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

RODRIGO VIEIRA

Remoção de microalgas por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido

VERSÃO CORRIGIDA

São Carlos

2016

RODRIGO VIEIRA

Remoção de microalgas por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido

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: Prof. Dr. Marco Antônio Penalva Reali

São Carlos

2016

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.

V657r Vieira, Rodrigo
Remoção de microalgas por pré-ozonização e
flotação por ar dissolvido / Rodrigo Vieira;
orientador Prof. Dr. Marco Antonio Penalva Reali.
São Carlos, 2016 .

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação
e Área de Concentração em Hidráulica e Saneamento --
Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de
São Paulo, 2016.

1. microalgas. 2. FAD. 3. ozonização. 4.
fotobiorreatores. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Engenheiro **RODRIGO VIEIRA.**

Título da dissertação: "Remoção de microalgas por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido".

Data da defesa: 06/06/2016

Comissão Julgadora:

Resultado:

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

Aprovado

Profa. Dra. **Eny Maria Vieira**
(Instituto de Química de São Carlos/IQSC)

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 **Paulo César Lima Segantine**

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria de Fátima e Estácio, pelo amor incondicional e apoio; ao meu irmão Ricardo, por ter sido sempre o melhor que irmão que alguém poderia ter; À Laiane, meu amor e minha companheira.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me guiar, me auxiliar e me dar forças em momentos difíceis, e pelos presentes que me deu, como os bons momentos, a família, o aprendizado, as conquistas e os amigos.

Aos meus pais, Estácio e Maria de Fátima, por me darem amor incondicional, por lutarem por mim e pelo bem de nossa família.

À minha avó Celita (*In memoriam*), que jamais me deixou em dificuldades e nunca desistiu de cuidar dos que ama. A realização do meu Mestrado é dedicada a ela, que sempre me apoiou na busca dos meus sonhos.

Ao meu irmão Ricardo, que sempre foi um grande irmão e amigo, parceiro para todas as horas, que é um espelho para lutar pela vida e pelas conquistas.

À Universidade de São Paulo pela oportunidade de cursar o mestrado, um motivo de muito orgulho para mim.

Ao Professor Marco Antônio Penalva Reali, pelos ensinamentos, pela confiança e pela dedicação em ensinar. Por ter sido um excelente orientador, por me mostrar o que é ser um profissional da engenharia e da educação superior.

À CNPq, pela bolsa concedida, e à FAPESP pelos recursos e apoio necessários à implementação do projeto temático sobre recuperação de nutrientes através de microalgas, através do processo FAPESP 2013/50351-4.

Ao Professor Luiz Antônio Daniel, sempre me auxiliou em minhas tarefas, me deu conselhos e ensinamentos, foi fundamental para o andamento do meu projeto de pesquisa.

Ao Professor Gustavo Ribeiro, pelo apoio no estudo das microalgas e na implementação do projeto, sempre sendo muito acessível e compreensivo.

À Ana Paula Sueitt, pela ajuda extraordinária na execução da pesquisa e pelo auxílio na elaboração da dissertação.

Ao Alcino, que nos auxiliou em todas as etapas de nosso trabalho com seus conhecimentos técnicos e práticos, realizando obras e consertando problemas. E que, além disso, se mostrou uma grande pessoa e amigo.

À minha namorada Laiane, pelo apoio irrestrito, confiança, amor, cumplicidade. Por ter me dado força em todos os momentos, sendo bons ou maus, e por melhorar significativamente os meus dias, tornando-os mais felizes.

Aos companheiros e amigos de laboratório, em especial, à Maria Teresa, especialista de laboratório, que me ensinou e me auxiliou em todas as etapas da pesquisa. Ao Thadeu Sahão, que se tornou um grande amigo, e que me auxiliou muito em minha pesquisa.

Agradeço ao Gabriel Sacchi, que me ajudou muito, repassando seus conhecimentos sobre algas e por ter me deixado uma ótima estrutura de pesquisa já pronta. Agradeço muito a ajuda do Paulo dos Santos, que foi sempre um bom amigo e me ajudou quando precisei de conselhos sobre a pesquisa com algas e seus procedimentos.

A todos os alunos do LATAR e BIOTACE, que proporcionaram muitos momentos de amizade e descontração, Gabriela, Fernanda, Eloá, Dayane, Fernando, Paulo Maciel, Juliana, Bruno, Rafael, Ulisses, Bárbara, João, Filipe, Andréia, Amanda, Kenzo, Adilson, Hiago, Priscila e Ana.

A todos os meus bons amigos, que nunca deixaram de me apoiar e estar ao meu lado. Em especial aos amigos da pós-graduação: Gabriel Catucci, Gabriela Marafão, Guilherme Giglio. E agradeço aos meus amigos de Santa Catarina, que estiveram próximos apesar da distância: Fernando, Jeverson, Gilson, Marlene, Kelry, William, Antônio, Meyriele, Leandro.

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre
aquilo que todo mundo vê!”*

Arthur Schopenhauer

RESUMO

VIEIRA, R. **Remoção de microalgas por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido**. 2016. 166 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Espécies de microalgas como *Chlorella sorokiniana* têm sido investigadas para as mais variadas aplicações como biocombustíveis, nutrição e a recuperação de nutrientes. Entretanto, a separação de microalgas do meio líquido permanece um desafio tanto técnico quanto econômico. O objetivo deste trabalho é propor e investigar a utilização de pré-ozonização e flotação por ar dissolvido para a separação sólido-líquido de *Chlorella sorokiniana* cultivada em meio padrão M8a em fotobiorreator *flat panel*, utilizando polímero catiônico à base de poliacrilamida como coagulante. Primeiramente, foi avaliado o sistema de tratamento com flotação por ar dissolvido, que foi otimizada em escala de laboratório visando eficiência de remoção de algas e flexibilização do sistema. Utilizando dosagens de polímero catiônico de 10 mg L⁻¹ obteve-se remoções de cor aparente, turbidez e densidade óptica próximas de 95% em pH 7. Posteriormente, a etapa de mistura lenta foi retirada do sistema, a razão de recirculação foi diminuída de 10 para 4% e após essas alterações, obteve-se remoção de microalgas acima de 90% para dosagem de polímero de 10 mg L⁻¹. Para analisar o efeito da pré-ozonização a dosagem de polímero catiônico foi reduzida para 7 mg L⁻¹, e observou-se que com FAD esta dosagem removeu 81,12% de turbidez, e após pré-ozonização por 5 minutos seguida de FAD a eficiência de remoção de turbidez chegou a 91,78% e remoção de cor aparente aumentou 6,25%. A utilização da pré-ozonização permitiu utilização de velocidades de flotação da ordem de 24 cm min⁻¹ sem prejuízo da eficiência de remoção de cor, turbidez e densidade óptica. Observou-se que a pré-ozonização demonstra efeitos positivos no sistema de tratamento, mas constatou-se uma dosagem ótima de ozônio, e que a partir desta dosagem a eficiência do tratamento pode ser prejudicada. Foi constatado que uma possível explicação para esse fato seja a liberação de matéria orgânica algal após pré-ozonização, em dosagens acima do valor ótimo de dosagem de ozônio.

Palavras-chave: Microalgas. FAD. Ozonização. Fotobiorreatores.

ABSTRACT

VIEIRA, R. **Remoção de microalgas por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido**. 2016. 167 p. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

Microalgal species as *Chlorella sorokiniana* have been investigated for a variety of applications such as biofuels, nutrition and nutrient recovery. However, the solid-liquid separation microalgae of the liquid medium remains a challenge both technical as economical. This work aims to propose and investigate the use of preozonation and dissolved air flotation for solid liquid separation of *Chlorella sorokiniana* cultivated in standard M8a medium in a flat panel photobioreactor, using cationic polyacrylamide based polymer as coagulant. Initially, treatment system including dissolved air flotation was evaluated, which was optimized at laboratory scale targeting removal efficiency of microalgae and system flexibility. Using cationic polymer dosage of 10 mg L⁻¹, were obtained apparent color, turbidity and optical density removals nearly to 95% in pH 7. Further, the step of slow mixing was removed from the system, the recycle ratio was decreased from 10 to 4% and after these changes, was obtained microalgae removal over 90% at polymer dosage of 10 mg L⁻¹. To analyse the effect of preozonation, cationic polymer dosage was decreased to 7 mg L⁻¹, and was observed 81.12% turbidity removal with this polymer dosage at FAD, and after 5 minutes preozonation followed by FAD, turbidity removal efficiency reached 91.8% and apparent color removal increased 6.25%. The utilization of preozonation allowed use of flotation velocities in the order of 24 cm min⁻¹ without damaging variables removal efficiency. It was observed that preozonation shows positive effects in treatment system, but was found an optimum ozone dosage from which the treatment efficiency is hampered. It was observed that a possible explanation to this fact is the release of algogenic organic matter after preozonation in dosages over the optimum value of ozone dosage.

Keywords: microalgae, FAD, ozonation, photobioreactors.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio;
DQO	Demanda Química de Oxigênio;
O₃	Ozônio;
FAD	Flotação por Ar Dissolvido;
pH	Potencial Hidrogeniônico;
ppb	partes por bilhão;
ppm	partes por milhão;
ppt	partes por trilhão;
V	Volts;
W	Watts;
°C	Graus Celsius;
EESC	Escola de Engenharia de São Carlos;
USP	Universidade de São Paulo;
LATAR	Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas;
COD	Carbono Orgânico Dissolvido;
COT	Carbono Orgânico Total;
THMs	Trihalometanos;
pH	Potencial Hidrogeniônico;
NTU	“Nephelometric turbidity Units” Unidades Nefelométricas de Turbidez;
uT	Unidade de Turbidez;
uC	Unidade de Cor;
PVC	Policloreto de Vinil;
SI	“Le <i>Système International d’Unités</i> ” - Sistema Internacional de Medidas;
PAC	Policloreto de Alumínio;
UF	Ultrafiltração;
MF	Microfiltração;
Pa	Pascal;
P	Fósforo;
N	Nitrogênio;
DO	Densidade Óptica;
TAS	Taxa de Aplicação Superficial;

V_{flot}	Velocidade Ascensional de Flotação;
UV	Radiação Ultravioleta;
G_{mr}	Gradiente Médio de Mistura Rápida;
T_{mr}	Tempo de Mistura Rápida;
G_f	Gradiente Médio de Mistura Lenta;
T_f	Tempo de Mistura Lenta;
V_{flot}	Velocidade Ascensional de Flotação;

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Diagrama de blocos ilustrativo do sistema de produção de algas (SST = Sólidos Suspensos Totais).	41
Figura 2 –	Crescimento de <i>Chlorella sorokiniana</i> em condições autotróficas (●), heterotróficas (▲) e mixotróficas (□).	44
Figura 3 –	Frascos utilizados para a manutenção e ampliação do cultivo de <i>Chlorella sorokiniana</i>	62
Figura 4 –	Sistema de cultivo de microalgas para inoculação no LATAR	63
Figura 5 –	Fotobiorreator do tipo flat panel utilizado para os experimentos com a microalga <i>Chlorella sorokiniana</i>	63
Figura 6 –	Sistema de cultivo de microalgas em fotobiorreator flat panel	64
Figura 7 –	Tratamento por meio de ozonização: a) coluna de ozonização; b) gerador de ozônio (Marca Eaglesat, modelo PXZ3507); c) tampa superior da coluna de ozonização, com registro esfera e saída do offgas; d) tampa inferior da coluna de ozonização, mangueira de silicone utilizada para retirar amostras e mangueira cristal com válvula de retenção para entrada de ozônio na coluna; e) gerador de oxigênio; f) rotâmetro para regular vazão.	68
Figura 8 –	Sistema completo de ozonização utilizado durante os experimentos.....	69
Figura 9 –	Agitador mecânico utilizado nos experimentos para realizar coagulação	73

Figura 10 –	Flotatestes utilizados nos ensaios de flotação por ar dissolvido utilizando polímero catiônico.....	74
Figura 11 –	Diagrama de blocos demonstrando etapas de tratamento com pré-ozonização e FAD	74
Figura 12 –	Diagrama de blocos demonstrando etapas de tratamento com pré-ozonização e FAD	79
Figura 13 –	Produção de ozônio (gO ₃ /h) obtida através da regulação da vazão de ozônio (L/min).	84
Figura 14 –	Cultivo da microalga <i>Chlorella sorokiniana</i> no dia 0	85
Figura 15 –	Cultivo da microalga <i>Chlorella sorokiniana</i> no dia 6.	85
Figura 16 –	a) imagem de cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> aumentada em quarenta vezes (40x); b) imagem de cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> aumentada em oitenta vezes (80x). Imagem feita no sétimo dia de cultivo	85
Figura 17 –	Monitoramento dos valores do pH durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i>	87
Figura 18 –	Monitoramento da alcalinidade durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em FBR <i>flat panel</i>	87
Figura 19 –	Monitoramento da turbidez durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i>	88
Figura 20 –	Monitoramento da cor aparente durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i>	88

Figura 21 –	Monitoramento da densidade óptica durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i> . ● DO ₅₄₀ ; ● DO ₆₈₂ ; ● DO ₇₅₀	88
Figura 22 –	Monitoramento do potencial zeta durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i>	91
Figura 23 –	Monitoramento do peso seco durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i>	91
Figura 24 –	Ajuste do modelo de Gompertz modificado aos dados de peso seco em relação ao tempo de cultivo das microalgas	92
Figura 25 –	Correlação entre os valores de peso seco e de densidade óptica (DO ₆₈₂) obtidos durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>FBR flat panel</i>	92
Figura 26 –	Correlação entre os valores de peso seco e de densidade óptica (DO ₆₈₂) obtidos durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>FBR flat panel</i>	93
Figura 27 –	Taxa de remoção de turbidez em relação à dosagem de polímero catiônico à base de poliacrilamida em pH 7 (●), 8(○) e 9 (▼)	97
Figura 28 –	Taxa de remoção de cor aparente em relação à dosagem de polímero catiônico à base de poliacrilamida em pH 7 (●), 8(○) e 9 (▼).....	98
Figura 29 –	Remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 540 (●), 682(○) e 750 nm (▼) em relação à dosagem de polímero catiônico à base de poliacrilamida em (a) pH 7, (b) pH 8 e (c) pH 9	98

- Figura 30 – a) Turbidez remanescente em relação à dosagem de polímero catiônico em pH 7, 8 e 9 b) cor aparente remanescente em relação à dosagem de polímero catiônico em pH 7 (●), 8(○) e 9 (▼) 99
- Figura 31 – a) Etapa de mistura lenta realizada por agitador mecânico, dosagem de polímero catiônico de 10 mg L^{-1} , coluna da esquerda com efluente algal com pH 8 e coluna da direita com pH 7 b) flotação do efluente algal para pH 7 e dosagem de polímero catiônico de 10 mg L^{-1} 100
- Figura 32 – Remoção de turbidez em relação aos tempos de mistura rápida em segundos (s), tempos de 20, 30 e 40 segundos, para os gradientes médios de velocidade de mistura rápida: 250, 500 e 750 s^{-1} . Demonstrando o efeito da mistura rápida na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1} Taxa de recirculação de 10%, pressão de saturação de 500 kPa, turbidez média inicial de 533 uT, $G_f = 80 \text{ s}^{-1}$, $T_f = 12 \text{ min}$ 103
- Figura 33 – Remoção de cor aparente em relação ao tempo de mistura rápida em segundos (s), tempos de 20, 30 e 40 segundos, para os gradientes médios de velocidade de mistura rápida: 250, 500 e 750 s^{-1} . Demonstrando o efeito da mistura rápida na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm/min e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1} . Taxa de recirculação de 10%, pressão de saturação de 500 kPa, cor aparente média inicial de 14200 uc, $G_f = 80 \text{ s}^{-1}$, $T_f = 12 \text{ min}$ 104
- Figura 34 – Remoção de turbidez em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: 60, 80 e 100 s^{-1} .

	Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1}	106
Figura 35 –	Remoção de cor aparente em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: $60, 80$ e 100 s^{-1} . Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1}	107
Figura 36 –	Remoção da turbidez em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 0, 2, 4, 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: $60, 80$ e 100 s^{-1} . Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1}	108
Figura 37 –	Remoção da cor aparente em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 0, 2, 4, 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: $60, 80$ e 100 s^{-1} . Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1}	109
Figura 38 –	a) Remoção de turbidez versus dosagem de polímero versus dosagem de polímero catiônico à base de poliacrilamida, b) Remoção de cor aparente em relação à taxa de recirculação, taxas de recirculação de 2, 4, 6, 8 e 10%. Velocidades de flotação de 24,	

18 e 12 cm min⁻¹. Pressão de saturação de 500 kPa e temperatura de 25°C..... 111

Figura 39 – Remoção de turbidez em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (●); 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○); 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼); e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 0 mg L⁻¹. 116

Figura 40 – Remoção de cor aparente em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (●); 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○), 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼); e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 0 mg L⁻¹. 117

Figura 41 – Remoção de densidade óptica nos comprimentos de onda de (a) 540 nm, (b) 682 nm e (c) 750 nm em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (●); 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○); 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼) e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 0 mg L⁻¹. 117

Figura 42 – Remoção de turbidez em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (●); 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○); 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼) e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹. 121

Figura 43 – Remoção de cor aparente em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (●); 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○); 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼) e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de

	polímero catiônico de 5 mg L ⁻¹	122
Figura 44 –	Remoção de densidade óptica nos comprimentos de onda de (a) 540 nm, (b) 682 nm e (c) 750 nm em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min ⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (●), 0,005 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (○), 0,010 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (▼) e 0,015 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 5 mg L ⁻¹	122
Figura 45 –	Remoção remanescente de turbidez em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min ⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (●); 0,005 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (○), 0,010 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (▼) e 0,015 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 7 mg L ⁻¹	126
Figura 46 –	Remoção de cor aparente em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min ⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (●); 0,005 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (○), 0,010 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (▼) e 0,015 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 7 mg L ⁻¹	126
Figura 47 –	Remoção de densidade óptica nos comprimentos de onda de (a) 540 nm, (b) 682 nm e (c) 750 nm em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min ⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (●); 0,005 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (○); 0,010 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (▼) e 0,015 mg O ₃ mg biomassa ⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 7 mg L ⁻¹	127
Figura 48 –	Turbidez remanescente do efluente de FBR após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	131

Figura 49 –	Remoção de turbidez do efluente do FBR após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	132
Figura 50 –	Diagrama de Pareto demonstrando os valores dos efeitos dos fatores na remoção de turbidez	134
Figura 51 –	Valores observados em relação aos valores preditos pelo modelo de regressão para remoção de turbidez	135
Figura 52 –	Superfície de resposta da remoção de turbidez após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. Dosagem de ozônio ($\times 10^{-3}$ mg O ₃ mg biomassa ⁻¹) relação à dosagem de polímero catiônico (mg L ⁻¹)	135
Figura 53 –	Remoção de DQO após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.	137
Figura 54 –	Diagrama de Pareto demonstrando os valores dos efeitos dos fatores na remoção de DQO.	138
Figura 55 –	Diagrama de Pareto demonstrando os valores dos efeitos dos fatores na remoção de DQO	139
Figura 56 –	Superfície de resposta da remoção de DQO após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. Dosagem de ozônio ($\times 10^{-3}$ mg O ₃ mg biomassa ⁻¹) relação à dosagem de polímero catiônico (mg L ⁻¹)	139
Figura 57 –	Cor aparente remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	141

Figura 58 –	Cor aparente remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	141
Figura 59 –	Clorofila a remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	143
Figura 60 –	Remoção de clorofila a após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	143
Figura 61 –	Potencial zeta das amostras após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	145
Figura 62 –	Absorbância em UV _{254 nm} das amostras filtradas após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.....	148
Figura 63 –	DQO filtrada das amostras após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	148
Figura 64 –	Fósforo total remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	150
Figura 65 –	Nitrogênio total remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero	150

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Caracterização físico-química do ozônio	52
Tabela 2 –	Composição do meio M8a.	62
Tabela 3 –	Níveis codificados dos fatores dosagem de polímero e dosagem de ozônio	81
Tabela 4 –	Níveis de variáveis utilizadas no planejamento fatorial	82
Tabela 5 –	Produção de ozônio obtida através da calibração do aparelho ozonizador	83
Tabela 6 –	Caracterização da suspensão algal em fase exponencial de crescimento utilizada como inóculo nos fotobiorreatores <i>flat panel</i>	86
Tabela 7 –	Razão DO_{682}/DO_{540} óptica durante o crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em <i>flat panel</i>	90
Tabela 8 –	Caracterização da água de estudo durante os ensaios de flotação por ar dissolvido	94
Tabela 9 –	Dados de remoção dos parâmetros de tratamento com dosagem de polímero catiônico de 10 mg/L.	99
Tabela 10 –	Diferença média de remoção de densidade óptica entre valores de pH.	100
Tabela 11 –	Dados de remoção das variáveis de tratamento para gradiente de 500 s ⁻¹ e tempo de 30 s, utilizando dosagem de polímero catiônico de 10 mg L ⁻¹	102

Tabela 12 –	Dados de remoção da densidade óptica nos comprimentos de onda de 540, 682 e 750 nm	111
Tabela 13 –	Dados de remoção das variáveis de tratamento após a utilização de dois tempos de ozonização, 5 e 10 minutos	112
Tabela 14 –	Caracterização da água de estudo durante os ensaios de flotação por ar dissolvido	113
Tabela 15 –	Caracterização da água de estudo durante os ensaios de pré-ozonização e flotação por ar dissolvido	129
Tabela 16 –	Análise de variância de dois fatores tendo turbidez como variável resposta	132
Tabela 17 –	Análise de variância de dois fatores tendo turbidez como variável resposta	137

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	33
2 OBJETIVOS	37
2.1 OBJETIVO GERAL	37
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
3.1 ALGAS: INCONVENIENTES E POTENCIALIDADES	39
3.1.1 O uso de algas do gênero <i>Chlorella</i> na remoção de nutrientes	43
3.1.2 Fotobiorreatores para cultivo de algas	45
3.2 MÉTODOS USADOS NA REMOÇÃO DE ALGAS	48
3.2.1 Método de ozonização	51
3.2.2 Remoção de algas e microalgas por ozonização	55
3.2.3 Método de flotação por ar dissolvido	55
3.2.4 Remoção de algas por flotação por ar dissolvido	57
3.2.5 Associação entre os processos de ozonização e flotação	59
4 MATERIAL E MÉTODOS	61
4.1 ETAPA A: CULTIVO DE <i>Chlorella sorokiniana</i> EM FOTOBIORREATOR TIPO FLAT PANEL E CALIBRAÇÃO DO APARELHO OZONIZADO	61
4.1.1 Cultivo e manutenção de <i>Chlorella sorokiniana</i>	61
4.1.2 Inoculação de cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em fotobiorreator flat panel	63
4.1.3 Monitoramento dos parâmetros envolvidos no crescimento da cultura de <i>Chlorella sorokiniana</i> em flat panel e de tratamento com pré-ozonização e FAD	64
4.2 OZONIZAÇÃO	66
4.2.1 Calibração do gerador de ozônio	69
4.2.2 Descrição do ensaio	70
4.2.3 Determinação da produção de ozônio	71
4.2.4 Valores utilizados para calibração do gerador de ozônio	72
4.3 EXPERIMENTOS DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	72
4.4 ETAPA B: ENSAIOS COM EFLUENTE DE FOTOBIORREATOR (FLAT PANEL) UTILIZADO PARA O CULTIVO DE MICROALGAS EM MEIO DE CULTURA	74
4.5 OTIMIZAÇÃO DA DOSAGEM DE POLÍMERO DE CATIÔNICO E PH	75
4.6 OTIMIZAÇÃO DA MISTURA RÁPIDA	76

4.7 OTIMIZAÇÃO DA MISTURA LENTA	76
4.8 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE AR REQUERIDO PARA A FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	77
4.9 EXPERIMENTOS DE PRÉ-OZONIZAÇÃO SEGUIDA DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	78
4.9.1 Análise do efeito da pré-ozonização na remoção de cor aparente, turbidez e densidade óptica em diferentes velocidades de flotação	78
4.9.2 Análise do efeito da pré-ozonização e flotação por ar dissolvido na remoção de microalgas	80
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	83
5.1 RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO DO APARELHO OZONIZADOR	83
5.2 RESULTADOS DO CRESCIMENTO DA <i>Chlorella sorokiniana</i> EM FOTOBIOREATOR <i>FLAT PANEL</i>	84
5.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ÁGUA DE ESTUDO NA ETAPA DE OTIMIZAÇÃO DE DOSAGENS, PH E PARÂMETROS DE TRATAMENTO PARA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	94
5.3.1 Resultados da otimização de dosagens de polímero catiônico e do Ph	94
5.3.2 Resultados da otimização da mistura rápida	100
5.3.3 Resultados da otimização da mistura lenta	104
5.3.4 Resultados da Otimização da Quantidade de Ar Requerido para a Flotação por Ar Dissolvido	107
5.3.5 Resultados da análise de velocidades ascensionais de flotação após pré-ozonização	112
5.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ÁGUA DE ESTUDO NA ETAPA DE ANÁLISE DE VELOCIDADES ASCENSIONAIS FLOTAÇÃO APÓS PRÉ-OZONIZAÇÃO	113
5.4.1 Efeito da pré-ozonização nas velocidades ascensionais de flotação para a dosagem 0 mg L ⁻¹ de polímero catiônico	113
5.4.2 Efeito da pré-ozonização nas velocidades ascensionais de flotação para a dosagem 5 mg L ⁻¹ de polímero catiônico	118
5.4.3 Efeito da pré-ozonização nas velocidades ascensionais de flotação para a dosagem 7 mg L ⁻¹ de polímero catiônico	123
5.4.4 Considerações sobre os resultados da etapa de análise de velocidades ascensionais de flotação por ar dissolvido após pré-ozonização	127

5.5 RESULTADOS DA ANÁLISE DE EFEITOS DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO	128
5.5.1 Considerações sobre a Água de Estudo na Etapa de Análise de Efeitos da Pré-Ozonização na Flotação por Ar Dissolvido	128
5.5.2 Turbidez	129
5.5.3 DQO	135
5.5.4 Cor aparente	139
5.5.5 Clorofila a	141
5.5.6 Potencial Zeta	143
5.5.7 Análise da liberação da matéria orgânica intracelular e seus efeitos no tratamento com pré-ozonização e flotação por ar dissolvido	145
5.5.8 Remoção de nutrientes após cultivo em fotobiorreator	149
5.6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS	151
6 CONCLUSÃO	153
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155

1 INTRODUÇÃO

As algas têm sido intensivamente estudadas, visto que apresentam potencial para numerosas aplicações práticas (CHRISTENSON; SIMS, 2011). As pesquisas recentes envolvendo esses organismos visam principalmente objetivos comerciais, como a produção de biocombustíveis (GUCCIONE et al., 2014) e de outros produtos de valor agregado, incluindo lipídeos (LIZZUL et al., 2013), esteroides (LANG et al., 2007), pigmentos (MIZOGUCHI et al., 2011) e fármacos (BITENCOURT et al., 2015). Apesar das inúmeras aplicações econômicas, os custos de produção ainda são altos, e em grande parte devido às dificuldades da separação sólido-líquido das microalgas de seus meios de crescimento (DANQUAH et al., 2009). Por isso, o processo de separação sólido-líquido das microalgas da água ainda é um desafio para a utilização das microalgas em escala industrial (GRIMA et al., 2003).

Outras dificuldades para a implementação da produção em larga escala de microalgas são: fornecimento de nutrientes, controle ambiental, disponibilidade de terreno e água e integridade da cultura. Apesar destes desafios, o cultivo de microalgas pode beneficiar tanto o campo de biocombustíveis quanto o de tratamento de águas residuárias (CHRISTENSON; SIMS, 2011).

Microalgas também podem ser utilizadas no setor de saneamento para a remoção de nutrientes em águas residuárias e, nesse cenário, um dos objetivos mais interessantes é a remoção de nitrogênio (N) e fósforo (P) de esgotos sanitários (WAGENEN et al., 2015; PEREZ-GARCIA et al., 2010). A remoção destes nutrientes é obtida pela absorção algal de nutrientes para o seu crescimento celular e o desenvolvimento de fotobiorreatores para este fim tem sido um tema bastante pesquisado recentemente, uma vez que este tratamento pode auxiliar na prevenção da eutrofização de corpos aquáticos (NAKAJIMA; TAKAHASHI, 1991). Microalgas podem ser cultivadas em diferentes sistemas, mas o uso de fotobiorreatores tem se tornado uma tendência crescente. Em comparação com sistemas abertos de cultivo, os fotobiorreatores podem propiciar taxas fotossintéticas, produção de biomassa e concentração de biomassa muito maiores. Devido a isso, nos últimos 30 anos foram desenvolvidos vários tipos de fotobiorreatores (WANG et al.; 2012).

As algas apresentam densidades semelhantes à da água, por isso, estações de tratamento convencionais utilizando decantadores enfrentam sérios problemas operacionais com águas contendo algas, devido à dificuldade em se formarem flocos densos o suficiente para a sedimentação ocorrer (GARCIA, 2007). Comparada à sedimentação, a flotação por ar

dissolvido (FAD) tem a vantagem de ser mais eficiente para remover partículas com densidade igual ou menor que a densidade da água (TEIXEIRA; ROSA, 2006). Por isso, a FAD tem sido a alternativa de engenharia mais empregada para o caso supracitado, considerando que flocos de menor densidade e pequeno tamanho são adequados para o processo ocorrer com eficiência. Muitas vezes, a FAD exige pequenas dosagens de coagulantes, sendo que para o tratamento de água contendo grandes densidades algais, polímeros catiônicos podem ser utilizados (ARBOLEDA, 2000; HENDERSON, et al.; 2009).

Kwak e Kim (2015) demonstraram a viabilidade da flotação por ar dissolvido na separação sólido-líquido de algas. Os autores encontraram uma eficiência de 87,4% na remoção de *Anabaena spp.* utilizando FAD e dosagem de policloreto de alumínio de 500 ppm, utilizando uma coluna de flotação em escala de laboratório, de capacidade de 1,5 L e operando na câmara de saturação em média com 5 atm de pressão.

Devido ao seu potencial de oxidação, o ozônio é utilizado frequentemente em tratamento de água para a desinfecção, remoção da cor, controle de odor e para aumento da biodegradabilidade, ao mesmo tempo em que produz menos subprodutos de desinfecção do que a cloração (BROSÉUS et al., 2009). Em tratamento de água, as propriedades oxidantes do ozônio podem ser utilizadas para a desestabilização de coloides através da inserção de uma etapa de pré-ozonização antes das etapas de coagulação e floculação (CHANDRAKANTH et al., 1996). Desta forma, a utilização de ozônio em conjunto com a flotação por ar disperso ou flotação por ar dissolvido para a separação sólido-líquido de algas se tornou atraente, como uma forma de minimizar a utilização de produtos químicos para a obtenção de altas taxas de remoção de algas (CHENG et al., 2010)

Como forma de otimizar a flotação por ar disperso, o ozônio foi utilizado por Nguyen et al. (2013) em águas contendo algas e esses autores observaram que a pré-ozonização auxiliou na remoção de algas. Os autores utilizaram uma dosagem de 34 g m^{-3} de ozônio. Os autores fixaram a dosagem de brometo de cetiltrimetilamônio em 40 mg L^{-1} como coagulante. Foi observado que a pré-ozonização provocou remoção de turbidez superior a 90% após 30 minutos de ozonização, e remoção de 96% de turbidez após a adição de peróxido de hidrogênio.

Apesar desses resultados promissores, poucos estudos têm dado importância à pré-ozonização como possível auxiliar da FAD para a separação de algas do meio líquido.

Considerando o exposto, este trabalho tem a proposta de estudar o tratamento de pré-ozonização seguido de flotação por ar dissolvido em escala de laboratório para tratamento de efluente de fotobiorreator contendo células algais (*Chlorella sorokiniana*), procurando avaliar

se a ozonização é de fato um auxiliar para a FAD. Nesse contexto, a hipótese a ser testada é se a ozonização promove auxílio significativo na floculação e remoção das microalgas do gênero *Chlorella sorokiniana* por flotação por ar dissolvido utilizando polímero catiônico como coagulante primário.

É importante ressaltar que o presente trabalho está inserido no Projeto FAPESP/NWO (Processo 2013/50351-4), intitulado *Recovering nutrients and carbon from concentrated blackwater: A sustainable decentralized approach for wastewater treatment*, desenvolvido em parceria pela Escola de Engenharia de São Carlos – USP, Faculdade de Engenharia de Bauru – Unesp e Neetherland NIOO – Wageningen University, Holanda.

Com a realização desta pesquisa, espera-se demonstrar a viabilidade técnica do processo empregado, com remoção satisfatória das algas presentes no efluente, o que é uma proposta consonante com as preocupações da sociedade atual em propiciar métodos para o reuso da água. Além deste fato, a separação da biomassa algal com alta eficiência viabiliza outras aplicações das algas em benefício de inúmeras atividades comerciais, como já mencionado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Este trabalho objetivou avaliar a remoção de microalgas da espécie *Chlorella sorokiniana* em efluente de fotobiorreator (*flat panel*) por meio de pré-ozonização seguida de flotação por ar dissolvido.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A) *Cultivo de Chlorella sorokiniana em fotobiorreator tipo flat panel e calibração do aparelho ozonizador*

- Analisar e caracterizar o crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* em fotobiorreator *flat panel* em condições controladas de luz, temperatura e aeração.

B) *Ensaio com efluente de fotobiorreator (flat panel) utilizado para o cultivo de microalgas em meio de cultura:*

- Otimizar as variáveis operacionais (dosagem, pH, mistura rápida, mistura lenta, recirculação, velocidades de flotação) e avaliar a remoção de microalgas por processo de flotação por ar dissolvido com polímero catiônico à base de poliacrilamida como coagulante.
- Avaliar a remoção de microalgas por pré-ozonização seguida de flotação por ar dissolvido com polímero catiônico à base de poliacrilamida e comparar os dados obtidos com o processo combinado àqueles conseguidos com os casos em que não foram utilizadas dosagens de ozônio e/ou polímero catiônico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ALGAS: INCONVENIENTES E POTENCIALIDADES

As algas são seres fotossintetizantes autotróficos, envolvendo enorme diversidade de formas e funções ecológicas. São encontradas em todo o mundo e em praticamente todos os tipos de ambientes, como lagos, oceanos, águas termais, geleiras em montanhas e solos desérticos. Esses organismos são extremamente diversificados quanto a tamanho e morfologia, variando de indivíduos unicelulares de diâmetro de cerca de um micrômetro a colônias multicelulares complexas com muitos metros de comprimento. Embora os mecanismos de fotossíntese das algas sejam similares aos das plantas superiores, eles são geralmente mais eficientes para converter a energia solar. Desta forma, as algas são responsáveis pela maior produção primária em sistemas aquáticos (ACREMAN, 1994; SHEEHAN et al., 1998).

Apesar da importância ecológica, as algas são frequentemente encontradas em números expressivos nos corpos aquáticos utilizados para o abastecimento de água potável. Devido a esse fato, é comum que sejam encaradas como um problema ambiental, pois quando suas populações aumentam, os processos de tratamento são afetados adversamente. Por exemplo: a demanda de coagulação cresce, a formação de flocos é insatisfatória, e os processos de decantação e filtração sofrem prejuízos operacionais (BERNHARDT, 1989). Por isso, em sistemas de abastecimento em que ocorrem florações algais, deve ser providenciado tratamento eficiente tanto para remover nutrientes como para remover as algas, como forma de garantir o adequado suprimento de água potável para o consumo da população (WU et al., 2012).

Caron et al. (2009) analisaram os impactos de florações algais potencialmente tóxicas em estações de dessalinização na costa sudeste dos Estados Unidos. Os autores citam que existem dois tipos principais de impactos: (1) as toxinas algais representam um desafio para o tratamento por osmose reversa para garantir que as moléculas tóxicas fossem efetivamente removidas e (2) ocorre aumento da turbidez, sólidos suspensos totais e matéria orgânica, o que impacta o tratamento e causa dificuldades operacionais para osmose reversa. Os autores recomendam que as novas unidades de dessalinização providenciem ferramentas para garantir

a qualidade da água, assim novas configurações de pré-tratamento devem ser estudadas cuidadosamente, para evitar obstrução e danos nas membranas de osmose reversa.

Embora haja inconvenientes relacionados à presença de algas, como os citados, Alcántara et al. (2014) afirmam que as microalgas podem desempenhar um papel-chave no tratamento de águas residuárias e sustentar a bioeconomia verde nas próximas décadas, devido as suas altas taxas de produtividade e grande versatilidade metabólica.

Assim sendo, a potencialidade econômica das algas e microalgas tem sido investigada em inúmeros estudos (FENTON; HUALLACHÁIN, 2012; BRUNE et al., 2009). As algas são constituídas em sua maior parte por polissacarídeos, sendo estes responsáveis por até 90% da massa de algas. Devido a essa grande produção de polissacarídeos e também de proteínas, investimentos em pesquisas sobre o uso de algas como fonte de nutrição humana e animal têm sido realizados há tempos (MYKLESTAD, 1995). Microalgas como a *Chlorella sorokiniana* desempenham importante papel para o setor alimentício devido ao caráter multiuso de sua biomassa, conhecida por ser rica em lipídeos, carboidratos e vitaminas (KUMAR; DAS, 2012).

Muitas pesquisas atualmente estão focadas na utilização das microalgas como matéria-prima para a produção de biodiesel (AGBAKPE et al., 2014; SUALI; SARBATLY, 2012; TAHER, 2013). Devido ao crescimento celular em solução aquosa, as microalgas apresentam eficiente acesso à água, dióxido de carbono e outros nutrientes. Desta forma, elas são capazes de produzir cerca de trinta vezes a quantidade de biodiesel por unidade de área em comparação com as culturas de oleaginosas terrestres (SHEEHAN et al., 1998). A Figura 1 representa um processo típico de produção de microalgas visando a produção de biocombustíveis.

A indústria de cosméticos também se beneficia da produção de microalgas. Os extratos de microalga são utilizados em produtos para cuidados pessoais de pele, como filtro solar, anti-irritante, cremes para cabelos e cremes que estimulam a produção de colágenos na pele (SPOLAORE et al., 2006). Outros estudos também indicam usos não-convencionais para algas, Yen e Brune (2007) utilizaram lodo rico em algas (*Scenedesmus sp* e *Chlorella sp*) proveniente de tanques de piscicultura, para a digestão anaeróbia visando à produção de metano. A fonte de carbono utilizada foi de resíduos de papel. Os resultados do estudo indicam que a produção de metano cresceu quando houve adição de fonte de carbono ao lodo de algas. Os autores citam que a relação carbono nitrogênio ótima para a produção de metano foi de 20-25/1.

Figura 1 - Diagrama de blocos ilustrativo do sistema de produção de algas (SST = Sólidos Suspensos Totais). Adaptado de MATA et al. (2010).

Uma aplicação muito nobre para as algas é a utilização dessas no processo de tratamento de esgoto sanitário e outros efluentes, visando à remoção de fósforo e nitrogênio (FERNANDES et al., 2015; XU et al., 2013; MA et al., 2014). Segundo de-Bashan et al. (2010) nutrientes em águas residuárias são removidos como resíduos e o potencial econômico da reciclagem é desperdiçado. Como exemplo, o fósforo é removido de águas residuárias geralmente através de precipitação química, retido em lodos, ou incorporado na biomassa das plantas de wetlands construídos. Entretanto, esses meios não permitem a reciclagem de fósforo. Já o nitrogênio é removido da água através da assimilação por microorganismos, e pela oxidação do íon amônio para nitrato, nitrito e óxido nítrico, que eventualmente forma gases nitrogenados que são liberados para a atmosfera, e o nitrogênio também poderia ser reciclado. Segundo Cai et al. (2013) é possível aliar a produção de microalgas ricas em lipídeos com a remoção de fósforo e nitrogênio em águas eutróficas, enquanto se produz biomassa que pode ser utilizada, por exemplo, para a produção de biocombustíveis.

Nas lagoas ou tanques para tratamento de águas residuárias podem ocorrer combinações de processos aeróbios e anaeróbios. Em condições aeróbias, as bactérias metabolizam e quebram a matéria orgânica em constituintes que são utilizados pelas algas para a formação de biomassa. Em contrapartida, as algas retornam para o sistema o oxigênio dissolvido para as bactérias. Em condições anaeróbias, as bactérias decompõem os sólidos suspensos em metano, sulfetos, ácidos orgânicos e outros nutrientes que, ao serem oxidados na coluna d'água, são incorporados à biomassa algal (BENEMAN; OSWALD, 1996).

A taxa de remoção desses nutrientes depende da densidade de organismos, por isso, o fitoplâncton que cresce em alta densidade é vantajoso. A literatura cita exemplos de culturas com densidades de 10^7 células por mL, ou aproximadamente 0,15 a 0,20 gramas de peso seco por litro (LAVOIE; NOUE, 1985). O bio-tratamento de águas residuárias utilizando microalgas é atrativo por causa das capacidades fotossintéticas das microalgas, que além da remoção de nutrientes, convertem energia solar em biomassa que pode ser utilizada em aplicações como produção de fertilizantes e ração animal (LA NOUE; PAUW, 1988).

Roeselers et al. (2007) relataram que o nitrogênio retido em biomassa de biofilmes fototróficos pode ser utilizado como fertilizante na agricultura. Os biofilmes fototróficos são melhor definidos como uma superfície contendo comunidades microbiológicas direcionadas para uma fonte luminosa. O biofilme fototrófico contém componentes fotossintetizantes, formados por algas, microalgas e cianobactérias que geram energia e reduzem o dióxido de carbono, produzindo oxigênio e substratos orgânicos.

Ruiz-Martinez et al. (2012) utilizaram um reator anaeróbio de membranas submersas para o tratamento de esgoto doméstico, sendo que o reator anaeróbio apresentou altos índices de remoção de matéria orgânica, mas não apresentou remoção de fósforo e nitrogênio. Os autores utilizaram um fotobiorreator cilíndrico em escala de laboratório para verificar a remoção de nutrientes, com tempo de detenção hidráulica de 2 dias, pH mantido em 7,2 e temperatura média de 30 °C, e foi utilizada aeração enriquecida com dióxido de carbono. As algas utilizadas foram retiradas das paredes de um clarificador secundário, e o grupo em maior número foi identificado como pertencente à classe Chlorophyceae. A taxa de remoção de nitrogênio solúvel foi de $19,5 \pm 5 \text{ mg L}^{-1}\text{d}^{-1}$. A taxa de remoção de fosfato foi de $97,8 \pm 3,9\%$. O nível máximo de biomassa algal foi $0,595 \text{ g L}^{-1}$.

Mennaa et al. (2015) reiteram a utilização de microalgas para a remoção de nutrientes de esgoto sanitário ao investigarem a remoção de fósforo, nitrogênio e a produção de biomassa algal de sete espécies de microalgas e uma floração algal, os autores também investigaram a separação sólido-líquido das microalgas estudadas. As espécies investigadas foram *Chlorella vulgaris*, *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella kessleri*, *Botryococcus braunii*, *Scenedesmus obliquus*, *Ankistrodesmus falcatus*, *Neochloris oleoabundans*. Neste estudo foram utilizados fotobiorreatores em escala de laboratório. Ao final do tratamento, foi verificada remoção de 87 a 92 % de nitrogênio total para todos os cultivos de microalgas. *Chlorella sorokiniana* e *Botryococcus braunii* promoveram remoção de todo o nitrogênio dissolvido. A remoção de fósforo foi maior que 90 % apenas para floração algal e *Chlorella vulgaris*, variando entre 79 e 85% para as outras espécies algais.

Mesmo com o reconhecimento das potencialidades do uso de microalgas e com o desenvolvimento de inúmeras aplicações envolvendo esses organismos nos últimos anos, permanecem as dificuldades tanto para produzir as algas em larga escala, quanto para realizar a separação sólido-líquido ao final do processo. Esses contratempos acabam diminuindo a relação custo benefício dos processos e precisam ser superados, portanto, estudos nessa área devem ser incentivados (CHRISTENSON; SIMS, 2011).

3.1.1 O uso da microalga *Chlorella sorokiniana* na remoção de nutrientes

Segundo Xin et al. (2010), para o tratamento efetivo das águas residuárias acoplado à produção de biomassa rica em nutrientes, a seleção de espécies de microalgas adequadas é o ponto-chave a ser investigado para garantir o sucesso do processo. Nesse sentido, a revisão da literatura científica disponível, mostra que a remoção de nutrientes por microalgas em fotobiorreatores tem-se mostrado mais eficiente quando cepas com atributos especiais são utilizadas. Tais atributos incluem: tolerância a temperaturas extremas, composição química com predominância de produtos de alto valor agregado, capacidade para crescer mixotroficamente, entre outros (MORITA et al., 2000; OLGUÍN, 2003; ALCÁNTARA et al., 2014; MARKOU et al., 2014). Considerando esses aspectos, as microalgas mais amplamente utilizadas para a remoção e recuperação de nutrientes incluem as do gênero *Chlorella*, *Scenedesmus* e *Spirulina*, ainda que outras já tenham sido investigadas (ASLAN; KAPDAN, 2006; XIN et al., 2010). As microalgas unicelulares do gênero *Chlorella* produzem substancial biomassa rica em polissacarídeos e lipídeos sob condições mínimas de cultivo, necessitando de fósforo, nitrogênio, alguns nutrientes em pouca quantidade, luz e dióxido de carbono (KOBAYASHI et al., 2013).

A microalga escolhida para a realização deste estudo foi a *Chlorella sorokiniana*, uma espécie que apresenta rápido crescimento e tolerância a altas irradiações, altas temperaturas e altas concentrações de CO₂ (MORITA et al., 2000; de-BASHAN et al., 2008; ALCÁNTARA et al., 2014; MARKOU et al., 2014).

A *Chlorella sorokiniana* apresenta forma esférica ou elipsoidal em meios líquidos inorgânicos. Esta espécie foi nomeada em homenagem ao seu primeiro isolador, Dr. Constantine Sorokin, que a isolou em 10 de junho de 1951 nos Estados Unidos (SHIHIRA; KRAUSS, 1965)

Chlorella sorokiniana apresenta diâmetro variando de 2 a 4,5 µm. A temperatura ótima de cultivo situa-se na faixa de 35 °C, podendo ser cultivada com alta eficiência em

temperaturas de até 40 °C. Em condições fotoautotróficas, com absorção luminosa, e utilização do dióxido de carbono disponível na aeração, o crescimento em termos de biomassa é menor que quando o ar é enriquecido por dióxido de carbono (LI et al., 2014). *Chlorella sorokiniana* pode ser cultivada mixotroficamente, com diferentes fontes de carbono, uma característica bastante desejável para o tratamento de resíduos ricos em nutrientes (KIM et al., 2013). A Figura 2 apresenta o comportamento de crescimento dessa microalga, quando cultivada em fotobiorreator tubular, sob três condições de crescimento: autotrófica (fonte inorgânica de carbono – gás carbônico), heterotrófica (fonte orgânica de carbono – glicose) e mixotrófica (fontes inorgânica e orgânica de carbono).

Figura 2 - Crescimento de *Chlorella sorokiniana* em condições autotróficas (●), heterotróficas (▲) e mixotróficas (□). Adaptado de KIM et al. (2013).

Li et al. (2013) demonstraram o crescimento otimizado de cultivo de *Chlorella sorokiniana*, utilizando meio padrão Kuhl, enriquecido com as fontes de carbono: glicose, frutose, galactose, manose, acetato, e glicerol e fontes de nitrogênio: cloreto de amônio, nitrato de potássio, uréia, glicina, nitrato de amônio. A cultura foi agitada continuamente com 150 rpm e foi mantida no escuro, o pH foi mantido em 6,1 utilizando sistema de controle. *Chlorella sorokiniana* obteve crescimento máximo sob 37 °C, com produção de biomassa de 37,6 g L⁻¹ e porcentagem de lipídeos de 31,5%, o que a tornaria também uma candidata para a produção de biodiesel.

A utilização da *Chlorella sorokiniana* para a remoção de nutrientes de esgoto doméstico foi investigada por Fernandes et al. (2015). Os autores investigaram também o crescimento algal e depleção de nutrientes em escala de laboratório para as microalgas

Chlorella vulgaris, *Scenedesmus obliquus*, *Synechococcus elongates*, *Anabaena flos-aquae*, *Synechocystis sp.* As microalgas foram cultivadas em fotobiorreator alimentado por efluente de reator UASB, o qual tratou água negra, formada por esgoto doméstico. O pH do efluente do UASB foi mantido em valor neutro para evitar a formação de amônia, que pode ser um limitante para o crescimento algal, por isso o pH foi controlado durante todo o experimento com sistema de controle. *Chlorella vulgaris*, *Chlorella sorokiniana* e *Scenedesmus obliquus* foram as espécies que demonstraram melhor crescimento em comparação com as outras microalgas, com crescimento de 0,28, 0,33 e 0,34 g de peso seco por litro por dia, respectivamente. O estudo demonstrou que *Chlorella sorokiniana* obteve melhores índices de remoção de nutrientes que as outras duas microalgas em cultivo em escala de laboratório, removendo 16 mg N L⁻¹ d⁻¹ e 5,9 mg P L⁻¹ d⁻¹. Posteriormente, *Chlorella sorokiniana* foi cultivada em um fotobiorreator *flat panel*, os resultados deste cultivo demonstraram que a microalga removeu todo o fósforo na forma de fosfato dentro de 4 dias de cultivo, e todo o nitrogênio amoniacal dentro de 12 dias.

Lizzul et al. (2013) realizaram cultivo de *Chlorella sorokiniana* e demonstraram a viabilidade de utilizar esta microalga para remoção de nutrientes de águas residuárias e também obter biomassa com vistas à obtenção de lipídeos. Neste estudo os autores utilizaram aeração com 12 % em volume de adição de dióxido de carbono, a aeração foi de 0,2 vvm (volume de ar por volume de líquido por minuto). A temperatura foi mantida em 30°C e a intensidade luminosa foi de 80 μmol m⁻² s⁻¹. Os resultados demonstraram que amônio e nitrato foram reduzidos em quase 100 % dentro de 4 dias de cultivo, sendo a concentração inicial de 55 mg L⁻¹ de nitrogênio total.

Com os estudos e conclusões demonstradas tornou-se evidente a utilidade da microalga selecionada para o presente trabalho, assim, verificando a literatura procurou-se estabelecer quais os melhores métodos de cultivo e para separação sólido-líquido, como os apresentados nas próximas seções.

3.1.2 Fotobiorreatores para cultivo de algas e microalgas

O cultivo de algas em laboratório é um campo relativamente novo. Desde que Beijerinck obteve a primeira cultura pura de *Chlorella*, em 1891, apenas 10% das cerca de 24.000 espécies de algas conhecidas têm sido mantidas por tempos longos em coleções de cultura (ACREMAN, 1994).

Para o cultivo de microalgas várias condições precisam ser atendidas e alguns fatores são fundamentais. Os fatores ambientais mais influentes no crescimento algal são: luz, temperatura, concentração de nutrientes, oxigênio, dióxido de carbono, pH, salinidade e possíveis metais tóxicos. Fatores abióticos que influenciam o crescimento algal são a presença de bactérias, fungos e vírus, que são patogênicos, e outras espécies de algas que propiciam competição. Dentre os fatores citados, a luz é o fator mais importante para o crescimento algal (MATA et al., 2010).

Sistemas de cultivo de algas e microalgas podem ser iluminados por luz artificial, luz solar ou combinações de diferentes fontes de luz. Muitos sistemas de cultivo comerciais de microalgas são feitos em sistemas abertos (*open ponds*) e utilizam a energia solar como fonte de luz, que é a fonte de luz mais barata disponível. Entretanto, o desempenho de cultivo em áreas externas é geralmente menos eficiente que em sistemas fechados (CHEN et al., 2011). Li et al. (2014) reportam que a taxa de crescimento de *Chlorella sorokiniana* tende a crescer conforme a intensidade luminosa também aumenta de 0 até 200 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, que foi o intervalo de iluminação investigado pelos autores.

Em segundo lugar de importância para o crescimento algal, a temperatura é reconhecidamente uma das variáveis ambientais que deve ser controlada, com significativos efeitos para o crescimento celular (RAVEN; GEIDER, 1988). Muitas espécies de microalgas apresentam capacidade para crescer dentro de um grande intervalo de temperatura, o que é particularmente verdade para *Chlorella sp* que pode crescer em temperaturas que vão de 5 até 42°C (LI et al., 2013). Patterson (1970) demonstrou os efeitos significativos da temperatura no crescimento e composição de ácidos graxos de *Chlorella sorokiniana*. O autor cita que a taxa de crescimento desta microalga é máxima sob temperatura de 38°C, e declina para temperaturas menores. A composição de ácidos graxos foi de 13% para 26°C, mas subiu para até 60 % em temperaturas próximas a 38 °C.

Para o cultivo e a manutenção de microalgas, diferentes configurações de fotobiorreatores podem ser concebidas, incluindo sistemas abertos (como lagoas ou tanques) ou fechados (fotobiorreatores). Os últimos são geralmente mais dispendiosos para construir e operar, todavia, são mais eficientes do que os primeiros (WANG et al., 2012). O Quadro 1 indica as principais vantagens e desvantagens dos sistemas de cultivo de algas e microalgas.

Quadro 1 - Principais vantagens e desvantagens dos sistemas de cultivo de microalgas. Adaptada de UGWU et al. (2008)

Sistema de cultivo	Vantagens	Desvantagens
Sistemas abertos (<i>open pond</i>)	Relativamente econômicos, fáceis para limpar após cultivo, bom desempenho para cultivo de biomassa	Pouco controle das condições de temperatura, dificuldade para aumentar o crescimento das algas, baixa produtividade, limitado para poucas espécies, alto risco de contaminação
Fotobiorreatores de coluna vertical	Boa mistura com baixo estresse por cisalhamento, baixo consumo de energia, fáceis de esterilizar, bom controle da temperatura, reduzem fotoinibição	Pequena superfície de área iluminada, a construção requer materiais sofisticados, em escala piloto a superfície de iluminação é pequena
Placas planas (<i>flat panel</i> ou <i>flat-plate</i>)	Grande superfície de iluminação, úteis para cultivo em áreas externas, bom aproveitamento da luz, boa produtividade de biomassa, relativamente baratos, pouca dificuldade para instalar sistema de oxigenação	Escala piloto requer muitos compartimentos e materiais de suporte, dificuldade para controle da temperatura, crescimento de biofilme algal nas paredes do fotobiorreator, possibilidade de stress hidrodinâmico para algumas cepas algais
Fotobiorreatores tubulares	Grande área superficial de iluminação, úteis para cultivo em áreas externas, relativamente baratos, muito boa produção de biomassa	Gradientes de pH, oxigênio e dióxido de carbono ao longo do fotobiorreator, entupimento, crescimento de biofilme algal nas paredes do fotobiorreator, requer grandes espaços para sua instalação

Em comparação com sistemas abertos, os fotobiorreatores podem propiciar muito maior eficiência fotossintética, produção de biomassa e concentração de biomassa. Dentre os fotobiorreatores existentes os fotobiorreatores tubulares e os fotobiorreatores *flat panel* (placas planas) são os mais promissores para a produção industrial de microalgas, devido às suas altas taxas de superfície iluminada por volume. Os fotobiorreatores do tipo *flat panel* são reatores fechados com um caminho de luz definido, sendo caracterizados por uma grande relação superfície iluminada por volume, e sua superfície é orientada para a fonte de luz, solar ou artificial. (WANG et al., 2012).

Segundo AI et al. (2008) os fotobiorreatores precisam ser planejados para promover boa mistura das algas e do meio de cultivo, pois dessa forma o crescimento algal é potencializado, pois: (1) evita-se o depósito das algas e estas são mantidas em suspensão, (2) as paredes do fotobiorreator não ficam incrustadas de algas, favorecendo a distribuição da luz, (3) ocorre a eliminação de gradientes de pH e de nutrientes, (4) a troca de oxigênio e dióxido de carbono dentro do fotobiorreator é melhorada e (5) a possibilidade de ocorrer fotoinibição é diminuída.

3.2 MÉTODOS USADOS NA REMOÇÃO DE ALGAS

A separação sólido-líquido de algas e microalgas é um fator importante na utilização econômica de biomassa algal. Entretanto, um método efetivo e economicamente aplicável ainda não foi desenvolvido, por isso uma variedade de métodos tem sido estudada (KIM et al., 2005).

As baixas densidades (geralmente na faixa de $0,3\text{--}5\text{ g L}^{-1}$) e os tamanhos reduzidos ($2\text{--}40\text{ }\mu\text{m}$) das células algais fazem da remoção de microalgas (separação sólido-líquido) um processo desafiador e difícil, sendo ainda um dos gargalos que os pesquisadores procuram resolver nos últimos anos (BRENNAN; OWENDE, 2010).

Estudos têm demonstrado a eficácia da ultrafiltração para remover algas e microalgas. Entretanto, pelo alto custo e dificuldades operacionais, esta tecnologia é utilizada apenas para florações algais tóxicas em mananciais de abastecimento de água potável. As membranas funcionam como barreira física para as algas e microalgas, conseguindo sua separação do meio líquido sem a utilização de produtos químicos (CASTAING et al., 2010). A presença de florações algais afeta negativamente os sistemas de tratamento de água que utilizam ultrafiltração, provocando entupimento das membranas, declínio do fluxo de água e aumento da pressão transmembrana (KWON et al., 2005).

Zhang et al. (2012) estudaram a influência do pH e da aeração na obstrução e desobstrução das membranas de UF que tratavam água com florações algais. A colmatção das membranas é uma das principais dificuldades para o tratamento de águas com altas concentrações algais por ultrafiltração. Os autores utilizaram ultrafiltração para tratar amostras contendo *Microcystis aeruginosa* (concentração média de $1,25 \times 10^8$ células por litro). Foi observado que a UF é capaz de remover a totalidade das algas da água. A tensão de cisalhamento proporcionada pela aeração auxiliou na diminuição da obstrução das membranas, com uma taxa ótima de aeração de $2,5\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$. O pH também demonstrou

influência para provocar a obstrução, onde em pH 5,0 observou-se maior obstrução. Neste pH observou-se proximidade do ponto isoelétrico, o que pode ter provocado maior agregação das algas e colmatção mais rápida das membranas.

A microfiltração é outra tecnologia que pode ser utilizada para remoção de algas e microalgas (HUNG; LIU, 2006). Segundo Villacorte et al. (2015), que estudaram o efeito de florações algais tóxicas em estações de dessalinização, com microfiltração e ultrafiltração como pré-tratamento antes da osmose reversa, as membranas de microfiltração e ultrafiltração podem remover substancialmente os biopolímeros derivados de matéria orgânica algal, mas não a fração de baixo peso molecular como substâncias húmicas. Os autores reportaram que membranas de microfiltração removeram mais de 56% de biopolímeros, enquanto a ultrafiltração (100 kDa de retenção nominal) removeu 83%. Estes percentuais de remoção podem ser aumentados com a adição de peneiramento no processo, e também pela constrição dos poros, que ocorre pela adsorção dos biopolímeros na parede dos poros.

Segundo Vandamme et al. (2013), a centrifugação para a remoção de algas se justifica apenas para a produção de produtos de alto valor agregado, considerando que constitui um método muito caro e com alto custo energético. Sendo assim, a centrifugação ainda é considerada impraticável como método primário de separação de algas devido aos custos envolvidos; entretanto, pode ser considerada como método secundário, que aumentaria um lodo inicial pouco concentrado (1 a 5%) para uma pasta ou lodo final com alta concentração de biomassa algal (15 a 20% de sólidos) (BENEMAN; OSWALD, 1996). Segundo Sim et al. (1988) a centrifugação é efetiva para separação sólido-líquido de algas, com taxa de remoção acima de 90%.

Métodos de remoção de microalgas como a sedimentação e flotação necessitam de coagulação e floculação para agregar as algas e microalgas em suspensão. A coagulação começa no mesmo instante em que se agregam os coagulantes à água e dura apenas alguns segundos. A floculação é o fenômeno pelo qual as partículas desestabilizadas chocam-se umas com as outras para formar partículas maiores (ARBOLEDA, 2000). A coagulação é essencial para esses dois processos porque desestabiliza as partículas coloidais ou emulsões. E esse processo geralmente é acompanhado de quatro diferentes mecanismos, incluindo a compressão da dupla camada difusa, neutralização de cargas, formação de pontes e adsorção (ZOUBOULIS; AVRANAS, 2000).

As células algais apresentam carga elétrica negativa em suas superfícies, o que dificulta a agregação e formação de flocos. Mas as adições de polímeros catiônicos e cátions multivalentes podem ser utilizadas para auxiliar na separação das algas da água (GRIMA et

al., 2003). Entretanto, a aplicação de coagulantes químicos em altas dosagens à base de ferro e alumínio nos processos de separação sólido-líquido pode levar a impactos negativos em processos posteriores que objetivam o aproveitamento econômico das algas e microalgas (AGBAKPE et al, 2014).

Dada a importância da coagulação e floculação para os métodos de sedimentação e FAD, muitos estudos têm focado na otimização das etapas iniciais dos métodos de separação sólido-líquido das microalgas e do meio de cultivo (VANDAMME et al., 2013; HANSEL et al., 2014; SCHLESINGER et al., 2012).

Há muitas pesquisas que procuram investigar coagulantes naturais para utilização na separação-sólido de algas e microalgas. Divakaran e Pillai (2002) estudaram a utilização da quitosana para a coagulação e floculação de *Chlorella*, *Spirulina*, *Oscillatoria* e *Synechocystis* utilizando a sedimentação para separação algal. Os autores citam que a utilização da quitosana como coagulante é altamente dependente do pH, de forma que as maiores remoções de turbidez (aproximadamente 90%) foram encontradas para pH entre 6 e 7.

Smith e Davis (2012) investigaram a coagulação, floculação e a sedimentação de *Chlorella vulgaris* (concentração média de $0,8 \text{ g L}^{-1}$) em meio de cultivo BG11 livre de fosfato através da precipitação ou adsorção com magnésio, cálcio e íon carbonato. Os autores aumentaram gradualmente o pH das amostras e observaram que a floculação efetiva e com rápida sedimentação somente ocorreu devido à presença dos íons de magnésio em altos valores de pH. A floculação ocorreu a partir de pH 9,90 e a partir de 10,35 ocorreu sedimentação de 90% das células algais. Entretanto, observando a autofloculação com aumento do pH e a floculação com polímeros catiônicos, Mikulec et al. (2015) relataram que em altas densidades algais (de 1.10^6 a 1.10^7 células por mL) a autofloculação induzida por aumento do pH depende de períodos prolongados de sedimentação, e no caso da *Chlorella sorokiniana*, a sedimentação por autofloculação não ocorre satisfatoriamente mesmo após longos períodos.

Além dos métodos mais tradicionais, algumas pesquisas têm se concentrado em encontrar formas alternativas para a remoção de algas. Seguindo essa tendência, Guo et al. (2013) estudaram o comportamento de autofloculação de *Scenedesmus obliquus*, descobrindo que o responsável pela autofloculação desta microalga é um biopolímero extracelular produzido pela mesma. Este biopolímero, que se mostrou ser uma glicoproteína, ao ser isolado e aplicado em cultura de *Chlorella vulgaris* alcançou eficiências de floculação da ordem de até 80%. Os autores testaram vários valores de pH, em uma faixa que variou de 4 a 11, e verificaram que as melhores eficiências de floculação ficaram na faixa de 6 a 8, sendo a

máxima eficiência encontrada para o pH 7, valores de pH acima de 9 ou menores que 4 afetaram drasticamente as eficiências de floculação.

Segundo Lam et al. (2014) a utilização de polímeros catiônicos representa um método viável para a separação sólido-líquido de algas e microalgas. Alta eficiência de floculação em baixas dosagens é uma característica de flocculantes polieletrólitos como a poliacrilamida (SINGH et al., 2000). As vantagens da utilização de polieletrólitos são a redução do volume de lodo, efeitos não adversos no pH e o decréscimo nos sólidos totais dissolvidos no efluente do tratamento (KAM; GREGORY, 2001). A principal desvantagem relacionada à utilização de polieletrólitos é que a eficiência de floculação é muito influenciada pelo pH, características dos microorganismos, salinidade da água, dosagem utilizada e concentração de biomassa. A dosagem de polímero catiônico afeta a eficiência de floculação, dosagens abaixo da dosagem ótima, resultam na formação de pontes com baixa eficiência, favorecendo a quebra dos flocos formados. Dosagens de polímero acima da dosagem ótima podem prejudicar a floculação devido às forças eletrostáticas (TENNEY et al., 1969).

Polímeros à base de poliacrilamida têm sido bastante utilizados em sistemas de tratamento de águas residuárias. No entanto, estudos apontam que, em casos que se pretenda recuperar biomassa para alimentação a utilização de polímeros contendo poliacrilamida é restritiva. Estudos sobre a biodegradação da poliacrilamida são controversos, pois a biodegradabilidade é lenta, e os monômeros resultantes são considerados tóxicos (BAO et al., 2010; KRENTZ et al., 2006). A quebra da cadeia da poliacrilamida resulta na liberação de seus monômeros, como a acrilamida, que podem ser carcinogênicos e neurotóxicos, assim aplicações com propósitos alimentícios precisam utilizar outras alternativas (YUPING et al., 2008). Entretanto, utilização de polímeros à base de poliacrilamida tem sido sugerida como polímero eficiente para coagulação/floculação de microalgas visando a produção de biodiesel e biogás (MIKULEC et al., 2015; WU et al., 2015).

Os métodos de ozonização e flotação por ar dissolvido também podem ser utilizados para a separação das algas em meios líquidos (CHANDRAKANTH et al., 1996; WILSON et al., 1993). Por terem sido as técnicas escolhidas como objeto de estudo no presente trabalho, eles serão abordados com mais detalhes nos itens a seguir.

3.2.1 Método de ozonização

Engenheiros projetistas começaram a avaliar a ozonização como processo de desinfecção para o tratamento de águas na década 70. Entretanto, as dificuldades operacionais

e os custos de manutenção nas estações de tratamento tornaram esse processo menos atrativo que a aplicação de radiação ultravioleta (UV) para a desinfecção, como alternativa à cloração (XU et al., 2002).

A ozonização tem sido amplamente utilizada ao redor do mundo, especialmente na Europa, porque o ozônio é um agente oxidante forte que apresenta alta eficiência para a clarificação e desinfecção (UMAR et al., 2012). A Tabela 1 apresenta as principais características físico-químicas do ozônio.

Tabela 1 - Caracterização físico-química do ozônio. Adaptado de Rakness (2005).

Parâmetro	Valor
Massa molar	48 g
Ponto de ebulição	-111,9°C
Ponto de fusão	-192,5°C
Temperatura crítica	-12,1°C
Pressão crítica	5460 kPa
Densidade crítica	540 kg m ⁻³
Solubilidade em água (vol/vol à 0°C)	0,64

A principal razão para o incentivo à ozonização em detrimento da cloração consiste no fato do primeiro processo não formar trihalometanos (THMs). Todavia, a ozonização não mantém residual nas redes de abastecimento, o que representa uma desvantagem frente à cloração (SILVA, 2008). Além da utilização em sistemas de tratamento de água potável, a ozonização encontra grande gama de aplicações práticas, que vão desde o tratamento de águas de piscinas (HANSEN et al., 2015), até o tratamento de águas industriais compostas de diversas substâncias potencialmente tóxicas (FERELLA et al., 2012).

Durante a ozonização, substâncias orgânicas são transformadas em aldeídos e cetonas. Posteriormente, estes são decompostos em ácidos, que favorecem o crescimento de bactérias, fornecendo os nutrientes para elas, o que causa crescimento de microorganismos em redes de abastecimento que usam apenas ozônio como desinfectante. Através da pré-ozonização e da ozonização intermediária os trihalometanos não são formados, mas se houver trihalometanos presentes, estes são oxidados e decompostos (SCHALEKAMP, 1986).

A aplicação de ozônio para o tratamento de água apresenta muitas vantagens: vírus são inativados em poucos segundos, e bactérias e germes patogênicos são destruídos. Larvas de organismos aquáticos são mortas em curto período de tempo. A cor é diminuída e torna a água límpida. O ozônio elimina o odor de algas e outros causadores de odor. Compostos fenólicos

são destruídos, e a aplicação de ozônio também favorece a decomposição de outras substâncias orgânicas (SCHALEKAMP, 1986).

Com a aplicação da ozonização, os compostos orgânicos presentes na água são diretamente oxidados pela reação com a molécula de ozônio ou indiretamente através de reações com o radical hidroxila ($OH^\bullet$), produzido pela decomposição do ozônio sob condições alcalinas. O ozônio molecular reage preferencialmente com ligações insaturadas, sistemas aromáticos e grupos amino, enquanto que a reação com radical hidroxila é mais rápida e não-seletiva (BROSÉUS et al., 2009). Segundo RAKNESS et al. (1996), o ozônio tende a se decompor rapidamente em meios alcalinos, por isso o aumento do pH pode dificultar severamente a quantificação de ozônio adicionado em experimentos. O íon OH^- presente em meios alcalinos é um dos responsáveis pela decomposição do ozônio. Os fatores que podem afetar a decomposição do ozônio incluem pH, presença de substâncias que consomem ozônio, força iônica e temperatura. Além do pH, o aumento da temperatura e da concentração de matéria orgânica, aumentam a taxa de decomposição do ozônio (RICE, 1996).

Segundo Hansen et al. (2016), que estudaram remoção de farmacêuticos com ozonização, se o pH aumenta é necessário aumentar a dose de ozônio para conseguir resultados que poderiam ser conseguidos em valores de pH menores que 7. Entretanto, a presença de bicarbonatos pode diminuir drasticamente as taxas de decomposição do ozônio, fazendo com que este reaja com as substâncias em sua forma molecular (GLAZE et al., 1987)

A decomposição do ozônio ocorre em etapas, que compreendem iniciação, propagação e terminação (BELTRÁN, 2004). Como demonstrado a seguir:

A etapa de iniciação ocorre com a reação entre íons OH^- e O_3 resultando na formação do íon hidropéroxido ($HO_2^\bullet$) (Equação (1)). Em seguida ocorre a reação do ozônio com $O_2^{\bullet-}$ formando o íon ozoneto, já na etapa de propagação. O íon ozoneto reage com hidrogênio, formando $HO_3^\bullet$, este se converte no radical hidroxila (Equação (6)). A combinação do radical hidroxila com ozônio forma $HO_4^\bullet$, que por sua vez se decompõe em $HO_2^\bullet$. A combinação da molécula de $HO_4^\bullet$ com outra semelhante forma peróxido de hidrogênio, caracterizando a etapa de terminação da decomposição do ozônio (BELTRÁN, 2004).

A transferência de massa do ozônio para o meio aquoso tem um papel fundamental na desinfecção e na redução da demanda química de oxigênio (DQO): quanto mais ozônio for transferido para a solução, mais eficaz será o tratamento, com alta porcentagem de desinfecção e baixos valores de DQO no efluente tratado (FAROOQ; AHMED, 1989).

Apesar de não formar trihalometanos, o ozônio pode reagir oxidando íons brometo, produzindo grandes quantidades de íon hipobrometo, que formam rapidamente ácido hipobromoso através de reações de equilíbrio. Em geral, o íon brometo pode ser encontrado em águas de aquário, devido às excretas dos animais. As espécies oxidadas de íon brometo são tóxicas para a vida marinha, especialmente para peixes jovens e ovos (RICE, 1996).

Segundo Soares (2007), a técnica mais comum para a geração de ozônio é a descarga corona, que consiste na passagem do gás contendo oxigênio através de dois eletrodos separados, onde uma tensão que varia de 8 a 20 kV é aplicada. Quando o gás que alimenta o gerador de ozônio é o próprio ar atmosférico pressurizado, a produção de ozônio permanece em torno de 2% em peso. Uma vez alimentado por oxigênio puro, ou misturando-se este ao ar, a porcentagem pode subir para 5% em peso, melhorando a capacidade de formação do ozônio.

O ozônio pode ser utilizado conjuntamente com outros tratamentos para aumentar a efetividade destes. Exemplos são a combinação do ozônio com peróxido de hidrogênio e com radiação ultravioleta. O ozônio também é utilizado como pré-oxidante para aumentar a eficiência de coagulação e filtração (GLAZE, 1987; GARCIA, 2007). Segundo Rice (1996), o ozônio também pode ser utilizado junto com tratamentos biológicos, para tratar águas residuárias que contém poluentes que podem ser oxidados pelo ozônio para produzir derivados biodegradáveis, como em indústrias químicas que produzem substâncias refratárias ao tratamento biológico.

3.2.2 Remoção de algas e microalgas por ozonização

A ozonização de algas e microalgas se mostra como uma alternativa eficiente, e o ozônio com seu alto poder oxidante tem sido estudado como auxiliar para remover florações tóxicas, especialmente cianobactérias (MIAO; TAO, 2009).

Sens et al. (2003) utilizaram um sistema piloto de filtração direta descendente com pré-oxidação por ozônio e cloro para o tratamento de água eutrofizada proveniente de um ambiente lântico com potencial para ser utilizado como manancial de abastecimento, a coagulação foi feita com sulfato de alumínio. Os autores verificaram que o ozônio possibilitou a redução na formação de THMs e melhor qualidade da água, com redução significativa de cor, turbidez, clorofila a e carbono orgânico total, comparativamente à utilização do cloro. Ademais, a pré-ozonização realizada com a dosagem de $2,5 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ resultou em água tratada em que clorofila a e carbono orgânico total não foram detectados e o número de algas foi inferior a 650 indivíduos por mililitro (redução de 99% em relação ao valor inicial). Esses resultados superaram os obtidos com a utilização da mesma concentração de cloro ($2,5 \text{ mg Cl}_2 \text{ L}^{-1}$), que alcançou apenas 55% de remoção de algas.

Para a remoção de algas e microalgas o ozônio tem sido investigado como um auxiliar nos processos de coagulação e floculação. Chen et al. (2009) utilizaram ozônio como pré-oxidante na remoção de alga *Chodatella sp.* com 4×10^7 células por mL, o pH variou de 7 a 8. Além da ozonização, foi utilizado o sulfato de alumínio como coagulante, e a separação sólido-líquida foi feita pela sedimentação. Foi observado que sem a utilização da pré-ozonização a remoção de algas foi de 84% utilizando 70 mg L^{-1} de sulfato de alumínio. Já utilizando 1 mg L^{-1} de dosagem de ozônio, a remoção de algas chegou a 91%, e dosagens maiores de ozônio não apresentaram melhores resultados de remoção algal. Segundo Chandrakanth et al. (1996) os benefícios da ozonização na coagulação e floculação de algas são dependentes da natureza da matéria orgânica algal estudada.

3.2.3 Método de flotação por ar dissolvido

A flotação por ar dissolvido é um processo de separação sólido-líquido que tem ganhado maior aceitação do setor de potabilidade da água desde o início dos anos 1990 (HAARHOFF, EDZWALD, 2012), embora este processo esteja sendo usado para tratar águas de abastecimento há mais de 50 anos. A FAD começou a ser utilizada na Escandinávia e na

África do Sul, e tem sido melhorada e muito aplicada ao redor do mundo desde então. Corresponde a um processo de clarificação melhor que a sedimentação para o tratamento de reservatórios para abastecimento de água potável e para águas contendo cor aparente, sendo também mais eficiente que a decantação para remover partículas de baixa densidade (EDZWALD, 2007; REALI; PATRIZZI, 2016).

A flotação pode ser definida como sendo um processo de separação de partículas sólidas ou líquidas de uma fase líquida através da utilização de bolhas de gás, normalmente o ar. Estas bolhas, aderindo à superfície das partículas, aumentam seu empuxo, provocando assim a ascensão das mesmas em direção à superfície da fase líquida, onde são devidamente coletadas após atingirem a concentração adequada (REALI, 1991).

O sistema de tratamento que utiliza flotação por ar dissolvido é composto pelas etapas de mistura rápida (coagulação química), mistura lenta (unidade de floculação), a unidade de flotação e a unidade de geração de microbolhas de ar. Nesse sistema o ar é previamente dissolvido na água (REALI; CAMPOS, 2002).

Segundo Zabel (1982), para a remoção de flocos frágeis, por exemplo, como os produzidos em sistemas de tratamento de água potável, o sistema de flotação com recirculação de água pressurizada é o mais recomendado. Nesse sistema, parte da água clarificada que sai do tanque de floculação é recirculada, pressurizada e saturada com ar. Posteriormente a água saturada com ar é submetida à pressão atmosférica, e o rebaixamento da pressão provoca a liberação dos gases dissolvidos na forma de microbolhas, que são úteis para a flotação (diâmetro das bolhas entre 20 e 100 μm).

As taxas de aplicação superficial adotadas para a FAD atualmente são maiores que as taxas previstas pelos modelos hidrodinâmicos disponíveis, e por isso a modelagem da FAD tem sido estudada com o objetivo de fornecer modelos mais seguros para a otimização operacional do processo (LAKGHOMI et al., 2014)

No item 1.4.4 deste trabalho será feita uma análise de velocidades ascensionais de flotação. As velocidades de flotação são de extrema importância, uma vez que estão relacionadas à taxa de aplicação superficial admitida em um flotador, de forma que maiores velocidades de flotação permitem maiores taxas de aplicação superficial no sistema de tratamento. Entretanto, segundo Reali (1991) a previsão de eficiência de flotação por ar dissolvido por velocidades ascensionais de flotação é menos segura do que a previsão de eficiência em sedimentadores através de ensaios feitos em jarteste. Apesar disso, o autor cita que a interpretação adequada das velocidades de flotação fornece informações valiosas para avaliar as melhores condições de tratamento de água.

3.2.4 Remoção de algas por flotação por ar dissolvido

A FAD é um processo eficiente para remover material carbonáceo e também é uma boa alternativa para remover algas, especialmente em locais nos quais ocorrerem florações tóxicas, e que a potabilização da água é buscada (HAARHOFF; EDZWALD, 2012). A flotação por ar dissolvido é eficiente para a remoção de microalgas porque se beneficia da baixa densidade e tendência a flotar destas (PHOOCHINDA; WHITE, 2003). De acordo com Beneman e Oswald (1996), a troca de floclulantes inorgânicos (como sulfato de alumínio e cloreto de ferro) por polieletrólitos catiônicos, bem como a inserção de processos de flotação, possibilitaram o aumento da eficiência e da economia de sistemas para separação de microalgas do meio líquido.

Santos e Reali (1999) utilizaram uma unidade de flotação de alta taxa para remover microalgas de águas de abastecimento. A microalga utilizada foi *Chlorella homosphaera* e sua densidade no meio líquido era de 60000 células mL⁻¹. O flotador de alta taxa foi concebido com placas planas em seu interior, de forma que o escoamento mantivesse baixos números de Reynolds. Os autores fixaram a dosagem de cloreto férrico em 15 mg L⁻¹, pH entre 6,3 e 6,4 ajustado com barrilha, gradiente de mistura lenta de 64 s⁻¹ e a pressão de saturação foi mantida em 400 kPa. Foram testados três valores de taxa aparente de aplicação superficial: 219, 365 e 1095 m³ m⁻² d⁻¹. Foi observado que os melhores índices de remoção foram encontrados utilizando a taxa aparente de aplicação superficial de 219 m³ m⁻² d⁻¹ e fornecimento de ar de 4,6 g m³, houve remoção de 98% de clorofila a, 86% de sólidos suspensos totais, e 93 % de turbidez. Entretanto, a utilização de taxa de aplicação superficial muito elevada como 1095 m³ m⁻² d⁻¹ possibilitou taxas de remoção de variáveis muito boas, removendo 96,1% de clorofila a, 90,5% de turbidez e 90,7% de sólidos suspensos totais.

Henderson et al. (2010) estudaram o impacto de diferentes espécies de algas e da matéria orgânica algal na coagulação e floclulação usando sulfato de alumínio e com separação sólido-líquido por flotação por ar dissolvido. No estudo citado, padronizou-se o tempo de floclulação de 15 minutos, sob mistura lenta (30 rpm), com pressão de saturação de 450 kPa e taxa de recirculação de 12%. Em pH igual a 5, houve uma remoção de 95% das células de *Chlorella vulgaris* quando aplicada uma dosagem de alumínio por área superficial celular igual a 0,078 g m⁻². A dose de coagulante para a máxima remoção de matéria orgânica algal foi de 0,8 mg Al mg⁻¹ COD.

Centurione Filho (2002) realizou ensaios em escala de bancada de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas de abastecimento contendo algas. O autor utilizou água contendo densidade algal de 10^8 células por litro cultivadas em laboratório, e água proveniente de curso de água eutrofizado. Como coagulante foi utilizado sulfato de alumínio. O autor destacou a importância da construção de diagramas de coagulação para o sucesso do tratamento, tais diagramas fornecem o par de valores “dosagem de coagulante x pH de coagulação” que indicam as melhores remoções de algas e podem contribuir significativamente para o tratamento. A turbidez inicial esteve compreendida entre 40 e 58 uT e cor aparente entre 510 e 885 uC para água com algas cultivadas em laboratório sendo predominante o gênero *Chlorella*. Para dosagens de sulfato de alumínio entre 45 e 65 mg L⁻¹ e pH entre 6,5 e 7,2, obteve-se valores remanescentes de turbidez inferiores a 1,5 uT e cor aparente inferior a 20 uC.

Novos métodos de utilização da FAD têm sido estudados, como a alteração da carga elétrica das microbolhas. YAP et al. (2014) estudaram a aplicação da flotação por ar dissolvido na remoção de *Microcystis aeruginosa* utilizando polímeros sintetizados e polímeros comerciais como brometo de cetiltrimetilamônio, policloreto de dialildimetilamônio como auxiliares na eficiência da FAD. O objetivo foi alterar a carga elétrica das microbolhas, que é naturalmente negativa, o que pode aumentar a hidrofobicidade do agregado bolha-floco, e aumentar as taxas de remoção das cianobactérias. A coagulação e floculação das cianobactérias foram feitas com sulfato de alumínio para comparar eficiências de remoção. A densidade de cianobactérias foi de $7,5 \cdot 10^5$ células por mL, o pH de coagulação foi mantido em 7, a taxa de recirculação foi de 10 %, a pressão na câmara de saturação foi de 450 kPa. Os polímeros foram adicionados à câmara de saturação e submetidos à pressão de saturação, e a taxa de recirculação foi de 20% e a coagulação e floculação com sulfato de alumínio não foi utilizada. Para remover 95% das células de *Microcystis aeruginosa* por FAD foi necessária uma dosagem de sulfato de alumínio de 11,1 mg L⁻¹, em sistema convencional de FAD, sem alteração na carga das microbolhas. Com os experimentos de alteração da carga elétrica das microbolhas com polímeros catiônicos o potencial zeta das microbolhas chegou a + 63,8 mV. Os resultados indicaram que com uma dosagem de 0,3 mg L⁻¹ de policloreto de dialildimetilamônio, foi obtida taxa de remoção de 99% das células.

3.2.5 Associação entre os processos de ozonização e flotação

O ozônio tem sido testado com sucesso como pré-oxidante que melhora os processos de coagulação e filtração no tratamento de água, removendo cor, sabor e atuando como primeira barreira à microorganismos (GLAZE et al., 1987). A pré-ozonização pode melhorar a atividade biológica em filtros de nitrificação, aumentar a posterior biodegradação de substâncias orgânicas, aumentar o oxigênio dissolvido e provocar a oxidação de metais (SAUNIER et al, 1983).

Os estudos geralmente conjugam ozonização com flotação por ar disperso ou flotação por ar dissolvido. Segundo Marchioreto e Reali (2001), a utilização da pré-ozonização pode auxiliar significativamente a flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de reatores anaeróbios que tratam esgotos domésticos. Foi utilizada pré-ozonização e flotação por ar dissolvido, e cloreto férrico em dosagem fixa de 65 mg L^{-1} . Foi utilizado gradiente de mistura rápida de 550 s^{-1} e tempo de mistura rápida de 1 minuto, o gradiente de mistura lenta foi 60 s^{-1} e tempo de mistura lenta de 20 minutos, a pressão de saturação foi de 450 kPa e recirculação em volume de 18%. Os autores observaram que os melhores resultados de pré-ozonização ocorreram em pH ácido (5,5). Além disso, foi observado que o aumento da dosagem de ozônio de 3 a 9 mg L^{-1} resultou em melhores eficiências de remoção em velocidades maiores de flotação (25 cm min^{-1}), potencialmente possibilitando maiores taxas de aplicação superficial em escala piloto de flotação. A aplicação de 6 mg L^{-1} de ozônio possibilitou o aumento em relação à utilização de FAD sem pré-ozonização da remoção em 6,9% de DQO, 9,8 % de cor aparente e 7,1% de turbidez.

Yan et al. (2007) utilizaram a pré-ozonização em uma estação em escala piloto na China para tratar águas do rio Amarelo. O sistema piloto foi composto das etapas de pré-ozonização, coagulação/floculação, flotação por ar dissolvido, filtração, ozonização, filtração em carvão ativado granular e desinfecção. A pré-ozonização foi feita em contadores em contracorrente com tempo de contato de 5 minutos. O coagulante utilizado foi o cloreto férrico e um auxiliar de floculação composto por Al_2O_3 . A dosagem de pré-ozonização de 2 mg L^{-1} proporcionou turbidez residual de 0,93 uT contra 1,12 uT para o caso em que a pré-ozonização não foi utilizada.

Montiel e Welté (1998) realizaram um estudo utilizando pré-ozonização para avaliar a remoção de algas de corpo de água utilizado como manancial de abastecimento. As florações algais ocorriam até mesmo em temperaturas muito baixas e chegavam a 70000 indivíduos por mililitro, sendo compostas majoritariamente por diatomáceas e algas verdes. Quando a pré-

ozonização foi utilizada, a dosagem foi fixada em $1 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$, a dosagem específica foi de 0.25 mg de ozônio por mg de carbono orgânico total. Posteriormente a coagulação foi feita com cloreto férrico (10 mg L^{-1}), acompanhado de um polímero auxiliar na entrada do sistema de floculação na dosagem de até $0,8 \text{ mg L}^{-1}$. A etapa de separação foi realizada por meio da flotação por dissolvido, com pressão de saturação de $5,5 \text{ bar}$ e velocidade de flotação de $8,5 \text{ m h}^{-1}$. Posteriormente, a água era filtrada em biólita e areia. A remoção de algas chegou a 93% utilizando a pré-ozonização. Já quando esta não foi utilizada, a remoção de algas foi de 75% .

Garcia (2007) estudou a eficiência de um sistema para remoção de algas de um sistema lântico eutrofizado, a lagoa do Peri, em Florianópolis, Santa Catarina. O sistema foi composto de FAD e injeção de ozônio diretamente na câmara de contato do flotador. Na ozoflotação, a água bruta foi coagulada com uma dosagem de 25 mg L^{-1} de sulfato de alumínio e o ozônio ($3,7$ e $4,1 \text{ mg L}^{-1}$) foi adicionado na água floculada no flotador, resultando em um residual menor que $0,01 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$ no seu efluente. Posteriormente, o efluente desse sistema de tratamento foi submetido à filtração descendente. Segundo o autor a unidade de ozoflotação seguida de filtração foi efetiva na remoção das algas. Ao final do processo, houve 95% de remoção geral do fitoplâncton entre a água bruta e o efluente do filtro, demonstrando que o ozônio auxiliou na remoção dos filamentos de cianobactérias. A remoção média de cor aparente esteve na faixa de $94,0$ a $95,0\%$, enquanto a turbidez apresentou uma remoção média na faixa $84,4$ a $87,1\%$.

Cheng et al. (2010) realizou a flotação por ozônio disperso para a separação sólido-líquido de *Chlorella vulgaris* cultivada em meio padrão em fotobiorreator semelhante aos tubulares, utilizando iluminação artificial, aeração enriquecida com dióxido de carbono e temperatura de $28 \text{ }^\circ\text{C}$. O sistema de ozoflotação foi composto de uma coluna de flotação de 5 cm de diâmetro e 47 cm de altura. O gás ozônio foi produzido por um gerador e inserido na coluna de flotação através de um difusor de $60 \text{ }\mu\text{m}$ de tamanho médio de poro. A dosagem de $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ foi a dosagem que iniciou a remoção de turbidez, com a dosagem de $0,024 \text{ O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ a remoção de turbidez chegou a 98% . Como notado pela revisão dos estudos citados, a pré-ozonização seguida de flotação por ar dissolvido tem sido uma solução de engenharia que já foi utilizada com sucesso para tratar águas eutrofizadas. A presente pesquisa procura obter avaliações desse sistema de tratamento para a separação sólido-líquido de microalgas cultivadas em fotobiorreator utilizando polímero catiônico.

4 MATERIAL E MÉTODOS

O estudo sobre a influência da pré-ozonização seguida de flotação por ar dissolvido na remoção de algas provenientes de efluente de fotobiorreator foi desenvolvido nas dependências do Departamento de Hidráulica e Saneamento da Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo (EESC–USP), mais especificamente no Laboratório de Tratamento Avançado e Reuso de Águas (LATAR).

O trabalho experimental foi dividido em duas etapas principais: A) estudo do crescimento de *Chlorella sorokiniana* em fotobiorreator *flat panel*, bem como calibração do aparelho ozonizador e B) otimização da flotação por ar dissolvido e estudo da separação sólido-líquido de biomassa algal através da pré-ozonização seguida por flotação por ar dissolvido.

4.1 ETAPA A: CULTIVO DE *Chlorella sorokiniana* EM FOTOBIORREATOR TIPO FLAT PANEL E CALIBRAÇÃO DO APARELHO OZONIZADOR

Foram determinados (1) as variáveis de crescimento da microalga *Chlorella sorokiniana* em meio de cultura sob condições controladas de nutriente, luz, temperatura (ambiente) e aeração; (2) a calibração do aparelho ozonizador, obtendo curvas de produção de ozônio de acordo com variações de vazão de ar e de tensão elétrica no aparelho;

4.1.1 Cultivo e manutenção de *Chlorella sorokiniana*

Chlorella sorokiniana 211/8K foi adquirida na *Culture Collection of Algae and Protozoa* – CCAP (Oban, Escócia). A cepa foi fornecida em meio sólido 3N-BBM+V (CCAP, http://www.ccap.ac.uk/media/documents/3N_BBM_V.pdf).

Em laboratório, uma alçada da cepa foi diluída em meio líquido M8a (MANDALAM; PALSSON, 1998; CUARESMA et al., 2009) e, após essa primeira inoculação, a cultura foi repicada semanalmente em proporção 1:10 (volume de cultura: volume de meio M8a recém-preparado) com o intuito de aumentar a cultura da microalga. O pH inicial do meio de cultivo foi ajustado para 6,7. Os frascos de cultivo foram mantidos a 20 ± 1 °C, em fotoperíodo de 12 horas, intensidade luminosa de $60 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (4445 Lux), fornecida por lâmpadas

fluorescentes de 40 W de potência, e aeração constante de 0,3 vvm (0,3 L de ar comprimido por litro de meio líquido por minuto). A Tabela 2 indica a composição química do meio M8a:

Tabela 2 - Composição do meio M8a.

Massa (g) de reagente em 1000 mL de água destilada	
Ureia	1,80
Hepes	2,38
NaHCO ₃	0,84
KH ₂ PO ₄	74,00
Na ₂ HPO ₄ .2H ₂ O	26,00
MgSO ₄ . 7H ₂ O	40,00
CaCl ₂ . 2H ₂ O	1,30
EDTA férrico	11,60
Na ₂ EDTA .2H ₂ O	3,72
H ₃ BO ₃	0,0062
MnCl ₂ . 4H ₂ O	1,2980
ZnSO ₄ . 7H ₂ O	0,3200
CuSO ₄ . 5H ₂ O	0,1830

Técnicas de assepsia foram utilizadas durante o preparo dos meios e a inoculação dos cultivos. Somado a isso, testes de contaminação bacteriana foram realizados periodicamente através da técnica de contagem padrão em placa (APHA, 2012), utilizando o meio PCA (*Plate countagar*, Oxoid[®]). Análises microscópicas também foram realizadas com o propósito de aferir a pureza das culturas. As Figuras 3 e 4 demonstram o cultivo de microalgas e o esquema geral utilizado para a produção dos inóculos de *Chlorella sorokiniana*.

Figura 3 - Frascos utilizados para a manutenção e ampliação do cultivo de *Chlorella sorokiniana*. Fonte: O Autor (2016)

Figura 4 - Sistema de cultivo de microalgas para inoculação no LATAR. Adaptado de Lóio (2013)

4.1.2 Inoculação de cultura de *Chlorella sorokiniana* em fotobiorreator *flat panel*

Após obter-se volume suficiente da microalga por meio dos procedimentos descritos no item 4.1.1, uma parte da cultura foi transferida para um fotobiorreator do tipo *flat panel*. Essa inoculação também foi realizada na proporção de 1:10 (v/v), em meio padrão M8a, com pH inicial ajustado para 6,7 (MANDALAM; PALSSON, 1998 – Tabela 2).

O fotobiorreator *flat panel* (Figura 5 demonstra o cultivo das microalgas e Figura 6 o esquema do fotobiorreator) foi utilizado no estudo de Sacchi (2015), que adotou a estrutura para o cultivo de *Chlorella vulgaris*. O projeto deste fotobiorreator foi proposto por Samson e Leduy (1985). O fotobiorreator *flat panel* foi construído em acrílico, com forma geométrica de paralelepípedo, com 120 cm de comprimento, 10 cm de largura e 60 cm de altura, com capacidade total para 64 litros. A iluminação do sistema foi fornecida por 16 lâmpadas fluorescentes, correspondendo a $196 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ (14520 Lux) de intensidade luminosa. A injeção contínua de ar comprimido, por meio de uma mangueira esponjosa colocada na parte inferior do reator, garantiu a aeração e agitação das culturas, a vazão de ar utilizada foi de 0,3 vvm (volume de ar por volume de líquido). A temperatura foi mantida em $27 \pm 1 \text{ }^{\circ}\text{C}$, em fotoperíodo de 12 horas.

Figura 5 - Fotobiorreator do tipo *flat panel* utilizado para os experimentos com a microalga *Chlorella sorokiniana*.
Fonte: O Autor (2016)

Figura 6 - Sistema de cultivo de microalgas em fotobiorreator flat panel. Adaptado de Samson e Leduy (1985)

O fotobiorreator *flat panel* foi operado com um volume de 50 L, em regime de batelada. Cada ciclo de cultivo compreendeu sete dias, englobando a inoculação no primeiro dia e o descarte do efluente gerado no sétimo dia. Uma parcela do próprio efluente (5 L) foi utilizada como inóculo para o início de um novo ciclo de cultivo. Os 45 L restantes foram utilizados para os experimentos.

O cultivo das microalgas foi feito em batelada, sem a suplementação de água e nutrientes após a inoculação. Por isso, observou-se uma taxa de evaporação de $1,8 \text{ L d}^{-1}$, que foi devida à inserção de ar no sistema, e também ao calor fornecido pelas lâmpadas fluorescentes. Além disso, 100 mL de amostra foram retirados para análises físico-químicas durante 15 dias. Assim, as análises que envolveram dados de concentração foram corrigidas de acordo com o volume de meio líquido disponível para cada dia de cultivo, indicando a concentração aproximada que ocorreria para 50 L de meio líquido.

4.1.3 Monitoramento dos parâmetros envolvidos no crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em *flat panel* e de tratamento com pré-ozonização e FAD

Anteriormente ao cultivo de *Chlorella sorokiniana* visando à produção de efluente destinado aos estudos de pré-ozonização e de flotação por ar dissolvido, foi necessária a caracterização da curva de crescimento dessa microalga. Para tanto, o fotobiorreator *flat panel* foi inoculado, como descrito no item 4.1.2, e análises diárias de vários parâmetros de crescimento foram realizadas por um período de 15 dias.

O monitoramento incluiu análises físico-químicas de pH (modelo PHB 500), turbidez (2100 P marca Hach), cor aparente (DR 2800 marca Hach), densidade óptica em 540, 682 e 750 nm (DR 5000 marca Hach), potencial zeta (Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments)) e alcalinidade (APHA, 2012). Além disso, procedimentos mais específicos para avaliar o crescimento algal, como peso seco e concentração de clorofila-a, também foram adotados. Todas as análises foram feitas em triplicata e com três repetições.

Para a determinação do peso seco foi utilizado o método de filtração em membrana de vidro com poro de 0,45 µm, de acordo com APHA (2012). Para tanto, as membranas foram previamente lavadas com 50 mL de água deionizada, secas em estufa a 65 °C por 24 horas, esfriadas em dessecador até a temperatura ambiente e, então, pesadas (P1). Após esse preparo das membranas, 10 mL da suspensão de algas foi filtrado. A membrana com a biomassa algal foi seca em estufa a 65 °C por 24 horas, esfriada em dessecador até a temperatura ambiente e pesada (P2). O peso seco (PS) corresponde à diferença entre P2 e P1, ou seja: $PS = P2 - P1$.

A concentração de clorofila-a foi realizada por método espectrofotométrico e todos os procedimentos foram realizados no escuro, para evitar a degradação do pigmento. O protocolo seguido foi o de Nush (1980) modificado por Nederlandse Norm Ne 6520 (1981). Um volume de 8 mL da suspensão algal foi filtrado em membrana de vidro com poro de 1,2 µm, previamente lavada com 20 mL de água deionizada. Para a extração do pigmento, a membrana enrolada foi colocada em um tubo de vidro com tampa de rosca contendo 10 mL de etanol 80%. Os tubos contendo as membranas foram submetidos ao banho-maria (75 °C, por 5 minutos). Transcorrido o tempo, realizou-se o choque térmico das amostras em banho de gelo por 5 minutos. Os extratos foram armazenados a 4°C, por 12 horas. Após esse período, quando os extratos atingiram a temperatura ambiente, a densidade óptica (665 e 750 nm) foi determinada, primeiramente de forma não-acidificada e, em seguida, de forma acidificada (HCl 0,1 M). A clorofila a pode ser sobrestimada devido à presença de feopigmentos que absorvem o mesmo comprimento de onda que a clorofila a. A adição de ácido à clorofila a resulta na perda de magnésio atômico, a convertendo em feofitina, assim, a subtração simples fornece o valor correto de clorofila a na amostra algal, sem os feopigmentos. O cálculo da concentração de clorofila é realizado com o uso da Equação (9):

$$C_{\text{clorofila a}} (\mu\text{g L}^{-1}) = 29,6[(DO_{n665} - DO_{n750}) - (DO_{a665} - DO_{a750})] \frac{V_{\text{etanol}}}{V_{\text{amostrafiltrada}}} \quad (9)$$

Sendo:

$C_{\text{clorofila-a}}$: Concentração de clorofila-a ($\mu\text{g L}^{-1}$);

DO_{n665} : Absorbância da amostra não acidificada, em comprimento de onda de 665 nm;

DO_{n750} : Absorbância da amostra não acidificada, em comprimento de onda de 750 nm;

DO_{a665} : Absorbância da amostra acidificada, em comprimento de onda de 665 nm;

DO_{a750} : Absorbância da amostra acidificada, em comprimento de onda de 750 nm;

V_{etanol} : Volume de etanol usado na extração (mL);

$V_{\text{amostra filtrada}}$: Volume de amostra filtrada (mL);

Absorbâncias, ou densidades ópticas, medidas em cubeta com trajeto óptico de 1,0 cm.

Foram realizadas determinações de demanda química de oxigênio (Método colorimétrico com refluxo fechado – APHA, 2012), nitrogênio total (Método de digestão com persulfato em meio alcalino com leitura colorimétrica utilizando sistema de injeção em fluxo – APHA, 2012) e fósforo total (Método de digestão com persulfato em meio ácido com leitura colorimétrica utilizando ácido ascórbico – APHA, 2012).

Os dados de peso seco em relação ao tempo de cultivo foram ajustados ao modelo de Gompertz para identificar o período da fase lag, que corresponde ao período de adaptação das microalgas ao meio de cultivo. Através do modelo também foi obtida a taxa de crescimento algal diária. Segundo Mohamed et al. (2014), o modelo de Gompertz com alteração que leva em conta a fase lag, e que por isso é chamado de modelo de Gompertz modificado, é dado por:

$$Y = A \cdot \exp \left\{ -\exp \left[\frac{\mu_{\max} \exp(1)}{A} (\lambda - T) + 1 \right] \right\} \quad (10)$$

Onde:

A: assíntota do maior valor dos dados no eixo y.

$\mu_{\max}$: taxa máxima de crescimento algal por hora.

T: Tempo de cultivo.

λ : termo relacionado à fase lag em horas.

Y: variável de crescimento algal. Neste caso será o peso seco (em gramas por litro).

4.2 OZONIZAÇÃO

Os ensaios envolvendo a oxidação das microalgas com ozônio foram realizados utilizando uma coluna de ozonização (Figura 7 a). A coluna de ozonização foi construída em

acrílico, possuindo 2 m de altura, 55 mm de diâmetro externo, 3 mm de espessura e 49 mm de diâmetro interno, resultando em uma capacidade total para 3,8 L.

O aparelho gerador de ozônio utilizado nos ensaios foi o modelo PXZ3507 da marca *Eaglesat* (Figura 7 b). O aparelho foi alimentado por oxigênio separado do ar atmosférico através de um gerador de oxigênio (Figura 7 e), que utiliza peneiras de adsorção para a separação dos gases. Para operação, o aparelho ozonizador é composto de válvulas de controle de pressão, tensão elétrica e de vazão de ozônio/oxigênio. A pressão foi mantida durante os experimentos em 0,5 bar. Após os cálculos demonstrados nos próximos itens, a dosagem de ozônio foi adicionada ao sistema regulando-se a vazão de ozônio (Figura 7 f) e tensão elétrica no aparelho. O aparelho ozonizador possui capacidade nominal de geração de ozônio de até $7,7 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, segundo informações do fabricante. A produção de ozônio pelo aparelho é obtida através do efeito corona. Entretanto, fatores ambientais como temperatura do gás de alimentação são intervenientes no processo. A vazão de ozônio/oxigênio foi regulada através de rotâmetro marca Dwyer modelo RMA (Figura 7 f).

O gás ozônio gerado no aparelho ozonizador foi transferido para a coluna por meio de uma mangueira cristal de 1/8 polegada de diâmetro. A coluna foi vedada nas extremidades superior e inferior com tampa acrílica, presa com parafusos e borboletas. Além disso, anéis do tipo *O-ring* foram colocados entre a coluna e a tampa. A alimentação da coluna foi feita manualmente, utilizando um funil dentro do registro esfera aberto (Figura 7 c). Ao chegar na coluna, o ozônio gasoso era difundido no meio líquido após passar por uma pedra porosa cilíndrica que ficava na parte inferior da coluna (Figura 7 d).

O ozônio que não reagiu na coluna passava pelo sistema coletor de espuma e finalmente era destruído nos frascos lavadores de gás (offgas) pela reação com solução de iodeto de potássio 2% (m v^{-1}). O frasco coletor de espuma consistia em um frasco de vidro de volume útil de 2 L, que era lavado antes de cada ensaio e recebia a espuma formada durante o tratamento. Ao final do tratamento, a espuma e o líquido que se encontravam nesse frasco eram inseridos à amostra coletada, propiciando maior homogeneidade dos resultados. A Figura 8 apresenta o sistema de ozonização utilizado.

Figura 7 - Tratamento por meio de ozonização: a) coluna de ozonização; b) gerador de ozônio (Marca *Eaglesat*, modelo PXZ3507); c) tampa superior da coluna de ozonização, com registro esfera e saída do *offgas*; d) tampa inferior da coluna de ozonização, mangueira de silicone utilizada para retirar amostras e mangueira cristal com válvula de retenção para entrada de ozônio na coluna; e) gerador de oxigênio; f) rotâmetro para regular vazão. Fonte: O Autor (2016)

Figura 8 - Sistema completo de ozonização utilizado durante os experimentos.
Fonte: O Autor (2016)

O sistema de destruição do ozônio consistia de dois frascos, um tinha capacidade de 2 L, e um segundo com capacidade de 500 mL, que era utilizado caso o iodeto de potássio do primeiro frasco fosse totalmente oxidado a iodo, permitindo saída de ozônio na forma gasosa para o ar atmosférico. Os frascos lavadores de gás eram de vidro e tinham uma tampa de plástico vazada e vedada por septo de silicone. No septo do frasco lavador foram feitos dois orifícios de $\frac{1}{2}$ polegada de diâmetro. Um dos orifícios era ligado ao frasco coletor de espuma por uma mangueira de silicone de $\frac{1}{4}$ de polegada, ao final desta ficava uma pedra porosa para difusão do gás em iodeto de potássio. O outro orifício era ligado ao frasco de 500 mL, também preenchido de solução de iodeto de potássio 2 % (m v^{-1}), e que também possuía dois orifícios, um que recebia o gás proveniente do frasco de 2 L e o outro era aberto para contato com ar atmosférico.

4.2.1 Calibração do gerador de ozônio

Neste item serão apresentados o método analítico e os procedimentos da calibração do gerador de ozônio utilizado nesta pesquisa. O método escolhido para obtenção da produção de ozônio foi o iodométrico, conforme descrito no *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Segundo RAKNESS et al. (1996), o método iodométrico se baseia no princípio de que o íon iodeto é oxidado pelo ozônio a iodo, quando o ozônio é inserido através de bolhas em solução de iodeto de potássio (KI). Após o fim do borbulhamento de ozônio, o pH da solução

de KI é imediatamente ajustado para 2,0 ou menos, para completar as reações de oxidação. O iodo precipita, e muda a coloração de incolor da solução original, para tons de amarelo e vermelho. O iodo então é titulado com o auxílio de amido, para chegar ao fim da reação, utilizando solução padronizada de tiossulfato de sódio. A massa de ozônio é determinada baseada em relação estequiométrica de ozônio por iodo de 1.0.

A relação estequiométrica de 1 para 1 ocorre como segue:

O iodo formado na reação acima é titulado diretamente com o íon tiosulfato:

As equações demonstram o princípio químico do processo de quantificação da produção de ozônio. Na Equação (11) o ozônio provoca a oxidação do ânion iodeto, o qual forma iodo molecular, formando coloração amarelada/vermelha devido à precipitação. A Equação (12) demonstra o processo de titulação da amostra ozonizada com tiosulfato de sódio, em que a formação de iodeto irá causar o clareamento da solução até esta passar de tons amarelados até se tornar incolor, o ponto final da reação é alcançado com a utilização de amido.

4.2.2 Descrição do ensaio

- Preparou-se solução de iodeto de potássio (KI) a 2%. Pesou-se 20 g de KI para cada 1 litro de água destilada. Conservar em locais escuros e refrigerados;
- Adicionou-se à coluna de ozonização um volume, a ser adotado durante todo o ensaio, de solução de KI a 2%;
- Adicionou-se ao frasco lavador de gás um volume, a ser adotado durante todo o ensaio, de solução de KI a 2%;
- Ajustou-se a vazão de ozônio e a tensão desejadas. Foi feita a ozonização durante o tempo de contato adotado;
- Após terminado o tempo de contato, coletou-se os volumes das amostras da coluna de ozonização e do frasco lavador de gás;
- As amostras foram fixadas com solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1N, utilizando 2 mL de ácido para cada 100 mL de amostra;

- Titulou-se as amostras com tiossulfato de sódio até que coloração amarelo-palha fosse obtida na amostra;
- Em seguida, acrescentou-se 1 mL de solução indicadora de amido para cada 100 mL de amostra. A amostra apresentou coloração azulada, conforme a metodologia indicava;
- Retornou-se a titulação com tiossulfato de sódio até a coloração azulada desaparecer;
- Anotou-se o volume de tiossulfato utilizado (V_{tio}) para obtenção das produções de ozônio;
- Repetiu-se o ensaio para demais vazões de ozônio e tensões.

4.2.3 Determinação da produção de ozônio

O volume de solução de tiossulfato de sódio necessário para titular a amostra de KI 2 % ozonizada foi usado para calcular a produção de ozônio no intervalo de tempo utilizado. As produções de ozônio na coluna de ozonização, no frasco lavador de gás e a total são determinadas segundo as Equações (13) e (14) apresentadas a seguir:

$$P = \frac{N_{tio} \times (V_{tio} - V_b) \times V_{ki} \times 1440}{V_{am} \times t} \quad (13)$$

$$P_{TOTAL} = P_{COLUNA} + P_{FLV} \quad (14)$$

Onde:

P: Produção de ozônio ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$);

N_{tio} : Normalidade do tiossulfato de sódio (neqg L^{-1});

V_{tio} : Volume consumido de tiossulfato de sódio na titulação da amostra (mL);

V_b : Volume consumido de tiossulfato de sódio na titulação do branco (mL);

V_{ki} : Volume da solução de iodeto de potássio a 2% acrescentado na coluna de ozonização ou frasco lavador de gás (mL);

V_{am} : Volume da amostra (mL);

t: Tempo de contato (min);

1440: Fator de conversão ($24 \text{ me L}^{-1} \times 60 \text{ min}$);

P_{TOTAL} : Produção total de ozônio ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$);

P_{COLUNA} : Produção de ozônio na coluna de ozonização ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$);

P_{FLV} : Produção de ozônio no frasco lavador de gás (gO_3/h).

A produção de ozônio calculada pode ser relacionada à dosagem de ozônio na coluna de ozonização. Esta dosagem de ozônio é um valor médio da concentração de ozônio durante o tempo de contato. Assim, pode-se verificar as relações entre as variáveis de acordo com a Equação (15) abaixo:

$$D = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60} \quad (15)$$

Onde:

D: Dosagem de ozônio ($mg\ L^{-1}$);

P: Produção de ozônio ($g\ O_3\ h^{-1}$);

t: Tempo de contato (min);

V: Volume ozonizado (L);

Com estes dados é possível obter as curvas de correlação entre a vazão de ozônio com a produção de ozônio. Os dados plotados foram ajustados ao modelo polinomial, que apresentou ajuste melhor que o modelo linear. As equações obtidas pelo modelo foram utilizadas para calcular dosagens de ozônio aplicadas às amostras na coluna de ozonização.

4.2.4 Valores utilizados para calibração do gerador de ozônio

Foram adotados valores os seguintes valores para calibração do gerador de ozônio:

- Tensão no aparelho ozonizador: 40%, 60%, 80% e 100%;
- Vazões de ozônio: 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 $L\ min^{-1}$;
- Tempo de contato do ozônio com solução de iodeto de potássio: 5 min;
- Volume de amostra retirada para titulação após ozonização: 100 mL;
- Normalidade do tiosulfato: 0,025 $n_{eqg}\ L^{-1}$;
- Volume de KI na coluna de ozonização: 3L;
- Volume de KI no frasco lavador de gás: 1 L;

4.3 EXPERIMENTOS DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

O equipamento utilizado para fazer a flotação por ar dissolvido em escala de laboratório foi o flotatestes, utilizando efluente de fotobiorreator *flat panel* sob condições controladas quanto a meio de cultivo, aeração e iluminação. A determinação da dosagem adequada de polímero necessária para o apropriado tratamento foi realizada em agitador mecânico (Figura

9) para realizar a mistura rápida, e mistura lenta foi realizada em agitador mecânico instalado dentro das colunas do flotateste, e após o tempo de mistura lenta, a separação de flocos foi feita por flotação por ar dissolvido em flotateste (Figura 10). A Figura 11 apresenta esquema com as principais partes constituintes do flotateste.

O equipamento flotateste é formado por quatro colunas cilíndricas, construídas em acrílico e que são independentes entre si, e uma câmara de saturação. Estas colunas desempenham funções como unidades de floculação e flotação. Cada coluna tem um agitador próprio que pode ser regulado com rotação específica, visando atender as necessidades da etapa de floculação. Para início da etapa de flotação, foi necessária a retirada dos agitadores. Com o propósito de obter diferentes velocidades de flotação, as colunas dispõem de diferentes pontos de coletas de efluentes em diferentes alturas.

A câmara de saturação pressurizada está interligada às quatro colunas do Flotateste. Esta câmara possui duas entradas: uma de água, proveniente da rede de abastecimento público, e outra de ar comprimido, proveniente do compressor de ar localizado nas instalações externas do LATAR. O ar foi injetado à elevada pressão (3,5 a 7,0 atm), até atingir o ponto de saturação para a pressão desejada. Foi adotado um tempo de 10 a 15 minutos, sem variações da pressão dentro da câmara de saturação, para garantir a saturação de ar na água. Nas Figuras 9 e 10 são apresentados o Flotateste e agitador mecânico (jarteste) utilizados durante os experimentos.

Figura 9 – Agitador mecânico utilizado nos experimentos para realizar coagulação (jarteste). Fonte: O Autor (2016)

Figura 10 – Flotatest utilizado nos ensaios de flotação. Fonte: O Autor (2016).
por ar dissolvido utilizando polímero catiônico. Fonte: O Autor (2016).

Figura 11 – Flotatest utilizado nos ensaios de flotação por ar dissolvido utilizando polímero catiônico. Fonte: O Autor (2016).

4.4 ETAPA B: ENSAIOS COM EFLUENTE DE FOTOBIORREATOR (FLAT PANEL) UTILIZADO PARA O CULTIVO DE MICROALGAS EM MEIO DE CULTURA

O efluente do fotobiorreator *flat panel* foi considerado adequado para tratamento para separação sólido/líquido via flotação por ar dissolvido após sete dias de cultivo, resultando aproximadamente em peso seco algal de $0,98 \text{ g L}^{-1}$. A escolha desse dia para realização dos ensaios deve-se ao fato que o crescimento algal atingiu aproximadamente $1,2 \text{ g L}^{-1}$ apenas no dia 14 de cultivo, ocorrendo pouco incremento na biomassa algal após o sétimo dia de cultivo. O efluente foi então submetido à testes de tratabilidade por flotação por ar dissolvido, em que buscou-se encontrar a dose e o pH ótimos para serem utilizados no ajuste de parâmetros da flotação por ar dissolvido. O pH e a dose de polímero ótimos foram definidos como aquele

par que alcançasse 90% de remoção de cor aparente e turbidez, que foram utilizados como parâmetros de controle. A densidade óptica foi utilizada como auxiliar na constatação de remoção das microalgas durante o processo. Os ensaios de otimização de pH em relação à dosagem e de otimização da mistura rápida, floculação e flotação por ar dissolvido foram realizados em duplicata. Ressalta-se que todos os resultados obtidos, como cor aparente, turbidez e densidade óptica tiveram seus valores corrigidos devido à adição de água da câmara de saturação que foi utilizada como água de recirculação, e que através do efeito da diluição provocou redução dos parâmetros citados. O valor da correção depende da porcentagem de recirculação, assim o valor final do parâmetro foi aumentado de acordo com a porcentagem da razão de recirculação utilizada.

4.5 OTIMIZAÇÃO DA DOSAGEM DE POLÍMERO DE CATIÔNICO E pH

O polímero catiônico utilizado neste trabalho foi o polímero BASF Zetag 8185, de alta massa molar e gravidade específica de 0,85. Para encontrar o melhor par de valores pH em relação à dosagem de polímero catiônico foram testadas as seguintes dosagens de polímero catiônico à base de poliacrilamida: 0; 3; 5; 7; 10 e 15 mg L⁻¹. Os valores de pH testados foram 7; 8; e 9; e estes foram ajustados através da adição de NaOH 0,1 N e H₂SO₄ 5 N. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, 25°C ± 1. A mistura rápida e mistura lenta foram realizadas em agitador mecânico. Para a realização desta etapa foram fixados parâmetros iniciais para a mistura rápida, floculação e flotação por ar dissolvido. Os parâmetros iniciais foram os seguintes:

- Gradiente da mistura rápida, $G_{mr} = 550 \text{ s}^{-1}$;
- Tempo de mistura rápida, $T_{mr} = 20 \text{ s}$;
- Gradiente da mistura lenta, $G_f = 80 \text{ s}^{-1}$;
- Tempo de mistura lenta, $T_f = 12 \text{ min}$;
- Pressão da câmara de saturação = 500 kPa;
- Razão de recirculação = 10%;
- Velocidade de flotação, $V_{flot} = 12 \text{ cm min}^{-1}$.

Os resultados para cor aparente, turbidez e densidade óptica obtidos foram plotados em gráficos de eficiência de remoção de cor aparente, turbidez e densidade óptica em relação à dosagem de polímero catiônico. Para o prosseguimento da otimização do tratamento com flotação por ar dissolvido foi escolhido o par de valores dosagem de polímero em relação à pH que forneceu remoção de turbidez, cor aparente e densidade óptica acima de 90%.

4.6 OTIMIZAÇÃO DA MISTURA RÁPIDA

Com a obtenção dos valores otimizados de dosagem de polímero e pH que promoveram 90% de remoção dos parâmetros estudados, foi possível estudar a influência do tempo de mistura rápida (T_{mr}) e gradiente de mistura rápida (G_{mr}) na eficiência de remoção de turbidez, cor aparente e densidade óptica. Os valores estudados para os parâmetros de mistura rápida foram:

- T_{mr} : 20,;30 e 40 s;
- G_{mr} : 250; 500 e 750 s^{-1} ;

Nesta etapa foram adotados parâmetros de mistura lenta e de flotação por ar dissolvido. A mistura rápida foi realizada em agitador mecânico. A mistura lenta foi realizada em agitador mecânico no aparelho flotatest, onde após o tempo de mistura lenta foi realizada a flotação por ar dissolvido. Os parâmetros de mistura lenta adotados nesta etapa foram:

- Tempo de mistura lenta, T_f : 12 min;
- Gradiente de mistura lenta, G_f : 80 s^{-1} ;

Os parâmetros de flotação por ar dissolvido foram:

- Pressão de saturação: 500 kPa;
- Tempo de saturação: 12 min;
- Razão de recirculação: 10%;
- Velocidades de flotação: 12,;18 e 24 $cm\ min^{-1}$;

Após os ensaios, os resultados foram analisados para indicar o valor de tempo de mistura rápida e gradiente de mistura rápida que forneceram melhores resultados de remoção das variáveis estudadas.

4.7 OTIMIZAÇÃO DA MISTURA LENTA

Os valores de mistura rápida otimizados no item anterior foram fixados, e foi estudada a influência do gradiente de mistura lenta (G_f) e do tempo de mistura lenta (T_f) na remoção de turbidez, cor aparente e densidade óptica. Os seguintes valores para cada parâmetro foram estudados:

- G_f : 60; 80 e 100 s^{-1} ;
- T_f : 5; 10 e 15 min;

Após a determinação do melhor gradiente e tempo de mistura lenta, foi testada a possibilidade de redução do tempo de mistura lenta, utilizando o gradiente de mistura lenta otimizado e variando o tempo de mistura lenta. Neste caso:

- G_f : Otimizado
- T_f : 0; 2 e 4 min;

Os parâmetros de flotação fixados foram os seguintes:

- Pressão de saturação: 500 kPa;
- Tempo de saturação: 12 min;
- Razão de recirculação: 10%;
- Velocidades de flotação: 12; 18 e 24 cm min^{-1} ;

Os resultados de turbidez e cor aparente remanescente, assim como dados de remoção foram avaliados para encontrar os parâmetros otimizados de mistura lenta.

4.8 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE AR REQUERIDO PARA A FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

Nesta etapa, tendo os valores otimizados de mistura rápida e de mistura lenta, foi verificada a influência da razão de recirculação na remoção de cor aparente e turbidez. Os valores de razão de recirculação usados foram:

- Razão de recirculação: 2; 4; 6; 8 e 10 %

Sendo os parâmetros de flotação fixados:

- Pressão de saturação: 500 kPa;
- Tempo de saturação: 12 min;
- Velocidades de flotação: 12, 18 e 24 cm min^{-1} ;

Os resultados de turbidez e cor aparente foram plotados em gráficos e analisados para se determinar qual o efeito da quantidade de ar adicionada ao sistema nas eficiências de remoção das variáveis de tratamento.

4.9 EXPERIMENTOS DE PRÉ-OZONIZAÇÃO SEGUIDA DE FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

4.9.1 Análise do efeito da pré-ozonização na remoção de cor aparente, turbidez e densidade óptica em diferentes velocidades de flotação

O efluente algal em condições de ser tratado, no sétimo dia de cultivo, será caracterizado quanto aos parâmetros: pH; Densidade Óptica em 540; 682 e 750nm; Cor aparente e Turbidez.

O efluente algal terá seu pH ajustado para 7, e será feita a pré-ozonização com posterior separação sólido-líquido por FAD. Serão adicionados 3 L de efluente em cada batelada de tratamento. As variáveis do tratamento com ozônio serão:

- Dosagem de O₃: 0; 0,005; 0,010 e 0,015 mg O₃ mg Biomassa⁻¹;
- Tempo de ozonização: 5 minutos;

Para ser aplicada a dosagem de ozônio em termos de mg O₃ mg Biomassa⁻¹ foi utilizado o valor da densidade óptica em 682 nm, o qual será comparado com a curva de calibração peso seco em relação a densidade óptica, mencionada anteriormente, e que se encontra no item 5.2 em Resultados e Discussões. Tendo a concentração de biomassa algal, e sabendo-se qual a dosagem que se deseja usar (0, 0,005, 0,010 ou 0,015 mg O₃ mg Biomassa⁻¹), encontra-se qual a massa de ozônio que deverá ser adicionada ao sistema durante o tempo de 5 minutos (tempo fixado para pré-ozonização) e para o volume de efluente que será ozonizado (3L). A partir deste dado se utiliza a curva de calibração de ozonização, que relaciona a produção de ozônio com a vazão de ozônio no aparelho ozonizador. Esta curva se encontra no item 5.1 em Materiais e Métodos. Assim, através do controle da vazão de ozônio e da estimativa de biomassa algal se consegue aplicar a dosagem adequada no sistema.

A utilização de tempo de ozonização de 5 minutos se deve às referências na literatura de que este tempo pode causar impacto significativo em culturas algais. Segundo Nguyen et al., (2013), em trabalho citado na seção 1, que utilizaram ozônio para auxiliar a remoção de microalgas do gênero *Chlorella* em flotador por ar disperso, a remoção de turbidez foi superior a 80 % com apenas 5 minutos de ozonização e utilização de 40 mg L⁻¹ de cetiltrimetilamônio como coagulante, sendo este um dado que influenciou a escolha de pré-ozonização com tempo de 5 minutos para a realização do presente trabalho.

Após a ozonização o efluente algal foi submetido ao tratamento com coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido, e as variáveis avaliados nessa etapa serão: Densidade

óptica; cor aparente e turbidez. Foram utilizados nesta etapa os parâmetros de tratamento otimizados nos itens anteriores. Os resultados foram plotados em gráficos, com o objetivo de acompanhar os efeitos da pré-ozonização nas velocidades de flotação e as eficiências de remoção de cor aparente, turbidez e densidade óptica.

Nesta etapa as variáveis e parâmetros de tratamento foram:

- Dosagem de polímero catiônico: 0; 5 e 7 mg L⁻¹.
- pH: 7;
- T_{mr}: 30 s;
- G_{mr}: 500 s⁻¹;
- G_f: 0 s⁻¹;
- T_f: 0 min;

Os parâmetros de flotação por ar dissolvido foram:

- pressão de saturação: 500 kPa;
- tempo de saturação: 12 min;
- razão de recirculação: 10%;
- velocidades de flotação: 12, 18, 24 e 36 cm min⁻¹;

A Figura 12 apresenta diagrama de blocos demonstrando as etapas de tratamento com pré-ozonização e flotação por ar dissolvido de efluente de fotobiorreator.

Figura 12 – Diagrama de blocos demonstrando etapas de tratamento com pré-ozonização e FAD

4.9.2 Análise do efeito da pré-ozonização e flotação por ar dissolvido na remoção de microalgas

Nesta etapa o efluente algal em condições de ser tratado, no sétimo dia de cultivo, foi caracterizado quanto aos parâmetros: Demanda química de oxigênio (DQO); Demanda química de oxigênio filtrada em membrana de poro 0,45 μm (DQO filtrada); pH; Clorofila a; Densidade Óptica em 540, 682 e 750nm; Cor aparente; Turbidez; Potencial Zeta; Contagem (via correlação com curva de crescimento), $UV_{254\text{ nm}}$, fósforo total e nitrogênio total.

O efluente algal teve seu pH ajustado para 7, e foi feita a ozonização e posterior tratamento via flotação por ar dissolvido. Foram adicionados 3 L de efluente em cada batelada de tratamento. Os parâmetros do tratamento com ozônio foram:

- Dosagem de O_3 : 0; 0,005; 0,010 e 0,015 $\text{mg } O_3 \text{ mg Biomassa}^{-1}$
- Tempo de contato: 5 minutos;

Após a ozonização o efluente algal foi submetido ao tratamento com coagulação, floculação e flotação por ar dissolvido, e os parâmetros avaliados nessa fase foram: Demanda química de Oxigênio (DQO); Demanda química de oxigênio de amostra filtrada em membrana de fibra de vidro de poro 0,45 μm (DQO filtrada); $UV_{254\text{ nm}}$ de amostra filtrada em membrana de fibra de vidro de poro 0,45 μm e Contagem; Densidade Óptica ; Cor aparente; Turbidez; Potencial zeta (imediatamente após mistura rápida); clorofila a. Foram utilizados nesta etapa os parâmetros de tratamento otimizados nos itens anteriores. Todos os ensaios desta etapa foram feitos em triplicata.

A análise estatística foi feita no programa Statistica 12.0. Para verificar o efeito das dosagens de ozônio e de polímero catiônico no tratamento foi utilizado o planejamento fatorial 3^k . Segundo Calado e Montgomery (2003) neste tipo de planejamento tem-se k fatores avaliados em 3 níveis denotados por *baixo* (-1), *médio* (0) e *alto* (+1). Este planejamento é usado para detectar curvatura na função de resposta, uma vez que o modelo de regressão é dado por:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (16)$$

Onde:

x_1 e x_2 são as variáveis codificadas do planejamento fatorial de cada fator (Tabela 3). E suas combinações representam os efeitos de uma variável de um fator em outra do segundo fator. Os termos β_i representam parâmetros do modelo de regressão, calculados pelo método dos

mínimos quadrados, e ε representa o erro. Neste trabalho foi feito planejamento fatorial completo, este tipo de planejamento pode não só testar as diferenças entre os vários níveis de cada fator, mas também pode testar a interação entre os fatores (YI et al., 2011).

A análise de variância (Anova) de dois fatores foi utilizada para determinar se a pré-ozonização causou efeito significativo nos resultados das variáveis estudadas.

A quantificação dos efeitos foi feita através da estrutura do planejamento fatorial 3^2 , ou seja, 2 fatores com 3 níveis. Assim, foram estudados as dosagens de ozônio e polímero como fatores, e 3 dosagens de cada um foram estudadas. Foi realizado planejamento fatorial completo, com um bloco e feito em triplicata. As variáveis-resposta utilizadas foram a turbidez e a demanda química de oxigênio.

Tabela 3 – Níveis codificados dos fatores dosagem de polímero (POL) e dosagem de ozônio (O_3)

Replicatas	O_3	Pol
1	1	0
2	-1	-1
1	0	-1
2	1	1
1	0	1
1	1	-1
3	1	1
1	1	1
1	-1	-1
3	0	0
1	-1	1
2	1	0
3	-1	-1
3	1	0
2	1	-1
3	-1	1
2	0	0
3	0	-1
2	-1	1
2	0	-1
1	-1	0
1	0	0
2	-1	0
3	-1	0
3	0	1
2	0	1

3	1	-1
---	---	----

A Tabela 4 demonstra os níveis das variáveis que foram utilizadas para análise estatística utilizando planejamento fatorial 3^2 utilizando turbidez e DQO como variáveis-resposta.

Tabela 4 – Níveis de variáveis utilizadas no planejamento fatorial

Variáveis	Níveis e valores utilizados		
	-1	0	1
X ₁ , Dosagem de O ₃ ($\times 10^{-3}$ mg O ₃ mg Biomassa ⁻¹)	0	5	10
X ₂ , Dosagem de polímero catiônico (mg L ⁻¹)	0	5	7

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados dos experimentos detalhados no capítulo anterior. As etapas da pesquisa, denominadas Etapa A e Etapa B serão discutidas separadamente.

Etapa A

5.1 RESULTADOS DA CALIBRAÇÃO DO APARELHO OZONIZADOR

Os resultados da produção de ozônio ($\text{g O}_3 \text{ h}^{-1}$) são apresentados na Tabela 5:

Tabela 5 - Produção de ozônio obtida através da calibração do aparelho ozonizador

Tensão	Vazão (L min^{-1})	Produção de Ozônio ($\text{gO}_3 \text{ h}^{-1}$)
40%	0,5	0,03
	1,0	0,08
	1,5	0,51
	2,0	0,72
60%	0,5	0,09
	1,0	0,63
	1,5	1,15
	2,0	1,09
80%	0,5	0,30
	1,0	1,10
	1,5	2,52
	2,0	2,53
100%	0,5	0,78
	1,0	2,26
	1,5	3,33
	2,0	4,91

Onde: Tensão refere-se à tensão regulada no aparelho ozonizador, Vazão é a vazão de ozônio regulada através de rotâmetro em litros por minuto, e produção de ozônio é dada em gramas de ozônio por hora.

A máxima produção de ozônio obtida foi de $4,91 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, este valor representa 70,14 % da produção que o aparelho pode fornecer, que é de $7 \text{ g O}_3 \text{ h}^{-1}$, segundo o fabricante.

Através das curvas de produção (Figura 13) o modelo exponencial foi ajustado à cada curva, e foram obtidas equações que relacionam a vazão de ozônio com a produção do mesmo, para cada tensão adotada. Nos cálculos de produção de ozonização não foi constatada por titulação volumétrica a produção de ozônio no *off gas*, pois todo o ozônio foi consumido na coluna de ozonização, pelo iodeto de potássio 2% m/v.

Para a curva de 100%: $P_{100\%} = 2,0352Q^{1,3068}$, $R^2 = 0,9916$

Para a curva de 80%: $P_{80\%} = 1,0278Q^{1,6262}$, $R^2 = 0,9595$

Para a curva de 60%: $P_{60\%} = 0,4275Q^{1,8924}$, $R^2 = 0,9062$

Para a curva de 40%: $P_{40\%} = 0,1388Q^{2,4223}$, $R^2 = 0,9461$

Figura 13 - Produção de ozônio (gO₃/h) obtida através da regulação da vazão de ozônio (L/min).

5.2 RESULTADOS DO CRESCIMENTO DA *Chlorella sorokiniana* EM FOTOBIOREATOR *FLAT PANEL*

O objetivo desta etapa foi averiguar o processo de cultivo de *Chlorella sorokiniana* em fotobiorreator (FBR) *flat panel*, buscando averiguar se a produção de microalgas será constante e com bons indicadores operacionais de forma que o cultivo durante o período proposto seja bem caracterizado. As microalgas foram cultivadas fotoautotróficamente, ou

seja, sem a adição de carbono orgânico (polissacarídeos), sendo a energia do sistema adquirida através da fotossíntese.

Para todas as variáveis discutidas nesse item, o tempo 0 (zero) equivale ao momento logo após a inoculação dos reatores. As demais coletas de amostras e análises foram feitas em intervalo de um dia entre elas, sempre no mesmo horário da inoculação. A caracterização do inóculo (suspensão algal em fase exponencial de crescimento) está representada na Tabela 6. As Figuras 14 e 15 mostram as algas cultivadas em diferentes dias. A Figura 16 mostra imagem das microalgas em microscópio.

Figura 14 - Cultivo da microalga *Chlorella sorokiniana* no tempo 0 dias (início).

Figura 15 - Cultivo da microalga *Chlorella sorokiniana* 6 dias após o início do cultivo.

Figura 16 - a) imagem de cultura de *Chlorella sorokiniana* aumentada em quarenta vezes (40x)
b) imagem de cultura de *Chlorella sorokiniana* aumentada em oitenta vezes (80x).
Imagem feita no sétimo dia de cultivo.

Nas Figuras 17 e 18 estão representados os comportamentos do pH e da alcalinidade, respectivamente, ao longo dos 15 dias de monitoramento. De acordo com os dados da Figura 17, entre os tempos 0 e 1 foi observado um aumento acentuado no pH, depois do qual os valores mantiveram-se entre 9,0 e 9,5. Embora *Chlorella sorokiniana* tenha preferência por meios com pH entre 6,0 e 7,0, Morita et al. (2000) relataram que pH superior a 7 não causa efeito negativo sobre o crescimento da espécie. Entretanto, meios ácidos são altamente inibitórios, causando branqueamento e morte das culturas. A alcalinidade (Figura 18) apresentou tendência de aumento ao longo do período monitorado, variando de 408 mg CaCO₃ L⁻¹ no tempo 0 a 506 mg CaCO₃ L⁻¹ no tempo de 14 dias. Assim como o pH, alcalinidade não inibe o crescimento da espécie da alga estudada (MORITA et al., 2000).

Segundo Cavalcante e Sá (2010), entre as variáveis de importância para vida aquática, destaca-se o equilíbrio ácido-base da água, que está diretamente relacionado com o pH e a alcalinidade. Essas duas variáveis, por sua vez, são influenciadas pelo processo de fotossíntese realizado pelas algas. Flutuações diárias nos valores de pH da água resultam do sequestro do dióxido de carbono na fotossíntese durante a fase iluminada (aumento do pH), e da sua posterior liberação na água durante a fase sem iluminação (diminuição do pH), como decorrência da respiração. A alcalinidade atua como agente tamponante, fazendo com que essas oscilações não sejam tão bruscas. Segundo Lizzul et al. (2013) o padrão geral de culturas que não são aeradas com enriquecimento de dióxido de carbono com altos níveis de pH, deve-se ao fato de no meio líquido haver menos CO₂ dissolvido e menos cátions [H⁺] dissociados.

Tabela 6 - Caracterização da suspensão algal em fase exponencial de crescimento utilizada como inóculo nos fotobiorreatores *flat panel*.

Variável	Média	Desvio-padrão	Coefficiente de Variação CV(%)
Número de algas	5,18 x 10 ⁷	0,6	~ 0
pH	8,9	0,5	5,6
Turbidez (uT)	588	141	24
Alcalinidade (mg CaCO ₃ L ⁻¹)	444	5	3,6
Cor aparente (uC)	15173	633	1,1
Densidade óptica em 540 nm	1,647	0,1	6,1
Densidade óptica em 682 nm	2,685	0,2	7,4
Densidade óptica em 750 nm	1,388	0,1	7,2
Potencial zeta (mV)	-22,9	0,9	3,9
Peso seco (g L ⁻¹)	0,94	0,04	4,2

Figura 17 - Monitoramento do pH durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em flat panel.

Figura 18 - Monitoramento da alcalinidade durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em flat panel.

Como observado nas Figuras 19-23 a turbidez, cor aparente, densidade óptica e peso seco, respectivamente, apresentaram comportamento semelhante ao longo dos 15 dias de monitoramento, sugerindo o aumento do número de células algais nos fotobiorreatores. Turbidez e cor aparente são variáveis de interesse na área de tratamento de água, e são utilizadas como medida da eficiência do tratamento, por isso foram analisadas no decorrer do cultivo da cultura da *Chlorella sorokiniana*. A turbidez máxima observada durante o cultivo ocorreu no dia 12, com um valor de 1147 uT, diminuindo levemente até o dia 14, em que a turbidez foi de 1126 uT. A cor aparente máxima observada foi de 20354 uC, no dia 14. Os valores de potencial zeta estão representados na Figura 22. Apesar de não ser um indicador do crescimento algal, essa variável foi monitorada por interferir no processo de floculação,

explicado com detalhes no item 5.5.6. O monitoramento do potencial zeta poderia indicar uma tendência de autofloculação durante o período de estudo. Entretanto, os dados demonstraram estabilidade nos valores de potencial zeta que ficou com valor médio de -22,9 mV durante o estudo. No início do cultivo o potencial zeta diminuiu para até -24,1 mV no dia 1 e posteriormente aumentou o valor de potencial zeta para -22,6 mV no dia 13. Tendência semelhante foi observada por Danquah et al. (2009), que estudaram o crescimento de *Tetraselmis suecica* e *Chlorococum sp.* em fotobiorreatores tipo “bag” em escala piloto, nesse tipo de fotobiorreator o material é feito de plástico flexível transparente em escala piloto, utilizando meio padrão de cultivo e aeração enriquecida com CO₂. Segundo os autores o potencial zeta pode ser indicativo da fase de crescimento da cultura. No início da fase exponencial o potencial diminui, e tende a aumentar conforme o tempo de cultivo aumenta. Os autores observaram aumento de potencial zeta de -43,2 mV na fase exponencial de crescimento, para -34,5 mV na fase estacionária.

Figura 19 - Monitoramento da turbidez durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em flat panel.

Com relação aos dados de densidade óptica (Figura 21), os valores obtidos em 682 nm (que corresponde ao comprimento de onda em que ocorre a máxima absorção de clorofila-a, portanto, correlaciona-se com o crescimento algal), indicaram ausência de fase lag (período de latência em que a multiplicação celular não ocorre), sugerindo que a espécie se adaptou bem ao meio de cultivo utilizado, essa afirmação também foi confirmada pelo ajuste dos dados de peso seco ao modelo de Gompertz, como será demonstrado a seguir.

Figura 20 - Monitoramento da cor aparente durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em *flat panel*.

A escolha pela avaliação da densidade óptica neste trabalho em três comprimentos de onda baseou-se no fato de que na literatura científica não se chegou a um consenso de qual o melhor comprimento de onda é mais adequado para avaliação de biomassa de *Chlorella sorokiniana*, assim, optou-se por demonstrar nesta seção e nas etapas subsequentes resultados obtidos em três valores distintos de comprimentos de onda. Griffiths et al. (2011) recomendam que pesquisadores avaliem cuidadosamente os comprimentos de onda utilizados em experimentos com algas, uma vez que variações no conteúdo de pigmentos devido à idade da cultura ou condições de crescimento, podem levar a erros significativos.

Figura 21 - Monitoramento da densidade óptica durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em *flat panel*. ▼ DO₅₄₀; ○ DO₆₈₂; ● DO₇₅₀.

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} . Em 682 nm, como já mencionado, 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} é uma medida relativa da quantidade de clorofila-a por célula. Nesse sentido, na Tabela 7 estão apresentados os valores da razão DO_{682}/DO_{540} , que devem ficar acima de 1,0 para que as células sejam consideradas saudáveis (KLIPHUIS et al., 2010), o que foi observado durante todo o período monitorado.

Tabela 7 - Razão DO_{682}/DO_{540} óptica durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em *flat panel*.

Tempo (dias)	Média DO_{682}	Média DO_{540}	DO_{682}/DO_{540}
0	0,385	0,321	1,2
1	1,150	0,967	1,2
2	1,548	1,193	1,3
3	1,882	1,296	1,5
4	2,001	1,357	1,5
5	2,325	1,631	1,4
6	2,501	1,702	1,5
7	2,651	1,737	1,5
8	2,724	1,748	1,6
9	2,813	2,090	1,3
10	2,997	2,158	1,4
11	2,989	2,110	1,4
12	3,027	2,069	1,5
13	2,997	2,010	1,5
14	2,935	1,939	1,5

A taxa de crescimento específico foi calculada com base nos dados de peso seco (Figura 23), resultando em um valor de 0,11 g de biomassa seca por dia.

Figura 22 - Monitoramento do potencial zeta durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em FBR flat panel.

A Figura 24 representa o ajuste dos dados de peso seco em relação ao tempo de cultivo ao modelo de Gompertz. O modelo indicou o parâmetro A com um valor de $1,23 \text{ g L}^{-1}$, sendo este valor a diferença entre o máximo valor de peso seco e mínimo valor observado, o parâmetro A indica o máximo crescimento de biomassa já na fase estacionária. Entretanto, como observado na Figura 23, este valor máximo encontra-se no décimo quinto dia de cultivo. Então não se pode afirmar que a fase estacionária de crescimento da *Chlorella sorokiniana* cultivada em meio M8a foi encontrada no presente estudo. O valor de crescimento máximo (μ_{max}) observado foi de $0,12 \text{ h}^{-1}$. O modelo de Gompertz forneceu um valor negativo de fase lag (λ), igual a $-2,69 \text{ h}$. Este dado pode indicar duas situações: a fase lag pode não ocorrer, ou ser curta demais e não foi representada nos dados obtidos.

Figura 23 - Monitoramento do peso seco durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em FBR flat panel.

Figura 24 - Ajuste do modelo de Gompertz modificado aos dados de peso seco em relação ao tempo de cultivo das microalgas.

Os dados de peso seco foram correlacionados com os dados de densidade óptica em 682 nm (Figura 25) e o valor de R^2 foi de 0,9294, indicando uma boa relação entre as duas variáveis estudadas. Essa curva de correlação foi utilizada para definir as concentrações de ozônio a serem testadas nos experimentos de ozonização, descritos no item 4.6.2.1. A Figura 26 indica a correlação de densidade óptica em 682 nm com contagem de algas indicando alta densidade algal e boa correlação da densidade ótica com os dados (R^2 de 0,968).

Figura 25 - Correlação entre peso seco e densidade óptica (DO_{682}) obtidos durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em FBR flat panel.

Figura 26 - Correlação entre os valores de peso seco e de densidade óptica (DO_{682}) obtidos durante o crescimento da cultura de *Chlorella sorokiniana* em FBR *flat panel*.

Através do acompanhamento da curva de crescimento de *Chlorella sorokiniana* observou-se que a cultura apresentou alto potencial de crescimento e estabilidade de cultivo. Foi observado que o cultivo de *Chlorella sorokiniana* em *flat panel* nas condições utilizadas não alcançou a fase estacionária de crescimento. Isto se deve à quantidade de nutrientes fornecida, que não deve ter se esgotado durante o período de cultivo. E a aeração com ar atmosférico também pode ter limitado o crescimento rápido das algas, devido à limitação por CO_2 . Segundo Kumar et al. (2014) a resposta biológica das microalgas à aeração enriquecida com dióxido de carbono incrementa muito os propósitos industriais de biomassa.

Foi observado que a cultura alcançou concentração de biomassa algal (peso seco) próxima a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ por volta do sétimo dia de cultivo, e posteriormente o incremento de biomassa foi muito lento, chegando a $1,2 \text{ g L}^{-1}$ no dia 14. Devido a esse motivo, e também à estabilidade da cultura, que se mostrou saudável durante o cultivo, estabeleceu-se que os ensaios para separação sólido-líquido de efluente de fotobiorreator seriam realizados no sétimo dia de cultivo.

Etapa B

5.3 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ÁGUA DE ESTUDO NA ETAPA DE OTIMIZAÇÃO DE DOSAGENS, PH E PARÂMETROS DE TRATAMENTO PARA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

O efluente do fotobiorreator após 7 dias de cultivo, apresentou valores semelhantes aos apresentados no item 5.1.2. Através do monitoramento do efluente nos dias dos ensaios observou-se que a turbidez que variou de 439 a 887 uT, a cor aparente variou de 12840 a 17520 uC.

O pH das amostras esteve compreendido entre 8,9 e 9,4 e a alcalinidade variou de 602,04 a 717,62 mg L⁻¹ de CaCO₃. A densidade óptica em 540 nm esteve compreendida entre 1,17 e 1,901. A densidade óptica em 682 nm variou de 2,378 a 3,232, e finalmente a densidade óptica em 750 nm variou de 1,293 a 1,532. Na Tabela 8 estão apresentadas as respectivas médias, desvios-padrão e coeficiente de variação (CV) das variáveis citadas.

O número de algas via correlação com densidade óptica em 682 nm e o peso seco via correlação com densidade de 682 nm indicam 51.560.258 cél mL⁻¹ e 993,3 mg Peso Seco L⁻¹.

Tabela 8 - Caracterização da água de estudo durante os ensaios de flotação por ar dissolvido.

Variável	Média	Desvio-padrão	Coeficiente de Variação CV(%)
Turbidez (uT)	533,00	± 138,32	25,95
Cor aparente (uC)	14200,00	± 1569,52	11,05
pH	8,97	± 0,20	2,24
Alcalinidade (mg CaCO ₃)	662,51	± 45,18	6,82
Densidade óptica em 540 nm	1,63	± 0,20	11,97
Densidade óptica em 682 nm	2,58	± 0,26	10,26
Densidade óptica em 750 nm	1,37	± 0,07	5,36

5.3.1 Resultados da otimização de dosagens de polímero catiônico e do pH

Nesta etapa a velocidade de flotação foi fixada em 12 cm min⁻¹. Os dados de remoção de turbidez e cor aparente relacionados à dosagem de polímero e pH estão representados nas Figuras 27 e 28. Na Figura 29 estão representados os dados de remoção (em porcentagem) da densidade óptica nos comprimentos de onda: 540; 682 e 750 nm para os três valores de pH

estudados. Na Tabela 9 estão representados os dados de remoção em porcentagem da dosagem e pH ótimos (remoção de variáveis acima de 90%). Os dados de turbidez e cor remanescentes estão representados na Figura 30.

A flotação por ar dissolvido empregando polímero à base de poliacrilamida como coagulante reduziu a turbidez média inicial do efluente de fotobiorreator de 533 uT para o nível mínimo de 8,99 uT, quando na maior dosagem aplicada (15 mg L^{-1}) em pH 7. Em geral, os dados mostraram que a remoção das variáveis estudadas foi proporcional à dosagem de polímero catiônico aplicada. A otimização da dosagem de coagulante é crucial para melhorar a remoção de turbidez e reduzir o custo com produtos químicos (YANG et al., 2010).

Ao se analisar as Figuras 27; 28; 29 e 30 nota-se que o polímero à base de poliacrilamida foi sensível ao pH, com os valores de remoção de turbidez, cor aparente e densidade óptica maiores quando o tratamento foi feito em efluente algal com pH 7, seguido pelo pH 8, e o pH 9 foi o menos eficiente em quase todas as dosagens de polímero. Analisando os dados da menor dosagem utilizada, a utilização de dosagem de 3 mg L^{-1} de polímero para coagulação e floculação, provocou a remoção de 42,2% da turbidez em pH 7, para pH 8 foi obtida remoção de 25,9% e de 28,3% em pH 9. A diferença na remoção de turbidez entre pH 7 e 9 para a dosagem de 3 mg L^{-1} foi de 16,3%, mas em pH 9 a remoção de turbidez foi 2,4% mais eficiente do que em pH 8. Salvo este caso, em todas as outras dosagens o pH 9 foi menos eficiente que pH 8 e 7 na remoção de turbidez. A diferença média de remoção de turbidez entre pH 7 e 9 foi de 11,1 %, e a diferença média de remoção entre pH 7 e pH 8 foi 8,0% para todas as dosagens estudadas. Foi observado que a diferença de remoção de turbidez entre valores de pH foi muito pequena para a dosagem de 15 mg L^{-1} de polímero, pois nesse caso, ocorreu alta remoção em todas as variáveis, em todas as faixas de pH, ocorrendo uma diferença de apenas 2,5% para remoção de turbidez entre pH 7 e 9.

A cor aparente foi reduzida de um valor médio inicial de 14200 uC para 203 uC com a dosagem de 15 mg L^{-1} em pH 7. A cor aparente apresentou remoção de 83,1% em pH 7 para dosagem de 5 mg L^{-1} . Mas observou-se que em 7 mg L^{-1} a remoção de cor foi de 76,9%, menor que a dosagem anterior. A remoção voltou a aumentar com dosagem de 10 mg/L (95,5%), ficando semelhante à remoção de turbidez, a partir desta última dosagem. Segundo Henderson et al. (2009) polímeros de longa cadeia como os baseados em poliacrilamida atuam formando pontes entre bolhas e células algais, o que contribui para o aumento da eficiência destes polímeros para a remoção de algas.

Foi testado o tratamento com flotação por ar dissolvido sem a utilização de polímero. Foi observado que houve remoção em todas as variáveis analisadas, apenas com a ação da

flotação por ar dissolvido, exceto para alguns comprimentos de onda de densidade óptica. Assim, observou-se remoção de 19,9% de turbidez e de 6,8% da cor aparente em pH 7. Entretanto, a densidade óptica praticamente não foi alterada, havendo remoção de 6,4% de densidade óptica em 540 nm em pH 7, com remoção nula ou praticamente nula em outros comprimentos de onda.

Foi observada remoção máxima de 99,0 % de densidade óptica em 682 nm em pH 7, para a maior dosagem utilizada, de 15 mg L⁻¹. As remoções de DO₅₄₀ e DO₇₅₀ nas mesmas condições foram de 98,7% e 98,4%, respectivamente.

A diferença na remoção de densidade óptica devido ao pH apresentou seu maior valor quando foi utilizada a dosagem de 10 mg L⁻¹, assim para DO₅₄₀ foi constatada diferença de remoção de 19,8% entre pH 7 e 9, para DO₆₈₂ a diferença entre os dois valores de pH foi 16,2%, e para DO₇₅₀ 23,4%. Já a diferença entre pH 7 e 8 para dosagem de 10 mg L⁻¹ foi de 16% para DO₅₄₀, 13,2% para DO₆₈₂ e 18,2% para DO₇₅₀. Estes dados reforçam que o pH 7 foi significativamente mais eficiente para remoção de microalgas do que valores maiores de pH. A diferença média de remoção de densidade óptica para todas as dosagens utilizadas em relação ao pH está representada na Tabela 10.

Lam et al. (2014), testaram vários coagulantes para otimizar a floculação de microalgas marinhas, foram testados polímeros aniônicos, catiônicos, polímero à base de quitosana e polímero catiônico à base de amido. As microalgas *P. tricornutum* e *N. Oleabundans* foram cultivadas em fotobiorreatores, em pH 7,5, temperatura de 25° C, a densidade óptica inicial em 750 nm era de 3,6. Os autores avaliaram a eficiência de floculação e posteriormente utilização sedimentação para separação algal. Os ensaios foram feitos adicionando 10 mg L⁻¹ de cada polímero, exceto quitosana, que foi utilizada com dosagem de 40 mg L⁻¹. Posteriormente foi feita mistura rápida por 5 minutos e agitação de 750 rpm. Após a mistura rápida, as amostras eram colocadas em tubos de ensaio, e a sedimentação foi utilizada em período de duas horas. Ao testarem o polímero catiônico Zetag 7557 (BASF) utilizaram dosagem de 10 mg L⁻¹ em pH 7,5. Foi observado remoção de mais de 95% da microalga *Phaeodactylum tricornutum*. Mikulec et al. (2015) utilizaram polímero à base de poliácridamida para remoção de *Chlorella sorokiniana* por sedimentação. As microalgas foram cultivadas em meio padrão Bold Basal e em fotobiorreator tubular, com iluminação de 229 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$, a cultura foi aerada e enriquecida com CO₂ e a temperatura foi mantida em 30-35°C. A eficiência de floculação foi avaliada por DO₆₈₂. A mistura rápida foi feita em béqueres sob agitação de 500 rpm e tempo de 2 minutos. A mistura lenta foi feita sob agitação de 100 rpm e tempo de floculação de 3 minutos. Após essas etapas as algas eram avaliadas

para vários tempos de sedimentação, chegando a até 50 minutos. Os autores também verificaram que a influência de pH maior que 7 causa efeito negativo na eficiência de polímeros à base de poliacrilamida. Esse efeito pode estar associado à hidrólise do floculante em pH alcalino. Henderson et al. (2009) utilizaram o polímero Magnafloc LT31, também baseado em poliacrilamida, para a remoção de *Microcystis aeruginosa* por flotação por ar dissolvido, e também encontraram o pH otimizado para 7, obtendo remoção máxima de 68% das células algais. Os autores deste trabalho mencionam que a otimização da remoção algal com polímeros catiônicos é afetada pela espécie algal, assim dosagens otimizadas devem estudadas caso a caso.

A dosagem de polímero e o pH que forneceu remoção de cor aparente e turbidez acima de 90% foi a de 10 mg L⁻¹ em pH 7; desta forma esse par de valores foi utilizado nas etapas subsequentes de otimização da mistura rápida, mistura lenta e flotação por ar dissolvido. A dosagem de 10 mg L⁻¹ de polímero correspondeu a uma relação de polímero por biomassa algal de 0,01068 miligramas de polímero por miligrama de biomassa. Observa-se pelas Figuras apresentadas nesta seção, que a partir da dosagem de 10 mg L⁻¹, não houve aumento significativo da remoção de cor aparente, turbidez e densidade óptica, caracterizando esta dosagem como “ótima”. A Figura 31 demonstra o tratamento para separação sólido-líquido de microalgas através da flotação por ar dissolvido.

Figura 27- Taxa de remoção da turbidez em relação à dosagem de polímero catiônico à base de poliacrilamida em pH 7 (●), 8(○) e 9 (▼) .

Figura 28 – Taxa de remoção da cor aparente em relação à dosagem de polímero catiônico à base de poliácridamida em pH 7 (●), 8(○) e 9 (▼)

Figura 29 - Remoção de densidade óptica em comprimento de onda de 540 (●), 682(○) e 750 nm (▼) em relação à dosagem de polímero catiônico à base de poliácridamida em (a) pH 7, (b) pH 8 e (c) pH 9

Tabela 9 - Dados de remoção dos parâmetros de tratamento com dosagem de polímero catiônico de 10 mg/L.

pH	Remoção de Turbidez (%)	Remoção de Cor aparente (%)	Remoção DO 540 (%)	Remoção DO 682 (%)	Remoção DO 750 (%)
7	97,7	95,5	93,6	95,5	93,2
8	90,0	85,6	77,6	82,3	75,1
9	88,3	83,1	73,8	79,3	69,8

(a)

(b)

Figura 30 - a) Turbidez remanescente em relação à dosagem de polímero catiônico em pH 7, 8 e 9 b) cor aparente remanescente em relação à dosagem de polímero catiônico em pH 7 (●), 8 (○) e 9 (▼).

Tabela 10 - Diferença média de remoção de densidade óptica para todas as dosagens de polímero utilizadas entre valores de pH.

Intervalo de pH	Remoção DO ₅₄₀ (%)	Remoção DO 682 (%)	Remoção DO 750 (%)
7-8	6,5	6,4	7,5
8-9	2,6	2,7	2,5
7-9	8,9	8,0	9,9

Figura 31 - a) Etapa de mistura lenta realizada por agitador mecânico, dosagem de polímero catiônico de 10 mg L⁻¹, coluna da esquerda com efluente algal com pH 8 e coluna da direita com pH 7 b) flotação do efluente algal para pH 7 e dosagem de polímero catiônico de 10 mg L⁻¹

5.3.2 Resultados da otimização da mistura rápida

Nas Figuras 32 e 33 estão representadas a remoção da turbidez e cor aparente em relação ao tempo de mistura rápida para todos os valores de gradiente médio de velocidade na mistura rápida (G_{mr}) estudados. Os valores de G_{mr} tempos de mistura rápida estudados apresentaram remoção mínima de turbidez de 94,0% (G_{mr} de 250 s⁻¹, tempo de 20 s, e velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹) e remoção mínima de 92,2% para cor aparente (G_{mr} de 250 s⁻¹, tempo de 30 s, e velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹). Os dados indicaram remoção máxima de turbidez de 97,1% (G_{mr} de 750 s⁻¹, tempo de 40 s, e velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹) e remoção máxima de cor aparente de 96,2% (G_{mr} de 750 s⁻¹, tempo de 40 s, e velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹).

O G_{mr} de 250 s^{-1} foi o que se mostrou menos eficiente na remoção da turbidez, em todos os tempos de mistura rápida estudados. O G_{mr} de 500 s^{-1} mostrou-se constante para a remoção de turbidez nos tempos de 20 e 30 s, com fração remanescente de turbidez de 0,0293 e remoção de turbidez de 97,0% nos dois tempos de mistura rápida, para a menor velocidade de flotação estudada, de 12 cm min^{-1} , uma velocidade que pode permitir uma taxa de aplicação superficial de até $7,2\text{ m}^3\text{ m}^{-2}\text{ h}^{-1}$, em um sistema de flotação por ar dissolvido em escala piloto.

Ao analisar a influência do G_{mr} de 500 s^{-1} nas velocidades de flotação, observa-se que este propicia bons resultados de remoção tanto de turbidez quanto de cor em todas as velocidades estudadas. Desta forma, a maior velocidade de flotação estudada de 24 cm min^{-1} poderia ser utilizada no tratamento, obtendo uma fração de turbidez remanescente de 0,03141 para o tempo de mistura rápida de 30 s, com uma remoção de turbidez de 96,9% e remoção de cor de 95,09%. Observou-se que entre a velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e 12 cm min^{-1} , para o G_{mr} de 500 s^{-1} e tempo de 30 s houve uma diferença de apenas 0,2% na taxa de remoção de turbidez e uma diferença de 0,1% de cor aparente, indicando que se pode adotar altas taxas sem detrimento da qualidade do tratamento.

O G_{mr} de 750 s^{-1} apresentou boa remoção de cor aparente e turbidez, mas observou-se certa irregularidade, pois o tempo de mistura rápida de 30 s causou diminuição da eficácia de remoção, sendo o tempo de 20 e 40 s mais adequados para bons níveis de remoção neste G_{mr} . Entretanto, observou-se que para taxas maiores de tratamento, como para velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e 18 cm min^{-1} , o G_{mr} de 750 s^{-1} apresentou desempenho menos eficiente que o G_{mr} de 500 s^{-1} .

Sacchi (2015) utilizou Superfloc C492, à base de poliacrilamida, para fazer separação algal de *Chlorella vulgaris* cultivada em vinhaça. Na etapa de otimização de mistura rápida, utilizando pH próximo a 8 e dosagem de polímero catiônico de 28 mg L^{-1} o autor encontrou porcentagem remanescente de turbidez mínima em G_{mr} igual a 500 s^{-1} e tempo de 50 s. Os resultados também indicaram boa remoção de turbidez para os tempos de 30 e 40 segundos, com porcentagem remanescente de turbidez entre 12 e 20%.

O G_{mr} de 500 s^{-1} com tempo de mistura rápida de 30 segundos foi escolhido como o mais adequado para utilização nas etapas subsequentes de otimização do tratamento, visto que nessas condições o processo de flotação por ar dissolvido subsequente apresentou melhor desempenho no que se refere à de remoção de cor e turbidez. A escolha do tempo de 30 s ao invés de 20 s deveu-se ao fato que a literatura técnica cita que para polímeros o valor do produto GT deve ser maior que 10000, e inferior a 30000, assim, o tempo de 20 s com G_{mr} de

500 s⁻¹ resulta em 10000, e o tempo com 30 s, resulta em 15000, e este valor não se encontra na extremidade inferior do intervalo recomendado pela literatura técnica (KAWAMURA, 2000). A Tabela 11 indica os dados de remoção de densidade óptica para o par gradiente e tempo de mistura rápida escolhidos para otimização das próximas etapas de tratamento.

Tabela 11 - Dados de remoção das variáveis de tratamento para gradiente de 500 s⁻¹ e tempo de 30 s, utilizando dosagem de polímero catiônico de 10 mg L⁻¹.

Velocidade de Flotação (cm min⁻¹)	Remoção de Turbidez (%)	Remoção de Cor aparente (%)	Remoção DO 540 (%)	Remoção DO 682 (%)	Remoção DO 750 (%)
24	96,9	95,1	80,9	85,8	80,7
18	96,9	94,6	81,1	85,9	80,8
12	97,1	95,2	80,9	85,9	80,6

Figura 32 - Remoção da turbidez em relação aos tempos de mistura rápida em segundos (s), tempos de 20, 30 e 40 segundos, para os gradientes médios de velocidade de mistura rápida: 250, 500 e 750 s^{-1} . a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1} . Taxa de recirculação de 10%, pressão de saturação de 500 kPa, turbidez média inicial de 533 uT, $G_f = 80 \text{ s}^{-1}$, $T_f = 12 \text{ min}$.

Figura 33 - Remoção da cor aparente em relação ao tempo de mistura rápida em segundos (s), tempos de 20, 30 e 40 segundos, para os gradientes médios de velocidade de mistura rápida: 250, 500 e 750 s^{-1} . a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1} . Taxa de recirculação de 10%, pressão de saturação de 500 kPa, cor aparente média inicial de 14200 uc, $G_f = 80 \text{ s}^{-1}$, $T_f = 12 \text{ min}$.

5.3.3 Resultados da otimização da mistura lenta

Os dados de otimização da etapa de floculação (mistura lenta) referente aos ensaios com gradientes médios de velocidade de mistura lenta (G_f) de 60 s^{-1} , 80 s^{-1} e 100 s^{-1} , e para os tempos de mistura lenta de 5, 10, e 15 minutos, estão representados nas Figuras 34 e 35.

Os resultados da otimização da mistura lenta demonstraram o G_f de 60 s^{-1} como o mais efetivo na remoção de turbidez (97,5% para velocidade de flotação de 12 cm/min e tempo de floculação de 15 min) e na remoção de cor aparente (96,0% para velocidade de flotação de 12 cm min^{-1} e tempo de floculação de 15 min), sendo estes os valores máximos de remoção encontrados. Entretanto, também para os resultados da mistura lenta verificou-se que entre as velocidades de flotação não houve diferença significativa para a remoção de cor e turbidez. Para o G_f de 60 s^{-1} e tempo de mistura lenta de 5 minutos houve uma diferença de apenas

0,1% de remoção na turbidez entre as velocidades de flotação de 24 cm min^{-1} e 12 cm min^{-1} , e uma diferença de remoção de cor aparente de 0,3%. Para este gradiente também foi observado que quanto maior o tempo de floculação, menores foram as frações remanescentes de turbidez e cor aparente.

Para o G_f de 60 s^{-1} , foi notória a boa eficiência de remoção para o tempo de 5 min, havendo uma diferença de remoção de turbidez entre este tempo e o tempo de 15 min de apenas 0,7% para a velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} . A diferença na remoção de cor aparente foi de 0,4% para a mesma velocidade de flotação, para os tempos de mistura lenta citados. Esses bons índices levantaram a suspeita que tempos menores de floculação poderiam ser utilizados. Por isso, utilizando o G_f de 60 s^{-1} , que foi o que apresentou melhor desempenho na remoção de cor e turbidez, os tempos de 0, 2 e 4 minutos foram verificados. Os resultados encontram-se nas Figuras 36 e 37, adicionados aos resultados para 5, 10 e 15 minutos, para efeito de comparação.

Foi constatado que os tempos de mistura lenta de 0, 2 e 4 minutos não comprometeram significativamente o tratamento, uma vez que a remoção de cor aparente e turbidez permaneceram acima de 90 %. Isso prova que o mecanismo de adsorção e formação de pontes funcionou com alta eficiência já na etapa de mistura rápida, com tempo de 30 segundos. Segundo Ersoy et al. (2009), quando polímeros catiônicos baseados em poliacrilamida são utilizados, o mecanismo de formação de pontes é predominante para a remoção de turbidez. A remoção mínima de turbidez observada foi de 91,2% para o tempo 0 min e velocidade de flotação de 12 cm min^{-1} , e remoção mínima de cor aparente de 91,2% para o mesmo tempo e velocidade de flotação. O tempo de 0 min removeu 91,3% de cor aparente para a velocidade de 24 cm min^{-1} , e a remoção de cor aparente utilizando o tempo de 5 minutos foi de 91,4% para a mesma velocidade de flotação e gradiente médio de velocidade de 60 s^{-1} . Em vista dos resultados obtidos, em que se obteve remoção acima de 90 % de cor aparente e turbidez apenas com a utilização da mistura rápida, o restante da pesquisa foi feita sem a utilização da mistura lenta, o que possibilita simplificação operacional e redução de custos para o tratamento.

Figura 34 - Remoção da turbidez em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: 60, 80 e 100 s^{-1} . Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e b) velocidade de flotação de 18 cm min^{-1} e c) velocidade de flotação de 12 cm min^{-1}

Figura 35 - Remoção da cor aparente em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: 60, 80 e 100 s⁻¹. Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ e b) velocidade de flotação de 18 cm min⁻¹ e c) velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹

Figura 36 - Remoção da turbidez em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 0, 2, 4, 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: 60, 80 e 100 s⁻¹. Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ e b) velocidade de flotação de 18 cm min⁻¹ e c) velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹.

Figura 37 - Remoção da cor aparente em relação ao tempo de mistura lenta em minutos (min), tempos de 0, 2, 4, 5, 10 e 15 minutos, para os gradientes médios de velocidade de mistura lenta: 60, 80 e 100 s⁻¹. Demonstrando o efeito da mistura lenta na flotação por ar dissolvido – a) velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ e b) velocidade de flotação de 18 cm min⁻¹ e c) velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹

5.3.4 Resultados da Otimização da Quantidade de Ar Requerido para a Flotação por Ar Dissolvido

Os dados de otimização da razão de recirculação (expressa em porcentagem) da flotação por ar dissolvido estão representados na Figura 38. Deve-se ressaltar que todos os ensaios foram realizados a uma pressão na câmara de saturação igual a 500 ± 10 kPa e temperatura ambiente de 25°C. Observou-se máxima remoção de turbidez de 94,4% para razão de recirculação de 8%, e velocidade ascensional de flotação de 24 cm min⁻¹. A máxima remoção de cor aparente foi de 95,6% para a taxa de recirculação de 8 % e velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹.

Os resultados demonstram que a taxa de recirculação de 2 % afetou drasticamente o tratamento. Para a velocidade de 24 cm min⁻¹ houve remoção de apenas 61,3 % de turbidez. Embora para as mesmas condições a remoção de cor aparente tenha sido de 84,7%. Entretanto, a velocidade ascensional de flotação de 12 cm min⁻¹ para a taxa de recirculação de

2% aumentou os índices de remoção de turbidez para 83,4%. A taxa de recirculação de 2% não propicia ao sistema a quantidade de ar necessária para que a flotação ocorra satisfatoriamente.

Constatou-se que a partir da taxa de recirculação de 4 % houve melhora no tratamento, com remoção de turbidez e cor aparente mantendo-se acima de 90 %. Para a velocidade ascensional de flotação de 24 cm min^{-1} resultou uma fração remanescente de turbidez de 0,097, e de fração remanescente de cor aparente de 0,05. Entre as velocidades ascensionais estudadas nesta taxa, houve diferença de remoção de turbidez entre 24 cm min^{-1} e 12 cm^{-1} de 2,5%. A diferença na remoção de cor aparente entre essas duas velocidades foi de apenas 0,5% para a taxa de recirculação de 4%. Para a flotação por ar dissolvido de *Microcystis aeruginosa* Teixeira e Rosa (2007) utilizaram uma taxa de recirculação de 8%. Também realizando testes com *Microcystis aeruginosa*, Henderson et al. (2009) utilizaram 12% de recirculação.

Observou-se que as diferenças de remoção de turbidez e de cor aparente entre a taxa de recirculação de 4% e a taxa utilizada anteriormente de 10 % para a velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} foram praticamente nulas. Comparando-se os resultados da taxa de recirculação de 4% com a taxa de recirculação de 8%, a qual obteve os melhores resultados, obteve-se para a velocidade ascensional de 24 cm min^{-1} uma diferença de 4,1% para remoção de turbidez, mas para cor aparente constatou-se uma diferença de apenas 0,3%.

O efeito da recirculação na remoção de densidade óptica para os comprimentos de onda estudados foi maior para a taxa de recirculação de 4% do que para as outras taxas de recirculação testadas, conforme mostra a Tabela 12. Através dos dados observados, decidiu-se continuar a pesquisa utilizando taxa de recirculação de 4 %.

Figura 38 - a) Remoção da turbidez versus dosagem de polímero versus dosagem de polímero catiônico à base de poliacrilamida, b) Remoção da cor aparente em relação à taxa de recirculação, taxas de recirculação de 2, 4, 6, 8 e 10%. Velocidades de flotação de 24, 18 e 12 cm min^{-1} . Pressão de saturação de 500 kPa e temperatura de 25°C.

Tabela 12 - Dados de remoção da densidade óptica nos comprimentos de onda de 540, 682 e 750 nm

Taxa de Recirculação (%)	Velocidade de Flotação (cm min^{-1})	Remoção DO 540 (%)	Remoção DO 682 (%)	Remoção DO 750 (%)
2	24	73,3	81,6	74,9
	18	74,1	82,9	78,4
	12	77,5	84,8	80,8
4	24	84,3	89,6	83,9
	18	84,4	89,7	84,2
	12	83,9	89,4	83,0
6	24	80,4	86,7	79,8
	18	81,1	86,9	80,5
	12	81,5	87,2	80,7
8	24	84,1	88,9	83,1
	18	83,7	88,6	82,7
	12	83,8	88,7	82,9
10	24	80,6	85,9	79,0
	18	80,7	86,0	79,1
	12	81,0	86,3	79,5

5.3.5 Resultados da análise de velocidades ascensionais de flotação após pré-ozonização

Nesta etapa foi avaliado o efeito da pré-ozonização na 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, que são: 12, 18, 24 e 36 cm min⁻¹. O tempo de ozonização de 5 minutos foi definido após testes preliminares, em que se observou que este tempo propiciou boa remoção dos parâmetros analisados, com remoção de turbidez bastante semelhante nos dois tempos. A utilização do tempo de 5 minutos também é vantajosa pois implica que os reatores de ozonização podem ser significativamente mais compactos que quando se utiliza tempos maiores de ozonização. Como demonstram os dados na Tabela 13.

Tabela 13 - Dados de remoção da turbidez e cor aparente após a utilização de dois tempos de ozonização, 5 e 10 minutos.

Tempo de Ozonização (min)	Dosagem de O₃ (mg O₃ mg Biomassa⁻¹)	Remoção Turbidez (%)	Remoção Cor Aparente (%)
5	0,01	34,0	49,7
	0,015	39,3	53,1
10	0,01	39,0	61,7
	0,015	44,3	53,4

Cada dosagem de polímero catiônico foi avaliada separadamente, de forma que os efeitos das dosagens de ozônio nas velocidades de flotação estudadas fossem evidenciados. A pré-ozonização foi feita utilizando três dosagens: 0,005; 0,010 e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹. As dosagens de polímero catiônico na etapa de mistura rápida foram: 0, 5 e 7 mg L⁻¹. Lembrando que esta etapa e a próxima serão dedicadas a analisar os efeitos da ozonização na flotação por ar dissolvido, por isso as dosagens de polímero foram menores que a dosagem ótima, utilizada em seções anteriores para otimizar a flotação.

Esta etapa serviu como base para escolher a velocidade ascensionais de flotação adequada para etapa seguinte do presente trabalho, em que os efeitos da pré-ozonização serão analisados em detalhes mais aprofundados.

5.4 CONSIDERAÇÕES SOBRE A ÁGUA DE ESTUDO NA ETAPA DE ANÁLISE DE VELOCIDADES ASCENSIONAIS DE FLOTAÇÃO APÓS PRÉ-OZONIZAÇÃO

Considerando que poderia ocorrer mudança na cultura de microalgas, as variáveis de tratamento foram analisadas para a presente etapa. Na Tabela 14 estão apresentadas as respectivas médias, desvios-padrão e coeficiente de variação (CV) das variáveis citadas.

O acompanhamento do efluente nos dias dos ensaios apresentou valores de turbidez que variaram de 476 a 632 uT, a cor aparente variou de 11520 a 14400 uC. O pH das amostras esteve compreendido entre 8,89 e 8,97 e a alcalinidade variou de 656,21 a 713,5 mg/L de CaCO_3 . A densidade óptica em 540 nm esteve compreendida entre 1,509 e 1,722. A densidade óptica em 682 nm variou de 2,309 a 2,868, e finalmente a densidade óptica em 750 nm variou de 1,251 a 1,417.

O número médio de algas via correlação com densidade óptica em 682 nm e o peso seco via correlação com densidade de 682 nm indicam $50.960.258 \text{ cél mL}^{-1}$ e $986,44 \text{ mg Peso Seco L}^{-1}$ no sétimo dia de cultivo.

Tabela 14 - Caracterização da água de estudo durante os ensaios de flotação por ar dissolvido.

Variável	Média	Desvio-padrão	Coeficiente de Variação CV(%)
Turbidez (uT)	501,50	105,77	21,1
Cor aparente (uC)	13040,00	1186,59	9,1
pH	8,94	0,04	0,4
Alcalinidade (mg CaCO_3)	683,81	24,78	3,6
Densidade óptica em 540 nm	1,61	0,09	5,6
Densidade óptica em 682 nm	2,55	0,24	9,4
Densidade óptica em 750 nm	1,33	0,07	5,2

5.4.1 Efeito da pré-ozonização nas velocidades ascensionais de flotação para a dosagem 0 mg L^{-1} de polímero catiônico

Após a pré-ozonização o efluente foi submetido a uma etapa de mistura rápida, onde não foi adicionado polímero catiônico, e finalmente foi submetido à flotação por ar dissolvido. Os resultados estão representados nas Figuras 39, 40 e 41.

Foi observado o aumento da remoção da cor aparente, turbidez e densidade óptica em 540, 682 e 750 nm, após utilização da pré-ozonização. A dosagem de ozônio que apresentou a maior remoção das variáveis estudadas foi a de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹, demonstrando resultados melhores que a dosagem imediatamente superior utilizada, de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹.

Como observado na Figura 39, no caso em que a dosagem de ozônio foi de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e a dosagem de polímero catiônico foi de 0 mg L⁻¹, foi constatada fração remanescente de turbidez entre 0,653 para velocidade de ascensional de flotação (V_{flot}) de 12 cm min⁻¹ e 0,736 para 24 cm min⁻¹, sendo que para a velocidade ascensional de 36 cm min⁻¹, a fração remanescente de turbidez foi ligeiramente menor, com valor de 0,698. A eficiência de remoção de turbidez foi maior para a velocidade ascensional de flotação de 12 cm min⁻¹, em que se obteve remoção de 34,7% da turbidez, já a mínima remoção de turbidez foi verificada para a velocidade ascensional de 24 cm min⁻¹, ficando em 26,3%. Em relação à cor aparente, o tratamento sem ozônio e sem a utilização de polímero, removeu 14,6% na velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹, e para as outras velocidades ascensionais de flotação a remoção de cor aparente foi menor e ficou bastante próxima à taxa da velocidade de 24 cm min⁻¹. Em relação à densidade óptica, observou-se que as maiores remoções foram obtidas para a maior velocidade de flotação, que foi de 36 cm min⁻¹, assim a remoção para densidade óptica (DO) em 540 nm foi de 7,4%, em DO₆₈₂ foi de 11,38% e finalmente em 750 nm foi de 5,9%.

Para a dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹, a menor fração de turbidez remanescente foi de 0,5526, para a velocidade ascensional de flotação de 24 cm min⁻¹, correspondendo a uma remoção de turbidez de 44,7%. A diferença para a dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ foi de 18,4%, para a mesma velocidade de flotação. A menor fração de cor aparente remanescente foi de 0,7987, para a velocidade ascensional de flotação de 24 cm min⁻¹, a diferença de remoção de cor aparente nesta velocidade foi de 5,51%, em comparação com a dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹. Para a dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ a velocidade ascensional de 36 cm min⁻¹ teve remoção de turbidez 1,3% maior que a menor velocidade ascensional estudada, de 12 cm min⁻¹. Este dado indica que a utilização de velocidades maiores de flotação se torna viável com a utilização da pré-ozonização.

Em relação à remoção de densidade óptica na dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ observou-se que esta variou de 12,5 a 16,8% entre as quatro velocidades de flotação para DO₅₄₀. Para DO₆₈₂, a remoção esteve compreendida entre 18,6% para velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ e 23,4% para 36 cm min⁻¹, corroborando que o emprego de maiores

velocidades de flotação não afetou negativamente a eficiência de remoção de densidade óptica.

Conforme indicam os dados representados nas Figuras 39, 40 e 41, a melhor dosagem de ozônio para a remoção das variáveis de tratamento foi a de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$. A menor fração remanescente de turbidez foi de 0,3745, indicando remoção de 62,5% da turbidez, para a velocidade ascensional de flotação de 12 cm min^{-1} . Os dados demonstraram que houve pequena diferença na remoção de turbidez entre a velocidade de flotação de 12 cm min^{-1} e a maior velocidade ascensional de flotação, de 36 cm min^{-1} , esta diferença foi de 1,4%. Para a remoção de cor aparente a dosagem de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ também mostrou efeito destacado, em que se conseguiu menor fração remanescente de cor aparente de 0,5685 (ou 43,1% de remoção) para a velocidade ascensional de flotação de 24 cm min^{-1} . A diferença para esta remoção e a segunda melhor taxa de remoção de cor, que ocorreu para 12 cm min^{-1} aparente foi de 3,5%, evidenciando que uma maior TAS pode ser utilizada. A maior remoção de densidade óptica em 540 nm foi observada para a velocidade de 24 cm min^{-1} , chegando a 26,9%. Foi observada praticamente a mesma remoção de densidade óptica em 540 nm entre as velocidades de 36 e 12 cm min^{-1} , com uma diferença de remoção de apenas 0,02%. A maior remoção para DO_{682} foi de 37,0% na velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} . A remoção mínima remoção de DO_{682} para as velocidades estudadas foi de 30,3%. A remoção máxima de DO_{750} foi de 26,6 % para a velocidade de 24 cm min^{-1} , a remoção entre as velocidades de flotação foi similar, tendo remoção mínima de 20,8% para 18 cm min^{-1} .

A dosagem de ozônio de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ foi a segunda dosagem mais eficiente para remoção de cor aparente e turbidez. Entretanto, quanto à remoção de densidade óptica apresentou índices de remoção semelhantes à dosagem de $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$. Para a dosagem de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ a remoção de turbidez esteve compreendida entre 55,2% para a velocidade de flotação de 24 cm min^{-1} e 58,6% para a velocidade de 12 cm min^{-1} . A velocidade de flotação que apresentou os melhores resultados de remoção de cor aparente foi a de 12 cm min^{-1} , que com uma fração remanescente de 0,6091, removeu 39,1% da cor aparente. Entretanto, velocidades ascensionais de flotação maiores apresentaram eficiências de remoção significativamente menores, para 18 cm min^{-1} a remoção de cor aparente caiu para 23,7%. Em relação à densidade óptica, a velocidade de flotação que apresentou desempenho destacado foi a de 12 cm min^{-1} , diminuindo as eficiências de remoção dos três comprimentos de onda nos ensaios realizados com esta velocidade de flotação.

Observou-se que quando se utiliza a ozonização seguida de FAD sem a adição de polímeros catiônicos foi possível a adoção de velocidades maiores de flotação, sem

detrimento significativo do desempenho da FAD. Para as dosagens utilizadas e o tempo de ozonização utilizado, a remoção de turbidez não ultrapassou 63%, e a remoção máxima de cor aparente foi de 43,1%. Demonstrando uma boa remoção de cor aparente, turbidez e DO, e indicando que a associação com polímeros catiônicos pode propiciar eficiência de separação sólido-líquido superior. Foi notável também que a dosagem de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ propiciou eficiências de remoção melhores que as outras dosagens utilizadas. Em relação às velocidades de flotação, verificou-se que pode-se utilizar maiores velocidades, como 24 e 36 cm min^{-1} , pois os melhores resultados de remoção das variáveis de tratamento foram observados nestas duas velocidades. Essas velocidades indicam que altas TAS poderiam ser utilizadas para a pré-ozonização seguida por FAD para separação sólido líquido de microalgas.

Figura 39 - Remoção da turbidez em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min^{-1} para as dosagens de ozônio de $0 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (●), $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (○), $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (▼) e $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 0 mg L^{-1} .

Figura 40 - Remoção da cor aparente em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min^{-1} para as dosagens de ozônio de $0 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (●), $0.005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (○), $0.010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (▼) e $0.015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 0 mg L^{-1} .

Figura 41 - Remoção de densidade óptica nos comprimentos de onda de (a) 540 nm, (b) 682 nm e (c) 750 nm em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min^{-1} para as dosagens de ozônio de $0 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (●), $0.005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (○), $0.010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (▼) e $0.015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 0 mg L^{-1} .

5.4.2 Efeito da pré-ozonização nas velocidades ascensionais de flotação para a dosagem 5 mg L⁻¹ de polímero catiônico

Os dados relativos à pré-ozonização e utilização da dosagem de 5 mg L⁻¹ estão representados nas Figuras 42; 43 e 44. Os dados demonstraram aumento da remoção de turbidez, cor aparente e densidade óptica após a pré-ozonização, inclusive demonstrando que a dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ provocou efeito semelhante ou maior que dosagens maiores na flotação por ar dissolvido.

Para o caso em que utilizou-se dosagem de polímero de 5 mg L⁻¹ e dosagem de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹, verificou-se que a fração remanescente de turbidez aumentou conforme se aumentou a velocidade ascensional de flotação. Assim, para velocidades maiores de flotação obteve-se menores eficiências de remoção de turbidez. A menor fração remanescente de turbidez foi de 0,2165, para a velocidade de 18 cm min⁻¹, correspondendo a uma remoção de 78,4% da turbidez. A menor eficiência de remoção de turbidez foi de 68,2% para a velocidade ascensional de 36 cm min⁻¹. O comportamento notado em relação à turbidez também ocorreu para a remoção de cor aparente, em que houve tendência de diminuição da eficiência de remoção para velocidades maiores de flotação. A menor fração remanescente de cor aparente para quando não se utilizou ozônio foi de 0,2626 (remoção de 73,7%) para a velocidade ascensional de flotação 12 cm min⁻¹, a maior fração remanescente de cor aparente foi 0,3290 para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹, demonstrando a queda de eficiência de remoção para velocidades de flotação maiores.

A remoção da densidade óptica nos três comprimentos de onda demonstrou ser semelhante entre as velocidades de flotação estudadas. Para DO₅₄₀ a maior remoção obtida foi de 56,3% para a velocidade ascensional de 12 cm min⁻¹. A diferença de remoção desta velocidade de flotação para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹ foi de 4,0%, mas a diferença para 24 cm min⁻¹ foi de 1,1%. Para DO₆₈₂, a maior remoção encontrada foi de 65,8% para a velocidade de 12 cm min⁻¹, a pequena diferença desta velocidade para a velocidade de 24 cm min⁻¹ persistiu para o comprimento de onda de 682 nm, sendo de cerca de 0,7%. A remoção máxima de DO₇₅₀ foi 54,5% para velocidade ascensional de flotação de 12 cm min⁻¹.

Quando o efluente algal foi submetido à pré-ozonização com as dosagens estudadas, o efeito do ozônio foi marcante para a remoção de turbidez. Entretanto, foi observado que não houve diferença significativa entre as dosagens de ozônio, para as três dosagens de ozônio

utilizadas (ver Figura 42), a menor remoção de turbidez foi de 84,3% (velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹ e 0.005 mg O₃ mg biomassa⁻¹) e maior foi de 87,1% (velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹ e 0.010 mg O₃ mg biomassa⁻¹). Ainda de acordo com a Figura 42, observa-se que a utilização da pré-ozonização permitiu boas eficiências de remoção de turbidez para as maiores velocidades de flotação estudadas.

Para 0.005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ a maior velocidade de flotação estudada de 36 cm min⁻¹ apresentou desempenho com pouca diferença de remoção de turbidez em relação às velocidades de flotação menores, com fração de turbidez remanescente de 0,1569, correspondendo à remoção de 84,3%, já para a velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ a remoção de turbidez foi de 86,5%. A diferença de remoção de turbidez da velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ para a dosagem de ozônio citada, para a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹ foi de 0,44%, indicando hipoteticamente que uma alta TAS pode ser utilizada. Em comparação com a dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ houve aumento da remoção de turbidez em 12,2% na velocidade de 12 cm min⁻¹, na velocidade de 36 cm min⁻¹ essa diferença foi de 16,1%.

De acordo com a Figura 43, observa-se que para a dosagem de 0.005 mg O₃ mg biomassa⁻¹, foi observado que a menor fração remanescente de cor aparente foi de 0,2057, para a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹. Foi observado que houve uma diferença de remoção de cor aparente de 7,2% entre a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹ e a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹. Entretanto, comparando a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹ e a velocidade de 24 cm min⁻¹, a diferença na remoção de cor aparente caiu para 3,6%.

De acordo com a Figura 44 para a dosagem de ozônio de 0.005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ a remoção de densidade óptica em 540 nm teve seu valor máximo de 65,6% na velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹, representando um aumento de 9,6% em relação à dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ na mesma velocidade de flotação. Houve diferença de remoção de 6,1% entre a velocidade de 12 cm min⁻¹ e a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹. Indicando que a separação de microalgas poderia ser prejudicada se a velocidade de flotação for da ordem de 36 cm min⁻¹.

Para DO₆₈₂, a maior remoção observada foi de 73,5% na menor velocidade investigada, de 12 cm min⁻¹, havendo uma diferença de remoção para a menor remoção observada (velocidade de 36 cm min⁻¹), de 7,3% aproximadamente. Para DO₇₅₀, a remoção máxima foi de 64,3% para velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹. Neste comprimento de onda a velocidade de 36 cm min⁻¹ também demonstrou queda mais acentuada na remoção, que foi de 55,0%.

A dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹, como mencionado anteriormente, apresentou índices de remoção de cor aparente, turbidez e DO bastante próximos da dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹. Para a remoção de turbidez, esta dosagem demonstrou pouca variação entre as velocidades ascensionais de flotação estudadas. Para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹ a fração remanescente de turbidez foi de 0,1388, e para as velocidades de 24 e 18 cm min⁻¹, foram observados dados praticamente iguais. Para a velocidade de 12 cm min⁻¹ se obteve maior remoção da turbidez, com fração remanescente de 0,1283 (remoção de turbidez de 87,1%). A dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ também propiciou bons índices de remoção da cor aparente. Para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹ obteve-se remoção de cor aparente de 76,3%, sendo esta remoção bastante próxima da obtida para a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹, que foi de 74,1%, demonstrando que ocorreu pouca influência da velocidade de flotação na remoção de cor aparente nesse caso. Esta tendência observada remoção de cor aparente se repetiu para a densidade óptica em 540, 682 e 750 nm, onde a velocidade ascensional de flotação de 36 cm min⁻¹ apresentou valores de remoção maiores que as velocidades mais baixas. Para DO₅₄₀, a melhor porcentagem de remoção foi de 62,0% para a velocidade de flotação 36 cm min⁻¹, a velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ a remoção caiu para 54,8%. A remoção de DO₆₈₂ foi de 71,5% também para 36 cm min⁻¹, e a diferença de remoção desta velocidade de flotação para a de 12 cm min⁻¹, foi de 3,0%. A maior remoção de DO₇₅₀, foi de 63,9% para a velocidade de 36 cm min⁻¹, já em 12 cm min⁻¹, a remoção foi 60,3%.

A dosagem de ozônio de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹, demonstrou desempenho inferior às outras dosagens testadas para cor aparente e densidade óptica. Entretanto, para remoção de turbidez os índices de remoção observados foram bastante semelhantes que as outras duas dosagens testadas. Para a velocidade de 36 cm min⁻¹ obteve-se fração remanescente de turbidez de 0,1471 (remoção de turbidez de 85,3 %), sendo esta a menor remoção observada, mas com uma diferença de 1,6% da melhor remoção observada, na velocidade de flotação, de 12 cm min⁻¹. A remoção de cor aparente demonstrou variabilidade, e pouca interferência das velocidades de flotação nos índices de remoção. A menor fração remanescente de cor aparente foi observada na velocidade de 36 cm min⁻¹, de 0,3119 (remoção de 68,8 %). Na velocidade de 12 cm min⁻¹ a remoção de cor aparente foi de 68,4%. Para DO 540 nm foi observada melhor remoção para a velocidade de 36 cm min⁻¹, com uma taxa de remoção de 55,0%, as velocidades de flotação menores que esta apresentaram valores que variaram pouco entre si, como a mínima remoção de 50,8% na velocidade 18 cm min⁻¹ e a remoção na velocidade de 12 cm min⁻¹ que apresentou remoção de 51,3%. Para

DO₆₈₂ o comportamento da remoção entre as velocidades de flotação se mostrou semelhante à DO₅₄₀ a maior remoção foi encontrada para 36 cm min⁻¹, com taxa de 64,70%, indo para 61,18% na velocidade de 12 cm min⁻¹. O padrão observado se repetiu para DO₇₅₀, a maior remoção obtida para DO₇₅₀ foi de 52,9% para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹. Comparando esta remoção com a obtida para a velocidade de 12 cm min⁻¹, a diferença foi de 3,9%.

A observação dos dados de remoção das variáveis de tratamento após pré-ozonização e utilização da dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹ demonstrou que houve efeito destacado na remoção de turbidez, uma vez que além de aumentar a remoção, ocorreu estabilidade de remoção desta variável conforme se aumentou as velocidades de flotação. A análise de remoção de cor aparente e densidade óptica em três comprimentos de onda indicou que houve incremento das taxas de remoção após ozonização. As dosagens que mostraram melhores resultados foram 0,005 e 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹.

Figura 42 - Remoção da turbidez em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (●), 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○), 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼) e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹.

Figura 43 - Remoção de cor aparente em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min^{-1} para as dosagens de ozônio de $0 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (●); $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (○); $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (▼); e $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 5 mg L^{-1} .

Figura 44 - Remoção de densidade óptica nos comprimentos de onda de (a) 540 nm, (b) 682 nm e (c) 750 nm em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min^{-1} para as dosagens de ozônio de $0 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (●); $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (○); $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (▼) e $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 5 mg L^{-1} .

5.4.3 Efeito da pré-ozonização nas velocidades ascensionais de flotação para a dosagem 7 mg L⁻¹ de polímero catiônico

Os dados de pré-ozonização seguida de aplicação de 7 mg L⁻¹ de polímero catiônico e flotação por ar dissolvido estão representados nas Figuras 45, 46 e 47. Com a utilização da dosagem de 7 mg L⁻¹, todas as taxas de remoção das variáveis aumentaram, em relação à dosagem de polímero catiônico usada anteriormente, e o efeito da pré-ozonização também foi nítido nas variáveis de tratamento.

De acordo com a Figura 45 para a dosagem de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹, foi observado que a fração remanescente de turbidez tendeu a aumentar conforme aumentou a velocidade ascensional de flotação, indicando queda na eficiência de tratamento para velocidades maiores de flotação. Para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹, a fração remanescente de turbidez foi de 0,3352 (remoção de 66,5%), já para a velocidade imediatamente inferior estudada, de 24 cm min⁻¹, a remoção de turbidez foi a 81,4%. A remoção máxima foi verificada para a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹, com uma taxa de 87,3%.

De acordo com a Figura 46, a remoção de cor aparente também demonstrou ser afetada negativamente para velocidades maiores de flotação, principalmente para a velocidade de 36 cm min⁻¹, em que se obteve fração remanescente de cor aparente de 0,2067 (remoção de 79,3%). A melhor remoção de cor aparente foi para a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹, com valor de 0,1592 (remoção de 84,1%). Em contrapartida, conforme mostram os dados da Figura 47, a remoção da densidade óptica em 540 nm, indicou pouca influência das velocidades de flotação. A maior remoção de DO 540 nm foi de 71,83% para a velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹. A diferença entre a maior e a remoção mais baixa (velocidade de flotação de 18 cm min⁻¹) em 540 nm foi de 1,5%. Para DO 682 nm observou-se remoção máxima de 79,3% para a velocidade de 12 cm min⁻¹. Mas a diferença desta remoção para a velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ foi de 0,3%, e a diferença da remoção da velocidade de 12 cm min⁻¹ para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹ foi de 1,0%. Para a densidade óptica de 750 nm, a melhor remoção foi de 71,0% para a velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹. Para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹, a remoção foi 69,5%. Foi observada pouca diferença na remoção da densidade óptica nos três comprimentos de onda entre as velocidades de flotação.

A análise dos dados demonstrou que a pré-ozonização provocou efeitos significativos na etapa de separação por flotação por ar dissolvido. Para a dosagem de polímero catiônico de

7 mg L⁻¹ foi verificado, assim como para a dosagem de 5 mg L⁻¹, que a pré-ozonização proporcionou aumento sensível de eficiência de remoção para velocidades maiores de flotação, apresentando taxa de remoção das variáveis melhor que o caso em que não se utilizou pré-ozonização.

A dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ demonstrou desempenho superior ou equivalente em relação às outras dosagens de ozônio utilizadas. Após a pré-ozonização com esta dosagem a fração remanescente de turbidez foi de 0,0863 (remoção de turbidez de 91,4%) na velocidade ascensional de flotação de 12 cm min⁻¹. Foi observado que a remoção de turbidez foi menor conforme aumentavam as velocidades de flotação, havendo diferença de remoção entre as velocidades de flotação de 12 cm min⁻¹ e 36 cm min⁻¹ de 6,1%, mas essa diferença diminuiu entre as velocidades de flotação de 12 cm min⁻¹ e 24 cm min⁻¹, indo para 2,7%. Após a pré-ozonização com dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ a remoção de turbidez aumentou 4,1% na velocidade de 12 cm min⁻¹ em relação ao obtido apenas com polímero catiônico na mesma velocidade de flotação. Mas na velocidade de 36 cm min⁻¹, a diferença de remoção foi de 18,9 %, entre o efluente que sofreu pré-ozonização e o que não teve pré-ozonização. Este dado indica o quanto a pré-ozonização pode favorecer a utilização de taxas maiores de aplicação superficial no tratamento com flotação por ar dissolvido.

Ainda de acordo com a Figura 46, observa-se que a dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ indicou valores de remoção de cor aparente semelhantes aos obtidos para a dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹. A maior remoção de cor aparente foi verificada para a velocidade ascensional de 12 cm min⁻¹, com uma taxa de remoção de 87,2%. Foi observado que a remoção de cor aparente diminuiu para velocidades mais altas de flotação, chegando a 78,7% para 36 cm min⁻¹. Para a velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ a remoção de cor aparente foi de 85,4%. De acordo com a Figura 47 a remoção de densidade óptica em 540 nm apresentou maior remoção para a velocidade de 18 cm min⁻¹, com uma taxa de 78,06%. A diferença de remoção para a velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ foi de 2,6 %, indicando que esta velocidade poderia ser utilizada, com pouca diferença de remoção. Para DO₆₈₂, a maior remoção foi encontrada para a velocidade de flotação de 18 cm min⁻¹, com uma taxa de 84,5%, a menor remoção foi obtida para a velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹, com taxa de 82,5%. Para DO₇₅₀ a maior remoção obtida foi de 78,4% para a velocidade de 18 cm min⁻¹. A dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ apresentou resultados de remoção de densidade óptica melhores que as outras duas dosagens de ozônio utilizadas.

A dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ foi a dosagem de ozônio que apresentou os melhores resultados de remoção de turbidez e cor aparente. A remoção de turbidez foi maior

que 90% para todas as velocidades de flotação estudadas. A remoção máxima obtida foi de 92,1% para a velocidade de 12 cm min⁻¹, com fração remanescente de turbidez de 0,0790. A diferença de remoção de turbidez para a dosagem de 0 e a de 0 de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ foi de 4,8% na velocidade de 12 cm min⁻¹, mas na velocidade de flotação de 36 cm min⁻¹ a diferença de remoção de turbidez foi de 24,4%. Este dado indica que a ozonização permitiu a utilização de altas velocidades de flotação sem afetar a remoção de turbidez, diferente do caso em que não se utilizou a pré-ozonização.

A dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ apresentou remoção de cor aparente bastante próxima à remoção obtida com a dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹, com o diferencial que para a velocidade de 36 cm min⁻¹, a remoção de cor aparente não demonstrou queda de eficiência. A menor fração remanescente de cor aparente foi obtida para a velocidade ascensional de flotação de 12 cm min⁻¹, com valor de 0,1486. As outras três velocidades de flotação estudadas apresentaram valores muito próximos entre si, sendo que para 36 cm min⁻¹ a fração remanescente de cor aparente foi de 0,1590 (remoção de 84,1%). A remoção de DO₅₄₀ foi máxima na velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹, com uma taxa de remoção de 74,8%. Houve uma diferença de remoção de 1,7% entre a velocidade de 12 cm min⁻¹ e a velocidade de 36 cm min⁻¹. Essa diferença pequena entre as velocidades de flotação foi observada também para DO₆₈₂ e DO₇₅₀. Para DO₆₈₂, a remoção máxima obtida foi de 81,02% na menor velocidade de flotação estudada, de 12 cm min⁻¹. Na velocidade de 36 cm min⁻¹ a remoção de DO₆₈₂ foi de 79,7%, demonstrando pouca diferença remoção. A remoção de DO₇₅₀ foi máxima na velocidade de 12 cm min⁻¹, com percentual de 73,6%, e mínima na velocidade de 24 cm min⁻¹, com 70,6% de remoção.

A dosagem de ozônio de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ demonstrou resultados semelhantes à dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ para a remoção de turbidez. Entretanto, as remoções de cor aparente e densidade óptica claramente foram inferiores do que as outras duas dosagens de ozônio utilizadas. A máxima remoção de turbidez foi de 89,2%. A remoção de turbidez manteve-se acima de 85% para todas as velocidades de flotação estudadas. A pré-ozonização com 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹, se mostrou vantajosa em relação à não utilização desta etapa para velocidades acima de 24 cm min⁻¹, permitindo boas eficiências de remoção de turbidez. Como mencionado anteriormente, a remoção de cor aparente para esta dosagem de ozônio demonstrou diminuição até mesmo em comparação com o caso em que não se utilizou pré-ozonização. A melhor remoção de cor aparente foi de 76,4% na velocidade de flotação de 12 cm min⁻¹, sendo que quando não foi utilizada a pré-ozonização, a remoção de cor aparente nesta velocidade de flotação foi de 84,1%. A remoção

da densidade óptica em 540 nm foi máxima para a velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹, com uma taxa de 64,4%. A melhor remoção de DO₆₈₂ foi de 73,1% para a velocidade de 12 cm min⁻¹. Houve diferença de remoção entre a velocidade de 12 cm min⁻¹ e a de 36 cm min⁻¹ de 1,5%. Para DO₇₅₀ a maior remoção observada foi de 62,2% na velocidade de 24 cm min⁻¹, e a menor na velocidade de flotação na velocidade imediatamente superior estudada, de 36 cm min⁻¹, com uma taxa de remoção de 61,7%.

Figura 45 - Remoção de turbidez em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃⁻¹ (●); 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○); 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼) e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹.

Figura 46 - Remoção de cor aparente em relação à velocidade de flotação (vflot) em cm min⁻¹ para as dosagens de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (●); 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (○); 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (▼) e 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹.

Figura 47 - Remoção de densidade óptica nos comprimentos de onda de (a) 540 nm, (b) 682 nm e (c) 750 nm em relação à velocidade de flotação (v_{flot}) em cm min^{-1} para as dosagens de ozônio de $0 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (●); $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (○); $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (▼) e $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ (Δ). Dosagem de polímero catiônico de 7 mg L^{-1} .

5.4.4 Considerações sobre os Resultados da Etapa de Análise de Velocidades Ascensionais de Flotação por Ar Dissolvido após Pré-Ozonização

Através do estudo do comportamento de remoção das variáveis turbidez, cor aparente e densidade óptica pôde-se ter uma avaliação de como a pré-ozonização influenciou o tratamento de efluente do fotobiorreator na flotação por ar dissolvido em várias velocidades ascensionais de flotação.

Em linhas gerais, foi observado que a dosagem de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ apresentou o melhor desempenho de remoção das variáveis de tratamento. Entretanto em alguns casos, a dosagem $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$, apresentou desempenho bastante próximo ou até melhor que a dosagem $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$. Já a dosagem de $0,015 \text{ mg biomassa}^{-1}$, apresentou eficiências de remoção das variáveis abaixo das outras duas dosagens utilizadas. Entretanto, esta etapa apresentou apenas análises baseadas em espectrofotometria e método nefelométrico, assim pode-se supor que a ozonização possa ter provocado

interferência nas análises por liberar matéria algal intracelular no meio líquido (provável ocorrência de lise das células). A liberação de matéria orgânica algal após ozonização já foi observada por Miao e Tao (2009), estes autores indicam que esse aumento é devido à ruptura da parede celular das algas. Assim, na próxima etapa deste trabalho, as dosagens de ozônio e de polímero catiônico serão mantidas, com a adição de mais análises físico-químicas, com vistas a estudar mais profundamente o efeito da pré-ozonização na flotação por ar dissolvido.

Esta etapa teve como objetivo indicar qual a velocidade de flotação poderia ser utilizada com segurança para que na próxima etapa deste trabalho, os efeitos da pré-ozonização na flotação por ar dissolvidos possam ser melhor estudados. Foi notável como a pré-ozonização favoreceu as velocidades mais altas de flotação estudadas (24 e 36 cm min⁻¹), pois sem a pré-ozonização as eficiências de remoção das variáveis caíram significativamente nestas velocidades. Como foram constatadas boas eficiências de remoção das variáveis de tratamento em altas velocidades de flotação, hipoteticamente, altas taxas de aplicação superficial poderiam ser utilizadas em sistemas em escala piloto. Entretanto, é primordial ressaltar que ensaios em escala piloto (com escoamento contínuo) seriam necessários para comprovação de tais resultados obtidos em unidades FAD em escala de laboratório. A velocidade de flotação de 24 cm min⁻¹ foi escolhida para realizar análises mais aprofundadas dos efeitos da pré-ozonização na flotação por ar dissolvido no próximo item deste trabalho.

5.5 RESULTADOS DA ANÁLISE DE EFEITOS DA PRÉ-OZONIZAÇÃO NA FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO

5.5.1 Considerações sobre a Água de Estudo na Etapa de Análise de Efeitos da Pré-Ozonização na Flotação por Ar Dissolvido

Na Tabela 15 estão apresentadas as respectivas médias, desvios-padrão e coeficiente de variação (CV) das variáveis de tratamento e acompanhamento do crescimento da cultura algal.

O acompanhamento do efluente nos dias dos ensaios apresentou valores de turbidez que variaram de 313 a 727 uT, a cor aparente variou de 11000 a 15760 uC. O pH das amostras variou de 8,8 a 9,3 e a alcalinidade variou de 604,1 a 728,1 mg/L de CaCO₃. A densidade óptica em 540 nm esteve compreendida entre 1,44 e 2,054. A densidade óptica em 682 nm variou de 2,158 a 2,900, e finalmente a densidade óptica em 750 nm variou de 1,221 a 1,752.

Tabela 15 - Caracterização da água de estudo durante os ensaios de pré-ozonização e flotação por ar dissolvido.

Variável	Média	Desvio-padrão	Coefficiente de Variação CV(%)
Turbidez (uT)	494	$\pm 178,0$	36,0
Cor aparente (uC)	13340	$\pm 1737,8$	13,0
pH	9,0	$\pm 0,1$	1,3
Alcalinidade (mg $\text{CaCO}_3 \text{ L}^{-1}$)	678,8	$\pm 40,1$	5,9
Densidade óptica em 540 nm	1,69	$\pm 0,2$	12,0
Densidade óptica em 682 nm	2,52	$\pm 0,3$	12,7
Densidade óptica em 750 nm	1,38	$\pm 0,2$	13,5
Clorofila a ($\mu\text{g L}^{-1}$)	4386,6	$\pm 2026,2$	46,2
UV 254 nm	0,3326	$\pm 0,065$	19,7
DQO (mg L^{-1})	1051,4	$\pm 200,7$	19,0
DQO filtrada (mg L^{-1})	144,0	$\pm 27,6$	19,1

O número médio de algas via correlação com densidade óptica em 682 nm e o peso seco via correlação com densidade óptica em 682 nm indicam $50.360.258 \text{ cél mL}^{-1}$ e $969,5 \text{ mg Peso Seco L}^{-1}$ no sétimo dia de cultivo.

5.5.2 Turbidez

Os resultados dos ensaios de pré-ozonização e flotação por ar dissolvido tendo a turbidez como variável-resposta estão representados nas Figuras 48 e 49.

Como mencionado na seção anterior, e também observando os dados de turbidez desta seção, o tratamento utilizando a pré-ozonização favoreceu o aumento das eficiências de remoção de turbidez. Foi observada máxima remoção de turbidez para a dosagem de $0.010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ e dosagem de polímero catiônico de 7 mg L^{-1} , em que se obteve uma taxa de remoção de 91,8%. A diferença para a dosagem de $0 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ e 7 mg L^{-1} foi de 10,7%. A turbidez remanescente para a máxima remoção de turbidez com as dosagens citadas foi de 34,5 uT.

Como observado na Figura 49 o aumento da dosagem de ozônio, com dosagem de polímero catiônico de 0 mg L^{-1} resultou em aumento da remoção de turbidez, chegando a uma remoção de 47,1% da turbidez na maior dosagem utilizada, de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$. Os valores de desvio-padrão foram maiores quando não se utilizou polímero catiônico. Entretanto, observou-se para os casos em que se usou polímero catiônico à base de

poliacrilamida que os valores de remoção de turbidez e a turbidez remanescente apresentaram-se próximos entre as triplicatas, como indica a pequena amplitude dos valores de desvio-padrão. Esse fato evidenciou a ação e eficiência do polímero catiônico utilizado para realizar a aglutinação e facilitar a posterior separação por FAD das microalgas e do meio líquido. Segundo Lam et al.(2014), os polímeros são capazes de aglomerar células individuais por dois mecanismos: neutralização de cargas e formação de pontes poliméricas. Através destes dois mecanismos assume-se que floculantes poliméricos apresentam maior probabilidade de realizar a separação sólido-líquido de microalgas.

Quando foi considerada a dosagem de polímero catiônico de 5 mg L^{-1} , a diferença de remoção de turbidez foi de 9,5% entre as dosagens de ozônio de 0 e $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$. A turbidez remanescente para dosagem de polímero de 5 mg L^{-1} e dosagem de ozônio de $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ foi de 103,2 uT, bastante próxima da dosagem de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$, que foi de 104,8 uT. Já para a dosagem de ozônio de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ e dosagem de 5 mg L^{-1} a turbidez remanescente foi de 46,6 uT.

Para a dosagem de 5 mg L^{-1} de polímero catiônico, os dados demonstraram que a dosagem de ozônio de $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ causou aumento de 3,3 % da eficiência de remoção de turbidez em relação ao ensaio que não foi utilizado ozônio. A diferença na remoção de turbidez entre as mesmas dosagens de ozônio citadas e dosagem de 7 mg L^{-1} de polímero catiônico foi de 8,7%.

Apesar do efeito observado de incremento na remoção de turbidez com a pré-ozonização, principalmente para a dosagem de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$, os valores de eficiência de remoção de turbidez entre as dosagens foram bastante semelhantes. A diferença de remoção entre a dosagem de 0,005 e a de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ para a dosagem de 7 mg L^{-1} foi de apenas 1,1%. Para as mesmas dosagens de ozônio e dosagem de 5 mg L^{-1} a diferença de eficiência de remoção foi de 1,3%, sendo maiores os valores observados para a dosagem de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$. A comparação entre 0,005 e a de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ indicou diferença de remoção de turbidez para dosagem de 5 mg L^{-1} de polímero catiônico de 6,2%, para a dosagem de 7 mg L^{-1} a diferença caiu para 1,9%.

Saunier et al. (1983) ao realizarem pré-ozonização seguida de coagulação/floculação com policloreto de alumínio (PAC) e sedimentação de água do rio Sena na França contendo florações algais, observaram efeito positivo da ozonização na remoção de turbidez. Os autores observaram que a redução do número de partículas suspensas (através de contagem) foi acompanhada pela redução da turbidez. Yan et al. (2007) ao tratarem águas do rio Amarelo (China) com posterior coagulação/floculação com cloreto de ferro e flotação por ar dissolvido,

observaram incremento da remoção de turbidez após utilização da pré-ozonização. Os autores citam que a pré-ozonização provocou quebra de partículas grandes em partículas menores e através da oxidação da matéria orgânica provocou agregação das partículas suspensas, auxiliando o processo de flotação por ar dissolvido. Segundo Chandrakanth et al. (1996), que estudaram a interação de matéria orgânica algal em cultura de *Chlorella vulgaris* e *Scenedesmus quadricauda* com a ozonização, a ozonização pode induzir a microfloculação, auxiliando na remoção da turbidez. Os autores observaram que a matéria orgânica algal apresenta papel importante na microfloculação.

Considerando os dados apresentados, nota-se que para a remoção de turbidez, a pré-ozonização aumentou a eficiência de tratamento, mas pode-se utilizar dosagens menores de ozônio ($0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$) com praticamente o mesmo efeito que dosagens maiores, com eficiências de remoção ligeiramente melhores (dosagens de $0,010$ e $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$).

Figura 48 - Turbidez remanescente do efluente de FBR após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

Figura 49 - Remoção de turbidez do efluente do FBR após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

5.5.2.1 Análise de efeitos da pré-ozonização na flotação por ar através de planejamento fatorial 3² utilizando a turbidez como variável resposta

Os efeitos das dosagens de ozônio e das dosagens de polímero catiônico foram verificados por planejamento fatorial 3², em que os fatores foram dosagem de ozônio (O₃) e dosagem de polímero (POL). Foram usados três níveis de cada conforme o item 4.1.6.2 de Materiais e Métodos. O modelo foi ajustado com as variáveis reais (valores de cada fator), e não com as variáveis codificadas. A Tabela 16 apresenta a tabela Anova do planejamento fatorial tendo a turbidez como variável resposta:

Tabela 16 - Análise de variância de dois fatores tendo turbidez como variável resposta

Fontes de Variação	Somas de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	Fcalc	p Valor	Hipóteses
(1) O ₃ L+Q	1671,12	2	835,558	18,36	0,000024	H ₀ : β ₁ =0
(2) POL L+Q	17732,55	2	8866,275	194,91	0,000000	H ₀ : β ₂ =0
1*2	486,04	1	486,040	10,68	0,003667	H ₀ : β ₁₂ =0
Resíduo	955,22	21	45,487		R ² = 95,36%	
TOTAL	20598,27	26	-			

A análise de variância (Anova) é normalmente usada para determinar quais fatores e quais interações apresentam significativa influência em processos (BOX et al., 1978). O p

Valor é o valor probabilístico utilizado para determinar os efeitos no modelo que foram estatisticamente significativos a um nível de significância de 95%, indicando que valores abaixo de 5% (0,05) são significativos (YI et al., 2011). Observa-se pelos dados da Tabela 16 que o p valor de todas as fontes de variação foi menor que 5% (0,05) indicando que os efeitos lineares mais os quadráticos (L+Q) da dosagem de ozônio e da dosagem de polímero são altamente significativos. Além disso, o p valor da interação entre os fatores (1*2) foi menor que 5%, indicando efeito significativo da interação entre os fatores. Assim, as hipóteses de que os fatores e os efeitos não são significativos devem ser rejeitadas. Rejeitam-se as hipóteses $H_0: \beta_1=0$, $H_0: \beta_2=0$ e $H_0: \beta_{12}=0$.

A Figura 50 apresenta os efeitos padronizados dos fatores estudados em termos de efeitos lineares (L) e quadráticos (Q) do modelo de regressão através do diagrama de Pareto. A linha indica o valor a partir do qual os efeitos tornam-se significativos. O efeito principal de um fator “x” pode ser entendido como a variação causada na resposta, quando percorre-se todos os níveis do fator “x”, independentemente de outros fatores considerados no estudo (RODRIGUES; IEMMA, 2014). Observa-se que o efeito linear da dosagem de polímero (POL(L)) é bastante influente no tratamento composto por pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. Os efeitos quadráticos (POL(Q)) das dosagens de polímero também mostraram efeitos significativos no tratamento, tendo a turbidez como variável resposta, indicando curvatura nas eficiências de remoção.

A análise fatorial indicou que os efeitos lineares da dosagem de ozônio (O3(L)) foram significativos no tratamento. Já os efeitos quadráticos foram indicados como desprezíveis (O3(Q)).

O efeito da interação entre dosagem de ozônio e dosagem de polímero se mostrou significativo, entretanto, apesar da indicação da significância do efeito entre os fatores, o valor negativo pode indicar falta de sinergismo entre os fatores. De fato, como os aumentos de eficiência com a utilização de pré-ozonização seguida de FAD foram próximos a 10%, os cálculos poderiam resultar em produtos que induzem a se concluir que a interação entre os fatores foram prejudiciais ou irrelevantes ao tratamento. Foi observado que os efeitos lineares da dosagem de polímero foram cerca de três vezes maiores que os efeitos da dosagem de polímero na resposta do tratamento.

Figura 50 - Diagrama de Pareto demonstrando os valores dos efeitos dos fatores na remoção de turbidez.

Como demonstrado na Tabela 16, o coeficiente de determinação do ajuste do modelo de regressão aos dados foi de 95,36%. A Figura 51 indica a distribuição dos dados previstos pelo modelo em relação aos dados observados. Os dados ficaram próximos à linha indicando o bom ajuste do modelo. Como os efeitos quadráticos da dosagem de ozônio não foram significativos, este coeficiente foi retirado do modelo de regressão. O modelo de regressão através dos mínimos quadrados ficou então:

$$Y = 13,66518 + 3,99769x_1 + 16,9474x_2 - 0,35302x_1x_2 - 1,00026x_2^2 \quad (16)$$

Através do modelo da Equação (16) pode-se construir a superfície de resposta, indicando os efeitos quadráticos e lineares na remoção da turbidez (Figura 52). A metodologia das superfícies de resposta é uma ferramenta adequada para avaliar as respostas e as variáveis independentes para assim otimizar processos (BAS; BOIACI, 2007). Observa-se que a dosagem de polímero pode alcançar altas remoções de turbidez mesmo com dosagens baixas de ozônio, nota-se que as eficiências de remoção foram aumentadas conforme se aumentou a dosagem de ozônio para dosagens menores de polímero. A dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹, embora não tenha aumentado muito a eficiência de remoção para dosagens próximas de 7 mg L⁻¹ de polímero catiônico, provocou aumentos na eficiência de remoção quando dosagens iguais ou menores que 5 mg L⁻¹ de polímero foram usadas. Sendo que eficiências de remoção de turbidez por dosagens de polímero catiônico menores que 5 mg L⁻¹ foram previstas pelo modelo de regressão.

Figura 51 - Valores observados em relação aos valores preditos pelo modelo de regressão para remoção de turbidez

Figura 52 - Superfície de resposta da remoção de turbidez após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. Dosagem de ozônio ($\times 10^{-3}$ mg O_3 mg biomassa $^{-1}$) relação à dosagem de polímero catiônico (mg L^{-1}).

5.5.3 DQO

Os dados de remoção da demanda química de oxigênio estão representados na Figura 53. A demanda química de oxigênio (DQO) é definida como a quantidade de oxidante específico que reage com a amostra sob condições controladas. Componentes orgânicos e inorgânicos são sujeitos à reação, e muitas vezes a quantidade orgânica é predominante. A DQO é uma variável de grande interesse no estudo de águas residuárias (APHA, 2012). A DQO foi utilizada como variável de estudo pois indica a eficiência do tratamento para

remover matéria algal e material dissolvido proveniente do meio M8a. A DQO do M8a é 906,4 mg O₂ L⁻¹.

A melhor remoção de DQO foi observada para a dosagem de ozônio de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e dosagem de polímero de 7 mg L⁻¹, com uma taxa de remoção de 70,3%. Em relação à dosagem de ozônio de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹, a remoção de DQO aumentou 23,2%.

Observou-se que o aumento da dosagem de ozônio sem a utilização de polímero catiônico promoveu o aumento da remoção de DQO, que chegou a 15,3% na dosagem de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹.

Através da Figura 53 observa-se que a diferença de remoção na variável resposta foi notável após a utilização da pré-ozonização. A dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ proporcionou aumento na eficiência de remoção de DQO de 20,6% para a dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹, e para a dosagem de 7 mg L⁻¹ a diferença de remoção utilizando a mesma dosagem de ozônio foi de 23,1%. A dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹ demonstrou queda na eficiência conforme a dosagem de ozônio aumentou após 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹. Quando se utilizou a dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ a eficiência de remoção foi de 62,2%, já em 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ a eficiência de remoção de DQO caiu para 49,9%.

Para a dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹ a eficiência de remoção de turbidez foi de 70,2% para a dosagem de ozônio de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹, a dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ foi apenas 0,1% mais eficiente na remoção de turbidez que a dosagem de ozônio de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹. Já para a dosagem de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ a remoção de turbidez caiu para 67,1%.

Figura 53 - Remoção de DQO após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

5.5.3.1 Análise de efeitos da pré-ozonização na flotação por ar através de planejamento fatorial 3^2 utilizando a turbidez como variável resposta

Semelhantemente como foi feito para aferir os efeitos das dosagens de ozônio e polímero catiônico na remoção de turbidez, nesta seção foi utilizado o planejamento fatorial 3^2 para avaliar os efeitos dos fatores citados na remoção da DQO. Os fatores foram dosagem de ozônio (O_3) e dosagem de polímero (POL). A Tabela 17 apresenta a tabela Anova do planejamento fatorial tendo a DQO como variável resposta:

Tabela 17 - Análise de variância de dois fatores tendo DQO como variável resposta

Fontes de Variação	Somas de Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrados Médios	Fcalc	p Valor	Hipóteses
(1) O_3 L+Q	1903,26	2	951,631	5,58996	0,011315	$H_0 : \beta_1=0$
(2) POL L+Q	17217,92	2	8608,961	50,56975	0,000000	$H_0 : \beta_2=0$
1*2	104,24	1	104,243	0,61233	0,442646	$H_0 : \beta_{12}=0$
Resíduo	3575,03	21	170,239		$R^2 = 84,45\%$	
TOTAL	22994,49	26				

Os dados da Tabela 17 indicam que os efeitos lineares e quadráticos tanto da dosagem de ozônio quanto da dosagem de polímero foram significativos (p Valor menor que 0,05). Entretanto, a tabela Anova sugere que o efeito entre os dois fatores não foi significativo. Assim, rejeitam-se as hipóteses de nulidade dos efeitos $H_0 : \beta_1=0$ e $H_0 : \beta_2=0$. Já hipótese de nulidade do efeito da interação entre os fatores ($H_0 : \beta_{12}=0$) não é rejeitada. O coeficiente de determinação da regressão foi de 84,45%, indicando que outros fatores ignorados pelo estudo foram significativos para a remoção de DQO, mas que 84,45% da variabilidade dos dados pode ser explicada pelo modelo proposto.

A Figura 54 representa o diagrama de Pareto demonstrando os efeitos normalizados dos fatores, indicando o valor a partir do qual os efeitos são significativos. Observa-se que os efeitos lineares da dosagem de polímero são significativamente maiores que os efeitos lineares da dosagem de ozônio, que entretanto, são também significativos. A interação entre os fatores foi considerada desprezível, assim como os efeitos quadráticos das dosagens de polímero e de ozônio.

Figura 54 - Diagrama de Pareto demonstrando os valores dos efeitos dos fatores na remoção de DQO.

A Figura 55 mostra o ajuste dos dados ao modelo de regressão, comparando a dispersão entre valores previstos pelo modelo e observados experimentalmente. Observou-se que com coeficiente de determinação de 84,45% os dados não foram completamente explicados pelo modelo. O modelo de regressão proposto produziu a superfície de resposta da Figura 56. O gráfico indicou que o aumento da eficiência de remoção da DQO foi maior quando a pré-ozonização foi utilizada, mas que a remoção de DQO é tanto mais eficiente quanto mais polímero for utilizado, pois a dosagem de polímero apresenta influência marcante no tratamento. Desconsiderando os efeitos determinados como não-significativos, o modelo de regressão foi:

$$Y = -2,70682 + 3,9346x_1 + 14,38x_2 \quad (17)$$

Figura 55 - Diagrama de Pareto demonstrando os valores dos efeitos dos fatores dosagem de polímero catiônico e dosagem de ozônio na remoção de DQO.

Figura 56 - Superfície de resposta da remoção de DQO após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. Dosagem de ozônio ($\times 10^{-3}$ mg O_3 mg biomassa $^{-1}$) relação à dosagem de polímero catiônico (mg L^{-1})

5.5.4 Cor aparente

Os dados de cor aparente remanescente estão representados na Figura 57 e os dados de remoção de cor aparente estão representados na Figura 58.

Observou-se máxima remoção de cor aparente para a dosagem de ozônio de 0,010 mg O_3 mg biomassa $^{-1}$ e dosagem de polímero catiônico de 7 mg L^{-1} , chegando à taxa de 88,4%, a cor aparente remanescente foi de 1380 uC. Utilizando a dosagem de ozônio de 0,010 mg O_3 mg biomassa $^{-1}$ a remoção de cor aparente aumentou 6,2% para a dosagem de 7 mg L^{-1} em relação à dosagem de 0 mg O_3 mg biomassa $^{-1}$. Entretanto, a remoção de cor aparente chegou à quase 90%, valor considerado ótimo quando as etapas de flotação por ar dissolvido foram otimizadas com dosagem de 10 mg L^{-1} de polímero catiônico. Essa mesma comparação entre as dosagens de ozônio para a dosagem de polímero catiônico 5 mg L^{-1} indicou diferença na remoção de cor aparente de 9,8%.

Os dados para os casos em que a pré-ozonização foi usada com dosagem de polímero catiônico de 0 mg L^{-1} indicaram baixa eficiência da pré-ozonização e da FAD para a remoção de cor aparente. A melhor eficiência de remoção para quando não se usou polímero catiônico foi a dosagem de ozônio de 0,010 mg O_3 mg biomassa $^{-1}$, com uma taxa de remoção de 26,21%. Foi constatado que a remoção de cor só foi evidente após dosagens de 0,005 mg O_3 mg biomassa $^{-1}$. O ozônio é um oxidante forte conhecido por seus efeitos na remoção de cor, sabor e odor (MIAO; TAO, 2009), com efeitos claros quando utilizado para tratar águas contendo algas. Segundo Betzer et al. (1980), quando ozonização é utilizada como único

método de separação das algas do meio líquido, a remoção significativa de cor pode ser conseguida com altas dosagens de ozônio (50 mg L^{-1}) e tempo de contato superior a 30 minutos. Entretanto, dosagens altas e com tempo de contato grandes são anti-econômicas.

A diferença de remoção entre a dosagem de ozônio 0 e $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ foi praticamente nula quando o polímero catiônico foi utilizado na dosagem de 5 mg L^{-1} , já para a dosagem de 7 mg L^{-1} , a diferença foi 0,6%.

A remoção de cor aparente apresentou queda de desempenho para a dosagem de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$, em que a remoção de cor aparente na dosagem de polímero catiônico de 5 mg L^{-1} foi menor que o caso em que a pré-ozonização não foi utilizada. Para a dosagem de polímero de 7 mg L^{-1} a remoção chegou a 84,1%, uma taxa melhor que a dosagem de $0,005 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$.

Nesta seção a dosagem de $0,015 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ foi utilizada para realizar a análise de variância, visto que análise com planejamento fatorial apenas três dosagens de cada fator foram utilizadas.. Um dos requisitos para a utilização da Anova é a normalidade dos resíduos, o que indica a não-tendenciosidade do modelo linear utilizado e a normalidade foi comprovada pelo teste de Shapiro-Wilk, comumente utilizado para menos de 50 observações. A análise de variância de dois fatores das médias de remoção de cor indicou que o polímero teve influência significativa (p valor menor que 0,001), mas a dosagem de ozônio não foi estatisticamente significativa como influenciadora nas taxas de remoção (p valor de 0,072), provavelmente, devido ao pouco incremento na remoção de cor aparente.

Figura 57 - Cor aparente remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

Figura 58 - Cor aparente remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

5.5.5 Clorofila a

Os dados das duplicatas que indicam a concentração de clorofila a remanescente e a remoção de clorofila a estão representados nas Figuras 59 e 60. A medida da concentração da clorofila a é um dos métodos mais utilizados para averiguar a separação das microalgas do meio líquido (KWAK; KIM, 2015).

No sétimo dia de cultivo a concentração média de clorofila a foi de 3552 $\mu\text{g L}^{-1}$. A menor concentração remanescente de clorofila a foi de 649,8 $\mu\text{g L}^{-1}$ para a dosagem de ozônio de 0,005 $\text{mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ e dosagem de polímero catiônico de 7 mg L^{-1} , a remoção de clorofila a para essas duas dosagens foi de 81,7%. Comparando esse par de dosagens com a dosagem de ozônio de 0 $\text{mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ e dosagem de polímero de 7 mg L^{-1} , houve aumento de 9,1 % de remoção de clorofila a.

Os dados para os ensaios com pré-ozonização e dosagem de polímero catiônico de 0 mg L^{-1} demonstraram a maior eficiência de remoção de clorofila a para a dosagem de ozônio de 0,005 $\text{mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$, com uma taxa de remoção de 45,8%, e clorofila a remanescente de 1924 $\mu\text{g L}^{-1}$. As dosagens de ozônio de 0,010 e 0,015 $\text{mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$ demonstraram desempenho inferior na remoção de clorofila a que a dosagem de 0,005 $\text{mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$, com remoção de 44,1 e 37,9% respectivamente. Segundo Sukenik et al. (1987) a remoção de clorofila a quando um oxidante como o ozônio é utilizado indica a descoloração deste pigmento, significando um indício de dano na parede celular das

microalgas. Uma segunda evidência é o aumento da matéria orgânica dissolvida de origem algal. Dados que indicam essa afirmação serão apresentados nas próximas seções.

Para a dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹, observou-se efeito destacado da pré-ozonização na remoção de clorofila a apenas para a dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹, nestas dosagens obteve-se 71,1 % de remoção de clorofila a. A diferença de remoção da clorofila da dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ em relação à dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ foi de 15,7%.

A dosagem de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ com utilização de polímero catiônico apresentou remoção de clorofila a bastante semelhante com a dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹, em que a pré-ozonização não ocorreu. Para a dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹, a diferença de remoção de clorofila a foi de 1,7% entre as dosagens de ozônio citadas. Para a dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹ a dosagem de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ foi 1,2% mais eficiente que a dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹. Segundo Ribau e Teixeira (2007) a matéria orgânica dissolvida pode influenciar na demanda de coagulante para a remoção ótima de clorofila a. Esta possibilidade será estudada em itens posteriores deste trabalho.

O teste de Shapiro-Wilk demonstrou distribuição normal dos resíduos (P = 0,365), viabilizando a utilização da análise de variância de dois fatores. A Anova indicou que a dosagem de ozônio não apresentou influência significativa nos resultados de remoção (p valor de 0,161), já a dosagem de polímero catiônico foi estatisticamente significativa na remoção de clorofila a (p valor menor que 0,001). Entretanto, essa estatística tende a refletir o quanto a utilização do polímero catiônico provoca efeitos significativamente maiores do que a utilização do ozônio como pré-oxidante auxiliando no tratamento.

Figura 59 - Clorofila a remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

Figura 60 - Remoção de clorofila a após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

5.5.6 Potencial Zeta

Os dados de potencial zeta após o tratamento com pré-ozonização e flotação por ar dissolvido estão representados na Figura 61. A medição do potencial zeta pode fornecer indícios de como efetivamente ocorre a separação algal do meio líquido (KWAK; KIM, 2015). Segundo Danquah et al. (2009) o potencial zeta tem papel essencial para explicar a aglomeração das microalgas, assim, em espécies unicelulares, a forma de a cultura não

flocular naturalmente é criar uma carga elétrica negativa na superfície das células. Se o potencial zeta for longe do ponto isoelétrico, ocorre mínima interação intercelular entre as células.

O potencial zeta médio da cultura de microalgas no sétimo dia de cultivo foi de -21,07 mV. Aproximadamente o mesmo valor de potencial zeta foi observado para o tratamento em que as dosagens de polímero e de ozônio foram iguais a 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e 0 mg L⁻¹, respectivamente.

Durante os ensaios de pré-ozonização e flotação por ar dissolvido, o potencial zeta não chegou próximo ao ponto isoelétrico. O valor mais próximo do ponto isoelétrico de potencial zeta foi de -17,53 mV para dosagem de 0 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹. Segundo YAP et al. (2014) quando polímeros com alto peso molecular são utilizados, como o polímero utilizado neste trabalho, o potencial zeta pode ser negativo mesmo em dosagens acima do requerido para a remoção ótima de microalgas.

Observou-se que para os ensaios em que a dosagem de polímero catiônico foi de 0 mg L⁻¹ e a pré-ozonização foi utilizada, o potencial zeta foi semelhante ao valor inicial da cultura ou levemente superior a este. Para a dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e 0 mg L⁻¹ de polímero o potencial zeta diminuiu para -21,6 mV. Segundo Cheng et al. (2010), que desenvolveram um sistema de flotação por ozônio disperso para remoção de *Chlorella vulgaris* sem utilização de coagulantes, e que utilizaram doses de ozônio semelhantes às utilizadas neste trabalho, a ozonização causou diminuição do potencial zeta, diminuindo de -6 mV para -15 mV. Tendência contrária foi observada por Nguyen et al. (2013), que utilizaram a pré-ozonização como auxiliar para a flotação por ar disperso para separação sólido-líquido de *Chlorella vulgaris*. Segundo os autores, o potencial zeta aumentou de -18,1 mV para -14,6 mV após 5 minutos de ozonização. Segundo Toh et al. (2014) a membrana celular das microalgas *Chlorella sp.* contém os grupos funcionais carboxila(-COOH), tiol(-SH) e hidroxila (-OH) e as ligações carbonila (C=O) e amina (N-H). A desprotonação destes grupos pode gerar o aumento de cargas negativas na superfície celular. Isso explica o potencial zeta negativo natural das microalgas, mas também pode significar que após ozonização, a membrana celular se decompõe em pedaços menores através da sua quebra e pode proporcionar maior quantidade de ânions em solução.

Como observado em seções anteriores, que os melhores resultados de remoção de variáveis de tratamento envolveram a utilização de pré-ozonização com dosagens entre 0.005 e 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e dosagens de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹. Foi observado que o potencial zeta nessas combinações de dosagens resultou quase o mesmo, com valor de -

19,8 mV para dosagem de 0,005 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e -19,83 mV para dosagem de ozônio de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹. Este valor é maior que o potencial zeta inicial da cultura antes do tratamento, fato que indica a ação da neutralização de cargas do polímero catiônico.

A dosagem de ozônio de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ apresentou potencial zeta maior que as outras dosagens de ozônio quando polímero catiônico foi utilizado, embora o desvio-padrão indique que houve variabilidade significativa nos resultados obtidos. O potencial zeta para a dosagem citada de ozônio e dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹ foi de -18,2 mV.

Os resíduos apresentaram distribuição normal segundo o teste de Shapiro-Wilk (P = 0,2), permitindo aplicabilidade da análise de variância. Tanto a dosagem de ozônio (p valor de 0,023) quanto a dosagem de polímero catiônico (p valor de 0,004) apresentaram influência significativa nos resultados de potencial zeta.

Figura 61 - Potencial zeta das amostras após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

5.5.7 Análise da liberação da matéria orgânica intracelular e seus efeitos no tratamento com pré-ozonização e flotação por ar dissolvido.

Os dados relativos à absorbância em UV_{254 nm} estão representados na Figura 62. Os dados da DQO filtrada estão representados na Figura 63. Ambas as análises foram realizadas após filtração em membrana de fibra de vidro de 0,45 µm das amostras tratada. A medição da

absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ é considerada uma medida indireta da matéria orgânica dissolvida de origem algal, e a medição do carbono total ou orgânico pode ser considerada uma medição direta (SUKENIK et al., 1987) .

O valor médio da absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ da cultura com 7 dias de cultivo foi de $0,325\text{ cm}^{-1}$, e o valor médio da DQO filtrada da cultura foi de $145,7\text{ mg O}_2\text{ L}^{-1}$.

Observou-se que a absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ e a DQO filtrada aumentaram quando a pré-ozonização foi utilizada e a dosagem de polímero catiônico foi de 0 mg L^{-1} . De modo geral, o valor das variáveis citadas aumentou linearmente entre as dosagens de ozônio utilizadas, chegando ao máximo na dosagem de ozônio de $0,015\text{ mg O}_3\text{ mg biomassa}^{-1}$. Para esta dosagem de ozônio e dosagem de 0 mg L^{-1} de polímero catiônico, a absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ chegou ao valor de $0,465\text{ cm}^{-1}$ e o valor de DQO filtrada foi de $191,8\text{ mg O}_2\text{ L}^{-1}$. A ozonização de algas pode propiciar o aumento da matéria orgânica dissolvida, devido ao dano da membrana celular causando a liberação do conteúdo do citoplasma (HAMMES et al., 2007; MIAO; TAO, 2009).

Nos ensaios em que a dosagem de ozônio foi de $0\text{ mg O}_3\text{ mg biomassa}^{-1}$ e o polímero catiônico foi utilizado, observou-se que houve diminuição da absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ nas duas dosagens de polímero catiônico, em que o menor valor foi observado para a dosagem de 5 mg L^{-1} com valor de $0,3078\text{ cm}^{-1}$, entretanto, havendo pouca diferença para a dosagem de 7 mg L^{-1} , que foi de $0,3189\text{ cm}^{-1}$. Já para DQO filtrada os valores foram maiores que os observados na cultura anteriormente ao tratamento.

A dosagem de ozônio de $0,005\text{ mg O}_3\text{ mg biomassa}^{-1}$, demonstrou irregularidade nos dados de $UV_{254\text{ nm}}$ e DQO filtrada para as dosagens de polímero utilizadas. Nesse caso a absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ indicou que a dosagem de 7 mg L^{-1} diminuiu a matéria orgânica dissolvida após ozonização. Já a DQO filtrada indicou que as mesmas dosagens de ozônio e polímero resultaram em aumento em relação ao caso que polímero não foi utilizado.

Para a dosagem de $0,010\text{ mg O}_3\text{ mg biomassa}^{-1}$ de ozônio foi observado que após a pré-ozonização e utilização de polímero catiônico houve redução da absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ e DQO filtrada, entretanto os valores são próximos do que o caso em que a pré-ozonização não foi utilizada. Para a dosagem de $0,010\text{ mg O}_3\text{ mg biomassa}^{-1}$ e dosagem de polímero de 7 mg L^{-1} a absorbância em $UV_{254\text{ nm}}$ foi de $0,397$ e DQO filtrada foi de $130,2\text{ mg O}_2\text{ L}^{-1}$, já para a mesma dosagem de ozônio e 0 mg L^{-1} de polímero a absorbância foi de $0,319$ e DQO filtrada de $157,8\text{ mg O}_2\text{ L}^{-1}$.

Como observado em seções anteriores as dosagens de ozônio que proporcionaram melhores resultados conjuntamente ao uso de polímero catiônico foram as dosagens de $0,005$ e

0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹. Em geral, a dosagem de ozônio de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ demonstrou valores próximos de remoção das variáveis de tratamento às duas dosagens, embora inferiores, e uma das possíveis explicações é que o aumento da concentração de matéria orgânica algal pode ter prejudicado as etapas de coagulação e floculação e posterior separação sólido-líquido por FAD.

Através dos dados obtidos para absorvância em UV_{254 nm} e DQO filtrada para os ensaios com dosagem de ozônio de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ observou-se que houve aumento das variáveis estudadas à níveis superiores em comparação com dosagens menores de ozônio e com utilização de polímero catiônico. Quando a dosagem de polímero catiônico foi de 0 mg L⁻¹, a absorvância em UV_{254 nm} foi de 0,465 cm⁻¹, e após a adição de polímero catiônico o valor desta variável foi de 0,410 cm⁻¹ para dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹ chegando a 0,400 cm⁻¹ com dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹. A DQO filtrada para a dosagem de ozônio de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e 0 mg L⁻¹ de polímero foi de 191,8 mg O₂ L⁻¹, quando esta dosagem de ozônio foi utilizada com dosagem de polímero catiônico de 5 mg L⁻¹, a DQO filtrada foi de 179,0 mg O₂ L⁻¹. Para a dosagem de polímero catiônico de 7 mg L⁻¹ a DQO filtrada diminuiu para 177,0 mg O₂ L⁻¹.

Através dos valores observados para as variáveis estudadas para a dosagem de ozônio de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ pode-se observar que o polímero catiônico reduziu os valores de UV_{254 nm} e DQO filtrada, entretanto, os valores foram superiores aos observados nos outros ensaios, com dosagens menores de ozônio. Estes níveis podem indicar que o tratamento com a dosagem de 0,015 mg O₃ mg biomassa⁻¹ de ozônio conjuntamente com a utilização de polímero catiônico foi menos eficiente que dosagens menores de ozônio devido à maior quantidade de matéria orgânica algal dissolvida. Sugerindo que para a remoção de microalgas uma dosagem ótima de ozônio como pré-oxidante deve ser utilizada com polímero catiônico para separação sólido-líquido através da flotação por ar dissolvido.

A liberação da matéria orgânica algal pode ser um benefício para o tratamento, pois as algas coagulam, floculam e podem flotar com maior facilidade (BETZER et al., 1980). Entretanto, com o aumento da dosagem de ozônio ocorre aumento da matéria orgânica algal e o tratamento passa a ser menos eficiente a partir de uma certa dosagem. Neste trabalho a dosagem que teve melhores resultados de remoção de variáveis de tratamento foi a dosagem de 0,010 mg O₃ mg biomassa⁻¹ e a partir desta houve diminuição dos efeitos positivos da ozonização. Segundo Haarhoff e Cleasby (1989) que estudaram a matéria orgânica extracelular de *Chlorella sp.*, polímeros tendem a interagir preferencialmente com matéria orgânica algal dissolvida, o que explica a queda na eficiência de tratamento para outras

variáveis de interesse. De acordo com estes autores a matéria orgânica de origem algal apresenta natureza aniônica e polimérica. Se um polímero aniônico em solução e um polímero catiônico colidem, ocorrerá atração eletrostática, com ação dos mecanismos de neutralização de cargas e adsorção, favorecendo a formação de flocos.

Figura 62 - Absorbância em UV_{254 nm} das amostras filtradas após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

Figura 63 - DQO filtrada das amostras após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

5.5.8 Remoção de nutrientes após cultivo em fotobiorreator

As análises de fósforo total e nitrogênio total foram feitas no efluente do fotobiorreator antes e após o tratamento com pré-ozonização e FAD. A concentração de fósforo total do

meio padrão M8a foi determinada e seu valor médio foi de 157,3 mg L⁻¹. A concentração de nitrogênio total do meio M8a foi de 673,1 mg L⁻¹.

As análises de concentração de nutrientes foram feitas no sétimo dia de cultivo, e observou-se que a concentração remanescente de fósforo total foi de 97,8 mg L⁻¹ no efluente do fotobiorreator, diminuindo a concentração em 59,5 mg L⁻¹, com taxa de remoção de fósforo total de 37,8%. A concentração de nitrogênio total remanescente no efluente do fotobiorreator foi de 465,8 mg L⁻¹, ocorrendo diminuição de 207,3 mg L⁻¹ de nitrogênio total, a eficiência de remoção de nitrogênio total foi de 29,7%. Como observado na seção 3.1.1, a remoção de nutrientes como fósforo e nitrogênio ocorre devido à absorção algal, pois as microalgas necessitam de carbono, nitrogênio e fósforo para o crescimento celular, sendo o nitrogênio o segundo componente mais importante após o carbono (SHI et al., 1997).

Lizzul et al. (2013) estudaram o crescimento de *Chlorella sorokiniana* meio padrão de cultivo (meio Bold Basal) e em esgoto doméstico. Os autores compararam a utilização de gás de exaustão de motores, que propiciam dióxido de carbono para o sistema em relação à quando apenas a aeração foi utilizada (0,02 vvm), a temperatura foi mantida em 30°C, a iluminação foi feita sob 80 $\mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$. As algas eram cultivadas em vasos cilíndricos e o gás de exaustão era proveniente de um motor cilíndrico à diesel, o gás de exaustão continha 12 % de dióxido de carbono, e esse gás foi adicionado à aeração das algas. Apesar dos resultados promissores, indicando alta produtividade das algas e remoção de nutrientes, foi observado que culturas de *Chlorella sorokiniana* sem enriquecimento com CO₂ também podem realizar a remoção de nutrientes em quantidades satisfatórias. Os autores observaram remoção de fósforo na forma de fosfato de 23% dentro de 96 horas de cultivo, e sem enriquecimento com dióxido de carbono.

Os resultados de fósforo total e nitrogênio total após o tratamento por pré-ozonização e FAD demonstraram pouca variabilidade entre eles e os resultados iniciais de fósforo total e nitrogênio total após o fotobiorreator, indicando que o tratamento não provocou efeitos na remoção dos nutrientes. Em relação ao fósforo total todos os valores tenderam a ficar praticamente iguais à média de fósforo total remanescente encontrada no efluente do fotobiorreator. A distribuição dos dados de nitrogênio indicou maior variabilidade dos dados encontrados, que entretanto, ficaram bastante próximos à média. Não foi possível identificar um padrão de distribuição dos dados com e sem a ozonização e polímero catiônico. Luo et al. (2015) realizaram a ozonização de esgoto sanitário para estudar os mecanismos de remoção de nitrogênio na forma de amônia. Os autores verificaram que o ozônio provoca a oxidação de amônia para nitrito e finalmente oxida este para formar nitrato, no estágio mais oxidado da

molécula de nitrogênio. Não foi observado formação de nitrogênio molecular no estudo. Então após o tratamento a concentração de nitrogênio total não foi alterada. As Figuras 64 e 65 representam os dados de fósforo total remanescente e nitrogênio total remanescente após tratamento com pré-ozonização e FAD.

Figura 64 - Fósforo total remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

Figura 65 - Nitrogênio total remanescente após pré-ozonização e flotação por ar dissolvido. No eixo x os valores representam a dosagem de ozônio-dosagem de polímero.

5.6 SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

O presente trabalho indicou a eficiência da flotação por ar dissolvido na eficiência de remoção de microalgas de fotobiorreator, onde foi possível demonstrar que a flexibilidade que

o sistema demonstrou quando polímero catiônico foi utilizado como coagulante pode levar à redução de custos na implantação e operação do sistema. O tratamento para remoção de microalgas por pré-ozonização e FAD neste trabalho foi otimizado visando o objetivo de praticidade operacional e redução de custos, podendo provocar alguma redução na eficiência do tratamento, devido à não utilização da etapa de mistura lenta, redução da quantidade de ar adicionada ao sistema e utilização de velocidades de flotação altas. Contudo, a eficiência de remoção das variáveis de estudo se mostrou bastante satisfatória durante esse estudo. Desta forma, estudos futuros podem se basear nesse trabalho e utilizar parâmetros de tratamento que maximizem a remoção de microalgas.

A utilização do polímero catiônico se mostrou altamente vantajosa para a remoção de microalgas, e nesse trabalho foi utilizado polímero catiônico comercial à base de poliacrilamida. Como visto na etapa de revisão bibliográfica, esse polímero tem seu uso restringido quando utilizado para alimentação humana ou animal, sendo vantajoso para sistemas visando a produção de biocombustíveis. Assim, pode-se realizar estudos para a produção ou utilização de polímeros naturais que podem ser isentos de efeitos adversos à saúde humana ou animal.

A pré-ozonização historicamente foi utilizada em sistemas de tratamento com FAD visando aumentar a eficiência de remoção de fitoplâncton, e neste estudo demonstrou provocar efeitos positivos no tratamento visando a separação sólido-líquido de microalgas. Próximos estudos poderiam utilizar a ozonização e flotação por ar dissolvido acopladas em uma única etapa, como forma de comparar essa configuração com a utilização da pré-ozonização e posterior flotação por ar dissolvido para separação de biomassa algal.

Observou-se através da revisão bibliográfica e posteriormente em resultados e discussões deste trabalho que *Chlorella sorokiniana* apresenta alto potencial de crescimento, mesmo sem a utilização de aeração enriquecida com dióxido de carbono e em condições fotoautotróficas (sem a adição de fonte de carbono orgânico). Também foi considerável a remoção de nutrientes nestas condições. Além disso, a microalga é flexível quanto às condições de cultivo e pode crescer em temperaturas próximas à 40°C. Desta forma, é altamente recomendável a utilização desta microalga para remoção e recuperação de nutrientes de águas de esgotos domésticos, que apresentam altas concentrações de nutrientes. Os estudos podem objetivar as mais variadas aplicações de microalgas e utilizar várias configurações de fotobiorreatores e sistemas de tratamento para posterior separação sólido-líquido, como o sistema sugerido neste estudo, contando com pré-ozonização e flotação por ar dissolvido.

6 CONCLUSÃO

1. *Chlorella sorokiniana* apresenta alto potencial de crescimento, visto que durante o monitoramento a fase estacionária não foi alcançada nesta pesquisa, foi observada taxa máxima de crescimento $0,12 \text{ h}^{-1}$. Recomenda-se a realização de estudos futuros com utilização desta microalga para remover nutrientes de esgotos domésticos.
2. A flotação por ar dissolvido utilizando polímero catiônico à base de poliacrilamida foi efetiva na separação sólido-líquido de microalgas utilizando altas dosagens de polímero, com dosagem ótima de 10 mg L^{-1} . O polímero utilizado foi sensível ao valor de pH à temperatura de 25°C , obtendo melhor eficiência para valores próximos à neutralidade.
3. A rápida formação de flocos na mistura rápida utilizando polímero à base de poliacrilamida com gradiente e tempo de mistura rápida otimizados (G_{mr} de 500 s^{-1} e T_{mr} de 30 segundos) permite a supressão da etapa de mistura lenta.
4. A pré-ozonização produziu bons resultados mesmo em amostras coletadas em velocidades de flotação da ordem de 24 e 36 cm min^{-1} . Este efeito foi observado para as três dosagens de ozônio utilizadas.
5. A pré-ozonização aumentou a eficiência de remoção de variáveis como cor aparente, turbidez, clorofila a e DQO. Obtendo-se a dosagem ótima de ozônio de $0,010 \text{ mg O}_3 \text{ mg biomassa}^{-1}$. A pré-ozonização causou incremento de remoção nas variáveis estudadas próximo a 10%. Foram observadas interações significativas da dosagem de ozônio com a dosagem de polímero catiônico nas respostas das variáveis.
6. A dosagem de ozônio acima da dosagem ótima apresentou queda de eficiência das variáveis de tratamento. Entretanto, pode-se presumir que o aumento de substâncias orgânicas dissolvidas pode ter provocado efeitos adversos no tratamento com coagulação.

7. A dosagem de polímero catiônico apresentou efeito cerca de três vezes maior que a dosagem de ozônio na eficiência de remoção de turbidez e DQO.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACREMAN J. Algae and cyanobacteria: isolation, culture and long-term maintenance. **Journal of Industrial Microbiology**, v.13, n.3, p.193–4, 1994.

AI, W. et al. Development of a ground-based space micro-algae photo-bioreactor. *Advances in Space Research*, v. 41, p.742-747, 2008.

AGBAKPE, M. et al. 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. (2014) Mixotrophic metabolism of *Chlorella sorokiniana* and algal-bacterial consortia under extended dark-light periods and nutrient starvation. **Applied Microbiology and Biotechnology**, DOI 10.1007/s00253-014-6125-5, publicado online em 24 de outubro de 2014.

APHA. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 22nd ed. American Public Health Association, Washington, DC, 2012.

ARBOLEDA, J. V. **Teoria y practica de la purificación del agua**. 3 ed. McGraw-Hill, Interamericana de Colombia, 2000.

ASLAN, S.; KAPDAN, I.K. Batch kinetics of nitrogen and phosphorus removal from synthetic wastewater by algae. **Ecological Engineering**, 28: 64-70, 2006.

BAO, M. et al. 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.

BAS, D.; BOIACI, Í. Modeling and optimization i: usability of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**, v. 78, n. 3, p. 836-845, 2007.

BELTRÁN, F. J. **Ozone reaction kinetics for water and wastewater treatment systems**. Lewis Publications, 2004.

BENEMANN, J. R.; OSWALD, W. J. **Systems and economic analysis of microalgae ponds for conversion of CO₂ to biomass**, 1996.

BERNHARDT H., et al. Influence of algogenic organic substances on flocculation and filtration. *A. Hydroch. Hydrobiol*, v. 17, p. 235-277, 1989.

BETZER, N; ARGAMAN, Y.; KOTT, Y. Effluent treatment and algae recovery by ozone-induced flotation. **Water Research**, v. 14, p. 1003-1009, 1980.

BITENCOURT, M. A. O. et al. Anti-inflammatory effects of methanolic extract of green algae *Caulerpa mexicana* in a murine model of ulcerative colitis. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v.25, p. 677-682, 2015.

BOX, W.G. HUNTER, J.S. HUNTER, **Statistics for Experimenters**, 2nd ed., Wiley, Hoboken, NJ, 1978, pp. 1–14, 173–222, 363–385, 1978.

BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae – a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p.557–577, 2010.

BROSÉUS, R. et al. Ozone oxidation of pharmaceuticals, endocrine disruptors and pesticides during drinking water treatment. **Water Research**, v.43, n. 18 p.4707–4717, 2009.

BRUNE, D. E.; LUNDQUIST, T. J.; BENEMANN, J. R. Microalgal biomass for green house gas reductions: potential for replacement of fossil fuels and animal feeds. **Journal of Environmental Engineering**, v. 135, p. 1136-1144, 2009.

CAI, T.; PARK, S.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 360-369, 2013.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. C. Planejamento de experimentos usando Estatística. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais, 2003.

CAMPOS, V. B.; BARBARINO, E.; LOURENÇO, S. O. Crescimento e composição química de dez espécies de microalgas marinhas em cultivos estanques. **Ciência Rural**, Niterói – RJ, v.40, n.2, p. 339-347, 2010.

CARON, D. A. et al. Harmful algae and their potential impacts on desalination operations off southern California. **Water Research**, v. 44, p. 385-416, 2009.

CASTAING, J. B. et al. Investing submerged ultrafiltration (uf) and microfiltration (mf) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. **Desalination**, v. 253, p.71-77, 2010.

CENTURIONE Fº., P. L. (2002). Desenvolvimento e operação de uma instalação de flotação de bancada para águas de abastecimento. São Carlos, 2002. 313 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.

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.

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.

CHEN, C. et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgal for biodiesel production: a critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 71-81, 2011.

CHENG, Y. et al. 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, n.6, p.686–702, 2011.

CUARESMA, M., et al. **Productivity of *Chlorella sorokiniana* in a short light-path (slp) panel photobioreactor under high irradiance.** **Biotechnology and Bioengineering**, v.104, p. 352-359, 2009.

DANQUAH, M. K. et al. Microalgal growth characteristics and subsequent influence on dewatering efficiency. **Chemical Engineering Journal**, v.151, p.73–78, 2009.

DE-BASHAN, L. E; BASHAN, Y. Immobilized microalgae for removing pollutants: review of practical aspects. **Bioresource Technology**, v.101, p. 1611-1627, 2010.

DE-BASHAN, L. E.; et al. *Chlorella sorokiniana* UTEX 2805, a heat and intense, sunlight-tolerant microalga with potential for removing ammonium from wastewater. **Bioresource Technology**, 99: 4980-4989, 2008.

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, n. 6–7, p. 399–409, 2007.

ERSOY, I. et al. Turbidity removal from wastewaters of natural stone processing by coagulation/flocculation methods. **Clean Soil Air Water**, v.37, p.225-232, 2009.

FAROOQ, S.; AHMED, M. Modeling of an ozone-wastewater system's kinetics. **Water Research**, v. 23, n. 7, p. 809-815, 1989.

FENTON, O.; HUALLACHÁIN, D. Agricultural nutrient surpluses as potential input sources to grow third generation biomass (microalgae): A review. **Algal Research**, v. 1, p.49-56, 2012.

FERELLA, F. et al. Advanced treatment of industrial wastewater by membrane filtration and ozonation. **Desalination**, v. 313, p. 1-11, 2013.

FERNANDES, T. V et al. Closing domestic nutrient cycles using microalgae. **Environmental Science & Technology**, v.49, p. 12450-12456, 2015.

GARCIA, T. V. **Tratamento de água eutrofizada através da ozoflotação.** [Tese de Doutorado]. Pós-graduação em engenharia ambiental. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.

GLAZE, W. H. et al. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. **Ozone Science and Engineering**, v. 9, p.335-352, 1987.

GRIFFITHS, M. J. et al. Interference by pigment in the estimation of microalgal biomass concentration by optical density. **Journal of Microbiological Methods**, v. 85, p. 119-123, 2011.

GRIMA E. et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v.20, p.491–515, 2003.

GUCCIONE, A. et al. Chlorella for protein and biofuels: from strain selection to outdoor cultivation in a green wall panel photobioreactor. **Biotechnology for biofuels**, 7:84, 2014.

GUO, S. L. et al.. Characterization of flocculating agent from the self-flocculating microalga *Scenedesmus obliquus* AS-6-1 for efficient biomass harvest. **Bioresource Technology**, v.145, p. 285–289, 2013.

HAARHOFF, J.; CLEASBY, J.L. Direct filtration of Chlorella with cationic polymer. **Journal of Environmental Engineering**, v. 115, n.2 , p.. 348-366, 1999.

HAARHOFF, J.; EDZWALD, J. K. Adapting dissolved air flotation for the clarification of seawater. **Desalination**, v.311, p. 90–94, 2013.

HAMMES, F. et al. **Formation of assimilable organic carbon (aoc) and specific natural organic matter (nom) fractions during ozonation of phytoplankton**. Water Research, v. 41, p. 1447-1454, 2007.

HANSEL, P. A.; RIEFLER, R. G.; STUART, B. J. Efficient flocculation of microalgae for biomass production using cationic starch. **Algal Research**, v.5, p. 133-139, 2014.

HANSEN, K. M. S. Ozonation for source treatment of pharmaceuticals in hospital wastewater – ozone lifetime and required ozone dose. **Chemical Engineering Journal**, v. 290, p.507-514, 2016.

_____. Effect of ozonation of swimming pool water on formation of volatile disinfection by-products – a laboratory study. **Chemical Engineering Journal**, v. 289, p.277-285, 2015.

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.

_____. The Potential for Using Bubble Modification Chemicals in Dissolved Air Flotation for Algae Removal. **Separation Science and Technology**, v. 44, p. 1923-1940, 2009.

HUNG, M. T.; LIU, J.C. Microfiltration for separation of green algae from water. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v.51, n.2, p.157–164, 2006.

KAM, S. K.,& GROGORY, J. The interaction of humic substances with Cationic oyelectrolytes. Water Res. 35(15), 3557-3566, 2001.

KAWAMURA, S. **Integrated design and operation of water treatment facilities**. 2^a ed. John Wiley and Sons, 2000.

KIM, S. et al. Growth rate, organic carbon and nutrient removal rates of *Chlorella sorokiniana* in autotrophic, heterotrophic and mixotrophic conditions. **Bioresource Technology**, v. 144, p. 8–13, 2013.

_____. Oh Harvesting of spirulina platensis by cellular floatation and growth stage determination. **Lett. Appl. Microbiol.** 40: 190- 194, 2005.

KLIPHUIS A. M. J. et.al. Photosynthetic efficiency of *Chlorella sorokiniana* in a turbulently mixed short light-path photobioreactor. **Biotechnol Prog.** 2010; 26: 687–696. doi: 10.1002/btpr.37

KOBAYASHI, N et al. Characterization of three *Chlorella sorokiniana* strains in anaerobic digested effluente from cattle manure. **Bioresource Technology**, v. 150, p. 377-386, 2013.

KRENTZ, C. et al., Properties and flocculation efficiency of highly cationized starch derivatives, **Starch Stärke** 58, 161–169, 2006.

KUMAR, K; DAS, D. Growth characteristics of *Chlorella sorokiniana* in airlift and bubble column. **Bioresource Technology**, v.116, p. 307-313, 2012.

KWAK, D.; KIM, M. Flotation of algae for water reuse and biomass production: role of zeta potential and surfactant to separate algal particles. **Water Science & Technology**, v. 72, 2015.

KWON, B.; PARK, N.; CHO, J. Effect of algae on fouling and efficiency of uf membranes. **Desalination**, v. 179, p .203-214, 2005.

LA NOUE, J. D.; DE PAUW, N. The potential of microalgal biotechnology: a review of production and uses of microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 6, p. 7725, 770, 1988.

LAKGHOMI, B.; LAWRYSHYN, Y.; HOFMANN, R. A model of particle removal in a dissolved air flotation tank: importance of stratified flow and bubble size. **Water Research**, v. 68, p. 262-272, 2014.

LAM, G. P. t. et al. Cationic polymers for succesful flocculation of marine microalgae. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 804-807, 2014.

LANG, K. L. et al. Steroids from the red alga *Acanthophora spicifera*. **Biochemical Systematics and Ecology**, v.35, p.805-808, 2007.

LAVOIE, A.; NOUE, J. de La. Hyperconcentrated cultures of *Scenedesmus Obliquus*. **Water Research**, v. 19, n. 11, p. 1437-1142, 1985.

LI, T.; ZHENG, Y.; YU, L.; CHEN, S. High productivity cultivation of a heat-resistant microalgae *Chlorella sorokiniana* for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 131, p. 60–67, 2013.

LI, T. et al. Mixotrofic cultivation of a *Chlorella sorokiniana* strain for enhanced biomass and lipid production. **Biomass & Bioenergy**, v. 66, p. 203-213, 2014.

LIZZUL, A. M. et al. Combined remediation and lipid production using *Chlorella sorokiniana* grown on wastewater and exhaust gases. **Bioresource Technology**, v. 151, p. 12-18, 2007.

LÓIO, D. A. **Tratamento físico-químico de vinhaça por coagulação, floculação e sedimentação e seu aproveitamento no cultivo da microalga *Chlorella vulgaris***. 2013, 81 p. Dissertação (Mestrado), Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2013.

LUO, X. et al. **Treatment of ammonia nitrogen wastewater in low concentration by two stage ozonation**. International Journal of Environmental Public Health, v. 12, p. 11975-11978, 2015.

MANDALAM, R.K.; PALSSON, B. Elemental balancing of biomass and medium composition enhances growth capacity in high-density *Chlorella vulgaris* cultures. **Biotechnology and Bioengineering**, 59 (5): 605–611., 1998.

MARCHIORETTO, M. M.; REALI, M. A. P. **Ozonation followed by coagulation/flocculation and flotation as post-treatment of the effluent from an anaerobic baffled reactor treating domestic sewage**. Water Science & Technology, v.43, n. 8, p. 99–1, 2001.

MARKOU, G.; VANDAMME, D.; MUYLAERT, K. Microalgal and cyanobacterial cultivation: The supply of nutrients. Water Research, 65: 186-202, 2014.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.14, p. 217-232, 2010.

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.

MIAO, H.; TAO, W. The mechanisms of ozonation on cyanobacteria and its toxins removal. **Separation and Purification Technology**, v.66, p.187-193, 2009.

MIKULEC, J.; POLAKOVICOVA, G.; CVENGROS, J. Flocculation using polyacrylamide polymers for fresh microalgae. **Chemical Engineering & Technology**, v. 38, n. 4, p.595-601, 2015.

MIZOGUCHI, T. et al. The stereochemistry of chlorophyll-c3 from the haptophyte *Emiliania huxleyi*: The (13²R)-enantiomers of chlorophylls-c are exclusively selected as the photosynthetically active pigments in chromophyte algae. **Biochimica et biophysica Acta**, v.1807, p. 1467-1473, 2011.

MOHAMED, M. S. **Kinetics and modeling of microalga *Tetraselmis* sp.** ftc 209.

MONTIEL, A.; WELTÉ, B. Preozonation coupled with flotation filtration: successful removal of algae. **Water Science Technology**, v.37, n.2, p.65-73, 1998.

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

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, n. 10, p. 1243-1247, 1991.

NGUYEN, T. L.; LEE, D. J. Effects of ozone and peroxone on algal. separation via dispersed air flotation. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 105, p. –250, 2013.

NEN - Nederlands Normalisatie Instituut - STANDARD NEN 6520:1981 nl: Water - **Spectrophotometric determination of chlorophyll a content**, 1981.

NUSH, E.A. Comparison of different methods for chlorophyll and pheopigment determination. **Archiv für Hydrobiologie**, 14:14-36, 1980.

OLGUÍN, E.J. Phycoremediation: key issues for cost-effective nutrient removal processes. **Biotechnology Advances**, 22: 81-91, 2003.

PATTERSON, G. W. Effect of culture temperature on fatty acid composition of *Chlorella sorokiniana*. *Lipids*, v.5, n.7, p. 597-600, 1970.

PEREZ-GARCIA, O.; DE-BASHAN, L.; HERNANDEZ, J. Efficiency of growth and nutrient uptake from wastewater by heterotrophic, autotrophic, and mixotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris* immobilized with *Azospirillum brasilense*. **Journal of Phycology**, v. 46, p. 800-812, 2010.

PHOOCHINDA, W.; WHITE, D.A. An algal removal using a combination of flocculation and flotation processes. **Environmental Technology**, v. 25, p.1385-1395, 2004.

RAKNESS, K. L. (Ed.) (2005). *Ozone in Drinking Water Treatment: Process, Design, Operation, and Optimization*. 302 p. Disponível em:

<http://books.google.com.br/books?id=qCPRoGC64mMC&pg=PA17&dq=ozone+in+drinking+water&hl=ptBR&sa=X&ei=ealivOKlB4yWNvi4gpAJ&redir_esc=y#v=onepage&q=ozone%20in%20drinking%20water&f=false>. Acesso em 11 de novembro de 2014.

RAKNESS, K. et al. Guideline for measurement of ozone concentration in the process gas from an ozone generator. **Ozone Science and Engineering**, v.18, p. 209-229, 1996.

RAVEN, J. A.; GEIDER, R. J. Temperature and algal growth. **New Phytology**, v. 110, p. 441, 461, 1988.

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.

REALI, M. A. P.; CAMPOS, J. R. **Researches on flotation and development of new high performance daf units for water treatment in Brazil**. In: Research Advances in Water Research, v.3, p. 23-40, 2002.

REALI, M. A. P.; PATRIZZI, L. J. **The influence of the contact zone configuration on the performance of a DAF pilot plant applied to water treatment**. Water Science & Technology: Water Supply. v.16, p. 186-192, 2016.

RICE, R. G. Applications of ozone for industrial wastewater treatment – a review. **Ozone: Science and Engineering**, v.18, p.477-515,1996.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de projetos**. 3ª ed. Campinas: Ceaffa, 2014.

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-MARTINEZ; A. et al. 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 do seu potencial bioenergético**. 2015. 305p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 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, Vol. 1, N. 1, p. 37-44, 1999.

SAUNIER, B. M.; SELLECK, R. E.; TRUSSELL, R. R. Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment. **Journal American Water Works Association**, v.75, n. 5, p. 239-246, 1983.

SCHLESINGER, A. et al. Inexpensive non-toxic flocculation of microalgae contradicts theories; overcoming a major hurdle to bulk algal production. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 1023-1030, 2012.

SENS, M. L et al. Influência da pré-oxidação na tratabilidade das águas através da filtração direta descendente em mananciais com grandes concentrações de algas. **22º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**, Joinville – SC, 2003.

SHEEHAN, J. et al. **A look back at the US department of energy's aquatic species program -biodiesel from algae**. Report no.: NREL/TP-580-24190 prepared for U.S. Department of Energy's Office of Fuels Development. Golden, (CO): National Renewable Energy Laboratory (NREL); 1998.

SHIHIRA, I.; KRAUSS, R.W. *Chlorella*. Physiology and taxonomy of forty-one isolates. Maryland: University of Maryland, College Park, 1965.

SHI, X.-M., et al. **Heterotrophic production of lutein by selected *Chlorella* strains**. Journal of Applied Phycology. v. 9, p.445-450, 1997.

SILVA, G. H. R. da. **Formação de aldeídos e triálometanos da desinfecção por ozonização, cloração e ozonização/cloração de efluente de tratamento anaeróbio de esgoto**. (Tese de Doutorado) Programa de Pós-Graduação na área de Engenharia Hidráulica e Saneamento, Universidade de São Paulo (USP), 2008.

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

SINGH, R. et al. Novel biodegradable flocculants based on polysaccharides. **Current Science**, v. 78, p. 798-803, 2000.

SMITH, B. T.; DAVIS, R. H. Sedimentation of algae flocculated using naturally-available, magnesium-based flocculants. **Algal Research**. v.1 p. 32–39, 2012.

SOARES, L. V. **Ozonização de esgoto sanitário: estudo de hidrodinâmica, transferência de massa e inativação de microorganismos indicadores**. (Tese de Doutorado) Programa de Pós-Graduação na área de Engenharia Hidráulica e Saneamento. Universidade de São Paulo (USP), 2007.

SPOLAORE, P.; JOANNIS-CASSAN, C.; ISAMBERT, A. Commercial applications of microalgae. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v.101, n. 2, p. 87-96, 2006.

SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 4316-4342, 2012.

TAHER, D. M. **Biodiesel de algas cultivadas em dejetos suíno biodigerido**. [Dissertação de Mestrado]. Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais. Curitiba: Universidade Federal do Paraná, 2013.

TENNEY, W. F. ECHELBERGER JR., R. G. SCHUESSLER, J. L. Algal flocculation with synthetic organic polyelectrolytes, *Appl. Microbiol.* 18 (1969) 965–971, 1969.

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, n.1, p. 84-94, 2006.

_____. Comparing dissolved air flotation and conventional sedimentation to cyanobacterial cells of *Microcystis aeruginosa*: Part II: the effect of water background organics. **Separation and Purification Technology**, v. 53, n.1, p. 126-134, 2007.

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

UMAR, M. et al. Application of ozone for the removal of bisphenol A from water and wastewater – A review. **Chemosphere**, v. 90, p. 2197–2207, 2013.

VANDAMME, D.; FOUBERT, I.; MUYLAERT, K. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 4, 2013.

VILLACORTE, L. O. et al. MF/UF rejection and fouling potential of algal organic matter from bloom-forming marine and freshwater algae. **Desalination**, v. 367, p. 1-10, 2015.

WAGENEN, J. V.; PAPE, M. L.; ANGELIDAKI, I. Characterization of nutrient removal and microalgal biomass production on an industrial waste-stream by application of the deceleration-stat technique. **Water Research**, v. 75, p. 301-311, 2015.

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

WILSON, D. et al. The use of ozoflotation for the removal of algae and pesticides from a stored lowland water. **Ozone: Science and Engineering**, v. 15, n. 6, p. 481-496, 1993.

WU, Z. et al. Removal of blue-green algae using the hybrid method of hydrodynamic cavitation and ozonation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 235-236, p. 152-158, 2012.

WU, J. et al. Evaluation of several flocculants for flocculating microalgae. **Bioresource Technology**, v.197, p.495-501, 2015.

XIN, L. et al. Effects of different nitrogen and phosphorus concentrations on the growth, nutrient uptake, and lipid accumulation of a freshwater microalga *Scenedesmus sp.* **Bioresource Technology**, v. 101, p.5494-5500, 2010.

XU, M.; BERNARDS, M. HU, Z. Algae-facilitated chemical phosphorus removal during high-density *Chlorella emersonii* cultivation in a membrane bioreactor. **Bioresource Technology**, v. 153, p. 383-387, 2013.

XU, P. et al. Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. **Water Research**, v. 36, p.1043–1055, 2002.

YAN, Y. et al. Applying hybrid coagulants and polyacrylamide flocculants in the treatment of high-phosphorus hematite flotation wastewater (hhfw): optimization through response surface methodology. **Separation and Purification Technology**, v. 76, p. 72-78, 2010.

_____. 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. et al. Hydrophobically-associating cationic polymers as micro-bubble surface modifiers in dissolved air flotation for cyanobacteria cell separation. **Water Research**, v. 61, p. 253-262, 2014.

YEN, H.W.; BRUNE, D.E. Anaerobic co-digestion of algal sludge and waste paper to produce methane. **Bioresource Technologies**, v. 98, p. 130-134, 2007.

YI, W.X. SHI, S.L. YU, X.H. LI, N. SUN, C. He, Factorial design applied to flux decline of anionic polyacrylamide removal from water by modified polyvinylidene fluoride ultrafiltration membranes, **Desalination** 274, 7–12, 2011.

YUPING, F. CHENG, H. ZHENG, Synthesis and flocculating properties of cationic starch derivatives, **Carbohydr. Polym.** 74, 673–679, 2008.

ZABEL, T. F. Flotation in water treatment. In: The Scientific Basis of Flotation (K. J. Ives, Editor). Martinus Nijhoof, USA, 1984.

ZHANG, Y.; TANG, C.Y.; LI, G. The role of hydrodynamic conditions and pH on algal-rich water fouling of ultrafiltration. **Water research**, v.46, p. 4783-4789, 2012.

ZOUBOULIS, A. I.; AVRANAS, A. Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved air flotation. *Colloids and Surfaces*, v.172, p. 153-161, 2000.