 mg.L⁻¹ e 2 mg.L⁻¹; foram adotadas 3 dosagens de ozônio: 1 mg.L⁻¹, 2 mg.L⁻¹ e 3 mg.L⁻¹; o tempo de ozonização aplicado foi de 5 minutos. Os resultados serão apresentados e analisados nesta etapa do trabalho conforme a dosagem de polímero aplicada ao tratamento.

5.3.6.1) AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COM AUSÊNCIA DE POLÍMERO NO TRATAMENTO

As Figuras 50 e 51 apresentam as eficiências de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente, utilizando dosagens de ozônio de 1, 2 e 3 mg.L⁻¹ e sem a aplicação de polímero catiônico para quatro tipos de velocidades de flotação (12 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹, 24 cm.min⁻¹ e 36 cm.min⁻¹). De acordo com a Figura 50, as eficiências de remoção de turbidez aumentaram à medida em que a velocidade de flotação diminuiu. O aumento da dosagem de ozônio provocou aumento na eficiência de remoção de turbidez na FAD, exceto para velocidade de flotação de 36 cm.min⁻¹, quando não ocorreu melhora na eficiência de remoção para a maior dosagem de ozônio aplicada.

Figura 50 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e sem aplicação de polímero na mistura rápida

De acordo com a Figura 51, para a dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹, a velocidade de flotação de 36 cm.min⁻¹ apresentou melhor eficiência de remoção de cor aparente, quando comparada com a velocidade de flotação de 24 cm.min⁻¹. Os melhores resultados de eficiência de remoção de turbidez e cor aparente foram de 34,1% e 39,7%, respectivamente, para a velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹ e dosagem de ozônio de 3 mg.L⁻¹. Os piores resultados foram obtidos na maior velocidade de flotação, 36 cm.min⁻¹; as eficiências de remoção de turbidez e cor aparente foram de 0% e 0,9%, respectivamente, para uma dosagem de ozônio de 3 mg.L⁻¹. Pode-se concluir que o aumento da dosagem de ozônio não foi relevante no aumento da eficiência de remoção de cor aparente e turbidez, para a velocidade de flotação de 36 cm.min⁻¹, quando não se utilizou o polímero como auxiliar da etapa de mistura rápida. Entretanto, para velocidades menores (24 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹ e 12 cm.min⁻¹) o aumento da dosagem de ozônio proporcionou o aumento da eficiência de remoção de turbidez e cor aparente.

Figura 51 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e sem aplicação de polímero na mistura rápida

A Tabela 16 apresenta as eficiências de remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 540 nm, 682 nm e 750 nm, respectivamente, utilizando dosagens de ozônio de 1, 2 e 3 mg.L⁻¹ e sem a aplicação de polímero catiônico para quatro tipos de velocidades de flotação (12 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹, 24 cm.min⁻¹ e 36 cm.min⁻¹). Observa-se na Tabela a seguir que, para o parâmetro auxiliar de densidade óptica em seus comprimentos de onda estudados, a dosagem de ozônio não fez grande diferença na melhora das eficiências de remoção quando não se utilizou polímero no processo de separação. As maiores eficiências de remoção para densidade óptica com comprimento de onda de 540 nm, 682 nm e 750 nm foram de 22,9%, 22,7% e 24,5%, respectivamente, para uma dosagem de ozônio de 2 mg.L⁻¹ e velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹. Esses resultados demonstram que, diferentemente dos parâmetros turbidez e cor aparente, a maior dosagem de ozônio não propiciou os melhores resultados – ou seja, o aumento da dosagem de ozônio não ocasionou melhora na eficiência do tratamento. Em relação às velocidades de flotação estudadas (12 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹, 24 cm.min⁻¹ e 36 cm.min⁻¹) ocorreu a mesma tendência observada nos outros parâmetros (turbidez e cor aparente) estudados, ou seja, como era de se esperar, o aumento da velocidade de flotação ocasionou queda na eficiência de remoção para as dosagens de ozônio de 2 mg.L⁻¹ e 3 mg.L⁻¹; a dosagem de 1 mg.L⁻¹ não apresentou a mesma tendência.

Tabela 16 – Eficiência de remoção de densidade óptica em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e sem aplicação de polímero na mistura rápida

DOSAGEM DE OZÔNIO (mg.L ⁻¹)	VELOCIDADE DE FLOTAÇÃO (cm.min ⁻¹)	Densidade óptica		
		λ 540 nm (%)	λ 682 nm (%)	λ 750 nm (%)
1	36	4,8	5,2	6,9
	24	3,4	4,9	7,0
	18	10,2	9,5	10,7
	12	21,7	21,2	22,0
2	36	4,1	3,9	4,8
	24	7,2	14,0	15,7
	18	18,3	17,5	19,0
	12	22,9	22,7	24,5
3	36	0,0	0,0	0,0
	24	6,3	6,0	7,2
	18	17,7	16,8	17,1
	12	22,8	21,2	21,4

5.3.6.2) AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COM DOSAGEM DE POLÍMERO DE 1 mg.L⁻¹ NO TRATAMENTO

As Figuras 52 e 53 apresentam as eficiências de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente, utilizando dosagens de ozônio de 1, 2 e 3 mg.L⁻¹ para uma dosagem de 1 mg.L⁻¹ de polímero catiônico aplicada na etapa de mistura rápida e para quatro tipos de velocidades de flotação (12 cm.min⁻¹, 18 cm.min⁻¹, 24 cm.min⁻¹ e 36 cm.min⁻¹). Quando se utilizou a combinação de ozônio com a dosagem de polímero de 1 mg.L⁻¹ visando aumentar a eficiência do tratamento, notou-se que a dosagem de ozônio que auxiliou de maneira mais efetiva não foi a mais elevada. Observando-se as Figuras 52 e 53, é possível notar que a dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹ apresentou os melhores resultados de eficiência de remoção quando comparada com as dosagens mais elevadas (2 mg.L⁻¹ e 3 mg.L⁻¹) que foram testadas. A velocidade de flotação também influenciou para maiores eficiências, mas não influenciou tanto quanto nos ensaios realizados com a ausência de polímero, como foi discutido no item 5.3.6.1. Os melhores resultados foram obtidos para velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹. A melhor eficiência de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente, foram de 90,5% e 90,3% para dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹ e dosagem de polímero de 1 mg.L⁻¹.

e para velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹. A influência da velocidade de flotação foi muito pequena para melhor condição (dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹ e dosagem de polímero de 1 mg.L⁻¹); a diferença entre as eficiências de remoção da menor velocidade de flotação (12 cm.min⁻¹) e a maior (36 cm.min⁻¹) estudada foi de 1,6% para o parâmetro turbidez e 1,2% para cor aparente. As dosagens de 2 mg.L⁻¹ de ozônio, na maioria das combinações, apresentaram piores resultados do que as dosagens de 3 mg.L⁻¹ de ozônio. Para dosagem de 3 mg.L⁻¹ de ozônio, a velocidade de flotação de 24 cm.min⁻¹ apresentou os melhores resultados de eficiência de remoção de turbidez e cor aparente, com remoção de 87,1% e 89,0%, respectivamente. Os resultados evidenciam que quando ocorreu aplicação de 1 mg.L⁻¹ de polímero catiônico ao processo, a velocidade de flotação não foi um parâmetro que teve grande influência na eficiência de remoção de cor aparente e turbidez para as velocidades de flotação estudadas.

Figura 52 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 1 mg.L⁻¹

Figura 53 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 1 mg.L^{-1}

Analisando a Tabela 17 para os valores referentes à dosagem de polímero de 1 mg.L^{-1} , podemos notar que, para a densidade óptica em todos os comprimentos de onda analisados, as velocidades de flotação não interferiram bruscamente na melhora da eficiência de remoção, em todas as dosagens de ozônio estudadas. Assim como nos outros parâmetros analisados (turbidez e cor aparente), as melhores eficiências foram alcançadas para a dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} : foram superiores a 90%, em todas as velocidades de flotação estudadas e para os três parâmetros (densidade óptica nos comprimentos de onda de 540, 682 e 750 nm) analisados. Para a melhor condição apresentada (dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} e dosagem de polímero de 1 mg.L^{-1}), a diferença na eficiência de remoção entre a maior (36 cm.min^{-1}) e a menor (12 cm.min^{-1}) velocidades de flotação estudadas foi menor que 1%, evidenciando a possibilidade de se adotar altas velocidades de flotação para o tratamento.

Tabela 17 – Eficiência de remoção de densidade óptica em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e dosagem de polímero de 1 mg.L⁻¹ na mistura rápida

DOSAGEM DE OZÔNIO (mg.L ⁻¹)	VELOCIDADE DE FLOTAÇÃO (cm.min ⁻¹)	Densidade óptica		
		λ 540 nm (%)	λ 682 nm (%)	λ 750 nm (%)
1	36	92,0	91,9	92,6
	24	91,0	91,9	92,2
	18	91,3	91,5	92,2
	12	92,0	92,2	92,6
2	36	84,3	84,5	84,7
	24	85,6	85,5	85,4
	18	85,2	85,2	85,0
	12	85,9	85,8	86,1
3	36	85,5	86,0	85,9
	24	87,4	87,3	86,6
	18	86,1	86,0	85,2
	12	86,1	86,0	85,9

5.3.6.3) AVALIAÇÃO DA OZONIZAÇÃO COM DOSAGEM DE POLÍMERO DE 2 mg.L⁻¹ NO TRATAMENTO

As Figuras 54 e 55 apresentam as eficiências de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente, utilizando dosagens de ozônio de 1, 2 e 3 mg.L⁻¹ para uma aplicação de dosagem de 2 mg.L⁻¹ de polímero catiônico nas velocidades de flotação estudadas. Pode-se observar que, para a dosagem de polímero de 2 mg.L⁻¹ aplicada, as velocidades de flotação não apresentaram grande influência em torno das eficiências de remoção. Inclusive, a maior eficiência de remoção de turbidez (93,6%) ocorreu para velocidade de flotação de 36 cm.min⁻¹ com uma dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹, ou seja, a maior velocidade de flotação empregada. Para dosagem de ozônio de 3 mg.L⁻¹, a maior eficiência de remoção de turbidez ocorreu na maior velocidade de flotação empregada (36 cm.min⁻¹). Os resultados analisados para dosagem de ozônio empregada de 2 mg.L⁻¹ mostram que o melhor resultado de remoção de turbidez foi para a velocidade de flotação de 12 cm.min⁻¹. Quando o parâmetro analisado foi a cor aparente, a maior eficiência de remoção ocorreu para a velocidade de flotação de 18 cm.min⁻¹, dosagem de 1 mg.L⁻¹ de ozônio, com eficiência de 96,6%. Para o emprego das dosagens de 2 e 3 mg.L⁻¹ de ozônio, a velocidade de flotação de 36 cm.min⁻¹

apresentou os melhores resultados de eficiência de remoção de cor aparente. Conclui-se que, para os dois parâmetros analisados (turbidez e cor aparente), a dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} em combinação com uma dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1} apresentou os melhores resultados de remoção; assim como ocorreu quando a dosagem de polímero empregada foi de 1 mg.L^{-1} , a maior eficiência de remoção dos parâmetros ocorreu para uma dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} .

Figura 54 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1}

Figura 55 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e para dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1}

Ao analisar a Tabela 18, referente à dosagem de polímero aplicada de 2 mg.L^{-1} , podemos perceber que a densidade óptica teve comportamento similar aos parâmetros cor aparente e turbidez. Os melhores resultados foram para dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} e as velocidades de flotação não apresentam grande influência nas eficiências de remoção de microalgas, ao se analisar cada dosagem de ozônio aplicada, assim como ocorreu quando a dosagem de polímero aplicada ao tratamento foi de 1 mg.L^{-1} .

Tabela 18 – Eficiência de remoção de densidade óptica em função de quatro velocidades de flotação para cada um dos três valores de dosagem de ozônio estudados e dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1} na mistura rápida

DOSAGEM DE OZÔNIO (mg.L^{-1})	VELOCIDADE DE FLOTAÇÃO (cm.min^{-1})	Densidade óptica		
		$\lambda 540 \text{ nm}$ (%)	$\lambda 682 \text{ nm}$ (%)	$\lambda 750 \text{ nm}$ (%)
1	36	98,0	98,0	98,1
	24	98,3	98,7	98,5
	18	98,3	98,7	98,5
	12	98,3	98,7	98,5
2	36	94,4	94,5	94,9
	24	94,7	94,8	94,9
	18	93,2	93,2	93,5
	12	94,4	95,2	94,9
3	36	96,2	96,8	96,5
	24	96,8	96,8	96,5
	18	94,3	95,6	95,1
	12	96,8	96,8	97,2

5.3.6.4) CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi observado que, para a aplicação de dosagens de polímero de 1 e 2 mg.L^{-1} , a dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} proporcionou os melhores resultados na eficiência de remoção de microalgas. Quando não houve aplicação de polímero, a maior dosagem de ozônio testada, 3 mg.L^{-1} , apresentou os melhores resultados de remoção para os parâmetros de controle (turbidez e cor aparente). Chen et al. (2009) utilizaram o ozônio na pré-ozonização para remoção de algas. Os melhores resultados foram obtidos para uma dosagem de 1 mg.L^{-1} de ozônio. Dosagens superiores de ozônio não acrescentaram melhoras nas eficiências de remoção.

Com o objetivo de avaliar a melhor velocidade de flotação que poderia ser utilizada para a etapa seguinte deste estudo, visando analisar o objetivo principal do trabalho, foi constatado que podem ser obtidas excelentes eficiências de remoção das principais variáveis analisadas (turbidez e cor aparente) com altas velocidades de flotação (24 e 36 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$), exceto quando não há aplicação de polímero no processo de separação de microalgas. A velocidade de flotação de 24 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ foi escolhida para continuação dos estudos visando analisar melhor os efeitos da pré-ozonização na FAD. Apesar de não ser a velocidade com maiores eficiências de remoção, foi a velocidade (dentre as duas maiores, de 36 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ e 24 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$) que apresentou maior confiabilidade visando o prosseguimento da pesquisa e, consequentemente, o maior objetivo, que é avaliar o efeito da ozonização na remoção de algas. A velocidade de 36 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$ apresentou excelentes resultados quando houve aplicação de polímero no tratamento; entretanto, quando o polímero não foi aplicado, as eficiências de remoção foram praticamente nulas, inviabilizando o estudo da influência da ozonização na FAD. Para a próxima etapa do trabalho, as dosagens de ozônio e de polímero catiônico foram mantidas e algumas análises físico-químicas foram adicionadas, visando a avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD.

5.3.7) AVALIAÇÃO DO EFEITO DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA FAD E NA SEPARAÇÃO DAS MICROALGAS

Para esta etapa do tratamento foi mantida a etapa de pré-ozonização. Foram analisados os efeitos que a pré-ozonização causou nos seguintes parâmetros: turbidez, cor aparente, densidade óptica nos comprimentos de onda de 540, 682 e 750 nm, $\text{DQO}_{\text{EFLUENTE}}$ (sem passar por qualquer tipo de filtração), $\text{DQO}_{\text{SOLÚVEL}}$ (filtrada em membrana com porosidade de 0,45 μm), nitrogênio total dissolvido, fósforo total dissolvido e potencial zeta. A velocidade de flotação foi fixada em 24 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. O tempo de ozonização foi mantido em 5 minutos. Foram testadas as seguintes dosagens de polímero: 0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ausência da aplicação de polímero), 1 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e 2 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Foram adotadas as seguintes dosagens de ozônio: 0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (ausência da aplicação de ozônio),

1 mg.L⁻¹, 2 mg.L⁻¹ e 3 mg.L⁻¹. Cada parâmetro da separação das microalgas será discutido individualmente.

5.3.7.1) TURBIDEZ

A Figura 56 apresenta a eficiência de remoção de turbidez para quatro diferentes dosagens de ozônio, de 0, 1, 2 e 3 mg.L⁻¹, e três diferentes dosagens de polímero, de 0, 1 e 2 mg.L⁻¹. Analisando-se a turbidez, para os ensaios feitos sem a utilização de polímero (dosagem de 0 mg.L⁻¹) como auxiliar da coagulação, a dosagem de ozônio influencia na eficiência de remoção por FAD, ou seja, o aumento da dosagem de ozônio propicia o aumento da eficiência de remoção. Podemos verificar para dosagens de ozônio e polímero de 0 mg.L⁻¹ e 0 mg.L⁻¹, ou seja, ausência dos dois auxiliares de remoção, que há uma pequena eficiência de remoção, de 2,4%, realizada pelo processo de separação FAD. Na ausência de polímero e dosagem aplicada de ozônio de 3 mg.L⁻¹, temos uma eficiência de remoção de turbidez de 18,2%.

As dosagens de ozônio auxiliaram a FAD na remoção de turbidez quando não houve aplicação de produto químico, como auxiliar do processo, na etapa de mistura rápida. Os dados sugerem que, para o caso de se utilizar somente ozônio (sem aplicação conjunta de polímero), para obtenção de maiores eficiências de remoção de turbidez (próximas a 90%, por exemplo), seria necessária a aplicação de dosagens de ozônio bem mais elevadas que aquelas testadas no presente estudo.

Quando o polímero catiônico foi aplicado no processo de tratamento, não se observou a mesma tendência de aumento da eficiência com aumento da dosagem de ozônio. Analisando-se as dosagens de polímero de 1 e 2 mg.L⁻¹, pode-se notar que a dosagem de ozônio que proporcionou melhores índices de remoção e que mais auxiliou na FAD foi a dosagem de 1 mg.L⁻¹, obtendo-se resultados melhores que dosagens de ozônio mais elevadas de 2 mg.L⁻¹ e 3 mg.L⁻¹. As eficiências de remoção, com aplicação de dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹, atingiram 89,4 % e 93% para dosagens de polímero de 1 mg.L⁻¹ e 2 mg.L⁻¹, respectivamente. Chandrakanth et al. (1996) avaliaram a influência da ozonização na cultura algal de *Chlorella vulgaris* e *Scenedesmus*. A ozonização pode auxiliar a microfloculação no processo de tratamento, ajudando na remoção da turbidez.

Figura 56 – Eficiência de remoção de turbidez em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD

5.3.7.2) COR APARENTE

A Figura 57 apresenta a eficiência de remoção de cor aparente para quatro diferentes dosagens de ozônio, de 0, 1, 2 e 3 mg.L⁻¹, e três diferentes dosagens de polímero, de 0, 1 e 2 mg.L⁻¹. Para a ausência de polímero no sistema de tratamento, o aumento da dosagem de ozônio propiciou aumento na eficiência de remoção, assim como observado no item do parâmetro turbidez. Para dosagens de polímero de 1 mg.L⁻¹ e 2 mg.L⁻¹, o aumento da dosagem de ozônio não aumentou obrigatoriamente a eficiência de remoção de cor aparente. Para a dosagem de 1 mg.L⁻¹ de polímero, a dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹ apresentou o melhor resultado de eficiência, com remoção de 89,6%. Betzer et al. (1980) concluíram que quando a ozonização é utilizada como único método de separação das algas, a remoção de cor pode ser conseguida com altas dosagens de ozônio.

Observou-se que a máxima remoção de cor aparente ocorreu para a dosagem de ozônio de 3 mg.L⁻¹ e dosagem de polímero de 2 mg.L⁻¹, com eficiência de remoção de 94,5%. Para dosagem de ozônio de 1 mg.L⁻¹ e dosagem de polímero de 2 mg.L⁻¹, a eficiência de remoção foi de 94,1% – muito próxima do melhor resultado. Todos os

resultados de remoção foram excelentes para a dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1} , em todas as dosagens de ozônio aplicadas.

Figura 57 – Eficiência de remoção de cor aparente em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD

5.3.7.3) DENSIDADE ÓPTICA

A Figuras 58, 59 e 60 apresentam a eficiência de remoção de densidade óptica nos comprimentos de onda de 540nm, 682nm e 750nm, respectivamente, para quatro diferentes dosagens de ozônio, de 0, 1, 2 e 3 mg.L^{-1} , e três diferentes dosagens de polímero, de 0, 1 e 2 mg.L^{-1} . O parâmetro densidade óptica não apresentou a mesma tendência dos parâmetros cor aparente e turbidez para as eficiências de remoção quando não houve aplicação de dosagem de polímero no processo de tratamento. Ao contrário dos outros parâmetros analisados nos itens anteriores, a melhor eficiência de remoção foi para uma dosagem de ozônio de 2 mg.L^{-1} , quando não houve aplicação de polímero no tratamento. Para dosagens de polímero de 1 mg.L^{-1} e 2 mg.L^{-1} , os melhores apresentados foram em dosagens de ozônio aplicadas de 1 mg.L^{-1} , assim como observado no parâmetro turbidez. Para dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} e dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1} , foram obtidas eficiências de remoção de 97%, 97,8% e 98,1% para densidade óptica com comprimento de onda de 540nm, 682nm e 750nm, respectivamente.

Figura 58 – Eficiência de remoção de densidade óptica $\lambda 540\text{nm}$ em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD

Figura 59 – Eficiência de remoção de densidade óptica $\lambda 682\text{nm}$ em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD

Figura 60 – Eficiência de remoção de densidade óptica $\lambda 750\text{nm}$ em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados para avaliação do efeito da pré-ozonização na FAD

5.3.7.4) $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$

Os dados de demanda química de oxigênio solúvel após a etapa de separação das microalgas, ou seja, após os processos de ozonização e FAD, para as dosagens de polímero e ozônio estudadas no tratamento estão apresentados na Figura 61. A $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ é uma variável de estudo importante para avaliar o ozônio como auxiliar de flotação, pois indica se a quantidade de o ozônio aplicada pode ter causado rompimento das células algais e, conseqüentemente, liberação de matéria orgânica intracelular, ou se auxiliou na eficiência do tratamento para recuperação de matéria algal.

A $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$, proveniente dos FBRs tipo *flat panel* após cinco dias de cultivo, ou seja, a $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ de entrada do processo de separação ($DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ antes das etapas de ozonização e FAD) apresentou o valor médio de $60,90 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$. Em todas as condições estudadas, não houve valores maiores de $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ que o valor de entrada proveniente dos FBRs *flat panel*. Para os ensaios com ausência da aplicação do polímero catiônico, a maior dosagem de ozônio (3 mg.L^{-1}) apresentou a menor $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ remanescente após a etapa de separação das microalgas. Para os testes realizados com dosagens de polímero de 1 mg.L^{-1} e 2 mg.L^{-1} , a ausência da aplicação do ozônio apresentou os menores valores de $DQO_{\text{SOLÚVEL}}$ após o tratamento, o que indica

que o tratamento apenas com polímero catiônico apresentou melhores resultados para o efluente final do que quando se introduziu a ozonização.

Para a dosagem de polímero aplicada de 2 mg.L⁻¹, os resultados apresentados indicam possivelmente que o tratamento com o aumento da dosagem de ozônio gerou a ruptura das células algais e maior liberação de matéria orgânica algal dissolvida, podendo prejudicar o objetivo da pesquisa. Os menores valores de DQO_{SOLÚVEL} foram alcançados pelos conjuntos: 0 mg.L⁻¹ de ozônio e 1 mg.L⁻¹ polímero; 0 mg.L⁻¹ de ozônio e 2 mg.L⁻¹ polímero; 3 mg.L⁻¹ de ozônio e 0 mg.L⁻¹ polímero e 1 mg.L⁻¹ de ozônio e 2 mg.L⁻¹ polímero. Os resultados evidenciam que nenhuma das dosagens de ozônio foi prejudicial ao tratamento porque os valores de DQO_{SOLÚVEL} das combinações testadas ficaram abaixo do valor de DQO_{SOLÚVEL} de entrada do processo de separação.

Figura 61 – DQO_{SOLÚVEL} para etapa de avaliação da pré-ozonização na FAD, em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados

5.3.7.5) DQO

A Figura 62 apresenta as eficiências de remoção de DQO em função das 3 dosagens de polímero aplicadas e das 4 dosagens de ozônio estudadas no tratamento. Pode-se analisar, de acordo com a Figura apresentada, que a dosagem de polímero teve maior influência sobre a eficiência de remoção de DQO que o ozônio. Quando não houve aplicação de polímero ao tratamento, a maior eficiência de remoção encontrada

foi de 2%, referente à dosagem de 3 mg.L⁻¹ de ozônio. A dosagem de polímero de 1 mg.L⁻¹ apresentou o melhor resultado de remoção de 51,23% para uma dosagem de ozônio de 3 mg.L⁻¹. Para dosagem de polímero de 2 mg.L⁻¹, a dosagem de ozônio de 3 mg.L⁻¹ apresentou excelente resultado de remoção de 47,58%. A menor dosagem aplicada (1 mg.L⁻¹) de ozônio não apresentou altas remoções de DQO como as maiores dosagens (2 e 3 mg.L⁻¹) estudadas. Analisando os dados apresentados, verifica-se que, para o efluente algal estudado, a aplicação da maior dosagem de ozônio (3 mg.L⁻¹) promoveu aumento significativo na eficiência de remoção da DQO, quando utilizado em combinação com polímero catiônico.

Figura 62 – Eficiência de remoção de DQO para etapa de avaliação da pré-ozonização na FAD, em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados

5.3.7.6) NITROGÊNIO E FÓSFORO

As Figuras 63 e 64 apresentam as relações de nitrogênio final (após ozonização seguido de FAD) por nitrogênio inicial (antes da ozonização seguido de FAD) e fósforo final (após ozonização seguido de FAD) por fósforo inicial (antes da ozonização seguido de FAD), respectivamente, para aplicação de três dosagens de polímero e quatro dosagens de ozônio. Desta maneira, analisou-se se as dosagens de ozônio e polímero estudadas influenciaram na lise celular das células algas e consequentemente na liberação de nutrientes no meio tratado. Por isso foi criada a relação nutriente final/nutriente inicial. Quando a relação nutriente final/nutriente

inicial for menor ou igual a 1, supõe-se que não houve influência da etapa de separação adotada na eficiência de remoção dos nutrientes, pois a concentração do nutriente estudado após o tratamento foi menor ou igual à concentração do nutriente no início do tratamento. Para relações com valores maiores que 1, supõe-se que houve liberação de nutrientes devido possivelmente à ruptura de células algais ocasionada pela etapa de separação utilizada na presente pesquisa.

Conforme apresentado nas Figuras 63 e 64, as relações de nitrogênio e fósforo apresentaram valores próximos muito próximos a 1 em todas as combinações de dosagens de ozônio e polímero testadas, podendo-se supor que não houve influência do ozônio e do polímero na eficiência de remoção de nutrientes do meio. Algumas combinações de ozônio e polímero ultrapassaram o valor 1, ou seja, a concentração final do nutriente foi maior que a concentração inicial, entretanto as relações que ultrapassaram se mantiveram próximas a 1, sendo inviável afirmar que para estas combinações houve lise celular das microalgas ocasionadas pelos auxiliares do processo de separação algal. Analisando-se os dados apresentados dos nutrientes nitrogênio e fósforo em conjunto com os dados apresentados pela $DQO_{SOLÚVEL}$, pode-se afirmar que as dosagens de ozônio e polímero aplicadas não prejudicaram a eficiência de remoção de nutrientes.

Figura 63 – Relação de nitrogênio dissolvido final/nitrogênio dissolvido inicial em função de quatro dosagens de ozônio e três dosagens de polímero testadas

Figura 64 – Relação de fósforo dissolvido final/fósforo dissolvido inicial em função de quatro dosagens de ozônio e três dosagens de polímero testadas

5.3.7.7) POTENCIAL ZETA

A Figura 65 apresenta os dados do parâmetro potencial zeta após o tratamento com pré-ozonização seguida de FAD para quatro dosagens de ozônio e três dosagens de polímero estudadas. Danquah (2009) afirmam que o potencial zeta tem função primordial na explicação da aglomeração das microalgas. Espécies unicelulares não floculam naturalmente e apresentam carga elétrica negativa na superfície. Praticamente não acontece interação entre as células enquanto o potencial zeta estiver distante do ponto isoelétrico.

Para as dosagens de polímero de 0 mg.L⁻¹ e 1 mg.L⁻¹, as dosagens de ozônio não influenciaram no aumento ou diminuição do potencial zeta; não ocorreu uma tendência para essas dosagens de polímero analisadas. Para a aplicação da dosagem de polímero de 2 mg.L⁻¹, o ozônio influenciou notoriamente os valores de potencial zeta, que diminuíram com o aumento da dosagem de ozônio. Cheng et al. (2010), utilizaram um sistema de tratamento de flotação por ozônio disperso para remoção da microalga *Chlorella vulgaris*. A ozonização causou diminuição do potencial zeta.

Observando-se os dados da Figura 65, verifica-se que os dois únicos pares estudados que chegaram próximos do ponto isoelétrico foram: 0 mg.L⁻¹ de ozônio e 2 mg.L⁻¹ polímero; 1 mg.L⁻¹ de ozônio e 2 mg.L⁻¹ polímero. Podemos observar na Figura 65 que todas as outras dosagens apresentaram valores de potencial zeta negativos.

Como era de se esperar, à medida que se aumentou a dosagem de polímero catiônico, houve aumento do potencial zeta.

Figura 65 – Potencial Zeta (mV) para etapa de avaliação da pré-ozonização na FAD, em função de quatro dosagens de ozônio para cada um dos três valores de dosagem de polímeros estudados

5.3.8) ANÁLISE GERAL DO SISTEMA DE TRATAMENTO

5.3.8.1) EFLUENTE DO FBRs *flat panel*

Considerando que o efluente proveniente do FBR tipo *flat panel* teve variação durante os ensaios da fase de separação das microalgas, foi realizada caracterização dos principais parâmetros do efluente algal em cada etapa realizada nessa fase 3. Na Tabela 19 estão apresentadas as médias e desvios-padrão dos principais parâmetros de caracterização do efluente algal, proveniente de FBR *flat panel*, que foi utilizado em cada etapa da fase de separação de microalgas.

Tabela 19 – Caracterização do efluente proveniente de FBR tipo *flat panel* utilizado nas etapas da fase de separação das microalgas

FASE 3	TURBIDEZ (NTU)	COR APARENTE (UC)	DENSIDADE ÓPTICA EM λ540 NM	DENSIDADE ÓPTICA EM λ682 NM	DENSIDADE ÓPTICA EM λ750 NM
ADEQUAÇÃO DE DOSAGENS DE POLÍMERO CATIÔNICO E DO pH	42 ± 21	1053 ± 362	0,283 ± 0,112	0,293 ± 0,118	0,272 ± 0,109
ADEQUAÇÃO DA MISTURA RÁPIDA	61 ± 6	1699 ± 137	0,430 ± 0,014	0,442 ± 0,012	0,379 ± 0,029
ADEQUAÇÃO DA FLOCULAÇÃO	34 ± 11	1382 ± 506	0,218 ± 0,062	0,220 ± 0,065	0,206 ± 0,064
ADEQUAÇÃO DA QUANTIDADE DE AR REQUERIDO PARA FAD	44 ± 16	1416 ± 256	0,334 ± 0,113	0,355 ± 0,124	0,326 ± 0,103
VERIFICAÇÃO DA NECESSIDADE DE CORREÇÃO DO pH	29 ± 9	1829 ± 180	0,212 ± 0,049	0,219 ± 0,047	0,199 ± 0,49
AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA PRÉ- OZONIZAÇÃO	27 ± 6	1334 ± 233	0,151 ± 0,032	0,158 ± 0,036	0,136 ± 0,029

Conforme se pode notar na Tabela 20, os valores dos parâmetros caracterizados em cada etapa desta fase 3 (separação das microalgas) estão condizentes com a caracterização feita durante a fase 2 (remoção de nutrientes) deste trabalho, apresentada no item 5.2 deste capítulo. O efluente algal cultivado em FBR e utilizado na etapa de separação das microalgas foi considerado apto para realização dos ensaios.

5.3.8.2) DISCUSSÃO SOBRE A UTILIZAÇÃO DA ETAPA DE OZONIZAÇÃO NO TRATAMENTO

Com a introdução da ozonização no sistema de tratamento que teve o objetivo de auxiliar a FAD, foi realizada a avaliação dos principais parâmetros para entender melhor o quanto o ozônio trouxe de benefícios ou prejuízos à etapa de

separação das microalgas. Foi realizada uma comparação entre a melhor condição encontrada, analisando todos os parâmetros discutidos no item 5.3.7, e esta mesma condição porém sem a etapa de ozonização. A Tabela 20 apresenta os principais parâmetros operacionais referentes à melhor condição encontrada com a etapa de ozonização e sem a etapa de ozonização introduzida no sistema de tratamento para a etapa de separação das microalgas. A Tabela 21 apresenta as eficiências de remoção dos principais parâmetros referente à melhor condição adequada com a etapa de ozonização e sem a etapa de ozonização introduzida no sistema de tratamento para a etapa de separação das microalgas.

Tabela 20 - Principais parâmetros operacionais referentes à melhor condição encontrada com a etapa de ozonização e sem a etapa de ozonização introduzida no sistema de tratamento para a etapa de separação das microalgas

PARÂMETRO	CONDIÇÃO ADEQUADA	
	SEM OZONIZAÇÃO	COM OZONIZAÇÃO
GRADIENTE DE MISTURA RÁPIDA (s^{-1})	550	550
TEMPO DE MISTURA RÁPIDA (s)	20	20
PRESSÃO NA CÂMARA DE SATURAÇÃO (KPa)	500	500
RAZÃO DE RECIRCULAÇÃO (%)	2	2
VELOCIDADE DE FLOTAÇÃO ($cm.min^{-1}$)	24	24
DOSAGEM DE POLÍMERO ($mg.L^{-1}$)	2	2
TEMPO DE OZONIZAÇÃO (min)	0	5
DOSAGEM DE OZÔNIO ($mg.L^{-1}$)	0	1

Tabela 21 – Eficiências de remoção dos principais parâmetros referente à melhor condição adequada com a etapa de ozonização e sem a etapa de ozonização introduzida no sistema de tratamento para a etapa de separação das microalgas

PARÂMETRO	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)	
	SEM OZONIZAÇÃO	COM OZONIZAÇÃO
TURBIDEZ	90,6	93,0
COR APARENTE	94,2	94,1
DENSIDADE ÓPTICA EM λ540	94,1	97,0
DENSIDADE ÓPTICA EM λ682	96,2	97,8
DENSIDADE ÓPTICA EM λ750	96,8	98,1

Analisando a Tabela 21 referente às eficiências de remoção dos principais parâmetros entre as duas condições analisadas, percebe-se que a introdução do ozônio no processo obteve resultados próximos aos resultados obtidos apenas com a etapa de FAD no sistema de tratamento. Ao realizar uma comparação entre as condições com a utilização da ozonização e sem a utilização da ozonização, percebe-se que as eficiências de remoção são muito próximas. A diferença entre as eficiências de remoção de turbidez, cor aparente, densidade óptica em λ 540, λ 682 e λ 750 e DQO foram de 2,4%, 0,1%, 2,9%, 1,6% e 1,3%, respectivamente. Não é possível afirmar estatisticamente que uma condição foi melhor que a outra, por não haver uma banda de ensaios suficientes necessário para realizar a afirmação. Pode-se dizer que as vantagens de se optar pelo sistema de tratamento com o auxílio da ozonização são os possíveis benefícios na desinfecção do tratamento que não foram estudados neste trabalho.

6) CONCLUSÕES

O RALFFF apresentou altas eficiências de remoção de DQO e DBO, $63 \pm 6\%$ e $53 \pm 8\%$, respectivamente, considerando o baixo TDH adotado de 3,68 horas. O esgoto sintético facilitou a manutenção das eficiências de remoção, isto porque não houve variações bruscas na entrada do reator anaeróbio. Outros parâmetros (pH, alcalinidade e ácidos orgânicos voláteis) mantiveram-se dentro da faixa de valores considerados bons e compatíveis com um reator anaeróbio estável.

A microalga *Chlorella sorokiniana* apresentou razoável remoção de nutrientes. As eficiências de remoção de fósforo e nitrogênio após o tratamento nos FBR do tipo *flat panel* foram de $52,01 \pm 6,3\%$ e $31,8 \pm 0,5\%$, respectivamente. A baixa relação N:P (5,2), a baixa concentração de nutrientes, o não fornecimento de CO_2 e a disponibilidade de micronutrientes podem ser fatores que influenciaram no fato de não se ter obtido maior remoção de nutrientes.

Nos testes realizados sem a ozonização, para adequação dos parâmetros da flotação por ar dissolvido, o uso do polímero catiônico foi eficiente com dosagem de 3 mg.L^{-1} , em escala de laboratório. Não houve necessidade de ajuste do pH, e a rápida formação de flocos na coagulação permitiu a exclusão da etapa de floculação.

A pré-ozonização apresentou bons resultados em altas velocidades de flotação (24 e 36 cm.min^{-1}) para todas as dosagens de ozônio aplicadas, seguida da aplicação de dosagem de polímero catiônico.

O sistema com a inserção da pré-ozonização apresentou bons resultados de remoção dos parâmetros analisados, não provocou a liberação de nutriente e pode proporcionar benefícios na desinfecção do tratamento que não foram abordados neste trabalho.

Não foi possível afirmar estatisticamente que o ozônio associado à dosagem de polímero catiônico contribuiu significativamente para a melhora da eficiência do processo de separação por flotação por ar dissolvido. Os melhores resultados alcançados com a presença de ozônio (dosagem de ozônio de 1 mg.L^{-1} e dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1}) foram próximos aos resultados obtidos sem a presença da ozonização (dosagem de ozônio de 0 mg.L^{-1} e dosagem de polímero de 2 mg.L^{-1}) no processo de tratamento.

7) SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Estudar a aplicação de esgoto real no lugar do esgoto sintético estudado, para o sistema de tratamento apresentado na presente pesquisa. Ambos os esgotos mencionados possuem características diferentes, além de o esgoto real possuir micronutrientes não encontrados no outro, o que pode beneficiar o tratamento;
- Estudar as propriedades de desinfecção do ozônio nesse sistema de tratamento, em conjunto ao seu auxílio ao processo de flotação por ar dissolvido;
- Avaliar sistema que conjugue numa só unidade os processos de ozonização e flotação, conhecidos por unidades de ozônioflotação.

8) REFERÊNCIAS

- ABDEL-RAOUF, N.; AL-HOMAIDAN, A. A.; IBRAHEEN, I. B. M. Microalgae and wastewater treatment. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 19, p. 257–275, 2012.
- AGBAKPE, M.; GE, S.; ZHANG, W.; ZHANG, X.; KOBYLARZ, P. Algae harvesting for biofuel production: Influences of uv irradiation and polyethylenimine on bacterial biocoagulation. **Bioresource Technology**, v. 166, p. 266-272, 2014.
- ALCÁNTARA, C.; FERNÁNDEZ, C.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; MUÑOZ, R. Mixotrophic metabolism of *Chlorella sorokiniana* and algal-bacterial consortia under extended dark-light periods and nutrient starvation. **Appl Microbiol Biotechnol**, v. 99, p. 2393-2404, 2015.
- ARBOLEDA, J. V. Teoria y practica de la purificación del agua. **Interamericana de Colombia**, v. 3, 2000.
- BARSANTI, L.; GUALTIERI, P. **Algae: anatomy, biochemistry, and biotechnology**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006.
- BARROS, A. I.; GONÇALVES, A. L.; SIMÕES, M.; PIRES, J. C. M. Harvesting techniques applied to microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 41, p. 1489-1500, 2014.
- BAO, M.; CHEN, Q.; LI, Y.; JIANG, G. Biodegradation of partially hydrolyzed polyacrylamide by bacteria isolated from production water after polymer flooding in an oil field. **Journal of Hazardous Materials**, v. 184, p. 105-110, 2010.
- BERNARDO, L. **Algas e Suas Influências Na Qualidade das Águas e Nas Tecnologias de Tratamento**. 2. ed., v. 5. Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1995.
- BETZER, N.; ARGAMAN, Y.; KOTT, Y. Effluent treatment and algae recovery by ozone induced flotation. **Water Research**, v. 14, p. 1003-1009, 1980.
- BOELEE, N. C.; TEMMINK, H.; JANSSEN, M.; BUISMAN, C. J. N.; WIJFFELS, R. H. Nitrogen and phosphorus removal from municipal wastewater effluent using microalgal biofilms. **Water Research**, v. 45, p. 5925-5933, 2011.
- CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 19, p. 360-369, 2013a.
- CAI, T.; PARK, S. Y.; RACHARAKS, R.; LI, Y. Cultivation of *Nannochloropsis salina* using anaerobic digestion effluent as a nutrient source for biofuel production. **Applied Energy**, v. 108, p. 486-492, 2013b.
- CAMPOS, C. M. M.; CARMO, F. R. D. O.; BOTELHO, C. G.; COSTA, C. C. Development and operation of na upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) treating liquid

effluente from swine manure in laboratory scale. **Revista Ciência e Agrotecnologia**, v. 30, p. 140-147, 2006.

CHANDRAKANTH, M. S.; KRISHNAN, S.; AMY, G. L. Interactions between Ozone, AOM, and particles in water treatment. **Journal of Environmental Engineering**, v. 122, p. 459-468, 1996.

CHERNICHARO, C. A. L. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. Reatores Aneróbios, 2. ed., v. 5. UFMG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2007.

CHEN, J. J.; YEN, H. H.; TSENG, I. C. Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – pilot and bench scale tests. **Chemosphere**, v. 74, p. 840-846, 2009.

CHENG, Y.; JUANG, Y. C.; LIAO, G. Y.; TSAI, P. W.; HO, S. H.; YEH, K.L.; CHEN, C. Y.; CHANG, J. S.; LIU, J. C.; CHEN, W. M.; LEE, D. J. Harvesting of *Scenedesmus obliquus* FSP-3 using dispersed ozone flotation. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 82-87, 2010.

CHRISTENSON, L.; SIMS, R. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. **Biotechnology Advances**, v. 29, p. 686-702, 2011.

CORRELL, D. L. The role of Phosphorus in the Eutrophication of Receiving Waters: A Review. **Environmental Quality**, v. 27, p. 261-266, 1998.

DANQUAH, M. K. Microalgal growth characteristics and subsequeute influence on dewatering efficiency. **Chemical Engineering Journal**, v. 151, p. 73-78, 2009.

DE-BASHAN, L. E.; TREJO, A.; HUSS, V. A. R.; HERNANDEZ, J. P.; BASHAN, Y. *Chlorella sorokiniana* UTEX 2805, a heat and intense, sunlight-tolerant microalga with potential for removing ammonium from wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4980-4989, 2008.

DEMIRBAS, A. Use of algae as biofuel sources. **Energy Conversion and Management**, v. 51, p. 2738-2749, 2010.

DIVAKARAN, R.; PILLAI, V. N. S. Flocculation of algae using chitosan. **Journal of Applied Phycology**, v. 14, p. 419-422, 2002.

EDZWALD, J. K. Developments of High Rate Dissolved Air Flotation for Drinking Water Treatment. **Journal of Water Supply: Research and Technology**, v. 56, p. 399-409, 2007.

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

FAROOQ, S.; AHMED, M. Modeling of an ozone-wastewater system's kinetics. **Water Research**, v. 23, p. 809-815, 1989.

FERNANDES, T. V.; SHRESTHA, R.; SUI, Y.; PAPINI, G.; ZEEMAN, G.; VET, L. E. M.; WIJFFELS, R. H.; LAMERS, P. Closing domestic nutrient cycles using microalgae. **Environmental Science & Technology**, v. 49, p. 12450-12456, 2015.

GAZZONI (2012). Disponível em: <<https://www.biodieselbr.com/noticias/colunistas/gazzoni/desafios-biodiesel-algas-060212.htm>>. Acesso em: 24 jun. 2017.

GRIMA, E. M.; BELARBI, E. H.; FERNÁNDEZ, F. G. A.; MEDINA, A. R.; CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 491-515, 2003.

GROBBELAAR, J. U. Algal nutrition. **Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology**. Blackwell Publishing, Oxford, p. 97-115, 2004.

GUDIN, C.; THERPENIER, C. Bioconversion of solar energy into organic chemicals by microalgae. **Advance Biotechnol Processes**, v. 6, p. 73-110, 1986.

HENDERSON, R. K.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. **Water Research**, v. 44, p. 3617-3624, 2010.

HENDERSON, R. K.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The Potential for Using Bubble Modification Chemicals in Dissolved Air Flotation for Algae Removal. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 1923-1940, 2009.

HO, T.-Y., QUIGG, A., FINKEL, Z. V., MILLIGAN, A. J., WYMAN, K., FALKOWSKI, P. G., MOREL, F. M. M. The elemental composition of some marine phytoplankton. **Jour.of Phy.**, v. 39, p. 1145-1159, 2003.

JIN, X.; JIN, P.; WANG, X. A study on the effects of ozone dosage on dissolved-ozone flotation (DOF) process performance. **Water Science & Technology**, v. 71, p. 1423-1429, 2015.

KUBIAK, C., DUBUIS, T. Valorização dos dejetos e dos efluentes agrícolas, industriais e domésticos. In: SCRIBAN, R. **Biotecnologia**. p. 400-426, 1985.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D.; BRINK, D. **Ozone in Water Treatment** – Application and Engineering. Lewis Publishers: Chelsea, p. 224-229, 1991.

LEE, B. H.; SONG, W. C.; MANNA, B.; HA, J. K. Dissolved ozone flotation (DOF) – a promising technology in municipal wastewater treatment. **Desalination**, v. 225, p. 260-273, 2008.

LETTINGA, G.; HULSHOFF POL, L. W.; ZEEMAN G. **Biological wastewater treatment**. Part I: Anaerobic wastewater treatment. Lecture notes. Wageningen Agricultural University, 1996.

LI, T.; ZHENG, Y.; YU, L.; CHEN, S. Mixotrophic cultivation of a *Chlorella sorokiniana* strain for enhanced biomass and lipid production. **Biomass & Bioenergy**, v. 66, p. 204-213, 2014.

LIZZUL, A. M.; HELLIER, P.; PURTON, S.; BAGANZ, F.; LADOMMATOS, N.; CAMPOS, L. Combined remediation and lipid production using *Chlorella sorokiniana* grown on wastewater and exhaust gases. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 12-18, 2014.

MALLICK, N. Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: A review. **Biometals**, v. 15, p. 377-390, 2002.

MENNAA, F. Z.; ARBIB, Z.; PERALES, J. Urban wastewater treatment by seven species of microalgae and algal bloom: biomass production, N and P removal kinetics and harvestability. **Water Research**, v. 83, p. 42-51, 2015.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering, treatment and reuse**, 4. ed. McGraw Hill: Nova York, 2003.

MIKULEC, J.; POLAKOVICOVA, G.; CVENGROS, J. Flocculation using polyacrylamide polymers for fresh microalgae. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, p. 595-601, 2015.

MOHAPATRA, D. P.; BRAR, S. K.; TYAGI, R. D.; SURAMPALLI, R. Y. Physico-chemical pre-treatment and biotransformation of wastewater and wastewater Sludge – Fate of bisphenol A. **Chemosphere**, v. 78, p. 923-941, 2010.

MONTIEL, A.; WELTÉ, B. Preozonation coupled with flotation filtration: successful removal of algae. **Water Science Technology**, v. 37, p. 65-73, 1998.

MORITA, M.; WATANABE, Y.; SAIKI, H. High photosynthetic productivity of green microalga *Chlorella sorokiniana*. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 87, p. 203-216, 2000.

MOSEY, F. E. New developments in the anaerobic treatment of industrial wastes. **Water Pollution Control**, v. 4, p. 540-552, 1982.

MOSEY, F. E. Mathematical modelling of the anaerobic digestion process: regulatory mechanisms for the formation of short-chain volatile acids from glucose. **Water Science and Technology**, p. 209-232, 1983.

MYKLESTAD, S. M. Release of extracellular products by phytoplankton with special emphasis on polysaccharides. **Science of the Total Environment**, v. 165, p. 155-164, 1995.

NAKAJIMA, T.; TAKAHASHI, M. A photo-bioreactor using algal phototaxis for solids-liquid separation. **Water Research**, v. 25, p. 1243-1247, 1991.

PELEGRINO, E. C. F. **Avaliação do desempenho de um reator biológico anaeróbio com leite constituído de fibras flexíveis aplicado ao tratamento de esgoto**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 2016.

PRANOWO, R.; LEE, D. J.; LIU, J. C.; CHANG, J. S. Effect of O₃ and O₃/H₂O₂ on algae harvesting using chitosan. **Water Science & Technology**, Taiwan, p. 1294-1302, 2013.

RAKNESS, K. L. **Ozone in Drinking Water Treatment: Process, Design, Operation, and Optimization**. Disponível em: <http://books.google.com.br/books?id=qCPRoGC64mMC&pg=PA17&dq=ozone+in+drinking+water&hl=ptBR&sa=X&ei=ea1iVOKlB4yWNvi4gpAJ&redir_esc=y#v=onepage&q=ozone%20in%20drinking%20water&f=false>. Acesso em: 2 mar. 2017.

REALI, M. A. P. **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 de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 1991.

RIPLEY, L. E.; BOYLE, W. C.; CONVERSE, J. C. Improved alkalimetric monitoring for anaerobic digestion of high-strength wastes. **Journal Water Pollution Control Federation**, v. 58, p. 406-411, 1986.

ROBSON, C. M.; RICE, R. G. Wastewater ozonation in the USA – history and current status – 1989. **Ozone Science and Engineering**, v. 13, p. 23-40, 1991.

ROESELERS, G.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; MUYZER, G. Phototrophic biofilms and their potential applications. **Journal of Applied Phycology**, v. 20, p. 227-35, 2007.

RUIZ-MARIN, A.; MENDOZA-ESPINOSA, L. G.; STEPHENSON, T. Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 58-64, 2010.

RUIZ-MARTINEZ, A.; GARCIA, M. N.; ROMERO, I.; SECO, A.; FERRER, J. Microalgae cultivation in wastewater: Nutrient removal from anaerobic membrane bioreactor effluent. **Bioresource Technology**, v. 126, p. 247-253, 2012.

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**. Tese de Doutorado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 2015.

SAMSON, R.; LEDUY, A. Multistage continuous cultivation of blue-green alga *Spirulina maxima* in the flat tank photobioreactors with recycle. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 63, p. 105-112, 1985.

SANTOS; S. REALI; M. A. P. **Emprego de uma unidade de flotação de alta taxa com escoamento vertical para remoção de algas de águas de abastecimento**. Engenharia e Arquitetura-Caderno de Engenharia Sanitária e Ambiental, v. 1, p. 37-44, 1999.

SHEEHAN, J. **A look back at the US department of energy's aquatic species program – biodiesel from algae**. Department of Energy's Office of Fuels Development. National Renewable Energy Laboratory, 1998.

SHIHIRA.; KRAUSS. (2009). Disponível em: <http://ccala.butbn.cas.cz/en/chlorella-sorokiniana-shihira-et-krauss-1>. Acesso em: 24 jun. 2017.

SHRIWASTAV, A., BOSE, P. Algal growth in photo-bioreactors: Impact of illumination strategy and nutrient availability. **Ecological Engineering**, v. 77, p. 202-215, 2015.

SINGH, R. P.; TRIPATHY, T.; KARMAKAR, G. P.; RATH, S. K.; KARMAKAR, N. C.; PANDEY, S. R.; KANNAN, K.; JAIN, S. K.; LAN, N. T. Novel biodegradable flocculants based on polysaccharides. **Current Science**, v. 78, p. 798-803, 2000.

SINGH, S. P.; SINGH, P. Effect of temperature and light on the growth of algae species: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, p. 431-444, 2015.

SMITH, P. H; MAH, R. A. Kinetics of acetate metabolism during sludge digestion. **American Society for Microbiology**, p. 1980, 1966.

SPOLAORE, P.; JOANNIS-CASSAN, C.; ISAMBERT, A. Commercial applications of microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 101, p. 87-96, 2006.

SPEECE, R. E. **Review** – Environmental requirements for anaerobic digestion of biomass. Environmental. Studies Institute. Drexel University, 1981.

TEIXEIRA, M. R.; ROSA, M. J. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*: Part I: the key operating conditions. **Separation and Purification Technology**, v. 42, p. 84-94, 2006.

THIELE, J. H.; CHARTRAIN, M.; ZEIKUS, J. G. Control of interspecies electron flow during anaerobic digestion: role of the floc formation. **Applied and Environmental Microbiology**, p. 10-19, 1988.

UGWU, C. U.; AOYAGI, H.; UCHIYAMA, H. Photobioreactors for mass cultivation of algae. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4021-4028, 2008.

VELASQUEZ-ORTA, S. B.; GARCIA-ESTRADA, R.; MONJE-RAMIREZ, I.; HARVEY, A.; ORTA LEDESMA, M. T. Microalgae harvesting using ozoflotation: Effect on lipid and FAME recoveries. **Biomass & Bioenergy**, v. 70, p. 356-363, 2014.

VIEIRA, R. **Remoção de microalgas por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido**. Dissertação de mestrado, Escola de Engenharia de São Carlos, USP, 2016.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias**. 3. ed. Vol. 1 – Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. UFMG: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

WANG, B.; LAN, C. Q.; HORSMAN, M. Closed photobioreactors for production of microalgal biomasses. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 904-912, 2012.

XU, P.; JANEX, M-L.; SAVOYE, P.; COCKX, A.; LAZAROVA, V. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. **Water Research**, v. 36, p. 1043-1055, 2002.

YAN, M.; WANG, D.; SHI, B.; WANG, M.; YAN, Y. Effect of pre-ozonation on optimized coagulation of a typical north China source water. **Chemosphere**, v. 69, p. 1695-1702, 2007.

YAP, R. K. L.; WHITTAKER, M.; DIAO, M.; STUETZ, R. M.; JEFFERSON, B.; BULMUŞ, V.; PEIRSON, W. L.; NGUYEN, A.; HENDERSON, R. K. Hydrophobically-associating cationic polymers as micro-bubble surface modifiers in dissolved air flotation for cyanobacteria cell separation. **Water Research**, v. 61, p. 25