

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTU SENSU* EM
ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA - PPGEAS

**Recuperação de microalgas em lagoa de maturação
por meio de floculação alcalina**

Paulo Henrique Oliveira Marinho

GOIÂNIA
2019

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR
VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES
NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lci nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o(a) autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico: ☒ Dissertação ☐ Tese

2. Identificação da Tese ou Dissertação:

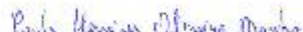
Nome completo do(a) autor(a): Paulo Henrique Oliveira Marinho

Título do trabalho: Recuperação de microalgas em lagoa de maturação por meio de floculação alcalina

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO¹

Independente da concordância com a disponibilização eletrônica, é imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do(a) autor(a)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 11 / 02 / 2020

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de cesses. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante: a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a); b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TCA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação. O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

² As assinaturas devem ser originais sendo assinadas no próprio documento. Imagens coladas não serão aceitas.

Paulo Henrique Oliveira Marinho

Recuperação de microalgas em lagoa de maturação por meio de floculação alcalina

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal de Goiás como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora: Prof^a. Dra. Nora Katia Saavedra del Aguila Hoffmann

GOIÂNIA
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Marinho, Paulo Henrique Oliveira

Recuperação de microalgas em lagoa de maturação por meio de
floculação alcalina [manuscrito] / Paulo Henrique Oliveira Marinho. -
2019.

LXXXVIII, 88 f.: il.

Orientador: Profa. Dra. Nora Katia Saavedra del Aguila Hoffmann.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Escola
de Engenharia Civil e Ambiental (EECA), Programa de Pós-Graduação
em Engenharia Ambiental e Sanitária, Goiânia, 2019.

Bibliografia. Apêndice.

Inclui siglas, fotografias, abreviaturas, gráfico, tabelas, lista de
figuras, lista de tabelas.

1. Indutores de pH. 2. Eficiência por absorvância. 3. Floculação
alcalina. 4. Autofloculação. 5. Potencial de lipídios. I. Hoffmann, Nora
Katia Saavedra del Aguila, orient. II. Título.

CDU 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

ESCOLA DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 006 da sessão de Defesa de Dissertação de Paulo Henrique Oliveira Marinho, que confere o título de Mestre em Engenharia Ambiental e Sanitária, na área de concentração em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental.

Aos onze dias do mês de outubro de dois mil e dezenove, a partir das oito horas e trinta minutos, na Sala Zero, Bloco B, da Escola de Engenharia Civil e Ambiental, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada "Recuperação de microalgas em lagoa de maturação por meio de floculação alcalina". Os trabalhos foram instalados pela Orientadora, Professora Doutora Nora Katia Saavedra del Aguila Hoffmann (PPGEAS/EECA) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora Fernanda Posch Rios (IFG), membro titular externo; Professor Doutor Francisco Javier Cuba Teran (PPGEAS/EECA), membro titular interno. Durante a arguição os membros da banca não sugeriu alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pela Professora Doutora Nora Katia Saavedra del Aguila Hoffmann, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por Nora Katia Saavedra Del Aguila Hoffmann, Professor do Magistério Superior, em 11/10/2019, às 11:19, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por PAULO HENRIQUE OLIVEIRA MARINHO, Discente, em 14/10/2019, às 17:10, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por FERNANDA POSCH RIOS, Usuário Externo, em 16/10/2019, às 16:48, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 0928060 e o código CRC B8CD491C.

Referência: Processo nº 23070.036984/2019-57

SEI nº 0928060

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço aos meus pais, José Rivaldo e Maria Vilma, e à minha irmã, Ana Flávia, pelo apoio e incentivo dados, independentemente das escolhas que faço.

À Viviane, pelo companheirismo e segurança, sempre presentes em nossa caminhada juntos.

À Prof. Dra. Nora Katia, pela orientação, apoio, incentivo, confiança e disponibilidade dados durante todo o período de realização do trabalho.

Aos demais professores do PPGEAS, pelas aulas, discussões proveitosas e pelo conhecimento compartilhado.

Aos servidores da Saneago, sempre disponíveis.

Aos servidores da UFG, em especial aos técnicos Guilherme, Nelson e Nayara, pelo auxílio durante a utilização dos laboratórios.

Aos meus amigos, em especial ao Sandro e Paulo Roberto, por me acompanharem durante os ensaios e ao Guilherme pela companhia na coleta.

Aos alunos companheiros de PPGEAS, pelas discussões, conversas, estudos e sugestões compartilhadas.

E finalmente, à FAPEG pela concessão da bolsa de mestrado...

A todos que me ajudaram nessa trajetória, muito obrigado!

Resumo:

A biomassa produzida pelas microalgas pode ser utilizada para diversos fins. Visto que o custo demandado para o cultivo e recuperação dessa biomassa, os mecanismos convencionais de separação do meio líquido se mostram inviáveis. Diante disso a floculação alcalina junto ao cultivo em águas residuárias apresentam potencial para superar as limitações existentes em custos energéticos e nutricionais. O presente estudo visou testar a floculação alcalina seguida de sedimentação em amostras da lagoa de maturação da ETE Goianira (na cidade de Goianira, Goiás), bem como o teor lipídico obtido do sedimento gerado. Foram utilizadas três bases diferentes para a indução do pH ao valor desejado (NaOH, CaCO_3 e Ca(OH)_2) em cinco faixas de pH (8, 9, 10, 11 e 12). O Ca(OH)_2 apresentou as melhores eficiências, alcançando média >70%, embora o uso desta base implicou em um maior volume de lodo, o que pode ser um limitante. O NaOH apresentou eficiência >40%, produzindo menor quantidade de lodo e, consequentemente, maior relação lipídio/sedimento. Durante os ensaios o NaCO_3 se mostrou inviável para a indução da floculação alcalina. Em geral, as eficiências alcançadas estiveram consistentes com o que é apresentado na literatura, contudo ficaram abaixo de ensaios realizados com o cultivo gêneros ou espécies isoladas, ou em ambiente controlado. Foram extraídos 125 e 286 mg.L^{-1} de lipídios totais no uso do NaOH e Ca(OH)_2 respectivamente. Há indícios de que a presença de outros microrganismos possa interferir na eficiência alcançada, minimizando a eficiência na recuperação de biomassa alga, mas sem inviabilizar a floculação alcalina. A floculação alcalina pôde ser utilizada para a recuperação de biomassa em lagoa de maturação, com margem para a melhoria da eficiência. O método pode ser utilizado como forma de tratamento, pois parece reduzir a concentração de ortofosfatos, cálcio e magnésio, microalgas e outros microrganismos de carga superficial negativa.

Palavras-chave: Indutores de pH; eficiência por absorbância; floculação alcalina; autofloculação; potencial de lipídios.

Abstract:

The biomass produced by microalgae can be used to various ends. Given the cost demanded to its cultivation and biomass harvest, the conventional liquid medium separation mechanisms are not viable. In face of that, alkaline flocculation, with the cultivation in wastewater, has the potential to overcome the limitations on energy and nutritional costs. The present study aimed to test the alkaline flocculation followed by sedimentation in maturation ponds from ETE Goianira (in the city of Goianira, Goiás), as well as the lipid content obtained from the generated sediment. Three different bases were used to induce pH to the desired value (NaOH, CaCO_3 and Ca(OH)_2) in five pH ranges (8, 9, 10, 11 and 12). Ca(OH)_2 presented the best efficiencies, reaching an average >70%, although the use of this base implicated on a higher sediment volume, which may be a limiting factor. The NaOH showed efficiency >40%, producing smaller amount of sludge and, consequently, higher lipid/sedimentation ratio. During the tests, NaCO_3 was not feasible to induction of alkaline flocculation. In general, the achieved efficiencies were consistent with what is presented in the literature. The efficiencies were below trials conducted with cultivation of isolated genera or species, or in a controlled environment. A total lipid of 125 and 286 mg.L^{-1} were extracted in the use of NaOH and Ca(OH)_2 , respectively. There are evidences that the presence of other microorganisms may interfere with the achieved efficiency, reducing the efficiency on the microalgae biomass recovery, but without making alkaline flocculation unfeasible. The alkaline flocculation could be used to biomass recovery in maturation pond, with margin for efficiency improvement. The method can be used as a treatment, since it seems to reduce the concentration of orthophosphates, calcium and magnesium, microalgae and other negatively charged microorganisms.

Keywords: Ph induction; efficiency measure by absorption; alkaline flocculation; autoflocculation; lipid potential.

Lista de Figuras

Figura 1 - Relação simbiótica em um sistema entre algas e bactérias.....	36
Figura 2 - Visão esquemática da biofloculação.....	37
Figura 3 - Estação de Tratamento de Esgoto de Goianira	45
Figura 4 - Lagoa de maturação ETE Goianira.....	46
Figura 5 - Vertedouro de saída do efluente final da lagoa de maturação da ETE Goianira	47
Figura 7 – Esquema das faixas de pH em <i>jar test</i> para cada base	48
Figura 9 - Execução do <i>jar test</i> com pH induzido por NaOH (da esquerda para direita jarros com pH 8, 9, 10, 11 e 12)	58
Figura 10 - Flocos formados após a indução do pH com NaOH.....	58
Figura 11 - Sedimento obtido utilizando Ca(OH)_2 como base indutora do pH.....	62
Figura 12 - Final do ensaio em <i>jar test</i> com pH induzido por Ca(OH)_2 (da esquerda para direita jarros com pH padrão, 8, 9, 10, 11 e 12)	64
Figura 13 - Ensaio de sedimentação em coluna estática (esquerda Ca(OH)_2 e direita NaOH)	66
Figura 14 – Sedimento obtido com floculação induzida por NaOH (esquerda) e Ca(OH)_2 (direita)	69
Figura 15 - Sedimento após secagem (NaOH à esquerda e Ca(OH)_2 à direita)	69
Figura 16 - Amostra (NaOH) após ressuspensão	69

Lista de Quadros

Quadro 1 - Diferenças nas condições de cultivo das microalgas	22
Quadro 2 - Teor de lipídios em algumas espécies de algas considerando peso seco	26
Quadro 3 - Teor de óleos em algumas espécies de algas considerando o peso seco.....	26
Quadro 4 - Características de diferentes métodos de recuperação da biomassa	28

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Performance de técnicas de recuperação da biomassa.....	29
Tabela 2 - Comparação entre os diversos tipos de floculação.....	31
Tabela 3 - Comparação entre alguns coagulantes na recuperação de biomassa algal	33
Tabela 4 - Eficiência na recuperação de biomassa algal com o uso de coagulação-floculação seguido de sedimentação	34
Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos analisados e métodos respectivos	47
Tabela 6 - Caracterização da lagoa.....	51
Tabela 7 - Eficiência média por faixa de pH (NaOH).....	55
Tabela 8 - Eficiência média por faixa de pH e absorvância (NaOH)	57
Tabela 9 - Eficiência média por faixa de pH (Na ₂ CO ₃)	59
Tabela 10 - Eficiência média por faixa de pH e absorvância (Na ₂ CO ₃).....	60
Tabela 11 - Eficiência média por faixa de pH (Ca(OH) ₂)	61
Tabela 12 - Eficiência média por faixa de pH e absorvância (Ca(OH) ₂)	63
Tabela 13 - Absorvâncias médias iniciais e finais (Ca(OH) ₂).....	64
Tabela 14 - Teor lipídico obtido	70

Lista de Abreviaturas

pH	Potencial Hidrogeniônico
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
DQO	Demanda Química de Oxigênio
EPS	Exopolissacarídeos
Saneago	Saneamento de Goiás
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
UFG	Universidade Federal de Goiás
EECA	Escola de Engenharia Civil e Ambiental
APHA	American Public Health Association
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
2.1.	OBJETIVO GERAL	17
2.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1.	CENÁRIO ENERGÉTICO E BIOCOMBUSTÍVEIS	19
3.2.	MICROALGAS	20
3.2.1.	Cultivo	21
3.2.2.	Microalgas e Águas Residuárias	23
3.2.3.	Microalgas na produção de biocombustíveis.....	24
3.3.	RECUPERAÇÃO DA BIOMASSA.....	28
3.3.1.	Floculação.....	29
3.3.1.1.	Coagulação-Floculação	32
3.3.1.2.	Floculação física.....	34
3.3.1.3.	Biofloculação	35
3.3.1.4.	Floculação Alcalina (Autofloculação)	38
3.3.2.	Flotação	40
3.3.3.	Sedimentação.....	42
3.3.4.	Centrifugação.....	43
3.3.5.	Filtração	43
4.	MATERIAL E MÉTODOS	45
4.1.	LOCALIZAÇÃO DAS LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO	45

4.2.	AMOSTRAGEM	46
4.3.	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS.....	47
4.4.	ENSAIO DE FLOCULAÇÃO ALCALINA	47
4.5.	ENSAIO DE SEDIMENTAÇÃO	49
4.6.	ANÁLISES DA MORFOLOGIA.....	49
4.7.	EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS.....	50
4.8.	ANÁLISE DOS DADOS.....	50
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
5.1.	FLOCULAÇÃO ALCALINA	52
5.1.1.	Indução do pH por hidróxido de sódio (NaOH)	55
5.1.2.	Indução do pH por carbonato de sódio (Na ₂ CO ₃)	59
5.1.3.	Indução do pH por hidróxido de cálcio (Ca(OH) ₂)	60
5.2.	SEDIMENTAÇÃO	65
5.1.	POTENCIAL LIPÍDICO DO SEDIMENTO	68
5.2.	ANALISE MORFOLÓGICA	71
6.	CONCLUSÕES	72
7.	RECOMENDAÇÕES.....	74
8.	REFERÊNCIAS.....	76
	APÊNDICE.....	84

1. INTRODUÇÃO

Microalgas são estudadas devido a sua versatilidade no que diz respeito aos possíveis usos. Desde os anos 1960, diversas possibilidades de utilização de microalgas e de seus subprodutos foram desenvolvidas e melhoradas, incluindo aplicação no tratamento de esgoto, na aquicultura, nutrição animal, ou mesmo na produção de fertilizantes, biocombustíveis e diversos compostos químicos. Também são desenvolvidas as formas de cultivo e recuperação da biomassa produzida, visando minimizar os custos e melhorar a eficiência da produção (DE LA NOUE; DE PAUW, 1988; GRIMA *et al.*, 2003).

Porém, dois dos maiores desafios na utilização de microalgas estão no cultivo e na recuperação da biomassa. Os métodos empregados atualmente apresentam boa eficiência em laboratório ou escala piloto, mas ainda precisam ser melhorados para que tenham viabilidade econômica e confiabilidade para a implantação em grande escala. Em geral, o cultivo demanda a adição de nutrientes, a utilização de água e um elevado gasto energético. Já a recuperação da biomassa demanda gastos com insumos, energia e pode acarretar na sua contaminação por compostos químicos indesejados (MILANO *et al.*, 2016; SHOW; LEE; CHANG, 2013).

Diante do atual cenário de busca por tecnologias sustentáveis e das possibilidades de uso apresentado pelas microalgas é notório a necessidade do desenvolvimento de métodos de cultivo e colheita que sejam economicamente viáveis. Nesse sentido, aproveitar as microalgas utilizadas no processo de tratamento de esgoto tem bastante potencial, agindo em duas frentes: na produção de biomassa e o tratamento de efluente. Esse cocultivo elimina a necessidade de adição de nutrientes, CO₂ e outros compostos, aproveitando que estão normalmente presentes no esgoto, além de utilizar água residuária em detrimento do uso de fontes de água naturais (CHRISTENSON; SIMS, 2011).

Na recuperação da biomassa, o gasto energético envolvido por vezes torna inviável a produção em grande escala. Esta fase consiste na separação entre o sólido (biomassa) e o líquido (meio de cultivo), concentrando as microalgas na forma de lodo (SHOW; LEE; CHANG, 2013).

As formas mais conhecidas de recuperação são a coagulação, floculação, flotação, sedimentação, centrifugação e filtração (CHEN *et al.*, 2011). Nenhuma das técnicas consegue proporcionar todas as vantagens sozinhas e portanto a tomada de decisão é um fator importante no uso adequado, aliando eficiência e custo benefício do método empregado em cada situação

(GERARDO *et al.*, 2015). Apesar de não existir um método universal que atenda a todas as demandas da recuperação da biomassa (que pode variar devido ao meio de cultivo, espécies envolvidas, capacidade de floculação espontânea, etc), a combinação entre floculação e sedimentação é provavelmente o método que demanda menor gasto energético (MILLEDGE; HEAVEN, 2013).

A floculação pode ser alcançada por diferentes mecanismos: coagulação-floculação, floculação física, biofloculação e autofloculação (VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013). Técnicas alternativas, naturais e combinações entre métodos são estudados visando a minimização dos custos na colheita, como a floculação alcalina e a biofloculação (GERARDO *et al.*, 2015).

A floculação alcalina, ou autofloculação, é um fenômeno natural observado no cultivo de microalgas quando ocorre a elevação natural do pH em decorrência da diminuição do CO₂ disponível (SUKENIK; SHELEF, 1984). A floculação alcalina é influenciada pela presença de cálcio, magnésio e fosfatos no meio. A reação entre estes compostos em um meio com pH elevado leva à formação de flocos que têm as células das microalgas como meio suporte. Esse fenômeno pode ser induzido artificialmente, seja pela interrupção do fornecimento de CO₂, possível em fotobioreatores, ou pela adição de compostos básicos como hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio ou hidróxido de potássio, por exemplo (VANDAMME *et al.*, 2012).

Portanto, o desenvolvimento e estudo de técnicas que objetivem alcançar a viabilidade técnica e econômica do uso de microalgas provenientes do tratamento de esgoto desempenham um importante papel no avanço da utilização destas técnicas. Assim, este trabalho investigou a floculação alcalina para recuperação da biomassa presente em um volume de água residuária, com a presença de microalgas, oriundo da lagoa de maturação da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Goianira, em Goiás.

2. OBJETIVOS

2.1.OBJETIVO GERAL

Avaliar a floculação alcalina (autofloculação) para separação de biomassa algal presente no efluente de uma lagoa de maturação, com o intuito de determinar a eficiência na recuperação e a qualidade final da biomassa em termos de quantidade de lipídios.

2.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a. Verificar a viabilidade da floculação alcalina em amostras de uma lagoa de maturação.
- b. Determinar a melhor condição físico química na qual se obtém a maior eficiência da floculação alcalina na recuperação da biomassa algal.
- c. Aferir a influência das bases utilizadas para a indução do pH na eficiência da floculação alcalina.
- d. Verificar o processo de sedimentação dos flocos após floculação alcalina seguida de sedimentação.
- e. Realizar a extração e quantificação de lipídios.
- f. Quantificar a produção de lodo gerado no processo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1.CENÁRIO ENERGÉTICO E BIOCOMBUSTÍVEIS

Atualmente o mundo passa por um aumento da demanda por energia e combustíveis, em um contexto de dependência global do uso de combustíveis fósseis e finitos. Esse cenário, que engloba o aumento do consumo, a diminuição da disponibilidade dos combustíveis fósseis e as críticas aos impactos ambientais gerados em toda a cadeia de produção e utilização desses combustíveis, motiva o estudo e desenvolvimento de diversas alternativas para a produção sustentável de combustíveis (CHISTI, 2007; LOWREY; BROOKS; MCGINN, 2014).

O uso de biocombustíveis, hidrogênio e do gás natural se destacam como algumas das opções frente ao uso de combustíveis fósseis. São opções com menor impacto negativo ao meio ambiente, com viabilidade econômica e com a característica de serem renováveis. As alternativas não se limitam a isso, podem ir além. Um exemplo está no fato de que os biocombustíveis se destacam também por poderem ser aliados a processos de biorremediação, reaproveitando recursos que de outra forma seriam considerados e tratados como resíduos (RAGAUSKAS *et al.*, 2006).

As mais derivadas fontes de biomassa podem contribuir para a produção de biocombustíveis, sejam resíduos orgânicos, celulose ou óleos de algas por exemplo. Essa variedade, juntamente com o desenvolvimento de diversos biocombustíveis e de tecnologias de conversão que os tornam compatíveis com os já existentes veículos, equipamentos e estruturas contribuem para a minimização do uso de combustíveis fósseis e impactando na diminuição do lançamento de gases de efeito estufa (BERGTHORSON; THOMSON, 2015).

Existem iniciativas de governos que aceitam e incentivam a produção e o uso dos biocombustíveis. Devido às diversas possibilidades, cada país pode utilizar a fonte de biomassa que melhor se adeque a sua economia, condições climáticas, de ocupação, etc. Apesar de todas as vantagens ambientais inerente ao uso destes combustíveis, um dos desafios é a diminuição do custo de produção, que tornará os biocombustíveis mais competitivos que os fósseis, podendo enfim substituí-los (GAURAV *et al.*, 2017).

Portanto, os biocombustíveis surgiram dessa necessidade de alternativas aos combustíveis fósseis. Contudo, sejam oriundas de culturas terrestres, de gordura animal ou do

reaproveitamento de óleos de cozinha, estes combustíveis sozinhos não são capazes de atender a demanda de energia atual. Devido ao crescimento populacional e ao aumento do consumo de combustíveis fósseis ao redor do mundo aumentam a demanda não só por biocombustíveis, mas também por alimentos. O uso de biocombustíveis provenientes de culturas terrestres, que competem com a produção de alimentos acaba por intensificar os conflitos por estes recursos, tornando a área para a produção da quantidade necessária de combustíveis em um dos limitantes do processo (CHISTI, 2007; PIMENTEL *et al.*, 2008).

Assim, mesmo no uso dos biocombustíveis existem problemas, esses fatores incentivam a busca por novas tecnologias, mais eficientes e menos impactantes. Nessa busca e na tentativa de tornar algumas das novas tecnologias viáveis, destaca-se o atrativo uso da biomassa de microalgas para a conversão em combustíveis (DERNER *et al.*, 2006; GAURAV *et al.*, 2017; LOWREY; BROOKS; MCGINN, 2014; MILANO *et al.*, 2016).

3.2.MICROALGAS

Dentro da ficologia o termo microalgas é utilizado para se referir às algas microscópicas e às cianobactérias. As microalgas estão presentes, em sua maioria, em ambiente aquático, embora possam ser encontradas em superfícies dos mais diversos tipos de solo. Em geral crescem de forma livre, mas algumas espécies são capazes, ou precisam, de viver em simbiose com outros organismos. Apresentam diversidade também na organização das células, podem ser unicelulares, coloniais ou filamentosas (TOMASELLI, 2004).

A necessidade nutricional das microalgas inclui carbono, nitrogênio e fósforo como os principais responsáveis pelo seu desenvolvimento. No cultivo de microalgas, são fornecido estes nutrientes principalmente nas formas de dióxido de carbono (CO_2), bicarbonato (HCO_3^-), nitrato (NO_3^-), amônia (NH_3^+), ureia e ortofosfatos (PO_4^{2-}) (GROBBELAAR, 2004).

As microalgas como outros microrganismos podem ser classificadas pelo metabolismo, baseado na fonte de carbono e energia. Existem quatro principais condições de crescimento para as microalgas: fotoautotrófico, heterotrófico, mixotrófico e fotoheterotrófico (CHOJNACKA; MARQUEZ-ROCHA, 2004). Essas condições influenciam diretamente na velocidade de crescimento, na produção de óleos e nos tipos de cultivos possíveis.

As microalgas fotoautotróficas utilizam a luz como a única fonte de energia, convertendo-a em energia química pela fotossíntese (HATA *et al.*, 2000). Dessa forma, quanto maior a atividade fotossintética, maior o crescimento da cultura, que tem a quantidade de luz e o CO₂ como os maiores limitantes.

Heterotróficas são as microalgas que se utilizam apenas de compostos orgânicos como fonte de energia e carbono. Culturas heterotróficas eliminam a necessidade de luz e permitem o aumento da concentração de microalgas (CHEN, 1996).

No processo mixotrófico a fotossíntese representa a maior fonte de energia, mas tanto os compostos orgânicos quanto o CO₂ são essenciais (CHOJNACKA; MARQUEZ-ROCHA, 2004). São microrganismos capazes de assimilar compostos orgânicos com fonte de carbono e converter a energia solar em energia química por meio da fotossíntese (HATA *et al.*, 2000).

Por último, microalgas fotoheterotróficas utilizam a luz, por meio da fotossíntese, para utilizar os compostos orgânicos disponíveis como fonte de carbono, estes compostos podem satisfazer as necessidades energéticas das microalgas (GROBBELAAR, 2004).

3.2.1. Cultivo

O cultivo de microalgas pode ser realizado com a finalidade de atender aos mais diversos objetivos. Pode ser aplicado na nutrição animal e humana, sendo utilizadas em Estações de Tratamento de Esgoto, na biorremediação, na indústria química e farmacêutica, por exemplo (BROWN, 2002; EDWARD W. WILDE, 1993; RAWAT *et al.*, 2011; SPOLAORE *et al.*, 2006).

A duas principais formas de cultivo de microalgas são em lagoas e em fotobioreatores, variando as condições do meio em fotoautotrófico, heterotrófico, mixotrófico e fotoheterotrófico (CHISTI, 2007; CHOJNACKA; MARQUEZ-ROCHA, 2004; STEPHENSON *et al.*, 2010). Ambos os casos, possuem como aspectos importantes para o desenvolvimento das microalgas os nutrientes (carbono, nitrogênio e fósforo), o pH, a presença de luz, temperatura e as possíveis contaminações pela presença de outros microrganismos (MARKOU; GEORGAKAKIS, 2011).

A sustentabilidade econômica do processo está ligada à fatores como o gasto energético, os impactos ambientais e os custos de produção. Os fotobioreatores são sistemas fechados e

permitem um controle total do meio, as entradas e saídas do sistema, atendendo as demandas específicas para uma alta produção de microalgas (CHISTI, 2007).

Nesses reatores é possível o cultivo de espécies específicas de microalgas, evitando ou minimizando a contaminação do meio por outros microrganismos. Os equipamentos e a manutenção são caros e por vezes limitantes para a utilização do processo. Em geral, fotobioreatores demandam um maior custo na produção da biomassa e o maior consumo energético está ligado ao controle do sistema e ao cultivo em si (SLADE; BAUEN, 2013).

Por outro lado, em lagoas o sistema é aberto, dificultando o controle e facilitando a contaminação por outras espécies ou microrganismos. O sistema é mais barato e a operação é mais simples, minimizando gastos. Embora o controle do sistema seja mais difícil, o uso de lagoas se destaca por ter um custo menor para a produção em larga escala, de forma que o maior gasto energético está ligado à recuperação da biomassa, visto que não existe um modelo padrão para esta fase do processo (BRENNAN; OWENDE, 2010).

As condições do meio também são determinantes para o desenvolvimento das microalgas e, em geral, limitam a forma do cultivo, em lagoa ou fotobioreator, conforme Quadro 1.

Quadro 1 - Diferenças nas condições de cultivo das microalgas

Condições de Cultivo	Fonte de energia	Fonte de Carbono	Densidade de células	Tipo de Reator	Custo	Problemas no cultivo
Foto-autotrófico	Luz	Inorgânica	Baixa	Lagoa e Fotobioreator	Baixo	Baixa densidade celular Alto custo para condensação
Heterotrófico	Orgânico	Orgânica	Alta	Fermentador convencional	Médio	Contaminação Alto custo do substrato
Mixotrófico	Luz e Orgânico	Inorgânica e Orgânica	Média	Fotobioreator	Alto	Contaminação Alto custo de equipamentos e de substratos
Foto-heterotrófico	Luz	Orgânica	Média	Fotobioreator	Alto	Contaminação Alto custo de equipamentos e de substratos

Fonte: adaptado de CHEN *et al.* (2011)

A fonte de água utilizada também é um fator importante no cultivo. Microalgas podem crescer em água doce ou salgada, de acordo com as características de cada espécie. Em regiões em que água doce é escassa e há água salgada ou salobra disponível, o cultivo de espécies de microalgas marinhas pode ser desenvolvido para a produção de biomassa algal (SUKENIK; BILANOVIC; SHELEF, 1988).

Culturas heterotróficas e mixotróficas por exemplo, podem ser cultivadas em águas residuárias com um bom acúmulo de biomassa. O cultivo pode ser realizado de acordo com o produto desejado, seja a produção de lipídios, pigmentos ou ácidos graxos, utilizando água residuária ricas nos nutrientes adequados, minimizando assim o custo de operação e o impacto ambiental (LOWREY; BROOKS; MCGINN, 2014).

Os melhores resultados, em termos de produção de óleos, devido à taxa de crescimento, são apresentados por culturas heterotróficas. Culturas fototróficas tem o benefício de serem capazes de fixar CO₂ e são mais adequadas para o uso em lagoas, mas o desempenho em relação à produção de óleos é inferior (CHEN *et al.*, 2011). Outro fator importante está relacionado ao balanço de energia do sistema, nestes termos as culturas fototróficas são as mais eficientes (BRENNAN; OWENDE, 2010).

3.2.2. Microalgas e Águas Residuárias

O cultivo de microalgas exclusivo para a produção de biocombustíveis permite maior controle na produção, com foco no acúmulo de óleos para a posterior conversão em combustíveis. No entanto, sistemas assim ainda são inviáveis economicamente. Dessa forma, são estudados o cocultivo ou o uso de processos existentes para minimizar o custo e impacto. Nesse sentido, destaca-se a biorremediação como tratamento terciário no esgotamento sanitário, com uso de lagoas, bem difundida mundialmente e adequada a climas tropicais (GUTZEIT *et al.*, 2005; HWANG *et al.*, 2016).

Nessa biorremediação, as microalgas são usadas nos sistemas de tratamento de esgoto para diversas finalidades, tais como, a remoção de DQO, de nutrientes (nitrogênio e fósforo), de metais pesados ou coliformes. Além disso, a presença de nutrientes no esgoto constituem uma fonte barata para o crescimento da biomassa dessas microalgas (ABDEL-RAOUF; AL-HOMAIDAN; IBRAHEEM, 2012).

Daí portanto a possibilidade do uso duplo das microalgas, na biorremediação e, ao fazê-lo, na produção de biomassa que pode ser posteriormente convertida em biocombustíveis (RAWAT *et al.*, 2011). Podem ser escolhidas espécies específicas que sejam capazes de remover mais fósforo e nitrogênio, melhorando a eficiência na remediação, potencializando o crescimento da biomassa (WHITTON *et al.*, 2016).

A fonte de água residuária utilizada influencia na qualidade da biomassa gerada. De acordo com a fonte geradora dessas águas, os nutrientes presentes apresentam-se em variadas concentrações, interferindo diretamente no crescimento das possíveis culturas. São realizados estudos do cultivo de diferentes espécies buscando o melhor desempenho em relação às fontes de águas residuárias, sejam elas originadas de produções agrícolas, agroindustriais, cervejarias, esgoto sanitário, utilizado inclusive misturas como esgoto sanitário e água do mar, por exemplo (FAROOQ *et al.*, 2013; JIANG *et al.*, 2011; LOWREY; BROOKS; MCGINN, 2014; MARKOU; GEORGAKAKIS, 2011; MENNA; ARBIB; PERALES, 2015)

No tratamento de esgoto sanitário via lagoas, o crescimento das microalgas é favorecido pelas condições de baixa profundidade e de constante mistura das unidades, assim como pela constante alimentação de nutrientes presentes no esgoto (GARCÍA *et al.*, 2006). A desvantagem está no caráter sazonal do efluente doméstico, podendo haver grandes variações dependendo da característica do local de geração do efluente (MARKOU; GEORGAKAKIS, 2011)

Considerando tanto o custo econômico quanto o impacto ambiental gerado, aliar o tratamento do esgoto à produção de biocombustíveis se mostra como uma prática de grande potencial. Neste processo, o uso de água residuária como substrato contribui para um menor custo com nutrientes, minimiza-se o gasto com energia e dispensa o uso água tratada (ABDEL-RAOUF; AL-HOMAIDAN; IBRAHEEM, 2012; LOWREY; BROOKS; MCGINN, 2014; PITTMAN; DEAN; OSUNDEKO, 2011; SINGH *et al.*, 2016).

Os nutrientes necessários ao crescimento das microalgas estão naturalmente presentes no esgoto sanitário e o cultivo realizado de forma adequada pode permitir a remoção eficiente desses nutrientes e o acúmulo de biomassa. Estudos apontam para as possibilidades do uso de espécies específicas, que apresentem elevada remoção e acúmulo de biomassa como opções para a produção de biocombustíveis como biodiesel e metano (CAPORGNO *et al.*, 2015; MENNA; ARBIB; PERALES, 2015). Melhorias e técnicas mais eficientes ainda são necessários para a produção em escala, mas o uso de águas residuárias tem potencial para realizar a produção de biocombustíveis enquanto trata-se de forma eficiente água residuária (HWANG *et al.*, 2016).

3.2.3. Microalgas na produção de biocombustíveis

As microalgas destacam-se por serem capazes de produzir grandes quantidades de carboidratos, lipídios e proteínas em um curto período de tempo, gerando matéria-prima necessária à

produção de, entre outros produtos químicos, biocombustíveis (CARDOSO; ELIZA; MARQUES, 2011; DEMIRBAS, 2011).

O uso de microalgas na produção do biocombustível demanda uma menor área para o cultivo, quando comparado com plantações terrestres, minimizando assim a competição com áreas agriculturáveis (DEMIRBAS, 2011). Em geral, as microalgas não possuem alguns dos limitantes vistos na obtenção de óleo vegetal em plantações terrestres, a taxa de crescimento maior, bem como ter a maior parte de seu peso na forma de óleos, ou mesmo o fato de que podem ser criadas em água doce, salgada, ou residuárias, são algumas das vantagens que tornam o cultivo de microalgas para a produção de biocombustíveis uma alternativa promissora (DEMIRBAS, 2010; JAPAR; TAKRIFF; YASIN, 2017; QUINN; DAVIS, 2015).

Portanto, as microalgas tem um rápido crescimento em termos de biomassa e, aliado a isso, apresentam grande parte da sua massa em óleos, garantindo um potencial para a produção de biodiesel quando em comparação com outras plantas (DEMIRBAS, 2010). A variação na proporção de lipídios e óleos entre algumas espécies está apresentada nos Quadro 2 e Quadro 3.

Quadro 2 - Teor de lipídios em algumas espécies de algas considerando peso seco

Espécie	% em Lipídios
<i>Scenedesmus obliquus</i>	12-14
<i>Scenedesmus quadricauda</i>	1,9
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	16-40
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	21
<i>Chlorella vulgaris</i>	14-22
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	2
<i>Spirogyra</i> sp.	11-21
<i>Dunaliella bioculata</i>	8
<i>Dunaliella salina</i>	6
<i>Euglena gracilis</i>	14-20
<i>Prymnesium parvum</i>	22-38
<i>Tetraselmis maculata</i>	3
<i>Porphyridium cruentum</i>	9-14
<i>Spirulina platensis</i>	4-9
<i>Spirulina maxima</i>	6-7
<i>Synechococcus</i> sp.	11
<i>Anabaena cylindrica</i>	4-7

Fonte: adaptado de DEMIRBAS (2011)

Quadro 3 - Teor de óleos em algumas espécies de algas considerando o peso seco

Espécie	% em óleos
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella</i> sp.	28-32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16-37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis</i> sp.	25-33
<i>Monallanthus salina</i>	>20
<i>Nannochloris</i> sp.	20-35
<i>Nannochloropsis</i> sp.	31-68
<i>Neochloris oleabundans</i>	35-54
<i>Nitzschia</i> sp.	45-47
<i>Phaeodactylum tricormutum</i>	20-30
<i>Schizochytrium</i> sp.	50-77
<i>Tetraselmis sueca</i>	15-23

Fonte: adaptado de CHISTI (2007)

Apesar do cultivo de microalgas não exigir amplas extensões de área, como em plantações tradicionais, grande quantidade de água e nutrientes são necessários para a produção em escala. Essa demanda por nutrientes e água torna esse tipo de produção inviável (PITTMAN; DEAN; OSUNDEKO, 2011).

Nesse sentido, o uso de águas residuárias para o cultivo das microalgas mostra-se como uma forma economicamente viável e com o mínimo impacto ambiental, visto que não há a necessidade de usar água doce, ou de grande adição de nutrientes. O processo se dá como parte de um processo de biorremediação, em que são utilizadas algas, sem prejuízo à sua eficiência (PARK; CRAGGS; SHILTON, 2011). Trata-se de um processo capaz de converter a água residuária em biomassa de microalgas e posteriormente, em biodiesel e/ou biogás, trazendo grande benefício ambiental, minimizando o custo do tratamento de esgoto e atendendo parcialmente as demandas energéticas regionais (MAHAPATRA; CHANAKYA; RAMACHANDRA, 2013; YUAN *et al.*, 2012).

O metabolismo das microalgas também é estudado para melhorar a produção de biocombustíveis. As microalgas devem ser capazes de produzir grande quantidade de biomassa em pouco tempo, e o estresse causado pela alteração na luminosidade, temperatura ou por ausência de determinados nutrientes por exemplo, pode ser utilizado para induzir um aumento na produção de ácidos graxos (D’ALESSANDRO; ANTONIOSI FILHO, 2016; MAYERS *et al.*, 2018).

Apesar do potencial apresentado, ainda existem alguns desafios para viabilizar o processo de produção das microalgas em grande escala, tais como o custo de implantação e operação, a produtividade, a metodologia de colheita da biomassa, composição dos óleos gerados e os métodos de extração de lipídios (CARDOSO; ELIZA; MARQUES, 2011; CHEN *et al.*, 2011; JAPAR; TAKRIFF; YASIN, 2017; LOWREY; BROOKS; MCGINN, 2014; MILANO *et al.*, 2016; MURADOV *et al.*, 2015; SCHENK *et al.*, 2008).

O uso de biomassa proveniente de microalgas mostra-se como uma das alternativas com maior potencial para substituir o modelo energético atual, baseado em combustíveis fósseis. O potencial uso de biocombustíveis oriundos de microalgas traz vantagens no sequestro de carbono, no menor impacto ambiental e na diminuição da competição com a produção de alimentos, entretanto, ainda são necessários mais estudos para tornar esta tecnologia economicamente viável para competir com o uso de combustíveis fósseis (CHISTI, 2007; DEMIRBAS, 2011; SCHENK *et al.*, 2008).

3.3.RECUPERAÇÃO DA BIOMASSA

A colheita ou recuperação da biomassa, consiste na separação das microalgas do líquido no qual elas foram cultivadas. Apesar do seu potencial no uso na produção de biocombustíveis, essa recuperação é um dos processos que ainda precisa ser desenvolvido para tornar o processo de produção economicamente viável (JAPAR; TAKRIFF; YASIN, 2017).

O balanço energético também pode ser um limitante, pois pode interferir na viabilidade econômica do processo. Quando se fala no cultivo de microalgas para a produção de biocombustíveis, o maior gasto energético está ligado às questões da recuperação da biomassa (BRENNAN; OWENDE, 2010).

A escolha do método de recuperação deve levar em conta o objetivo final bem como a as espécies com que estão sendo trabalhadas. Diversos métodos são estudados para a recuperação da biomassa, como centrifugação, filtração, flotação, sedimentação, floculação e sistemas que utilizam mais de uma dessas técnicas (GOLUEKE; OSWALD, 1965; SHOW; LEE; CHANG, 2013; UDUMAN *et al.*, 2010). O Quadro 4 e a Tabela 1 a seguir caracterizam algumas dessas metodologias de recuperação da biomassa.

Quadro 4 - Características de diferentes métodos de recuperação da biomassa

Método de Separação	Remoção em termos de SST	Uso de Energia	Confiabilidade	Limitações
Floculação	Até 22 %, com remoção de microalgas superior a 95%	Varia de acordo com o tipo de floculação	Muito Boa	Preço dos floculantes e risco de contaminação da biomassa
Centrifugação	12%	Alto, 8 kWh/m ³	Muito Boa	Alto gasto energético
Sedimentação	0,5 a 1,5%	Baixo	Baixa	O processo é lento
Filtração Natural	1 a 6%	Baixo	Boa	Filtros precisam ser trocados periodicamente
Filtração Pressurizada	5 a 27%	Moderado, 0,88 kWh	Muito Boa	Filtros precisam ser trocados periodicamente
Flotação	1 a 6 % com ar dissolvido e 90% de remoção de microalgas com ar disperso	Alta, 10 a 20 kWh/m ³	Boa a Muito Boa	Eletrodos precisam ser trocados periodicamente
Eletrocoagulação	95,50%	Médio a Alta, 0,8 a 1,5 kWh/m ³	Muito Boa	Eletrodos precisam ser trocados periodicamente
Eletroflotação	3 a 5 %	Muito Alta	Muito Boa	Eletrodos precisam ser trocados periodicamente

Fonte: adaptado de UDUMAN *et al.* (2010).

Tabela 1 - Performance de técnicas de recuperação da biomassa

Método	Eficiência	Limitações
Sedimentação	-	Tempo necessário Pode mudar a composição das células
Centrifugação	++	Alta demanda energética Pode mudar a composição das células
Filtração	+	Limpeza ou troca periódica dos filtros
Eletrocoagulação-floculação	++	Troca periódica dos eletrodos Uso de energia moderado Pode mudar a composição das células
Floculação Química	++	Custo dos floculadores Potencial contaminação da biomassa

Fonte: adaptado de GONZALEZ-FERNANDEZ; BALLESTEROS (2013).

Em geral, para a recuperação da biomassa utiliza-se de duas formas de separação sólido-líquido. Uma primeira fase de coleta do material em suspensão, concentrando-o, e outra de remoção da biomassa agregada. Nesse sentido, a floculação pode ser usada como um método preliminar, agregando as partículas, para o posterior uso de centrifugação, sedimentação, flotação ou filtração para separação final da biomassa do meio líquido (BRENNAN; OWENDE, 2010; GRIMA *et al.*, 2003).

A floculação-sedimentação oferece os melhores resultados em termos de economia de energia, mas não necessariamente apresenta os melhores resultados em eficiência. Dificilmente existirá um método capaz de ser eficiente e econômico para todos os tipos de culturas (MILLEDGE; HEAVEN, 2013). O melhor método para a recuperação da biomassa depende de fatores como o tamanho das células, o peso específico e a capacidade de flocular. Busca-se um modelo que seja capaz de recuperar a biomassa com o menor gasto energético com viabilidade econômica e eficiência (UDUMAN *et al.*, 2010).

3.3.1. Floculação

Diversos processos de floculação são estudados para alcançar uma recuperação economicamente eficiente da biomassa (coagulação-floculação, floculação física, floculadores naturais, biofloculação, autofloculação, etc). As tecnologias de floculação se apresentam como um mecanismo simples com potencial para colher biomassa algal de forma economicamente viável e com o menor custo energético possível (GERARDO *et al.*, 2015; PARK; CRAGGS; SHILTON, 2011; VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013). As técnicas que partem de uma base biológica, mais natural são as mais promissoras devido à eficiência, ao custo e ao mínimo impacto ambiental causado (WAN *et al.*, 2015).

Os principais tipos de floculação e sua comparação em termos de vantagens, desvantagens e eficiência estão mostrados na t Tabela 2.

Tabela 2 - Comparação entre os diversos tipos de floculação

Tipo de Floculação	Agente causador	Mecanismo de Floculação	Restrições	Dosagem	Vantagens	Desvantagens	Eficiência na recuperação
Coagulação-floculação	Cátions de sais de metais inorgânicos	Neutralização	pH baixo o suficiente para formação catiônica	50-250 mg.L ⁻¹	Fácil e baixo custo	Contaminação por metais	90%
	Hidróxido de metais a partir de sais de metais inorgânicos	Neutralização, formação de pontes e precipitação	pH baixo o suficiente para a precipitação do hidróxido	500-700 mg.L ⁻¹ -< 1 mg.L ⁻¹	Fácil e baixo custo	Contaminação por metais	95%
	Polímeros e biopolímeros	Neutralização, formação de pontes e inversão de cargas	pH depende do tipo	5-100 mg.L ⁻¹	Efetivo em baixas dosagens	Caro, tóxico, se misturando em altas forças catiônicas	90%
Autofloculação	Hidróxidos metálicos	Neutralização, formação de pontes e precipitação	pH aumenta a precipitação (pode ser espontâneo)	Varia de acordo com o pH e condições do meio	Concentrações relativamente baixas e não demanda adição de compostos	Demanda a presença de Ca e Mg, pode ocorrer contaminação mineral, pode ser instável e depende da resistência das células ao pH elevado	90%
Biofloculação	exopolissacarídeos (EPS) de outros microrganismos (fungos, bactérias e algas)	EPS, neutralização e outros	Sem forma padrão	Depende da espécie	Pode ser barata e ocorrer de forma espontânea	Pouco conhecimento (depende de inúmeros fatores e interações), contaminação microbiana e não previsível	60%
Floculação-física	Ondas ultrassônicas	Concentração devido a movimentação induzida por ondas sonoras	Difícil de usar em maior escala	51 MWh.m ⁻³	Torna possível a combinação entre a recuperação e o rompimento celular e evita a contaminação	Caro, gasto energético elevado, rompe as células, presença de bolhas e produção de calor	80%
	Floculação eletrolítica	Neutralização	Depende de eletrodos e das espécies escolhidas	03 kWh.m ⁻³	Evita contaminação	Precisa de mais estudos: alterações do meio e variações no pH	80-95%
Eletrocoagulação	Cátions liberados dos eletrodos	Neutralização	Depende dos eletrodos, pH baixo o suficiente para formação catiônica	03-15 kWh.m ⁻³	Baixa contaminação	Produção de calor, mudança do pH, mistura e contaminação residual	80-95%

Fonte: GERARDO *et al.* (2015)

Destacam-se quatro formas principais de floculação que são utilizadas para essa finalidade: a floculação alcalina, a biofloculação, a coagulação-floculação e a floculação física (WAN *et al.*, 2015). A floculação alcalina e a biofloculação são técnicas naturais, que podem ocorrer naturalmente, enquanto a coagulação-floculação e a floculação física utilizam-se de mecanismos artificiais para formar os flocos. As características ideais do processo de floculação incluem a capacidade de recuperar a biomassa sem deixar resíduos, possibilite a sedimentação posterior, permita o reuso da água residual nas novas culturas e cause o menor impacto ambiental possível (CHEN *et al.*, 2012).

3.3.1.1. Coagulação-Floculação

O termo coagulação diz respeito ao período de poucos segundos de contato e reação do coagulante a água e o material em suspensão. Os coagulantes reagem com a partícula neutralizando suas cargas superficiais. As reações são influenciadas pelo pH, pela natureza e tamanho das partículas em suspensão e pela dosagem entre outros fatores de menor impacto. O objetivo é que por fim, as partículas neutralizadas se agreguem formando flocos mais densos (GUTIÉRREZ *et al.*, 2015; SANTOS *et al.*, 2007). Diversos coagulantes podem ser utilizados, dependendo das características do que se deseja separar, essas substâncias são classificados em orgânicos e inorgânicos (CHEN *et al.*, 2011; KÖNIG *et al.*, 2014).

A coagulação pode ser separada em duas técnicas diferentes: coagulação por varredura e por neutralização de cargas. O mecanismo de neutralização de cargas não exige a formação de grandes flocos, o objetivo é tão somente a desestabilização das partículas. É comumente usado antes da filtração, já que a desestabilização das partículas melhora a eficiência dos filtros. Já na coagulação por varredura, o objetivo é a formação de flocos densos, permitindo a remoção por técnicas de sedimentação (SANTOS *et al.*, 2007). Os coagulantes são responsáveis por neutralizar cargas, mas floculantes podem ser adicionados após os coagulantes para acelerar o processo de formação dos flocos (BEKRI-ABBES; BAYOUDH; BAKLOUTI, 2007).

A coagulação-floculação pode ser utilizada na recuperação de biomassa algal presente em sistemas de tratamento de água e esgoto (GHERNAOUT *et al.*, 2017; GORIN *et al.*, 2015). Métodos utilizando coagulantes alternativos podem apresentar boa eficiência, substituindo os usos convencionais como filtração e centrifugação (’T LAM *et al.*, 2014; VANDAMME *et al.*, 2010; ZHENG *et al.*, 2012). Um exemplo é o uso da amônia como coagulante, que permite o

reuso da água residual, e pode servir como fonte de nutrientes (CHEN *et al.*, 2012). No entanto, quando considera-se a utilização posterior da biomassa, a possível contaminação causada pelos agentes coagulantes é um inibidor do uso dessa tecnologia (WAN *et al.*, 2015). Alguns coagulantes e sua comparação na remoção da biomassa estão demonstrados na Tabela 3.

Tabela 3 - Comparação entre alguns coagulantes na recuperação de biomassa algal

Coagulantes (Dosagem)	Classificação	Microalga (densidade)	Eficiência (sedimentação)	Características
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (0.1g.L ⁻¹) FeCl_3 (0.2 g.L ⁻¹)	Inorgânico	<i>C. zofingiensis</i> (0.5g.L ⁻¹) <i>Scenedesmus</i> sp. (0.23 g.L ⁻¹)	>90% (60 min)	Depende do pH e risco de contaminação secundária
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (1g.L ⁻¹)	Inorgânico	<i>C. minutissima</i> (2.2 x 10 ⁸ mL ⁻¹)	>99% (60 min)	Alta dosagem, danifica células e risco de contaminação secundária
Nitrato de alumínio (5.4 mg.L ⁻¹)	Inorgânico	<i>N. salina</i> (10-20g.L ⁻¹)	>95% (30 min)	Alumínio residual na biomassa
Amônia (38-120 mM)	Inorgânico	<i>C. sorokiniana</i> (-) <i>Dunaliella</i> sp. (-) <i>N. oculata</i> (-)	>85% (180 min)	Reutilização do meio, floculação demorada e depende da espécie
Poliacrilamida (0.05 g.L ⁻¹)	Polímero inorgânico	<i>Scenedesmus</i> sp. (0.54 g.L ⁻¹)	60% (10 min)	Depende do pH e risco tóxico da acrilamida
Cloreto de polialumínio (2040 mg.L ⁻¹)	Polímero inorgânico	<i>N. gaditana</i> (132 mg.L ⁻¹) <i>P. tricornutum</i> (105 mg.L ⁻¹)	70-80% (30 min)	Sensível ao pH e risco de contaminação secundária
Polieletrólito EM1 (15 mg.L ⁻¹)	Polímero inorgânico	<i>Muriellopsis</i> sp. (2g.L ⁻¹)	90% (15 min)	risco de contaminação secundária
Quitosana (20-30 mg.L ⁻¹)	Polímero orgânico	<i>C. sorokiniana</i> (2 g.L ⁻¹) <i>N. gaditana</i> (132 mg.L ⁻¹) <i>P. tricornutum</i> (105 mg.L ⁻¹) <i>Scenedesmus</i> sp. (0.23 g.L ⁻¹)	60-99% (30 min)	Depende do pH e do alto custo da quitosana
Nano-quitosana (60 mg.L ⁻¹)	Polímero orgânico	<i>Nannochloropsis</i> sp. (665 x 106.mL ⁻¹)	96% (60 min)	Permite o reuso do meio, alto custo da quitosana
Amido catiônico (2040 mg.L ⁻¹)	Polímero orgânico	<i>C. protothecoides</i> (0.560.77 g.L ⁻¹)	79-90% (60 min)	Depende do pH
Farinha de semente de moringa (1g.L ⁻¹)	Polímero orgânico	<i>C. vulgaris</i> (OD730 0.91.06)	88% (120 min)	Alta dosagem e favorecido por pH elevado
Acido γ -poli-glutânico (γ -PGA) (-20 mg.L ⁻¹)	Polímero orgânico	<i>C. protothecoides</i> (0.6 g.L ⁻¹) <i>N. oculata</i> (0.6 g.L ⁻¹) <i>P. tricornutum</i> (0.6 g.L ⁻¹)	>90% (120 min)	Depende da salinidade e de um longo tempo de floculação

Fonte: adaptado de WAN *et al.* (2015)

No uso da coagulação-floculação, o custo de operação pode aumentar, devido ao volume e constância exigidos pelos componentes químicos utilizados. Outra questão importante está na relação entre eficiência e dosagem, uma maior produtividade de lipídios aumenta também a demanda por coagulantes (VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013). A eficiência do uso da coagulação-floculação seguida de sedimentação na recuperação da biomassa de algumas espécies de algas está apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Eficiência na recuperação de biomassa algal com o uso de coagulação-floculação seguido de sedimentação

Espécie de microalga	Coagulante	Dosagem	Biomassa recuperada
<i>Tetraselmis suecica</i>	Zetag 7650 + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	5-50 mg.L ⁻¹ (Zetag 7650) + 50 mg.L ⁻¹ ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)	~100%
<i>Parachlorella</i>	Amido catiônico (Cargill C*Bond HR 35.849)	120 mg.L ⁻¹	> 95%
<i>Scenedesmus</i>	Amido catiônico (Greenfloc 120)	20 mg.L ⁻¹	> 90%
<i>Scenedesmus dimorphus</i>	Amido catiônico	10-100 mg.L ⁻¹	70 to 95%
Consórcio Microalgal-Bacteriano	Drewfloc 447, Floccudex CS/5000, Flocusol CM/78, Chemifloc CV/300 e Quitosana	25-50 mg.L ⁻¹	58 to 99%
<i>Microcystis aeruginosa</i>	Quitosana + Fe_3O_4	1.6 mg.L ⁻¹ (Quitosana) + 4-6 mg.L ⁻¹ (Fe_3O_4)	99%
<i>Spirulina</i> , <i>Oscillatoria</i> e <i>Chlorella</i>	Quitosana	15 mg.L ⁻¹	90%
Consórcio Microalgal-Bacteriano	Quitosana	214 mg.L ⁻¹	92%
<i>Chlorella Sorokiniana</i>	Quitosana	10 mg.L ⁻¹	90%
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	Quitosana	20 mg.L ⁻¹	80-90%

Fonte: adaptado de GUTIÉRREZ *et al.* (2015)

Os inconvenientes da coagulação-floculação convencional, como contaminação da biomassa, alteração do pH e os impactos causados a corpos receptores podem ser minimizados com o uso de coagulantes naturais e de outras técnicas como a utilização de flocos concentrados em lastro (CASSINI *et al.*, 2017; GORIN *et al.*, 2015; GUTIÉRREZ *et al.*, 2015; LEI *et al.*, 2015; ZHU; LI; HILTUNEN, 2018).

Se por um lado os coagulantes pode causar impactos negativos na biomassa, podendo inviabilizar seu uso, dentre as metodologias que utilizam floculação, a coagulação-floculação é aquela que apresenta a maior eficiência na recuperação da biomassa (WAN *et al.*, 2015). Estudos são realizados afim de desenvolver métodos que minimizem a contaminação da biomassa, e que permitam a reutilização dos coagulantes, buscando a viabilidade econômica para a remoção da biomassa (KIM *et al.*, 2017).

3.3.1.2. Floculação física

Esta forma de floculação utiliza-se de forças físicas para induzir a formação de flocos. São utilizados métodos como ultrassom, eletro-coagulação-floculação e separação magnética, por exemplo.

Ultrassom pode ser utilizado para induzir a formação dos flocos, sem prejuízo da qualidade da biomassa e com a vantagem de poder ser aplicado de maneira ininterrupta. A eletro-coagulação-

floculação utiliza-se da eletricidade para que os eletrodos liberem íons metálicos que causam a coagulação. Assim como a coagulação química-floculação, este método acaba por contaminar, embora em menor quantidade, a biomassa recuperada. Separação magnética é um método que pode ser utilizado a partir de nanopartículas magnéticas que por adsorção, induzem a agregação das partículas, formando flocos. Como vantagem desse processo, as nanopartículas podem ser recuperadas após o término do processo, tornando-o mais limpo e evitando a contaminação da biomassa (BRENNAN; OWENDE, 2010; UDUMAN *et al.*, 2010; VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013).

Como um todo, a floculação física apresenta vantagens devido ao processo limpo, com menos influências negativas à biomassa recuperada. Por outro lado, o método é mais caro, seja devido ao equipamento necessário ou pelo gasto energético durante a operação, o que acaba tornando difícil sua implantação em grande escala. Portanto, apesar de funcionar bem em escala reduzida, com relação a eficiência, os custos são os maiores inibidores ao uso de métodos de floculação-física (VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013; WAN *et al.*, 2015).

3.3.1.3. Biofloculação

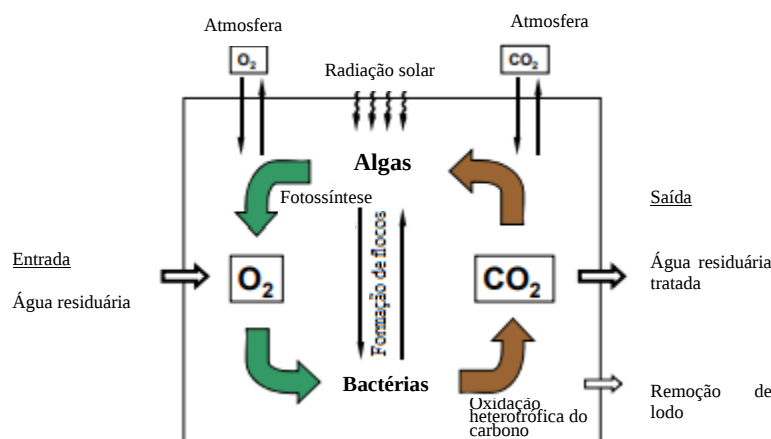
O método da biofloculação baseia-se na utilização de um microrganismo floculador, que pode ser microalgas, bactérias ou fungos, ou compostos produzidos por estes microrganismos, os polímeros extracelulares. Tais características naturalmente levam os microrganismos a se aderir a outras partículas, formando flocos. Estes, são usados para a colheita de uma outra espécie, que seja acumuladora de óleo, ou que tenha alguma outra característica de interesse, e que não seja capaz de flocular (GORIN *et al.*, 2015).

A biofloculação depende das condições de nutrientes, pH e espécies de microrganismos. Gera resultados comparáveis aos obtidos com métodos de coagulação-floculação sem apresentar os mesmo aspectos negativos, principalmente no que diz respeito à contaminação da biomassa e no custo de operação (SALIM *et al.*, 2011). Outra vantagem está no fato de que a interação entre as duas espécies ocasiona a formação de flocos maiores que podem ser removidos por um processo de filtração, trazendo um benefício do ponto de vista econômico (ZHOU *et al.*, 2013).

Quando o cultivo é realizado em águas residuárias, não só nutrientes, mas bactérias estão presentes no meio (GONZALEZ-FERNANDEZ; BALLESTEROS, 2013). No uso de lagoas de estabilização para o tratamento de esgoto, essas microalgas e bactérias vivem em um sistema

simbiótico, como demonstrado na Figura 1. Sistemas como esses oferecem condições adequadas para o uso da biofloculação como método para a recuperação da biomassa (GUTZEIT *et al.*, 2005).

Figura 1 - Relação simbiótica em um sistema entre algas e bactérias.



Fonte: adaptado de GUTZEIT *et al.* (2005)

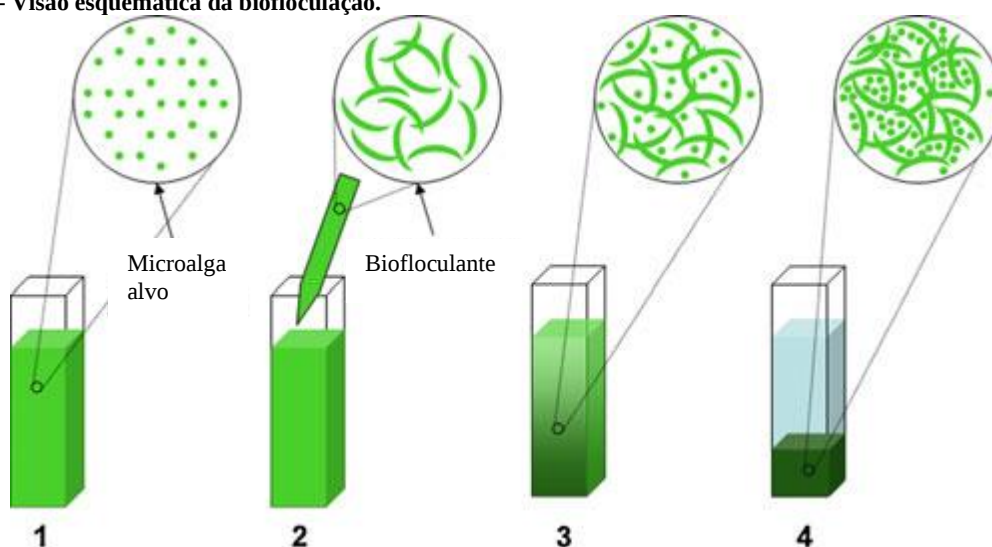
O uso de bactérias para a biofloculação de microalgas não é totalmente entendido. São dois os mecanismos possíveis para a floculação. A agregação entre algas e bactérias pode se dar devido à produção de compostos pela bactéria, ou devido à interação entre as duas células (ALAM *et al.*, 2016).

As células de algas e bactérias possuem cargas superficiais negativas, que reagem com os polímeros extracelulares, neutralizando as cargas e formando flocos (TENNEY; VERHOFF, 1973). A eficiência desse método está intimamente ligado à quantidade de polímeros produzidos (LAVOIE; DE LA NOÛE, 1987). O principal fator que interfere na produção desses polímeros é o estresse causado à cultura pela falta de nutrientes (LEE; LEWIS; ASHMAN, 2009). Técnicas de recirculação da biomassa, já em condição ideal para a biofloculação, podem ser utilizadas para induzir a agregação entre microalgas e bactérias (PARK; CRAGGS; SHILTON, 2011).

As interações entre fungos e microalgas também podem ser utilizadas com a finalidade de promover a biofloculação. Acredita-se que o mecanismo funciona devido à interação das cargas superficiais, similar ao que acontece entre microalgas e bactérias. Microalgas possuem cargas superficiais negativas, por outro lado as hifas e micélios possuem polissacarídeos com cargas positivas, possivelmente capazes de neutralizar as cargas das microalgas (MURADOV *et al.*, 2015).

Algumas espécies de algas são capazes de flocular de forma espontânea. Essas espécies são capazes de se agregar e flocular e levar à sedimentação microalgas não floculadoras, como mostrado na Figura 2 (ALAM *et al.*, 2016). Apesar de aumentar a quantidade de nutrientes necessária, as espécies floculadoras não demandam nutrientes diferentes dos já utilizados para a espécie de interesse (SALIM *et al.*, 2011). As características das microalgas utilizadas são importantes para o comportamento da biofloculação. Supõe-se que induzir o crescimento de microalgas filamentosas antes da fase de colheita pode aumentar a eficiência da biofloculação (GONZALEZ-FERNANDEZ; BALLESTEROS, 2013).

Figura 2 - Visão esquemática da biofloculação.



Fonte: SALIM *et al.* (2011)

O processo de biofloculação também é referido com a utilização de exopolissacarídeos, produzidos por algas, para induzir a floculação, uma forma de biofloculação química (GERARDO *et al.*, 2015). Estes metabolitos são responsáveis pelo funcionamento interno das microalgas. O mecanismo de funcionamento deste método, bem como a produção destes compostos ainda não são completamente conhecidos, acredita-se que estes compostos estimulem as microalgas a produzir polissacarídeos, aldeídos polissaturados ou proteínas que induzem a biofloculação (ALAM *et al.*, 2016, 2014; TAYLOR; RAND; CALDWELL, 2012). Este processo pode ser regulado e melhorado pela adição desses metabolitos purificados ao meio. Entretanto, a produção e purificação desses compostos podem ser limitantes do processo, devido ao custo (ALAM *et al.*, 2016).

A biofloculação apresenta bons resultados com relação à eficiência. Quando bem realizado, o processo não acarreta contaminações, alterações ou danos às microalgas. A posterior sedimentação dos flocos gerados ocorre com comportamento previsível (LEE; LEWIS;

ASHMAN, 2009). Diversos estudos são realizados para melhorar as técnicas de biofloculação, indo desde alterações no meio de cultivo até o uso de engenharia genética (ALAM *et al.*, 2016; LIU *et al.*, 2014; LV *et al.*, 2018).

A relação entre eficiência e custo benefício também aumentam o potencial do uso da biofloculação para a recuperação da biomassa em grande escala, embora mais estudos sejam necessários para entender todo o mecanismo de agregação entre os microrganismos (ALAM *et al.*, 2016; MURADOV *et al.*, 2015; PARK; CRAGGS; SHILTON, 2011).

Além disso, há de se considerar o risco de competição por nutrientes entre as duas ou mais espécies envolvidas, o que poderia causar um impacto no crescimento da espécie produtora de óleos e/ou consequentemente na qualidade final da biomassa produzida (GERARDO *et al.*, 2015). Bem como a necessidade do cultivo de uma nova espécie floculadora, o que aumenta o custo envolvido no processo, seja com nutrientes ou com energia (SALIM *et al.*, 2011).

3.3.1.4. Floculação Alcalina (Autofloculação)

A princípio, a floculação natural que ocorria em culturas de microalgas era entendida como autofloculação, fosse ela causada devido aos compostos químicos presentes no meio ou devido à produção de polímeros extracelulares por algas e bactérias (DE LA NOUE; DE PAUW, 1988; GOLUEKE; OSWALD, 1965; TENNEY; VERHOFF, 1973). Estudos posteriores levaram a melhor compreensão do método, notando a maior interferência das condições do meio como fator determinante na eficiência da autofloculação e diferenciando a biofloculação da autofloculação (BESSON; GUIRAUD, 2013; GONZALEZ-FERNANDEZ; BALLESTEROS, 2013; SUKENIK; SHELEF, 1984). Estudos mais recentes consideram que o termo autofloculação pode não ser o mais adequado, já que os compostos no meio podem ter maior importância do que as microalgas em si, e se referem ao método como floculação induzida por pH elevado, floculação por indução alcalina ou simplesmente floculação alcalina (SCHLESINGER *et al.*, 2012; ŞIRIN *et al.*, 2012; VANDAMME *et al.*, 2012).

Nesse tipo de processo, a floculação e consequente sedimentação da biomassa ocorre de forma espontânea quando as condições são ideais. A formação dos flocos pode ser alcançada sem a adição de compostos químicos, barateando o processo de recuperação da biomassa (CHRISTENSON; SIMS, 2011; RODOLFI *et al.*, 2009). A integridade das células é mantida,

preservando o uso posterior da biomassa e permitindo a recirculação da biomassa não floculada (BESSON; GUIRAUD, 2013).

A floculação alcalina ou autofloculação, refere-se a um fenômeno natural ligado a microalgas e bactérias cultivadas em lagoas ou fotobioreatores, observado quando da escassez de gás carbônico. Está associado ao consumo fotossintético do CO₂, que induz o aumento do pH no meio (SUKENIK; SHELEF, 1984; UDOM *et al.*, 2013).

O fenômeno ocorre quando o pH é elevado para valores acima de 9, o que pode ocorrer de forma natural ou ser induzido pela interrupção do fornecimento de CO₂ ou pela adição de compostos alcalinos, como o hidróxido de sódio (NaOH) (BESSON; GUIRAUD, 2013; GERARDO *et al.*, 2015). Outra opção é o uso de outros microrganismos, como determinadas espécies de diatomáceas, para causar o consumo fotossintético do CO₂ e induzir o aumento do pH (SPILLING; SEPPÄLÄ; TAMMINEN, 2010). A Floculação alcalina pode ocorrer com pH entre 8,5 e 9, desde que a amostra possua concentrações de ortofostatos entre 0,1 e 0,2 mM e cálcio entre 0,1 e 2,5 mM, precipitados de magnésio são observados em pH superior a 10,5 (SUKENIK; SHELEF, 1984).

Nessas condições ocorre a supersaturação dos íons cálcio e fosfatos em razão do aumento do pH. A supersaturação implica na formação de fosfato de cálcio precipitado que, tendo carga positiva devido ao excesso de cálcio, acaba se ligando às células algais, promovendo a floculação da biomassa, que pode ser sedimentada ou flotada (BESSON; GUIRAUD, 2013; SUKENIK; SHELEF, 1984).

O cálcio e magnésio são precipitados nas formas de carbonato de cálcio, carbonato de cálcio magnésio, fosfato de cálcio e hidróxido de magnésio. Dependendo das concentrações dos compostos no meio, a influência das concentrações de cálcio ou magnésio podem ser maiores ou menores. Quando a concentração de fosfatos é baixa, por exemplo, os precipitados de cálcio não são capazes de gerar a floculação, que acontece em decorrência dos precipitados de magnésio (VANDAMME *et al.*, 2012). Por levar cargas positivas em sua superfície, os precipitados formados podem induzir a floculação de varredura ou de neutralização similar ao que acontece no método de coagulação-floculação (VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013). Os flocos são formados em volta das células algais negativamente carregadas, que funcionam na prática como material suporte (SUKENIK; SHELEF, 1984).

O processo pode ter sua eficiência melhorada por meio de um cultivo com prolongada exposição ao sol e baixa alimentação de CO₂ (CHEN *et al.*, 2011). A concentração de cálcio é importante para que ocorra a autofloculação. Em casos que o processo não se inicie, ou não ocorra de forma adequada, cal (CaO) pode ser adicionada para melhorar a eficiência sem prejudicar a remoção de nutrientes no tratamento de águas residuárias (NURDOGAN; OSWALD, 1995). Magnésio também pode ser adicionado à mistura para melhorar a eficiência da floculação alcalina. Uma maneira de baixo custo pode estar na adição de água do mar na cultura como fonte de magnésio (ELMALEH *et al.*, 1991). Determinados compostos podem apresentar melhor resultado, porém podem acabar tornando mais difícil o processo de conversão em biocombustíveis (BESSON; GUIRAUD, 2013).

A morfologia e as propriedades das células das microalgas variam dependendo da fase de crescimento e com a indução da floculação alcalina. Entender essas mudanças é importante para determinar o melhor momento para a recuperação da biomassa, melhorando a eficiência do método (SALIM *et al.*, 2013). Uma vez que o processo ocorra sem a adição de compostos químicos, a água residual, no pH adequado, pode ser recirculada para induzir novamente a floculação alcalina (ŞIRIN *et al.*, 2012).

Este método apresenta potencial e demanda de mais estudos acerca de seu funcionamento para a implementação em grande escala (GONZALEZ-FERNANDEZ; BALLESTEROS, 2013). Além disso, em escala real, o sistema demandaria a instalação de uma segunda lagoa, onde ocorreria a interrupção da produção de biomassa e daria início as condições necessárias à floculação alcalina (GERARDO *et al.*, 2015). A floculação alcalina pode ser utilizada ainda em conjunto com outros métodos, como uso de determinados coagulantes em pH elevado, ampliando a eficiência (CASSINI *et al.*, 2017; MAYERS *et al.*, 2018). A principal desvantagem do método no entanto, ocorre devido à baixa velocidade de sedimentação (LAVOIE; DE LA NOÛE, 1987)

3.3.2. Flotação

A flotação é um processo físico-químico de separação por gravidade em que são utilizadas bolhas de ar ou gás em um meio líquido com sólidos suspensos. As moléculas gasosas se aderem as partículas sólidas carregando-as até a superfície do líquido, podendo ser removidas. É um método utilizado quando as partículas em suspensão são muito leves, impossibilitando o uso da sedimentação. Existem três formas principais de flotação, ligadas ao modo como as

bolhas são formadas: flotação por ar disperso, flotação com ar dissolvido e eletroflotação (SHOW; LEE; CHANG, 2013; UDUMAN *et al.*, 2010).

A flotação por ar dissolvido ocorre devido à diferença de pressão. Um volume de água é saturado com ar em pressão superior a atmosférica. Esse líquido é então injetado por pequenos bocais em um tanque de flotação, que está sob pressão atmosférica. Uma vez na pressão atmosférica, o ar dissolvido é liberado na forma de pequenas bolhas, carreando os sólidos em suspensão até a superfície, onde pode ser removido. A remoção de microalgas utilizando a flotação por ar dissolvido demanda a utilização de um processo floculação anterior (HWANG *et al.*, 2016; SHOW; LEE; CHANG, 2013).

O método de flotação por ar disperso utiliza um agitador mecânico de alta velocidade e um injetor de ar ou gás. O gás é diretamente misturado ao líquido e depois passa por um dispersor criando bolhas que irão carrear os sólidos em suspensão até a superfície. O efeito desse método pode ser melhorado pela adição de surfactantes ou outros compostos químicos que ajudem a diminuir o tamanho das bolhas e/ou reduzir a carga negativa das células das algas (RAWAT *et al.*, 2011; UDUMAN *et al.*, 2010)

A eletroflotação utiliza corrente elétrica em eletrodos metálicos que sejam inativos eletroquimicamente. Bolhas de hidrogênio são formadas pela eletrólise da água. A própria produção de bolhas pode gerar movimento do meio líquido, misturando-o e melhorando a eficiência. Podem ser usados metais diferentes nos ânodos e cátodos, um deles de um metal eletroquimicamente reativo, que libere coagulantes no meio, melhorando a eficiência do processo, que passa a ser eletrocoagulação-floculação. A eletroflotação é um processo mais caro devido ao gasto energético envolvido, sendo mais eficiente em termos energéticos quando utilizado para a recuperação de microalgas em água salgada (SANDBANK; SHELEF, 1987; UDUMAN *et al.*, 2010).

A flotação é geralmente utilizada em sistemas de fotobioreatores devido à possibilidade de uso no cultivo e recuperação da biomassa de forma simultânea. Entretanto, a viabilidade econômica juntamente com o gasto energético demandado são os principais limitadores no uso da flotação (KIM *et al.*, 2017; ZHOU *et al.*, 2013). Considerando as vantagens e desvantagens, o uso da flotação por ar dissolvido é mais indicado do que a eletroflotação para a recuperação de biomassa de microalgas (SANDBANK; SHELEF, 1987). Para melhorar a eficiência dos

processos de flotação, a coagulação-floculação pode ser utilizada como um pré-tratamento, formando flocos que são mais facilmente carregados pelas bolhas (LEI *et al.*, 2015).

3.3.3. Sedimentação

Sedimentação refere-se à separação de partículas líquidas e sólidas por gravidade, devido a diferença entre seus pesos específicos. O resultado é o material líquido clarificado e os sólidos que estavam em suspensão acabam concentrados na forma de um lodo. A densidade das células pode variar entre as espécies de microalgas, e são uma variável determinante na eficiência da sedimentação. (HWANG *et al.*, 2016; UDUMAN *et al.*, 2010).

O uso da sedimentação como método único de recuperação da biomassa não é comum. Devido a baixa densidade das células de microalgas, que influi diretamente na velocidade de sedimentação, os tanques de sedimentação tendem a ser muito grandes e operam com um elevado tempo de detenção. O uso de sedimentadores inclinados pode ser uma alternativa para melhorar a eficiência e minimizar os gastos com a sedimentação (WANG *et al.*, 2014). Na prática, a sedimentação é utilizada como um processo posterior a floculação, tornando o método eficiente para a recuperação da biomassa de diversas espécies de algas (SHOW; LEE; CHANG, 2013).

Empregar o uso da floculação-sedimentação na recuperação da biomassa algal é vantajoso devido ao baixo investimento necessário, a baixa demanda energética e a eficiência na remoção. Essas vantagens tornam o método bastante competitivo e com potencial para o uso em grande escala (VANDAMME; FOUBERT; MUYLEAERT, 2013).

A eficiência da sedimentação pode ser diminuída devido ao peso específico das células das microalgas, que varia entre espécies, mas é muito próximo ao da água. Quando exposto ao sol, o peso específico das microalgas pode diminuir, devido à liberação do oxigênio fotossintético, podendo tornar inviável o uso da sedimentação (MORAINE *et al.*, 1979). Outra desvantagem do método é o tempo necessário para que ocorra a sedimentação das partículas, o uso de flotação pode recuperar a biomassa em um tempo muito menor (SHOW; LEE; CHANG, 2013).

3.3.4. Centrifugação

A centrifugação baseia-se no uso das forças centrífugas para separar sólidos e líquidos com diferentes tamanhos e densidades (UDUMAN *et al.*, 2010). A alta velocidade é responsável por causar a sedimentação das partículas. O mecanismo é similar ao da sedimentação, mas as partículas são aceleradas e a força centrífuga aplicada é maior que as forças gravitacionais (SHOW; LEE; CHANG, 2013).

A utilização da centrifugação em altas velocidades, principalmente em centrifugas de disco, permite a separação dos sólidos mesmo quando a diferença entre o peso específico dos sólidos e do líquido são baixas, com a vantagem de separar microalgas com maior eficiência que outros sólidos mais finos (MORAINE *et al.*, 1979). A eficiência também pode ser melhorada com pré-tratamentos, assim como ocorre na sedimentação, a floculação pode ser utilizada para melhorar a eficiência da centrifugação (MENNA; ARBIB; PERALES, 2015).

A centrifugação é a melhor opção para a recuperação da biomassa para obtenção de produtos de alto valor, por ser capaz de recuperar a biomassa em curto espaço de tempo (GRIMA *et al.*, 2003). No entanto, culturas com baixo valor, como para a produção de biocombustíveis, demandam uma grande quantidade de material para ser processado, tornando o uso da centrifugação inviável devido a sua característica de elevado uso de energia e elevado custo dos materiais (VANDAMME; FOUBERT; MUYLAERT, 2013).

Portanto, apesar da eficiência, o gasto energético e os custos dos equipamentos são as principais desvantagens da centrifugação (GOLUEKE; OSWALD, 1965). Outro limitante pode ser a característica das células, a centrifugação não é viável quando as células algais desejadas são frágeis, uma vez que o processo pode romper as células (GRIMA *et al.*, 2003).

3.3.5. Filtração

O processo de filtração consiste no uso de um meio permeável que permite a passagem do líquido enquanto retém os sólidos. Existem diversos métodos de filtração: a vácuo, sob pressão, em leito de areia, magnética, tangencial, etc. A principal vantagem do uso da filtração está na capacidade de se remover microalgas em densidades baixas (SHOW; LEE; CHANG, 2013; UDUMAN *et al.*, 2010). A eficiência no uso de técnicas de filtração depende da espécie de alga (KIM *et al.*, 2017).

Membranas dos mais diversos materiais podem ser utilizados para filtrar o líquido e recuperar as microalgas. Dependendo do tamanho dos poros a membrana é capaz de realizar macrofiltração, microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa. A espécie, o tipo de cultura, a concentração e o escoamento são fatores determinantes (DREXLER; YEH, 2014).

A areia pode ser utilizada como meio filtrante. Conforme a vazão passa pelo leito de areia, as microalgas são retidas por serem maiores do que os espaços entre os grãos de areia. O leito de areia para filtração é geralmente utilizado em batelada, devido a necessidade de limpeza do filtro por fluxo reverso (SHOW; LEE; CHANG, 2013).

Mais utilizada em filtros prensas, a filtração sob pressão consiste na aplicação forçada do fluido através de um meio filtrante. A filtração a vácuo ocorre no uso da sucção para forçar o fluido pelo meio filtrante. O custo de operação é menor, constituindo uma importante vantagem sobre a filtração sob pressão (SHOW; LEE; CHANG, 2013).

Na filtração tangencial a vazão não é aplicada perpendicularmente a membrana filtrante. Parte do que é filtrado é recirculado, evitando que as partículas grandes entupam a membrana. Os limitantes para o uso em grande escala estão nas trocas das membranas e no gasto energético necessário para o bombeamento (CHEN *et al.*, 2011; UDUMAN *et al.*, 2010).

A desvantagem mais característica no uso da filtração está na constante necessidade de limpeza dos filtros, que com o tempo de operação vão tornando-se impermeáveis devido ao acúmulo de material (DREXLER; YEH, 2014; SHOW; LEE; CHANG, 2013). A filtração em geral é mais viável para uso em escalas menores, em que a densidade de biomassa é alta e o volume a ser filtrado é menor (ALAM *et al.*, 2014). Utilizar a microfiltração é indicado para casos em que as células da espécie filtrada seja frágil (GRIMA *et al.*, 2003).

4. MATERIAL E MÉTODOS

4.1.LOCALIZAÇÃO DAS LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO

Para a realização deste trabalho, as microalgas utilizadas na floculação alcalina foram coletadas em uma lagoa de maturação. A ETE Goianira (Figura 3) está localizada no estado de Goiás, na cidade de Goianira e é operada pela empresa Saneamento de Goiás S.A (Saneago). A cidade dista em aproximadamente 22 Km da capital do estado, Goiânia, onde foram realizadas as análises. De acordo com a estimativa do IBGE para 2019, Goianira possui 44289¹ habitantes.

Figura 3 - Estação de Tratamento de Esgoto de Goianira



Fonte: adaptado de Google Maps (2019)

¹ Disponível em: < <https://cidades.ibge.gov.br/brasil/go/goianira/panorama>>, acesso em agosto de 2019.

As análises físico-químicas e fitoplanctônicas foram realizadas no Laboratório de Saneamento e Laboratório de Biologia da Escola de Engenharia Civil e Ambiental da UFG (EECA-UFG), distantes cerca de 35 km da ETE Goianira.

4.2.AMOSTRAGEM

A ETE de Goianira possui um sistema constituído de uma lagoa anaeróbia, uma lagoa facultativa e uma lagoa de maturação funcionando em série. As amostras foram coletadas na lagoa de maturação (Figura 4).

Figura 4 - Lagoa de maturação ETE Goianira



Fonte: O autor (2019)

O efluente foi coletado próximo ao vertedouro de saída da lagoa de maturação (Figura 5) e as amostras foram acondicionadas em recipientes plásticos de 20 L. Foram realizadas ao todo quatro coletas durante o período de seca. As amostras foram coletadas durante o período da manhã (entre 8 e 10 horas) nos meses de agosto e setembro.

Figura 5 - Vertedouro de saída do efluente final da lagoa de maturação da ETE Goianira

Fonte: O autor (2019)

Os testes de floculação alcalina foram realizados em até 24 horas após a coleta das amostras. Devido à natureza da floculação alcalina, que pode ocorrer de forma espontânea, caso a amostra seja armazenada por muito tempo, há a possibilidade de que ocorram alterações no meio ou mesmo a sedimentação de fração da biomassa.

4.3. CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DAS AMOSTRAS

Para caracterização do efluente utilizado da lagoa de maturação e da biomassa obtida após a floculação, foram analisados os parâmetros temperatura, DQO, pH, turbidez, clorofila-*a*, nitrogênio amoniacal, fósforo total e dureza. Os parâmetros e métodos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros físico-químicos analisados e métodos respectivos

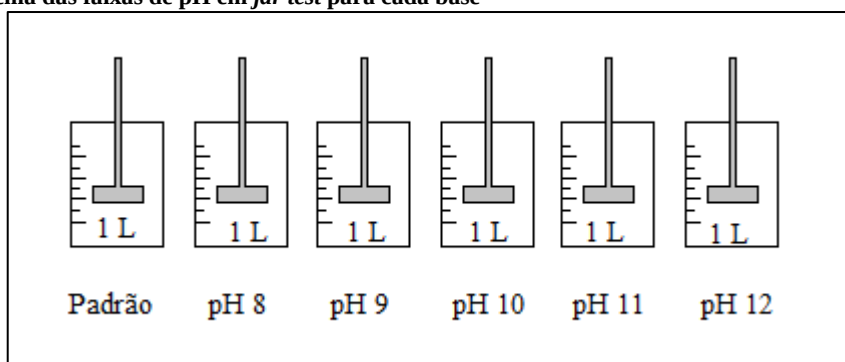
Parâmetro	Normatização	Método
Cálcio e Magnésio (mg.L ⁻¹)	APHA - 2340 C	Titulométrico
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	APHA - 4500-P B	Espectrofotômetro
Ortofosfatos	APHA - 4500-P E	Ácido ascórbico
Clorofila- <i>a</i>	CETESB NT L5306	Espectrofotômetro
pH	APHA - 4500 H+B	Eletrométrico
Turbidez (UNT)	APHA - 2130 B	Nefelométrico
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	APHA - 4500-N-NH ₃ B C	Destilação e Titulação
DQO (mg.L ⁻¹)	APHA - 5210 D	Colorimétrica

Fonte: O autor (2019)

4.4. ENSAIO DE FLOCULAÇÃO ALCALINA

As amostras foram separadas em seis volumes de 1 L e testadas em *jar test*, onde a floculação alcalina foi induzida pelo aumento do pH, ajustado com a adição de soluções de hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2), e carbonato de sódio (Na_2CO_3) (KNUCKEY *et al.*, 2006; MAYERS *et al.*, 2018; VANDAMME *et al.*, 2012). Foram utilizadas cinco faixas de pH: 8, 9, 10, 11 e 12 (VANDAMME *et al.*, 2012). A sexta amostra foi mantida inalterada, como controle (Figura 6). Dessa forma, foram testadas 18 amostras (além das amostras padrão), 5 diferentes faixas de pH, ajustados por 3 bases diferentes, a cada coleta.

Figura 6 – Esquema das faixas de pH em *jar test* para cada base



Fonte: O autor (2019)

Foram utilizadas soluções de 0,5 M e 1,0M molar para as bases hidróxido de sódio e carbonato de sódio e de 0,5 M para as amostras de hidróxido de cálcio para o ajuste do pH das amostras. A faixa de pH foi constatada por meio de pHmetro.

Após o ajuste do pH para as faixas predeterminadas, as amostras foram levadas ao *jar test*. Procedeu-se logo a agitação por 1 minuto a 80 rpm, seguido por 15 minutos a 30 rpm e 15 minutos de repouso, quando ocorre a sedimentação (SUKENIK; SHELEF, 1984). Finalizado o ensaio, as amostras foram coletadas em cubetas e foi realizada a leitura das absorvâncias em espectrofotômetro.

A eficiência do método foi estimada pelo cálculo e comparação da absorvância no comprimento de onda de 420 nm, entre as amostras ajustadas e o controle (SUKENIK; SHELEF, 1984). A absorvância foi aferida também antes do teste, podendo comparar assim o desempenho de cada faixa de pH, comparando os valores iniciais e finais. As amostras para a aferição da absorvância foram coletadas no meio das zona clarificadas de cada jarra., sendo medidas individualmente. O cálculo da eficiência foi realizado pela Equação 1 (VANDAMME *et al.*, 2012):

$$E_a = \frac{DO_i - DO_f}{DO_i} \quad (1)$$

Sendo: E_a é a eficiência da floculação alcalina. DO_i é a absorvância do volume controle após o ensaio e DO_f é a densidade óptica do volume de interesse após o ensaio.

A comparação entre as eficiências permitiu determinar a faixa ideal de pH para que ocorra a floculação por pH elevado, indicando a melhor base para a indução do pH.

4.5. ENSAIO DE SEDIMENTAÇÃO

O ensaio de sedimentação foi realizado por meio de sedimentação em coluna estática. Foi utilizada uma coluna de acrílico de 44 cm de altura e 5 cm de diâmetro. O ensaio de sedimentação foi realizado utilizando o valor ideal de pH encontrado no ensaio de floculação alcalina.

A amostra foi cuidadosamente colocada em uma coluna de sedimentação, evitando que os flocos fossem desfeitos. Com uma pipeta, amostras de 10 mL foram coletadas em quatro alturas em intervalos de tempo predeterminados (RHEA, 2016). Cada amostra teve sua absorvância aferida no comprimento de onda de 420 nm. Foram considerados os intervalos de tempo de 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 120, 150, 180, 210, 240, 270 minutos e 24 horas. Com o valor absorvância encontrada foi calculada a eficiência em função da biomassa recuperada, de acordo com a Equação 2, adaptada de Gutiérrez *et al.* (2015) e Salim *et al.* (2011).

$$B = \frac{A_i - A_f}{A_i} * 100 \quad (2)$$

Sendo: B é a eficiência e A_i e A_f representam a absorvância no comprimento de onda de 420 nm inicial e final, respectivamente.

4.6. ANÁLISES DA MORFOLOGIA

Complementando a caracterização da cultura de microalgas, a morfologia celular foi analisada e fotografada com o auxílio de microscópio Olympus.

4.7. EXTRAÇÃO DE LIPÍDEOS

A extração de metabolitos intracelulares em um lodo de biomassa muito concentrado pode demandar a ruptura celular (GRIMA *et al.*, 2003). Portanto, a preparação da biomassa para a extração de lipídios foi realizada autoclavando a biomassa, obtendo a ruptura celular.

Após realizada a floculação alcalina, foram utilizados 200 mL do lodo floculado a 100 °C por 10 minutos. Após esse período as amostras foram deixadas em repouso para retornarem à temperatura ambiente (SILVA, 2013). Após atingirem a temperatura ambiente, foram desidratadas utilizando uma estufa de secagem. Foram então colocadas em cadinhos e deixadas na estufa por 24 horas a 60 °C (FREITAS *et al.*, 2017).

A extração dos lipídios foi alcançada pelo método modificado de Bligh e Dyer (1959) e conforme apresentado por Silva (2013), foram adicionados 2,5 mL de metanol, 1,25 mL de Clorofórmio e 1 mL de água destilada à amostra seca. A amostra foi homogeneizada mecanicamente em placa agitadora. Após 20 minutos foram adicionados à amostra mais 1,25 mL de clorofórmio e 1,25 mL de sulfato de sódio (1,5%), agitando-a por mais 2 minutos. A amostra foi assim centrifugada a 1000 rpm por 2 minutos. A solução contendo lipídios foi separada da biomassa por meio de filtração a vácuo. Os solventes foram removidos por meio de estufa a 100 °C até que o peso se tornasse constante. A massa foi obtida por meio de balança analítica.

4.8. ANÁLISE DOS DADOS

A análise dos resultados e construção dos gráficos para o ensaio de sedimentação foi realizada com auxílio do software Excel.

As eficiências foram aferidas e comparadas a partir dos resultados das equações 1 e 2, citadas anteriormente.

A viabilidade da floculação alcalina foi determinada pelos valores de eficiência na recuperação e pelo rendimento lipídico (RL) calculado entre os lipídios extraídos (LE) e a biomassa inicial (BI), conforme equação.

$$RL = \frac{LE}{BI} * 100 \quad (3)$$

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos estão apresentados a seguir considerando as três etapas, ensaio de floculação alcalina, sedimentação e de extração de lipídios. A caracterização do efluente coletado na lagoa está apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 - Caracterização do esgoto efluente da lagoa

Parâmetro	Média	Desvio Padrão
Dureza (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	97	14,46
Fosfóro Total (mg.L ⁻¹)	0,45	0,02
Ortofosfato (mg.L ⁻¹)	0,23	0,06
pH	7,40	0,167
Turbidez (UNT)	71,83	6,49
N-NH ₃ (mg.L ⁻¹)	49,09	18,79
DQO (mg.L ⁻¹)	167	12,72

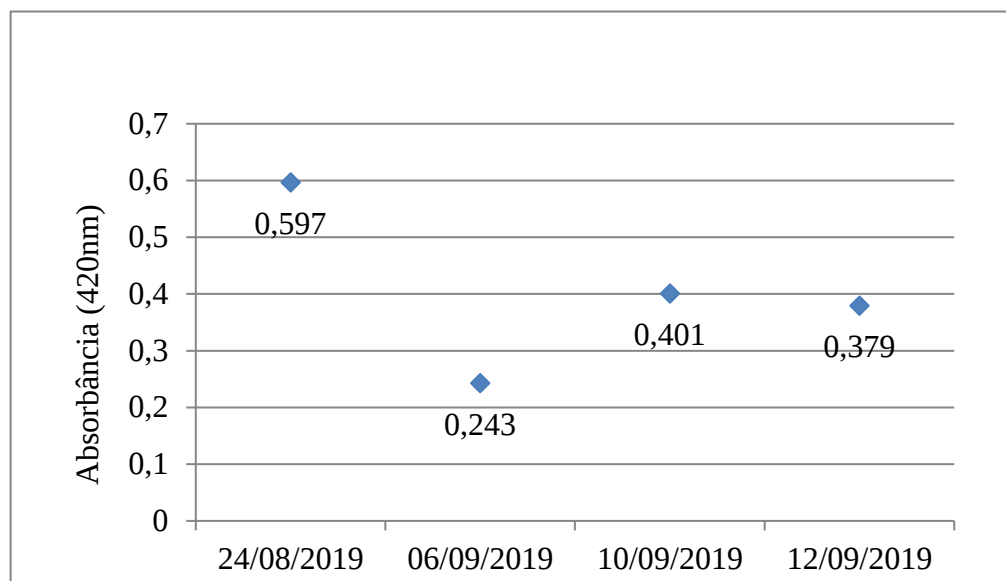
Fonte: O autor (2019)

Durante o período de coleta, destaca-se que houve a diminuição volume da lagoa de maturação da ETE Goianira em virtude da remoção de um vertedouro (o mesmo apresentado na Figura 5). Houve alteração também na coloração, de esverdeada para verde-amarelada, um indicativo de provavelmente, aumento do número de crustáceos, rotíferos e protozoários, que podem se alimentar das microalgas (IRAM *et al.*, 2012; PEDRELLI, 1997).

De fato, essa mudança das características da lagoa, impactaram na absorbância média aferida no comprimento de onda de 420 nm, indicando a diminuição da concentração de microalgas. A absorbância foi utilizada como medida indireta da concentração de microalgas, devido a falha no teste de clorofila. As médias da absorbância passaram de 0,597 para 0,243 no período, voltando a crescer posteriormente. Entretanto, o motivo que levou a operadora da ETE a mudar o sistema não pôde ser constatado.

Com relação aos valores absolutos nesse período, a absorbância aferida no comprimento de onda de 420 nm variaram do máximo de 0,613, antes da alteração do volume da lagoa, até o mínimo de 0,216 imediatamente após a mudança. Nas semanas seguintes ao evento, o valor da absorbância voltou a crescer, se recuperando até o 0,435 ao final da coleta de amostras. Em média o valor encontrado durante toda a amostragem foi de 0,375 (Gráfico 1).

Gráfico 1 - Variação na concentração de microalgas na lagoa ao longo do período de coleta



Fonte: O autor (2019)

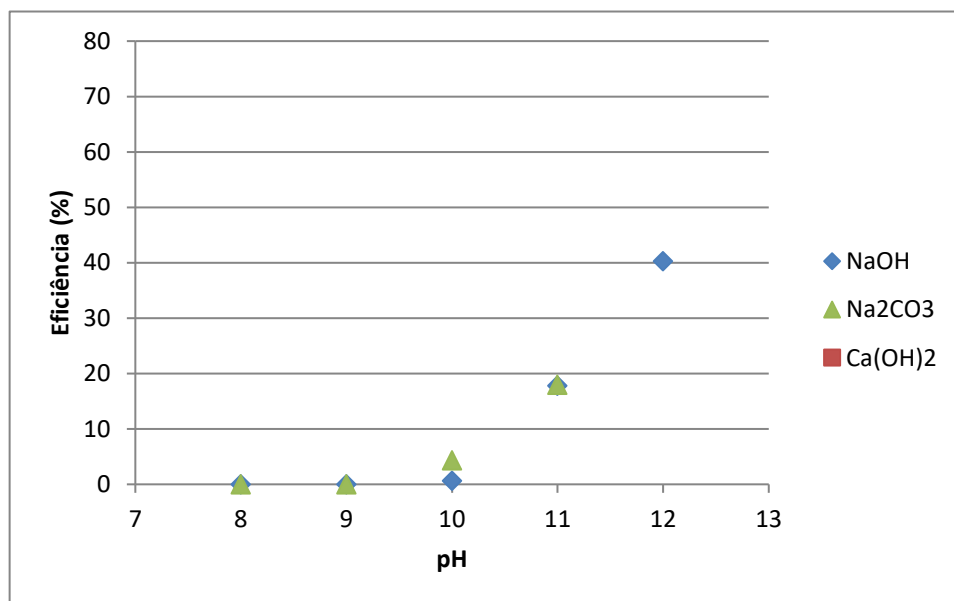
Essa alteração no volume da lagoa de maturação da ETE Goianira, não ocasionou mudanças nos valores obtidos de pH, fósforo ou dureza que fossem em quantidade suficiente para inibir a ocorrência da floculação alcalina. Houve, entretanto, uma variação na eficiência da remoção da biomassa em virtude das alterações do meio. Portanto, devido à mudança no comportamento da lagoa, os efeitos da floculação alcalina puderam ser observados não só com relação às faixas de pH, como também a influência da concentração de microalgas na eficiência de cada base.

5.1.FLOCULAÇÃO ALCALINA

A floculação pôde ser alcançada utilizando as três bases propostas, com tendência de aumento da eficiência conforme a elevação do pH (Gráfico 2). Essa tendência se manteve independente da amostra utilizada. Contudo, com a utilização do NaOH e do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ os valores de eficiência alcançados foram significativamente superiores aos obtidos com uso do Na_2CO_3 .

Além da baixa eficiência, a utilização do carbonato de sódio, apresentou outra limitação em relação às demais bases. O volume de solução necessário para elevar o pH para valores acima de 10 inviabiliza o emprego dessa base como indutora de pH. Estas limitações observadas na utilização do carbonato de sódio como indutor do pH também foram observadas por Vandamme *et al.* (2012).

Gráfico 2 - Variação na eficiência média por base utilizada



Fonte: O autor (2019)

As faixas de pH 8, 9 e 10 apresentaram eficiência baixa ou nula na maioria dos testes à exceção no caso da utilização de hidróxido de cálcio, semelhantes aos resultados obtidos por Vandame *et al.* (2012), o qual não observou a formação de flocos até o pH 10. De fato, apenas nas faixas de pH de 11 e 12, a eficiência alcançou valores acima dos 50% e não superiores a 82% (utilizando hidróxido de cálcio e hidróxido de sódio como indutores de pH).

De acordo com análise proposta por Vandame *et al.* (2012), o uso do hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio na indução o pH requerem a menor quantidade de base para que a floculação alcalina ocorra em termos de miligramas por grama de biomassa (9 mg.g⁻¹ e 12 mg.g⁻¹ respectivamente). Diante disso, e por induzirem a floculação nas mesmas faixas de pH, o hidróxido de cálcio apresenta vantagens devido ao custo e ao menor risco de acidentes.

A título de comparação do comportamento geral, Spilling, Seppälä e Tamminen (2010) atingiram resultados em torno de 70 a 80% de eficiência aumentando o pH de maneira natural (em água salgada, induzindo o pH com o incremento da concentração de magnésio), na recuperação de microalgas em cultivo controlado após 1 hora de sedimentação. Quando comparado com estudos que utilizaram-se de bases, as eficiências encontradas na literatura atingem valores superiores a 90%, embora com a aplicação de parâmetros diferentes como maior tempo de sedimentação, culturas puras de microalgas, alta concentração de magnésio, uso de água salgada e ambiente controlado (BESSON; GUIRAUD, 2013; SALIM *et al.*, 2013; ŞIRIN *et al.*, 2012; SUKENIK; SHELEF, 1984; VANDAMME *et al.*, 2012; ZUGMAN, 1969).

Elmaleh *et al.* (1991) destacaram que devido ao papel importante do magnésio nas faixas de pH 11 e 12, o uso de água do mar, quando disponível, pode ser uma fonte de magnésio para melhorar a eficiência da floculação alcalina.

Sukenik e Shelef (1984) e Zugman (1969) obtiveram valores acima de 90% na recuperação de microalgas cultivadas em lagoas. Foi utilizado hidróxido de sódio em uma lagoa destinada ao cultivo de algas e carbonato de cálcio em uma lagoa facultativa para tratamento de esgoto sanitário respectivamente. Em ambos os casos, as concentrações de cálcio e magnésio eram elevadas à faixa ideal antes da floculação. A presença de cálcio e magnésio é fundamental para que ocorra a floculação alcalina e a maior disponibilidade destes íons tem impacto direto na eficiência (SCHLESINGER *et al.*, 2012; ŞIRIN *et al.*, 2012; VANDAMME *et al.*, 2012).

Corroborando com os resultados apresentados por Vandamme *et al.* (2012), o hidróxido de cálcio apresentou os melhores resultados. O uso dessa base foi o único que apresentou eficiência média acima dos 40% em pH 10 e alcançando valores superiores à 70% em pH 12. Por outro lado, a utilização do Ca(OH)_2 também levou à maior produção de lodo.

Gorin *et al.* (2015) testou floculantes para a remoção de microalgas. Os autores conseguiram alcançar 80% de eficiência após 5 minutos de sedimentação utilizando um combinado de floculantes. Segundo os autores um modo de melhorar o processo está na recirculação de parte da biomassa sedimentada.

De fato, a menor eficiência obtida no presente trabalho era esperada devido à própria natureza de uma lagoa de maturação. A presença de ortofosfatos, cálcio e magnésio são menores tendo em vista o tratamento precedente. Phasey, Vandamme e Fallowfield (2017) destacaram que as concentrações de cálcio e fosfatos necessárias para induzir a floculação alcalina em amostras ambientais é bastante superior em relação ao observado na literatura para amostras de ambientes controlados. Em contrapartida, a comunidade de microrganismos diferentes é maior em amostras ambientais e, microrganismos com carga superficial negativa, acabam "competindo" com as microalgas na formação de flocos durante a floculação alcalina.

Ademais destes aspectos, a eficiência da floculação alcalina varia de espécie para espécie, por faixa de pH, modo de cultivo, fase de crescimento, compostos presentes no meio entre outros, podendo ocasionar variação na recuperação de microalgas e tornando difícil a comparação dos resultados (BRACHARZ *et al.*, 2018; MAJI *et al.*, 2018). Estes aspectos serão discutidos mais profundamente nos tópicos posteriores.

Adiante os resultados obtidos durante os ensaios de floculação alcalina serão apresentados e discutidos separadamente, de acordo com as bases utilizadas, hidróxido de sódio, carbonato de sódio e hidróxido de cálcio, respectivamente.

5.1.1. Indução do pH por hidróxido de sódio (NaOH)

A utilização da base hidróxido de sódio apresentou os melhores resultados nas faixas de pH de 11 e 12 (Tabela 7). De fato, considerando a média os valores de pH de 8 e 9 não foram eficientes ou apresentaram valores de eficiência baixos, não superiores a 4%. Já a faixa de pH de 10 obteve eficiência máxima de 14,13%.

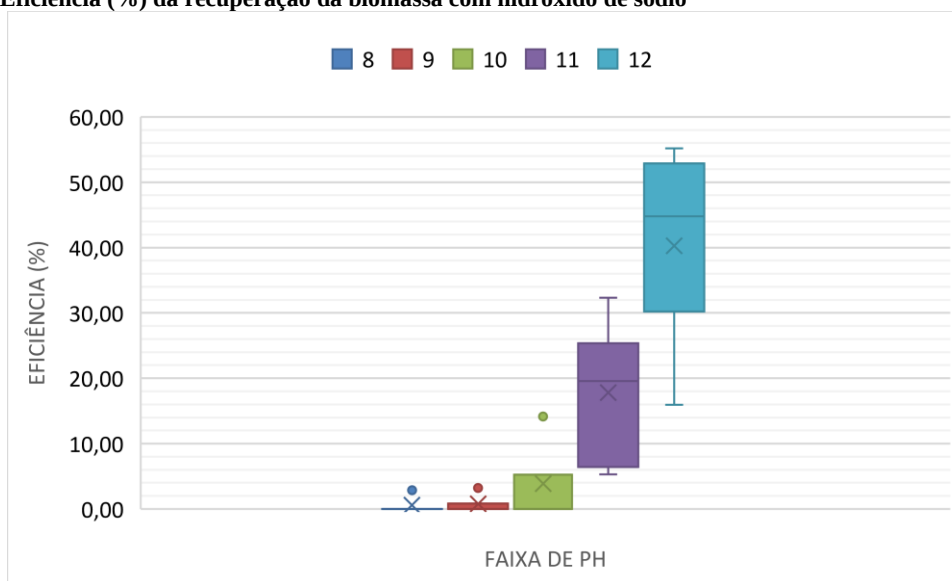
Tabela 7 - Eficiência média por faixa de pH (NaOH)

Faixa de pH	8	9	10	11	12
Eficiência média (%)	0	0	0,65	17,80	40,29

Fonte: O autor (2019)

A eficiência máxima encontrada com o uso do hidróxido de sódio foi de 55,16% (49,63% em média), na faixa de pH 12 (Gráfico 3). O aumento do pH teve relação direta ao aumento da eficiência. A bibliografia encontrada demonstrou resultados similares, com baixa formação de flocos em valores de pH abaixo de 10,5, de formação de flocos nulas em pH 8 com 30 a 50% de eficiência utilizando a faixa de pH 12.

Gráfico 3 - Eficiência (%) da recuperação da biomassa com hidróxido de sódio



Fonte: O autor (2019)

Vandame *et al.* (2012) alcançaram eficiências acima de 95% utilizando o hidróxido de sódio para elevar o pH das amostras para faixa de 11 e 12. Essa eficiência foi alcançada em uma amostra controlada, com apenas uma espécie de interesse. Apesar de encontrar um valor de eficiência máximo superior, comportamento da floculação alcalina observado pelos autores foi similar ao deste trabalho, com eficiências baixas ou nulas em pH 8, 9 e 10, e valores mais elevados em pH 11 e 12.

Nessas faixas de pH, Besson e Guiraud (2013) conseguiram alcançar eficiência de 90% utilizando hidróxido de sódio, também em amostra controlada e água salgada (aumentando a concentração de magnésio no meio). De mesmo modo, usando amostras controladas e espécies conhecidas, Şirin *et al.* (2012) obtiveram valores acima dos 89% a partir da faixa de pH 9 (obtendo eficiência máxima de 98% com pH 11), utilizando o hidróxido de sódio. Os autores focaram o trabalho no uso da sedimentação, de forma que estes resultados foram alcançados com pelo menos 1 hora de repouso após a indução do pH e formação dos flocos.

Eficiências acima de 98% a partir do pH 8 foram observadas por Sukenik e Shelef (1984), utilizando o hidróxido de sódio como base indutora. Nesse estudo, as microalgas de interesse também eram cultivadas em lagoas, embora lagoas destinadas à produção de microalgas e não ao tratamento de esgoto sanitário. Os autores destacaram a importância do controle dos compostos químicos presentes no meio de crescimento para potencializar o efeito da floculação alcalina.

MAYERS *et al.* (2018) verificaram eficiência superior a 95% para a recuperação de biomassa cultivada em água salgada utilizando solução de hidróxido de sódio como indutor de pH em faixas inferiores (entre 8,6 e 9,7). No entanto essa eficiência foi alcançada combinando a adição de uma base com o estresse nutricional. Nesse caso, observou-se que a floculação alcalina ocorreu concomitantemente à floculação espontânea de determinadas espécies, elevando assim a eficiência total. O autor destaca que o pH (e a floculação alcalina, consequentemente) não foi o principal responsável pela alta eficiência, visto que não houve precipitação relevante de compostos de cálcio e magnésio, tendo a floculação espontânea um papel mais relevante para o resultado observado.

Na Tabela 7 e o Gráfico 3 estão considerados a média de todos os dados de eficiência, entretanto, se separarmos os resultados agrupando os dados referentes ao período de alteração das condições da lagoa, nota-se uma diferença considerável entre as médias das eficiências

(Tabela 8). Verificou-se uma variação grande na média das eficiências na remoção, comentadas a seguir.

O comportamento geral se manteve, com o aumento da eficiência condicionado ao aumento do pH, principalmente nos pH 11 e 12. Contudo, a eficiência na remoção da biomassa algal foi mais que duas vezes maior nas amostras mais concentradas.

Tabela 8 - Eficiência média por faixa de pH e absorbância (NaOH)

Absorbância média 0,400 (420nm)					
Faixa de pH	8	9	10	11	12
Eficiência média (%)	0	0,86	5,41	25,76	49,63
Absorbância média 0,244 (420nm)					
Faixa de pH	8	9	10	11	12
Eficiência média (%)	0	0	0	5,86	16,94

Fonte: O autor (2019)

Como dito anteriormente, a floculação alcalina está intimamente ligada à presença de ortofosfatos e cálcio e magnésio presentes da água (NURDOGAN; OSWALD, 1995; VANDAMME *et al.*, 2012). A concentração média de ortofosfatos foi maior no período de menor concentração de microalgas (média de 0,29 mg.L⁻¹, e de 0,18 mg.L⁻¹, respectivamente). A dureza também apresentou valores maiores nesse período (103,0 mg CaCO₃.L⁻¹, e de 85,33 mg CaCO₃.L⁻¹).

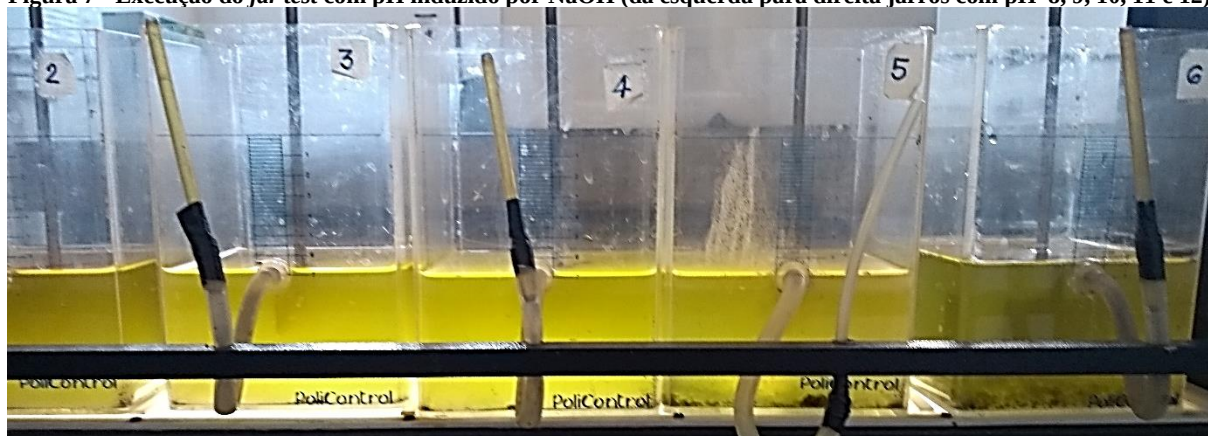
Dadas as concentrações de ortofosfato e cálcio e magnésio, era de se esperar uma eficiência maior no período, mas a concentração inicial de microalgas acabou se mostrando um parâmetro determinante na eficiência da floculação alcalina. Apesar disso, a variação da concentração de microalgas sozinha não explica essa mudança brusca nas eficiências observadas.

A coloração observada na lagoa durante o período de menor concentração de microalgas é outro aspecto que ajuda a compreender a variação na eficiência. A coloração amarelada da água indica a presença de outros microrganismos como bactérias, fungos, rotíferos e protozoários (IRAM *et al.*, 2012; PEDRELLI, 1997). Uma maior concentração de microrganismos com cargas superficiais negativas juntamente com uma menor concentração de microalgas pode ocasionar uma diminuição na eficiência da remoção de microalgas (embora a floculação alcalina esteja ocorrendo normalmente), pois os compostos a base de cálcio e magnésio

precipitados também se ligam a estes microrganismos (BESSON; GUIRAUD, 2013; SUKENIK; SHELEF, 1984).

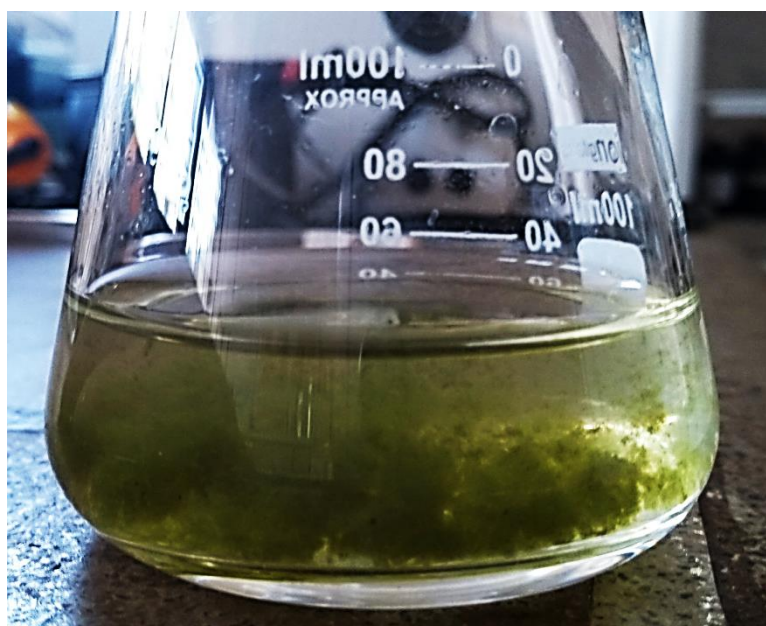
Dentre as bases estudadas por Vandame *et al.* (2012), o hidróxido de sódio é aquela que demanda a menor quantidade de mols para que seja realizada a indução do pH. Lemos *et al.* (2017) destacaram que apesar da menor demanda de massa necessária, o NaOH pode ocasionar a diminuição do potencial lipídico de algumas espécies de microalgas de alga doce. Durante o experimento, a sedimentação dos flocos formados com a utilização do hidróxido de sódio produziu uma menor quantidade de lodo do que o formado devido ao uso do hidróxido de cálcio (o carbonato de sódio não apresentou valores de eficiência que permitisse comparação com as outras bases). Além disso, devido à menor quantidade de precipitado, os flocos são mais fáceis de se observar com a utilização do hidróxido de sódio (Figura 7 e Figura 8).

Figura 7 - Execução do jar test com pH induzido por NaOH (da esquerda para direita jarros com pH 8, 9, 10, 11 e 12)



Fonte: O autor (2019)

Figura 8 - Flocos formados após a indução do pH com NaOH

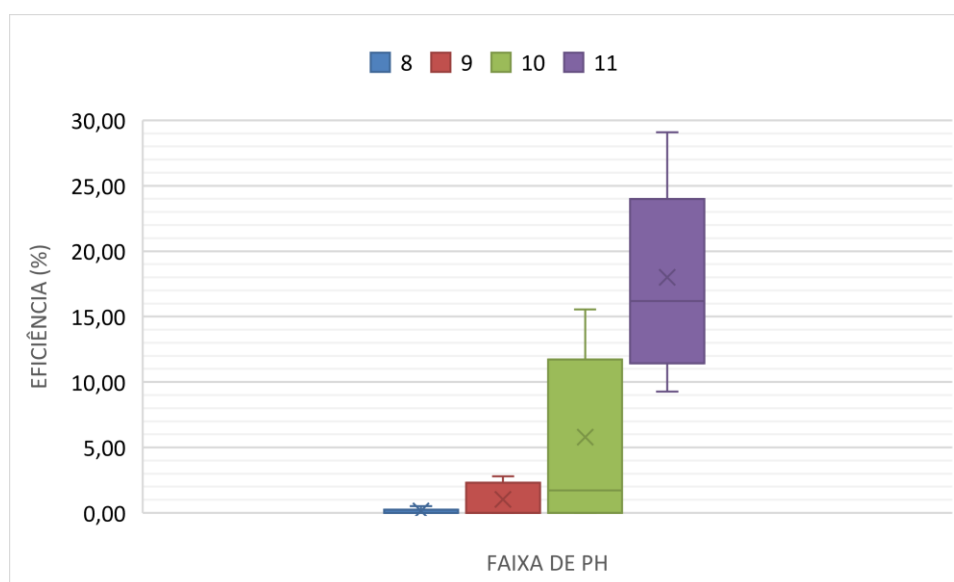


Fonte: O autor (2019)

5.1.2. Indução do pH por carbonato de sódio (Na_2CO_3)

Dentre as três bases utilizadas, o carbonato de sódio foi a que apresentou a menor eficiência (Gráfico 4). Conforme mencionado anteriormente, o volume de solução demandado para elevar o pH em valores acima de 11 foi um limitador do processo e, portanto, não foi possível alcançar a faixa de pH 12, utilizando o carbonato de sódio como base. A princípio utilizou-se uma solução de 0,5M e, após verificar a limitação, optou-se por utilizar solução de 1,0M. Ainda assim, a indução não foi possível, devido ao volume necessário e essa mudança na molaridade da solução não implicou em variação da eficiência.

Gráfico 4 - Eficiência (%) da recuperação da biomassa com carbonato de sódio



Fonte: O autor (2019)

Vandame *et al.* (2012) destacaram que apesar de se apresentar como a base mais barata, o carbonato de sódio foi incapaz de induzir a floculação alcalina durante seus experimentos (mesmo alcançando pH superior a 11). O custo por si só não implica em uma vantagem no uso desta base, visto que a quantidade necessária torna o método inviável. Nesse sentido, os autores destacaram o uso de outras bases como o hidróxido de cálcio, que aliam vantagens em preço, eficiência e consumo. No presente estudo, a maior eficiência alcançada foi de 29,08%, na faixa de pH de 11, com média de 17,99% de eficiência (Gráfico 4 e Tabela 9).

Tabela 9 - Eficiência média por faixa de pH (Na_2CO_3)

Faixa de pH	8	9	10	11

Eficiência média (%)	0	0	4,33	17,99
-------------------------	---	---	------	-------

Fonte: O autor (2019)

Assim como no caso da utilização do hidróxido de sódio, durante o período de menor concentração de microalgas a eficiência foi menor, embora o efeito tenha sido menos acentuado com o uso do carbonato de sódio (Tabela 10). Por sua vez, durante o período de baixa concentração de microalgas a floculação alcalina só foi alcançada com pH 11, não sendo observada qualquer floculação nas outras faixas de pH.

Tabela 10 - Eficiência média por faixa de pH e absorbância (Na_2CO_3)

Absorbância média 0,400 (420nm)				
Faixa de pH	8	9	10	11
Eficiência média (%)	0	1,7	9,67	21,50
Absorbância média 0,244 (420nm)				
Faixa de pH	8	9	10	11
Eficiência média (%)	0	0	0	12,74

Fonte: O autor (2019)

Considerada a média encontrada na faixa de pH 11, no período de maior concentração de microalgas (21,50%), a eficiência no uso do carbonato de sódio se aproxima da eficiência no uso do hidróxido de sódio (25,76%). No entanto, o pH 11 apresentou-se como o limite durante os testes. A quantidade de amostra necessária para elevar o pH acima desse valor tornaria o método inconsistente, visto que, na prática, adicionar um volume exacerbado de solução terminaria por diluir a amostra, interferindo diretamente na leitura da absorbância e apresentando um valor de eficiência irreal.

5.1.3. Indução do pH por hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

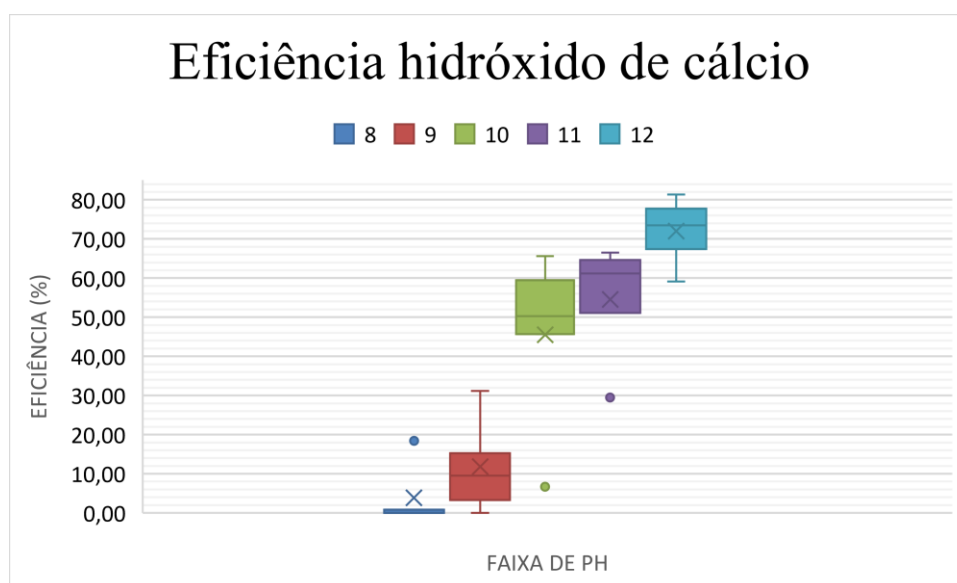
O hidróxido de cálcio apresentou os melhores valores de eficiência quanto à recuperação de microalgas dentre as bases analisadas, tendo a floculação alcalina sido alcançada a partir do pH 9 (Tabela 11). Conforme o esperado, os maiores valores foram observados em valores mais elevados de pH, alcançando até um máximo de 81,32% de eficiência em pH 12 (Gráfico 5). Os

valores obtidos em pH 11 já foram superiores aos observados com a utilização de hidróxido de sódio e carbonato de sódio.

Tabela 11 - Eficiência média por faixa de pH (Ca(OH)_2)

Faixa de pH	8	9	10	11	12
Eficiência média (%)	0	9,92	45,55	54,57	71,99

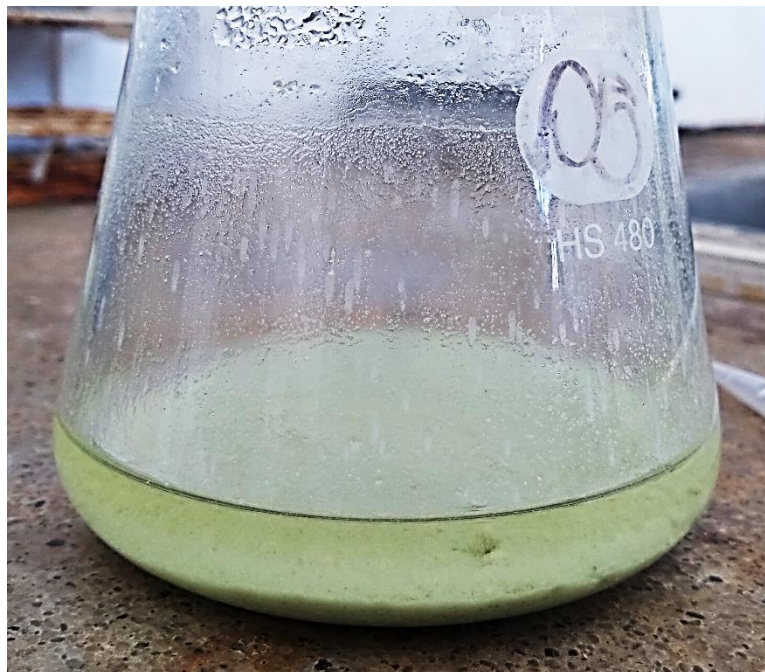
Gráfico 5 - Eficiência (%) da recuperação da biomassa com hidróxido de cálcio



Fonte: O autor (2019)

O comportamento geral se manteve como o das outras bases, com aumento da eficiência em decorrência do aumento do pH. Utilizando o hidróxido de cálcio, a floculação alcalina nas faixas de pH 10, 11 e 12 apresentaram eficiência acima de 40%. Şirin *et al.* (2012) destacaram que a precipitação de magnésio começa em pH 9,5 e alcança valores significativos a partir do pH 11. De acordo com os autores, a partir de pH 11 a eficiência tende a aumentar devido à precipitação do magnésio e do carbonato de cálcio, alterando inclusive a cor do precipitado, efeito observado no presente trabalho (Figura 9).

Figura 9 - Sedimento obtido utilizando Ca(OH)_2 como base indutora do pH



Fonte: O autor (2019)

Beuckels *et al.* (2013) ressaltaram que uma maior concentração de cálcio no meio acaba por exigir menor valor de pH para que a floculação se inicie. Além disso, a utilização do hidróxido de cálcio acaba por disponibilizar mais íons Ca^+ no meio, impactando, portanto, em maior eficiência quando comparado às outras bases testadas.

Phasey, Vandamme e Fallowfield (2017) utilizaram esgoto sanitário e efluente de agricultura para testar a floculação alcalina. Os autores constataram que a elevação natural do pH é inviável para a floculação alcalina e a utilização do hidróxido de cálcio atingiu 93% de eficiência na remoção de biomassa de microalgas. Destaca-se também, como vantagem da utilização do hidróxido de cálcio para elevar o pH, a remoção de fosfatos (alcançando 96% de remoção) e custo competitivo com o de coagulantes convencionais.

Chen *et al.* (2013) dosaram diversos compostos, entre eles o hidróxido de cálcio, como floculante para a remoção de uma espécie de microalga cultivada em lagoa. Os autores constataram que a eficiência na floculação não ultrapassou 60% quando utilizado pH abaixo de 10. Para os valores de pH 11 e 12 a eficiência no uso de hidróxido de cálcio alcançou 90% após 120 minutos de sedimentação. Scherer *et al.* (2016), por sua vez, alcançaram eficiência máxima de 20% na remoção de microalgas, embora nesse caso os autores tenham utilizado o hidróxido de cálcio como floculador, tomando como principal parâmetro a dosagem e não o pH alcançado.

Considerando o período de baixa concentração de microalgas neste experimento, o hidróxido de cálcio foi a base que sofreu menor interferência. Na verdade, nas faixas de pH 9, 10 e 11 o valor obtido foi superior ao período de maior concentração de microalgas (Tabela 12). Mesmo quando analisado o pH 12, a eficiência manteve-se na faixa dos 70% de remoção.

Tabela 12 - Eficiência média por faixa de pH e absorbância (Ca(OH)₂)

Absorbância média 0,400 (420nm)					
Faixa de pH	8	9	10	11	12
Eficiência média	5,03	9,34	37,30	50,59	72,64
Absorbância média 0,244 (420nm)					
Faixa de pH	8	9	10	11	12
Eficiência média	0	10,80	57,91	66,51	70,69

Fonte: O autor (2019)

A maior eficiência na utilização do hidróxido de sódio como base indutora de pH havia sido indicada por Vandame *et al.* (2012) e era esperada. Entretanto as eficiências observadas durante o período de menor concentração foram surpreendente, visto que as outras bases apresentaram significativo decréscimo na recuperação de microalgas no decorrer do período.

Como mencionado anteriormente, a concentração de ortofosfatos foi maior no período de alteração das condições da lagoa. Constatou-se que houve maior disponibilidade de ortofosfatos (do meio) e de cálcio (da base), explicando assim a razão de uma eficiência elevada mesmo no período de menor concentração de microalgas. Esse resultado reforça o que foi observado por Beuckels *et al.* (2013). Os autores pontuaram que a eficiência da floculação alcalina está ligada, também, às concentrações de cálcio e ortofosfatos, concluindo que quanto maior a concentração destas substâncias menor o pH necessário para que ocorra a floculação.

Notou-se que, após a utilização do *jar test*, as amostras de controle apresentaram pouca variação no valor de absorbância, para mais ou para menos. Todavia, quando o pH foi induzido com hidróxido de cálcio, ocorreu um aumento da turbidez e consequente interferência na leitura inicial da absorbância.

Durante o experimento, optou-se por aferir a absorbância das amostras antes e depois do início da utilização do *jar test*, ainda que o dado não fosse utilizado na equação 1. Observou-se que, a adição da solução de hidróxido de cálcio aumentou a turbidez do meio, interferindo inclusive no aferimento do valor de absorbância inicial da amostra (Tabela 13).

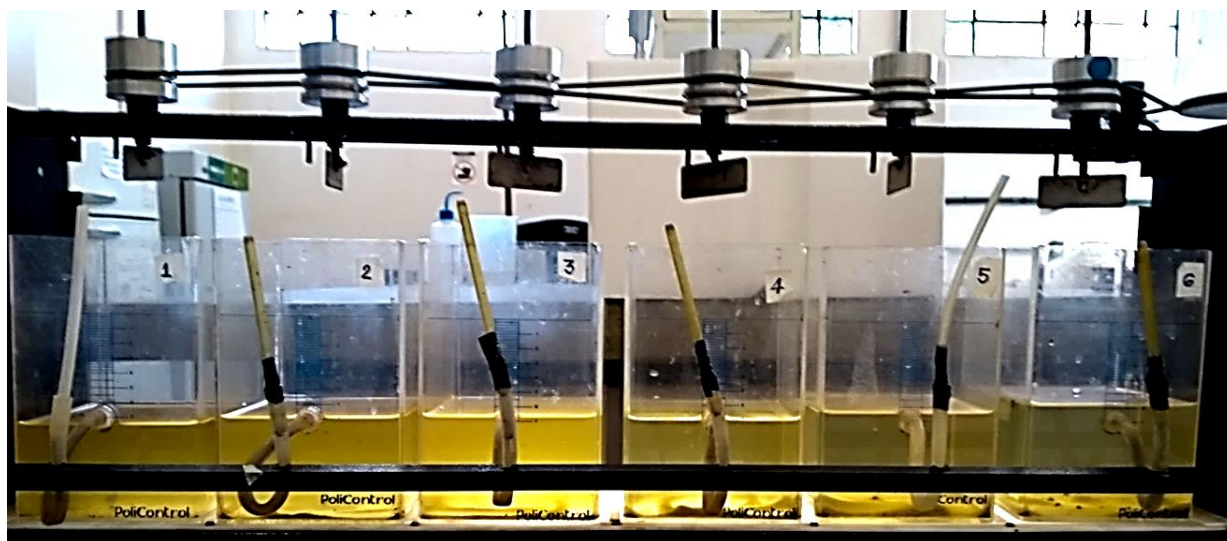
Tabela 13 - Absorbâncias médias iniciais e finais (Ca(OH)_2)

pH	controle	8	9	10	11	12
absorbância média inicial	0,36	0,41	0,50	0,62	0,53	0,47
absorbância média final	0,36	0,36	0,32	0,22	0,20	0,11

Fonte: O autor (2019)

Ao final, as amostras induzidas com o hidróxido de cálcio apresentaram menor coloração aparente em comparação com as outras. Portanto, é possível que a absorbância final também esteja sob efeito dessa interferência, o que ocasionaria em uma subestimação no valor da eficiência.

Figura 10 - Final do ensaio em *jar test* com pH induzido por Ca(OH)_2 (da esquerda para direita jarros com pH padrão, 8, 9, 10, 11 e 12)



Fonte: O autor (2019)

Destacado este aspecto, as faixas de pH 8 e 9, por vezes valores associados à eficiência nula, conforme equação 1, em realidade apresentavam variação significativa na absorbância em relação à absorbância inicial da amostra. Apesar de não poder ser confirmado pelo método proposto no presente trabalho, este fato poderia explicar a similaridade entre os resultados obtidos mesmo durante os dois períodos distintos de coleta.

Observou-se que, o uso do hidróxido de cálcio apresentou maior quantidade de sedimento após a floculação alcalina (Figura 9Figura 10). O sedimento também mais denso do que o formado pela adição de hidróxido de sódio. Esse comportamento era esperado visto que o cálcio é um dos agentes envolvidos no processo. Como dito anteriormente, o uso do hidróxido de cálcio como base indutora de pH, além de causar o aumento do pH também disponibiliza íons Ca^+ no meio. Estes íons disponíveis em meio supersaturado reagem com outros compostos formando precipitados como o carbonato de cálcio (da reação com o dióxido de carbono) e o fosfato de cálcio (da reação com os ortofosfatos), implicando assim em uma maior quantidade de sedimentos (BESSON; GUIRAUD, 2013; SCHLESINGER *et al.*, 2012; SUKENIK; SHELEF, 1984).

5.2.SEDIMENTAÇÃO

O ensaio de sedimentação (Figura 11) foi realizado após a floculação alcalina induzida pelo hidróxido de sódio em pH 12. O ensaio não pôde ser realizado utilizando o hidróxido de cálcio como base indutora do pH.

A princípio, o teste seria realizado com a medição da turbidez. Contudo, a leitura da turbidez foi inibida devido a aderência do cálcio as paredes da cubeta. Após iniciado o teste com resultados normais (com diminuição dos valores de turbidez), as leituras de turbidez começaram a aumentar, apresentando valores inconsistentes. Leituras de turbidez com água destilada confirmaram que os valores estavam aumentando devido a aderência do cálcio nas paredes da cubeta e não como comportamento normal do ensaio.

Figura 11 - Ensaio de sedimentação em coluna estática (esquerda Ca(OH)_2 e direita NaOH)

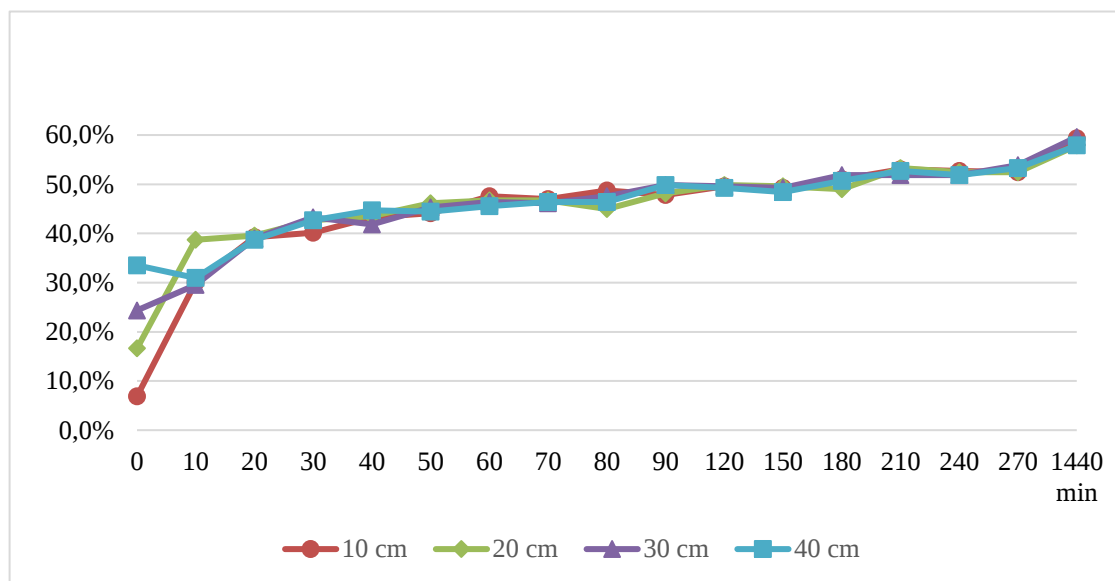


Fonte: O autor (2019)

Outro aspecto limitante foi a quantidade de amostra necessária para a leitura da turbidez, que ao final do teste acabava por retirar quantidade relevante da amostra em sedimentação. Para minimizar este problema, optou-se por utilizar a medida da absorbância no comprimento de onda de 420nm, minimizando assim o volume necessário e viabilizando o teste.

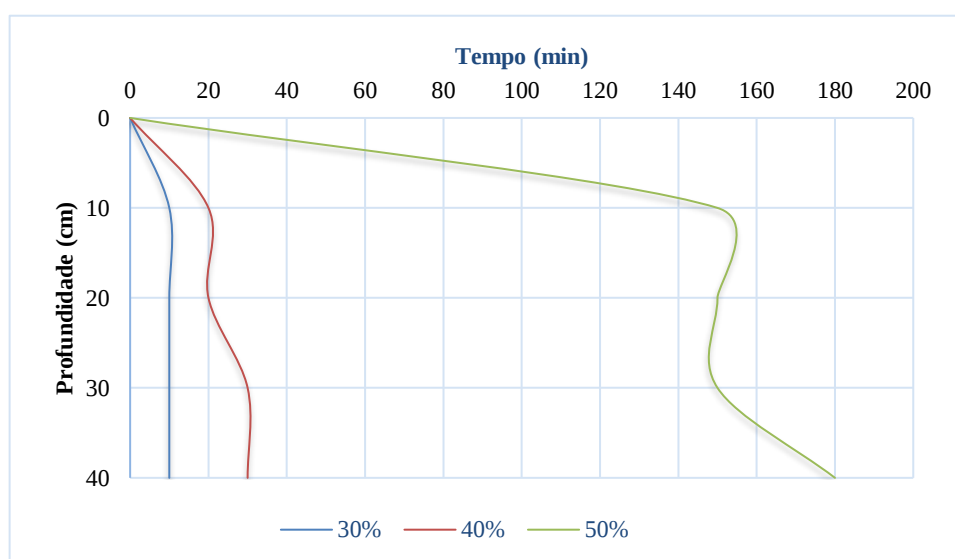
A partir dos primeiros 10 minutos a eficiência tendeu a se manter em um mesmo padrão em todas as alturas, alcançando uma eficiência máxima de 59% ao final das 24 horas. Os valores iniciais apresentam a maior diferença entre as eficiências, isso devido ao tempo gasto para que os flocos cheguem a maior profundidade, tornando o meio mais homogêneo. Os primeiros 20 minutos de teste foram suficientes para uma eficiência >40% em todas as alturas (Gráfico 6).

As eficiências observadas após os primeiros 20 minutos sofreram menor variação. Uma possível explicação está na natureza da floculação alcalina, que se sustenta pela ocorrência da precipitação de alguns compostos. Portanto, é natural que nos primeiros minutos as microalgas aderidas aos precipitados sejam sedimentadas e que após a sedimentação da maior parte dos precipitados seja necessário maior tempo para que as partículas entrem em contato umas com as outras e adquiram peso suficiente para a sedimentação.

Gráfico 6 - Eficiência da sedimentação ao longo do tempo após floculação alcalina (NaOH)

Fonte: O autor (2019)

GUTIÉRREZ *et al.* (2015) realizaram o ensaio de sedimentação para amostras de estação de tratamento de esgoto sanitário utilizando floculantes naturais. Os resultados apresentados pelas autoras atingiram eficiência de até 95% na recuperação biomassa. Durante o teste de sedimentação, essa eficiência foi alcançada em 20 min. No presente trabalho, a remoção média, utilizando NaOH, da floculação alcalina foi de 40,29%. A faixa de 40% foi alcançada também em 20 minutos de sedimentação (Gráfico 7).

Gráfico 7- Curvas de mesma remoção percentual de biomassa (NaOH)

Fonte: O autor (2019)

Diferente do resultado alcançado por GUTIÉRREZ *et al.* (2015), a sedimentação continuou, alcançando 50% após um intervalo de 150 minutos. Esse resultado é consistente considerando a média das amostras com absorvância média de 0,400 (desconsiderando o período de alteração das condições da lagoa), cuja média apresentada foi de 49,63%.

Após decorridas as 24 horas do ensaio, as eficiências alcançaram o máximo de 59,31% de remoção da biomassa. Destaca-se que, apesar do maior tempo necessário à sedimentação, as eficiências alcançadas mantiveram o mesmo padrão independentemente das alturas da coluna d'água, resultado similar ao encontrado por GUTIÉRREZ *et al.* (2015).

GUTIÉRREZ *et al.* (2015) demonstram ainda, que o comportamento normal das microalgas sem a utilização de mecanismos de floculação e/ou coagulação não foi uniforme, apresentando variação nas eficiências em cada altura ao longo do tempo. Nesses casos, seria necessário mais tempo de sedimentação para que as eficiências em pontos mais profundos fossem satisfatórias.

Chen *et al.* (2013) utilizaram hidróxido de sódio para realizar a floculação alcalina e alcançaram valores superiores a 96% de eficiência na sedimentação após a floculação alcalina quando utilizando pH 12,5. A eficiência foi alcançada em 120 minutos de sedimentação. Os autores utilizaram amostras de uma lagoa de cultivo de microalgas e esses valores foram alcançados utilizando apenas uma espécie de microalga interesse.

5.1.POTENCIAL LIPÍDICO DO SEDIMENTO

Foram extraídos os lipídios de amostras floculadas com indução por hidróxido de sódio e hidróxido de cálcio. Conforme citado, os sedimentos obtidos eram bastante diferentes, em aparência e em volume (Figura 12, Figura 13 e Figura 14). Para as duas bases analisadas, o concentrado final se apresentou em forma sólida e coloração amarelada.

Segundo Silva (2013), a forma sólida obtida em temperatura ambiente está ligada à obtenção de um concentrado com elevado teor de ácidos graxos saturados. A autora realizou a extração de lipídios em amostras de ETEs obtendo um concentrado similar.

Figura 12 – Sedimento obtido com floculação induzida por NaOH (esquerda) e Ca(OH)_2 (direita)



Fonte: O autor (2019)

Figura 13 - Sedimento após secagem (NaOH à esquerda e Ca(OH)_2 à direita)



Fonte: O autor (2019)

Figura 14 - Amostra (NaOH) após ressuspensão



Fonte: O autor (2019)

Considerando a quantidade de lipídio extraída, os resultados foram consistentes com a eficiência encontrada durante o processo de floculação alcalina. O sedimento obtido a partir da floculação induzida pelo hidróxido de cálcio apresentou maior quantidade de lipídios por litro tratado do que o obtido a partir do hidróxido de sódio (Tabela 14).

Tabela 14 - Teor lipídico obtido

	NaOH	CaOH ₂
Concentração (mg/L)	125	286
Teor lipídico (%)	18,88	3,84

Fonte: O autor (2019)

O teor lipídico foi calculado considerando a biomassa obtida. No caso do hidróxido de cálcio devido ao volume de precipitado contido no sedimento, o valor de teor lipídico ficou bem abaixo do obtido pela floculação induzida por hidróxido de sódio. Esse valor reflete uma das desvantagens no uso do hidróxido de cálcio, que está justamente no volume de sedimento gerado pelo processo. Conforme mencionado, há de se considerar que este sedimento tem sua massa e volume aumentados pela presença, além dos precipitados, de outros microrganismos de carga superficial negativa, devido a própria natureza da lagoa de maturação.

Durante seu estudo, Silva (2013) obteve um intervalo de teor lipídico (de biomassa obtida após eletroflotação) entre 8,5 e 34,6%, considerando seis lagoas de maturação. A autora destaca que, em lagoas de maturação podem ocorrer *blooms* de gêneros fitoplanctônicos, que podem aumentar ou diminuir o teor lipídico dependendo das características de cada gênero envolvido.

Utilizando amostras de lagoas de estabilização, Wahlen, Willis e Seefeldt (2011) alcançaram 14,4% de teor lipídico. Considerando a quantidade óleos, os autores obtiveram cerca de 10,7%.

Mahapatra, Chanakya e Ramachandra (2013) destacam que o uso de microalgas do gênero *Euglena* sp. no tratamento de esgoto sanitário. Segundo os autores este gênero é eficiente para a remoção de carbono orgânico total, fósforo e nitrogênio, e apresenta alto rendimento de biomassa. Este gênero de microalgas apresenta, ainda, um bom acúmulo de lipídios em suas células.

Singh *et al.* (2016) apontam que mesmo no uso de águas residuárias (para minimizar o custo de produção) é possível adotar estratégias para induzir um crescimento na produção de lipídios de acordo com os gêneros de microalgas presentes. Como exemplo, Jiang *et al.* (2011) testou a mistura de esgoto sanitário em cultura de microalgas de água salgada. As culturas na presença do esgoto sanitário (de 10 a 50% do meio, evitando a queda na salinidade) apresentaram maior

teor lipídico do que as amostras controle, alcançando entre 27,8 e 30,3% contra 23,2%. O cultivo de espécies marinhas pode ocasionar na contaminação da biomassa, portanto essa mistura, para além do rendimento lipídico, pode minimizar os impactos negativos do cultivo (D'ALESSANDRO; ANTONIOSI FILHO, 2016).

5.2. ANALISE MORFOLÓGICA

As amostras foram analisadas em microscópio afim de verificar a morfologia das microalgas presentes na lagoa. Essas características podem indicar a ocorrência da biofloculação, associada a microalgas filamentosas por exemplo. Não foi possível identificar espécie a espécie. Assim, foram comparando as microalgas observadas com imagens na literatura e identificados os possíveis gêneros presentes nas amostras. Foram identificados os seguintes gêneros: *Phacu*, *Lepocinclis* e *Euglena*. Com predominância do gênero *Euglena*.

Estes gêneros também foram identificados nos trabalhos de Mahapatra, Chanakya e Ramachandra (2013), Phasey, Vandamme e Fallowfield (2017) e Silva (2013). Autores que utilizaram diferentes métodos (incluindo floculação alcalina) para a recuperação da biomassa presente em sistemas de tratamento de esgoto sanitário. De fato, estes gêneros também foram observados por D'Alessandro (2012) ao realizar análise fitoplancônica da ETE Trindade, também localizada na região metropolitana de Goiânia.

Nas amostras observadas não houve predominância de microalgas filamentosas, associadas a biofloculação e a melhoria na eficiência deste método (GONZALEZ-FERNANDEZ; BALLESTEROS, 2013). Por outro lado, como indicado pelos resultados dos ensaios, observou-se grande presença de outros microrganismos, como rotíferos e protozoários.

6. CONCLUSÕES

Para as condições de ortofosfatos e cálcio da lagoa, o mecanismo da floculação alcalina se mostrou viável para a recuperação da biomassa algal. A eficiência do método esteve condicionada diretamente a base e o valor de pH alcançado.

Nesse sentido, o uso do carbonato de sódio para a indução do pH apresentou a menor eficiência, revelando a inviabilidade de seu uso. Não foi viável alcançar valores de pH superiores a 11, devido a elevada quantidade de solução necessária.

Diante das condições da lagoa o hidróxido de sódio foi eficaz para a indução da floculação alcalina e ocorreu em menor acúmulo de lodo junto à biomassa em comparação ao hidróxido de cálcio. Os flocos foram mais visíveis no uso dessa base, indicando menor dificuldade em uma posterior separação dos precipitados. O uso desta base acarretou também na melhor relação lipídio/massa sedimentada dentre as bases observadas.

O hidróxido de cálcio apresentou os maiores resultados na recuperação da biomassa e volume de sedimentos dentre as bases observadas. A eficiência pode ser maior do que a aferido, devido a interferência da turbidez provocada pelo cálcio durante a leitura da absorbância. Os valores observados indicam que o cálcio disponibilizado ao meio (em pH elevado) foi responsável pela maior remoção. A utilização do hidróxido de cálcio resultou também em maior obtenção de lipídios da biomassa, apesar de produzir uma quantidade maior de lodo em relação ao hidróxido de sódio, o que pode ser um inibidor de sua utilização.

As condições de operação da lagoa podem variar e tem impacto direto nos resultados obtidos a partir da floculação alcalina. É possível que a relação entre a concentração de microalgas e a de outros microrganismos seja determinante no aumento ou redução da eficiência.

A influência floculação alcalina parece ocorrer após 20 minutos de sedimentação, a partir daí o aumento da eficiência é muito lento, podendo ser devido apenas ao repouso das partículas em suspensão. Os flocos tendem a apresentar a mesma remoção ao longo da coluna d'água.

Os gêneros encontrados estiveram de acordo o observado na literatura. Notou-se a presença de outros microrganismos, que podem interferir no processo de floculação alcalina, diminuindo sua eficiência e aumentando a biomassa recuperada.

A utilização da floculação alcalina para a recuperação de microalgas em lagoa de maturação tem potencial para ser uma alternativa viável de fonte de lipídios para usos diversos. A eficiência se aproxima a de outros estudos e, com algumas modificações, pode apresentar resultados similares com menor custo.

7. RECOMENDAÇÕES

Para trabalhos futuros, sugere-se:

Verificar a influência de outros microrganismos na eficiência da floculação alcalina. Pode-se verificar as cargas superficiais dos principais microrganismos presentes no meio.

Observar se o comportamento sazonal de lagoas de maturação implica em variações quanto ao teor de lipídio recuperado, ou quanto a eficiência no uso da floculação alcalina.

Avaliar a eficiência da floculação alcalina como método de remoção de toda a biomassa (não só a biomassa algal) utilizando por exemplo a avaliação dos sólidos suspensos dissolvidos em detrimento da absorbância. Verificando ainda, a sua influência na remoção de nitrogênio, fósforo e cálcio.

Testar a recirculação de parte do sedimento, afim de auxiliar na indução do pH, bem como disponibilizar cálcio, magnésio e ortofosfatos ao meio.

Analisar a composição da biomassa recuperada bem como a influência dos compostos precipitados na biomassa, observando se há contaminação da biomassa e consequente deficiência na extração de lipídios.

Realizar testes utilizando a floculação alcalina como co-tratamento junto a outros mecanismos, verificando se há melhora na eficiência e diminuição dos custos.

8. REFERÊNCIAS

- 'T LAM, G. P. et al. Cationic polymers for successful flocculation of marine microalgae. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 804–807, 2014.
- ABDEL-RAOUF, N.; AL-HOMAIAN, A. A.; IBRAHEEM, I. B. M. Microalgae and wastewater treatment. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 19, n. 3, p. 257–275, 2012.
- ALAM, A. et al. Bioflocculation as an innovative harvesting strategy for microalgae. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 15, n. 4, p. 573–583, 2016.
- ALAM, M. A. et al. Characterization of the flocculating agent from the spontaneously flocculating microalga *Chlorella vulgaris* JSC-7. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 118, n. 1, p. 29–33, 2014.
- BEKRI-ABBES, I.; BAYOUDH, S.; BAKLOUTI, M. A technique for purifying wastewater with polymeric flocculant produced from waste plastic. **Desalination**, v. 204, n. 1- 3 SPEC. ISS., p. 198–203, 2007.
- BERGTHORSON, J. M.; THOMSON, M. J. A review of the combustion and emissions properties of advanced transportation biofuels and their impact on existing and future engines. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 42, p. 1393–1417, fev. 2015.
- BESSON, A.; GUIRAUD, P. High-pH-induced flocculation-flotation of the hypersaline microalga *Dunaliella salina*. **Bioresource Technology**, v. 147, p. 464–470, 2013.
- BEUCKELS, A. et al. Influence of organic matter on flocculation of *Chlorella vulgaris* by calcium phosphate precipitation. **Biomass and Bioenergy**, v. 54, p. 107–114, 2013.
- BLIGH, E. G.; DYER, W. J. Canadian Journal of Biochemistry and Physiology. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, p. 911–917, 1959.
- BRACHARZ, F. et al. Harvest of the oleaginous microalgae *Scenedesmus obtusiusculus* by flocculation from culture based on natural water sources. **Frontiers in Bioengineering and Biotechnology**, v. 6, n. DEC, p. 1–11, 2018.
- 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.
- BROWN, M. R. **Nutritional Value and Use of Microalgae in Aquaculture** *Avances en Nutrición Acuicola VI. Memorias del VI Simposium Internacional de Nutrición Acuicola*, 2002.
- CAPORGNO, M. P. et al. Microalgae cultivation in urban wastewater : Nutrient removal and biomass production for biodiesel and methane. **Algal Research**, v. 10, p. 232–239, 2015.
- CARDOSO, A.; ELIZA, G.; MARQUES, A. K. O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 9, n. 4, p. 542–549, 2011.
- CASSINI, S. T. et al. Harvesting Microalgal Biomass grown in Anaerobic Sewage Treatment Effluent by the Coagulation-Flocculation Method: Effect of pH. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 60, 2017.
- CHEN, C. Y. et al. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 71–81, 2011.

- CHEN, F. High cell density culture of microalgae in heterotrophic growth. **Trends in Biotechnology**, v. 14, n. 11, p. 421–426, 1996.
- CHEN, F. et al. Using ammonia for algae harvesting and as nutrient in subsequent cultures. **Bioresource Technology**, v. 121, p. 298–303, out. 2012.
- CHEN, L. et al. Bioresource Technology Optimal conditions of different flocculation methods for harvesting *Scenedesmus* sp. cultivated in an open-pond system. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 133, p. 9–15, 2013.
- CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 294–306, 2007.
- CHOJNACKA, K.; MARQUEZ-ROCHA, F.-J. Kinetic and Stoichiometric Relationships of the Energy and Carbon Metabolism in the Culture of Microalgae. **Biotechnology**, v. 3, n. 1, p. 21–34, 2004.
- 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.
- D’ALESSANDRO, E. B. **Comunidade fitoplanctônica e parâmetros físico-químicos em lagoa de estabilização (Trindade,Go)**. [s.l: s.n.] - Dissertação de Mestrado - Escola de Engenharia Civil - UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS, 2012.
- D’ALESSANDRO, E. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R. **Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae: A review** *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016.
- DE LA NOUE, J.; DE PAUW, N. The potential of microalgal biotechnology: A review of production and uses of microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 6, n. 4, p. 725–770, 1988.
- DEMIRBAS, A. Use of algae as biofuel sources. **Energy Conversion and Management**, v. 51, n. 12, p. 2738–2749, dez. 2010.
- DEMIRBAS, M. F. Biofuels from algae for sustainable development. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3473–3480, 2011.
- DERNER, R. B. et al. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, v. 36, n. 6, p. 1959–1967, 2006.
- DREXLER, I. L. C.; YEH, D. H. Membrane applications for microalgae cultivation and harvesting: a review. **Reviews in Environmental Science and Bio/Technology**, v. 13, n. 4, p. 487–504, 2014.
- EDWARD W. WILDE, J. R. B. BIOREMOVAL OF HEAVY METALS BY THE USE OF MICROALGAE. **Biotechnology Advances**, v. 11, n. 4, p. 781–812, 1993.
- ELMALEH, S. et al. Magnesium induced algal flocculation in a fluidized bed. **Water Science and Technology**, v. 23, n. 7–9, p. 1695–1702, 1991.
- FAROOQ, W. et al. Two-stage cultivation of two *Chlorella* sp. strains by simultaneous treatment of brewery wastewater and maximizing lipid productivity. **Bioresource Technology**, v. 132, p. 230–238, 2013.
- FREITAS, L. V. D. et al. **Estudo dos impactos da secagem da microalga *Spirulina platensis* em estufa**. XII Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica. **Anais...** 2017
- GARCÍA, J. et al. Long term diurnal variations in contaminant removal in high rate ponds treating urban wastewater. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 14, p. 1709–1715, 2006.

- GAURAV, N. et al. Utilization of bioresources for sustainable biofuels: A Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 73, p. 205–214, 2017.
- GERARDO, M. L. et al. Harvesting of microalgae within a biorefinery approach: A review of the developments and case studies from pilot-plants. **Algal Research**, v. 11, n. July, p. 248–262, 2015.
- GHERNAOUT, D. et al. Enhanced Coagulation For Algae Removal In A Typical Algeria Water Treatment Plant. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 16, n. 10, p. 2303–2315, 2017.
- GOLUEKE, C. G.; OSWALD, W. J. Harvesting and Processing Sewage-Grown Planktonic Algae. **Water Pollution Control Federation**, v. 37, n. 4, p. 471–498, 1965.
- GONZALEZ-FERNANDEZ, C.; BALLESTEROS, M. Microalgae autoflocculation: An alternative to high-energy consuming harvesting methods. **Journal of Applied Phycology**, v. 25, n. 4, p. 991–999, 2013.
- GORIN, K. V. et al. Methods coagulation/flocculation and flocculation with ballast agent for effective harvesting of microalgae. **Bioresource Technology**, v. 193, n. August, p. 178–184, 2015.
- GRIMA, E. M. et al. Recovery of microalgal biomass and metabolites : process options and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, p. 491–515, 2003.
- GROBBELAAR, J. U. Algal Nutrition - Mineral Nutrition. In: RICHMOND, A. (Ed.). **Handbook of Microalgal Culture: biotechnology and applied phycology**. [s.l: s.n.]. p. 97–115.
- GUTIÉRREZ, R. et al. Harvesting microalgae from wastewater treatment systems with natural flocculants: Effect on biomass settling and biogas production. **Algal Research**, v. 9, n. April, p. 204–211, maio 2015.
- GUTZEIT, G. et al. Bioflocculent algal-bacterial biomass improves low-cost wastewater treatment. **Water Science & Technology**, v. 52, n. 12, p. 9–18, 2005.
- HATA, J. et al. Characterization of energy conversion based on metabolic flux analysis in mixotrophic liverwort cells , *Marchantia polymorpha*. **Biochemical Engineering Journal**, v. 6, p. 65–74, 2000.
- HWANG, J. et al. Use of Microalgae for Advanced Wastewater Treatment and Sustainable Bioenergy Generation. **Environmental Engineering Science**, v. 33, n. 11, p. 882–897, nov. 2016.
- IRAM, S. et al. Treatment of wastewater by *Lemna minor*. **Pakistan Journal of Botany**, v. 44, n. 2, p. 553–557, 2012.
- JAPAR, A. S.; TAKRIFF, M. S.; YASIN, N. H. M. Harvesting Microalgal Biomass and Lipid Extraction for Potential Biofuel Production : A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 1, p. 555–563, 2017.
- JIANG, L. et al. Biomass and lipid production of marine microalgae using municipal wastewater and high concentration of CO₂. **APPLIED ENERGY**, 2011.
- KIM, D.-Y. et al. Acidified-flocculation process for harvesting of microalgae: coagulant reutilization and metal-free-microalgae recovery. **Bioresource Technology**, v. 239, n. June, p. 190–196, 2017.
- KNUCKEY, R. M. et al. Production of microalgal concentrates by flocculation and their

- assessment as aquaculture feeds. **Aquacultural Engineering**, v. 35, n. 3, p. 300–313, 2006.
- KÖNIG, R. B. et al. Harvesting of the marine microalga *Conticribra weissflogii* (Bacillariophyceae) by cationic polymeric flocculants. **Biomass and Bioenergy**, v. 68, n. October 2017, p. 1–6, 2014.
- LAVOIE, A.; DE LA NOÛE, J. Harvesting of *Scenedesmus obliquus* in Wastewaters : Auto- or Bioflocculation? **Biotechnology and Bioengineering**, v. 30, p. 852–859, 1987.
- LEE, A. K.; LEWIS, D. M.; ASHMAN, P. J. Microbial flocculation , a potentially low-cost harvesting technique for marine microalgae for the production of biodiesel. **Journal of Applied Phycology**, v. 21, n. 5, p. 559–567, 2009.
- LEI, X. et al. Effective harvesting of the microalgae *Chlorella vulgaris* via flocculation-flotation with bioflocculant. **Bioresource Technology**, v. 198, n. July 2016, p. 922–925, 2015.
- LEMOS, J. S. et al. A flocculation strategy for harvesting high lipid content microalgae biomass. **2016 IEEE Conference on Technologies for Sustainability, SusTech 2016**, p. 240–245, 2017.
- LIU, J. et al. Effective flocculation of target microalgae with self-flocculating microalgae induced by pH decrease. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 367–375, 2014.
- LOWREY, J.; BROOKS, M. S.; MCGINN, P. J. Heterotrophic and mixotrophic cultivation of microalgae for biodiesel production in agricultural wastewaters and associated challenges—a critical review. **Journal of Applied Phycology**, v. 27, n. 14, p. 1485–1498, 2014.
- LV, J. et al. The Performance of a Self-Flocculating Microalga *Chlorococcum* sp. GD in Wastewater with Different Ammonia Concentrations. **International journal of environmental research and public health**, v. 15, n. 3, p. 1–13, 2018.
- MAHAPATRA, D. M.; CHANAKYA, H. N.; RAMACHANDRA, T. V. *Euglena* sp. as a suitable source of lipids for potential use as biofuel and sustainable wastewater treatment. **Journal of Applied Phycology**, v. 25, n. 3, p. 855–865, 2013.
- MAJI, G. et al. Methods of Microbiology and Molecular Biology. **Boffin Acces Limited**, v. 1, n. 2, p. 2–6, 2018.
- MARKOU, G.; GEORGAKAKIS, D. Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: A review. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3389–3401, 2011.
- MAYERS, J. J. et al. Identifying a marine microalgae with high carbohydrate productivities under stress and potential for efficient flocculation. **Algal Research**, v. 31, p. 430–442, 2018.
- MENNAA, F. Z.; ARBIB, Z.; PERALES, J. A. Urban wastewater treatment by seven species of microalgae and an algal bloom: Biomass production, N and P removal kinetics and harvestability. **Water Research**, v. 83, n. June, p. 42–51, 2015.
- METCALF, E. **Wastewater Engineering. Treatment and Reuse**, 2003.
- MILANO, J. et al. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 180–197, 2016.
- MILLEDGE, J. J.; HEAVEN, S. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, v. 12, n. 2, p. 165–178, 2013.
- MORAINÉ, R. et al. Algal single cell protein from wastewater treatment and renovation process. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 21, n. 7, p. 1191–1207, jul. 1979.

- MURADOV, N. et al. Fungal-assisted algal flocculation : application in wastewater treatment and biofuel production. **Biotechnology for biofuels**, p. 8–24, 2015.
- NURDOGAN, Y.; OSWALD, W. J. Enhanced nutrient removal in high-rate ponds. **Water Science and Technology**, v. 31, n. 12, p. 33–43, 1995.
- PARK, J. B. K.; CRAGGS, R. J.; SHILTON, A. N. Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 35–42, 2011.
- PEDRELLI, T. D. **AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE LAGOAS DE ESTABILIZAÇÃO PARA O TRATAMENTO DAS ÁGUAS RESIDUÁRIAS DE BALNEÁRIO CAMBORIÚ/SC**. [s.l.] Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - Universidade Federal de Santa Catarina, 1997.
- PHASEY, J.; VANDAMME, D.; FALLOWFIELD, H. J. Harvesting of algae in municipal wastewater treatment by calcium phosphate precipitation mediated by photosynthesis, sodium hydroxide and lime. **Algal Research**, v. 27, n. June, p. 115–120, 2017.
- PIMENTEL, D. et al. Biofuel Impacts on World Food Supply: Use of Fossil Fuel, Land and Water Resources. **Energies**, v. 1, p. 41–78, 2008.
- PITTMAN, J. K.; DEAN, A. P.; OSUNDEKO, O. The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 17–25, 2011.
- QUINN, J. C.; DAVIS, R. The potentials and challenges techno - economic , life. **Bioresource Technology**, v. 184, n. May 2015, p. 444–452, 2015.
- RAGAUSKAS, A. J. et al. The Path Forward for Biofuels and Biomaterials. **Science**, v. 311, n. 5760, p. 484–489, 2006.
- RAWAT, I. et al. Dual role of microalgae : Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3411–3424, 2011.
- RHEA, N. A. **Evaluation of Flocculation, Sedimentation, and Filtration for Dewatering of Algal Biomass**. [s.l.] University of Kentucky, 2016.
- RODOLFI, L. et al. Microalgae for oil: Strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 102, n. 1, p. 100–112, 2009.
- SALIM, S. et al. Harvesting of microalgae by bio-flocculation. **Journal of Applied Phycology**, v. 23, n. 5, p. 849–855, 2011.
- SALIM, S. et al. Effect of growth phase on harvesting characteristics, autoflocculation and lipid content of *Ettlia texensis* for microalgal biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 138, p. 214–221, 2013.
- SANDBANK, E.; SHELEF, G. Harvesting of Algae From High -Rate Ponds By Flocculation-Flotation. **Water Science & Technology**, v. 19, n. 12, p. 257–263, 1987.
- SANTOS, E. P. C. C. DOS et al. Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 12, n. 4, p. 361–370, 2007.
- SCHENK, P. M. et al. Second Generation Biofuels: High-Efficiency Microalgae for Biodiesel Production. **BioEnergy Research**, v. 1, n. 1, p. 20–43, 2008.
- SCHERER, M. D. et al. Avaliação Da Eficiência De Floculação E Ambiental: A Recuperação Da Biomassa De Microalgas Cultivadas Em Fotobiorreatores Compactos Industriais. **Revista Gestão e Sustentabilidade Ambiental**, v. 5, n. 1, p. 92–118, 2016.

- SCHLESINGER, A. et al. Inexpensive non-toxic flocculation of microalgae contradicts theories; overcoming a major hurdle to bulk algal production. **Biotechnology Advances**, v. 30, n. 5, p. 1023–1030, 2012.
- SHOW, K.; LEE, D.; CHANG, J. Algal biomass dehydration. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 720–729, 2013.
- SILVA, A. P. F. D. S. **Eletroflotação Não-Convencional Aplicada À Separação E Ruptura Celular De Microalgas: Um Avanço Na Viabilidade da Geração de Biodiesel**. [s.l.] - Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ, 2013.
- SINGH, P. et al. Trends and novel strategies for enhancing lipid accumulation and quality in microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 1–16, 2016.
- ŞIRIN, S. et al. Harvesting the microalgae *Phaeodactylum tricornutum* with polyaluminum chloride, aluminium sulphate, chitosan and alkalinity-induced flocculation. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, n. 5, p. 1067–1080, 2012.
- SLADE, R.; BAUEN, A. Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, v. 53, p. 29–38, 2013.
- SPILLING, K.; SEPPÄLÄ, J.; TAMMINEN, T. Inducing autoflocculation in the diatom *Phaeodactylum tricornutum* through CO₂ regulation. **Journal of Applied Phycology**, v. 23, n. 6, p. 959–966, 2010.
- SPOLAORE, P. et al. Commercial Applications of Microalgae. **Journal Of Bioscience And Bioengineering**, v. 101, n. 2, p. 87–96, 2006.
- STEPHENSON, A. L. et al. Life-Cycle Assessment of Potential Algal Biodiesel Production in the United Kingdom: A Comparison of Raceways and Air-Lift Tubular Bioreactors. **Energy Fuels**, v. 24, n. 7, p. 4062–4077, 2010.
- SUKENIK, A.; BILANOVIC, D.; SHELEF, G. Flocculation of microalgae in brackish and sea waters. **Biomass**, v. 15, n. 3, p. 187–199, 1988.
- SUKENIK, A.; SHELEF, G. Algal Autoflocculation-Verification and Proposed Mechanism. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 26, n. 2, p. 142–147, 1984.
- TAYLOR, R. L.; RAND, J. D.; CALDWELL, G. S. Treatment with Algae Extracts Promotes Flocculation, and Enhances Growth and Neutral Lipid Content in *Nannochloropsis oculata* — a Candidate for Biofuel Production. **Marine Biotechnology**, v. 14, n. 6, p. 774–781, 2012.
- TENNEY, M. W.; VERHOFF, F. H. Chemical and Autoflocculation of Microorganisms in Biological Wastewater Treatment. **Biotechnology and Bioengineering**, v. XV, p. 1045–1073, 1973.
- TOMASELLI, L. The Microalgal Cell. In: RICHMOND, A. (Ed.). **Handbook of Microalgal Culture: biotechnology and applied phycology**. [s.l.] Blackwell Science Ltd, 2004. p. 3–20.
- UDOM, I. et al. Harvesting microalgae grown on wastewater. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 101–106, 2013.
- UDUMAN, N. et al. Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 2, n. 1, p. 012701, jan. 2010.
- VANDAMME, D. et al. Flocculation of microalgae using cationic starch. **Journal of Applied Phycology**, v. 22, n. 4, p. 525–530, 2010.
- VANDAMME, D. et al. Flocculation of *Chlorella vulgaris* induced by high pH: Role of

magnesium and calcium and practical implications. **Bioresource Technology**, v. 105, p. 114–119, 2012.

VANDAMME, D.; FOUBERT, I.; MUYLAERT, K. Flocculation as a low-cost method for harvesting microalgae for bulk biomass production. **Trends in Biotechnology**, v. 31, n. 4, p. 233–239, 2013.

WAHLEN, B. D.; WILLIS, R. M.; SEEFELDT, L. C. Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2724–2730, 2011.

WAN, C. et al. Current progress and future prospect of microalgal biomass harvest using various flocculation technologies. **Bioresource Technology**, v. 184, n. December 2014, p. 251–257, 2015.

WANG, Z. et al. Evaluation of an inclined gravity settler for microalgae harvesting. **Jornal of chemical technology and biotechnology**, v. 89, n. 5, p. 714–720, 2014.

WHITTON, R. et al. Influence of microalgal N and P composition on wastewater nutrient remediation. **Water Research**, v. 91, p. 371–378, 2016.

YUAN, X. et al. Microalgae Growth Using High-Strength Wastewater Followed by Anaerobic Co-Digestion. **Water environment research**, v. 84, n. 5, p. 396–404, 2012.

ZHENG, H. et al. Harvesting of microalgae by flocculation with poly (gamma-glutamic acid). **Bioresource Technology**, v. 112, n. February, p. 212–220, 2012.

ZHOU, W. et al. Filamentous fungi assisted bio-flocculation: A novel alternative technique for harvesting heterotrophic and autotrophic microalgal cells. **Separation and Purification Technology**, v. 107, p. 158–165, 2013.

ZHU, L.; LI, Z.; HILTUNEN, E. Microalgae *Chlorella vulgaris* biomass harvesting by natural flocculant: Effects on biomass sedimentation, spent medium recycling and lipid extraction. **Biotechnology for Biofuels**, v. 11, n. 1, p. 1–10, 2018.

ZUGMAN, J. Lagoas de estabilização de esgotos: separação de algas e remoção de nitrogênio amoniacal nos seus efluentes. **Revista DAE**, v. 72, p. 321–346, 1969.

APÊNDICE

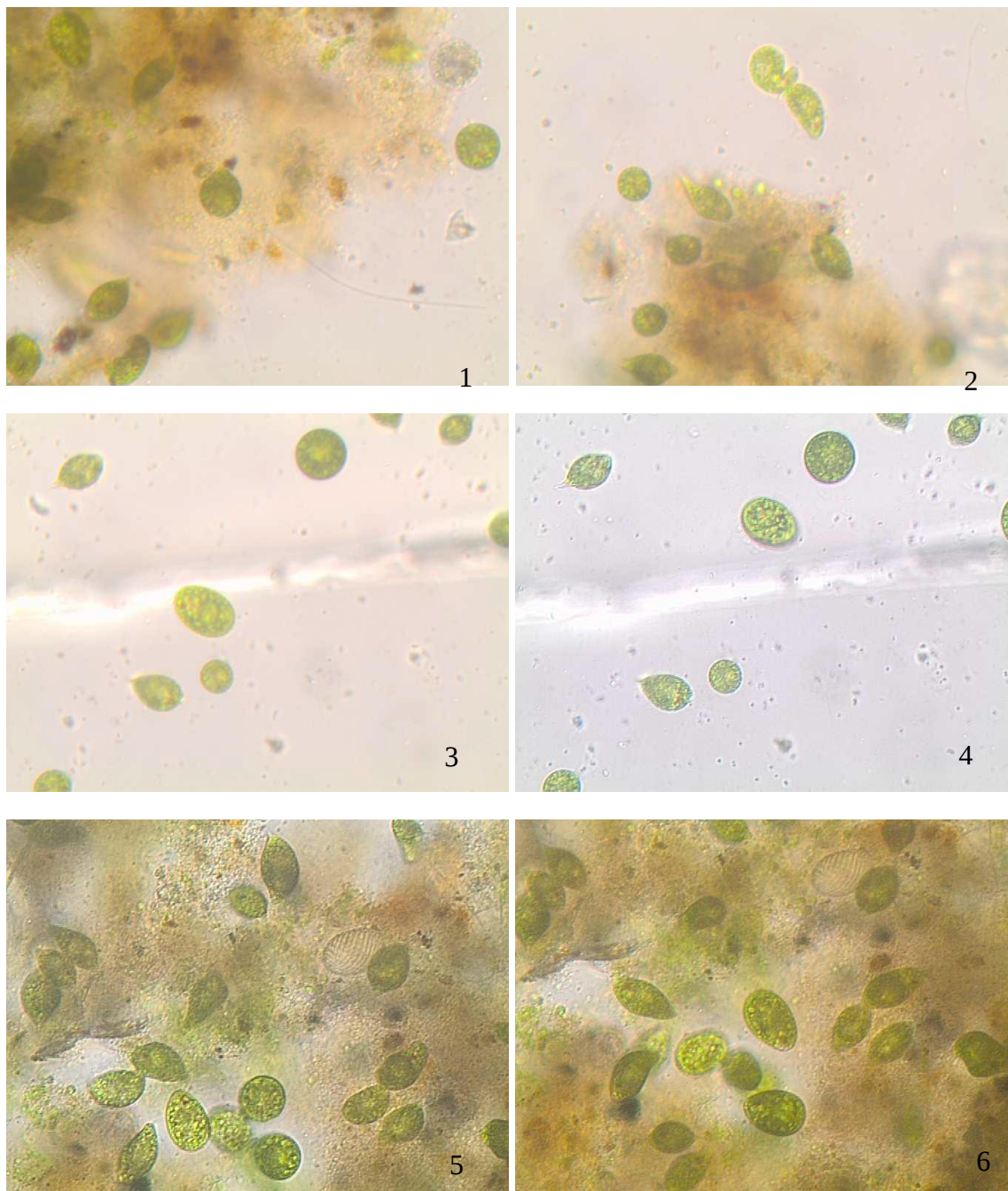


Figura 1 a 6: Microalgas observadas em microscópio, predominância do gênero *Euglena*.



Figura 7 a 12: Microalgas observadas em microscópio, predominância do gênero *Euglena* e presença de Rotífero (10).