

EDUARDO DE AGUIAR DO COUTO

**PRODUÇÃO DE BIOMASSA EM LAGOAS DE ALTA TAXA COM
DIFERENTES PROFUNDIDADES E SEU APROVEITAMENTO PARA
GERAÇÃO DE ENERGIA VIA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA**

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, para
obtenção do título de *Doctor
Scientiae*.

**VIÇOSA
MINAS GERAIS-BRASIL
2016**

**Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Câmpus Viçosa**

T

C871p
2016

Couto, Eduardo de Aguiar do, 1986-
Produção de biomassa em lagoas de alta taxa com
diferentes profundidades e seu aproveitamento para geração de
energia via liquefação hidrotérmica / Eduardo de Aguiar do
Couto. – Viçosa, MG, 2016.
xxiii, 219f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui anexos.

Orientador: Maria Lúcia Calijuri.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Viçosa.

Inclui bibliografia.

1. Águas residuais - Purificação. 2. Lagoas e estabilização.
3. Energia - Fontes alternativas. 4. Biomassa. 5. Microalgas.
6. Bioenergia. 7. Efluentes. I. Universidade Federal de Viçosa.
Departamento de Engenharia Civil. Programa de Pós-graduação
em Engenharia Civil. II. Título.

CDD 22. ed. 628.3

EDUARDO DE AGUIAR DO COUTO

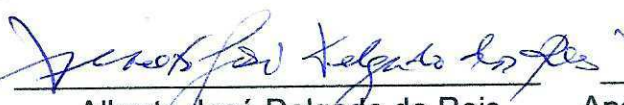
PRODUÇÃO DE BIOMASSA EM LAGOAS DE ALTA TAXA COM
DIFERENTES PROFUNDIDADES E SEU APROVEITAMENTO PARA
GERAÇÃO DE ENERGIA VIA LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA

Tese apresentada à Universidade
Federal de Viçosa, como parte das
exigências do Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Civil, para
obtenção do título de *Doctor
Scientiae*.

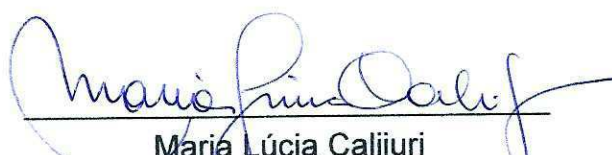
APROVADA: 15 de fevereiro de 2016.



Maria do Carmo Calijuri

Rejane Helena Ribeiro da Costa

Alberto José Delgado do Reis

Angélica de Cassia Oliveira Carneiro

Maria Lúcia Calijuri
(Orientadora)

**Aos meus pais e meu irmão.
Dedico.**

“Ninguém ignora tudo. Ninguém sabe tudo. Todos nós sabemos alguma coisa. Todos nós ignoramos alguma coisa. Por isso aprendemos sempre.”

Paulo Freire

AGRADECIMENTOS

A Deus

Aos meus pais, Moacir e Rosangela, e meu irmão Moacir, pelo incentivo durante todos esses anos e a compreensão pela distância, muitas vezes necessária.

À professora Maria Lúcia Calijuri, pelos ensinamentos e pela confiança depositada em todos esses anos de trabalho e convivência.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial a Engenharia Ambiental.

Ao professor Paulo Roberto Cecon, pelo auxílio com as análises estatísticas.

À professora Maria do Carmo Calijuri, pela participação na banca de qualificação, pela disposição perene em ajudar e pela participação na banca de defesa.

À professora Rejane Helena Ribeiro da Costa, pelas importantes contribuições na banca de qualificação e pela participação na banca de defesa.

À professora Angélica de Cássia Oliveira Carneiro pela participação na banca de defesa.

Ao Dr. Alberto José Delgado dos Reis, pela disponibilidade em contribuir com o trabalho e por abrir as portas do LNEG para que pudesse realizar parte da pesquisa, consistindo em importante etapa de minha formação profissional.

À Dra. Adriana Cristina Poli Miwa, do laboratório BIOTACE, do SHS/EESC/USP, pelo auxílio muito importante com a caracterização da comunidade fitoplanctônica.

Ao Dr. André Cordeiro Alves dos Santos e Bruno Sami, do Laboratório de Microbiologia Ambiental da UFSCAR, pela caracterização da comunidade zooplanctônica.

À equipe do LNEG: Dra. Filomena Pinto, pela receptividade e acompanhamento do trabalho e Dra. Paula Costa, pela ajuda fundamental

com a operação do reator e análises de cromatografia. Também à Dra. Paula Passarinho, pelo auxílio em várias análises importantes para o desenvolvimento do trabalho.

Aos amigos Francisco Telles Varela e Miguel Miranda, do LNEG. Pela convivência diária e pelo otimismo fundamental nos momentos difíceis, contribuindo sobremaneira para a realização do mesmo.

Aos órgãos de fomento: FAPEMIG, CAPES e CNPq. Pelos recursos destinados a essa pesquisa, e pela bolsa de estudos, tanto no Brasil (CAPES e FAPEMIG) quanto no exterior (CNPq).

Ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Viçosa – SAAE, pela parceria e auxílio fundamental com o transporte do esgoto.

À Priscila, pela manutenção da infraestrutura do LESA e pela paciência e apoio nas atividades laboratoriais.

Aos amigos do Laboratório nPA: Juliana, Mauro Henrique, Gabriel, Mateus, Mari, Jackeline, Letícia, Taynan, Luma, Matheus, Rafael, André, Karinne, Marília, Fernanda, Vinícius, Raphael, Sabrina. Pelo dia a dia, pela dedicação e pelas conversas regadas a café, pão de queijo e bom-bocado.

À Paula, por tudo.

BIOGRAFIA

Eduardo de Aguiar do Couto, filho de Moacir Caetano do Couto e Rosangela de Souza Aguiar Caetano do Couto, nasceu em Cataguases-MG, em 11 de agosto de 1986. Coursou ensino fundamental na “Escola Estadual Marieta Soares Teixeira”, entre 1998 e 2001. Em 2002, ingressou no “Colégio de Aplicação da UFV – COLUNI”, onde concluiu o ensino médio em 2004. Em 2005 iniciou o curso de Engenharia Ambiental, na UFV, onde formou-se em janeiro de 2010. Em janeiro de 2012 defendeu sua dissertação de mestrado frente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFV. Iniciou as atividades de doutorado em março de 2012. Em 2015, realizou doutorado sanduíche no Laboratório de Energia e Geologia de Portugal (LNEG), em Lisboa. Em fevereiro de 2016 defende sua tese perante o Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil da UFV.

Sumário

LISTA DE TABELAS	x
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	xii
LISTA DE FIGURAS	xv
RESUMO	xx
ABSTRACT	xxii
1. APRESENTAÇÃO	1
2. INTRODUÇÃO GERAL	3
3. HIPÓTESES	6
4. OBJETIVOS	7
4.1. Objetivo Geral	7
4.2. Objetivos específicos	7
5. INTEGRAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES, PRODUÇÃO DE BIOMASSA ALGAL E GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: CONTEXTUALIZAÇÃO E ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA	8
Resumo	8
5.1. Introdução	8
5.2. Cultivo de microalgas em efluentes	12
5.3. Reatores para a produção de biomassa algal	18
5.4. Lagoas de Alta Taxa	20
5.4.1. Adição de CO ₂	24
5.4.2. Profundidade da LAT	26
5.5. Rotas de obtenção de energia	28
5.6. Liquefação Hidrotérmica	29
5.6.1. Produtos da LHT	35
5.6.2. LHT integrada a biorrefinaria	37
5.7. Considerações finais	40
5.8. Referências Bibliográficas	41
6. EFEITO DA PROFUNDIDADE DE LAGOAS DE ALTA TAXA NA ASSIMILAÇÃO DE CO ₂ DURANTE O CULTIVO DE MICROALGAS EM ESGOTO DOMÉSTICO	53
Resumo	53
6.1. Introdução	53
6.2. Materiais e métodos	56

6.2.1.	Área de estudo-----	56
6.2.2.	Lagoas de alta taxa-----	57
6.2.3.	Coluna de carbonatação -----	58
6.2.4.	Eficiência de dissolução de CO ₂ -----	60
6.2.5.	Coeficiente volumétrico de transferência de massa -----	61
6.2.6.	Eficiência de assimilação de CO ₂ -----	62
6.3.	Resultados e Discussão	63
6.3.1.	Eficiência de dissolução de CO ₂ -----	63
6.3.2.	Coeficiente volumétrico geral de transferência de massa (KLa) 66	
6.3.3.	Eficiência de assimilação de CO ₂ pelas microalgas -----	67
6.4.	Conclusão.....	73
6.5.	Referências Bibliográficas	73
7.	PRODUÇÃO DE BIOMASSA ALGAL A PARTIR DO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO EM LAGOAS DE ALTA TAXA COM DIFERENTES PROFUNDIDADES-----	76
	Resumo	76
7.1.	Introdução.....	77
7.2.	Metodologia	79
7.2.1.	Descrição da unidade experimental-----	79
7.2.2.	Operação e monitoramento -----	83
7.2.3.	Análises estatísticas-----	86
7.3.	Resultados e Discussão	86
7.3.1.	Características do efluente anaeróbio-----	86
7.3.2.	Radiação solar e temperatura -----	89
7.3.3.	Oxigênio dissolvido -----	93
7.3.4.	Variação de pH -----	96
7.3.5.	Clorofila <i>a</i> -----	98
7.3.6.	Produção de sólidos-----	103
7.3.7.	Remoção de matéria orgânica e nutrientes -----	109
7.3.8.	<i>Escherichia coli</i> -----	114
7.3.9.	Composição do zooplâncton -----	116
7.3.10.	Composição do fitoplâncton-----	120
7.3.11.	Aplicação de desinfecção ultravioleta -----	122

7.4. Conclusão.....	129
7.5. Referências Bibliográficas	130
8. LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA PRODUZIDA A PARTIR DO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO EM LAGOAS DE ALTA TAXA-----	136
Resumo	136
8.1. Introdução.....	137
8.2. Materiais e Métodos.....	139
8.2.1. Produção de biomassa -----	139
8.2.2. Caracterização da biomassa-----	141
8.2.3. Liquefação Hidrotérmica (LHT)-----	145
8.2.4. Separação e determinação do rendimento dos produtos da LHT	149
8.2.5. Caracterização dos produtos da HTL-----	152
8.2.6. Balanço energético -----	153
8.3. Resultados e Discussão	155
8.3.1. Composição da biomassa -----	155
8.3.2. Rendimento dos produtos da LHT-----	159
8.3.3. Caracterização dos produtos da LHT-----	167
8.3.4. Balanço de C e N entre os produtos da LHT -----	178
8.3.5. Redução da porcentagem de cinzas-----	183
8.3.6. Balanço energético -----	188
8.4. Conclusão.....	191
8.5. Referências bibliográficas.....	192
9. CONCLUSÃO GERAL -----	198
10. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS -----	200
10.1. Em relação a produção de biomassa e tratamento de efluentes em LATs	200
10.2. Em relação à LHT de biomassa algal	201
11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	203
ANEXOS -----	206
Anexo 1: Imagens do zooplâncton identificado nas LATs	206
Anexo 2: Comportamento de temperatura e pressão durante os ensaios de LHT	211

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Concentração de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo (média e desvio padrão) em diferentes efluentes utilizados no cultivo de microalgas	14
Tabela 5.2 – Resultados e características de estudos sobre a LHT de macroalgas e microalgas	34
Tabela 6.1 - Eficiência de dissolução de CO ₂ nas lagoas de alta taxa	64
Tabela 6.2 - Valores de eficiência de assimilação de CO ₂ em diferentes sistemas apresentados na literatura.	71
Tabela 7.1 - Características das LATs monitoradas.	82
Tabela 7.2 - Características do efluente do reator UASB utilizado como meio de cultivo.....	88
Tabela 7.3 - Temperatura do efluente em função da temperatura atmosférica.	92
Tabela 7.4 - OD em função de chl a nas LATs monitoradas.	95
Tabela 7.5 - pH em função de chl a nas LATs sem adição de CO ₂	98
Tabela 7.6 - Razão chl a/SSV (%) nas LATs monitoradas.	106
Tabela 7.7 - SSV em função da chl a para as LATs com CO ₂	108
Tabela 7.8 - Concentrações finais e eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes nas operações realizadas.....	110
Tabela 7.9 - Inativação de E. coli nas LATs monitoradas.	115
Tabela 7.10 - Densidade de indivíduos de larvas de díptera no final da operação 1	117
Tabela 7.11 - Densidade de indivíduos de larvas de díptera no final da operação 2	117
Tabela 7.12 - Densidade de indivíduos de larvas de díptera no final da operação 3	117
Tabela 7.13 - Densidade de indivíduos de larvas de díptera no final da operação 4	118
Tabela 7.14 - Densidade de rotíferos nas LATs no final da operação 1	119
Tabela 7.15 - Razão chl a/SSV (%) nas LATs 5 e 7.	126
Tabela 7.16 - Remoções de matéria orgânica e nutrientes na LAT 7.	126
Tabela 7.17 - Concentrações de E. coli na LAT 7.....	128
Tabela 8.1 - Pressões iniciais utilizadas em cada temperatura de ensaio.	148
Tabela 8.2 - Caracterização da biomassa produzida nas sete LATs operadas.	156

Tabela 8.3 - Características da biomassa que foi utilizada na LHT.	157
Tabela 8.4 - Somatório de alcanos nos hidrocarbonetos formados em cada condição (%m.m ⁻¹).....	169
Tabela 8.5 - Somatório de alquenos nos hidrocarbonetos formados em cada condição (%m.m ⁻¹).....	171
Tabela 8.6 - Somatório de compostos aromáticos nos hidrocarbonetos formados em cada condição (%m.m ⁻¹)	173
Tabela 8.7 - Concentração de carbono dissolvido (total e orgânico) e NTK na fase aquosa da LHT.....	174
Tabela 8.8 - Caracterização dos resíduos sólidos.	177
Tabela 8.9 - Somatório de alcanos, alquenos e compostos aromáticos no bio-óleo produzido a partir de biomassas com diferentes conteúdos de cinza	185
Tabela 8.10 - Concentrações de carbono dissolvido (total e orgânico) e NTK para fase aquosa de LHT com biomassa com diferentes concentrações de cinza.	187
Tabela 8.11 - Composição do resíduo sólido obtido na LHT de biomassa com diferentes concentrações de cinza.....	187

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

%bs	Rendimento em base seca
%bslc	Rendimento em base seca livre de cinzas
%Re	Porcentagem de remoção
A	Área
ADP	Adenosina difosfato
As/V	Razão área superficial por volume
ATP	Adenosina trifosfato
C*	Concentração de saturação de CO ₂ na fase líquida
C:N	Razão carbono nitrogênio
C:P	Razão carbono fósforo
cel.	Células livres
C _f	Concentração final
CH	Constante de Henry
chl <i>a</i>	Clorofila <i>a</i>
CHT	Carbonização hidrotérmica
CID	Carbono inorgânico dissolvido
COD	Carbono orgânico dissolvido
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Cps	Calor específico da biomassa
Cpw	Calor específico da água
Cs	Concentração de saturação de CO ₂
CTD	Carbono total dissolvido
DCM	Diclorometano
DCT	Detectores de condutividade térmica
DIC	Detector de ionização de chama
DP	Desvio padrão
E(%)CO ₂	Eficiência de dissolução de CO ₂
<i>E²-Energy</i>	<i>Environment-Enhancing Energy</i>
E _{coleta}	Energia consumida na redução do conteúdo de água da biomassa

ETE	Estação de Tratamento de Efluentes
FA	Fase aquosa
FCNP	Fator de conversão do conteúdo de nitrogênio em proteína
GHT	Gaseificação hidrotérmica
GS-MS	Cromatografia gasosa de espectrometria de massa
INMET	Instituto Nacional de Meteorologia
IPCC	Painel Intergovernamental sobre mudanças climáticas
kd	Coeficiente de atenuação da radiação
K _L	Coeficiente de transporte de massa para a fase líquida
K _{La}	Coeficiente volumétrico de transferência de massa
LATs	Lagoas de alta taxa
LESA	Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental
LHT	Liquefação Hidrotérmica
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
M _{CO2}	Mols de dióxido de carbono
M _{NaOH}	Mols de hidróxido de sódio
nPA	Núcleo de Pesquisas Ambientais Avançadas
Opr	Operação
PAR	Radiação fotossinteticamente ativa
P _{CO2}	Pressão parcial de CO ₂ no ar
PCS	Poder calorífico superior
PSA	Produtos solúveis em água
Psi	Unidade de pressão (psi)
PVC	Policloreto de vinil
Q	Vazão
R ²	Coeficiente de determinação de uma regressão
R ² _{aj.}	Coeficiente de determinação ajustado de uma regressão
r _c	Energia de combustão
RCE	Razão de consumo de energia
RE	Recuperação de energia
r _h	Eficiência de recuperação de calor

R_{photo}	Taxa de consumo de CO_2 pelas microalgas
SAAE	Serviço autônomo de água e esgoto
SubPAR	Radiação fotossinteticamente ativa subaquática
T	Tempo (nos modelos de chl <i>a</i>)
T_{ar}	Temperatura do ar
T_{esg}	Temperatura do esgoto
T_{f}	Temperatura de operação na LHT
T_{ini}	Temperatura ambiente
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket – reator anaeróbio de manta de lodo
UB	Unidade de Bioenergia
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UTM	Universal transversa de Mercator
UV	Radiação ultravioleta
UVC	Radiação ultravioleta na faixa menor que 290 nm
V_{m}	Volume molar do gás ideal a 30°C
w_i	Conteúdo de água no interior do reator
$Y_{\text{bio-óleo}}$	Rendimento de bio-óleo
η	Eficiência de assimilação de CO_2
μm	Micrometro
$\mu\text{mol m}^{-2}\text{dia}^{-1}$	Micromol por metro quadrado por dia
τ	Duração da adição de CO_2

LISTA DE FIGURAS

Figura 5.1 - Esquema da relação entre microalgas e bactérias.....	15
Figura 5.2 - Estação de tratamento de efluentes com unidade de produção de biomassa (a).	22
Figura 5.3 - Estação de tratamento de efluentes com unidade de produção de biomassa (b).	23
Figura 5.4 - Processo de conversão termoquímica (CHT = carbonização hidrotérmica; LHT = liquefação hidrotérmica; GHT = gaseificação hidrotérmica).....	30
Figura 5.5 - Esquema simplificado dos processos hidrotérmicos.	31
Figura 5.6 - Produtos potenciais oriundos da biorrefinaria de microalgas. ..	38
Figura 5.7 - Diagrama da interação do tratamento de efluentes com a LHT.	39
Figura 6.1 - Precipitação média mensal e temperatura média mensal no município de Viçosa, de 1991 a 2015.	57
Figura 6.2 - Esquema da coluna de carbonatação. (a) Foto do experimento (b) Dimensões da coluna (1-Entrada do efluente;2-Entrada do CO ₂ ; 3-Saída do efluente).....	59
Figura 6.3 - Comportamento do pH nas LATs operando com água.....	66
Figura 6.4 - Eficiência de assimilação de CO ₂ nas LATs.....	68
Figura 6.5 - Concentração de clorofila a nas LATs.	69
Figura 6.6 - Radiação fotossinteticamente ativa (PAR) e coeficiente de atenuação da radiação subaquática (kd) durante a operação.	70
Figura 7.1 - Reator UASB da estação experimental da Violeira.	80
Figura 7.2 - Unidade experimental de tratamento de efluentes e produção de biomassa do LESA.	80
Figura 7.3 - LATs utilizadas na pesquisa.	81
Figura 7.4 - Esquema das LATs com suas características.	82
Figura 7.5 - PAR às 8hs durante as operações.	90

Figura 7.6 - PAR às 12hs durante as operações.	90
Figura 7.7 - PAR às 17hs durante as operações.	90
Figura 7.8 - Temperatura nas operações 1 e 2 nas LATs com CO ₂	91
Figura 7.9 - Temperatura nas operações 1 e 2 nas LATs sem CO ₂	91
Figura 7.10 - Temperatura nas operações 3 e 4 nas LATs com CO ₂	91
Figura 7.11 - Temperatura nas operações 3 e 4 nas LATs sem CO ₂	91
Figura 7.12 - OD nas operações 1 e 2 nas LATs com CO ₂	93
Figura 7.13 - OD nas operações 1e 2 nas LATs sem CO ₂	93
Figura 7.14 - OD nas operações 3 e 4 nas LATs com CO ₂	93
Figura 7.15 - OD nas operações 3 e 4 nas LATs sem CO ₂	93
Figura 7.16 - pH nas operações 1 e 2 nas LATs com CO ₂	97
Figura 7.17 - pH nas operações 1 e 2 nas LATs sem CO ₂	97
Figura 7.18 - pH nas operações 3 e 4 nas LATs com CO ₂	97
Figura 7.19 - pH nas operações 3 e 4 nas LATs sem CO ₂	97
Figura 7.20 - Concentração de chl a nas LATs com CO ₂ nas operações 1 e 2.	100
Figura 7.21 - Massa de chl a nas LATs com CO ₂ nas operações 1 e 2.....	100
Figura 7.22 - Concentração de chl a nas LATs sem CO ₂ nas operações 1 e 2.	100
Figura 7.23 - Massa de chl a nas LATs sem CO ₂ nas operações 1 e 2.....	100
Figura 7.24 - Concentração de chl a nas LATs com CO ₂ nas operações 3 e 4.	100
Figura 7.25 - Massa de chl a nas LATs com CO ₂ nas operações 3 e 4.....	100
Figura 7.26 - Concentrações de chl a nas LATs sem CO ₂ nas operações 3 e 4.....	101
Figura 7.27 - Massa de chl a nas LATs sem CO ₂ nas operações 3 e 4.....	101
Figura 7.28 - SST nas LATs com CO ₂ nas operações 1 e 2.....	104

Figura 7.29 - SST nas LATs sem CO ₂ nas operações 1 e 2.....	104
Figura 7.30 - SST nas LATs com CO ₂ nas operações 3 e 4.....	104
Figura 7.31 - SST nas LATs sem CO ₂ nas operações 3 e 4.....	104
Figura 7.32 - SSV nas LAT com CO ₂ nas operações 1 e 2.	105
Figura 7.33 - SSV nas LATs sem CO ₂ nas operações 1 e 2.	105
Figura 7.34 - SSV nas LATs com CO ₂ nas operações 3 e 4.....	105
Figura 7.35 - SSV nas LATs sem CO ₂ nas operações 3 e 4.....	105
Figura 7.36 - Massa de SSV nas LATs com CO ₂ nas operações 1 e 2.	107
Figura 7.37 - Massa de SSV nas LATs sem CO ₂ nas operações 1 e 2.	107
Figura 7.38 - Massa de SSV nas LATs com CO ₂ nas operações 3 e 4.	107
Figura 7.39 - Massa de SSV nas LATs sem CO ₂ nas operações 3 e 4.	107
Figura 7.40 - Indivíduo da família Chironomidae - Opr 1/LAT 4 (Aumento 16x).	118
Figura 7.41 - Indivíduo da família Culicidae, gênero Culex sp. - Opr 2/LAT 2 (Aumento 25x).	118
Figura 7.42 - Indivíduo da família Psycodidae - Opr 2/LAT 6 (Aumento 32x).	118
Figura 7.43 - Indivíduo do filo Rotífera - Opr 1/LAT 4 (Aumento 32x).	119
Figura 7.44 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 1.	121
Figura 7.45 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 2.	121
Figura 7.46 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 3.	121
Figura 7.47 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 4.	121
Figura 7.48 - chl a nas LATs 5 e 7 nas operações 1 e 2.....	123
Figura 7.49 - chl a nas LATs 5 e 7 nas operações 3 e 4.....	123
Figura 7.50 - Concentração de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 1 e 2.	125
Figura 7.51 - Massa de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 1 e 2.....	125
Figura 7.52 - Concentração de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 3 e 4.	125

Figura 7.53 - Massa de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 3 e 4.....	125
Figura 8.1 - Biomassa separada do conteúdo líquido após a centrifugação.	140
Figura 8.2 - Biomassa liofilizada.	140
Figura 8.3 - Frascos de análise da concentração de carboidratos após o período na autoclave.	142
Figura 8.4 - Sistema de extração de lipídeos por soxhlet.	143
Figura 8.5 - Autoclave utilizada nos ensaios da LHT.	146
Figura 8.6 - Forno utilizado no aquecimento da autoclave.	147
Figura 8.7- Controlador utilizado nos ensaios de LHT.	148
Figura 8.8 - Funil de separação com solução bifásica de água (superior) e DCM (inferior).	150
Figura 8.9 - Balão com produtos solúveis em água.	150
Figura 8.10 - Balão com bio-óleo após a evaporação do solvente.	151
Figura 8.11 - Procedimento de separação dos produtos da LHT.	151
Figura 8.12- Comportamento típico da pressão e da temperatura no ensaio de LHT.	160
Figura 8.13 - Rendimento dos produtos da LHT em diferentes tempos de reação.	161
Figura 8.14 - Rendimentos dos produtos da LHT em diferentes temperaturas.	161
Figura 8.15 - Rendimentos dos produtos da LHT em diferentes razões biomassa/água.....	162
Figura 8.16 - Tipos de reação em diferentes faixas de temperatura.....	165
Figura 8.17 - Distribuição relativa dos alcanos no bio-óleo em função do tempo de reação.....	168
Figura 8.18 - Distribuição relativa dos alcanos no bio-óleo em função da temperatura.....	168

Figura 8.19 - Distribuição relativa dos alcanos em função da razão biomassa/água.....	169
Figura 8.20 - Distribuição relativa dos alquenos em função do tempo de reação.....	170
Figura 8.21- Distribuição relativa dos alquenos em função da temperatura.	170
Figura 8.22 - Distribuição relativa dos alquenos em função da razão biomassa/água.....	171
Figura 8.23 - Distribuição relativa dos compostos aromáticos em função do tempo de reação.....	172
Figura 8.24 - Distribuição relativa dos compostos aromáticos em função da temperatura.....	172
Figura 8.25 - Distribuição relativa dos compostos aromáticos em função da razão biomassa/água.....	173
Figura 8.26 - Balanço de C presente na biomassa entre os produtos da LHT.	179
Figura 8.27 - Balanço de N presente na biomassa entre os produtos da LHT.	179
Figura 8.28 - Rendimento dos produtos da LHT em biomassa com diferentes concentrações de cinza.	183
Figura 8.29 - Distribuição relativa de alcanos para biomassa com diferentes concentrações de cinza.	185
Figura 8.30 - Distribuição relativa de alquenos para biomassa com diferentes concentrações de cinza.	186
Figura 8.31 - Distribuição relativa de compostos aromáticos para biomassa com diferentes concentrações de cinza.....	186
Figura 8.32 - Razão de consumo de energia para as condições avaliadas na LHT.....	189

RESUMO

COUTO, Eduardo de Aguiar do, D.Sc, Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2016. **Produção de biomassa em lagoas de alta taxa com diferentes profundidades e seu aproveitamento para geração de energia via liquefação hidrotérmica.** Orientador: Maria Lúcia Calijuri. Coorientador: Paulo Roberto Cecon.

Essa pesquisa abordou a produção de biomassa em lagoas de alta taxa (LATs) durante o tratamento de esgoto doméstico e o aproveitamento dessa biomassa para a produção de bio-óleo por meio do processo de liquefação hidrotérmica. Avaliou-se a produção de biomassa em diferentes profundidades da LAT e a adição de CO₂. Foram monitoradas LATs de 20, 30 e 40 cm de profundidade, com e sem adição de CO₂ e uma sétima LAT com 40 cm de profundidade com efluente da desinfecção ultravioleta, com o intuito de aferir se esse dispositivo permitia a adoção de maiores profundidades. A biomassa produzida nas LATs foi caracterizada e utilizada no processo de liquefação hidrotérmica. Foram avaliados os efeitos de parâmetros operacionais, tais como tempo de reação, temperatura e razão biomassa/água. A liquefação hidrotérmica converte toda matéria orgânica presente na biomassa, não apenas lipídeos, e ocorre em meio aquoso. Essas características fazem com que o processo possua grande potencial para o aproveitamento da biomassa gerada em LATs durante o tratamento de efluentes, uma vez que, comumente, a fração lipídica é reduzida e o conteúdo de água é elevado. Os experimentos permitiram observar que a assimilação de CO₂ pelas microalgas nas LATs varia com a profundidade, sendo que esse valor foi de 90%, 72% e 68% para as LATs de 20, 30 e 40 cm, respectivamente. Somado a isso, constatou-se que a redução da demanda de CO₂ no meio de cultivo e a pré-desinfecção UV permitem a adoção de profundidades maiores, com produção de biomassa algal em LATs de 40 cm equivalente a LATs de 30 cm, sem comprometer a eficiência do tratamento do efluente. Sobre a liquefação hidrotérmica, a elevação do tempo de reação acima de 15 minutos não propiciou ganhos significativos de rendimento e a temperatura a partir de 300°C favoreceu a formação do bio-óleo. O rendimento de bio-óleo nessas condições foi de 25,3% em base seca. Os

demais subprodutos apresentaram características que lhes conferem o potencial para aproveitamento dentro do ciclo de produção de biomassa e geração de energia, o que é de suma importância para a viabilidade econômica e ambiental do processo. O processo de secagem e o conteúdo de água no interior do reator foram os fatores que mais contribuíram negativamente para o balanço energético do processo. No entanto, o mesmo foi positivo em grande parte das condições avaliadas. O estudo está relacionado às reais necessidades do país no que diz respeito a solução de problemas ambientais e a produção de energia limpa. Concomitantemente, está em consonância com o que vem sendo estudado em nível mundial em termos de biotecnologia de microalgas, e seu amplo leque de utilização.

ABSTRACT

COUTO, Eduardo de Aguiar do, D.Sc, Universidade Federal de Viçosa, February, 2016. **Biomass production in high rate ponds with different depths and its use for energy generation through hydrothermal liquefaction.** Adviser: Maria Lúcia Calijuri. Co-adviser: Paulo Roberto Cecon.

This research addressed the production of biomass in high rate ponds (HRPs) during domestic sewage treatment and the utilization of this biomass for bio-oil production through hydrothermal liquefaction process. Regarding biomass production, HRP depth and CO₂ addition were together evaluated. HRPs of 20, 30 and 40 cm of depth, with and without CO₂ addition were monitored, in addition to a seventh HRP with 40 cm depth and ultraviolet disinfected effluent. This last pond had the main objective to test whether this device allows the adoption of greater depths. Biomass produced in HRPs was characterized and used in hydrothermal liquefaction process. Operational parameters were assessed, such as, reaction time, temperature and biomass/water ratio. Hydrothermal liquefaction converts the all the organic matter present in the biomass, not only lipids, and occurs in aqueous medium. Due to these characteristics, the process has a great potential for the utilization of biomass produced in HRPs during wastewater treatment, since it usually has low lipid fraction and high water content. Experiments allowed to observe that CO₂ assimilation through microalgae in HRPs can vary with depth. CO₂ assimilation values were 90%, 72% and 68% for HRPs of 20, 30 and 40 cm of depth, respectively. Beside this, was found that the reduction of CO₂ demand in the growth medium and the pre-UV disinfection allow the adoption of greater depths, with algal biomass production in HRPs of 40 cm depth equivalent to 30 cm HRPs, without compromising the efficiency of wastewater treatment. Regarding hydrothermal liquefaction, time reaction elevation of more than 15 minutes did not contribute to significant gains of yield. Temperatures equal to or higher than 300°C have favored bio-oil formation. Bio-oil yield in these conditions was 25.3% in dry basis. Other products presented characteristics that indicated their potential for utilization within the cycle of biomass production and energy generation, which is very important for the economic

and environmental viability of the process. The biomass dewatering process and water content inside the reactor were the main factors that negatively contributed for the energy balance of the process. However, the balance was positive in most of the evaluated conditions. This study is related with real needs of the country regarding environmental problem solving and clean energy production. At the same time, is in accordance with what has been studied worldwide in terms of microalgae biotechnology and its wide range of use.

1. APRESENTAÇÃO

A presente pesquisa foi desenvolvida como continuidade dos estudos realizados no Núcleo de Pesquisas Ambientais Avançadas (nPA) do Departamento de Engenharia Civil da Universidade Federal de Viçosa (UFV), que abrangem a produção de biomassa algal e tratamento de efluentes, além dos benefícios oriundos dessa integração, com destaque para a geração de biocombustíveis. Nesse contexto, diversos trabalhos de diferentes grupos de pesquisa em nível mundial voltam esforços para a otimização do funcionamento de lagoas de alta taxa (LATs), que consistem em reatores de elevado potencial para a produção de biomassa algal a partir do tratamento de efluentes, dada sua facilidade operacional e baixo custo de construção, operação e manutenção, quando comparadas a fotobiorreatores fechados. No nPA, pesquisas anteriores abordaram o efeito da radiação solar e da pré-desinfecção do efluente com radiação ultravioleta na eficiência de depuração do esgoto doméstico, na produtividade de biomassa e na produtividade de lipídeos dessa biomassa (Santiago, 2013; Assemany, 2013; Santiago et al. 2013; Assemany et al. 2014; Assemany et al. 2015). Os resultados mostraram que a desinfecção do efluente pode elevar a produção de microalgas, uma vez que reduz a competição por espaço e nutrientes no meio. A produtividade lipídica elevou-se devido a maior produtividade de biomassa, mas a porcentagem de lipídeos na mesma não foi afetada pelo pré-tratamento. A radiação foi estudada mediante a cobertura das LATs com telas que interceptavam diferentes quantidades da radiação incidente. Os resultados mostraram que interceptações de 9% da radiação incidente propiciaram maior crescimento de biomassa algal, e logo, maior produtividade lipídica, novamente sem alterar significativamente o percentual de lipídeos nas células das microalgas. Esses resultados auxiliaram no melhor entendimento dos fatores intervenientes na dinâmica das LATs.

A pesquisa atual teve o intuito de expandir o conhecimento acerca de outros fatores. A elevada demanda de área das LATs representa uma das principais desvantagens à sua aplicação. Essa questão está diretamente relacionada à profundidade da lagoa. Outro ponto chave é a limitação de carbono inorgânico intrínseca de efluentes domésticos, que pode prejudicar o crescimento

autotrófico de biomassa algal. Nesse caso, a adição de CO₂ é reportada como possível solução. Dessa forma, esses fatores foram avaliados em conjunto.

Além da produção de biomassa em LATs utilizando esgoto doméstico como meio de cultivo, essa pesquisa também objetivou avaliar a produção de bio-óleo a partir dessa biomassa por meio do processo de liquefação hidrotérmica (LHT). Esse processo ocorre em meio aquoso em condições subcríticas e pode converter todo o material orgânico presente na biomassa em bio-óleo, não apenas lipídeos, o que a princípio, o credencia para o aproveitamento da biomassa produzida nos sistemas estudados. Biomassa produzida em LATs utilizando esgoto como meio de cultivo possui baixo teor lipídico e elevado conteúdo de água, que exige grande consumo de energia para processo de secagem. A LHT vem sendo estudada para a utilização de macroalgas e microalgas, mas os estudos com biomassa produzida no tratamento de efluentes são poucos (Zhou et al. 2013; Chen et al. 2014). Diante disso, essa avaliação contribui de maneira importante para a relevância do trabalho.

Esse documento foi organizado em quatro capítulos principais, além de introdução geral, hipóteses, objetivos e conclusão geral. O primeiro capítulo diz respeito a uma revisão bibliográfica sobre os assuntos que permeiam os temas avaliados. O segundo trata da assimilação de CO₂ em LATs com diferentes profundidades. O terceiro avalia a produção de biomassa e o tratamento de esgoto doméstico tratado por reator UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) em LATs com diferentes profundidades, com e sem a adição de CO₂. O último capítulo aborda a avaliação de diferentes parâmetros de operação no rendimento e qualidade do bio-óleo e outros subprodutos na LHT. Essa parte do estudo foi realizada no Laboratório de Energia e Geologia de Portugal (LNEG), mediante bolsa de doutorado sanduíche pleiteada frente ao CNPq pelo autor do trabalho. Com essa organização foi possível avaliar uma rota promissora de produção de biocombustíveis a partir do tratamento de esgoto, elucidando questões importantes para a aplicação da tecnologia, desde a produção da biomassa até o produto final.

2. INTRODUÇÃO GERAL

Das várias formas de biomassa que são utilizadas para a geração de energia, as microalgas têm recebido crescente atenção de grupos de pesquisa e empresas de todo o mundo, principalmente devido à sua maior atividade fotossintética, quando comparada à plantas superiores e à possibilidade de serem cultivadas ao longo de todo ano em áreas impróprias para a agricultura (Chisti, 2013; Zhu, 2015). Além disso, a biomassa algal pode ser cultivada em diferentes tipos de efluentes, o que consiste em possibilidade real de redução dos custos de produção, com o benefício adicional de gerar efluente tratado. Visando não apenas o atendimento aos padrões de lançamento, mas também a recuperação e valorização dos nutrientes presentes nos diferentes tipos de efluentes, a utilização de microalgas na biorremediação de águas residuárias vem ganhando importância e sido amplamente avaliada (Craggs et al. 2011; Rawat et al. 2011; Arbib et al. 2013; Pires et al. 2013; Couto et al. 2015). As microalgas liberam oxigênio através do crescimento fotossintético, que pode melhorar significativamente a degradação aeróbia da matéria orgânica (Prajapati et al. 2013).

Os sistemas mais adequados para a produção de microalgas em efluentes são as lagoas de alta taxa (LATs), que consistem em lagoas abertas, com revolvimento contínuo do meio por pás giratórias, construídas em canais que lhe conferem o formato semelhante a pistas de corrida, sendo comumente chamadas de *raceways ponds*. Esses sistemas representam um avanço tecnológico em relação ao sistema de lagoas de estabilização convencional, devido ao revolvimento do efluente, que lhe confere maior eficiência de remoção de poluentes. Contudo, as LATs ainda possuem elevada demanda de área e alguma variabilidade na performance de tratamento (Mehrabadi et al. 2015).

Apesar das LATs tratarem-se de tecnologia difundida, diversos estudos são realizados com o intuito de otimizar seu funcionamento e contribuir para a maior produção de biomassa. O crescimento de biomassa nas LATs é controlado por fatores ambientais, operacionais e biológicos (Sutherland et al. 2015). O esgoto doméstico pode ser utilizado como fonte de água e nutrientes, como mencionado. No entanto, o carbono inorgânico será o nutriente limitante

para a ocorrência da fotossíntese. Com isso, a performance das LATs pode ser melhorada com a adição de CO₂. Park e Craggs (2010) obtiveram produtividade de biomassa até 30% superior em LATs mediante a adição de CO₂. Com a adição do gás, a razão C:N do meio de cultivo é elevada para valores mais próximos à composição das microalgas (Park et al. 2013). Além disso, a adição de CO₂ auxilia a regular o pH do meio de cultivo, evitando a perda de nutrientes por volatilização ou precipitação química, aumentando a disponibilidade, e, conseqüentemente, a recuperação dos mesmos.

A profundidade da LAT, junto com a concentração de biomassa, vai determinar a disponibilidade de luz no meio de cultivo. Mesmo sendo considerado um fator crucial para o desempenho das LATs, as recomendações para adoção da profundidade adequada não são tão claras (Sutherland 2015a). Na literatura, os valores de profundidade variam de 15 cm a 100 cm (Larsdotter, 2006), enquanto outras recomendações afirmam que a profundidade deve ser a menor possível para fornecer maior quantidade de luz (Kroon et al. 1989). A profundidade da LAT também vai influenciar a demanda de área, que é um dos principais pontos negativos da tecnologia. Nesse sentido, a adoção de profundidades demasiadamente reduzidas pode não ser viável do ponto de vista econômico e também social, considerando-se a não disponibilidade de área em muitos países (Sutherland et al. 2015a). Diante disso, existe a necessidade de se entender as implicações do aumento da profundidade da LAT, além de se buscar otimizar o desempenho das mesmas nessas condições.

Além da fonte de nutrientes e da otimização da produtividade de biomassa, existem outros desafios importantes no contexto do aproveitamento energético das microalgas. Soma-se a essas questões a rota de conversão da biomassa em biocombustível. Muitas pesquisas anteriores focaram na extração e transesterificação de lipídeos para a produção de biodiesel (Aravantinou et al. 2013; Assemany et al. 2014; Natarajan et al. 2014). No entanto, as características da biomassa produzida a partir de efluentes não favorecem a adoção desse processo. Biomassa cultivada em efluentes, geralmente possui reduzido conteúdo lipídico, uma vez que espécies com pouco lipídeo possuem crescimento mais acelerado e as condições do meio

não são controladas (Chen et al. 2014). Além disso, a biomassa formada nessas condições é composta por outros microrganismos, como bactérias, que geralmente possuem menos de 10% de lipídeos em sua constituição (Brown et al. 1996). Igualmente, a necessidade de secagem da biomassa para a extração do conteúdo lipídico possui elevada demanda energética. Diante desse panorama, a liquefação hidrotérmica (LHT) pode representar uma possibilidade de obtenção de energia a partir de biomassa produzida no tratamento de efluentes. Espécies de microalgas com reduzido teor lipídico podem ser eficientemente convertidas em bio-óleo por meio desse processo (Yu, 2012). Na LHT, o material volátil da biomassa, não apenas lipídeos, é despolimerizado em moléculas menores, que por sua vez são repolimerizadas formando os compostos presentes no bio-óleo (Peterson et al. 2008). Esse processo ocorre em meio aquoso, o que pode garantir balanço energético favorável quando comparado a outros processos termoquímicos, como pirólise e gaseificação, por exemplo, que necessitam da secagem completa da biomassa (Chen et al. 2014).

A integração do tratamento de efluentes com a LHT, a princípio permite suprir vários gargalos comuns a tecnologias de produção de biocombustíveis de microalgas, além de fornecer importantes benefícios ambientais, como a captura de carbono e a remoção de nutrientes das águas residuárias. Essa abordagem implica em uma importante mudança de paradigma, uma vez que une duas metas centrais da sociedade, produção de energia e proteção ambiental, em uma relação complementar, sendo que ao longo dos anos essas metas têm sido antagônicas (Zhou et al. 2013).

3. HIPÓTESES

A profundidade das lagoas de alta taxa pode influenciar na dissolução e na assimilação de CO₂ durante o cultivo de biomassa algal.

A suplementação de CO₂ pode contribuir para adoção de maiores profundidades em lagoas de alta taxa, sem prejudicar a produção de biomassa algal e o tratamento de efluentes.

A liquefação hidrotérmica representa rota viável tecnicamente de obtenção de energia a partir da biomassa produzida em lagoas de alta taxa durante o tratamento de esgoto doméstico.

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo Geral

Avaliar a produção de biomassa algal em lagoas de alta taxa com diferentes profundidades, com e sem a adição de CO₂, bem como parâmetros operacionais da liquefação hidrotérmica para o seu aproveitamento energético.

4.2. Objetivos específicos

- Avaliar a eficiência de assimilação de CO₂ em LATs com diferentes profundidades;
- Avaliar a produção de biomassa e a eficiência de tratamento de efluente doméstico em LATs com diferentes profundidades, com e sem adição de CO₂ e pré-desinfecção UV;
- Avaliar o aproveitamento de biomassa produzida em LATs a partir do tratamento de esgoto doméstico como matéria prima para a produção de bio-óleo via liquefação hidrotérmica.

5. INTEGRAÇÃO DE TRATAMENTO DE EFLUENTES, PRODUÇÃO DE BIOMASSA ALGAL E GERAÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS: CONTEXTUALIZAÇÃO E ASPECTOS RELACIONADOS AO TEMA

Resumo

Frente à crise energética em nível mundial e às mudanças climáticas, novas formas de obtenção de energia têm sido investigadas. Dentre essas possibilidades, as microalgas são consideradas como matéria prima em potencial para a produção de biocombustíveis. No entanto, ainda existem desafios importantes a serem superados. Nesse contexto, a integração do cultivo de biomassa com o tratamento de efluentes de diferentes origens pode representar uma fonte de nutrientes e água, com o benefício adicional de reduzir o lançamento de cargas poluidoras nos corpos hídricos. As lagoas de alta taxa (LATs) são os reatores que mais se adequam a esse propósito, inserindo-se no contexto de uma estação de tratamento de efluentes (ETE). Em relação ao aproveitamento energético da biomassa, a liquefação hidrotérmica pode viabilizar a produção de bio-óleo em escala comercial, uma vez que não tem sua eficiência necessariamente atrelada ao conteúdo lipídico e pode possuir balanço energético positivo. Nesse capítulo são apresentados e discutidos aspectos relacionados à produção de biomassa a partir do tratamento de efluentes e à produção de biocombustíveis via liquefação hidrotérmica.

Palavras chave: tratamento de efluentes, lagoas de alta taxa, consórcio de microrganismos, liquefação hidrotérmica.

5.1. Introdução

Durante as últimas décadas o consumo de energia aumentou consideravelmente. De 1971 a 2008, o fornecimento de energia primária em todo o mundo foi duplicado (Akpan e Akpan, 2012). Uma vez que essa energia é majoritariamente oriunda de fontes fósseis (em 2009, 81% da energia consumida no mundo foi originada de combustíveis fósseis (Aslani et al. 2013)), as emissões de gases de efeito estufa vem acompanhando essa tendência. Estima-se que entre 2000 e 2030, as emissões de CO₂ com origem

no setor energético, aumentem entre 45 e 110% (IPCC, 2007). Diante desse cenário, o desenvolvimento e disseminação de fontes alternativas e sustentáveis de energia são essenciais para o atendimento à demanda crescente imposta pela sociedade, devido não apenas ao anunciado esgotamento das fontes fósseis, mas principalmente pela necessidade de se aliar qualidade de vida das populações e proteção ambiental ao crescimento econômico.

Tecnologias para o aproveitamento de energia renovável, como energia eólica e solar, fotovoltaica e para aplicações térmicas, passaram por consideráveis avanços nos últimos anos, mas a utilização ainda é limitada frente a necessidade de expansão e ao potencial que apresentam (Kandpal e Broman, 2014).

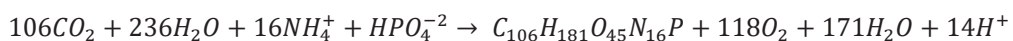
Nesse contexto, biocombustíveis produzidos a partir de biomassa são apontados como uma das alternativas mais viáveis em substituição ao petróleo, por possuírem o potencial de serem renováveis e de carbono neutro (Zhou et al. 2013). Biocombustíveis de primeira geração, que são oriundos de culturas comestíveis, como soja, milho, palma, canola, dentre outras, vem sendo bem explorados nas últimas três décadas. Contudo, possuem elevada demanda por áreas férteis e balanço de carbono negativo, estando associados ao aumento das emissões e elevação dos custos de alimentos (Andersson et al. 2014). Diante disso, a mudança gradual para segunda geração de biocombustíveis foi necessária. No entanto, as culturas não comestíveis, de biomassa lignocelulósica, ainda possuem elevada demanda de área, água e fertilizantes (Ullah et al. 2015). Recentemente, as matérias primas para biocombustíveis de terceira geração, originados de microrganismos, vem ganhando destaque. Dentre elas, as microalgas apresentam vantagens importantes a serem consideradas, como a maior taxa fotossintética e produtividade de biomassa em relação a espécies vegetais superiores, possibilidade de cultivo ao longo de todo o ano, capacidade de crescerem em áreas impróprias para a agricultura e a habilidade de se desenvolverem nos mais diferentes climas (Hu, et al. 2008; Savage e Hestekin, 2013).

Além das características já mencionadas, as microalgas são capazes de sintetizar uma ampla diversidade de substâncias durante seu metabolismo, que fazem com que esses organismos possuam potencial para atender a diversas demandas da sociedade de maneira integrada, sobretudo nos contextos energético, agrícola e ambiental.

Nesse sentido, além do potencial energético, as microalgas podem ser utilizadas como matéria prima para a produção de substâncias químicas, cosméticos, antioxidantes e alimentação humana e animal (Wijffels, 2007; Uggetti et al. 2014, Zhu, 2015). Espécies do gênero *Chlorella* começaram a ser produzidas no Japão, nos anos de 1960, e hoje são produzidas por diversas empresas em todo o mundo e vendidas como suplemento alimentar (Milledge, 2011). A *Spirulina* é utilizada na alimentação humana devido ao elevado teor de proteínas e alto valor nutricional (Spalaore, 2006). É também fonte de ácido linolênico, um ácido graxo essencial, que não é sintetizado no organismo humano (Becker, 1994). Dessa forma, muitas empresas produzem suplementos alimentares com elevado valor nutricional e benefícios medicinais utilizando *Spirulina* (Milledge, 2011). *Dunaliella* é cultivada em plantas comerciais em países como Austrália, EUA, Israel e China para a produção de β -caroteno. Enquanto a concentração desse carotenoide nas células de outras microalgas é de 0,1-2%, as células de *Dunaliella*, cultivadas em condições controladas de intensidade luminosa e elevada salinidade, podem acumular até 14% (Spalaore, 2006; Wijffels, 2007). Recentemente, nos EUA, Índia e Malásia, plantas comerciais foram construídas para o cultivo de *Haematococcus pluvialis*, como fonte de astaxantina, utilizada como corante alimentar e antioxidante (Milledge, 2011).

Em relação à geração de energia, apesar dos recentes esforços, ainda existem obstáculos a serem suplantados para tornar a produção de biocombustíveis de microalgas em grande escala viável do ponto de vista econômico (Clarens et al. 2010; Savage e Hestekin, 2013). Os insumos para produção possuem custos elevados e os processos de separação e secagem demandam muita energia (Mehrabadi et al. 2015). Além disso, o processo de conversão ao qual a biomassa será conduzida deve ser adequado a sua composição, de forma a otimizar o rendimento do mesmo.

Microalgas necessitam de água e nutrientes, como nitrogênio e fósforo, para se desenvolverem. Todavia, para a produção em escala comercial são necessárias grandes quantidades desses insumos. Considerando a reação de produção de biomassa apresentada por Oswald (1988), o requerimento de N e P é de, pelo menos, 9,2% e 1,3% em massa, respectivamente.



Em um cenário de atendimento a 5% da demanda mundial de óleo em 2016, que é de 95,8 milhões de barris (IEA, 2015), com uma cultura de microalgas com 40% de óleo, com 95% de recuperação do óleo após o processamento e assumindo a densidade igual ao óleo de palma, de 0,887 kg L⁻¹ (Chisti, 2013), seriam necessárias 59,5 milhões de toneladas de N para atender a essa produção. Esse valor é equivalente a 57% do que foi consumido na agricultura em todo mundo, no ano de 2010 (Heffer, 2013). Além disso, seriam necessários 8,4 milhões de toneladas de fósforo. O consumo de água seria de 2,5 bilhões de m³, considerando a pegada hídrica de 3700 kg kg⁻¹ de biodiesel produzido (Chisti, 2013).

Esses valores mostram que o cultivo de microalgas para biocombustíveis a partir da utilização de água potável e fertilizantes comerciais é inviável, uma vez que estabeleceria uma competição com culturas alimentícias, com consequências ruins para ambas as partes. Mais do que isso, o atendimento a ambos setores não seria possível. A produção de fertilizantes consome muita energia, aproximadamente 1,2% do consumo mundial (Chisti, 2013) e também utiliza combustíveis fósseis. Portanto, elevar a produção seria um contrassenso dentro do contexto em que as microalgas estão inseridas, que é de geração de energia renovável e sustentável. Tudo isso deixa evidente a necessidade de se utilizar fontes alternativas de água e nutrientes para o cultivo de microalgas, com implantação de ciclos de reaproveitamento.

Efluentes domésticos, agrícolas e industriais podem representar fontes de água e nutrientes para o cultivo de microalgas, constituindo importante alternativa para o suprimento de insumos para a produção. Enquanto crescem, as microalgas removem os nutrientes e depuram o efluente, que pode ser utilizado em diferentes atividades que não necessitam de água potável. Dessa forma, a exploração do potencial das microalgas para

biorremediação de efluentes e a utilização da biomassa como um subproduto do tratamento representa oportunidade para superar as dificuldades mencionadas (Mehrabadi et al. 2015).

Em todo o mundo, cerca de 450 bilhões de m³ de água por ano são utilizados nas atividades domésticas e industriais (Florke et al. 2013). Considerando o coeficiente de retorno de 0,8, isso representa a geração de 360 bilhões de m³ de efluentes, que necessitam de tratamento por questões ambientais e de saúde pública. Diante do avanço da conscientização em relação aos aspectos ambientais, e, portanto, da sustentabilidade de novos processos de produção, ressalta-se não apenas a importância da busca por tecnologias eficientes na remoção de poluentes, mas que também permitam o aproveitamento e a valorização dos nutrientes presentes em excretas humanas e outros tipos de efluentes.

O potencial das microalgas para a geração de biocombustíveis é imenso e vem sendo discutido em inúmeros estudos (Wijffels e Barbosa, 2010; Chisti, 2013; Chen et al. 2015; Gonzalez-Fernandes et al. 2015; Trivedi et al. 2015). Contudo, a produção em grande escala ainda não é viável. Considerando a utilização de fontes alternativas de água e nutrientes como uma das principais formas de superar as barreiras existentes, essa revisão pretende abordar os fatores relacionados a produção de biocombustíveis a partir de microalgas obtidas como subproduto do tratamento de efluentes. Aspectos relacionados ao cultivo, os reatores utilizados, os dispositivos e parâmetros para otimização da produção e as rotas de obtenção de energia mais indicadas frente as características da biomassa são discutidas. Além disso, processos adjacentes que podem compor uma rede de aproveitamento de energia e subprodutos, dentro do conceito de biorrefinaria são propostos.

5.2. Cultivo de microalgas em efluentes

Efluentes domésticos, agrícolas e industriais podem conter elevadas concentrações de nutrientes, que se lançadas em corpos hídricos sem o devido tratamento conduzem à eutrofização. A eutrofização é um sério problema ambiental que pode provocar impactos negativos como: redução da

biodiversidade, substituição de espécies dominantes, aumento da toxicidade da água e aumento da turbidez (Cai et al. 2013).

No entanto, esses efluentes podem ser utilizados como fonte de nutrientes de baixo custo para o cultivo de microalgas. Durante seu crescimento, as microalgas incorporam os nutrientes inorgânicos na biomassa, que são removidos do efluente mediante a separação da mesma. A integração do tratamento de efluentes com a produção de biomassa algal possibilita o aproveitamento dos nutrientes e não apenas a redução de seu lançamento nos corpos receptores. Essa prática contribui para a implantação do conceito de resíduo zero no processo de obtenção de biocombustíveis de microalgas, uma vez que reduz, ou mesmo elimina, a utilização de fertilizantes químicos (Chen et al. 2015). Além disso, a pegada hídrica do processo também pode ser reduzida em até 90% (Yang et al. 2011a), uma vez que na fase de cultivo, o consumo de água seria devido apenas às perdas por evaporação.

As atividades humanas geram efluentes com as mais variadas características. Efluentes industriais, de forma geral, apresentam maiores concentrações de metais pesados e menos nitrogênio e fósforo, que efluentes domésticos e agrícolas. Nesse caso, a seleção de espécies de microalgas com alta capacidade de sorção de metais é fundamental para atingir eficiência na produtividade de biomassa e no tratamento (Cai et al. 2013). Por outro lado, efluentes domésticos e agrícolas possuem maiores concentrações de nutrientes, mas, entretanto, podem apresentar distintas composições, a depender de fatores como localidade, existência de pré-tratamento, tipo de criação no caso de efluentes agrícolas, dentre outros. Contudo, diversos estudos mostraram que as microalgas podem se desenvolver em efluentes das mais diferentes características. Na Tabela 5.1 são apresentados algumas dessas pesquisas.

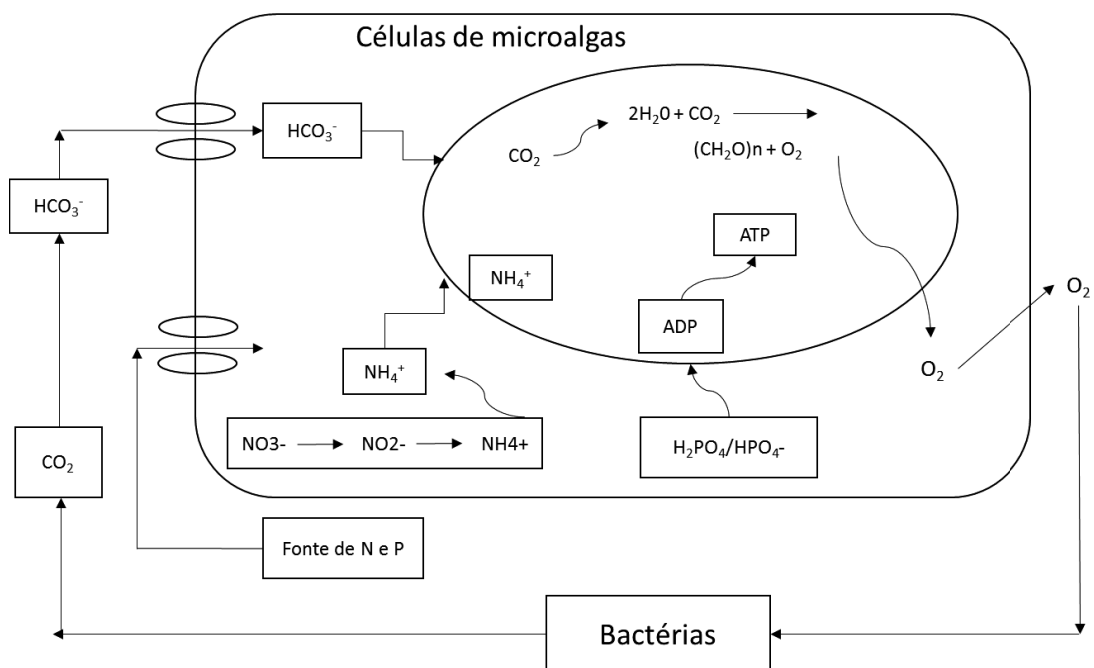
Tabela 5.1 - Concentração de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo (média e desvio padrão) em diferentes efluentes utilizados no cultivo de microalgas

Categoria do efluente		Matéria orgânica (mg L ⁻¹)	Nitrogênio total (mg L ⁻¹)	Fósforo total (mg L ⁻¹)	Razão C:N:P	Referências
Efluente doméstico	Bruto	108,6 (6,3) ^d	42,3 (0,4) ^a	35,4 (1) ^c	3:1,2:1	Komolafe et al. (2014)
	Efluente de decantador primário	260 ^e	51,2	8,5	30,6:6:1	Garcia et al. (2006)
	Efluente de decantador primário	400 (12) ^e	45 (12)	6,5 (1,6)	61:7:1	Valigore et al. (2012)
	Tratamento secundário aeróbio	24 (1) ^e	7,7 (1,1)	0,46 (0,001)	52:17:1	Yang et al. (2011b)
	Tratamento secundário anaeróbio	-	11,10 (3,4)	3,81 (0,9)	2,9:1	Shi et al. (2012)
Efluente de animais	Urina de suinocultura	153,5 (9) ^f	662,4 (39)	120 (12)	1,3:5,5:1	Kim et al. (2007)
	Suinocultura	3700 (51) ^e	162 (8)	209 (5,5)	18:0,8:1	Zhu et al. (2013)
	Carcça de animais	70 ^e	9	0,4	175:22:1	Li et al. (2013)
Efluentes industriais	Carpete	1412 ^e	32,6-45,9 ^a	5,5-13,8	148:4:1	Chinnasamy et al. (2010)
	Processamento de batata	1536 ^e	33,7	4,2	36:8:1	Hernández et al. (2013)
	Têxtil	231,7-990 ^e	0,5-50,8 ^b	0,07-4,01 ^c	325:12,5:1	Lim et al. (2010)
	Lixiviado de aterro Sanitário	293,7 ^f	1786	4,0	73:446:1	Zhao et al. (2014)

(a) Nitrogênio Kjeldahl; (b) Nitrogênio amoniacal; (c) Fosfato; (d) Demanda bioquímica de oxigênio (DBO); (e) Demanda química de oxigênio (DQO); (f) Carbono orgânico dissolvido.

Woertz et al. (2009), utilizando uma cultura mista de microalgas, realizaram estudo com efluentes de diferentes razões N/P e obtiveram elevadas eficiências de remoção em todos os casos. A justificativa dos autores foi a flexibilidade estequiométrica das células algais, que faz com que a concentração de nitrogênio e fósforo nas células seja proporcional à razão N/P do meio de cultivo. Os autores afirmaram que frente a essa habilidade e a adição de CO₂, uma ampla variedade de efluentes pode ser utilizada como meio de cultivo para produção de biomassa algal.

Um problema potencial associado a utilização de efluentes no cultivo de microalgas é a contaminação por vírus e bactérias, que pode prejudicar a produtividade de biomassa (Rawat et al. 2013). Contudo, o desenvolvimento de consórcio de microrganismos pode ser benéfico mediante o estabelecimento de relação simbiótica entre eles (Santos e Reis, 2014). O consórcio entre microalgas e bactérias tem sido amplamente estudado devido aos benefícios potenciais para ambos. Quando cultivados em efluentes, as microalgas fornecem oxigênio que é utilizado pelas bactérias para degradação da matéria orgânica. A oxidação de matéria orgânica pelas bactérias produz CO₂, essencial para o crescimento fotoautotrófico das microalgas. A relação entre microalgas e bactérias é ilustrada na Figura 5.1.



Fonte: Adaptado de Abinandan e Shanthakumar (2015).

Figura 5.1 - Esquema da relação entre microalgas e bactérias.

Embora algumas espécies, para propósitos específicos, necessitem de cultivo isolado, a produção em consórcio de microrganismos apresenta vantagens como a maior resistência a flutuações ambientais e a espécies invasoras, além de serem capazes de compartilhar metabólitos em período de limitação de nutrientes (Pires et al. 2013). Essas vantagens são traduzidas em termos de sobrevivência, produtividade de biomassa e remoção de nutrientes dos efluentes (Renuka et al. 2013). Somado a isso, o cultivo em consórcio pode elevar a eficiência de separação da biomassa por sedimentação, pela biofloculação (Park et al. 2011; Pires et al. 2013). Substâncias poliméricas extracelulares e outros fatores, como o conteúdo de cálcio, influenciam na formação e na estabilidade de flocos de microalgas e bactérias. Esse exopolímero pode resultar no aumento da possibilidade de agregação, bem como estabilizar agregados já existentes, elevando a eficiência da sedimentação (Subashchandrabose et al. 2011).

Diversos estudos foram realizados com o intuito de avaliar o cultivo de microalgas e bactérias, ou mesmo aferir sua eficiência no tratamento de efluentes. Perez-Garcia et al. (2010) estudaram consórcio formado por *Chlorella vulgaris* e *Azospirillum brasilense*, cultivado em efluente sintético e obtiveram eficiências de remoção de N-NH_4^+ e fósforo total, 22% e 31,5%, respectivamente. de-Bashan et al. (2002) avaliando o mesmo consórcio, também em efluente sintético, obtiveram melhores resultados, 100 e 83% de remoção de N-NH_4^+ e fósforo total. Os trabalhos diferiram entre si em relação aos reatores e a intensidade luminosa fornecida às culturas, o que pode ter influenciado o resultado. Já de Godos et al. (2010) avaliaram dois consórcios distintos, *Chlorella sorokiniana* e *Euglena viridis*, ambas com bactérias de lodos ativados, no tratamento de efluente de suinocultura. No primeiro consórcio, as eficiências de remoção de N-NH_4^+ e fósforo total foram de 21% e 54%, enquanto no segundo foram de 34 e 53%. Roudsari et al. (2014) estudaram a mistura de microalgas da espécie *Chlorella vulgaris* com lodo biológico do sistema de lodos ativados. Em uma mistura com 20% de lodo e 80% de microalgas, a remoção de DQO solúvel foi de 71%, aproximadamente, enquanto que a biomassa apenas de microalgas obteve remoção de 27%.

Subashchandrabose et al. (2011) afirmaram que certas bactérias acompanham microalgas mesmo em condições de laboratório em culturas unialgais. Os autores mencionam a relação estreita entre *Pseudomonas diminuta* e *P. vesicularis* e as microalgas *Scenedesmus bicellularis* e *Chlorella* sp., onde a presença das bactérias estimula o crescimento das microalgas. Relatam também que a liberação de compostos por *Chlorella* sp. após a exposição ao tratamento químico de água favorece o crescimento de *Escherichia coli*. Em contraste, Ansa et al. (2012) avaliando o efeito da biomassa algal na remoção de bactérias do grupo coliforme, observaram que o decaimento durante o período noturno se eleva com o aumento da concentração de clorofila *a*. Considerando que as condições de pH e oxigênio dissolvido foram estáveis, os autores sugeriram que substâncias excretadas na lise das células de algas podem explicar esse comportamento. Ansa et al. (2012) ainda ponderaram que o papel de toxinas e outras substâncias secretadas por microalgas na inativação de bactérias do grupo coliforme ainda é assunto de debates e precisa ser melhor elucidado.

Além do consórcio entre microalgas e bactérias, consórcio entre diferentes espécies de microalgas também apresenta vantagens para a produção de biomassa. Chinnasamy et al. (2010) afirmam que esse tipo de consórcio pode melhor se estabelecer em efluentes, uma vez que a perda de uma espécie de microalgas pode ser compensada pela dominância de outra. Renuka et al. (2013), avaliando consórcio de microalgas (*Limnothrix* sp., *Phormidium* sp., *Anabaena* sp., *Spirogyra* sp., *Fischerella* sp., *Westiellopsis* sp.) no tratamento de efluente doméstico primário, obtiveram eficiências de 90% e 97% para remoção de N-NO₃⁻ e fósforo total, respectivamente.

O consórcio de microrganismos pode ser relevante para a eficiência de tecnologias de tratamento de efluentes baseadas em microalgas. Olguín (2012) afirma que a seleção das espécies depende de vários fatores, como as características do efluente e as condições climáticas, sendo que em alguns casos, a seleção natural do consórcio de espécies de microalgas poderá ocorrer espontaneamente. Assemany et al. (2015) avaliaram a influência da radiação solar na composição da comunidade fitoplanctônica em lagoas de alta taxa tratando efluente anaeróbio. O estudo foi conduzido mediante o

estabelecimento de espécies autóctones. Durante um ano de monitoramento foram identificados 32 gêneros das classes *Chlorophyceae*, *Cyanophyceae* e *Bacillariophyceae*. A radiação solar não influenciou significativamente a dominância, que foi dos gêneros *Chlorella* sp e *Desmodesmus* sp, no inverno e no verão, respectivamente. Os autores relacionaram a mudança na dominância com a estação do ano à predação de *Chlorella* sp. por rotíferos, muito comuns no verão. No entanto, a lagoa com redução de 30% na radiação incidente, proporcionada por telas de sombreamento, apresentou maior homogeneidade na composição ao longo do monitoramento. Sutherland et al. (2014a) avaliaram LATs no tratamento de esgoto doméstico primário, com dominância de *Mucidosphaerium pulchillum*. No entanto, durante o experimento foram identificadas as espécies *Ankistrodesmus falcatus*, *Chlamydomonas reinhardtii*, *Desmodesmus abundans* e *Desmosdesmus communis*. O estudo obteve até 79% de remoção de N-NH_4^+ em lagoas com 20 cm de profundidade.

O cultivo de microalgas em efluentes, portanto, vai depender do sucesso das relações estabelecidas entre os microrganismos existentes no meio de cultivo. O aprimoramento de reatores é parte importante desse sucesso, desde os critérios de projeto até os parâmetros de operação.

5.3. Reatores para a produção de biomassa algal

Diversos reatores podem ser utilizados para o cultivo de microalgas. Os mais destacados na literatura são fotobiorreatores fechados como os reatores tubulares, de placa plana e coluna de bolhas e reatores abertos, como as lagoas de alta taxa. Recentemente, muitos estudos vêm avaliando sistemas de crescimento aderido para a produção de microalgas, tendo como argumento principal a redução nos custos de separação da biomassa, uma vez que essa se desenvolve de forma concentrada em um meio suporte, ao contrário de outros reatores que promovem o crescimento em suspensão no meio de cultivo (Ozkan et al. 2012; Zamalloa et al., 2013).

Os fotobiorreatores, de forma geral, possuem baixo risco de contaminação e permitem o controle mais rigoroso das condições de operação, o que possibilita elevada produtividade de biomassa. No entanto, como são

fechados, demandam sistemas de arrefecimento e troca gasosa, para evitar problemas de superaquecimento e concentrações demasiadamente elevadas de oxigênio dissolvido. Essas características, refletem em custos elevados de construção, operação e manutenção, fazendo com que sua utilização seja prioritariamente exercida no cultivo visando a produção de produtos de alto valor agregado, o que não é o caso dos biocombustíveis (Zhu, 2015).

Arbib et al. (2013) utilizaram fotobiorreatores tubulares de fluxo horizontal e compararam os resultados com os obtidos em LATs, para o cultivo de *Scenedesmus obliquus* tendo efluente de lodo ativado não esterilizado como meio de cultivo. Os autores observaram que a atividade fotossintética nos fotobiorreatores foi até 2,5 vezes maior que a das LATs. O principal problema enfrentado foi a fixação de lodo na parede interna do fotobiorreator, o que prejudicou a geração de biomassa. Ruiz Martinez et al. (2012) estudaram fotobiorreatores tubulares tendo esgoto doméstico após o tratamento preliminar como meio de cultivo de um consórcio, com dominância de cianobactérias e clorofíceas. A concentração de biomassa obtida, medida em sólidos suspensos totais teve média de 467 mg L⁻¹ e o conteúdo de clorofila *a* variou de 20 a 48 mg g⁻¹ de biomassa. Os autores observaram efeito de alto sombreamento no reator, à medida que a concentração e sólidos se elevou. Li et al. (2011), utilizando fotobiorreator para o cultivo de *Chlorella* sp. em esgoto doméstico, obtiveram remoção de N-NH₄⁺ e fósforo total de 94% e 81%, respectivamente.

Grobbelaar (2009) após uma análise dos fatores que governam o crescimento de microalgas em reatores fechados e abertos, concluiu que esses sistemas são utilizados para propósitos específicos, que vão determinar qual tipo de reator é mais indicado. Nesse sentido, as LATs inserem-se melhor no contexto de estação de tratamento de efluentes, uma vez que possuem resultados mais consistentes em estudos de grande escala (Craggs et al. 2012). No entanto, fotobiorreatores se adequam tranquilamente ao conceito de saneamento descentralizado, também muito estudado por sanitaristas de todo o mundo (Hernandez-Leal et al. 2010; Grant et al. 2012). Lim et al. (2013) avaliaram a produção de *Chlorella sorokiniana* em fotobiorreatores possuindo efluente sintético com características de efluente anaeróbio como meio de cultivo. Os

autores afirmaram que fotobiorreatores podem ser utilizados em sistemas descentralizados, como tratamento terciário. O estudo ainda concluiu que, com vistas à minimização de custos, a biomassa recolhida em unidades descentralizadas poderia ser enviada para a biorrefinaria centralizada, para processamento e aproveitamento da biomassa. Zamalloa et al. (2013) avaliaram um sistema para tratamento de efluente descentralizado em dois estágios, combinando tratamento químico-biológico com produção de microalgas em reator de membrana instalado no telhado de uma residência. O sistema combinado removeu 74% de DQO, 67% de nitrogênio total e 96% de fósforo do efluente doméstico. No começo da operação foi inoculada a espécie *Scenedesmus obliquus*. No entanto, ao final do experimento, observou-se a dominância dos gêneros *Phormidium* sp. e *Oscillatoria* sp. na superfície do biofilme. A produtividade média de biomassa foi de $2,5 \text{ g m}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, medida em termos de sólidos suspensos totais. Os custos estimados de operação ficaram em torno de $0,5\text{€/m}^3$ de efluente tratado.

5.4. Lagoas de Alta Taxa

Tratando-se da utilização de efluentes como meio de cultivo, as lagoas de alta taxa (LATs) são consideradas por muitos pesquisadores como a forma mais economicamente viável para se produzir biomassa algal com o mínimo impacto ambiental negativo (Park et al. 2011). As LATs foram desenvolvidas por Willian J. Oswald, no final da década de 50 (Picot et al. 1991). São lagoas com mistura contínua do meio de cultivo por pás giratórias. Esse revolvimento do meio líquido submete as células a diferentes intensidades de radiação, minimizando o efeito da fotoinibição. Assim, além de evitar a estratificação térmica, a mistura do efluente objetiva fornecer radiação de forma homogeneizada e intermitente, o que otimiza o crescimento da biomassa algal (Sutherland et al. 2014b). Sua performance é baseada na interação simbiótica entre algas e bactérias, propiciando o tratamento do efluente e a recuperação de nutrientes dissolvidos por meio da biomassa coletada ao final do processo.

Do ponto de vista de tratamento de efluentes, as LATs possuem as vantagens dos sistemas de lagoas convencionais, nomeadamente simplicidade e baixo custo operacional, além de propiciar melhor remoção de patógenos e a

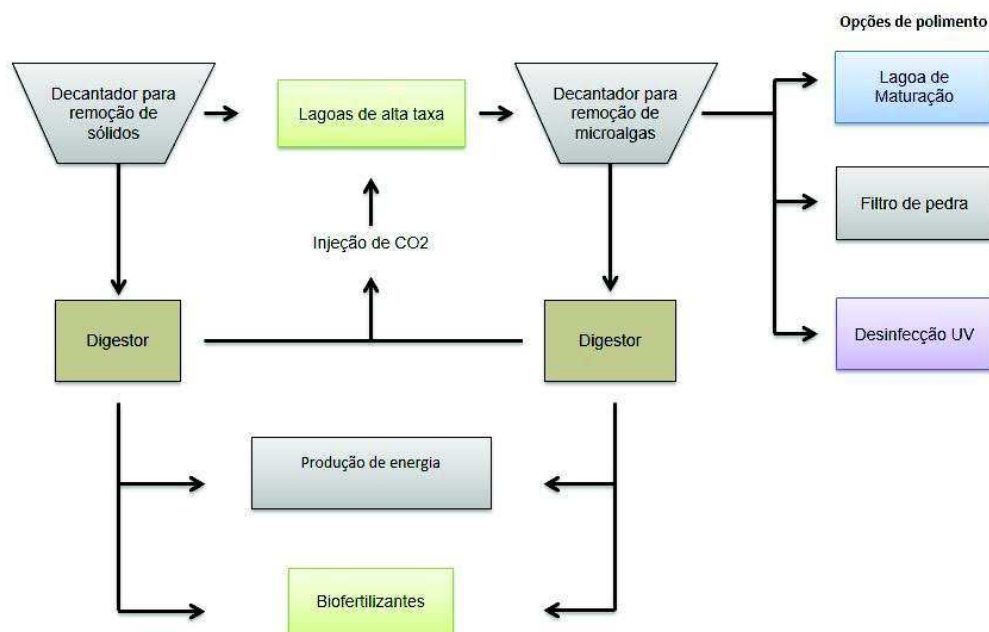
recuperação de nutrientes em forma de biomassa para posterior aproveitamento (Craggs et al. 2012). As adaptações, tais como o formato oval e sistema de pás giratórias, objetivam reduzir a demanda de área (Fallowfield et al. 1996), o que é alcançado em relação ao sistema de lagoas convencional. Contudo, a demanda de área ainda é considerável. Além disso, as LATs também tendem a apresentar variabilidade nos resultados, o que de certa forma, é intrínseco a sistemas abertos sujeitos às variações do clima local. Em comparação com o sistema de lodos ativados, as LATs possuem requerimento de área aproximadamente 50 vezes maior. No entanto, os custos de construção não passam da metade, e os gastos de operação são apenas um quinto do que é necessário para o sistema biológico de lodos ativados (Craggs et al. 2011).

As LATs vem sendo estudadas para o tratamento de diferentes tipos de efluentes, como efluente anaeróbio, efluente doméstico primário, efluente doméstico secundário, efluentes agroindustriais, dentre outros (Fallowfield et al. 1999; de Godos et al. 2009; Park e Craggs, 2011; Arbib et al. 2013). Park e Craggs (2010) obtiveram eficiência de remoção de matéria orgânica (DBO_5) variando entre 84,9% e 94,5%, avaliando LATs a jusante de digestor anaeróbio. Já Arbib et al. (2013) estudando o crescimento de microalgas em LATs com efluente de lodos ativados, obtiveram remoção de DQO máxima de 2%. Os autores relacionaram a baixa eficiência de remoção com a reduzida biodegradabilidade do efluente secundário. A degradação de matéria orgânica nas LATs, assim como em outras lagoas convencionais, é realizada pela atividade de microrganismos heterotróficos, e, de fato, a recalcitrância do efluente pode interferir na eficiência. Efeito semelhante foi observado por Craggs et al. (2003), avaliando LATs que receberam efluente de lagoa facultativa.

A remoção de nutrientes é influenciada pelos valores de pH, uma vez que processos como a volatilização do nitrogênio amoniacal e a precipitação química de fósforo são favorecidos em valores elevados. Garcia et al. (2006) avaliando LATs tratando efluente doméstico tiveram a volatilização como principal mecanismo de remoção de nitrogênio amoniacal. A não adição de CO_2 na LAT nesse experimento ajuda a explicar o resultado encontrado.

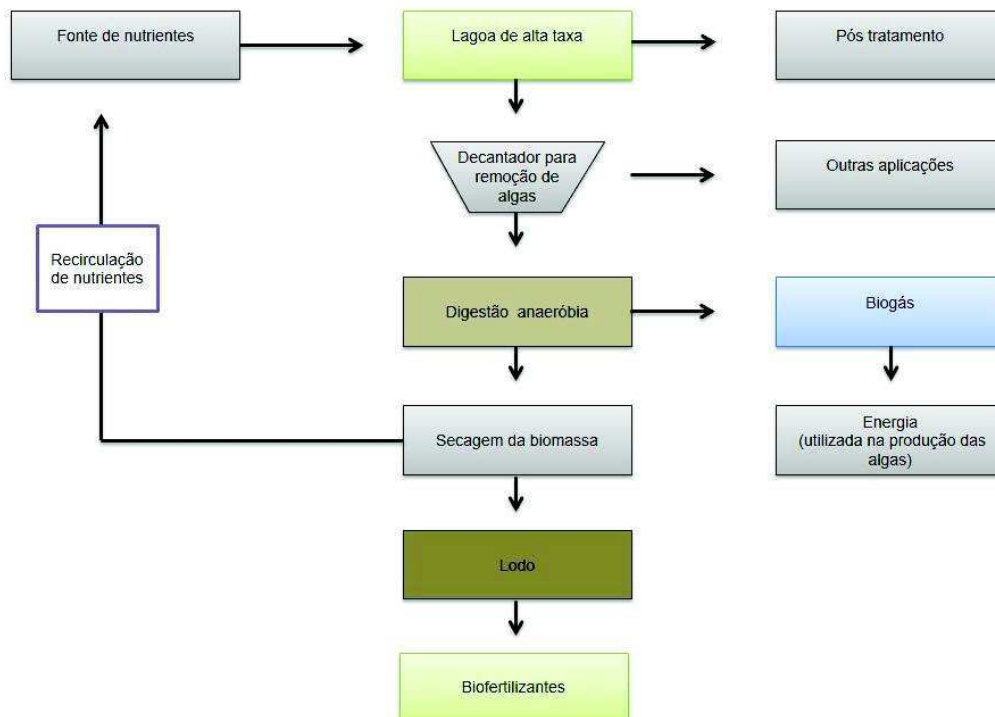
Sutherland et al. (2014b) avaliaram LATs que receberam efluentes primários e obtiveram remoções de N-NH_4^+ variáveis ao longo do ano, sendo de 47% para o outono, 53% para o inverno, 79% para a primavera e 77% para o verão. Park e Craggs (2011) avaliaram o efeito da adição de CO_2 na remoção de nutrientes em LATs que receberam efluente anaeróbio e observaram menor perda de nitrogênio com adição de CO_2 . O resultado foi atribuído à não elevação do pH e a consequente menor volatilização do nitrogênio amoniacal.

As LATs não devem ser vistas como um sistema completo de tratamento de efluentes, e sim, serem inseridas em uma combinação de processos unitários para tratamento de efluentes e aproveitamento de biomassa (Garcia et al. 2006). Nesse sentido, as Figuras 5.2 e 5.3 apresentam exemplos expostos na literatura de configurações de estações de tratamento de efluentes e aproveitamento de biomassa em que as LATs se adequam.



Adaptado de Craggs et al. (2012).

Figura 5.2 - Estação de tratamento de efluentes com unidade de produção de biomassa (a).



Adaptado de Sahu et al. (2013).

Figura 5.3 - Estação de tratamento de efluentes com unidade de produção de biomassa (b).

A Figura 5.2 apresenta um exemplo de sistema avançado de lagoas que busca reduzir a demanda de área e os custos envolvidos no processo de tratamento de efluentes e produção de biomassa algal. Os sólidos removidos no decantador primário podem ser direcionados para a digestão anaeróbia para a produção de biogás, juntamente com a biomassa coletada após a lagoa de alta taxa. Esta última, porém, pode ser utilizada como matéria prima para a produção de outro tipo de biocombustível. Em diferentes ocasiões, processos distintos de aproveitamento serão mais adequados (Craggs et al., 2012). O efluente do decantador secundário seguirá para pós-tratamento mais indicado ou para utilização. O CO₂ gerado na digestão anaeróbia pode ser utilizado na LAT, e a biomassa residual destinada a fins como a aplicação como biofertilizantes.

Na Figura 5.3 é descrito processo no qual as microalgas são produzidas a partir de nutrientes existentes em efluentes, e em seguida são separadas. O efluente segue para pós-tratamento ou aproveitamento, e a biomassa sedimentada é utilizada como substrato para a digestão anaeróbia. O biogás produzido pode ser utilizado na própria estação de tratamento, reduzindo os

custos do processo e a biomassa residual é destinada a secagem, gerando lodo que pode ser aproveitado como biofertilizante, e o efluente pode ser recirculado na produção de microalgas. Sahu et al. (2013) afirmam que este esquema é ideal para estações de tratamento de efluentes com elevadas concentrações de nutrientes e que possuam digestor anaeróbio. Os autores afirmam que unidades de crescimento de algas podem ser introduzidas em novas estações de tratamento, no entanto, a utilização da infraestrutura já existente deve ser incentivada.

Pensando na produção de biomassa, comparativamente aos fotobiorreatores fechados, as LATs possuem menores custos de implantação e manutenção. Por outro lado, possuem desvantagens como o maior risco de contaminação, maiores perdas por evaporação, maior possibilidade de perda de CO₂ e estão sujeitas a interferência de condições ambientais como chuvas e ventos fortes (Grobbelaar, 2009). Grobbelaar (2012) ainda ressalta como possíveis problemas a possibilidade do surgimento de zonas mortas e regime de fluxo laminar, o que pode prejudicar a troca de nutrientes e metabólitos e limitar a flutuação de luz. O mesmo autor aponta a inclusão de chicanas nas pontas das lagoas como ferramenta para mitigar tais empecilhos.

Apesar das LATs representarem tecnologia até certo ponto consolidada, existem formas de otimizar seu funcionamento, aumentando a produção de biomassa e a remoção de nutrientes. As limitações das LATs podem ser mitigadas por meio de modificações estruturais e operacionais, que podem se adequar de forma distinta a diferentes situações.

5.4.1. Adição de CO₂

Embora o esgoto doméstico possa suprir a exigência das microalgas em termos de água, nitrogênio e fósforo, ainda haverá a limitação de carbono inorgânico no meio. O dióxido de carbono liberado pela respiração de bactérias heterotróficas ou microalgas mixotróficas não supre a demanda de carbono para a realização da fotossíntese por parte das microalgas, principalmente devido a reduzida relação C/N do efluente comparada à das microalgas (Benemann, 2003). Dessa forma, a produtividade de biomassa

algal, assim como a eficiência de remoção de nutrientes, pode ser otimizada pela adição de CO₂ externo (Park e Craggs, 2010; Santiago et al. 2013).

A dissolução de CO₂ no meio de cultivo e a posterior assimilação pelas microalgas tem efeito direto na mudança do pH do meio, o que pode ter influência em mecanismos de remoção de nutrientes. Heubeck et al. (2007) avaliaram o efeito da adição de CO₂ no tratamento de efluentes anaeróbios em LATs. Em relação à remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo, os autores observaram que quando o meio de cultivo foi levemente limitado em carbono, o pH também se elevou pouco, não sendo suficiente para promover os processos de remoção de nutrientes (volatilização do nitrogênio amoniacal e precipitação química do fósforo). Nesse cenário, a adição de CO₂ acarretou em aumento na eficiência de remoção de nutrientes. No entanto, quando o meio de cultivo foi fortemente limitado em carbono, a remoção de nutrientes relativa a assimilação pela biomassa, após a adição de CO₂, foi menor àquela obtida por processos dependentes de elevados valores de pH antes da adição do gás.

A adição de CO₂ pode conduzir a mudanças fisiológicas nas células das microalgas, que promovem a melhora na absorção e utilização da luz. Sutherland et al. (2015b) observaram que esse efeito teve como consequência a redução da quantidade de clorofila *a* por célula de microalga, reduzindo o auto sombreamento no meio de cultivo. Efeito semelhante foi reportado por Sobrino et al. (2008) em diatomáceas marinhas.

Os principais parâmetros que interferem na transferência de massa do gás para o líquido são a área de interface entre gás e líquido e o tempo de contato entre as bolhas e o líquido (Carvalho et al. 2006). Nas LATs, mesmo com a utilização de difusores no fundo da lagoa, a relativa reduzida profundidade não propicia tempo de contato suficiente para a dissolução, gerando perdas consideráveis de CO₂ (Becker 1994; Putt et al. 2011). Com isso, a adição de CO₂ em LATs geralmente conta com o auxílio de dispositivos que melhoram a eficiência de dissolução do gás no meio líquido. Valas inseridas no canal das LATs são apontados por de Godos et al. (2014) como os sistemas mais vantajosos para a adição de CO₂. Esses sistemas podem contar com uma divisória que direciona o fluxo do efluente, enquanto o gás é adicionado no

sentido contrário, para favorecer a dissolução. A inclusão das valas pode alterar a hidrodinâmica do reator, exigindo maior consumo de energia pelas pás (Mendonza et al. 2013). A coluna de carbonatação é um sistema que também é utilizado para elevar o tempo de contato entre gás e líquido. É simples de ser construído e operado, e, portanto, pode ser empregado em diversas condições distintas (Becker, 1994), inclusive em LATs já construídas. Todavia, também eleva o consumo de energia, devido a necessidade de recirculação do meio de cultivo (de Godos et al. 2014).

Uma vez que o CO₂ puro possui custos elevados, o aproveitamento de emissões atmosféricas oriundas de processos de combustão de indústrias pode representar possibilidade de suprimento de CO₂, o que está em consonância com o conceito de biorrefinaria e também com a sustentabilidade do processo (Pires et al., 2013). Talec et al. (2013) avaliaram em laboratório o desenvolvimento de quatro espécies de microalgas (*Dunaliella tertiolecta*, *Chlorella vulgaris*, *Thalassiosira Weissflogii*, and *Isochrysis galbana*) com a adição de gás com composição igual à da emissão de uma indústria de produção de cimento, e observaram que nenhuma das espécies teve seu crescimento inibido pelos compostos presentes. Becker (1994) pondera que, nesse caso, a localização da planta de tratamento de efluentes e produção de biomassa é importante para a redução dos custos relacionados a adição de CO₂, uma vez que a proximidade de plantas industriais geradoras de emissões facilitaria o aproveitamento. Uma alternativa apontada por Sahu et al. (2013) para plantas de tratamento que possuem reatores anaeróbios é a utilização do biogás resultante do processo de degradação anaeróbia, o que além de aumentar a produtividade reduziria as emissões ocasionadas pela estação.

5.4.2. Profundidade da LAT

A profundidade, juntamente com a concentração de biomassa, irá determinar o grau de atenuação da radiação no interior da LAT, e, conseqüentemente, a porção da coluna d'água que receberá luz suficiente para suportar a fotossíntese. Diante disso, a profundidade é um parâmetro reconhecidamente crucial na operação de LATs (Grobbellar, 2009). Todavia, são raros os

estudos que abordam os aspectos relacionados a esse parâmetro, ou mesmo a adoção de uma profundidade adequada. Alguns trabalhos na literatura mencionam valores que variam de 15 cm a 100 cm (Larsdotter, 2006; Park et al. 2011), enquanto outros recomendam a manutenção da menor profundidade possível, para fornecer quantidade de luz ótima no fundo do reator (Kroon et al. 1989). No entanto, isso pode acarretar danos para as microalgas e reduzir a capacidade fotossintética, devido ao fluxo excessivo de luz (Vasumathi et al. 2012) ou mesmo pela atenuação provocada pelo crescimento de biomassa.

LATs com menores profundidades, a princípio, podem ter maior disponibilidade de radiação no interior do meio de cultivo. Por outro lado, também podem sofrer instabilidade térmica devido a maior variação de temperatura (Sutherland et al. 2015a). A temperatura da água, tanto quanto a radiação disponível no interior da LAT, pode afetar a produtividade de biomassa. Dessa forma, o balanço entre temperatura estável e adequada e disponibilidade de radiação é uma das principais direções para otimizar o crescimento da biomassa (Sutherland et al. 2015a).

Craggs et al. (2003) avaliaram LATs com diferentes profundidades inseridas em um sistema avançado de lagoas, composto por um decantador primário, lagoas de alta taxa, decantador secundário e lagoas de maturação. As LATs possuíam 30 e 45 cm de profundidade. Os resultados mostraram que a lagoa com menor profundidade produziu maior e mais variável conteúdo de sólidos suspensos totais. No entanto, o conteúdo de clorofila *a* foi similar, indicando que, provavelmente, o maior conteúdo de sólidos não foi devido a uma maior concentração de microalgas. A LAT de 30 cm obteve melhor desempenho na desinfecção. Os autores atribuíram esse fato à maior razão área superficial/volume, que aumenta a exposição do volume de efluente à radiação solar.

Sutherland et al. (2014a) avaliaram LATs em escala piloto com diferentes profundidades e observaram maior concentração de clorofila *a* na lagoa de 20 cm do que em lagoas com 30 e 40 cm. A razão entre sólidos suspensos voláteis e clorofila *a* foi sempre maior na lagoa mais profunda, o que indica maior proporção de biomassa não algal nessa lagoa. No entanto esse fato

não apresentou efeitos sobre a remoção de nutrientes, já que as percentagens de remoção de N-NH_4^+ e fósforo não tiveram diferença estatisticamente significativa durante o experimento, variando de 55 a 79% para N-NH_4^+ e 11 a 34% para fósforo. Além disso, a atenuação da radiação incidente foi superior na lagoa com 20 cm durante o verão, e não diferiu estatisticamente no inverno e na primavera. As possíveis consequências na inativação de microrganismos indicadores de contaminação fecal, porém, não foram mensuradas nesse estudo.

Condições e requisitos técnicos vão permear a definição da profundidade da LAT. O nivelamento do solo, o requerimento de energia para revolvimento do efluente, o requerimento de área, os custos de construção e operação, além dos custos de coleta (Sutherland et al. 2015a). De todos esses pontos, chama-se atenção para área ocupada, que consiste em uma das principais desvantagens do sistema de lagoas. Em muitos países a área disponível é limitada, e mesmo onde isso não ocorre, como no Brasil, seu custo geralmente é elevado. Com isso, entende-se que a importância principal na avaliação da profundidade seja o alcance de elevada produtividade de biomassa e eficiência de tratamento, com a redução da demanda por área.

5.5. Rotas de obtenção de energia

Os processos de conversão de biomassa algal em biocombustíveis podem ser classificados em processos químicos, bioquímicos e termoquímicos. A conversão química pode ser exemplificada pela transesterificação da fração lipídica da biomassa em biodiesel. Conversão bioquímica diz respeito a fermentação de carboidratos para bioetanol ou então a digestão anaeróbia da biomassa para a produção de biogás. Já os processos termoquímicos envolvem a decomposição dos componentes orgânicos da biomassa em combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, a depender do processo utilizado (Khoo et al. 2013; Guo et al. 2015). A seleção do processo de conversão mais apropriado será dependente de fatores como a composição da biomassa, conteúdo de água, tipo de biocombustível desejado, além de considerações técnicas, econômicas e ambientais (Brennan e Owende, 2010).

A biomassa produzida a partir do tratamento de efluentes em LATs, como discutido anteriormente, é formada por um consórcio de microrganismos, devido às características do meio de cultivo e também do reator. Mehrabadi et al. (2015) apontam o baixo conteúdo lipídico como uma das principais desvantagens dessa concepção. De acordo com os autores, o conteúdo lipídico de bactérias é tipicamente menor que 10%, o que reduz o conteúdo lipídico geral da biomassa. Ainda soma-se a isso, o fato de as espécies de microalgas com elevado conteúdo lipídico possuírem crescimento mais lento que espécies com menos óleo e bactérias (Chen et al. 2014). Além disso, como a biomassa se desenvolve em suspensão no meio líquido, possui elevado conteúdo de água. Os processos de separação e secagem da biomassa são responsáveis por grande parte da demanda energética de todo o processo de aproveitamento, consistindo em um dos principais desafios a serem suplantados (Lardon et al. 2009; Medeiros et al. 2014). Dessa forma, processos que não necessitam da secagem da biomassa tendem a possuir balanço energético mais favorável.

Nesse contexto, processos termoquímicos como pirólise e gaseificação, por exemplo, não despertavam grande interesse em relação a utilização de biomassa algal como matéria prima. Contudo, processos termoquímicos que utilizam matéria prima úmida vêm sendo avaliados com mais intensidade nos últimos anos, a se destacar a liquefação hidrotérmica (LHT). A LHT consiste na conversão da biomassa na presença de água em condições subcríticas de temperatura e pressão. Nessas condições, não apenas as moléculas de lipídeo dão origem ao bio-óleo, mas também carboidratos e proteínas, o que pode otimizar o rendimento do biocombustível.

5.6. Liquefação Hidrotérmica

A liquefação hidrotérmica (LHT) é um processo de conversão termoquímica que ocorre por meio do aquecimento da biomassa úmida em meio pressurizado (Jazrawi et al. 2013). Nessas condições, a água existente na biomassa se mantém no estado líquido. Assim, a água participa de uma série de reações em cascata, que são responsáveis por degradar as

macromoléculas orgânicas da biomassa em compostos menores, que em seguida, são repolimerizados, dando origem ao bio-óleo (Neveux et al. 2014).

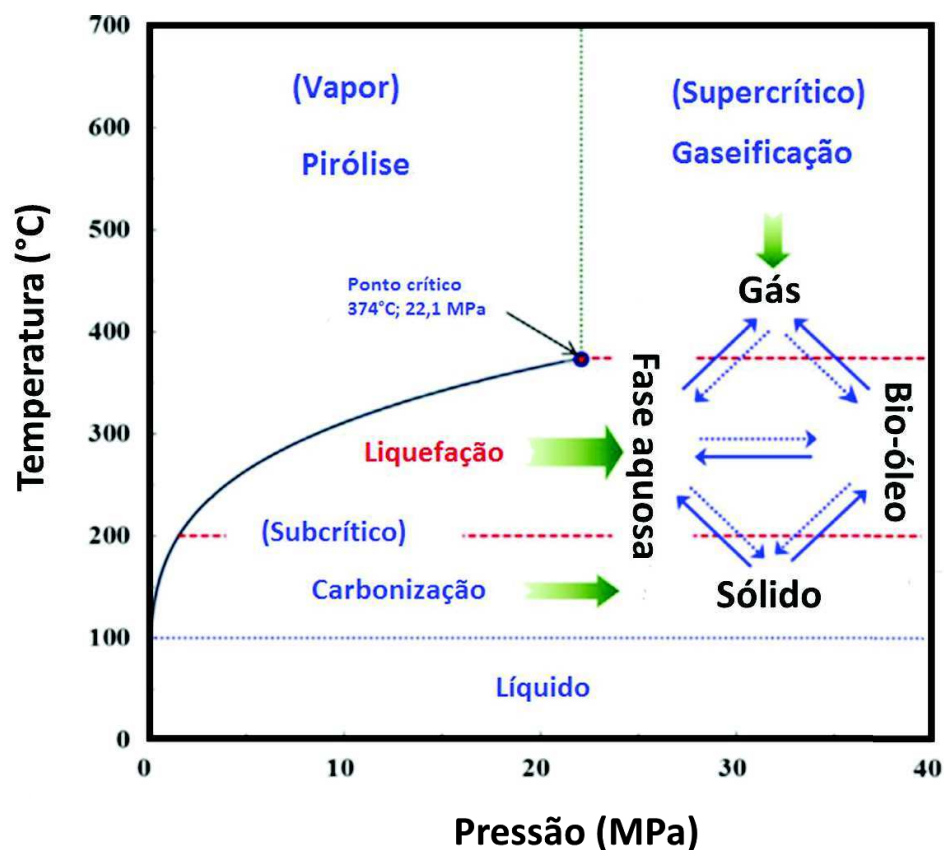
Existem outros processos termoquímicos que ocorrem na presença de água, que diferem da LHT em termos do produto principal a ser gerado e das condições de operação. A Figura 5.4 apresenta diversas tecnologias de conversão termoquímica, classificadas de acordo com o principal produto gerado e o conteúdo de água desejado para a matéria prima.

Produtos	Matéria prima		Aumento da temperatura 
	Úmida	Seca	
Sólido	CHT	Torrefação	
Líquido	LHT	Pirólise	
Gás	GHT	Gaseificação	

Adaptado de Barreiro et al. (2013).

Figura 5.4 - Processo de conversão termoquímica (CHT = carbonização hidrotérmica; LHT = liquefação hidrotérmica; GHT = gaseificação hidrotérmica).

Os processos hidrotérmicos ocorrem em condições distintas de temperatura e pressão, formando tipos diferentes de combustíveis, como apresentado na Figura 5.5.



Adaptado de Tian et al. (2014).

Figura 5.5 - Esquema simplificado dos processos hidrotérmicos.

A carbonização hidrotérmica (CHT) gera um combustível sólido, a liquefação hidrotérmica (LHT) gera o bio-óleo, enquanto a gaseificação hidrotérmica (GHT) gera gás de síntese. Uma característica em comum dos três processos é a geração de produtos solúveis em água, além do combustível principal, uma vez que as reações ocorrem em meio aquoso (Tian et al. 2014).

A LHT ocorre em temperaturas que variam de 250°C a 374°C e pressões entre 100 e 221 bar. A biomassa utilizada como matéria prima é convertida em quatro produtos, sendo o bio-óleo, resíduo sólido, produtos solúveis em água e gás. Durante o processo, não apenas os lipídeos participam das reações, mas também carboidratos e proteínas, sendo que muitas vezes o rendimento de bio-óleo é superior ao conteúdo lipídico da matéria prima (Brown et al. 2010; Biller e Ross, 2011). Isso ressalta a aplicabilidade do processo para diversos tipos de biomassa, como macroalgas, microalgas com reduzida porcentagem de lipídeos e bactérias (Zhou et al. 2013). Adicionalmente, como

a água participa das reações da LHT, os custos com secagem da biomassa podem ser reduzidos.

Diversos trabalhos vêm sendo realizados utilizando diferentes espécies de microalgas e de macroalgas. A Tabela 5.2 apresenta os resultados obtidos e as características de alguns desses estudos.

Como todos os processos termoquímicos, a LHT é fortemente influenciada pelas condições de operação do reator. Os principais parâmetros de operação que são avaliados são a temperatura, o tempo de reação, a razão biomassa/água e a presença de catalisadores.

A temperatura está relacionada com as reações que ocorrem simultaneamente no reator. Como observado na Tabela 5.2, diversos estudos possuem maiores rendimentos de bio-óleo em temperaturas superiores a 300°C. Em temperaturas inferiores, as reações de polimerização podem ainda não dominar em relação às reações de hidrólise (Tian et al. 2014). Contudo a temperatura que vai propiciar maior rendimento é dependente das características da biomassa. Torri et al. (2012) reportam que em temperaturas próximas a 250°C os constituintes do bio-óleo são oriundos da degradação de lipídeos, enquanto que em temperaturas maiores, acima dos 300°C ocorre a conversão de carboidratos e proteínas. Isso pode inclusive, ter influência na qualidade do bio-óleo, uma vez que mais moléculas de nitrogênio são liberadas com a degradação de aminoácidos. Outro ponto importante a se destacar é que muitos estudos encontram rendimentos de bio-óleo semelhantes ou mesmo inferiores em temperaturas muito elevadas, próximas ao limite da faixa da LHT, de 374°C. Isso pode ser explicado pela decomposição dos compostos que formam o bio-óleo em compostos voláteis, que vão elevar o rendimento de gases (Barreiro et al. 2013).

O tempo de reação deve ser suficiente para que ocorra a conversão da matéria orgânica da biomassa. No entanto, em tempos demasiadamente longos, os compostos formados podem continuar reagindo e, conseqüentemente, reduzir o rendimento de bio-óleo. Algumas pesquisas apontam rendimento máximo de bio-óleo entre 30 e 60 minutos (Brown et al. 2010; Zhou et al. 2010). Entretanto, quanto menor o tempo de reação, para

um máximo rendimento, menores são os custos operacionais envolvidos no processo. Valdez et al. (2012) observaram que toda a matéria orgânica de biomassa de *Nannochloropsis* sp. presente no reator foi convertida em 10 minutos de operação. Anastasakis e Ross (2011) encontraram maior rendimento de bio-óleo em 15 minutos de operação, durante a LHT da macroalga *Laminaria Saccharina*. Os autores relataram inclusive a redução do rendimento em tempo de reação maiores e atribuíram à repolimerização e recondensação dos novos compostos formados.

A importância da razão biomassa/água, também denotada como porcentagem de sólidos no material a entrar no reator, está diretamente relacionada a característica dos processos hidrotérmicos, onde a água assume papel importante nas reações, participando como catalisador. Dessa forma, uma razão elevada pode prejudicar a conversão da matéria orgânica. Por outro lado, razões muito reduzidas podem não ser atrativas do ponto de vista econômico (Guo et al. 2015). Mehrabadi et al. (2015) afirmam que a LHT necessita de biomassa com concentração de 20% de sólidos. Contudo, diversos estudos na literatura apontam para resultados positivos com concentrações inferiores. Anastasakis e Ross (2011) encontraram maior rendimento de bio-óleo em razão biomassa/água de 1/10 e não observaram aumento do rendimento com a elevação da razão para 1/6. Jazrawi et al. (2013) obtiveram rendimentos de bio-óleo menores para concentrações de biomassa inferiores a 5%. No entanto, a partir desse valor, até 10% de concentração, o rendimento manteve-se no mesmo patamar. Guo et al. (2015) salientam que o excesso de água no reator pode influenciar no consumo de energia para o aquecimento. Dessa forma, o ganho de rendimento com a redução da razão biomassa/água deve ser ponderado com essa questão e também com a demanda energética do processo de concentração da biomassa.

Tabela 5.2 – Resultados e características de estudos sobre a LHT de macroalgas e microalgas

Espécie	Composição (%)				Temperatura (°C)	Tempo de reação (min.)	Porcentagem de sólidos	Catalisador	Rendimento bio-óleo (% base seca)	Referências
	Lipídeos	Carboidratos	Proteínas	Cinzas						
<i>Nannochloropsis</i> sp.	28	52	12	8	350	60	21	pd/C	43	Brown et al. (2010)
<i>Chlorella vulgaris</i>	25	55	9	7	350	60	10		38	Biller e Ross (2011)
<i>Nannochloropsis oculata</i>	32**	8**	57**	26,4					36	
<i>Porphyridium cruentum</i>	8	40	43	24,4					20	
<i>Spirulina</i>	5	20	65	7,6					25	
<i>Chlorella</i>	4	25	60	6	350	3	10		41,7**	Jazrawi et al. (2013)
<i>Spirulina</i>	8	11	68	7,6	300	5	1		18**	
Alga coletada no lago natural	1,9**	73,2**	24,8**	41,6	300	60	20		18,4**	Tian et al.(2015)
<i>Derbesia</i>	10,4	26,9	21,6	34,7	350	5	6,6		19,7	Neveux et al. (2014)
<i>Ulva</i>	1,9	43,9	16,3	30,7					18,7	
<i>Chaetomorpha</i>	3,3	43,9	11,1	36,6					9,7	
<i>Cladophora</i> (marinha)	4,6	45,4	17,8	25,5					13,5	
<i>Oedogorium</i>	9,4	41,0	22,5	20,6					26,2	
<i>Cladophora</i> (água doce)	5,3	44,4	26,8	17,8					19,7	
Biomassa produzida no tratamento de esgoto doméstico	1,7	23,6	27,2	47,5	300	60	25		49,9**	Chen et al. (2014)
<i>Enteromorpha</i> sp.	5,6	39,9	7,9	23,2	280	15	14,2		7	Singh et al. (2015)

** (Porcentagem em base seca livre de cinza - %bslc).

Os catalisadores utilizados na LHT de algas são divididos em duas categorias: homogêneos e heterogêneos. Os catalisadores homogêneos podem ser ácidos minerais, ácidos orgânicos e bases (Singh et al. 2015), enquanto os catalisadores heterogêneos são principalmente óxidos metálicos (Tian et al. 2014). O propósito da utilização dos catalisadores é melhorar o rendimento e a qualidade do bio-óleo. Jena et al. (2012) reportaram aumento de 50% no rendimento de bio-óleo na LHT de *Spirulina platensis* em relação ao processo sem catalisador. Contudo, os resultados apresentados na literatura são divergentes. Anastasakis e Ross (2011) reportaram a redução do rendimento de bio-óleo com o aumento da dosagem de KOH na LHT de macroalgas marrons. Biller e Ross (2011) encontraram que o catalisador Na_2CO_3 aumentou o rendimento de bio-óleo utilizando biomassa com elevadas concentrações de carboidratos. No entanto, o mesmo não ocorreu quando foram utilizadas biomassas com maiores teores de lipídeos e proteínas. Da mesma forma que para outros parâmetros, a utilização de catalisadores deve ser ponderada em relação aos custos envolvidos, uma vez que implica em gastos de operação e também na separação dos produtos.

5.6.1. Produtos da LHT

Bio-óleo

O bio-óleo produzido na LHT possui de 70 a 95% do conteúdo energético do petróleo (Brown et al. 2010) e suas propriedades físicas e químicas são altamente dependentes da composição da biomassa e das condições experimentais. Grande parte dos compostos presentes no bio-óleo são solúveis em acetona e diclorometano (Tian et al. 2014), sendo este último o principal solvente utilizado na separação dos produtos para quantificação do rendimento.

Uma caracterização parcial dos compostos existentes no bio-óleo pode ser realizada por meio de cromatografia gasosa, mas muitos compostos pesados podem permanecer não identificados em diferentes tipos de coluna (Barreiro et al. 2013). Chen et al. (2014) procederam a caracterização do bio-óleo obtido em LHT de biomassa gerada no tratamento de esgoto, utilizando cromatografia gasosa de espectrometria de massa (GC-MS). Os autores

observaram a formação de compostos distintos como hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos cíclicos, compostos oxigenados cíclicos e compostos nitrogenados. O principal problema relatado em relação ao bio-óleo da LHT de biomassa algal é exatamente o elevado conteúdo de nitrogênio, que não contribui para a elevação do poder calorífico e pode gerar emissões de NO_x após a utilização (Barreiro et al. 2013).

Produtos solúveis em água (PSA)

Os PSA são gerados em todos os processos termoquímicos hidrotérmicos. Sua caracterização é de extrema importância para o balanço energético da LHT, uma vez que possui em sua constituição concentrações elevadas de N - NH_4^+ , PO_4^{3-} , ácidos orgânicos voláteis e outros cátions metálicos como K^+ , Na^+ e Mg^{+2} . Isso faz com que esse produto possua grande potencial para ser aproveitado em outras frentes relacionadas ao processo de obtenção de energia. Alguns estudos avaliaram o crescimento de microalgas utilizando PSA da LHT como fonte de nutrientes (Garcia Alba et al. 2013; Zhou et al. 2013; Barreiro et al. 2015). Zhou et al. (2013) testaram o crescimento de microalgas em esgoto primário filtrado com diferentes volumes de fase aquosa de LHT como suplementação de nutrientes e obtiveram maior concentração de clorofila *a* em meio de cultivo com 5% da fase aquosa. Tomasso et al. (2015) avaliaram a biodegradabilidade anaeróbia dos PSA gerados na LHT de biomassa produzida em efluente doméstico. Os autores observaram que o PSA obtido em operações a 320°C atingiram maiores produções de metano, provavelmente devido a degradação de compostos do bio-óleo nessa temperatura, o que levou a maior concentração de carbono orgânico na fase aquosa. Cherad et al. (2016) estudaram a produção de hidrogênio pela gaseificação hidrotérmica dos compostos existentes na fase aquosa da LHT de *Chlorella* sp. e encontraram até 0,29 g de H_2 por grama de bio-óleo, com utilização de hidróxido de sódio como catalisador. Os autores ainda afirmaram que os nutrientes como N e P ainda poderiam ser aproveitados para o cultivo de algas posteriormente. Garcia Alba et al. (2013) detectaram nos PSA a presença de compostos que podem ser tóxicos, como fenóis. No entanto, não observaram a inibição do crescimento de microalgas devido a isso. Segundo

os autores, a limitação de nutrientes em soluções com reduzidos volumes de PSA foi o principal motivo de crescimento baixo de microalgas.

Resíduos Sólidos

Os resíduos sólidos da LHT consistem em compostos inorgânicos e compostos orgânicos não degradados. Geralmente possuem elevado conteúdo de cinzas e pouco hidrogênio, enxofre e nitrogênio (Barreiro et al. 2013). O aproveitamento dos resíduos sólidos ainda é pouco discutido na literatura. Chen et al. (2014), a partir de análises termogravimétricas, encontraram que 26% a 32% dos compostos dos resíduos sólidos de LHT de biomassa produzida em esgoto possuem ponto de ebulição entre 550°C e 800°C, indicando o potencial desses resíduos para aquecimento ou produção de asfalto. Tian et al (2014) apontam para a possibilidade de utilização das cinzas existentes nos resíduos sólidos como catalisadores. Contudo, os autores afirmam que esse assunto necessita de estudos para atestar sua real potencialidade.

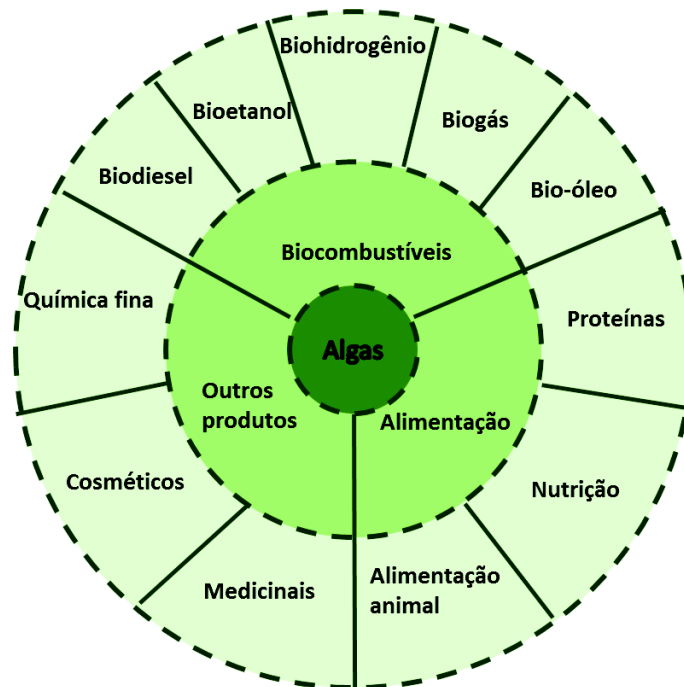
Produtos gasosos

Os gases produzidos durante a LHT geralmente têm rendimento não superior a 20% (Jena et al. 2011; Garcia Alba et al. 2012). A maior fração dos gases é formada por CO₂ (Zhou et al. 2013). Contudo, outros gases como metano e pequenos hidrocarbonetos podem aparecer em pequenas quantidades (Barreiro et al. 2013). O CO₂ gerado durante a LHT de biomassa algal, assim como o PSA, pode ser aproveitado em um novo ciclo de produção de biomassa, contribuindo para a redução das emissões e dos custos de todo o processo.

5.6.2. LHT integrada a biorrefinaria

O conceito de biorrefinaria diz respeito a integração de processos em uma perspectiva ampla, onde subprodutos são aproveitados como insumos de processos subsequentes e o fluxo de energia, calor e materiais é direcionado para a redução dos custos dos processos isolados e a minimização, ou mesmo a não existência, de resíduos e os impactos ambientais negativos a eles relacionados.

Na biorrefinaria, as microalgas podem ser utilizadas para produzir diversos produtos distintos, a depender de sua composição, como é ilustrado na Figura 5.6.



Adaptado de Zhu (2015).

Figura 5.6 - Produtos potenciais oriundos da biorrefinaria de microalgas.

Nessa perspectiva, conciliar produção de biomassa com tratamento de efluentes pode representar uma forma de reduzir os custos de produção (Olguin, 2012). Mehrabadi et al. (2015) ponderam que, nessa situação, os custos de energia para a produção de biomassa devem ser considerados apenas em função do tratamento de efluentes pelas LATs. Nessa visão, concebendo a biomassa como um subproduto do tratamento do esgoto, os custos considerados para a geração do biocombustível seriam referentes apenas ao processo de conversão.

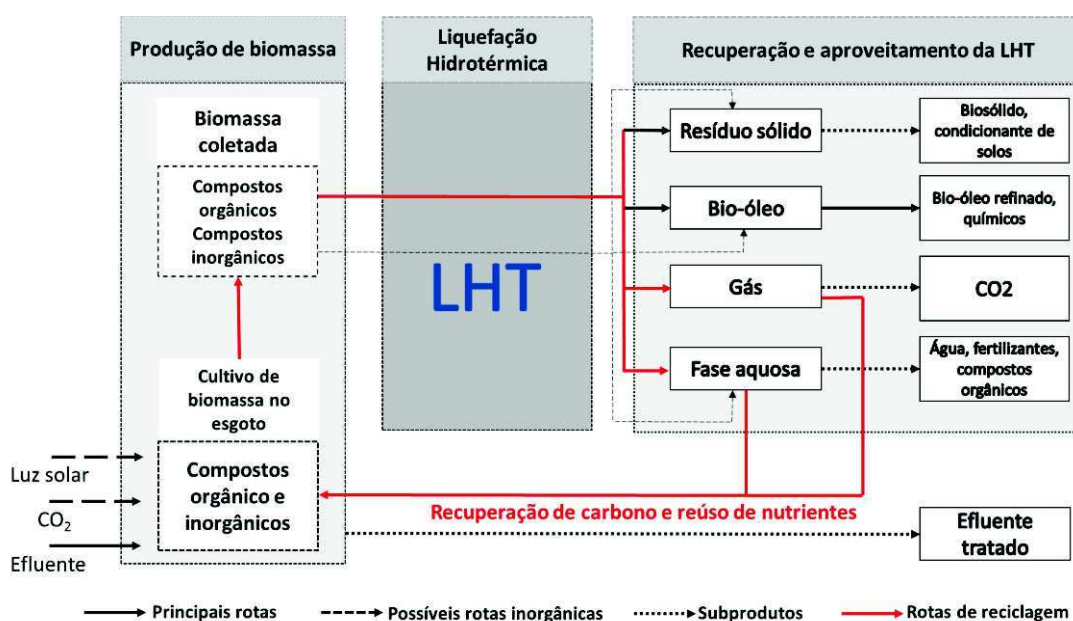
Algumas pesquisas foram realizadas a partir da abordagem de biorrefinaria com base na integração do tratamento de efluentes com a produção de energia via LHT (Yu, 2012; Zhou et al. 2013; Garcia Alba, 2013). Zhou et al. (2013) apresentam estudo que buscou confirmar a viabilidade dessa integração. Os autores chamam o sistema avaliado de “*Environment-Enhancing Energy (E²-Energy)*”. O sistema é constituído de quatro etapas, sendo elas: 1) produção de biomassa em efluentes misturados com produtos

solúveis em água da LHT; 2) eficiência de tratamento do efluente durante o crescimento da biomassa; 3) LHT da biomassa produzida no efluente; 4) utilização dos nutrientes e compostos orgânicos solúveis em água para o cultivo de biomassa.

A fase aquosa da LHT possui concentrações elevadas de nutrientes. No estudo em questão, as concentrações de nitrogênio amoniacal foram de mais de 11.000 mg L⁻¹. Diante disso, a produção de biomassa foi avaliada utilizando-se solução com 1% de PSA, diluído em esgoto doméstico filtrado. O sistema avaliado atingiu 2500 mg L⁻¹ de sólidos em aproximadamente 150 horas de operação, com 25 mg L⁻¹ de clorofila *a*. As remoções de nitrogênio total, nitrogênio amoniacal e fósforo solúvel foram de 86%, 100% e 95%.

Uma das principais vantagens do sistema *E²-Energy* diz respeito a reciclagem de nutrientes via PSA gerados pela LHT. Isso permite utilizar a mesma quantidade de nutrientes em mais de um ciclo de geração de biocombustíveis, o que está em total consonância com a carência de nutrientes comentada na introdução dessa revisão.

Adicionalmente, a própria fase aquosa e os outros subprodutos podem ser aproveitados para diferentes finalidades. A Figura 5.7 apresenta um esquema da integração da LHT com o tratamento de efluentes.



Adaptado de Tian et al. (2014).

Figura 5.7 - Diagrama da interação do tratamento de efluentes com a LHT.

Como descrito, a fase aquosa possui elevadas concentrações de carbono orgânico. Além do aproveitamento no cultivo de biomassa algal, esse carbono pode ser aproveitado novamente para a geração de energia através da digestão anaeróbia ou mesmo da gaseificação hidrotérmica (Tomasso et al. 2015; Cherd et al. 2016). Outra opção, dada a elevada concentração de nutrientes, seria o aproveitamento como fertilizante. O gás produzido pela LHT possui grandes quantidades de CO₂, que pode também ser utilizado no cultivo de biomassa. Os resíduos sólidos, a depender de sua constituição, podem ser utilizados como condicionantes de solo, matéria prima para pavimentos ou até mesmo fornecer os metais comumente presente nas cinzas para a obtenção de catalisadores.

Tian et al. (2014) ressaltam a flexibilidade da LHT, uma vez que outros produtos, que não biocombustíveis podem ser obtidos a partir da sua utilização. Barreiro et al. (2014) avaliaram a LHT de biomassa algal após a extração de proteínas e após a extração de lipídeos. O bio-óleo após a extração de proteínas apresentou maior rendimento, e como esperado, menos compostos nitrogenados. A proteína retirada pode ser destinada a geração de suplementos alimentares ou de ração animal. Vardon et al. (2011) afirmaram que químicos de alto valor agregado podem ser obtidos do próprio bio-óleo, uma vez que podem existir diversos compostos nitrogenados e oxigenados em sua constituição.

A indústria de tratamento de efluentes não necessariamente preocupa-se em aliar eficiência energética com eficiência de remoção de poluentes, o que ajuda a justificar a demanda considerável de energia do setor de saneamento. No Brasil, aproximadamente 2,6% da demanda de energia é relativa a esse setor (BEN, 2008). Nos Estados Unidos esse valor varia entre 3 e 4% (EPA, 2013). A abordagem da biorrefinaria a partir da LHT de biomassa produzida em efluentes pode contribuir para transformar o setor em produtor de energia, além de reduzir a pegada de carbono (Zhou et al. 2013).

5.7. Considerações finais

A utilização de efluentes como fonte de nutrientes para o cultivo de biomassa algal pode auxiliar na redução dos custos de produção de biomassa e fornecer

efluente tratado de qualidade. As LATs são os reatores que mais se adequam a esse contexto, devido aos reduzidos custos de implantação e operação. Contudo, mesmo em se tratando de tecnologia até certo ponto consolidada, o aprimoramento de seu funcionamento e o entendimento dos fatores que interferem na dinâmica dos microrganismos são essenciais para a otimização da produção de biomassa. A adição de CO₂ pode interferir na limitação de carbono inerente a efluentes domésticos e evitar a elevação do pH a valores que favoreçam processos abióticos de remoção de nutrientes. A profundidade da LAT pode influenciar na disponibilidade de luz no interior e também está relacionada a demanda por área.

A LHT permite superar alguns dos principais gargalos para a obtenção de biocombustíveis a partir de biomassa cultivada no tratamento de efluentes, nomeadamente, o elevado conteúdo de água e o reduzido teor lipídico. A avaliação dos parâmetros de operação é necessária, uma vez que vão influenciar diretamente o rendimento de bio-óleo. Além disso, pelas características de seus subprodutos, a LHT favorece a adoção de processos dentro do conceito de biorrefinaria, permitindo a reciclagem de nutrientes, a minimização de resíduos e a redução dos custos envolvidos.

5.8. Referências Bibliográficas

Abinandan, S., Shanthakumar, S. Challenges and opportunities in application of microalgae (Chlorophyta) for wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 52, 123-132. 2015.

Akpan, U. F., Akpan, G. E. The contribution of energy consumption to climate change: a feasible policy direction. *International Journal of Energy Economics and Policy*. 21- 33, 2012.

Anastasakis, K., Ross, A. B. Hydrothermal liquefaction of the brown macro-alga *Laminaria saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition. *Bioresource Technology*. 102, 4876-4883. 2011.

Andersson, V., Viklund, S. B., Hackl, R., Karlsson, M., Berntsson, T. Algae-based biofuel production as part of an industrial cluster. *Biomass & Bioenergy*. 71, 113-124. 2014.

Ansa, E. D. O., Lubberding, H. J., Gijzen, H. J. The effect of algal biomass on the removal of faecal coliform from domestic wastewater. *Appl Water Sci.* 2, 87-94. 2012.

Arbib, Z., Ruiz, J., Álvarez-Dias, P., Garrido-Pérez, C., Barragan, J., Perales, J. A. Long term outdoor operation of a tubular airlift pilot photobioreactor and a high rate algal pond as tertiary treatment of urban wastewater. *Ecological Engineering.* 52, 143-153. 2013.

Aslani, A., Naaranoja, M., Wong, K., F., V. Strategic analysis of diffusion of renewable energy in the Nordic countries. *Renewable and Sustainable energy Reviews.* 22, 497-505. 2013.

Assemany, P. P., Calijuri, M. L., Couto, E. A., Souza, M. H. B., Silva, N. C., Santiago, A. F., Castro, J. S. Algae/bacteria consortium in high rate ponds: Influence of solar radiation on the phytoplankton community. *Ecological Engineering.* 77, 154-162. 2015.

Barreiro, D. L., Bauer, M., Hornung, U., Posten, C., Kruse, A., Prins, W. Cultivation of microalgae with recovered nutrientes after hydrothermal liquefaction. *Algal Research.* 9, 99-106. 2015.

Barreiro, D. L., Prins, W., Ronsse, F., Brilman, W. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass & Bioenergy.* 53, 113-127. 2013.

Barreiro, D. L., Samori, C., Terranella, G., Hornung, U., Kruse, A., Prins, W. Assessing microalgae biorefinery routes for the production of biofuels via hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology.* 174, 256-265. 2014.

Becker, E. W. *Microalgae: biotechnology and microbiology.* 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 293p., 1994.

BEN, Balanço Energético Nacional. Ministério de Minas e Energia. 2008.

Biller, P., Ross, A. B. Potential yield and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology.* 102, 215-225. 2011.

Brennan, L., Owende, P. Biofuels from microalgae – a review of technologies for production, processing and extractions of biofuels and co-products. *Renewable Sustainable Energy Rev.* 14(2), 557-577. 2010.

Brown, T. M., Duan, P., Savage, P. E. Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp. *Energy Fuels.* 24, 3639-3646. 2010.

Cai, T., Park, S. Y., Li, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 19, 360-369. 2013.

Carvalho, A. P., Meireles, L. A., Malcata, F. X. Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. *Biotechnol. Progr.* 22 (6), 1490 – 1506. 2006.

Chen, G., Zhao L., Qi, Y. Enhancing the productivity of microalgae cultivated in wastewater toward biofuel production: A critical review. *Applied Energy*. 137, 282-291. 2015.

Chen, W. T., Zhang, Y., Zhang, J., Yu, G., Schideman, L. C., Zhang, P., Minarick, M. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil. *Bioresource Technology*. 152, 130-139. 2014.

Cherad, R., Onwudili, J. A., Biller, P., Williams, P. T., Ross, A. B. Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Fuel*. 166, 24-28. 2016.

Chinnasamy, S., Bhatnagar, A., Hunt, R. W., Das, K. C. Microalgae cultivation in a wastewater by carpet mill effluents for biofuel applications. *Bioresource Technology*. 101, 3097-3105. 2010.

Chisti, Y. Constraints to commercialization of algal fuels. *Journal of Biotechnology*. 167, 201-214. 2013.

Clarens, A. F., Resurreccion, E. P., White, M. A., Colosi, L. M. Environmental Life Cycle Comparison of Algae to Other Bioenergy Feedstocks. *Environ Sci Technol*. 44, 1813-1819. 2010.

Craggs, R. J., Davies-Colley, R. J., Tanner, C. C., Sukias, J. P. Advanced pond system: performance with high rate ponds of different depths and areas. *Water Sci and Technol*. 48(2), 259-267. 2003.

Craggs, R. J., Heubeck, S., Lundquist, T. J., Benemann, J. R. Algal biofuels from wastewater treatment high rate algal ponds. *Water Science and Technology*. 63(4), 660-665. 2011.

Craggs, R.J., Sutherland, D., Campbell, H. Hectare-scale demonstration of high rate algal ponds for enhanced wastewater treatment and biofuel production. *Journal of Applied Phycology*. 24. 329-337. 2012.

de Godos, I., Blanco, S., Garcia-Encina, P. A., Becares, E., Muñoz, R. Influence of flue gas sparging on the performance of high rate algae ponds treating agro-industrial wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 179, 1049-1054. 2010.

de Godos, I., Blanco, S., García-Encina, P. A., Becares, E., Muñoz, R. Long-term operation of high rate algal ponds for the bioremediation of piggery wastewater at high loading rates. *Bioresource Technology*. 100, 4332-4339. 2009.

De Godos, I., Mendoza, J. L., Acién, F. G., Molina, E., Banks, C. J., Heaven, S., Rogalla, F. Evaluation of carbon dioxide mass transfer in raceway reactors for microalgae culture using flue gases. *Bioresource Technology*, 153. 307 – 314. 2014.

de-Bashan, L. E., Moreno, M., Hernandez, J. P., Bashan, Y. Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. *Water Res.* 36, 2941–2948. 2002.

Fallowfield, H. J., Cromar, N. J., Evison, M. Coliform die-off rate constants in a high rate algal ponds and the effect of operation and environmental variables. *Water Science Technology*. 34(11), 141-147. 1996.

Fallowfield, H. J., Martin, N. J., Cromar, N. J. Performance of a batch-fed High Rate Algal Pond for animal waste treatment. *European Journal of Phycology*. 34(3), 231-237. 1999.

Flörke, M., Kynast, E., Bärlund, I., Eisner, S., Wimmera, F., Alcamo, J. Domestic and industrial water uses of the past 60 years as a mirror of socio-economic development: global simulation study. *Glob Environ Change*. 23 (1), 144–156. 2013.

Garcia Alba, L. Algae Biorefinery: an experimental study on liquid fuels production and nutrients recycling. Dissertation. University of Twente. 2013.

Garcia Alba, L., Torri, C., Fabbri, D., Kersten, S. R. A., Brilman, D. W. F. Microalgae growth on the aqueous phase from hydrothermal liquefaction of the same microalgae. *Chemical Engineering Journal*. 228, 214-223. 2013.

Garcia Alba, L., Torri, C., Samorì, C., vanderSpek, J., Fabbri, D., Kersten, S. R. A., et al. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy Fuels*. 26, 642–57. 2012.

García, J.; Green, B. F.; Lundquist, T.; Mujeriego, R.; Hernandez-Mariné, M.; Oswald, W. J. Long term diurnal variations in contaminant removal in high rate ponds treating urban wastewater. *Bioresource Technology*. 97, 1709-1715, 2006.

Gonzalez-Fernandez, C., Sialve, B., Molinuevo-Salces, B. Anaerobic digestion of microalgal biomass: Challenges, opportunities and research needs. *Bioresource Technology*. 198, 896-906. 2015.

Grant, S. B., Saphores, J. D., Feldman, D. L., Hamilton, A. J., Fletcher, T. D., Cook, P. L. M., Stewardson, M., Sanders, B. F., Levin, L. A., Ambrose, R. F., Deletic, A., Brown, R., Jiang, S. C., Rosso, D., Cooper, W. J., Marusic, J. Taking the “Waste” Out of “Wastewater” for Human Water Security and Ecosystem Sustainability. *Science*. 337, 681-686. 2012.

Grobbelaar, J. U. Factors governing algal growth in photobioreactors: the “open” versus “closed” debate. *J Appl Phycol*. 21, 489-492. 2009.

Grobbelaar, J. U. Microalgae mass culture: the constraints of scaling-up. *J Appl Phycol*. 24, 315-318. 2012.

Guo, Y., Yeh, T., Song, W., Xu, D., Wang, S. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 48, 776-790. 2015.

Heffer, P. Assessment of Fertilizer Use by Crop at the Global Level 2010-2010/11. International Fertilizer Industry Association (IFA). 2013. Disponível em http://www.fertilizer.org/En/Statistics/FUBC_Database.aspx?WebsiteKey=411e9724-4bda-422f-abfc-8152ed74f306. Acessado em 20/08/2015.

Hernández Leal, L., Temmink, H., Zeeman, G., Buinman, C. J. N. Bioflocculation of grey water for improved energy recovery within decentralized sanitation concepts. *Bioresource Technology*. 101. 9065 – 9070. 2010.

Hernández, D., Riaño, B., Coca, M., García-González, M. C. Treatment of agro-industrial wastewater using microalgae-bacteria consortium combined with anaerobic digestion of the produced biomass. *Bioresource Technology*. 135, 598-603. 2013.

Heubeck, S., Craggs, R. J., Shilton, A. Influence of CO₂ scrubbing from biogas on the treatment performance of a high rate algal pond. *Water Science and Technology*. 55(11), 193-200. 2007.

Hu, Q., Sommerfeld, M., Jarvis, E., Ghirardi, M., Posewitz, M., Seibert, M., Darzins, A. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. *Plant J.* 54 (4), 621–639. 2008.

IEA, International Energy Agency. Oil market report. 2015. Disponível em <https://www.iea.org/oilmarketreport/omrpublic>. Acessado em 21/08/2015.

IPCC. Climate Change. Impacts, adaptation, and vulnerability. In: Parry ML, Canziani OF, Palutikof JP, van der Linden PJ, Hanson CE, editors. Contribution of working group II to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge: Cambridge University Press; 2007.

Jazrawi, C., Biller, P., Ross, A. B., Montoya, A., Maschmeyer, T., Haynes, B. S. Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Algal research.* 2, 268-277. 2013.

Jena, U., Das, K. C., Kastner, J. R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresource Technology.* 102,6221–6229. 2011.

Kandpal, T. C., Broman, L. Renewable energy education: A global status review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 34, 300-324. 2014.

Khoo, H. H., Koh, C. Y., Shaik, M. S., Sharratt, P. N. Bioenergy co-products derived from microalgae biomass via thermochemicals conversion – Life cycle energy balances and CO₂ emissions. *Bioresource Technology.* 143, 298-307. 2013.

Kim, M. K., Park, J. W., Park, C. S., Kim, S. J., Jeune, K. H., Chang, M. U., Acreman, J. Enhanced production of *Scenedesmus* spp. (green microalgae) using a new medium containing fermented swine wastewater. *Bioresource Technology.* 98, 2220–2228. 2007.

Komolafe, O., Orta, S. B. V., Monje-Ramirez, I., Noguez, I. Y., Harvey, A. P., Ledesma, M. T. O. Biodiesel production from indigenous microalgae grown in wastewater. *Bioresource Technology.* 154, 297-304. 2014.

Kroon, B. M. A., Keyelaars, H. A. M. Fallowfield, H. J., Mur, L. R. Modelling high rate algal ponds productivity using wavelength dependent optical properties. *J. Appl. Phycol.* 1, 247-256. 1989.

Lardon, L., Helias, A., Sialve, B., Steyer, J. P., Bernard, O. Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environ Sci Technol.* 43, 6475–81. 2009.

Larsdotter, K. Wastewater treatment with microalgae – a literature review. *Vatten*. 62, 31-38. 2006.

Li, X., Zhu, N., Wang, Y., Li, P., Wu, P., Wu, J. Animal carcass wastewater treatment and bioelectricity generation in up-flow tubular microbial fuel cells: Effects of HRT and non-precious metallic catalyst. *Bioresource Technology*. 128, 454-460. 2013.

Li, Y., Chen, Y. F., Chen, P., Min, M., Zhou, W., Martinez, B., Zhu, J., Ruan, R. Characterization of a microalga *Chlorella* sp. well adapted to highly concentrated municipal wastewater for nutrient removal and biodiesel production. *Bioresource Technology*. 102, 5138-5144. 2011.

Lim, C. Y., Chen, C. L., Wang, J. Y. A strategy for urban outdoor production of high-concentration algal biomass for green biorefining. *Bioresource Technology*. 135, 175-181. 2013.

Lim, S. L., Chu, W. L., Phang, S. M. Use of *Chlorella vulgaris* for bioremediation of textile wastewater. *Bioresource Technology*. 101, 7314-7322. 2010.

Medeiros, D. L., Sales, E. A., Kiperstok, A. Energy production from microalgae biomass: carbon footprint and energy balance. *Journal of Cleaner Production*. 96, 493-500. 2015.

Mehrabadi, A., Craggs, R., Farid, M. M. Wastewater treatment high rate algal ponds (WWT HRAP) for low-cost biofuel production. *Bioresource Technology*. 184, 202-214. 2015.

Mendoza, J. L., Granados, M. R., de Godos, I., Acién, F. G., Molina, E., Banks, C., Heaven, S. Fluid-dynamic characterization of real-scale raceway reactors for microalgae production. *Biomass and Bioenergy*. 54, 267-275. 2013.

Milledge, J. J. Commercial application of microalgae other than as biofuels: a brief review. *Rev Environ Sci Biotechnol*. 10, 31-41. 2011.

Neveux, N., Yuen, A. K. L., Jazrawi, C., Magnusson, M., Haynes, B. S., Masters, A. F., Montoya, A., Paul, N. A., Maschmeyer, T., Nys, R. Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae. *Bioresource Technology*. 155, 334-341. 2014.

Olguín, E. J. Dual purpose microalgae-bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery. *Biotechnology Advances*. 30. 1031 – 1046. 2012.

Oswald, W. J. Large-scale algal culture systems (engineering aspects) In: Borowitzka, M. A.; Borowitzka, L. J. (Org.). Micro-algal biotechnology. Cambridge: Cambridge University Press, 357-394. 1988.

Ozkan, A., Kinney, K., Katz, L., Berberoglu, H. Reduction of water and energy requirement of algae cultivation using an algae biofilm photobioreactor. *Bioresource Technology*. 114. 542-548. 2012.

Park, J. B. K., Craggs, R. J. Nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science and Technology*. 63(8), 1758-1764. 2011.

Park, J. B. K., Craggs, R. J. Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science and Technology*. 61(3), 633-639. 2010.

Park, J. B. K., Craggs, R. J., Shilton, A. N. Recycling algae to improve species control and harvest efficiency from a high rate algal pond. *Water Research*. 45, 6637-6649. 2011.

Perez-Garcia, O., de-Bashan, L. E., Hernandez, J. P., Bashan, Y. Efficiency of growth and nutrient uptake from wastewater by heterotrophic, autotrophic, and mixotrophic cultivation of *Chlorella vulgaris* immobilized with *Azospirillum brasilense*. *J Phycol*. 46, 800-812. 2010.

Picot, B., El Halouani, H., Casellas, C., Moersidik, S., Bontoux, J. Nutrient Removal by High Rate Pond System in a Mediterranean Climate (France). *Water Science Technology*. 23, 1535 - 1541. 1991.

Pires, J. C. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., Simões, M. Wastewater treatment to enhance the economic viability of microalgae culture. *Environ Sci Pollut Res*. 20(8), 5096-5105. 2013.

Putt, R., Singh, M., Chinnasamy, S., Das, K.C., 2011. An efficient system for carbonation of high-rate algae pond water to enhance CO₂ mass transfer. *Bioresour. Technol*. 102, 3240–3245.

Rawat, I., Kumar, R. R., Mutanda, T., Bux, F. Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production. *Applied Energy*. 103, 444-467. 2013.

Renuka, N., Sood, A., Ratha, S. K., Prasanna, R., Ahluwalia, A. S. Evaluation of microalgal consortia for treatment of primary treated sewage effluent and biomass production. *J Appl Phycol*. 25, 1529–1537. 2013.

- Roudsari, F. P., Mehrnia, M. R., Asadi, A., Moayedi, Z., Ranjbar, R. Effect of microalgae/activated sludge ratio on cooperative treatment of anaerobic effluent of municipal wastewater. *Appl Biochem Biotechnol.* 172, 131-140. 2014.
- Ruiz-Martinez, A., Martin Garcia, N., Romero, I., Seco, A., Ferrer, J. microalgae cultivation in wastewater: nutrient removal from anaerobic membrane bioreactor effluent. *Bioresource Technology.* 126, 247-253. 2012.
- Sahu, A. K., Siljudalen, J., Trydal, T., Rusten, B. Utilisation of wastewater nutrients for microalgae growth for anaerobic co-digestion. *Journal of Environmental Management.* 122, 113 – 120. 2013.
- Santiago, A. F., Calijuri, M. L., Assemany, P. P., Calijuri, M. C., Reis, A. J. D. Algal biomass production and wastewater treatment in high rate algal ponds receiving disinfected effluent, *Environmental Technology.* 4, 1877 – 1885. 2013.
- Santos, C. A., Reis, A. Microalgal symbiosis in biotechnology. *Appl Microbiol Biotechnol.* 98, 5839-5846. 2014.
- Savage, P. E., Hestekin, J. A. A Perspective on Algae, the Environment, and Energy. *Environmental Progress and Sustainable Energy.* 32(4), 877-883. 2013.
- Shi, J., Bjorn Podola, B., Melkonian, M. Application of a prototype-scale Twin-Layer photobioreactor for effective N and P removal from different process stages of municipal wastewater by immobilized microalgae. *Bioresource Technology.* 154, 260-266. 2012.
- Singh, R., Balagurumurthy, B., Bhaskar, T. Hydrothermal liquefaction of macro algae: Effect of feedstock composition. *Fuel.* 146, 69-74. 2015.
- Sobrino, C., Ward, M. L., Neale, P. J. Acclimation to elevated carbon dioxide and ultraviolet radiation in the diatom *Thalassiosira pseudonana*: effects on growth, photosynthesis and spectral sensitivity of photoinhibition. *Limnol Oceanogr.* 53(2), 494-505. 2008.
- Spolaore, P., Joannis-Cassan, C., Duran, E., Isambet, A. Commercial Applications of Microalgae. *J Biosci Bioeng.* 101(2), 87–96. 2006.
- Subashchandrabose, S. R., Ramakrishnan, B., Megharaj, M., Venkateswarlu, K., Naidu, R. Consortia of cyanobacteria/microalgae and bacteria: Biotechnological potential. *Biotechnology Advances.* 29, 896-907. 2011.

Sutherland, D. L., Howard-Williams, C., Turnbull, M. H., Broady, P. A., Craggs, R. J. Enhancing microalgal photosynthesis and productivity in wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology*. 184. 222-229. 2015a.

Sutherland, D. L., Howard-Williams, C., Turnbull, M. H., Broady, P. A., Craggs, R. J. Seasonal variation in light utilization, biomass production and nutrient removal by wastewater microalgae in a full-scale high-rate algal ponds. *Journal of Applied Phycology*, 26, 1317-1329. 2014b.

Sutherland, D. L., Howard-Williams, C., Turnbull, M. H., Broady, P. A., Craggs, R. J. The effects of CO₂ addition along a pH gradient on wastewater microalgal photo-physiology, biomass production and nutrient removal. *Water Research*. 70, 9-26. 2015b.

Sutherland, D. L., Turnbull, M. H., Craggs, R. J. Increased pond depth improves algal productivity and nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds. *Water Reserch*. 53, 271-281. 2014a.

Talec, A., Philistin, M., Ferey, F., Walenta, G., Irisson, J. O., Bernard, O., Scindra, A. Effect of gaseous cement industry effluents on four species of microalgae. *Bioresource Technology*. 143, 353-359. 2013.

Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y., Lu, H. Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 38, 933-950. 2014.

Tommaso, G., Chen, W. T., Li, P., Schideman, L., Zhang, Y. Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae. *Bioresource Technology*. 178, 139-146. 2015.

Torri, C., Garcia Alba, L., Samori, C., Fabbri, D., Brilman, D. W. F. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: detailed molecular characterization of HTT oil in view of HTT mechanism elucidation. *Energy Fuel*. 26 (1), 658-671. 2012.

Trivedi, J., Aila, M., Bangwal, D. P., Kaul, S., Garg, M. O. Algae based biorefinery—How to make sense? *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 47, 295-307. 2015.

U.S. EPA, Energy Efficiency in Water and Wastewater Facilities. A Guide to Developing and Implementing Greenhouse Gas Reduction Programs. 2013. Disponível em <http://www3.epa.gov/statelocalclimate/documents/pdf/wastewater-guide.pdf>. Acessado em 15/11/2015.

Uggetti, E., Sialve, B., Trably, E., Steyer, J. P. Integrating microalgae production with anaerobic digestion: a biorefinery approach. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 2014.

Ullah, K., Ahmad, M., Sofia, Sharma, V. K., Lu, P., Harvey, A., Zafar, M., Sultana, S. Assessing the potential of algal biomass opportunities for bioenergy industry: A review. *Fuel*. 143, 414-423. 2015.

Valdez, P. J., Nelson, M. C., Wang, H. Y., Lin, X. N., Savage, P. E. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions. *Biomass & Bioenergy*. 46, 317-331. 2012.

Valigore, J. M., Gostomski, P. A., Wareham, D. G., O'Sullivan, A. D. Effects of hydraulic and solids retention times on productivity and settleability of microbial (microalgal-bacterial) biomass grown on primary treated wastewater as a biofuel feedstock. *Water Research*. 46.9, 2957–2964. 2012.

Vardon, D. R., Sharma, B. K., Scott, J., Yu, G., Wang, Z., Schideman, L., Zhang, Y., Strathmann, T. J. Chemical properties of biocrude oil from the hydrothermal liquefaction of *Spirulina* algae, swine manure and digested anaerobic sludge. *Bioresource Technol*. 102, 8295-8303. 2011.

Vasumathi, K. K., Premalatha, M., Subramanian, P. Parameters influencing the design of photobioreactor for the growth of microalgae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16. 5443 – 5450. 2012.

Wijffels, R. H. Potential of Sponges and Microalgae for Marine Biotechnology. *Trends Biotechnol*. 26 (1), 26–31. 2007.

Wijffels, R. H., Barbosa, M. J. An outlook on Microalgal Biofuels. *Science*. 329, 796-799. 2010.

Woertz, I. C., Fulton, L., Lundquist, T. J. Nutrient removal and greenhouse gas abatement with CO₂-supplemented algal high rate ponds. WEFTEC anual conference, Water Environment Federation, Orlando, Florida. 2009.

Yang, J., Xu, M., Zhang, X., Hu, Q., Sommerfeld, M., Chen, Y. Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: Water footprint and nutrients balance. *Bioresour Technol*, 102, 159–65. 2011a.

Yang, J., Xu, M., Zhang, X., Hu, Q., Sommerfeld, M., Chen, Y. Life-cycle analysis on biodiesel production from microalgae: water footprint and nutrients balance. *Bioresour Technol*. 102, 159–65. 2011a.

Yang, S. F., Lin, C. F., Yu-Chen Lin, A., Andy Hong, P. K. Sorption and biodegradation of sulfonamide antibiotics by activated sludge: experimental assessment using batch data obtained under aerobic conditions. *Water Research*. 45, 3389-3397. 2011b.

Yu, G. Hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae to produce bio-crude oil. Dissertation (Agricultural and Biological Engineering). University of Illinois. 2012.

Zamalloa, C., Boon, N., Verstraete, W. Decentralized two-stage sewage treatment by chemical-biological flocculation combined with microalgae biofilm for nutrient immobilization in a roof installed parallel plate reactor. *Bioresource Technology*. 130. 152-160. 2013.

Zhao, X., Zhou, Y., Huang, S., Qiu, D., Schidman, L., Chai, X., Zhao, Y. Characterization of microalgae-bacteria consortium cultured in landfill leachate for carbon fixation and lipid production. *Bioresource Technology*. 156, 322-328. 2014.

Zhou, D., Zhang, L., Zhang, S., Fu, H., Chen, J. Hydrothermal Liquefaction of Macroalgae *Enteromorpha prolifera* to Bio-oil. *Energy & Fuels*. 24, 4054-4061. 2010.

Zhou, Y., Schideman, L., Yu, G., Zhng, Y. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling. *Energy & Environmental Science*. 6, 3765-3779. 2013.

Zhu, L. Biorefinery as a promising approach to promote microalgae industry: an innovative framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 41, 1376-1384. 2015.

Zhu, L., Wang, Z., Shu, Q., Takala, J., Hiltunen, E., Feng, P. Nutrient removal and biodiesel production by integration of freshwater algae cultivation with piggery wastewater treatment. *Water Research*. 47, 4294-4302. 2013.

6. EFEITO DA PROFUNDIDADE DE LAGOAS DE ALTA TAXA NA ASSIMILAÇÃO DE CO₂ DURANTE O CULTIVO DE MICROALGAS EM ESGOTO DOMÉSTICO

Resumo

O caminho para a viabilidade econômica da geração de energia a partir de microalgas passa pelo aproveitamento de seu potencial para o tratamento de efluentes. No entanto, a limitação de carbono no esgoto doméstico pode impedir a obtenção de elevada produtividade de biomassa. Esse estudo avaliou o efeito da profundidade de lagoas de alta taxa (20, 30 e 40 cm) na assimilação de carbono pelas microalgas cultivadas em esgoto doméstico. A eficiência de dissolução propiciada por coluna de carbonatação e a liberação de carbono para a atmosfera pela movimentação das pás também foram investigadas. As eficiências de dissolução foram de 50%, 48% e 46% nas LATs de 20, 30 e 40 cm, respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída ao tempo necessário para recircular o volume de cada uma das LATs na coluna de carbonatação. O controle da adição de CO₂ em faixas mais restritas de pH contribuiu para o aumento da eficiência de dissolução de CO₂. O coeficiente volumétrico de transferência de massa referente a liberação para a atmosfera foi de 0,0007, 0,0005 e 0,0004 min⁻¹ para as LATs de 20, 30 e 40 cm, respectivamente. A assimilação de carbono pela biomassa foi inversamente proporcional a profundidade, sendo de 90%, 72% e 68% para as LATs de 20, 30 e 40 cm, respectivamente. A concentração de clorofila *a* também foi maior na LAT de 20 cm. A atenuação da radiação no começo da operação foi semelhante entre os tratamentos, o que implica em maior disponibilidade de radiação no interior da LAT de 20 cm em relação às demais, o que pode explicar os resultados obtidos.

Palavras-chave: lagoas de alta taxa, assimilação de CO₂, microalgas, tratamento de efluentes

6.1. Introdução

As microalgas vêm sendo apontadas como uma das principais fontes de matéria prima para a geração de biocombustíveis de terceira geração, sobretudo pela sua maior taxa de crescimento em relação a outras espécies

vegetais, a possibilidade de cultivo ao longo de todo o ano, a capacidade de crescerem em áreas impróprias para a agricultura e a habilidade de se desenvolverem nos mais diferentes climas (Savage e Hestekin, 2013). Apesar do desenvolvimento de diversos sistemas alternativos para o cultivo de microalgas, incluindo fotobiorreatores tubulares, de placa plana e colunas de bolhas, as lagoas de alta taxa (LATs) ainda são um dos sistemas mais indicados quando se pensa em produção de microalgas em escala comercial (de Godos et al. 2014) com mínimo impacto ambiental negativo (Park et al. 2011). Nas LATs, o revolvimento contínuo do meio de cultivo, além de evitar a estratificação térmica e a distribuição desigual de nutrientes no meio líquido, objetiva fornecer radiação de forma homogeneizada e intermitente às células de microalgas, o que otimiza o crescimento de biomassa (Sutherland et al., 2014). As principais vantagens desse sistema são os baixos custos de instalação e operação, sendo este último refletido pelo baixo requerimento energético para promover a mistura do meio de cultivo (Couto et al. 2015). Todavia, as LATs apresentam desvantagens em relação a outros sistemas de produção de microalgas, como o maior risco de contaminação e elevada demanda de área, além da limitada eficiência de transferência de massa (Carvalho et al. 2006; Mendoza et. al. 2013).

De fato, nas LATs, apenas 5% do requerimento de CO₂, aproximadamente, pode ser suprido pela atmosfera (Stepan et al. 2002). Mesmo com a utilização dessas lagoas para o tratamento de efluentes, onde, via de regra, o meio pode suprir a exigência das microalgas em termos de nitrogênio e fósforo, ainda existe a necessidade de suprimento de CO₂ dissolvido para a realização da fotossíntese. Em um meio de cultivo com um consórcio de microrganismos, pode ser estabelecida uma relação mutualística entre bactérias heterotróficas e microalgas, onde as microalgas liberam oxigênio através da fotossíntese, que é utilizado no processo de degradação aeróbia de matéria orgânica. Já as bactérias heterotróficas, através da respiração, liberam CO₂, essencial para o crescimento autotrófico das microalgas. No entanto, essa relação pode não suprir a demanda de carbono para o crescimento de microalgas. Assim, tanto a produtividade de biomassa algal, quanto a eficiência de remoção de

nutrientes, podem ser otimizadas pela adição de CO₂ externo (Park e Craggs, 2010).

Para elevada eficiência de transferência de massa em um sistema gás-líquido, a área de interface entre gás e líquido e o tempo de contato entre as bolhas e o líquido são parâmetros essenciais (Carvalho et al. 2006). No entanto, devido à profundidade limitada das LATs, a adição de CO₂ diretamente no fundo da lagoa, mesmo com o uso de difusores de gás, que reduzem o tamanho das bolhas, não propicia tempo de contato suficiente entre o gás e líquido para uma boa eficiência de dissolução, gerando perdas consideráveis de CO₂ (Becker 1994; Putt et al. 2011). A eficiência de dissolução desse método fica entre 12 e 20% (Carvalho et al. 2006). Isso pode elevar demasiadamente os custos de produção, além de subtrair um dos principais pontos positivos da biotecnologia de microalgas como um todo, que é a captura de CO₂.

A adição de gases nas LATs, assim como em outros reatores, além de fornecer o CO₂ necessário para a produção de biomassa algal, pode ser utilizada para outros propósitos, a se destacar a liberação de oxigênio dissolvido acumulado, que em excesso, pode ter efeito tóxico, o controle do pH e a agitação do meio de cultivo, evitando a formação de gradientes de concentração de nutrientes (Kumar et al. 2010).

Alguns dispositivos vêm sendo propostos e avaliados em substituição à simples adição por difusores no fundo das LATs, como os valos de adição de gás (de Godos et al. 2014, Ketheesan e Nirmalakhandan, 2012) e colunas de carbonatação (Putt. et al. 2011). Esse último, embora acrescente consumo de energia ao sistema de produção para a recirculação do meio de cultivo, é simples de ser construído e operado, e, portanto, pode ser empregado em diversas condições distintas (Becker, 1994), inclusive em LATs já construídas.

O balanço de massa do carbono inorgânico em uma cultura de microalgas é determinado pelo fornecimento de CO₂, eficiência de dissolução, taxa de assimilação fotossintética, que o converte em carbono orgânico, e perdas para a atmosfera (Becker, 1994). A fixação de carbono inorgânico via fotossíntese, depende de vários fatores, como as espécies de microalgas, concentração de CO₂, condições ambientais (Cheah et al. 2015), além de características do

meio de cultivo, como, pH, temperatura, oferta de nutrientes e disponibilidade de luz. Esses fatores podem ser controlados através de parâmetros de projeto e por condições operacionais, como tempo de detenção hidráulica, velocidade de escoamento, rotação da pá e profundidade da LAT, por exemplo.

Apesar da profundidade ser reconhecida como um fator crucial na operação de LATs, são raros os estudos que visam a adoção da profundidade adequada. Algumas recomendações afirmam que as LATs devem ser o mais rasas possível, para fornecer uma quantidade ótima de luz no fundo do reator. No entanto, além de implicar em maior requerimento de área, a redução da profundidade pode acarretar danos para as microalgas e reduzir a capacidade fotossintética, devido ao fluxo excessivo de luz (Vasumathi et al. 2012) ou mesmo pela atenuação de radiação provocada pelo crescimento de biomassa no início da operação, reduzindo a eficiência de assimilação de CO₂.

Neste contexto, este estudo objetivou investigar a adição de CO₂ através de colunas de carbonatação em LATs com diferentes profundidades, com o intuito de elucidar os possíveis efeitos na assimilação CO₂ durante o crescimento de biomassa algal cultivada em efluente doméstico.

6.2. Materiais e métodos

6.2.1. Área de estudo

O experimento foi conduzido na unidade experimental de tratamento de efluentes e produção de biomassa situada na área externa do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA), na Universidade Federal de Viçosa (UFV), no estado de Minas Gerais. A cidade de Viçosa situa-se nas coordenadas UTM 722930 E, 7702005 S, zona 23K. O município está a uma altitude de 670 m, com relevo variando de ondulado a montanhoso. O clima da região é do tipo Cwa, mesotérmico úmido com verões chuvosos e invernos secos, de acordo com classificação de Koppen-Geiger. De acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), considerando-se dados de 1991 a 2015, a precipitação média anual é de 1286 mm e a umidade relativa do ar é de 81%. Além disso, para o mesmo período, a temperatura média do período seco, entre os meses de abril e setembro, é de 18,1°C enquanto no período

chuvoso, entre outubro e março, a temperatura média é de 22,1°C. A Figura 6.1 apresenta o comportamento médio para precipitação e temperatura média para os meses do ano, para o período citado.

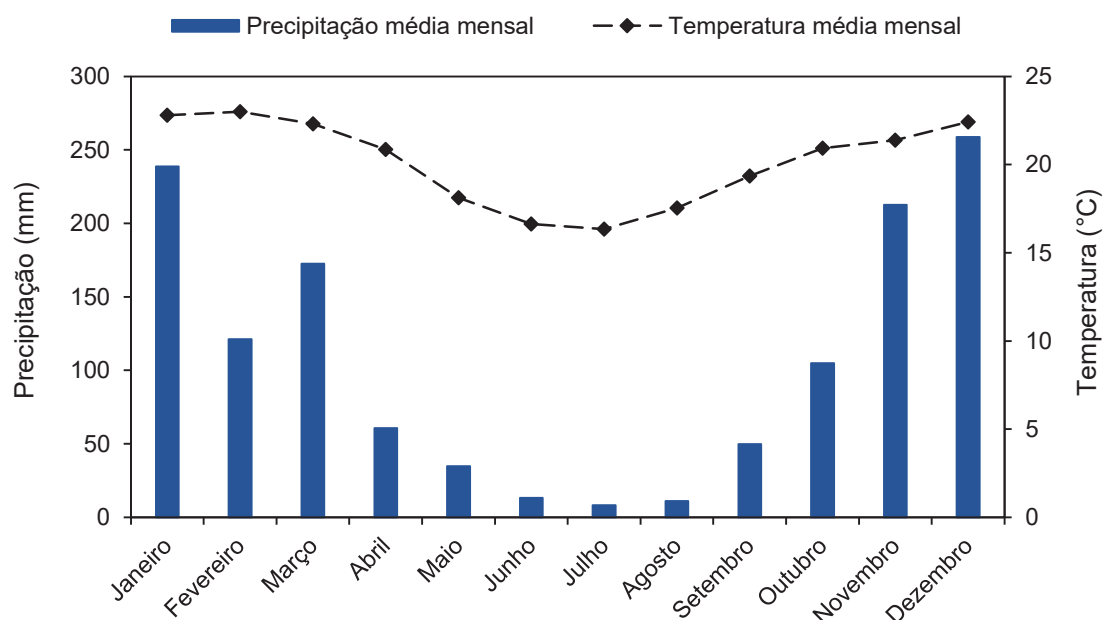


Figura 6.1 - Precipitação média mensal e temperatura média mensal no município de Viçosa, de 1991 a 2015.

6.2.2. Lagoas de alta taxa

Foram utilizadas três LATs com 20 cm, 30 cm e 40 cm de profundidade (nesse estudo, denominadas LAT 1, LAT 2 e LAT 3, respectivamente). As LATs possuem 1,28 m de largura, 2,86 m de comprimento e área superficial de 3,3 m² e foram constituídas de fibra de vidro, com pedais em PVC, com duas lâminas. Os pedais foram movimentados por motor elétrico de 1 cv. A rotação foi reduzida por redutor de velocidade acoplado ao motor e controlado por inversor de frequência (marca WEG, série CFW 10), que garantiu velocidade entre 0,10 e 0,15 m s⁻¹.

A adição de CO₂ foi realizada por meio de um cilindro de gás com 99% de CO₂. A vazão de gás adicionada foi de 1 L min⁻¹, controlada a partir de fluxômetros com capacidade de 0 a 15 L min⁻¹.

Os experimentos ocorreram nos meses de janeiro e fevereiro de 2015, durante o verão.

6.2.3. Coluna de carbonatação

A coluna de carbonatação utilizada no presente estudo foi construída em PVC e foi dimensionada de acordo com Putt et al. (2011), considerando a taxa de transferência de CO₂ igual a taxa de mudança da pressão parcial de CO₂ no meio (Equação 6.1). Portanto,

$$k_L A (C_S - C) = V \cdot V_m \frac{dP_A}{dt} \quad \text{Equação 6.1}$$

Em que:

k_L é o coeficiente de transporte de massa para a fase líquida (0,00016 m.s⁻¹ de acordo com Shah et al. 1982), A é a área da bolha e C_s é a concentração de saturação de CO₂, V é o volume de gás na bolha, V_m é o volume molar do gás ideal a 30°C (41 mol m⁻³ atm⁻¹).

Os autores ainda consideraram as seguintes premissas: densidade molar da água de 56.000 mol.m⁻³, constante de Henry de 1/2000 atm.mol⁻¹ e diâmetro da bolha formada de 3 mm.

A resolução da Equação 6.1, com os dados citados, levou a obtenção da Equação 6.2:

$$\frac{dP_A}{P_A} = 0,22dt \quad \text{Equação 6.2}$$

Para a eficiência teórica de 80%, ou seja, redução de 5 vezes na pressão parcial de CO₂ na bolha de gás ($P_{A1}/P_{A2} = 5$), o tempo de contato necessário entre bolha e líquido é de 7,21 s. Considerando-se a velocidade da bolha igual a 0,3 m s⁻¹ (Shah et al. 1982), a altura mínima da coluna para permitir esse tempo de contato é de 2,20 m.

É importante salientar que, a concentração de CO₂ na bolha de gás se reduz exponencialmente com o tempo ao longo da coluna, o que significa que à medida que se eleva a eficiência desejada, a altura da coluna aumenta em proporções ainda maiores (Putt et al. 2011). Dessa forma, para se obter eficiência próxima de 100%, a coluna precisaria ter o dobro da altura necessária para eficiência de 80%, o que pode não ser atrativo economicamente, considerando os materiais necessários e o consumo energético da bomba responsável pela recirculação do meio de cultivo.

Putt et al. (2011) consideraram que o diâmetro mínimo da coluna de carbonatação deve ser 10 vezes o diâmetro das bolhas, o que no caso, significa 3 cm. Para a redução do tamanho das bolhas de gás, foram utilizados difusores de gás de pedra porosa cilíndrica (As-001 22x12mm). No entanto, os próprios autores afirmaram a importância de se considerar a estabilidade estrutural do sistema, o que implica em adotar diâmetros maiores, sem prejudicar a eficiência de transferência. Nesse caso, foram utilizados tubos de PVC de 100 mm de diâmetro na construção das colunas.

Na Figura 6.2 é apresentada a ilustração da coluna de carbonatação utilizada.

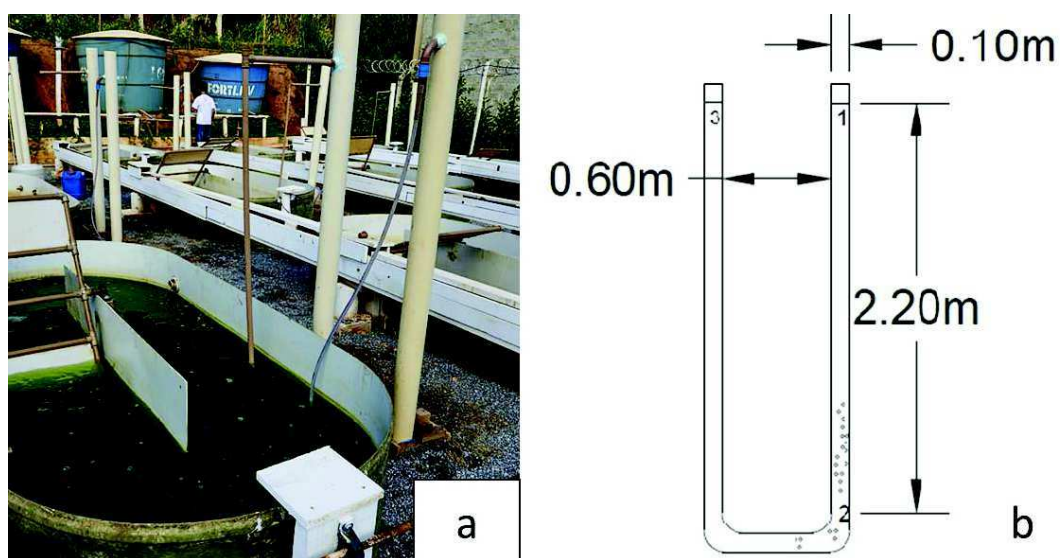


Figura 6.2 - Esquema da coluna de carbonatação. (a) Foto do experimento (b) Dimensões da coluna (1-Entrada do efluente; 2-Entrada do CO₂; 3-Saída do efluente)

A entrada do efluente na coluna de carbonatação ocorre do lado direito, por meio de uma mangueira conectada a bomba de aquário utilizada na recirculação. O retorno do efluente para a LAT ocorre no lado esquerdo, pela estrutura de PVC.

Foi utilizada bomba de aquário (Sarlobetter SB 1000A) para promover a recirculação do efluente pela coluna de carbonatação. A vazão de recirculação foi de 4 L min⁻¹, gerando um tempo de detenção do efluente na coluna de carbonatação de 10 minutos.

6.2.4. Eficiência de dissolução de CO₂

A eficiência real de transferência de CO₂ da coluna de carbonatação em cada uma das LATs foi mensurada a partir de procedimento descrito por Putt et al. (2011). Cada uma das LATs foi preenchida com água de torneira e o pH foi elevado para 8 utilizando solução de NaOH 10% (m.v⁻¹). O CO₂ foi borbulhado até que o pH de cada uma das LATs atingisse 7. O pH foi monitorado com sonda da marca Hach, modelo HQ40d. Em seguida o pH foi elevado novamente para 8 com a solução de NaOH e o CO₂ absorvido foi quantificado pela reação de neutralização ácido-base entre ácido carbônico e hidróxido de sódio, demonstrada abaixo:



O número de mols de CO₂ transferido foi calculado pela Equação 6.3:

$$M_{\text{CO}_2} = \frac{QC\tau}{V_m} \quad \text{Equação 6.3}$$

Em que:

Q é a vazão de gás adicionada (1 L min⁻¹), C é a concentração de CO₂ na mistura de gases adicionada (99%), τ é a duração da adição de CO₂ (em minutos) e V_m é o volume molar a 1 atm e 25°C (24,465 L mol⁻¹).

O número de mols de NaOH foi calculado pela Equação 6.4:

$$M_{\text{NaOH}} = \frac{VC\rho}{MW} \quad \text{Equação 6.4}$$

Em que:

V é o volume em mL da solução de NaOH adicionado para elevar o pH de 7 para 8, C é a concentração da solução (10%), ρ é a densidade da solução (1,1 g mL⁻¹) e MW é o peso molecular do NaOH (40 g mol⁻¹).

A eficiência de dissolução de CO₂, foi calculada como sendo:

$$E(\%)_{\text{CO}_2} = \frac{M_{\text{NaOH}}}{2M_{\text{CO}_2}} \times 100 \quad \text{Equação 6.5}$$

6.2.5. Coeficiente volumétrico de transferência de massa

Reatores para a produção de microalgas necessitam de agitação constante do meio líquido, com o intuito de homogeneizar a exposição das células à radiação solar e evitar o surgimento de zonas mortas, gradientes de nutrientes e a sedimentação da biomassa já existente. Somado a isso, a agitação deve contribuir para a liberação de oxigênio dissolvido, evitando assim a inibição da atividade fotossintética (Kumar et al. 2010). No caso das LATs, essa agitação é realizada por pás giratórias ligadas a um eixo instalado perpendicularmente à direção do fluxo do meio de cultivo. Essa movimentação, todavia, promove a liberação de CO₂ para a atmosfera, e conhecê-la pode ser importante para se avaliar a eficiência de assimilação de CO₂ pelas microalgas.

Assim, o coeficiente volumétrico de transferência de massa (K_La) relativo a esse fenômeno foi determinado de acordo com Valdés et al. (2012). Foi traçado o perfil de pH das LATs (LAT 1, LAT 2 e LAT 3) ao longo de um dia de operação, com as LATs preenchidas com água de torneira, sem a presença de microalgas, evitando a influência da atividade fotossintética e garantindo que, a elevação do pH ao longo do tempo seja apenas em função da perda promovida pela movimentação das pás. Além do pH, foram monitoradas a alcalinidade total e a temperatura. A alcalinidade foi determinada de acordo com o Standard Methods of Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012) e a temperatura, com a mesma sonda utilizada para o pH, descrita anteriormente. Com esses dados, foram obtidas as concentrações de carbono inorgânico dissolvido (CID) nas respectivas LATs, de acordo com Mackereth (1978).

A partir de desses dados, o coeficiente volumétrico de transferência de massa foi obtido a partir da Equação 6.6:

$$\frac{dC}{dt} = K_La(C^* - C) \quad \text{Equação 6.6}$$

Em que:

dC/dt é a taxa de transporte volumétrico de CO₂ no líquido (mol min⁻¹ L⁻¹), K_La é o coeficiente volumétrico de transferência de massa (min⁻¹), C^* representa

a concentração de saturação de CO₂ (mol L⁻¹), que pode ser determinada via Lei de Henry (Equação 6.7), e C a concentração de CO₂ no líquido (mol.L⁻¹).

$$C^* = \frac{P_{CO_2}}{H} \quad \text{Equação 6.7}$$

Em que:

P_{CO2} é a pressão parcial de CO₂ no ar, em atm, e H é a constante de Henry para CO₂, 29,41 atm.mol⁻¹.L⁻¹.

Integrando a Eq. (6.6) com C variando de C₀ a C e t variando de 0 a t, obtêm-se a Equação 6.8:

$$\ln \frac{(C^* - C_0)}{(C^* - C)} = K_L a \cdot t \quad \text{Equação 6.8}$$

A partir do gráfico plotado da Eq. (6.8), o K_La foi obtido para cada uma das LATs avaliadas.

6.2.6. Eficiência de assimilação de CO₂

A eficiência de assimilação de CO₂ foi determinada para LAT 1, LAT 2 e LAT 3 durante operação das LATs para produção de biomassa, utilizando-se efluente oriundo de reator anaeróbico como meio de cultivo. Essa operação foi realizada em batelada, com o intuito de obter a curva de crescimento de biomassa em cada uma das LATs, e teve duração de 8 dias. Não foi adicionado inóculo às LATs, permitindo assim que espécies autóctones se desenvolvessem.

Durante a operação foram monitoradas as variáveis alcalinidade total, pH e temperatura, com o intuito de obter a concentração de CO₂ dissolvido (Mackereth, 1978) e também sólidos suspensos voláteis (SSV), clorofila *a* (chl *a*) e radiação fotossinteticamente ativa incidente (PAR) e subaquática (SubPAR). As concentrações de SSV foram determinadas seguindo especificações do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012). A chl *a* foi mensurada utilizando-se técnica de extração com etanol 80% a quente como descrito em norma holandesa (NEDERLANDS Norm, 1981), com base em Nush (1980). A PAR foi determinada através do radiômetro LI-COR - LI-193 Underwater Spherical

Quantum Sensor. O coeficiente de atenuação da radiação subaquática (k_d) foi obtido através dos dados de SubPAR medidos ao meio dia. A SubPAR foi medida a 5 cm da superfície na LAT 1, a 5 cm e a 15 cm na LAT 2 e a 5 cm, 15 cm e 25 cm na LAT 3.

Assim, foi possível obter a diferença na concentração de CO_2 no meio de cultivo em um determinado intervalo de tempo, e com os valores de $K_L a$, determinar o quanto dessa diferença foi devido à perda pela agitação e quanto foi devido à atividade fotossintética. Esse raciocínio pode ser resumido pela Equação 6.9:

$$\frac{dC}{dt} = K_L a(C^* + C) + R_{photo} \quad \text{Equação 6.9}$$

Em que:

R_{photo} representa a taxa de consumo de CO_2 pela atividade fotossintética das microalgas ($mol\ L^{-1}\ h^{-1}$).

A eficiência de assimilação de CO_2 pelas microalgas nas três LATs avaliadas ao longo dos dias de operação foi obtida com a Equação 6.10:

$$\eta = \frac{CO_2\ assimilado}{CO_2\ assimilado + CO_2\ perdido\ pela\ agitação} \times 100 \quad \text{Equação 6.10}$$

Ressalta-se que pelo método utilizado, não se considerou a adição de CO_2 no meio de cultivo promovida pela degradação aeróbia da matéria orgânica presente no efluente, tanto por bactérias heterotróficas quanto por microalgas mixotróficas.

6.3. Resultados e Discussão

6.3.1. Eficiência de dissolução de CO_2

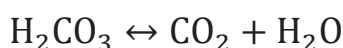
Na Tabela 6.1 são apresentadas as eficiências de dissolução de CO_2 nas LATs avaliadas.

Tabela 6.1 - Eficiência de dissolução de CO₂ nas lagoas de alta taxa

LAT	Mols de CO ₂ adicionados	Tempo de adição (min)	NaOH adicionado (mL)	Mols de CO ₂ dissolvidos	Eficiência de dissolução (%)
LAT 1	20,7	5,1	75	10,3	50
LAT 2	21,8	5,4	76	10,45	48
LAT 3	24,6	6,1	82	11,3	46

A eficiência de dissolução de CO₂ é influenciada pelas características do reator. No presente estudo, a coluna de carbonatação foi igual para as três LATs, desde o volume, passando pela vazão de recirculação, até as características do difusor de gás. Como as LATs possuem a mesma área superficial, a adoção de profundidades diferentes implicou em volumes diferentes. Logo, o tempo necessário para recircular o volume de cada LAT pela coluna de carbonatação pode justificar a diferença observada nas eficiências de dissolução apresentadas. No entanto, nota-se que essa diferença foi reduzida.

O carbono inorgânico pode estar presente em diferentes formas químicas, que se convertem entre si, a depender do pH (Becker, 1994), de acordo com o equilíbrio químico exposto abaixo.



Na faixa de pH utilizada, entre 7 e 8, uma porcentagem significativa de carbono inorgânico apresenta-se na forma volátil, ou seja, H₂CO₃ ou CO₂ dissolvido. Com isso, concentrações de CO₂ acima da saturação do ar resultaram em maiores perdas para a atmosfera (Putt et al. 2011). No presente estudo, observou-se que o pH ficou estacionado por maior tempo em 7,1, 7,14 e 7,32 para as LATs 1, 2 e 3, respectivamente, enquanto o CO₂ continuava a ser adicionado. Isso ocorreu devido ao equilíbrio entre a taxa de adição do gás e a perda para a atmosfera. Esse comportamento também foi observado por Putt et al. (2011), que avaliaram a adição de CO₂ em LAT por meio de coluna de carbonatação. Os autores relataram a estabilização do pH em 7,11,

com adição de gás com 5% de CO₂. Ketheesan e Nirmalakhandan (2012) também observaram o equilíbrio do pH em valores inferiores a 8 frente a adição contínua de gás, com diferentes concentrações de CO₂, de 0,25% a 3%. Para verificar e ilustrar a perda de CO₂ para a atmosfera devido à volatilidade do gás em valores de pH próximos a 7, o mesmo procedimento experimental foi realizado na faixa de pH de 8 a 9, sendo que as eficiências obtidas foram de 76%, 78% e 75%, para as LATs 1, 2 e 3, respectivamente. Esses valores foram bem próximos à eficiência teórica considerada, de 80%. A diferença para o valor teórico pode ser atribuída a coalescência das bolhas introduzidas na coluna de carbonatação, resultando na redução da superfície de contato entre as fases gasosa e líquida (Carvalho e Malcata, 2001).

Esses dados reforçam a importância do critério para a adição de CO₂, mais especificamente, a faixa de pH que será adotada para controlar essa adição. Embora na faixa de pH entre 8 e 9 a eficiência de dissolução tenha sido elevada, sabe-se que em valores a partir dessa faixa pode-se ter a perda de nutrientes pela volatilização do nitrogênio amoniacal e pela precipitação de sais de fósforo. Além disso, ressalta-se o risco de inibição do crescimento das microalgas, caso a concentração de amônia livre chegue a valores demasiadamente elevados ($> 30 \text{ mg L}^{-1}$) em pH > 9 e temperatura entre 20°C e 25°C (Azov e Goldman, 1982). Apesar de a maioria das espécies de microalgas apresentarem crescimento ótimo em pH entre 7 e 8, os resultados mostram que dentro dessa faixa pode ocorrer o equilíbrio entre fornecimento e perda para atmosfera. Nesses casos, o controle do pH em faixas mais restritas, entre 7,5 e 8 por exemplo, reduziriam as perdas de CO₂, sem prejudicar o crescimento das microalgas. Essa afirmação corrobora com de Godos et al. (2014), que afirmam que um equilíbrio deve ser encontrado, de forma a promover o crescimento, sem reduzir drasticamente a eficiência de transferência de massa.

Outros sistemas que visam promover a eficiente transferência de massa na adição de CO₂ em LATs têm sido avaliados. Li et al. (2013) avaliaram a adição de CO₂ em LAT com a superfície fechada, com o intuito de elevar o tempo de contato das bolhas de gás com a água. A eficiência de dissolução apresentou ampla faixa de variação, de 20% a 80%, a depender da concentração de CO₂

na bolha, da concentração de CO₂ no meio líquido e da vazão de adição do gás. de Godos et al. (2014) utilizaram valas no canal da LAT, com adição de gás no fundo da mesma, propiciando o aumento do tempo de contato da bolha com o meio líquido. A concentração de CO₂ nas bolhas antes e após a passagem pelo valo reduziu-se de 10,6% para 1,35%.

6.3.2. Coeficiente volumétrico geral de transferência de massa (KLa)

A agitação do meio de cultivo é fundamental nas LATs e exerce várias funções, já descritas anteriormente. Entretanto, a agitação também promove a liberação de CO₂ dissolvido no meio líquido para a atmosfera. Dessa forma, em um estudo sobre a dissolução e a assimilação de CO₂ em uma cultura de microalgas, essa questão deve ser levada em conta (Valdés et al. 2012).

Como mencionado anteriormente, o comportamento do carbono inorgânico foi acompanhado a partir do monitoramento do pH ao longo de um dia, com as LATs preenchidas com água potável, para garantir a ausência de atividade fotossintética pela presença de microalgas. A Figura 6.3 apresenta o comportamento do pH ao longo do dia nas três LATs avaliadas.

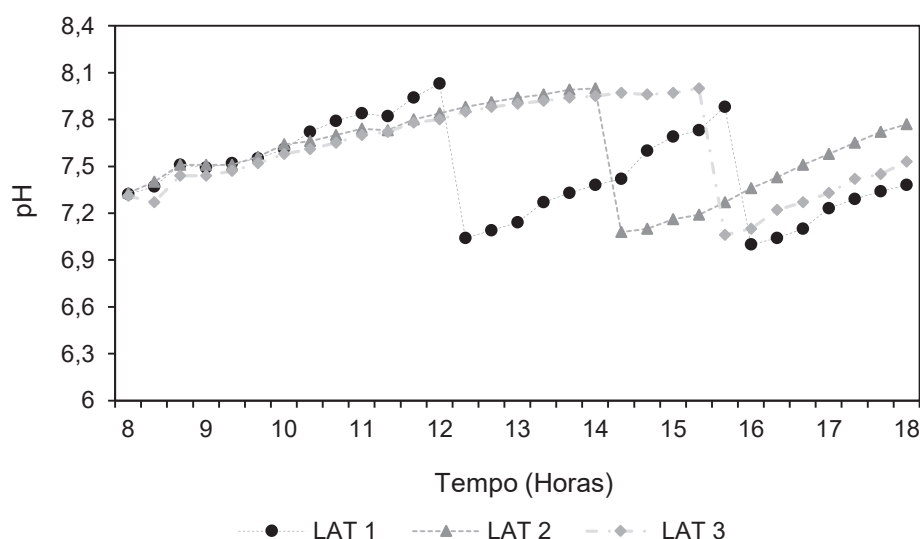


Figura 6.3 - Comportamento do pH nas LATs operando com água.

Na Figura 6.3 é possível observar que a LAT 1 atingiu pH igual a 8 antes da LAT 2, que por sua vez, atingiu esse valor antes da LAT 3. A elevação do pH nas LATs operando apenas com água foi atribuída à liberação do CO₂ para a atmosfera. No entanto, apesar dessa perda ter sido inversamente

proporcional à profundidade das LATs, os valores de K_{La} foram semelhantes para as três LATs estudadas, sendo de 0,0007, 0,0005 e 0,0004 min^{-1} , para as LATs 1, 2 e 3, respectivamente. Ainda pela interpretação do gráfico da Figura 6.3, percebe-se que o ciclo de adição de CO_2 , devido apenas à perda para a atmosfera, teve duração de 4, 6 e 7 horas, nas LATs 1, 2 e 3, respectivamente. Li et al. (2013) avaliaram a variação do K_{La} em lagoa de 12 L com a superfície fechada, com o intuito de aumentar o tempo de contato das bolhas de gás com o meio de cultivo. Os autores observaram que o K_{La} foi proporcional à vazão de gás adicionada. Para a adição de gás com 100% de CO_2 os valores de K_{La} foram próximos ao do presente estudo ($<0,001 \text{ min}^{-1}$). Outras pesquisas encontraram resultados distintos. de Godos et al. (2014) apresentaram valores de coeficiente de transferência de massa de 0,015 min^{-1} nos canais de LAT com 50 m de comprimento, com adição de gás com 10% de CO_2 . Putt et al. (2011), em LAT de 420 L e adição de gás com 5% de CO_2 por coluna de carbonatação obtiveram K_{La} de 0,03 min^{-1} .

6.3.3. Eficiência de assimilação de CO_2 pelas microalgas

As eficiências de assimilação de CO_2 foram calculadas com base no carbono dissolvido na coluna de carbonatação. Outros estudos obtiveram a eficiência com base na produtividade de biomassa e no volume de carbono fornecido ao sistema (Ketheesan and Nirmalakhandan, 2012; de Godos et al. 2014). A biomassa obtida nas LATs dessa pesquisa não possuiu apenas microalgas, sendo constituída por um consórcio de microrganismos. Assim, a utilização da produtividade diária de biomassa poderia superestimar a eficiência de utilização de CO_2 .

Na Figura 6.4 é apresentada a eficiência de assimilação de CO_2 nas LATs avaliadas ao longo da operação. Os dados apresentados referem-se ao meio dia de cada dia da operação.

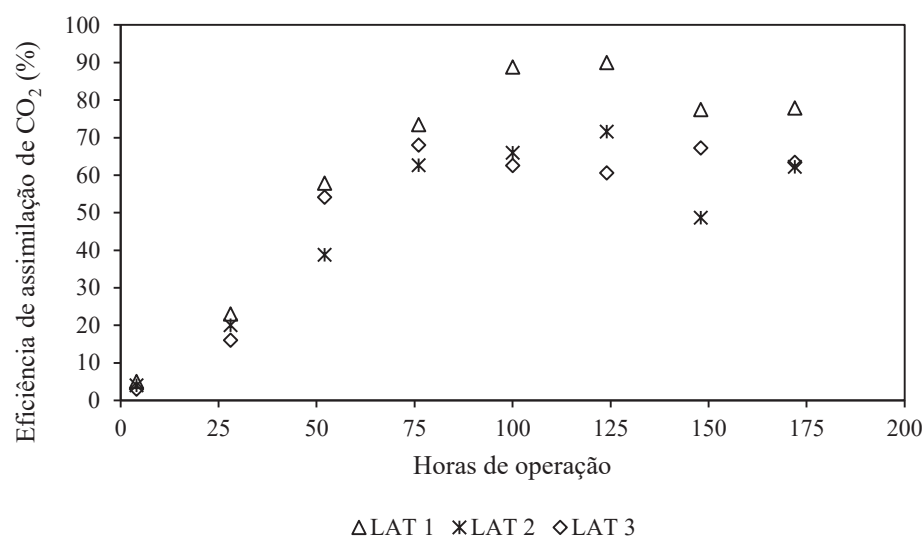


Figura 6.4 - Eficiência de assimilação de CO₂ nas LATs.

A LAT 1 apresentou maior eficiência de assimilação de CO₂ durante todo o período de operação, atingindo eficiência máxima aproximadamente na centésima hora de operação, em 90%. A LAT 2 atingiu eficiência máxima após 125 horas, com 72%. Já a LAT 3 atingiu eficiência máxima no com 150 horas de operação, com 68%.

A maior eficiência da LAT 1 reflete-se na maior concentração de clorofila *a* obtida nessa lagoa, como pode ser observado na Figura 6.5. As características iniciais do meio de cultivo foram as mesmas para as três lagoas, implicando em fornecimento similar de nutrientes como nitrogênio e fósforo. Além disso, o abastecimento de CO₂ foi realizado nas mesmas condições e com o mesmo critério, ou seja, a manutenção do pH entre 7 e 8. No entanto, as profundidades distintas propiciaram condições também distintas de disponibilidade de luz em cada LAT, o que pode ter sido o fator determinante para a diferença na concentração de clorofila *a* e na eficiência de assimilação de CO₂.

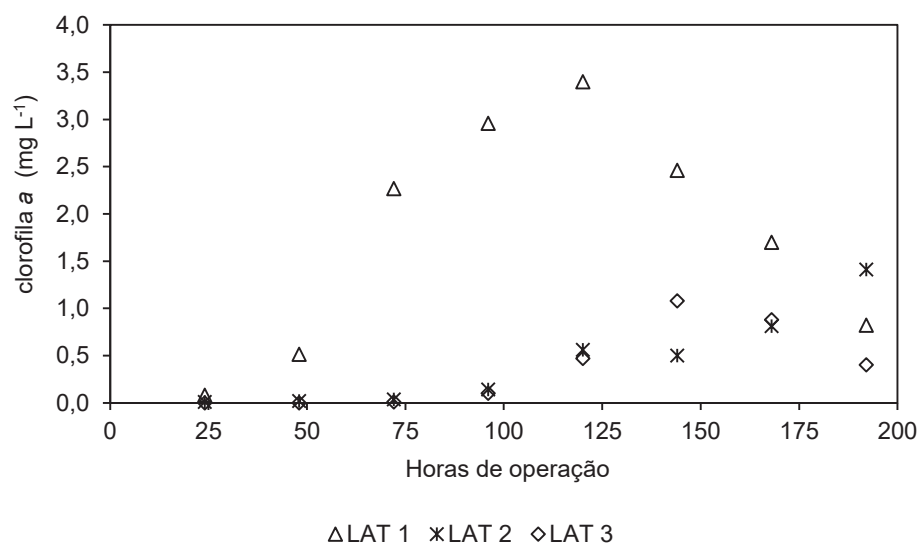


Figura 6.5 - Concentração de clorofila *a* nas LATs.

A Figura 6.6 apresenta a PAR e o coeficiente de atenuação da radiação subaquática (k_d) ao longo da operação das LATs. Percebe-se que os valores de k_d foram semelhantes no começo da operação, fato esperado, uma vez que o meio de cultivo foi o mesmo. No entanto, a atenuação semelhante permite dizer que a LAT com menor profundidade teve maior fração de coluna d'água com disponibilidade de luz, o que propiciou maior crescimento de biomassa, e, conseqüentemente, a elevação do k_d . Esse comportamento pode justificar a maior eficiência de assimilação apresentada pela LAT 1.

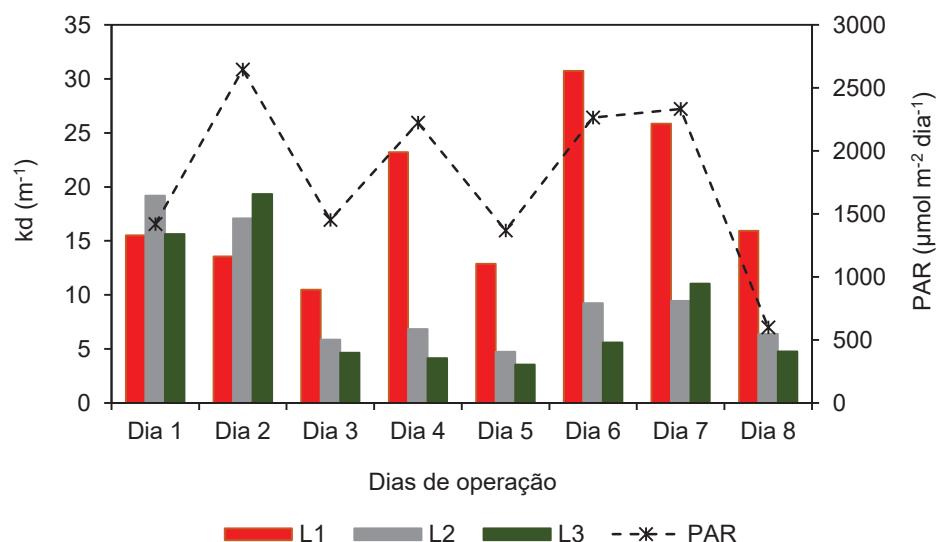


Figura 6.6 - Radiação fotossinteticamente ativa (PAR) e coeficiente de atenuação da radiação subaquática (k_d) durante a operação.

Sutherland et al. (2014) obtiveram comportamento semelhante em estudo realizado na Nova Zelândia, durante o verão, com maior atenuação da radiação e maior concentração de clorofila *a* ao longo da operação em lagoa de 20 cm de profundidade, em relação a lagoas de 30 e 40 cm. No estudo citado o k_d variou de 11,8 a 48,7 m^{-1} , e no presente estudo variou de 10,5 a 30,8 m^{-1} .

Nas LATs 2 e 3, a redução do k_d com o tempo de operação pode ser explicada pela degradação da matéria orgânica em suspensão. Diferentemente da LAT 1, nas outras duas LATs a biomassa algal não se desenvolveu a ponto de manter ou elevar as condições de atenuação da radiação. Os valores de SSV para as LATs podem ilustrar tal explicação. A concentração inicial foi de 81,3 $mg\ L^{-1}$ e atingiu ao final da operação 69 $mg\ L^{-1}$ e 56,3 $mg\ L^{-1}$, nas LATs 2 e 3, respectivamente, enquanto na LAT 1, a concentração máxima foi de 225 $mg\ L^{-1}$ e ao final da operação foi de 106 $mg\ L^{-1}$.

Os resultados observados indicam que em LATs com menores profundidades, menores tempos de detenção podem ser adotados. Com maior disponibilidade de luz, as microalgas se desenvolvem em taxas superiores. No entanto, outros fatores além da eficiência de assimilação de carbono devem ser considerados, como produtividade de biomassa e eficiência de remoção de nutrientes, buscando-se o ponto de equilíbrio entre eles.

Na Tabela 6.2 são apresentados estudos realizados em diferentes sistemas de cultivo, com diferentes sistemas de adição de CO₂.

Tabela 6.2 - Valores de eficiência de assimilação de CO₂ em diferentes sistemas apresentados na literatura.

Espécie/gênero	Reator (adição de gás)	% CO ₂ no gás	Controle da adição de CO ₂	Eficiência máxima de utilização de CO ₂ (%)	Produtividade de biomassa	Referência
<i>Scenedesmus sp.</i>	Airlift raceway	0,25	Contínua	33*	0,19 (v)	Ketheesan and Nirmalakhandan (2012)
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Bubble column	100	pH entre 8 e 7	55	0,05 (v)	Valdés et al. (2012)
<i>Chlorella vulgaris</i>	Closed Raceway Pond	15	A cada 10 s	56*	0,32 (v)	Li et al. (2013)
-	Raceway (valo de adição de CO ₂)	10,6	pH entre 8 e 6	66*	16,7 (a)	de Godos et al. (2014)
Consórcio	Raceway (difusores de gás no fundo da lagoa)	100	pH entre 8 e 7,8	-	16,7 (a)	Park and Craggs (2010)
<i>Nannochloropsis oculata</i>	Raceways (difusores de gás no fundo da lagoa)	11 a 14	Continua	33	-	Cheng et al. (2015)
<i>Microcystis aeruginosa</i>	High rate algal mesocosm	100	pH fixo em 6,5 ± 0,1	-	22,9 (a)	Sutherland et al. 2015
Consórcio	High rate ponds	99,9	pH entre 8 e 7	90	7,5 (a)	Este estudo

(v) g L⁻¹ dia⁻¹; (a) g m⁻² dia⁻¹; *cálculo realizado com base no CO₂ abastecido. Nos outros estudos, os cálculos foram realizados com base no CO₂ dissolvido.

As distintas características dos sistemas exigem análise cautelosa da Tabela 6.2. Contudo, é importante observar aspectos levantados que podem ser importantes para qualquer sistema de cultivo de microalgas. Valdés et al. (2012), considerando apenas o carbono dissolvido no meio líquido, obtiveram

eficiência de assimilação de até 55% em reatores de coluna de bolhas. Os autores destacaram a relação da eficiência de assimilação com a PAR durante os dias de operação, salientando que a primeira é diretamente proporcional à segunda, o que de certa forma, possui relação com a disponibilidade de luz propiciada pelas diferentes profundidades nas LATs. Li et al. (2013), em estudo realizado em LAT com cobertura na superfície, com a adição de gás diretamente no fundo da lagoa, em concentrações de 15% de CO₂, obtiveram 95% de eficiência de utilização, quando a dissolução de CO₂ teve eficiência de 100% (o que coloca em base de comparação com esse estudo), valor próximo ao observado para a LAT 1. Esse valor foi obtido a partir de fornecimento intermitente de gás, enquanto o fornecimento contínuo permitiu eficiência de 64%. Cheng et al. (2015) avaliaram a adição contínua de gás com 11 a 14% de CO₂ em LAT de 1191 m², com auxílio de 50 dispersores no fundo da lagoa. Devido à adição contínua de CO₂, o meio de cultivo ficou saturado do gás, com valores de pH em torno de 6,2. Os autores defenderam a não utilização de sistemas de controle da adição de CO₂ em função do pH, uma vez que observaram que a eficiência de assimilação de CO₂ se elevou em função da radiação incidente. No entanto, a eficiência de assimilação de CO₂ foi de 1/3 da eficiência de dissolução de CO₂ do gás adicionado. Isso mostra que grande parte do carbono adicionado permaneceu no meio de cultivo sem ser assimilado, ou então se desprende para a atmosfera. Sutherland et al. (2015) avaliaram a adição de CO₂ com a fixação dos valores de pH entre 6,5 e 9, e encontraram melhores resultados de tratamento de efluentes em pH 6,5 do que em valores maiores. De fato, com o pH em valores próximos a esses, tem-se maior quantidade de CO₂ no carbono inorgânico dissolvido. As microalgas assimilam preferencialmente CO₂, por difusão passiva, do que HCO₃⁻ ou CO₃⁻², com um transporte ativo (Sutherland et al. 2015). Por outro lado, como foi mencionado anteriormente, nesse valor de pH também pode-se elevar a perda para a atmosfera. Os autores ponderaram que manter o pH nesse patamar em LATs de grande escala pode não ser viável financeiramente devido a necessidade de replicar os dispositivos de adição de CO₂. Ressalta-se que o aumento na produção de biomassa pode não compensar o investimento.

O presente estudo mostrou que a assimilação de CO₂ é mais eficiente em LATs com menores profundidades, devido a maior disponibilidade de luz propiciada por essa característica. A adoção de menores profundidades implica em maiores áreas superficiais, o que muitas vezes pode ser um empecilho à utilização das LATs. Assim, estudos futuros, com abordagem de análise de ciclo de vida, por exemplo, podem contribuir para se quantificar os impactos econômico e ambiental das perdas de CO₂ nas LATs, e com isso permitir encontrar o ponto ótimo entre assimilação de CO₂, produtividade de biomassa e custos de operação, objetivando a viabilidade econômica e ambiental da produção de biomassa algal.

6.4. Conclusão

A eficiência de dissolução de CO₂ na coluna de carbonatação foi semelhante nas LATs avaliadas, não sofrendo interferência significativa da profundidade. Contudo, a redução da faixa de pH para controle da adição de gás pode contribuir para a redução de perdas, devido à volatilidade do CO₂ em valores de pH próximos a 7. A perda de CO₂ dissolvido pela movimentação das pás foi reduzida e também não sofreu interferência da profundidade. Todavia, a eficiência de assimilação foi influenciada pela profundidade, devido à disponibilidade de radiação no interior das LATs. A menor profundidade propiciou melhores condições de radiação, e, conseqüentemente, maior crescimento de microalgas e maior assimilação de CO₂. Nas LATs com maiores profundidades, a degradação da matéria orgânica ocorreu, entretanto, de forma mais rápida que o crescimento de microalgas.

6.5. Referências Bibliográficas

APHA. Standard Methods for examination of water and wastewater. Washington: American Water Work Association, Water Environmental Federation. 2012.

Azov, Y., Goldman, S. Operation of high-rate oxidation ponds: theory and experiments. Water Research, 16, 1153-1160. 1982.

Becker, E. W. Microalgae: biotechnology and microbiology. 1 ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1994, 293p.

Carvalho, A. P., Malcata, F. X. Transfer of carbon dioxide within cultures of microalgae: plain bubbling versus hollow fiber modules. *Biotechnol. Prog.* 17, 265–272. 2001.

Carvalho, A. P., Meireles, L. A., Malcata, F. X. Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. *Biotechnol. Progr.* 22 (6), 1490 – 1506. 2006.

Cheah, W. Y., Show, P. L., Chang, J. S., Ling, T. C., Juan, J. C. Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae. *Bioresource Technology*, 184. 190 – 201. 2015.

Cheng, J., Yang, Z., Huang, Y., Huang, L., Hu, L., Xu, D., Zhou, J., Cen, K. Improving growth rate of microalgae in a 1191 m² raceway pond to fix CO₂ from flue gas in a coal-fired power plant. *Bioresource Technology*, 190. 235 – 241. 2015.

Couto, E. A., Calijuri, M. L., Assemany, P. P., Tango, M. D., Satiago, A. F. Influence of solar radiation on nitrogen recovery by the biomass grown in high rate ponds. *Ecological Engineering*, 81. 140 – 145. 2015.

De Godos, I., Mendoza, J. L., Acién, F. G., Molina, E., Banks, C. J., Heaven, S., Rogalla, F. Evaluation of carbon dioxide mass transfer in raceway reactors for microalgae culture using flue gases. *Bioresource Technology*, 153. 307 – 314. 2014.

Ketheesan, B., Nirmalakhandan, N., 2012. Feasibility of microalgal cultivation in a pilot-scale airlift-driven raceway reactor. *Bioresource Technology*. 108, 196–202.

Kumar, A., Ergas, S., Yuan, X., Sahu, A., Zhang, Q., Dewulf, J., et al. Enhanced CO₂ fixation and biofuel production via microalgae: recent developments and future directions. *Trends Biotechnology*, 28, 371-380. 2010.

Li, S., Luo, S., Guo, R. Efficiency of CO₂ fixation by microalgae in a closed raceway pond. *Bioresour. Technol.* 136, 267–272. 2013.

Mackereth, F. J. H.; Heron, J.; Talling, J. E. Water analysis: some revised methods for limnologists. *Freshwater Biological Association. Sci. Pub.* n.36, Wilson and Sons LTDA. 117 p. 1978.

Mendoza, J. L., Granados, M. R., de Godos, I., Acién, F. G., Molina, E., Banks, C., Heaven, S. Fluid-dynamic characterization of real-scale raceway reactors for microalgae production. *Biomass Bioenergy* 54, 267–275. 2013.

NEDERLANDSE NORM.NEM 6520. Netherlands. 1981.

Nush, E. A. Comparison of different methods for chlorophyll and phaepigment. Arch. Hydrobiolol. Bech. Stuttgart, 14, 14-36. 1980.

Park, J. B. K., Craggs, R. J. Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. Water Science and Technology, 61(3), 633-639. 2010.

Park, J. B. K., Craggs, R. J., Shilton, A. N. Wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. Bioresource Tecnology, 102, 35-42. 2011.

Putt, R., Singh, M., Chinnasamy, S., Das, K.C. An efficient system for carbonation of high-rate algae pond water to enhance CO₂ mass transfer. Bioresour. Technol. 102, 3240–3245. 2011.

Savage, P. E., Hestekin, J. A. A Perspective on Algae, the Environment, and Energy. Environmental Progress and Sustainable Energy, 32(4), 877-883. 2013.

Shah, Y., Kelkar, B., Delker, W., 1982. Design parameters estimations for bubble column reactors. AIChE J. 28 (3), 353–379.

Stepan, D., Shockey, R., Moe, T., Dorn, R. Carbon dioxide Sequestering using Microalgae Systems. US Department of Energy, Pittsburgh, PA. 2002.

Sutherland, D. L., Turnbull, M. H., Craggs, R. J. Increased pond depth improves algal productivity and nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds. Water Reserch, 53, 271-281. 2014.

Sutherland, D. L., Williams, C. H., Turnbull, M. H., Broady, P. A., Craggs, R. J. The effects of CO₂ addition along a pH gradient on wastewater microalgae photo-physiology, biomass production and nutrient removal. Water Research, 70. 9 – 26. 2015.

Valdés, F. J., Hernández, M. R., Catalá, L., Marcilla, A. Estimation of CO₂ stripping/CO₂ microalgae consumption ratios in a bubble column photobioreactor using the analysis of the pH profiles. Application to *Nannochloropsis oculata* microalgae culture. Bioresource Technology, 119. 1-6. 2012.

Vasumathi, K. K., Premalatha, M., Subramanian, P. Parameters influencing the design of photobioreactor for the growth of microalgae. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16. 5443 – 5450. 2012.

7. PRODUÇÃO DE BIOMASSA ALGAL A PARTIR DO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO EM LAGOAS DE ALTA TAXA COM DIFERENTES PROFUNDIDADES

Resumo

O desempenho de lagoas de alta taxa (LATs) pode ser influenciado por fatores ambientais, operacionais e biológicos. A profundidade é reconhecida como um recurso operacional fundamental para esses reatores, uma vez que influencia a disponibilidade de radiação disponível para a realização da fotossíntese pelas microalgas. Apesar disso, as recomendações sobre a adoção da profundidade adequada são vagas. Esse estudo avaliou o efeito da profundidade de LATs na produção de biomassa algal durante o tratamento de esgoto doméstico. Foram avaliadas LATs com 20, 30 e 40 cm de profundidade, com e sem a adição de CO₂. Além disso, também foi avaliada LAT de 40 cm de profundidade com pré-desinfecção ultravioleta. Os resultados mostraram que independentemente da adição de CO₂, as LATs de 20 cm apresentaram maiores concentrações de clorofila *a*, atingindo concentrações máximas de 5,8 mg L⁻¹ e 4,3 mg L⁻¹, nas LATs 1 e 4, respectivamente. Durante o período de verão, para as LATs com adição de CO₂, a concentração máxima de clorofila *a* na LAT de 30 cm foi de 1,4 mg L⁻¹ e na LAT de 40 cm foi de 1,1 mg L⁻¹. A remoção de COT e DQO não foi influenciada pela adição de CO₂, provavelmente, devido ao crescimento de microrganismos heterotróficos. O modelo obtido a partir do comportamento da clorofila *a* em função do tempo para a LAT com pré-desinfecção UV foi agrupado juntamente com o modelo obtido para a LAT com 30 cm sem a utilização do dispositivo. O estudo mostrou que frente a adição de CO₂ e a pré-desinfecção UV, os modelos obtidos para LATs de 40 cm são agrupados em conjunto com aqueles obtidos para LAT de 30 cm, o que retratata o mesmo comportamento em função do tempo. Dessa forma, pode-se afirmar que os dispositivos avaliados representam alternativas para a redução da demanda de área do sistema.

Palavras-chave: lagoas de alta taxa, microalgas, tratamento de efluentes, produção de biomassa

7.1. Introdução

Lagoas de alta taxa (LATs) consistem em uma das principais alternativas para a produção de biomassa algal em grande escala, principalmente devido ao baixo custo de implantação e baixo consumo energético, o que significa reduzido custo operacional (de Godos et al. 2010; Pittman et al. 2011). Suas principais desvantagens dizem respeito ao risco de contaminação, perdas por evaporação, e principalmente, a elevada demanda de área (Arbib et al. 2013; Peccia et al. 2013).

As características das LATs permitem que esse reator se insira eficientemente em um sistema avançado de lagoas, constituinte de uma estação de tratamento de efluentes (ETE). Nesse contexto, o conceito central do funcionamento das LATs está relacionado ao fornecimento de oxigênio pelas microalgas para a degradação heterotrófica de compostos orgânicos por parte de bactérias, que por outro lado, fornecem CO₂ necessário à fotossíntese. Durante o crescimento dessa biomassa, algal ou não, nutrientes são assimilados, permitindo a recuperação dos mesmos (Couto et al. 2015) em fins como a produção de fertilizantes, produtos para a alimentação animal e também a conversão em biocombustíveis (Sutherland et al. 2014a). Toda essa dinâmica ilustra a aplicabilidade das LATs para o tratamento de efluentes, combinando tratamento secundário e terciário (Rawat et al. 2011). Mais do que isso, a integração do tratamento de efluentes com a produção de biomassa pode representar um caminho para a viabilidade econômica da produção de biocombustíveis, uma vez que os insumos para a produção seriam obtidos sem custos (Sutherland et al. 2015).

Diversos estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de otimizar o desempenho das LATs em relação a produção de biomassa. Park et al. (2011) avaliaram a recirculação da biomassa como forma de favorecer o crescimento de espécie com melhores características de sedimentabilidade. Após a recirculação, a abundância relativa da espécie *Pediastrum* sp. foi de 90%, contra 53% sem a recirculação, o que proporcionou melhora de 30% na eficiência de sedimentação da biomassa. Santiago et al. (2013) avaliaram a pré-desinfecção ultravioleta (UV) do esgoto doméstico a montante das LATs,

com o intuito de reduzir a competição por espaço e nutrientes, favorecendo o crescimento de microalgas. Os autores observaram que produção de clorofila *a* foi superior nas LATs com o dispositivo de desinfecção. Couto et al. (2015) estudaram o efeito da radiação incidente nas LATs na recuperação de nitrogênio pela biomassa. Os resultados desse trabalho mostraram que, apesar dos níveis de radiação incidente influenciarem na produção de clorofila *a*, não influenciaram na formação de nitrogênio orgânico, devido a assimilação de nitrogênio por bactéria e outros microrganismos constituintes da biomassa.

Esses estudos mostram que apesar de as LATs representarem tecnologia até certo ponto estabilizada, existem formas de otimizar seu funcionamento, aumentando a produção de biomassa e a remoção de nutrientes. Diversos fatores podem impactar a produção de biomassa nas LATs e vários desses fatores podem ser controlados por características de projeto e operação das mesmas (Sutherland et al. 2014a). A profundidade de LAT vai interferir na disponibilidade de luz no meio de cultivo. A luz fornece energia requerida pelas reações fotossintéticas para converter nutrientes inorgânicos dissolvidos em moléculas orgânicas (Sutherland et al., 2014b). Todavia, segundo Chisti (2007), elevados níveis de radiação solar podem interferir na estrutura fotossintética das microalgas, prejudicando seu crescimento, efeito conhecido como foto-oxidação. Mesmo sendo considerado um fator crucial para o desempenho das LATs, as recomendações para adoção da profundidade adequada não são tão claras. Além disso, outro fator reconhecidamente importante para a produção de biomassa é a limitação de carbono. Park e Craggs (2010) afirmam que a produtividade de microalgas pode até dobrar com a adição artificial de CO₂ durante o período diurno. Por outro lado, sabe-se que os custos da adição de CO₂ são significativos, e, portanto, alternativas que não comprometam a viabilidade econômica do sistema devem ser investigadas.

Esse estudo avaliou o efeito da profundidade de LATs com e sem a adição de CO₂ na produção de biomassa algal durante o tratamento de esgoto doméstico. A pré-desinfecção UV em LAT de 40 cm também foi avaliada. O estudo foi realizado com o intuito de averiguar se a suplementação de carbono inorgânico e a desinfecção permitem a adoção de maior profundidade.

7.2. Metodologia

7.2.1. Descrição da unidade experimental

O experimento foi conduzido na unidade experimental de tratamento de efluentes e produção de biomassa situada na área externa do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA), na Universidade Federal de Viçosa (UFV), no estado de Minas Gerais. Viçosa situa-se nas coordenadas UTM 722930 E, 7702005 S, zona 23K. O município está a uma altitude de 670 m, com relevo variando de ondulado a montanhoso. O clima da região é do tipo Cwa, mesotérmico úmido com verões chuvosos e invernos secos, de acordo com classificação de Koppen-Geiger. De acordo com o Instituto Nacional de Meteorologia (INMET), considerando-se dados de 1991 a 2015, a precipitação média anual é de 1286 mm e a umidade relativa do ar é de 81%. Além disso, para o mesmo período, a temperatura média do período seco, entre os meses de abril e setembro, é de 18,1°C enquanto no período chuvoso, entre outubro e março, a temperatura média é de 22,1°C.

O experimento foi composto por sete lagoas de alta taxa (LATs). As LATs foram alimentadas com efluente doméstico tratado por reator anaeróbio de fluxo ascendente de manta de lodo (reator UASB) em escala real. O reator UASB possui volume de 48 m³, 5,7 m de altura e tempo de detenção hidráulica (TDH) de 7 dias. Está situado na Estação de Tratamento de Efluentes da Viçosa (ETE Viçosa), em Viçosa-MG, que é operada pelo Serviço Autônomo de Água e Esgoto (SAAE – Viçosa). Salienta-se a ampla difusão do reator UASB, sobretudo em países em desenvolvimento, devido ao seu baixo custo e facilidade operacional (Santiago et al. 2013). O transporte do efluente anaeróbio da ETE Viçosa até a unidade experimental do LESA foi realizado por meio de caminhão disponibilizado pelo SAAE. Na Figura 7.1 é apresentado o reator UASB utilizado.



Figura 7.1 - Reator UASB da estação experimental da Violeira.

As LATs utilizadas na pesquisa possuem 1,28 m de largura, 2,86 m de comprimento e área superficial de 3,3 m² (Figuras 7.2 e 7.3). São constituídas de fibra de vidro, com pedais em PVC, com duas lâminas. Os pedais são movimentados por motor elétrico de 1 cv. A rotação é reduzida por redutor de velocidade acoplado ao motor e controlado por inversor de frequência (marca WEG, série CFW 10), que garante velocidade entre 0,10 e 0,15 m s⁻¹.



Figura 7.2 - Unidade experimental de tratamento de efluentes e produção de biomassa do LESA.

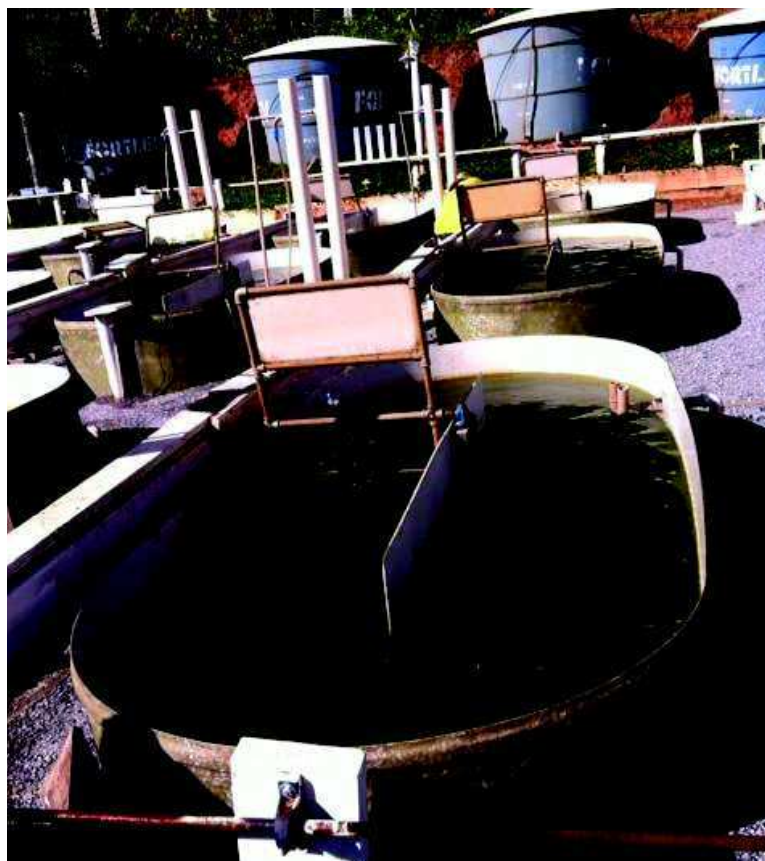


Figura 7.3 - LATs utilizadas na pesquisa.

Foram avaliadas LATs com 20 cm, 30 cm e 40 cm de profundidade. Para cada profundidade, foi avaliada uma LAT com adição de CO₂ (LAT 1, LAT 2 e LAT 3, para 20, 30 e 40 cm, respectivamente) e outra sem adição de CO₂ (LAT 4, LAT 5 e LAT 6, para 20, 30 e 40 cm, respectivamente). A sétima LAT (LAT 7) foi operada com 40 cm de profundidade, sem adição de CO₂, e com a pré-desinfecção do efluente anaeróbico por radiação ultravioleta (UV). Santiago et al. (2013) mostraram que a desinfecção do efluente antes da LAT pode propiciar a maior concentração de clorofila *a*, devido ao maior crescimento de microalgas na biomassa. Isso ocorre devido à redução da competição por espaço e nutrientes no meio após a desinfecção. O intuito nessa pesquisa foi avaliar se a desinfecção UV permite o aumento da profundidade da LAT sem afetar a produtividade de biomassa.

Na Figura 7.4 é apresentado o esquema das LATs utilizadas na pesquisa.

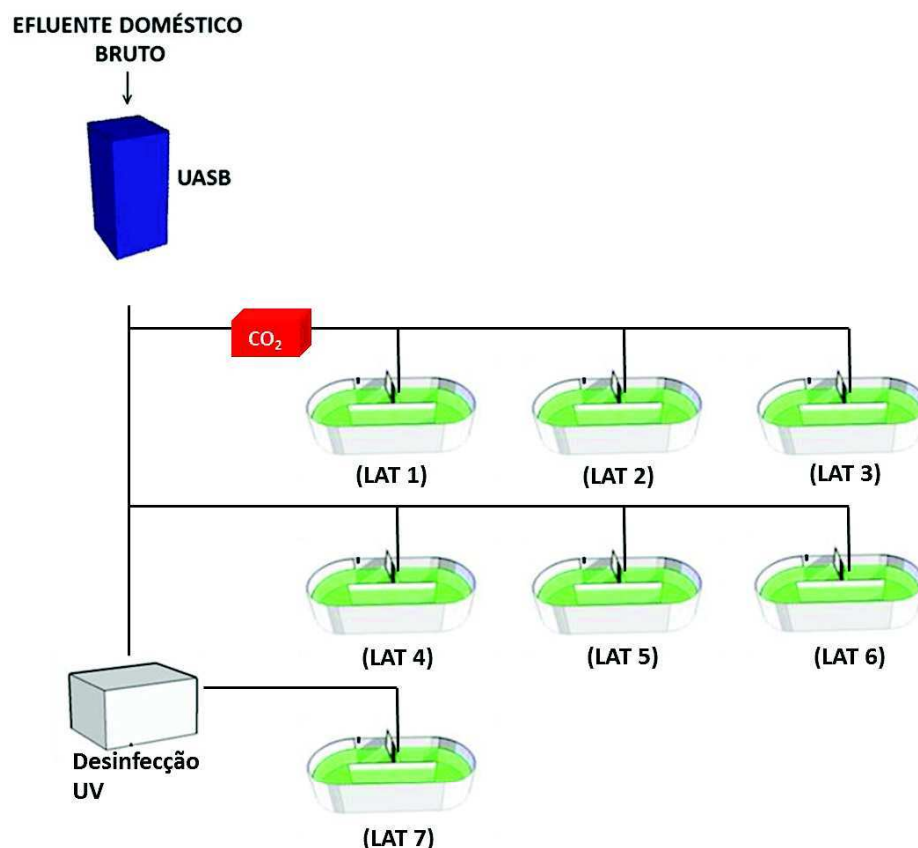


Figura 7.4 - Esquema das LATs com suas características.

Na Tabela 7.1 é apresentado um resumo das características das sete LATs monitoradas.

Tabela 7.1 - Características das LATs monitoradas.

LAT	Profundidade	Volume	Adição de CO ₂	Pré-desinfecção UV
LAT 1	20 cm	660 L	Sim	Não
LAT 2	30 cm	1000 L	Sim	Não
LAT 3	40 cm	1320 L	Sim	Não
LAT 4	20 cm	660 L	Não	Não
LAT 5	30 cm	1000 L	Não	Não
LAT 6	40 cm	1320 L	Não	Não
LAT 7	40 cm	1320 L	Não	Sim

A adição de CO₂ foi controlada a partir do pH, durante o período diurno, mantendo o pH das LATs entre 7 e 8. Foram utilizadas colunas de carbonatação, dimensionadas de acordo com o item 6.2.3. Foi utilizado cilindro de gás com 99% de CO₂. A vazão de gás adicionada foi de 1,0 L min⁻¹, controlada com fluxômetros com capacidade de 0 a 15 L min⁻¹. Foram

utilizados difusores de gás de pedra porosa cilíndrica (As-001 22x12mm) para reduzir o tamanho das bolhas de gás na entrada da coluna de carbonatação. A recirculação do efluente das LATs para a coluna de carbonatação foi realizada por bomba de aquário (Sarlobetter SB 1000A) com vazão de 4 L min⁻¹.

As dimensões do reator de desinfecção UV foram 0,16 m de largura, 0,76 m de comprimento e 0,10 m de coluna d'água. O tempo de detenção foi ajustado de acordo com Santiago (2013), sendo de 8,4 segundos. Foram instaladas duas lâmpadas emersas de radiação UVC (<290nm), de baixa pressão, fabricadas em tubo de quartzo, potência de 20 W cada uma.

7.2.2. Operação e monitoramento

As LATs foram operadas em bateladas, com o intuito de avaliar o crescimento de microalgas em função do tempo nas diferentes condições experimentais. Foram realizadas quatro operações distintas, sendo duas no verão (fevereiro e março de 2015), denominadas Opr 1 e Opr 2, e duas no inverno (julho e setembro de 2015), Opr 3 e Opr 4.

Em cada operação, as LATs foram operadas simultaneamente. O final de cada operação foi determinado pelo decaimento da concentração de clorofila a (chl a) em pelo menos uma das LATs. As variáveis pH, oxigênio dissolvido (OD), temperatura e radiação fotossinteticamente ativa (PAR) foram monitoradas às 8hs, às 12hs e às 17hs. Para as demais variáveis, foi realizada uma coleta diária, sempre às 17hs.

O experimento foi executado em esquema de parcelas subdivididas, tendo nas parcelas as profundidades das LATs e nas subparcelas as horas de operação em que foram realizadas as coletas, no delineamento em blocos casualizados, com 4 repetições (as repetições foram realizadas no tempo, sendo as quatro operações supracitadas).

As variáveis pH, OD e temperatura foram mensuradas na própria estação experimental com a utilização da sonda da marca Hach, modelo HQ40d (*Luminescent Dissolved Oxygen* para oxigênio dissolvido). As demais análises foram executadas em laboratório. As seguintes variáveis seguiram as

especificações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012): sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV), nitrogênio total kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+), nitrato (N-NO_3^-), fósforo solúvel (Ps), demanda química de oxigênio (DQO – solúvel e total) e *Escherichia coli* (*E. coli*). Além disso, o carbono orgânico total (COT) foi determinado pelo equipamento Shimadzu TOC 5000, com amostras filtradas com membranas de 0,45 μm . A determinação da chl *a* foi procedida utilizando-se técnica de extração com etanol 80% a quente, como descrito em norma holandesa (Nederlands Norm, 1981), com base em Nush (1980).

As radiações fotossinteticamente ativa incidente (PAR) foram mensuradas através do radiômetro LI-COR – LI-193 *Underwater Spherical Quantum Sensor*.

Ao final de cada batelada, foram coletadas amostras para a caracterização da comunidade fitoplanctônica e zooplanctônica. As amostras para a comunidade fitoplanctônica foram coletadas com rede de 20 μm e foram conservadas em solução de formol 4% (razão de 1:10 entre solução e amostra). Após esse procedimento, as amostras foram enviadas por correio para o Laboratório BIOTACE, da Escola de Engenharia de São Carlos (SHS/EESC/USP) para a identificação.

As amostras para a caracterização do zooplâncton foram coletadas com rede de 64 μm . Essas amostras também foram fixadas com solução de 4% de formol. Contudo, na solução utilizada para as amostras de zooplâncton foi adicionado açúcar (250g para cada 5 litros de solução de formol 4%). O açúcar ajuda a manter a integridade dos exemplares coletados, pois conserva melhor a quitina presente no corpo dos microcrustáceos. Antes da adição da solução de formol 4%, foi adicionado à cada amostra 10 mL de água gaseificada para anestesiá-los, pois o formol causa morte rápida e estes podem se retorcer, expelir conteúdo estomacal ou qualquer outro material que posteriormente poderia ser usado na identificação das espécies. Ambas as amostras foram estocadas protegidas de luz em temperatura ambiente. As amostras de zooplâncton também foram enviadas por correio para análise, para o Laboratório de Microbiologia Ambiental, da UFSCar, em Sorocaba.

A comunidade fitoplanctônica foi caracterizada em termos qualitativos e quantitativos. Na análise qualitativa, a identificação foi realizada por meio de microscópio óptico invertido (Olympus CK2), de acordo com método Uthermohl's (1958). As características morfológicas e morfométricas, bem como ciclos reprodutivos e vegetativos de espécies de significativo valor taxonômico foram analisados de acordo com literatura especializada (Bourrely, 1970; Parra et al. 1982; Bicudo e Menezes, 2006). As análises quantitativas, devido à elevada densidade de microrganismos, foram realizadas após diluição da amostra em 50 vezes. As células foram contadas utilizando câmara de sedimentação de 2 mL, como descrito por Uthermohl (1958), sob microscópio invertido (Olympus CK2).

A identificação do zooplâncton foi realizada em ambiente seco e protegido do sol. A análise pode ser dividida basicamente em três etapas: lavagem, pré-triagem e triagem e identificação. As operações foram realizadas com o auxílio de Estereomicroscópio Zeiss Stemi DV4, placa de petri e/ou vidro de relógio, pincel fino, agulha fixa em suporte de madeira, frascos de vidro com tampa, e papel vegetal. O objetivo da lavagem foi separar qualquer material particulado em suspensão, como lodo, areia e pequenas fibras dos organismos de interesse. Uma vez que a amostra se apresentou com aparência menos turva, iniciou-se a pré-triagem, quando o grupo de interesse foi retirado da amostra e transferidos para pequenos frascos de vidro, contendo álcool 80%, sendo identificados com etiquetas. As etiquetas de identificação das amostras foram confeccionadas com papel vegetal, sendo preenchido com lápis o nome do grupo em questão e identificação da amostra. Após todas as amostras terem sido pré-triadas iniciou-se a triagem final, onde os organismos foram identificados, com o auxílio de chaves taxonômicas (McAlpine et al. 1981; Clifford, 1991; Sundermann et al. 2007), até o menor nível taxonômico possível. Após a identificação, cada táxon foi então novamente acondicionado em frasco de vidro devidamente etiquetado.

Os dados horários de temperatura do ar foram obtidos na estação meteorológica da UFV.

7.2.3. Análises estatísticas

As análises de regressão linear foram realizadas por meio do software R®, versão 64 3.2.2. Os modelos que descreveram o comportamento da concentração de chl *a* em função do tempo foram determinados pelo software SAEG (www.ufv.br/saeg). Os referidos modelos foram escolhidos baseados na significância dos coeficientes de regressão utilizando-se o teste “t”, com nível de 10% de probabilidade no coeficiente de determinação e no comportamento biológico. Após a definição dos modelos, os mesmos foram submetidos a análise de agrupamento, a partir dos coeficientes da regressão e do coeficiente de determinação. A análise de agrupamento também foi executada pelo software SAEG. O software Microsoft®Excel (Microsoft, 2013) foi utilizado para a confecção dos gráficos apresentados.

7.3. Resultados e Discussão

7.3.1. Características do efluente anaeróbio

Na Tabela 7.2 são apresentados os resultados obtidos para a caracterização do efluente de reator UASB utilizado para alimentar as LATs nas operações realizadas.

Como trata-se de efluente anaeróbio, espera-se que as concentrações de OD sejam iguais a zero. As concentrações existentes podem ser atribuídas ao transporte do efluente até a unidade experimental. O bombeamento e o transporte por caminhão podem proporcionar a incorporação de OD. Como possível consequência dessas concentrações de OD, observou-se também concentrações de N-NO_3^- no efluente anaeróbio.

O desvio padrão obtido para SST e SSV foram de 58,7 e 23,8, respectivamente. Essas foram as variáveis com maior variabilidade entre as operações. O mesmo foi encontrado por Santiago (2013), que caracterizou o efluente do mesmo reator UASB de fevereiro a novembro de 2012 e obteve concentrações médias de 96,0 mg L⁻¹ e 75 mg L⁻¹, com desvio padrão de 149 mg L⁻¹ e 98 mg L⁻¹, para SST e SSV, respectivamente. Calijuri et al. (2009), também monitorando o mesmo reator UASB, obtiveram concentração média

de SST de 60 mg L⁻¹, com desvio padrão de 44 mg L⁻¹, no período de novembro de 2006 a maio de 2008.

Em relação aos nutrientes, a concentração média de N-NH₄⁺ foi 49,8 mg L⁻¹ e o desvio padrão de 3,9 mg L⁻¹. Calijuri et al. (2009) obtiveram concentrações de N-NH₄⁺ de 43 mg L⁻¹ e desvio padrão de 14 mg L⁻¹, enquanto Santiago (2013) apresentaram concentração média de 44 mg L⁻¹ e desvio padrão de 13 mg L⁻¹. Reatores UASB comumente elevam a concentração de N-NH₄⁺ a partir da conversão do nitrogênio orgânico existente no efluente bruto. No processo de digestão anaeróbia, durante a acidogênese, fase em que produtos solúveis originados da hidrólise são metabolizados, ocorre liberação de amônia através da degradação de aminoácidos.

A concentração média de fósforo solúvel foi de 5,1 mg L⁻¹ e o desvio padrão de 0,8 mg L⁻¹. Santiago (2013) obteve concentração média de 4,05 mg L⁻¹ com desvio padrão de 1,14 mg L⁻¹.

No que diz respeito à disponibilidade de nutrientes, é importante observar a razão C:N:P. A composição típica em massa de microalgas é de aproximadamente 40:7:1 (Oswald, 1988). No entanto essa razão é flexível, dependendo de fatores como as condições de cultivo e os nutrientes disponíveis. Posadas et al. (2015) apresentam a razão C:N:P para biomassa composta por microalgas e bactérias de aproximadamente 50:9:1. Comparativamente, o efluente anaeróbio utilizado em todas as operações apresentou limitação de carbono. Contudo, essa característica é comum em efluentes domésticos. Assemany et al. (2014), avaliando o acúmulo de lipídeos em biomassa cultivada na mesma estação experimental, utilizaram efluente anaeróbio com razão C:N:P de 22:12:1. Woertz et al. (2009) avaliaram a utilização de efluentes com razões C:N e C:P de 3,5:1 e 20:1, respectivamente.

Tabela 7.2 - Características do efluente do reator UASB utilizado como meio de cultivo.

Variáveis	Unidade	Operação 1	Operação 2	Operação 3	Operação 4	Média (DP)
pH	-	7,7	7,6	7,5	7,8	7,65 (0,1)
Temperatura	°C	23,1	23,5	22,6	22,9	23,3 (0,3)
Oxigênio dissolvido	mg L ⁻¹	0,5	1,2	0,3	0,1	0,5 (0,4)
chl a	mg L ⁻¹	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
SST	mg L ⁻¹	144,0	93,0	255,0	151,0	161,0 (58,7)
SSV	mg L ⁻¹	81,3	56,0	122,5	82,5	85,6 (23,8)
Nitrogênio amoniacal	mg L ⁻¹	55,9	50,3	47,4	45,5	49,8 (3,9)
Nitrato	mg L ⁻¹	0,5	0,3	0,7	0,8	0,6 (0,2)
NTK	mg L ⁻¹	66,6	55,8	55,9	53,6	58,0 (5,1)
Nitrogênio orgânico	mg L ⁻¹	10,8	5,5	8,5	8,1	8,2 (1,9)
Fósforo solúvel	mg L ⁻¹	4,0	5,1	4,8	6,3	5,1 (0,8)
Fósforo total	mg L ⁻¹	6,1	6,14	8,23	7,1	6,9 (0,9)
DQO	mg L ⁻¹	183,1	185,3	158,3	146,6	168,3 (16,4)
COT	mg L ⁻¹	25,4	32,7	31,2	41,9	32,8 (5,9)
Alcalinidade	mg CaCO ₃ L ⁻¹	310,5	329,2	292,7	270,0	300,6 (21,9)
Coliformes totais*	NMP 100mL ⁻¹	1,05 x 10 ⁷	9,21 x 10 ⁶	1,50 x 10 ⁶	5,10 x 10 ⁶	1,65 x 10 ⁶
<i>Escherichia coli</i> *	NMP 100mL ⁻¹	2,66 x 10 ⁵	5,81 x 10 ⁵	1,46 x 10 ⁵	2,00 x 10 ⁴	1,46 x 10 ⁵
Razão N/P	-	14,0	9,9	9,9	7,2	10,2 (2,4)

(*) média geométrica.

Muitos estudos vêm sendo realizados visando a exploração do potencial das microalgas para a depuração de efluentes (Santiago et al. 2013; Park et al. 2014; Sutherland et al. 2014a; Assemany et al. 2015; Couto et al. 2015). Nesse contexto, destaca-se a aplicabilidade de efluentes domésticos pré-tratados por sistemas anaeróbios. Esses efluentes ainda possuem concentrações de nitrogênio e fósforo que suportam o crescimento de microalgas e não possuem concentrações de matéria orgânica demasiadamente elevadas, que poderiam favorecer o rápido crescimento de outros microrganismos (Roudsari et al. 2013). Muito embora as microalgas possam possuir metabolismo mixotrófico ou heterotrófico, bactérias heterotróficas podem apresentar crescimento mais acelerado, e, portanto, adquirir vantagens em termos competitivos. Essas características foram observadas nesse estudo, com concentrações de N-NH_4^+ variando entre 45,5 e 55,9 mg L^{-1} , fósforo solúvel variando entre 4,0 e 6,3 mg L^{-1} e DQO total variando entre 146,6 e 185,3 mg L^{-1} .

7.3.2. Radiação solar e temperatura

Nas Figuras de 7.5 a 7.7 são apresentados os comportamentos das radiações fotossinteticamente ativa (PAR) nas quatro operações realizadas, nos horários de 8hs, 12hs e 17hs, respectivamente.

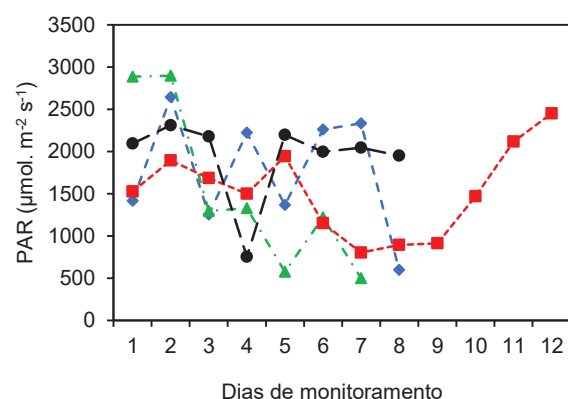
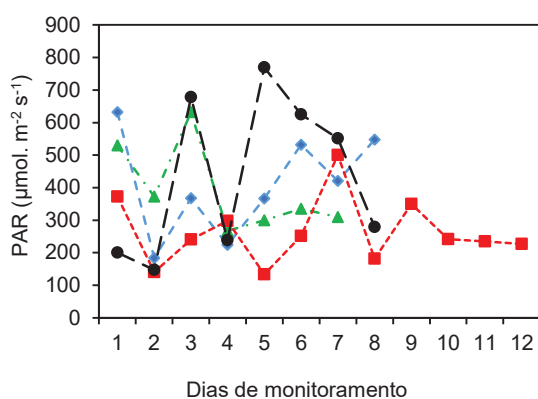


Figura 7.5 - PAR às 8hs durante as operações.

Figura 7.6 - PAR às 12hs durante as operações.

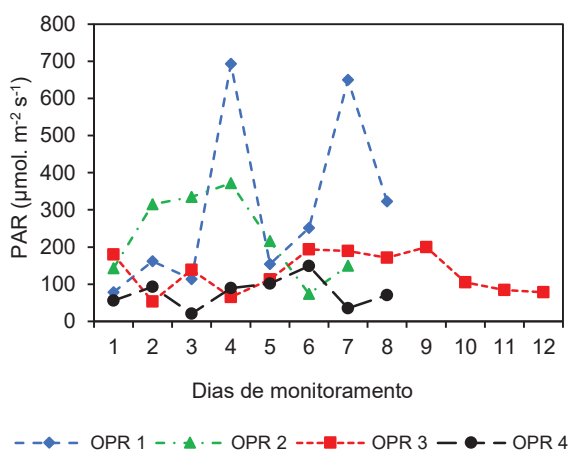


Figura 7.7 - PAR às 17hs durante as operações.

Às 12 hs, os menores valores foram observados durante a 2ª operação. Comumente, o verão no Brasil apresenta maior presença de nuvens, uma vez que coincide com o período chuvoso. Isso pode ajudar a explicar a menor incidência de radiação na 2ª operação, às 12 hs. No começo e no final do período diurno, os menores valores de PAR foram observados durante o inverno. Às 8 hs os menores valores foram registrados na 3ª operação. Às 17 hs, os valores medidos na 4ª operação também foram semelhantes ao da 3ª.

A temperatura do efluente nas LATs durante as operações está apresentada nas Figuras de 7.8 a 7.11.

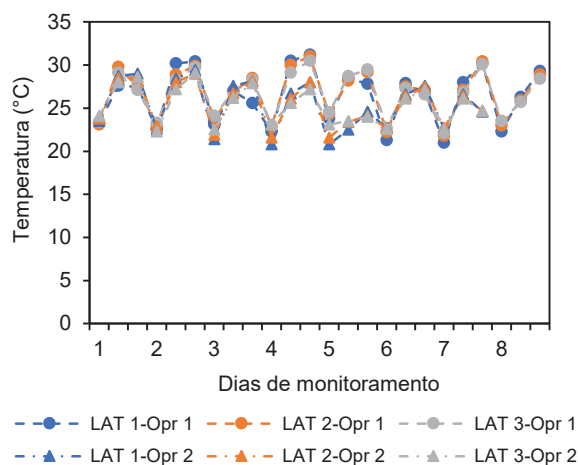


Figura 7.8 - Temperatura nas operações 1 e 2 nas LATs com CO₂.

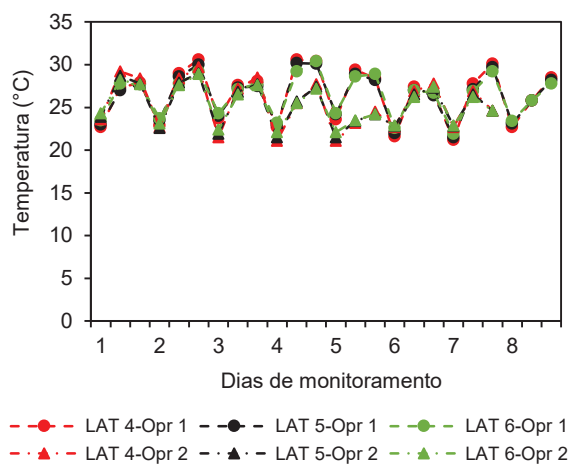


Figura 7.9 - Temperatura nas operações 1 e 2 nas LATs sem CO₂.

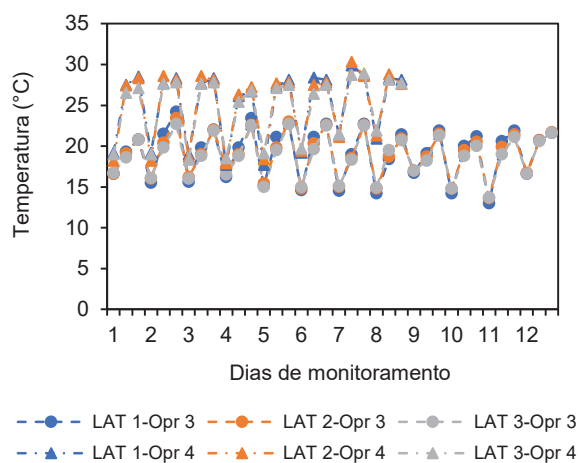


Figura 7.10 - Temperatura nas operações 3 e 4 nas LATs com CO₂.

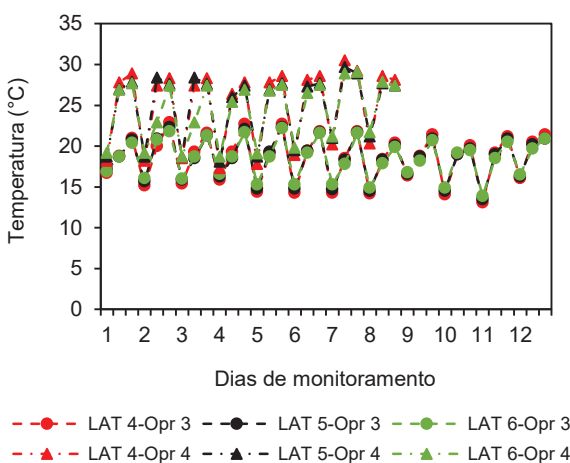


Figura 7.11 - Temperatura nas operações 3 e 4 nas LATs sem CO₂.

Pode ser observado que os valores foram semelhantes para as LATs no decorrer de uma mesma operação. Todavia, as LATs com maior profundidade apresentaram menor amplitude de variação, o que era esperado devido à maior massa líquida. Entre as operações, observa-se que os valores durante a 3ª batelada foram inferiores em comparação às demais, variando de 13,0 a 24,2°C. Nas outras operações a variação foi de 21,0 a 31,2°C, 20,8 a 29,7°C e 17,3 a 30,5°C nas 1ª, 2ª e 4ª bateladas, respectivamente. Ressalta-se as elevadas temperaturas na 4ª operação, mesmo sendo realizada no inverno.

A temperatura atmosférica é um dos fatores que mais pode interferir na temperatura do efluente. A temperatura das LATs em função da temperatura atmosférica foi descrita por regressão linear. Os resultados estão apresentados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Temperatura do efluente em função da temperatura atmosférica.

LAT	Regressão	R ² aj.	p valor
LAT 1	Tesg = 8,147 + 0,710Tar	0,7696	2,2x10 ⁻¹⁶
LAT 2	Tesg = 8,583 + 0,690Tar	0,7442	2,2x10 ⁻¹⁶
LAT 3	Tesg = 9,146 + 0,656Tar	0,7264	2,2x10 ⁻¹⁶
LAT 4	Tesg = 7,441 + 0,735Tar	0,7558	2,2x10 ⁻¹⁶
LAT 5	Tesg = 8,706 + 0,671Tar	0,7152	2,2x10 ⁻¹⁶
LAT 6	Tesg = 9,459 + 0,631Tar	0,6921	2,2x10 ⁻¹⁶

Tesg=temperatura do esgoto (°C); Tar=temperatura do ar (°C)

Os coeficientes de todas as regressões acima foram significativos a 0,1% de significância. Nas regressões acima foram utilizados dados de todas as operações. Percebe-se que os coeficientes angulares foram inversamente proporcionais à profundidade, reforçando a verificação de menor amplitude de temperatura nas LATs de 40 cm de profundidade. No entanto, os coeficientes lineares foram proporcionais à profundidade, o que somado a observação anterior, faz com que as temperaturas das LATs, para uma mesma temperatura atmosférica, sejam semelhantes. Esse fato pode estar relacionado com o revolvimento contínuo do meio líquido, que evita a estratificação térmica no interior da LAT, minimizando as diferenças entre as profundidades avaliadas.

A temperatura é um fator importante para o desenvolvimento das microalgas. A temperatura ótima pode variar de uma cepa para outra e também para uma mesma cepa a depender de outras condições ambientais, como salinidade do meio e fornecimento de nutrientes. Contudo, muitas espécies são capazes de realizar fotossíntese e divisão celular em faixas de temperatura, que geralmente estão entre 15 e 30°C (Ras et al. 2013). Apenas na 3ª operação a temperatura atingiu valores abaixo dessa faixa. Baixas temperaturas podem afetar a atividade de enzimas intracelulares, reduzindo a produção de biomassa (Mehrabadi et al. 2015). Entretanto, a maior parte do ano, incluindo períodos no inverno, a temperatura ficou em valores entre 20 e 30°C. Ras et al. (2013) avaliaram o efeito da temperatura no crescimento de microalgas e concluíram a respeito da capacidade de várias espécies de se adaptarem a temperaturas diferentes do ponto ótimo de crescimento. Essa conclusão

possui relevante importância para cultivos abertos ao ar livre, que estão sujeitos a maior variação de temperatura e onde o controle da mesma poderia acarretar consideráveis custos adicionais de produção.

7.3.3. Oxigênio dissolvido

O comportamento do oxigênio dissolvido (OD) pode ser visualizado nas Figuras de 7.12 a 7.15.

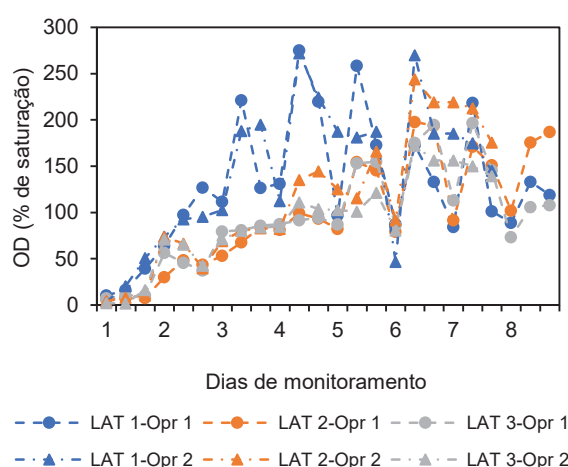


Figura 7.12 - OD nas operações 1 e 2 nas LATs com CO₂.

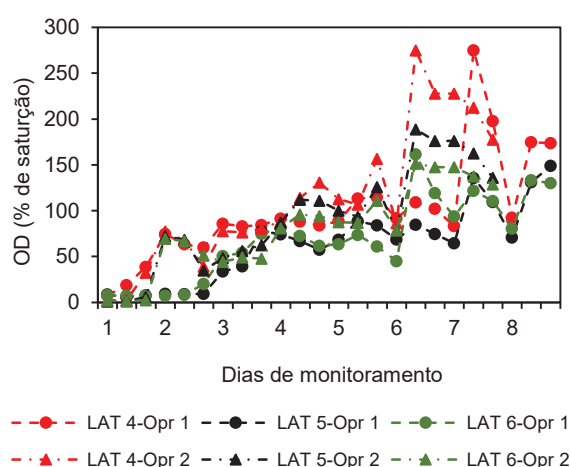


Figura 7.13 - OD nas operações 1e 2 nas LATs sem CO₂.

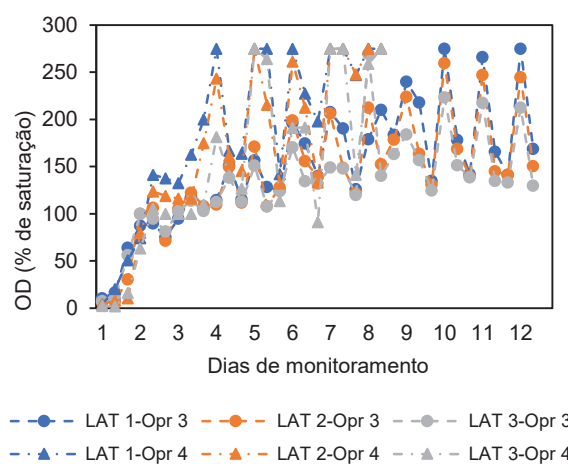


Figura 7.14 - OD nas operações 3 e 4 nas LATs com CO₂.

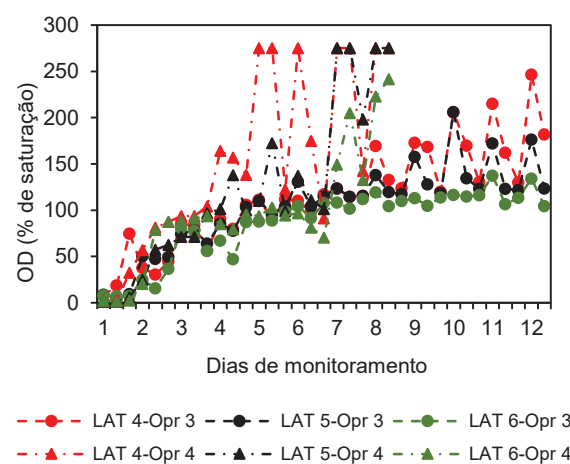


Figura 7.15 - OD nas operações 3 e 4 nas LATs sem CO₂.

Em todas as operações observou-se um começo estável, com elevação da concentração provavelmente devido à incorporação do oxigênio atmosférico. Além disso, outro comportamento semelhante foi a variação diária. As concentrações de OD medidas às 8hs, quando comparadas aos valores do dia anterior, retrocederam em relação à concentração das 16hs, mas se

elevaram perante aos valores das 8hs. Isso pode ser explicado pelo metabolismo heterotrófico de microrganismos presentes nas LATs, inclusive de algumas espécies de microalgas, durante o período noturno.

Considerando-se as LATs com adição de CO₂, percebe-se que a LAT 1 atingiu a saturação de OD mais rapidamente que as LAT 2 e 3, atingindo 100% de saturação no segundo dia de operação, enquanto as LATs 2 e 3 levaram cinco dias na primeira operação e quatro dias nas demais. Em relação aos valores máximos registrados em cada LAT, em todas as operações, a LAT 1 ultrapassou 275% (22 mg L⁻¹), que é o valor máximo medido pela sonda utilizada no experimento. As LATs 2 e 3 ultrapassaram esse valor apenas na 4ª operação, sendo que nas demais, os valores máximos variaram de 197,5% a 260% na LAT 2 e 172,5 a 270% na LAT3.

Dentre as LATs sem adição de CO₂, a LAT 4 atingiu a saturação e o valor máximo em períodos menores que as LATs 5 e 6, ultrapassando 275% de saturação em todas as operações, a não ser na 3ª, onde atingiu 245% de saturação. A LAT 5 atingiu concentrações máximas que variaram de 148,8% a 275%, enquanto a LAT 6 obteve concentrações de 137,5% a 241,3% de saturação.

Comparando as LATs com mesma profundidade, as LATs com adição de CO₂ atingiram concentrações máximas maiores em todas as operações. Contudo, em todas as LATs as concentrações de OD foram capazes de suprir a degradação heterotrófica de matéria orgânica.

Os comportamentos descritos estão relacionados ao maior crescimento de microalgas nas LATs de 20 cm e a atividade fotossintética por elas exercida. Esse aspecto será discutido com mais detalhes no item 7.3.5 (clorofila *a*).

Concentrações elevadas de OD no meio líquido podem comprometer o crescimento de microalgas, uma vez que a reação da fotossíntese é inibida e tem seu equilíbrio modificado. Esse problema ocorre com maior frequência em reatores fechados e exige o uso de sistema de troca gasosa (Camacho Rubio et al. 1999; Carvalho et al. 2006). No caso de LATs, considera-se que o OD produzido durante o crescimento das microalgas é liberado ao longo dos canais. Entretanto, concentrações de até 500% de saturação são reportadas

na literatura, com consequente queda no crescimento de biomassa (Singh et al. 1995). Jimenez et al. (2003) obtiveram redução na concentração de biomassa a partir de valores de 25 mg L^{-1} , próximos aos obtidos nesse estudo, sobretudo nas LATs com CO_2 . Mendoza et al. (2013) avaliaram a transferência de OD em LAT de 100m^2 e encontraram que o aumento da velocidade do líquido e da vazão de adição de gás (para adição de CO_2) elevaram o coeficiente de transferência de massa do oxigênio, ou seja, contribuem para sua liberação para a atmosfera. No entanto, os autores afirmam que o custo energético deve ser ponderado com o ganho na produção de biomassa obtida por tais medidas.

A atividade fotossintética é a principal fonte de oxigênio no efluente no funcionamento das LATs. Diante disso, regressões lineares dos valores de OD em função da concentração de chl *a* foram ajustadas para cada LAT. Entretanto, apenas as regressões considerando-se as operações realizadas durante o verão (Opr 1 e Opr 2) possuíram coeficientes significativos. Como mencionado anteriormente, as operações realizadas durante o inverno apresentaram comportamentos distintos, uma vez que uma delas ocorreu em dias frios e nublados e a outra ocorreu em dias com temperaturas elevadas. Isso pode justificar o fato de os dados não se ajustarem em uma regressão.

As regressões estão apresentadas na Tabela 7.4.

Tabela 7.4 - OD em função de chl *a* nas LATs monitoradas.

LAT	Regressão	R ² aj.	p valor
LAT 1	$\text{OD} = 4,394 + 3,820\text{chl } a$	0,695	$7,09 \times 10^{-5}$
LAT 2	$\text{OD} = 4,707 + 9,142\text{chl } a$	0,733	$2,81 \times 10^{-5}$
LAT 3	$\text{OD} = 4,210 + 10,825\text{chl } a$	0,785	$6,74 \times 10^{-6}$
LAT 4	$\text{OD} = 5,310 + 7,465\text{chl } a$	0,822	$1,97 \times 10^{-6}$
LAT 5	$\text{OD} = 3,200 + 10,956\text{chl } a$	0,784	$7,04 \times 10^{-6}$
LAT 6	$\text{OD} = 3,585 + 10,012\text{chl } a$	0,624	$2,78 \times 10^{-4}$

Todos os coeficientes de todas as regressões apresentadas foram significativos a 0,1% de significância.

O principal ponto a se destacar nas regressões lineares apresentadas acima é o menor coeficiente angular da LAT 1. Isso retrata que para uma mesma variação da concentração de chl *a*, a concentração de OD na LAT 1 eleva-se menos que nas demais. Como será apresentado no item 7.3.5 (chl *a*), a LAT 1 apresentou as maiores concentrações de chl *a* e SSV, refletindo o maior crescimento de biomassa. Essa biomassa, por sua vez, mesmo possuindo grande parte de microalgas, contribuiu para o consumo de OD. Ou seja, na LAT 1, a intensa produção de microalgas representou o aumento da chl *a*, mas também o consumo de OD pelo metabolismo heterotrófico, resultando no menor coeficiente angular quando comparado com as demais LATs.

7.3.4. Variação de pH

Nas Figuras de 7.16 a 7.19 são apresentados os valores de pH durante as operações das LATs.

Para as LATs com adição de CO₂, os valores máximos registrados foram de 8,4, 8,3 e 8,3 para as LATs 1, 2 e 3, respectivamente, medidos às 8hs da manhã, uma vez que não houve adição de CO₂ no período noturno. Durante o dia, o pH nessas LATs variou entre 7 e 8, que foi a faixa utilizada para o controle da adição do gás. Destaca-se o maior número de ciclos de adição de CO₂ na LAT 1, sobretudo nas operações realizadas no verão.

Em relação às LATs sem adição de CO₂, destaca-se os valores máximos atingidos pela LAT 4, de 10,6, 10,6, 9,7 e 11,3 nas operações 1, 2, 3 e 4, respectivamente. A LAT 5 apresentou valores máximos acima de 9 apenas na operação 4, chegando a 9,3 enquanto a LAT 6 não ultrapassou 8,7. O pH, assim como o OD, está relacionado ao crescimento das microalgas. O consumo de CO₂ exercido durante a fotossíntese provoca a elevação do pH. Dessa forma, verifica-se a maior atividade fotossintética na LAT 4, em comparação a LAT 5 e a LAT 6, justificando os maiores valores de pH em todas as operações. Todavia, os valores atingidos na LAT 4 podem apresentar implicações no comportamento de outras variáveis. A elevação do pH favorece a volatilização do nitrogênio amoniacal e a formação de amônia livre, que em concentrações demasiadamente elevadas (> 30 mg L⁻¹) pode inibir o crescimento de microalgas (Azov e Goldman, 1982). Uma das principais

vantagens de sistemas de tratamento de efluentes baseado no crescimento de microalgas é a possibilidade de recuperação dos nutrientes existentes nos mesmos (Couto et al. 2015). Muito embora a elevação do pH propicie a remoção de nitrogênio amoniacal, como foi descrito, impede seu aproveitamento, uma vez que o nitrogênio volatilizado não será mais disponível para assimilação.

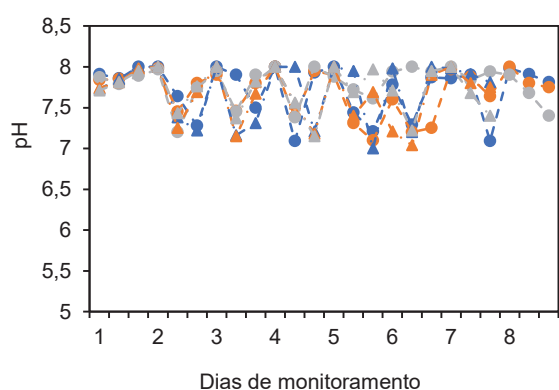


Figura 7.16 - pH nas operações 1 e 2 nas LATs com CO₂.

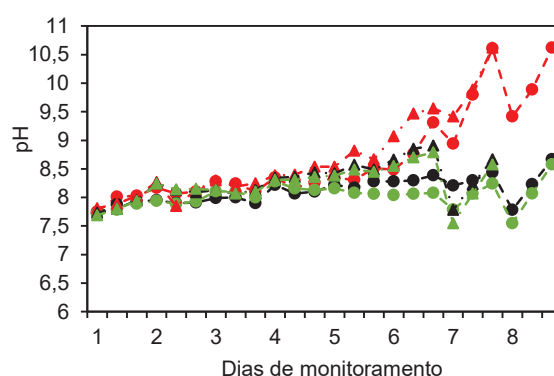


Figura 7.17 - pH nas operações 1 e 2 nas LATs sem CO₂.

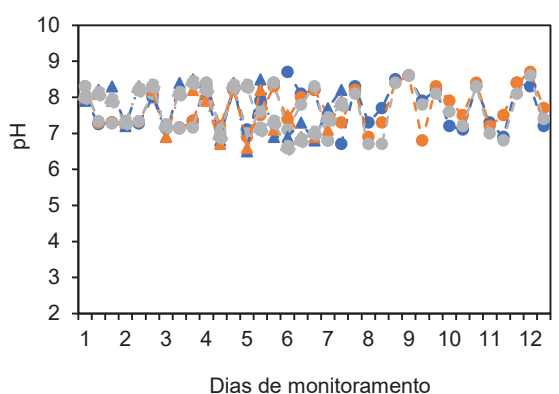


Figura 7.18 - pH nas operações 3 e 4 nas LATs com CO₂.

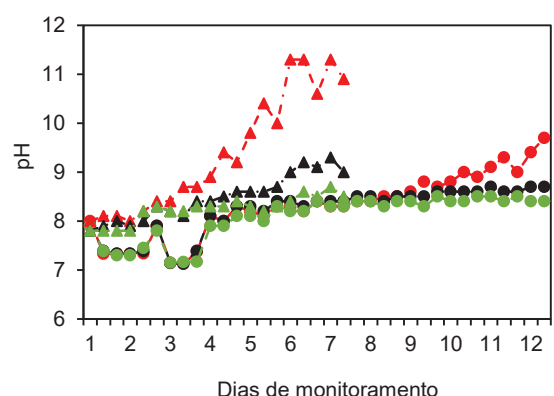


Figura 7.19 - pH nas operações 3 e 4 nas LATs sem CO₂.

Da mesma forma que para o OD foram ajustadas regressões lineares para os valores de pH em função da concentração de chl *a* nas LATs. Devido à interferência do CO₂, as regressões foram ajustadas apenas para as LATs 4, 5 e 6. Novamente, apenas as regressões para as operações durante o verão

possuíram coeficientes significativos, provavelmente, devido a comportamento heterogêneo observado durante o inverno.

Na Tabela 7.5 são apresentadas as regressões de pH em função de chl *a*.

Tabela 7.5 - pH em função de chl *a* nas LATs sem adição de CO₂

LAT	Regressão	R ² aj.	p valor
LAT 4	pH = 8,12 + 1,53chl <i>a</i>	0,848	6,87x10 ⁻⁷
LAT 5	pH = 8,03 + 0,86chl <i>a</i>	0,870	2,43x10 ⁻⁷
LAT 6	pH = 8,02 + 0,755chl <i>a</i>	0,660	1,44x10 ⁻⁴

Todos os coeficientes de todas as regressões foram significativos a 0,1% de significância.

Os coeficientes angulares foram inversamente proporcionais à profundidade, ilustrando o fato de que, para uma mesma concentração de chl *a*, que pode ser entendida como um mesmo volume de carbono inorgânico retirado do meio, maior será a variação do pH para uma LAT com menor profundidade. Esse comportamento é justificado pelo menor volume das LATs com menores profundidades, uma vez que nessa pesquisa, as áreas superficiais foram as mesmas.

7.3.5. Clorofila *a*

Considerando-se as LATs com adição de CO₂, a concentração de chl *a* foi inversamente proporcional à profundidade. Contudo, ressalta-se que nas três LATs, os valores máximos atingidos foram maiores no inverno. Isso pode estar relacionado ao fato de no Brasil o inverno apresentar menos nuvens, o que pode significar incidência de radiação mais constante e com maior tempo de duração (Assemany et al. 2015).

Para as LATs sem adição de CO₂, percebe-se o mesmo comportamento, com a LAT de 20 cm de profundidade apresentando maiores valores em todas as operações. No entanto, as concentrações máximas observadas foram menores em relação às LATs com adição de CO₂. Esse comportamento era esperado, dada a deficiência de carbono comumente apresentada em efluentes domésticos.

Sutherland et al. (2014b) avaliaram LATs com diferentes profundidades na Nova Zelândia e obtiveram resultados semelhantes ao dessa pesquisa, com LAT de 20 cm de profundidade obtendo maiores concentrações de chl *a* que a LAT de 40 cm em todas as estações do ano, e maiores concentrações que a LAT de 30 cm no inverno e no verão. Na primavera, as concentrações das LATs de 20 cm e 30 cm foram semelhantes. Comparativamente, observa-se que a 4ª operação foi onde a LAT 2 apresentou resultados mais próximos a LAT 1. Essa operação foi realizada em setembro, mês onde as características de inverno já não são tão evidentes e ocorre a transição para a primavera. Portanto, a combinação de maior intensidade de radiação, como mencionado anteriormente, e temperaturas mais elevadas, pode justificar esse comportamento.

As Figuras de 7.20 a 7.27 apresentam a evolução da concentração de chl *a* nas LATs durante as operações realizadas, bem como a massa de chl *a*. A evolução da massa de chl *a* durante as operações é demonstrada com o intuito de ponderar o volume diferente das LATs de profundidades distintas, e com isso, permitir a interpretação dos resultados sob esse ponto de vista. A produtividade é um aspecto importante na avaliação dos efeitos da profundidade no comportamento das LATs, uma vez que pondera os valores de concentração com o volume dos sistemas. Como as concentrações máximas foram obtidas em dias distintos entre as LATs e principalmente entre as operações, nesse estudo optou-se por apresentar as massas de chl *a* ao longo das operações.

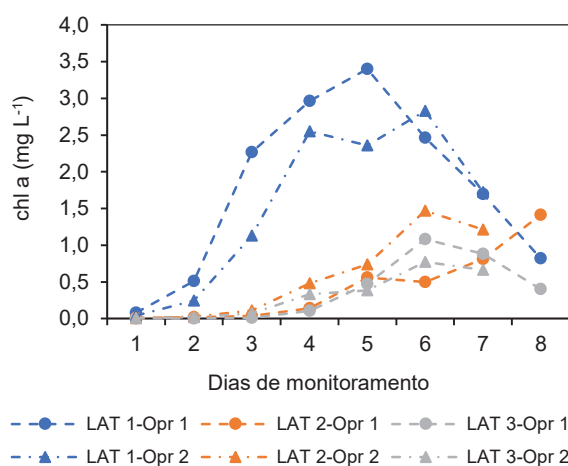


Figura 7.20 - Concentração de chl a nas LATs com CO₂ nas operações 1 e 2.

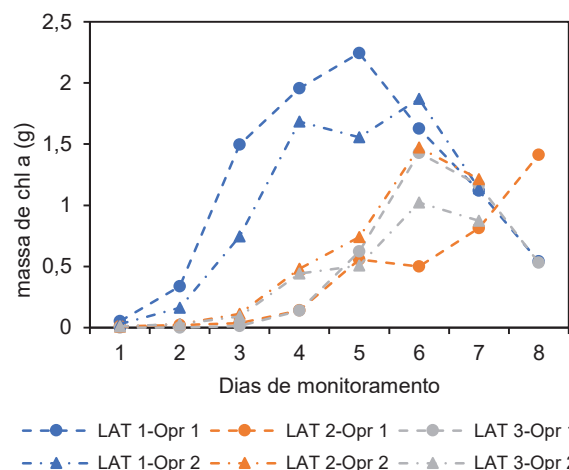


Figura 7.21 - Massa de chl a nas LATs com CO₂ nas operações 1 e 2.

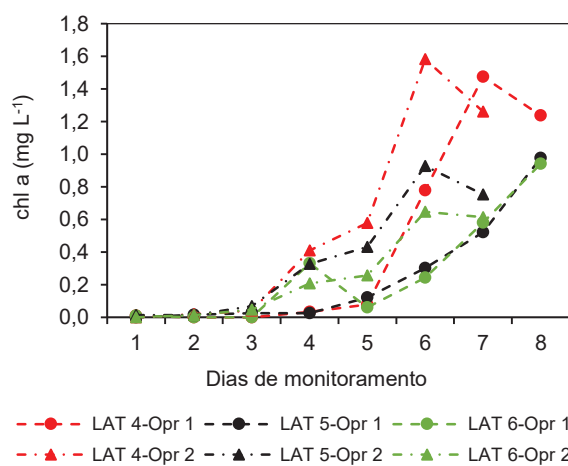


Figura 7.22 - Concentração de chl a nas LATs sem CO₂ nas operações 1 e 2.

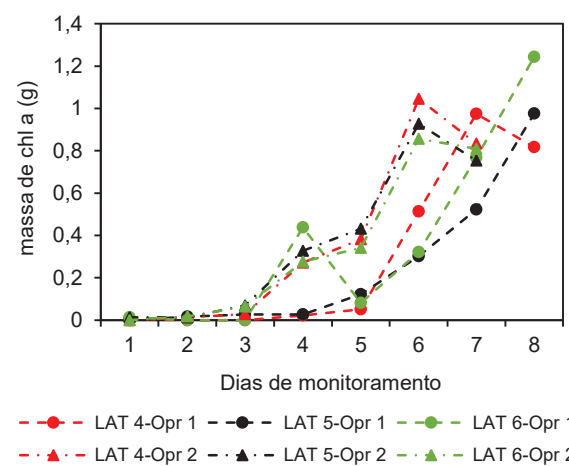


Figura 7.23 - Massa de chl a nas LATs sem CO₂ nas operações 1 e 2.

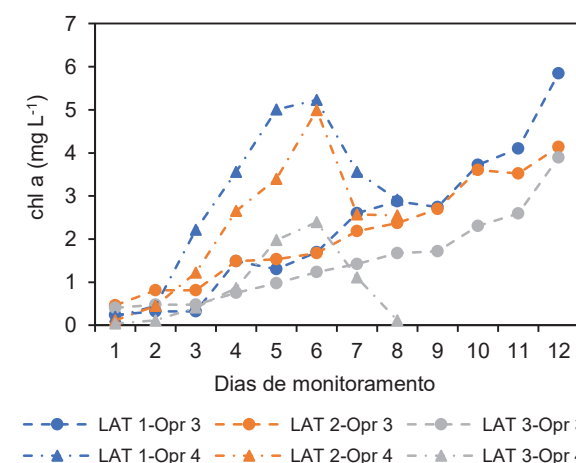


Figura 7.24 - Concentração de chl a nas LATs com CO₂ nas operações 3 e 4.

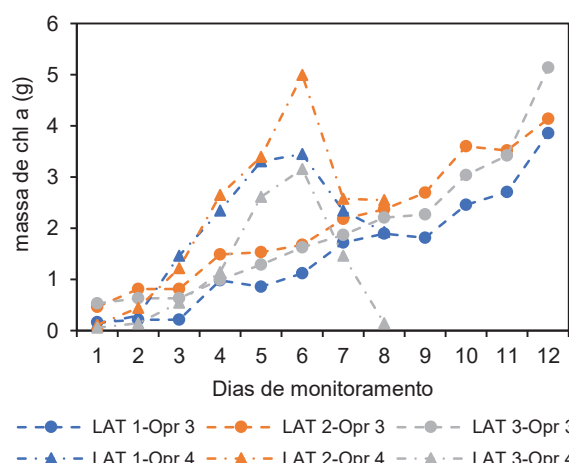


Figura 7.25 - Massa de chl a nas LATs com CO₂ nas operações 3 e 4.

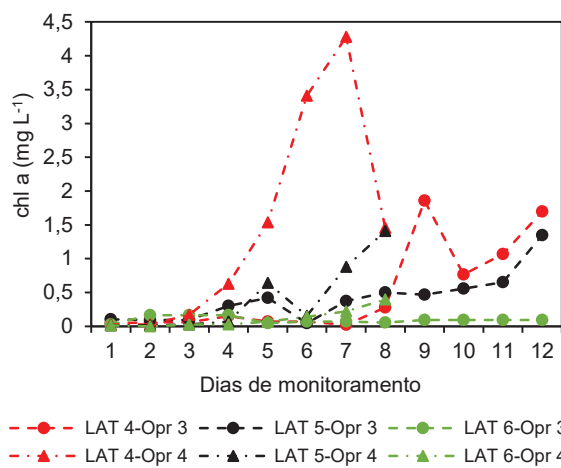


Figura 7.26 - Concentrações de chl *a* nas LATs sem CO₂ nas operações 3 e 4.

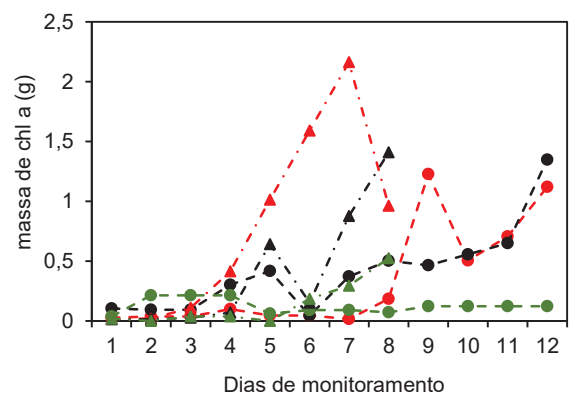


Figura 7.27 - Massa de chl *a* nas LATs sem CO₂ nas operações 3 e 4.

A disponibilidade de luz no interior da LAT está relacionada com a profundidade da mesma. Nesse contexto, é importante salientar que a chl *a* é uma medida indireta do crescimento de microalgas. Isso porque condições ambientais podem interferir na quantidade de pigmentos produzidos pelas células das microalgas, incluindo-se a luz. Em condições de limitação de luz, determinadas microalgas podem produzir mais chl *a* (Tundisi e Matsumura-Tundisi, 2008).

O comportamento da chl *a* nas LATs em termos de massa permite considerar a diferença de volume entre as mesmas. Em todas as operações, as diferenças entre as LATs com diferentes profundidades foram reduzidas em comparação ao observado na concentração de chl *a*, sendo que em algumas operações, as LATs de 40 cm de profundidade apresentaram valores superiores às LATs de 30 cm. Isso permite inferir que a massa total de microalgas nas LATs não se reduziu de forma linear com o aumento da profundidade. Resultados semelhantes foram observados por Sutherland et al. (2014b), que encontraram que a produtividade de LAT com 40 cm de profundidade foi superior à LAT de 20 cm, independentemente da estação do ano.

O comportamento da chl *a* em função do tempo foi ajustado por regressão. As regressões para os dados das bateladas realizadas no inverno não possuíram coeficientes significativos. Para as operações realizadas durante o verão, os

dados de chl *a* foram ajustados pelo modelo logístico. As regressões para cada uma das LATs estão expostas nas equações abaixo:

$$\text{LAT 1: chl } a = \frac{2,31332}{1+289,9933e^{-0,09384T}} \quad R^2=0,674$$

$$\text{LAT 2: chl } a = \frac{1,28025}{1+266,74573e^{-0,04613T}} \quad R^2=0,818$$

$$\text{LAT 3: chl } a = \frac{0,76715}{1+290,0e^{-0,02449T}} \quad R^2=0,791$$

$$\text{LAT 4: chl } a = \frac{1,56153}{1+290,0e^{-0,04279T}} \quad R^2=0,843$$

$$\text{LAT 5: chl } a = \frac{1,06696}{1+169,47761e^{-0,03537T}} \quad R^2=0,785$$

$$\text{LAT 6: chl } a = \frac{2,27274}{1+160,40249e^{-0,02449T}} \quad R^2=0,863$$

A análise de agrupamento foi realizada separadamente para as LATs com e sem adição de CO₂. Para as LATs com adição de CO₂, a análise resultou em dois grupos distintos, sendo um formado apenas pela LAT 1 e outro formado pelas LATs 2 e 3. Para as LATs sem adição de CO₂, a análise de agrupamento também resultou em dois grupos. No entanto, com formações distintas em relação à profundidade. Um grupo foi formado pelas LATs 4 e 5 e o outro grupo apenas pela LAT 6.

Esse resultado evidencia que o efeito da profundidade no crescimento de biomassa algal em LATs durante o tratamento de esgoto é diferente dependendo da limitação de carbono. Com a adição de CO₂, a produção de chl *a* na LAT de 20 cm é superior às demais. Contudo, a LAT com 40 cm possui comportamento semelhante à de 30 cm, já que foram agrupadas no mesmo grupo. Por outro lado, sem adição de CO₂, a LAT de 40 cm não consegue propiciar produção de chl *a* suficiente para ser enquadrada junto a LAT de 30 cm. Somado a isso, a elevação do pH na LAT 4 pode prejudicar o crescimento de microalgas, fazendo com que a diferença entre as concentrações de chl *a* das LATs de 20 e 30 cm, não seja tão elevada quanto

nas LATs com adição de CO₂. Isso pode justificar o enquadramento das LATs 4 e 5 no mesmo grupo.

Em suma, a adição de CO₂ amplia a faixa de profundidade que pode ser adotada na LAT. Essa consideração é importante, devido a possibilidade de economia de área que esse dispositivo permite. Por outro lado, sem a adição de CO₂, a definição da profundidade fica mais restrita. Nessas condições, de acordo com os resultados, profundidades maiores que 30 cm não favoreceriam o crescimento de microalgas.

É importante salientar que essa discussão é pautada apenas na concentração de chl *a*. A produção de biomassa com fração de microalgas inferior a obtida na LAT 1 não necessariamente irá comprometer a eficiência de tratamento do efluente (Sutherland et al. 2014b). Como será discutido a seguir, a biomassa total existente nas LATs é composta por diversos microrganismos, que também podem assimilar nutrientes.

7.3.6. Produção de sólidos

As Figuras de 7.28 a 7.35 apresentam o comportamento de SST e SSV nas operações realizadas.

O comportamento da concentração de sólidos nas LATs está relacionado com a remoção de matéria orgânica e com o crescimento de biomassa. Isso é exemplificado pelo fato de o comportamento de SST ser semelhante ao observado para SSV. A remoção de matéria orgânica particulada por microrganismos de metabolismo heterotrófico (bactérias e também microalgas) contribui para a redução da concentração. Por outro lado, através da assimilação de nutrientes dissolvidos, a produção de biomassa faz com que as concentrações de sólidos suspensos se elevem. O balanço entre esses dois processos irá determinar a redução ou o aumento da concentração de sólidos suspensos (totais e voláteis).

Nas duas primeiras operações, realizadas durante o verão, apenas a LAT 1 apresentou elevação na concentração de sólidos, tanto SST quanto SSV, atingindo valores máximos no sexto dia de operação, com queda da concentração em seguida. Nas demais operações, as LATs 2, 3 e 4 também

apresentaram tendência de crescimento ao longo do tempo. As LATs 5 e 6 apresentaram menores variações em relação aos valores inicial e final, com redução nas operações durante o verão e aumento nas operações de inverno.

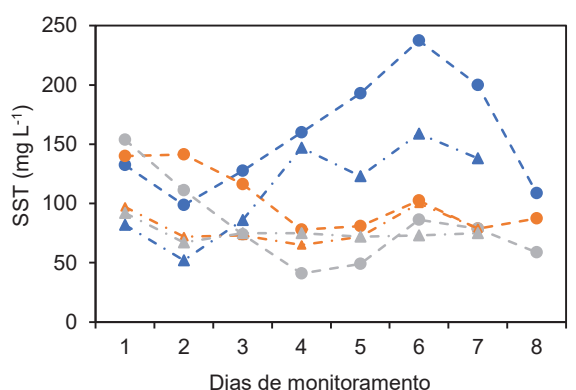


Figura 7.28 - SST nas LATs com CO₂ nas operações 1 e 2.

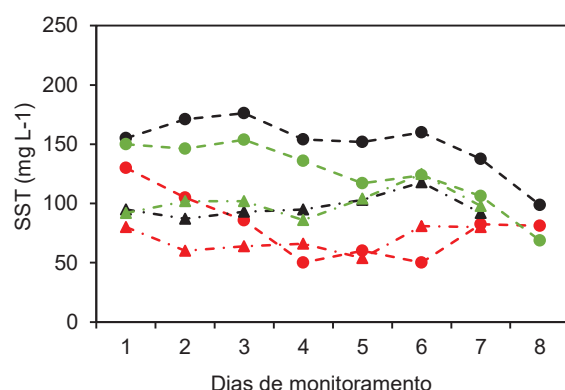


Figura 7.29 - SST nas LATs sem CO₂ nas operações 1 e 2.

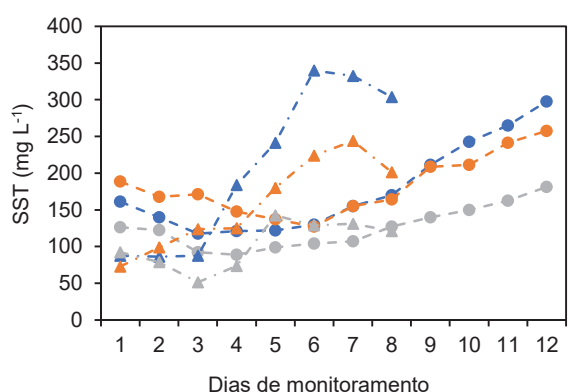


Figura 7.30 - SST nas LATs com CO₂ nas operações 3 e 4.

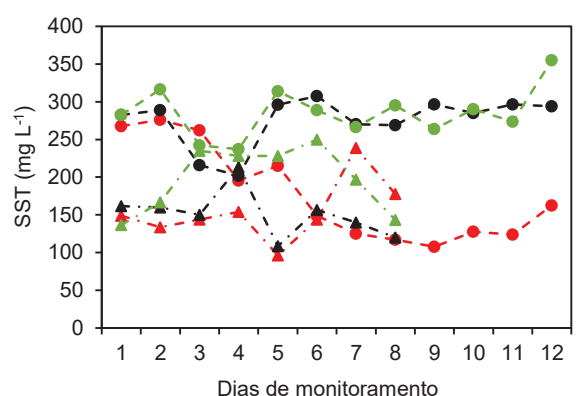


Figura 7.31 - SST nas LATs sem CO₂ nas operações 3 e 4.

A produção de sólidos em LATs utilizadas no tratamento de efluentes é devida não apenas ao crescimento de microalgas, mas também de outros microrganismos como bactérias e zooplâncton. Dessa forma, o comportamento de SSV não necessariamente está relacionado a chl *a*.

Dentre as LATs com adição de CO₂, verifica-se que a LAT 1 apresentou concentrações de SSV superiores às LATs 2 e 3, possivelmente devido ao maior crescimento de microalgas. Por outro lado, dentre as LATs sem adição

de CO₂, independentemente da profundidade, as concentrações de SSV apresentaram oscilações e chegaram ao final das operações com valores próximos àqueles do início, excluindo-se a LAT 4 na 4ª operação. Esses resultados podem estar relacionados à limitação de CO₂ fazendo com que o crescimento de bactérias e outros microrganismos heterotróficos possua maior importância no valor de SSV. Sem a limitação de carbono nas LATs 1, 2 e 3, o crescimento de biomassa algal contribuiu de forma mais efetiva para as concentrações finais de SSV, que foram inversamente proporcionais à profundidade. Da mesma forma que para as concentrações de chl *a*, a disponibilidade de radiação, influenciada pela profundidade, auxilia a justificar os resultados.

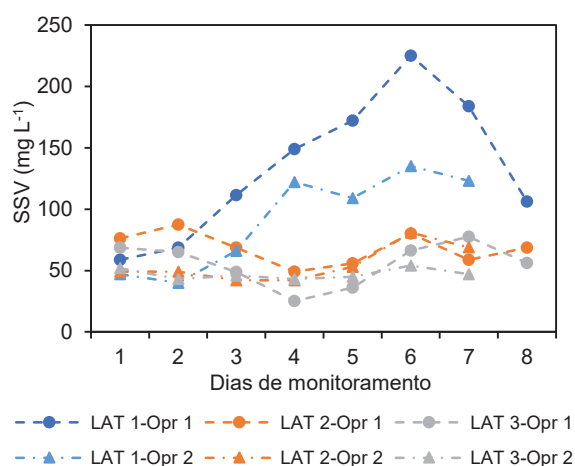


Figura 7.32 - SSV nas LAT com CO₂ nas operações 1 e 2.

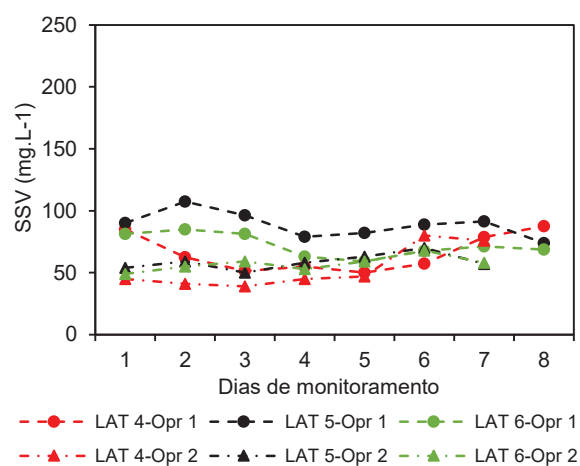


Figura 7.33 - SSV nas LATs sem CO₂ nas operações 1 e 2.

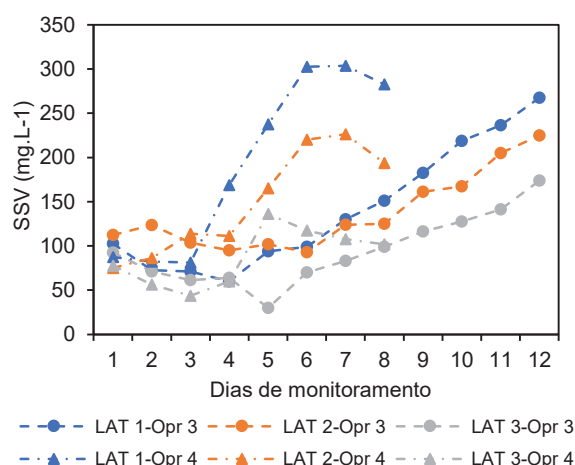


Figura 7.34 - SSV nas LATs com CO₂ nas operações 3 e 4.

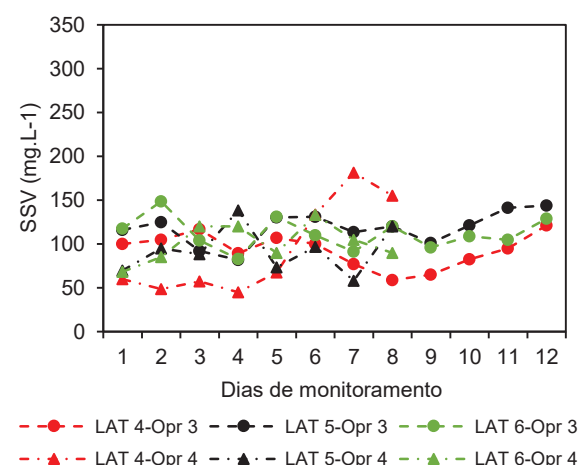


Figura 7.35 - SSV nas LATs sem CO₂ nas operações 3 e 4.

As razões chl *a*/SSV, considerando-se os dias de concentração máxima de chl *a* em cada operação, estão expostas na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 - Razão chl *a*/SSV (%) nas LATs monitoradas

	LAT 1	LAT 2	LAT 3	LAT 4	LAT 5	LAT 6
Operação 1	1,98	2,07	1,63	1,88	1,33	1,17
Operação 2	2,07	1,81	1,43	1,98	1,33	0,96
Operação 3	2,19	1,84	2,24	1,86	0,94	0,10
Operação 4	1,80	2,27	2,03	2,36	1,28	0,96

Observa-se que para uma mesma profundidade, a razão chl *a*/SSV foi maior para a LAT com adição de CO₂, com exceção das LATs de 20 cm na 4ª operação, o que significa maior proporção de biomassa algal na biomassa total. Craggs et al. (2003) avaliando o desempenho de LATs com diferentes profundidades e diferentes áreas superficiais encontraram maiores concentrações de sólidos suspensos em LAT com 45 cm de profundidade do que em LAT com 30 cm, e atribuíram o ocorrido à biomassa bacteriana, uma vez que obtiveram concentrações semelhantes de chl *a*.

Dentre as LATs com adição de CO₂, em duas operações os valores da LAT 1 foram inferiores aos da LAT 2. Isso ocorreu principalmente devido à elevada concentração de sólidos na LAT 1, impulsionada pelo intenso crescimento de biomassa algal, mais do que pela elevação da chl *a* da LAT 2. Como já mencionado, em condições de limitação de luz, determinadas microalgas podem produzir mais chl *a*. Nesse caso, a concentração de chl *a* não se traduz em elevadas concentrações de sólidos, cenário oposto ao que ocorreu na LAT 1.

Em relação às LATs sem adição de CO₂, a razão chl *a*/SSV foi inversamente proporcional à profundidade, sendo que a LAT 5 em uma operação e a LAT 6 em três operações não atingiram o valor de 1%. Veloso et al. (1991) afirmam que a razão chl *a*/SSV pode fornecer informações sobre o estado do cultivo da biomassa. Segundo os autores, razões inferiores a 1% mostram populações não saudáveis de microalgas, devido à algum fator que pode estar relacionado à predação ou demanda por nutrientes. No caso das LATs 5 e 6, de fato, a demanda de carbono inorgânico ou mesmo a disponibilidade de radiação podem contribuir para a razão chl *a*/SSV inferior a 1%.

Da mesma forma que para a chl *a*, a evolução da massa de SSV ao longo da operação é importante para se ponderar o volume diferente adotado em cada LAT. As massas de SSV estão expostas nas Figuras de 7.36 a 7.39.

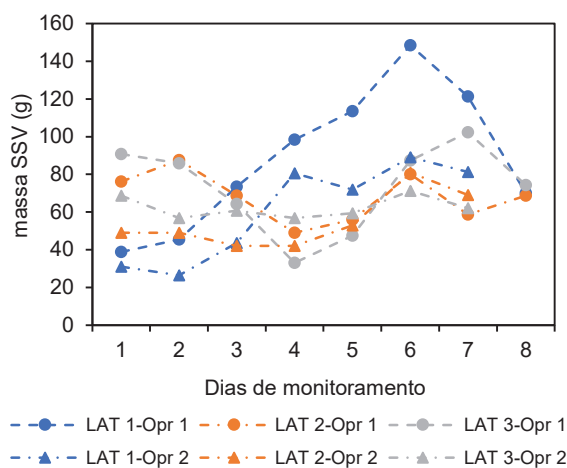


Figura 7.36 - Massa de SSV nas LATs com CO₂ nas operações 1 e 2.

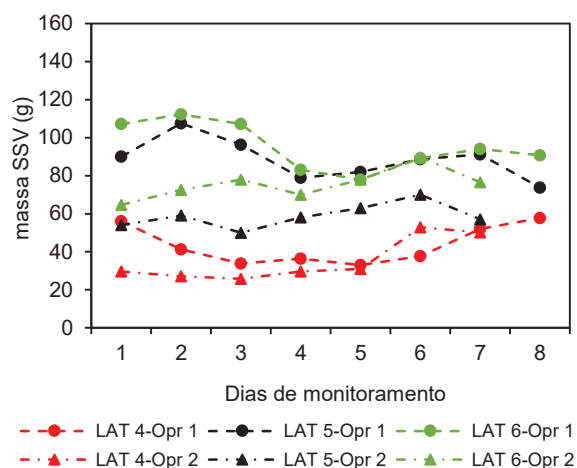


Figura 7.37 - Massa de SSV nas LATs sem CO₂ nas operações 1 e 2.

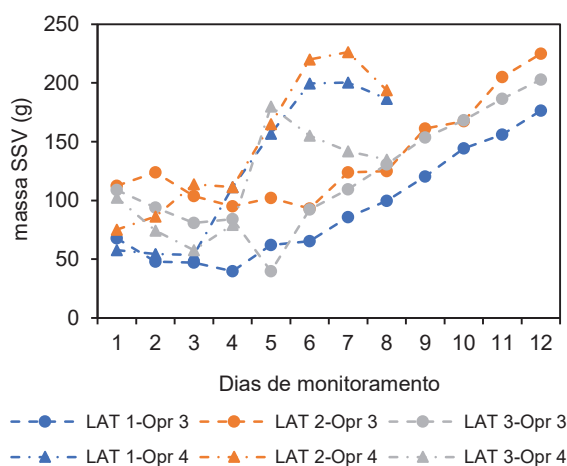


Figura 7.38 - Massa de SSV nas LATs com CO₂ nas operações 3 e 4.

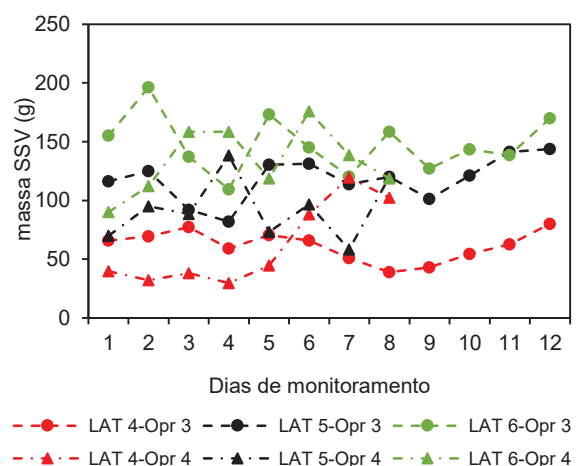


Figura 7.39 - Massa de SSV nas LATs sem CO₂ nas operações 3 e 4.

É possível observar nas Figuras acima, que a massa de SSV ao longo do tempo apresentou tendência semelhante à massa de chl *a*, nas LATs com adição de CO₂, enquanto nas LATs sem adição de CO₂ a tendência foi totalmente distinta. Isso reflete-se nas regressões lineares apresentadas na Tabela 7.7, para a massa de SSV em função da massa de chl *a* (ambas em gramas), para as LATs 1, 2 e 3. Para as LATs 4, 5 e 6 os coeficientes das regressões não foram significativos.

Tabela 7.7 - SSV em função da chl *a* para as LATs com CO₂.

LAT	Regressão	R ² aj.	p valor
LAT 1	SSV = 34,779 + 41,389chl <i>a</i>	0,711	1,29x10 ⁻¹⁰
LAT 2	SSV = 55,225 + 35,954chl <i>a</i>	0,754	8,62x10 ⁻¹²
LAT 3	SSV = 59,501 + 31,249chl <i>a</i>	0,719	1,54x10 ⁻¹⁰

Todos os coeficientes das regressões expostas acima foram significativos a 0,1% de significância. Os coeficientes angulares das regressões mostram que a interferência da massa de chl *a* na massa de SSV é inversamente proporcional à profundidade. Ou ainda, para uma mesma variação da massa de chl *a*, maior será a variação da massa de SSV na LAT 1 em relação à LAT 2, e nesta em relação à LAT 3. Esses valores estão em consonância com as produções de chl *a* e SSV apresentados anteriormente. Os coeficientes lineares, por sua vez, retratam a maior massa de SSV inicial na LAT 3, devido ao maior volume, ou seja, quando a massa de chl *a* é 0, a massa de SSV é maior na LAT 3, seguida da LAT 2.

Em relação as LATs sem adição de CO₂, a concentração de SSV apresentou tendência constante, com menores diferenças entre as LATs com profundidades distintas, em relação as que contaram com adição de CO₂. Dessa forma, a massa de SSV foi proporcional ao volume. Com a limitação de carbono inorgânico, houve maior crescimento de biomassa não algal, sobretudo nas LATs 5 e 6.

Em suma, a produção de biomassa nas LATs, representada pelos valores de SSV, para as LATs com 20 cm de profundidade, foi superior na LAT 1, com adição de CO₂, como era esperado. Novamente, os elevados valores de pH atingidos na LAT 4 podem ter prejudicado o crescimento de microrganismos. Nas LATs de 30 cm e 40 cm, a produção de biomassa foi semelhante independente da adição de CO₂, com maior fração de biomassa algal na biomassa total nas LATs 2 e 3.

7.3.7. Remoção de matéria orgânica e nutrientes

Na Tabela 7.8 são apresentadas as concentrações finais (Cf) e as eficiências de remoção (%Re) para DQO, COT, N-NH₄⁺, N-NO₃⁻ e P_{solúvel}. A remoção dessas variáveis é discutida separadamente a seguir:

Remoção de matéria orgânica

A biomassa produzida nas LATs pode conferir aumento nos valores de DQO total. Considerando-se que a biomassa deve ser separada do efluente antes do descarte do mesmo, utilizou-se a concentração de DQO solúvel para retratar a remoção de matéria orgânica.

Dentre as LATs com adição de CO₂, as remoções de DQO foram semelhantes, variando de uma operação para outra, com valores máximos de 59,8% de remoção. Nas LATs sem adição de CO₂, nas operações realizadas no verão o comportamento foi semelhante, porém nas duas operações realizadas no inverno, foram observadas maiores remoções na LAT 6. A menor radiação no interior da coluna d'água promove menor razão microalgas/bactérias, como foi discutido no item sobre produção de biomassa. A taxa de consumo de matéria orgânica por bactérias, geralmente é mais acelerada que a observada por microalgas (Kamjunke et al. 2008), o que pode explicar a maior remoção de DQO filtrada. Além disso, valores elevados de pH, como os observados na LAT 4 são prejudiciais para a remoção de matéria orgânica. Outro ponto interessante nesse resultado é que a adição de CO₂ reduziu a diferença de remoção entre as LATs de diferentes profundidades, sobretudo nas operações 1 e 2. As microalgas com metabolismo mixotrófico contribuem para a degradação de matéria orgânica e o maior crescimento de biomassa, propiciado pela eliminação da limitação de CO₂, pode explicar esse comportamento.

Tabela 7.8 - Concentrações finais e eficiências de remoção de matéria orgânica e nutrientes nas operações realizadas.

Operação 1											Operação 2										
DQO _{solúvel}			COT		N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻		P _{solúvel}		DQO _{solúvel}			COT		N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻		P _{solúvel}	
Cf	% Re		Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re		Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re
LAT 1	92,2	34,2	11,0	56,7	9,9	82,3	1,4	-	1,5	62,0	LAT 1	68,2	52,0	9,1	72,2	14,7	70,7	0,5	-	2,3	54,9
LAT 2	90,0	35,8	11,7	53,9	34,2	38,9	2,1	-	3,8	5,0	LAT 2	77,4	45,5	14,7	55,0	28,6	43,1	0,7	-	3,3	35,3
LAT 3	96,4	31,2	12,4	51,2	34,0	39,3	6,1	-	3,5	12,5	LAT 3	66,4	53,2	8,4	74,4	30,1	40,2	0,4	-	3,6	29,4
LAT 4	92,7	33,8	13,0	48,8	3,5	93,8	0,5	-	1,7	57,5	LAT 4	70,1	50,6	8,6	73,7	13,1	74,0	0,5	-	3,0	41,2
LAT 5	95,6	31,8	11,6	54,3	31,0	44,6	37,5	-	3,8	5,0	LAT 5	67,7	52,3	9,2	71,9	24,5	51,3	0,7	-	3,9	23,5
LAT 6	97,4	30,5	10,4	59,1	6,2	88,9	50,2	-	3,7	7,5	LAT 6	70,6	50,3	10,8	67,0	33,6	33,2	0,5	-	4,7	7,8
Operação 3											Operação 4										
DQO _{solúvel}			COT		N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻		P _{solúvel}		DQO _{solúvel}			COT		N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻		P _{solúvel}	
Cf	% Re		Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re		Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re	Cf	% Re
LAT 1	55,3	29,9	15,2	51,2	13,8	70,9	2,4	-	2,6	45,8	LAT 1	62,6	57,3	22,3	46,8	0,0	100,0	6,9	-	3,9	38,1
LAT 2	45,8	42,0	17,0	45,5	24,5	48,3	0,9	-	2,7	43,8	LAT 2	88,2	39,9	27,0	35,6	16,6	63,5	0,4	-	5,0	20,6
LAT 3	53,8	31,8	17,7	43,2	12,9	72,8	32,4	-	2,8	41,7	LAT 3	59,0	59,8	22,7	45,8	24,0	47,3	4,3	-	5,3	15,9
LAT 4	49,2	37,7	21,3	31,7	12,0	74,7	0,8	-	2,8	41,7	LAT 4	109,6	25,3	28,1	32,9	1,5	96,7	0,8	-	5,8	7,9
LAT 5	38,7	51,0	18,6	40,3	24,2	48,9	4,6	-	2,9	39,6	LAT 5	85,9	41,4	21,8	48,0	8,5	81,3	4,8	-	5,5	12,7
LAT 6	18,6	76,4	16,8	46,1	37,2	21,5	1,9	-	2,5	47,9	LAT 6	55,3	62,3	24,0	42,7	32,0	29,7	9,3	-	4,2	33,3

Os resultados obtidos nessa pesquisa estão em consonância com o observado na literatura. Garcia et al. (2006) encontraram remoção de DQO de 37%, também avaliando efluente anaeróbio em LATs e Santiago et al. (2013) obtiveram remoções de 26% nas mesmas LATs avaliadas nessa pesquisa, trabalhando com 30 cm de profundidade e sem a adição de CO₂. Outros estudos, em contrapartida, apresentaram eficiências de remoção superiores. Alcantara et al. (2015) obtiveram eficiência de remoção de DQO solúvel de 86% e Park e Craggs (2010) apresentaram remoção de DBO solúvel de 95%. Em ambos os casos, os efluentes utilizados não haviam passado por tratamento biológico antes das LATs. Assim, a maior biodegradabilidade desses efluentes pode justificar tais eficiências de remoção.

Em relação a remoção de COT, para as LATs sem adição de CO₂, percebe-se tendência semelhante à DQO filtrada, com menores remoções na LAT 4. Apenas na segunda operação a LAT 4 não apresentou a menor eficiência de remoção. Como discutido, a menor profundidade promove maior disponibilidade de radiação, e, conseqüentemente, maior atividade fotossintética. Dessa forma, o pH nessa LAT atinge valores mais elevados, que são prejudiciais para a remoção da matéria orgânica. Santiago (2013) utilizando LAT com diferentes coberturas para variar a radiação incidente às mesmas encontrou resultado semelhante, em que LATs com maior radiação incidente apresentaram menor eficiência de remoção de COT. Para as LATs com adição de CO₂, observa-se comportamento distinto em função da profundidade, com a LAT 1, apresentando maior eficiência de remoção, com exceção da segunda operação. A remoção de COT foi superior nas LATs com adição de CO₂ devido ao maior crescimento de biomassa.

Nitrogênio

As remoções de nitrogênio amoniacal foram superiores nas LATs de 20 cm de profundidade, independente da adição de CO₂. A LAT 1 apresentou resultados que variaram de 71% a 100%, enquanto a LAT 4 apresentou eficiência de remoção que variou de 74% a 94%, nas quatro operações realizadas. Nas LATs de 30 cm de profundidade as remoções foram de 39% a 60% na LAT 2 e 45% a 79% na LAT 5. Para as LATs de 40 cm as eficiências

de remoção observadas variaram de 39% a 73% na LAT 3 e 22% a 89% na LAT 6.

As maiores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal nas LATs de 20 cm podem ser explicadas por motivos diferentes nos casos das LATs 1 e 4. Na primeira, com o controle do pH pela adição de CO_2 , pode-se afirmar que a assimilação pela biomassa representou a principal forma de transformação do nitrogênio amoniacal. Ao contrário, na LAT 4, em todas as operações o pH atingiu valores superiores a 10, o que propicia a transformação do N-NH_4^+ em amônia livre. Em se tratando de remoção, as eficiências foram semelhantes e os valores estabelecidos pela legislação brasileira (CONAMA 430) foram atingidos. Entretanto, a LAT 1 possibilita a recuperação desse nitrogênio por meio da assimilação da biomassa.

Para a interpretação dos resultados das outras LATs é essencial a observação da dinâmica de outras formas de nitrogênio. A nitrificação foi limitada na maioria das LATs, com exceção das LATs 5 e 6 na operação 1 e da LAT 3 na operação 3. Isso pode ter ocorrido provavelmente devido ao metabolismo lento dos microrganismos nitrificantes, que não conseguiram se desenvolver durante o período das operações na maioria das LATs. de Godos et al. (2010) avaliando efluente de suinocultura após decantador primário, observaram a conversão de N-NH_4^+ a nitrito e nitrato somente após 49 dias em LAT com adição de CO_2 e após 54 dias em LAT sem adição de CO_2 . Park e Craggs (2011) avaliaram efluente doméstico digerido anaerobicamente em LATs com e sem adição de CO_2 . A nitrificação foi detectada apenas na LAT com adição de CO_2 , segundo os autores devido ao controle de pH em valores inferiores a 9, o que favorece o crescimento de bactérias nitrificantes. No presente estudo, mesmo sem adição de CO_2 , o pH das LATs 5 e 6 não foi tão elevado quanto o da LAT 4, permitindo o desenvolvimento desses microrganismos.

Por outro lado, González-Fernandez et al. (2011) tiveram a nitrificação como principal processo de transformação de N-NH_4^+ no tratamento de efluente anaeróbio em lagoas com produção de microalgas, obtendo até 80 mg L^{-1} de N-NO_3^- . Os autores atribuíram o ocorrido ao fato de a matéria orgânica presente no efluente anaeróbio não ser facilmente biodegradável, e, com isso, o OD foi utilizado preferencialmente na nitrificação em relação à oxidação da

matéria orgânica. Couto et al. (2015), também encontraram a nitrificação como principal processo de transformação do nitrogênio amoniacal, ao lado da assimilação, nas mesmas LATs utilizadas nessa pesquisa, operando com 30 cm de profundidade e sem adição de CO₂.

Dentre as LATs sem adição de CO₂, as LATs com 30 cm e 40 cm de profundidade apresentaram valores mais baixos de nitrogênio orgânico ao final das operações. Em relação às LATs com adição de CO₂, percebe-se que a concentração de Norg foi inversamente proporcional à profundidade. No entanto, as concentrações não se reduziram de forma linear, uma vez que os valores encontrados para a LAT 2 foram mais próximos aos da LAT 1.

Dada a importância da assimilação por microrganismos para a remoção de nitrogênio em LATs, destaca-se a importância do processo de separação da biomassa na sequência dos processos unitários. Garcia et al. (2000) salientam a importância da separação para a efetiva remoção de nitrogênio, uma vez que a transformação para nitrato não constitui remoção. Park e Craggs (2011) avaliaram a remoção de nitrogênio total em decantador após o crescimento de biomassa em LAT e obtiveram remoção de 57%.

É importante salientar a possibilidade de existência de outros processos pertencentes à dinâmica de nitrogênio em LATs. Park e Craggs (2011) mencionam a ocorrência de desnitrificação no período noturno, onde as concentrações de OD foram reduzidas. Na presente pesquisa, os valores de OD observados às 8 hs indicam que as concentrações no período noturno não se reduziram a valores próximos a 1,0 mg L⁻¹ para propiciar a ocorrência desse processo. Além disso, Toet et al. (2003) afirmam que a biomassa pode formar flocos com regiões anóxicas em seu interior. Dessa forma, a desnitrificação pode ocorrer nesses microambientes. Alcantara et al. (2015) avaliaram a ocorrência da formação de N₂O e encontraram baixa formação do gás em escala laboratorial, por bactérias nitrificantes. Contudo, os autores afirmam que a formação desse composto em cultivos maiores ainda precisa ser avaliada.

Fósforo

A remoção de fósforo em lagoas ocorre principalmente por duas vias, a precipitação química e a assimilação pela biomassa. A primeira via é dependente de condições de pH elevados, que ocorreram apenas nas LATs sem adição de CO₂. Portanto, nas LATs 1, 2 e 3 pode-se atribuir a remoção exclusivamente a assimilação pela biomassa, e, em decorrência da maior produção, pode-se justificar a maior remoção da LAT 1 em relação às LATs 2 e 3. Os valores atingidos na LAT 1 foram superiores também a outros trabalhos reportados na literatura. Craggs et al. (2012) obtiveram remoção máxima de 24%, enquanto Santiago et al. (2013) atingiram remoção de 14% a 22%. Os dois estudos citados utilizaram LATs com 30 cm de profundidade.

As LATs sem adição de CO₂ apresentaram comportamento semelhante, com a LAT 4 apresentando maior eficiência de remoção que as LATs 5 e 6 nas operações durante o verão, principalmente pelo processo de precipitação química. A LAT 4 atingiu pH próximos a 10 em todas as operações. As LATs de 30 cm e 40 cm de profundidade, tanto com ou sem adição de CO₂, apresentaram maiores eficiências nas operações realizadas durante o inverno. A maior produtividade de biomassa pode justificar esse comportamento. Os valores observados foram semelhantes aos apresentados por Arbib et al. (2013) avaliando LAT com 30 cm de profundidade, variando de 41,4% a 53,2% de eficiência.

7.3.8. *Escherichia coli*

Os valores médios de remoção de *E. coli* nas LATs estão apresentados na Tabela 7.9.

Tabela 7.9 - Inativação de *E. coli* nas LATs monitoradas.

	Operação 1		Operação 2		Operação 3		Operação 4	
	Cf	Remoção	Cf	Remoção	Cf	Remoção	Cf	Remoção
LAT 1	$5,17 \times 10^3$	2	$1,61 \times 10^3$	2	$1,00 \times 10^2$	3	$1,00 \times 10^2$	3
LAT 2	$4,74 \times 10^3$	2	$1,97 \times 10^3$	2	$1,45 \times 10^2$	3	$1,00 \times 10^2$	3
LAT 3	$8,45 \times 10^3$	2	$2,28 \times 10^3$	2	$1,00 \times 10^3$	2	$8,50 \times 10^2$	3
LAT 4	$1,00 \times 10^1$	4	$1,85 \times 10^2$	3	$4,10 \times 10^2$	3	$0,00 \times 10^0$	5
LAT 5	$1,34 \times 10^3$	2	$1,92 \times 10^3$	2	$5,10 \times 10^2$	3	$1,00 \times 10^2$	3
LAT 6	$3,28 \times 10^3$	2	$3,45 \times 10^3$	2	$1,44 \times 10^3$	2	$7,40 \times 10^2$	3

Cf : concentração final

Em todas as operações a LAT 4 apresentou maior eficiência de remoção, com pelo menos 3 unidades logarítmicas. Diante disso, percebe-se que dentre as LATs sem adição de CO₂ a diferença de profundidade pode ter interferido no resultado. A maior relação área superficial/volume (As/V) pode justificar o ocorrido. Quanto maior essa relação, maior a exposição do meio líquido à radiação solar de forma direta. Esse comportamento está em consonância com outros estudos. Craggs et al. (2003) avaliaram LATs com 30 cm e 45 cm de profundidade, com áreas superficiais diferentes e com o mesmo volume, e encontraram desinfecção mais consistente também na LAT com maior área e menor profundidade. El-Hamouri et al. (1994) estudando o decaimento de microrganismos indicadores de contaminação fecal em LATs, afirmaram que para razões As/V a partir de 3,3 m⁻¹, o efeito de sazonalidade no resultado é reduzido. Os autores avaliaram LATs com relação As/V de 1,6, 2 e 3,3 m⁻¹, e o decaimento de coliformes totais na LAT com maior razão As/V foi sempre superior a 3 unidades logarítmicas, enquanto nas outras LATs o decaimento atingiu esse patamar apenas no verão. A relação As/V das LATs avaliadas no presente estudo foram de 5, 3,3 e 2,5 m⁻¹. Diferentemente do estudo citado, não foi observado grande diferença entre as operações realizadas no verão e no inverno, mesmo para a LAT com razão As/V de 2,5 m⁻¹ (LATs 3 e 6).

O fato de a LAT 4 ter apresentado maior eficiência que a LAT 1 pode estar relacionado a dois fatores. O maior crescimento de biomassa na LAT 1 pode ter reduzido os efeitos da radiação ultravioleta no interior da lagoa, ou mesmo servido de abrigo para os microrganismos indicadores de contaminação fecal. Além disso, os elevados valores de pH na LAT 4 contribuíram para otimizar a inativação.

A radiação ultravioleta representa o principal fator de inativação de microrganismos em lagoas de estabilização, interagindo ainda com outros fatores como pH e OD (Craggs et al. 2004; Ansa et al. 2012). O pH em valores superiores a 9 contribui para o decaimento de microrganismos (Maynard et al. 1999). Ambientes ricos em OD, em conjunto com intensa radiação, podem propiciar a formação de oxigênio atômico e/ou superóxido. Essas duas moléculas podem provocar danos irreversíveis ao DNA de microrganismos (El- Hamouri et al. 1994).

Além da radiação ultravioleta, pH e oxigênio, outros agentes podem contribuir para a inativação de microrganismos indicadores de contaminação fecal. Craggs et al. (2004), em estudo que buscou modelar a inativação de microrganismos pelo efeito da luz solar, encontraram que a desinfecção durante a noite foi responsável por 1/5 a 1/3 do total, e citaram a sedimentação e predação por protozoários como prováveis processos que ocorrem a noite. O mesmo estudo ainda ressaltou que a associação de *E. coli* aos flocos formados por sólidos presentes no efluente e também por microalgas e outras bactérias, pode contribuir para a não inativação das mesmas, corroborando com o que foi dito anteriormente sobre a menor eficiência da LAT 1 em relação à LAT 4. Ansa et al. (2012) demonstraram que a inativação de coliformes na presença de luz possui um ponto ótimo em função da concentração de chl *a*, a partir do qual começa a decair. Esse estudo, ao avaliar o efeito da biomassa algal na remoção de coliformes totais no esgoto doméstico, encontrou ainda que na ausência de luz o decaimento aumenta com elevação da chl *a*. Isso ocorre devido a liberação de substâncias pelas microalgas, que possuem efeito biocida e atuam na inativação de coliformes.

7.3.9. Composição do zooplâncton

A caracterização da comunidade zooplanctônica em LATs é importante devido ao fato de a predação exercida por esses organismos representar importante forma de redução da produtividade de biomassa algal.

A diversidade de zooplâncton foi reduzida em todas as LATs monitoradas quando comparada a ambientes naturais. Foram encontradas principalmente larvas de indivíduos da ordem Diptera. Na 1ª operação também foram

identificados rotíferos. Nas Tabelas de 7.10 a 7.13 é apresentado o número de indivíduos das famílias Chironomidae, Culicidae e Psycodidae em cada uma das LATs nas quatro operações realizadas.

Tabela 7.10 - Densidade de indivíduos de larvas de diptera no final da operação 1

	Chironomidae (ind m⁻³)	Culicidae (ind m⁻³)	Psycodidae (ind m⁻³)	Total de larvas (ind m⁻³)
LAT 1	2750	1620	0	4370
LAT 2	2430	3790	0	6220
LAT 3	150	1280	0	2780
LAT 4	1420	1160	0	2580
LAT 5	2880	5190	0	8070
LAT 6	3950	300	0	4250

Tabela 7.11 - Densidade de indivíduos de larvas de diptera no final da operação 2

	Chironomidae (ind m⁻³)	Culicidae (ind m⁻³)	Psycodidae (ind m⁻³)	Total de larvas (ind m⁻³)
LAT 1	280	40	0	320
LAT 2	120	120	0	240
LAT 3	230	0	0	230
LAT 4	2350	350	0	2700
LAT 5	1200	100	100	1400
LAT 6	650	0	150	800

Tabela 7.12 - Densidade de indivíduos de larvas de diptera no final da operação 3

	Chironomidae (ind m⁻³)	Culicidae (ind m⁻³)	Psycodidae (ind m⁻³)	Total de larvas (ind m⁻³)
LAT 1	30	0	0	30
LAT 2	1600	0	100	1700
LAT 3	350	0	1400	1750
LAT 4	100	0	7450	7550
LAT 5	0	0	3100	3100
LAT 6	0	0	210	210

Tabela 7.13 - Densidade de indivíduos de larvas de díptera no final da operação 4

	Chironomidae (ind m ⁻³)	Culicidae (ind m ⁻³)	Psycodidae (ind m ⁻³)	Total de larvas (ind m ⁻³)
LAT 1	1170	0	10	1180
LAT 2	1550	100	0	1650
LAT 3	6100	50	0	6150
LAT 4	720	280	0	1000
LAT 5	3500	400	100	4000
LAT 6	10000	200	0	10200

Nas Figuras de 7.40 a 7.42 são apresentados exemplos de indivíduos das famílias mencionadas nas Tabelas acima.



Figura 7.40 - Indivíduo da família Chironomidae
- Opr 1/LAT 4 (Aumento 16x).



Figura 7.41 - Indivíduo da família
Culicidae, gênero *Culex* sp. - Opr 2/LAT 2
(Aumento 25x).



Figura 7.42 - Indivíduo da família Psycodidae - Opr 2/LAT 6 (Aumento 32x).

A densidade de rotíferos nas LATs na operação 1 encontra-se na Tabela 7.14.

Tabela 7.14 - Densidade de rotíferos nas LATs no final da operação 1

Rotíferos (ind m ⁻³)	
LAT 1	1890
LAT 2	1720
LAT 3	1680
LAT 4	1900
LAT 5	2970
LAT 6	1620

Na Figura 7.43 é apresentado um indivíduo do filo rotífera identificado nas LATs.



Figura 7.43 - Indivíduo do filo Rotífera - Opr 1/LAT 4 (Aumento 32x).

Nematóides e ninfas de odonata foram encontrados em quantidades reduzidas, não sendo contabilizados. No Anexo I são apresentadas fotografias desses indivíduos, bem como outras das larvas de díptera.

A densidade típica de rotíferos em lagos naturais e rios varia entre 0,015 a 0,8 ind m⁻³ (Chick et al. 2010). Isso mostra que apesar da pouca diversidade, a densidade de indivíduos em comparação a ambientes naturais foi elevada.

Nas Tabelas acima é possível observar que Chironomidae foi a família mais abundante, seguida da Culicidae. Apenas na 3ª operação, a família Psycodidae apresentou maior abundancia de indivíduos.

Indivíduos da família Chironomidae são oníveros oportunistas, que ingerem grande variedade de itens alimentares, dentre os quais incluem-se algas e

também detritos orgânicos (Clummins e Klug, 1979). Isso pode explicar o crescimento de indivíduos dessa família nas LATs com menor proporção de microalgas na biomassa total.

O ambiente das LATs apresenta características extremas em comparação com lagoas naturais, em termos de concentrações de nutrientes, saturação de OD, regime de mistura e tempo de detenção, o que favorece o crescimento de determinadas espécies de zooplâncton (Gózdziejewska e Tucholski, 2011). O surgimento de rotíferos e crustáceos da ordem Cladocera, é comum em LATs durante o tratamento de efluentes (Montemezzani et al. 2015). As espécies que resistem a esse ambiente, geralmente apresentam elevada densidade de indivíduos, devido a elevada disponibilidade de alimentos e ausência de predadores (Montemezzani et al. 2015). A existência de rotíferos apenas na 1ª operação e não identificação de crustáceos pode ter ocorrido devido a operação em batelada. Os períodos de operação podem não ter sido suficientes para o desenvolvimento das espécies mencionadas. Canova et al. (1996) afirmam que em sistemas de tratamento de efluentes, os principais fatores que interferem na sobrevivência das espécies de zooplâncton são a disponibilidade de efluentes, a temperatura do meio e o tempo de detenção hidráulica (TDH) do reator. Como as LATs possuem TDH menores que lagoas convencionais, espécies que possuem ciclo de crescimento curto podem ser favorecidas, o que é o caso de rotíferos e cladocera. No entanto, mesmo com essa característica, o período da operação em batelada não foi suficiente para o desenvolvimento desses organismos.

7.3.10. Composição do fitoplâncton

A composição da comunidade fitoplanctônica em cada uma das LATs nas quatro operações realizadas está apresentada nas Figuras de 7.44 a 7.47.

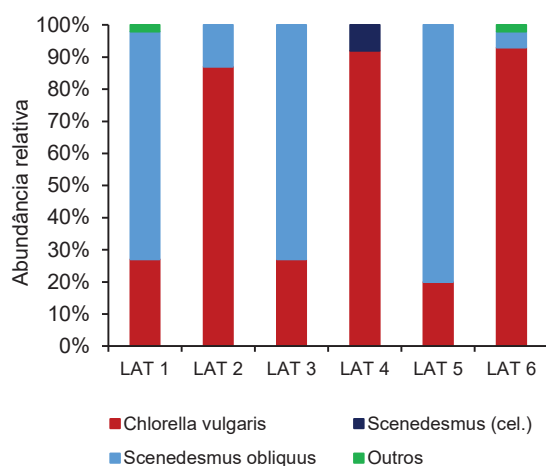


Figura 7.44 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 1.

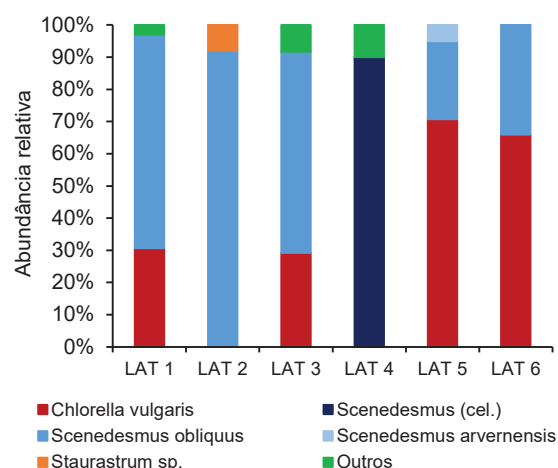


Figura 7.45 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 2.

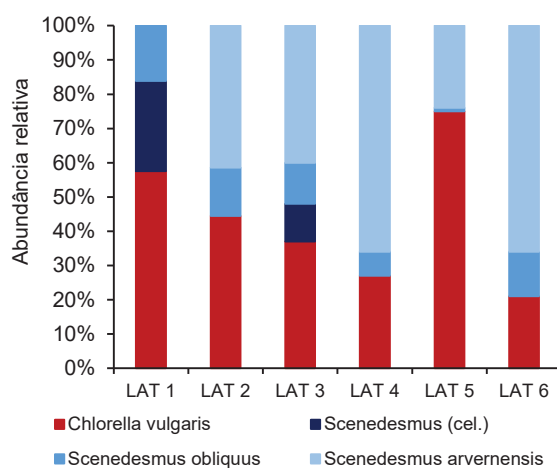


Figura 7.46 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 3.

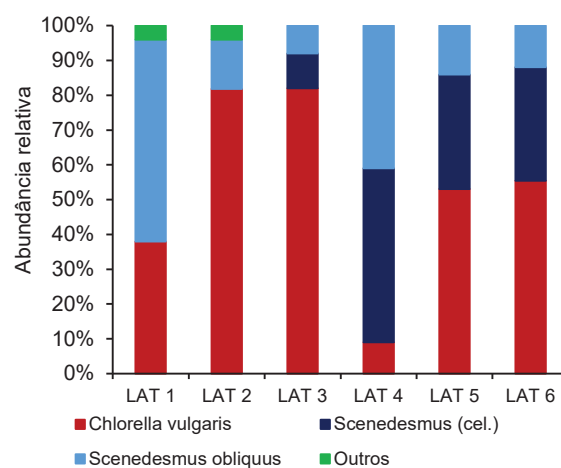


Figura 7.47 - Abundância relativa do fitoplâncton na Opr 4.

Em todas as LATs os gêneros predominantes foram *Chlorella* sp. ou *Scenedesmus* sp., sendo que as espécies mais abundantes foram *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus obliquus* e *Scenedesmus arvernensis*. Na 2ª operação, apenas na LAT 2 foi detectada a presença de *Staurastrum* sp., com 8% de abundância relativa. Espécies que apresentaram abundância relativa inferior a 5% foram contabilizadas no grupo “Outros”. Os gêneros e espécies mencionados são comumente encontrados em LATs com efluentes domésticos (Park e Craggs, 2010, Park e Craggs, 2011, Couto et al. 2015). Indivíduos dos gêneros *Chlorella* sp. e *Scenedesmus* sp. apresentam características semelhantes que justificam sua abundância no ambiente das LATs. Possuem preferência por ambientes ricos em nutrientes e com elevada

intensidade luminosa, além de serem capazes de suportar elevada carga orgânica e possuírem altas taxas de crescimento e respiratória. Ambos os gêneros possuem tamanho reduzido, de 5 a 20 µm, o que pode representar um problema para a separação da biomassa. Barthel et al. (2008) encontraram que *Chlorella* sp. foi o gênero dominante em LATs tratando efluente de suinocultura, entre os meses de fevereiro a outubro no sul do Brasil. As células de *Chlorella* são visadas por herbívoros devido ao seu pequeno tamanho e formato esférico, sendo uma das primeiras espécies a serem ingeridas por predadores. No entanto, ainda podem apresentar grande abundância nas LATs devido à sua rápida multiplicação (Assemany et al. 2015).

Sutherland et al. (2014b) avaliaram LATs no tratamento de esgoto doméstico e observaram dominância de *Mucidosphaerium pulchellum* em LATs de 20, 30 e 40 cm de profundidade. Assim como a presente pesquisa, o estudo citado não apresentou variação na dominância em função da profundidade. Os autores atribuíram o ocorrido ao tamanho reduzido das LATs em escala piloto e a sua frequência de mistura. Em LATs em escala real o regime de fluxo laminar pode representar um problema e favorecer a estratificação dos organismos na coluna d'água de acordo com o tamanho e/ou o peso. de Godos et al. (2009) encontraram grande diversidade de gêneros em LATs tratando efluente de suinocultura: *Chlamydomonas* sp., *Microspora* sp., *Nitzschia* sp., *Achananthes* sp., *Protoderma* sp., *Senelastrum* sp., *Oocystis* sp., *Ankistrodesmus* sp., e *Chlorella* sp., sendo este último o único também encontrado no presente estudo, apesar do diferente tipo de efluente e da localização geográfica. Santiago et al. (2013) avaliando LATs com 30 cm de profundidade e sem adição de CO₂, observaram dominância de *Chlorella* sp e *Desmodesmus* sp. Os autores salientaram a importância de organismos coloniais, caso das espécies do gênero *Desmodesmus* sp., que geralmente possuem diâmetros maiores que 200µm, o que favorece a sedimentação.

7.3.11. Aplicação de desinfecção ultravioleta

Santiago et al. (2013) comprovaram que a utilização da pré-desinfecção ultravioleta do efluente anaeróbio antes da entrada nas LATs pode promover

o maior crescimento de biomassa algal. Esse maior crescimento, segundo os autores, ocorre devido a menor competição por espaço e nutrientes com outros microrganismos, que foram inativados pela radiação UV.

Com base nesse resultado, juntamente com as seis LATs utilizadas para a avaliação da profundidade, com e sem a adição de CO₂, também foi operada uma sétima LAT, com o intuito de verificar se a aplicação da pré-desinfecção UV possibilita a adoção de maiores profundidades. Dessa forma, operou-se uma LAT com 40 cm de profundidade recebendo efluente após o dispositivo de desinfecção e os seus resultados foram comparados aos da LAT 5, que operou sem a pré-desinfecção, com 30 cm de profundidade.

Nas Figuras 7.48 e 7.49 são apresentados os resultados de chl *a* observados na LAT 5 e na LAT 7 nas quatro operações realizadas.

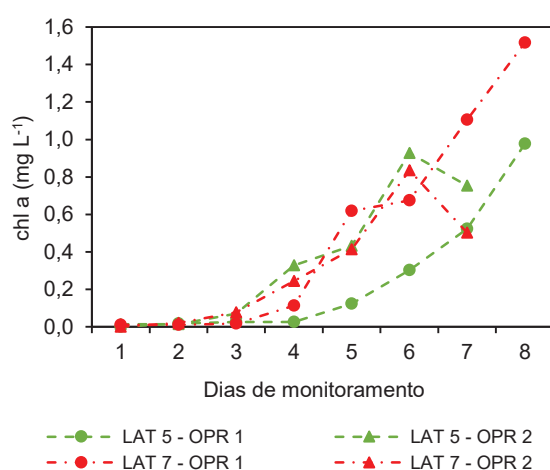


Figura 7.48 - chl *a* nas LATs 5 e 7 nas operações 1 e 2.

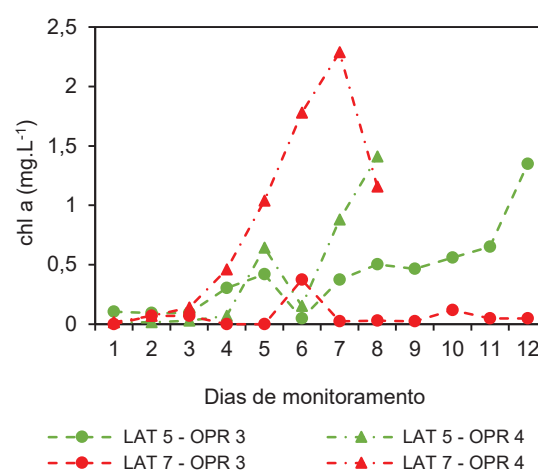


Figura 7.49 - chl *a* nas LATs 5 e 7 nas operações 3 e 4.

Abaixo estão apresentados os modelos gerados para a produção de chl *a*, na LAT 7 e na LAT 5.

$$\text{LAT 5: chl } a = \frac{1,06696}{1+169,47761e^{-0,03537T}} \quad R^2=0,785$$

$$\text{LAT 7: chl } a = \frac{4,99857}{1+221,57351e^{-0,02340T}} \quad R^2=0,885$$

Da mesma forma que para as demais LATs, o comportamento da chl *a* na LAT 7 ajustou-se em um modelo logístico, apenas para os dados das operações realizadas durante o verão.

A análise de agrupamento realizada com os dois modelos acima, gerou apenas um grupo, indicando que os modelos são estatisticamente semelhantes. Salienta-se que o modelo obtido para a LAT 5 não foi estatisticamente igual ao modelo da LAT 6, que operou com 40 cm e sem a pré-desinfecção UV. Esse resultado sugere que a inserção da pré-desinfecção UV proporciona o mesmo comportamento de chl *a* em LATs com 40 cm em comparação a LATs com 30 cm sem a utilização desse dispositivo. É sabido que a inserção da pré-desinfecção UV representa elevação dos custos de operação, devido à demanda energética do sistema. No entanto, essa medida pode representar forma de economia de área, ampliando as possibilidades de aplicação das LATs.

Nas Figuras de 7.50 a 7.53 é apresentado o comportamento da concentração e da massa de SSV das LATs 5 e 7.

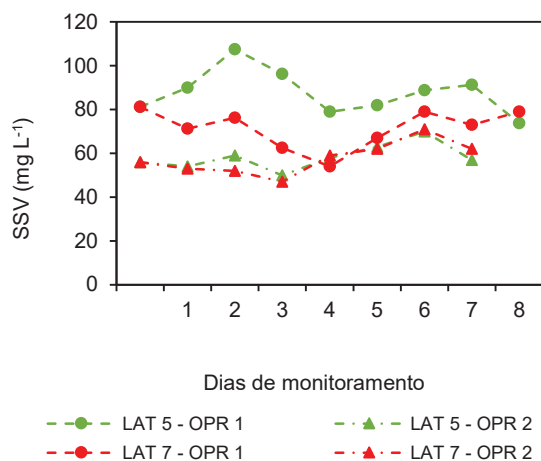


Figura 7.50 - Concentração de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 1 e 2.

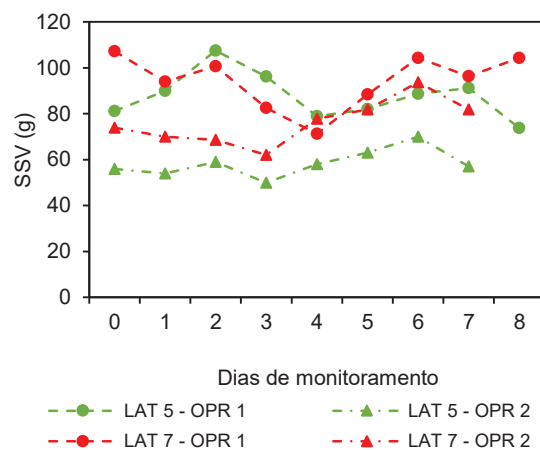


Figura 7.51 - Massa de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 1 e 2.

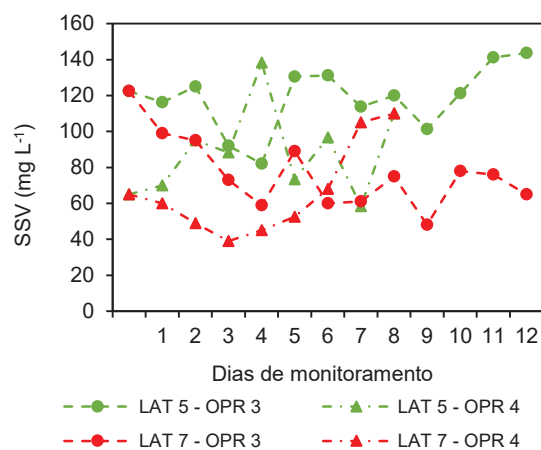


Figura 7.52 - Concentração de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 3 e 4.

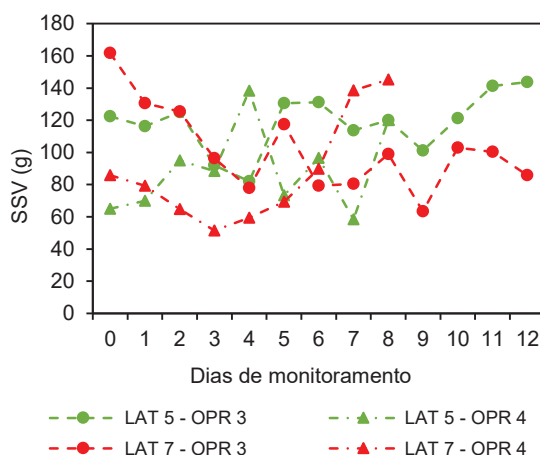


Figura 7.53 - Massa de SSV nas LATs 5 e 7 nas operações 3 e 4.

Observa-se que as concentrações de SSV foram superiores na LAT 5, o que pode ser atribuído a pré-desinfecção na LAT 7, que reduziu a presença de microrganismos como bactérias e protozoários, que fazem parte da biomassa total que desenvolve em LATs durante o tratamento de efluentes. Em relação a massa de SSV, que retrata a presença real de biomassa nas LATs, percebe-se que a diferença entre as LATs se reduz, com a LAT 7 apresentando maiores valores ao final das operações 1, 2 e 4. A operação 3 ocorreu em condições de menores temperaturas e radiação solar. Nessas condições, a maior profundidade da LAT 7 pode ter influenciado no desempenho, apesar da pré-desinfecção.

Na Tabela 7.15 é apresentada a razão chl *a*/SSV das LATs 5 e 7.

Tabela 7.15 - Razão chl *a*/SSV (%) nas LATs 5 e 7.

	LAT 5	LAT 7
Opr 1	1,33	1,92
Opr 2	1,33	1,41
Opr 3	0,94	0,74
Opr 4	1,28	2,18

A LAT 7 apresentou maior razão chl *a*/SSV, com exceção da operação 3. Esse resultado reforça o que foi discutido acima, sobre o pior desempenho da LAT 7 em condições mais amenas de temperatura e radiação.

As duas LATs apresentaram resultados semelhantes para a produção de chl *a*, a LAT 5 apresentou maior produção de biomassa total, em relação a concentração. No entanto, devido ao maior volume, a massa de SSV também foi equivalente. Nesse contexto, ressalta-se a importância de maiores razões chl *a*/SSV. O crescimento autotrófico da biomassa pode ampliar a geração de energia a partir do efluente, fazendo uso da energia solar, e também de CO₂. A biomassa heterotrófica por sua vez, apenas converte o carbono presente no efluente em biomassa (Zhou et al. 2013).

Na Tabela 7.16 são apresentados os valores de remoção obtidos na LAT 7.

Tabela 7.16 - Remoções de matéria orgânica e nutrientes na LAT 7.

	DQO solúvel		COT		N-NH ₄ ⁺		N-NO ₃ ⁻		P _{solúvel}	
	Cf	%Re	Cf	%Re	Cf	%Re	Cf	%Re	Cf	%Re
Operação 1	79,8	43,0	11,4	55,1	16,5	70,5	19,4	-	3,5	12,5
Operação 2	68,0	52,1	9,5	70,9	29,6	41,2	0,1	-	3,6	29,4
Operação 3	52,5	33,5	20,6	34,0	27,8	41,4	31,5	-	3,6	25,0
Operação 4	62,0	57,7	23,2	44,7	19,3	57,6	3,2	-	4,1	34,9

A Tabela 7.16 mostra que a remoção de DQO solúvel variou de 33,5% a 57,7%, sendo que o menor valor foi encontrado na 3ª operação, possivelmente por duas razões. A primeira diz respeito à menor concentração de DQO solúvel no efluente no começo dessa operação (Tabela 7.2). Como a remoção de matéria orgânica ocorre pela cinética de primeira ordem, a menor concentração do substrato leva a uma menor eficiência de remoção. Além disso, nessa operação a produção de biomassa foi inferior, provavelmente devido às condições de temperatura e radiação. Dessa forma,

ocorreu menor desenvolvimento dos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica. O comportamento de COT foi semelhante ao observado para DQO solúvel, com menor eficiência na 3ª operação, sendo esta de 34,0%.

As eficiências de remoção na LAT 5 variaram de 31,8% a 52,3% para DQO solúvel e 40,3% a 71,9% para COT. Da mesma forma que para a LAT 7, na LAT 5 os menores valores foram observados na 3ª operação. Contudo, as eficiências da LAT 5 nessa operação foram superiores aos da LAT 7. Isso pode ser devido à maior concentração de biomassa da LAT 5. Como discutido anteriormente, a pré-desinfecção UV na LAT 7 permitiu que as concentrações de chl *a* fossem equivalentes apesar da profundidade, entretanto, fez com que o crescimento de biomassa total fosse inferior.

A remoção de nitrogênio amoniacal deve ser avaliada mediante a observação da formação de nitrato. Na LAT 7, as operações 2 e 3 apresentaram remoções de N-NH_4^+ semelhantes, no entanto, na 2ª operação não ocorreu a formação de N-NO_3^- , indicando que a remoção do nitrogênio amoniacal foi devida a assimilação pela biomassa. Na LAT 7, a formação de nitrato ocorreu na 3ª e também na 1ª operação, enquanto na LAT 5 esse fato foi observado apenas na 1ª operação.

A pré-desinfecção UV em LAT de 40 cm de profundidade propiciou comportamento de chl *a* equivalente a LAT de 30 cm. Além disso, as eficiências de remoções de matéria orgânica e nutrientes também apresentaram comportamentos semelhantes. Esse resultado é análogo ao observado por Santiago et al. (2013), em que apesar da maior concentração de chl *a* em LATs com pré-desinfecção UV, o desenvolvimento de biomassa não algal em LATs sem esse dispositivo fez com que as eficiências de remoção fossem semelhantes.

Na Tabela 7.17 são apresentados os resultados obtidos para *E.coli* na LAT 7.

Tabela 7.17 - Concentrações de *E. coli* na LAT 7.

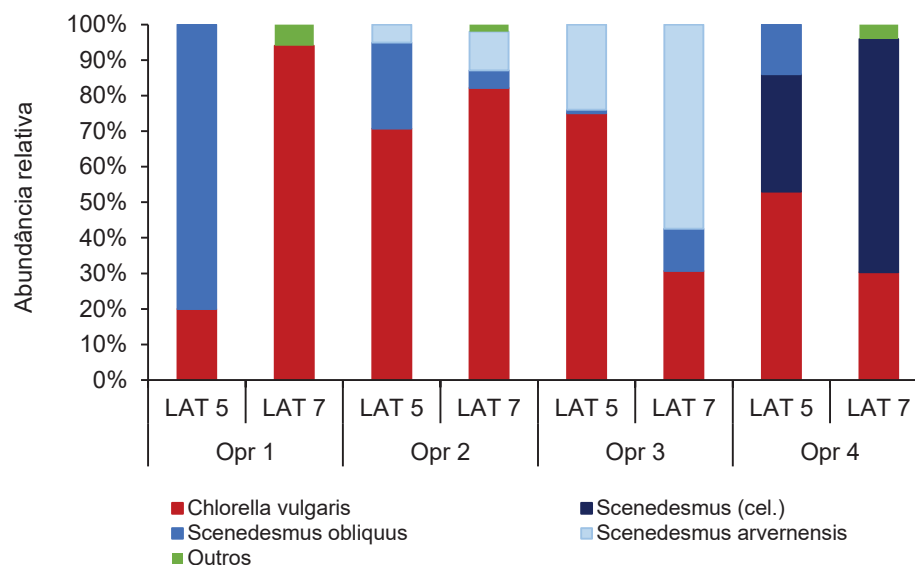
<i>E. coli</i> - LAT 7			
	UASB	UV	Cf*
Opr 1	2,66 x 10 ⁵	1,97 x 10 ³	2,00 x 10 ¹
Opr 2	5,81 x 10 ⁵	1,29 x 10 ³	1,78 x 10 ²
Opr 3	1,46 x 10 ⁵	4,22 x 10 ³	1,00 x 10 ²
Opr 4	5,10 x 10 ⁵	2,00 x 10 ³	4,10 x 10 ²

(*) Concentração final.

A radiação UV propiciou a redução na concentração de *E.coli* de 2 unidade logarítmicas em todas as operações. Já a inativação durante a operação na LAT 7 foi de 2 unidades logarítmicas na operação 1 e apenas 1 unidade logarítmica nas demais operações. Na LAT 5 a redução na concentração de *E. coli* foi de 2 unidades logarítmicas nas 4 operações. Todavia, considerando-se o sistema como um todo, desinfecção+LAT, as concentrações atingidas na LAT 7 foram no máximo na ordem de 10² NMP 100mL⁻¹. A maior profundidade pode ter prejudicado a inativação de microrganismos na LAT 7. Além disso, destaca-se o fato de a redução de microrganismos ocorrer de acordo com cinética de primeira ordem. Como a concentração afluente na LAT 7 foi menor, isso pode ter contribuído para esse resultado. A resistência dos microrganismos presentes na LAT 7 também pode ajudar a justificar a menor redução na concentração em unidades logarítmicas apenas na LAT 7, uma vez que o efluente já havia passado pelo sistema de desinfecção UV.

Na Tabela 7.18 são apresentadas as densidades de larvas de díptera para todas as operações e na Figura 7.54 é apresentada a abundância relativa das espécies de microalgas identificadas na LAT 7 em comparação à LAT 5 nas quatro operações realizadas.

	Chironomidae (ind m ⁻³)		Culicidae (ind m ⁻³)		Psycodidae (ind m ⁻³)		Total de larvas (ind m ⁻³)	
	LAT 5	LAT 7	LAT 5	LAT 7	LAT 5	LAT 7	LAT 5	LAT 7
Opr 1	2880	3400	5190	215	0	50	8070	5600
Opr 2	1200	3050	100	0	100	150	1400	3200
Opr 3	0	200	0	0	3100	800	3100	1000
Opr 4	3500	4000	400	100	100	200	4000	4300



A LAT 7, assim como as demais, apresentou maior densidade de larvas da família Chironomidae. No entanto, a família Psycodidae apresentou maior densidade que a Culicidae, com exceção da 1ª operação. Apenas na 1ª operação foram identificados rotíferos, assim como nas outras LATs. A densidade foi de 1000 indivíduos por m³, sendo esse o menor valor dentre todas as LATs avaliadas.

A comunidade fitoplanctônica foi dominada por indivíduos dos gêneros *Chlorella* sp. e *Scenedesmus* sp. A maior diferença entre a LAT 5 e a LAT 7 foi observada na 1ª operação, em que na LAT 5 *Scenedesmus obliquus* tiveram abundância relativa de 80% e na LAT 7 *Chlorella vulgaris* dominou em 95%. Santiago et al. (2013) afirmaram que a pré-desinfecção pode contribuir para a dominância de certas espécies. No entanto, outras medidas, como por exemplo, a recirculação de biomassa sedimentada, podem ser mais efetivas nesse aspecto. Segundo os autores, a pré-desinfecção UV deve ser de fato considerada como uma medida eficaz para elevar a proporção de microalgas na biomassa total.

7.4. Conclusão

A profundidade da LAT constitui um fator operacional que pode ser facilmente manipulado. A redução da demanda de CO₂ no meio de cultivo permite a adoção de profundidades maiores, com produção de biomassa algal em LATs

de 40 cm equivalente a LATs de 30 cm, sem comprometer a eficiência do tratamento do efluente. Além disso, a adição de CO₂ influenciou os processos de remoção de nutrientes, otimizando a recuperação dos mesmos pela assimilação pela biomassa. Sem a adição de CO₂, por outro lado, LATs de 40 cm apresentaram produção de biomassa superior, porém com fração de microalgas reduzida.

Da mesma forma, a desinfecção UV do efluente em LATs de 40 cm propiciou crescimento de biomassa algal semelhante à de LAT de 30 cm, representando mais um artifício para a redução da demanda de área das LATs, sem comprometer a produção de biomassa e a eficiência de depuração de efluentes.

7.5. Referências Bibliográficas

Alcántara, C., Muñoz, R., Norvill, Z., Plouviez, M., Guieysse, B. Nitrous oxide emissions from high rate algal ponds treating domestic wastewater. *Bioresource Technology*. 177, 110-117. 2015.

APHA. Standard Methods for examination of water and wastewater. Washington: American Water Work Association, Water Environmental Federation. 2012.

Arbib, Z., Ruiz, J., Álvarez-Dias, P., Garrido-Pérez, C., Barragan, J., Perales, J. A. Long term outdoor operation of a tubular airlift pilot photobioreactor and a high rate algal pond as tertiary treatment of urban wastewater. *Ecological Engineering*. 52, 143-153. 2013.

Assemany, P. P., Calijuri, M. L., Couto, E. A., Souza, M. H. B., Silva, N. C., Santiago, A. F., Castro, J. S. Algae/bacteria consortium in high rate ponds: Influence of solar radiation on the phytoplankton community. *Ecological Engineering*. 77, 154-162. 2015.

Assemany, P. P., Calijuri, M. L., Santiago, A. F., Couto, E. A., Leite, M. O., Sierra, J. J. B. Effect of solar radiation on the lipid characterization of biomass cultivated in high rate algal ponds using domestic sewage. *Environmental Technology*. 35, 2296-2305. 2014.

Azov, Y., Goldman, S. Operation of high-rate oxidation ponds: theory and experiments. *Water Res*, 16, 1153-1160. 1982.

Barthel, L., Armando, P., Oliveira, V., Helena, R. Plankton biomass in secondary ponds treating piggery waste. *Braz. Arch. Biol. Technol.* 51, 1287–1298. 2008.

Bicudo, C. E. M., Menezes, M. Gêneros de algas de águas continentais do Brasil: chave para identificação e descrições. RIMA, São Carlos. 2006.

Bourrely, P. Les Algues d'Eau Douce. III. Les Algues Bleus et Rouges. Editions N. Boube'e & Cie, Paris. 1970.

Calijuri, M. L., Bastos, R. K. X., Magalhães, T. B., Capelete, B. C., Dias, E. H. O. Tratamento de esgotos sanitários em sistemas reatores UASB/wetlands construídas de fluxo horizontal: eficiência e estabilidade de remoção de matéria orgânica, sólidos, nutrientes e coliformes. *Engenharia Sanitária e Ambiental.* 14(3), 421-430. 2009.

Camacho Rubio, F., Acién Fernández, F., Sánchez Pérez, J. A., García Camacho, F., Molina Grima, E. Prediction of dissolved oxygen and carbon dioxide concentration profiles in tubular photobioreactors for microalgal culture. *Biotechnol. Bioeng.* 62, 71–86. 1999.

Canovas, S., Picot, B., Casellas, C., Zulkifi, H., Dubois, A., Bontoux, J. Seasonal development of phytoplankton and zooplankton in a high-rate algal pond. *Water Sci. Technol.* 33 (7), 199–206. 1996.

Carvalho, A. P., Meireles, L. A., Malcata, F. X. Microalgal reactors: a review of enclosed system designs and performances. *Biotechnol. Progr.* 22 (6), 1490 – 1506. 2006.

Chick, J. H., Levchuk, A. P., Medley, K. A., Havel, J. H. Underestimation of rotifer abundance a much greater problem than previously appreciated. *Limnol Oceanogr-Meth.* 8, 79-87. 2010.

Chisti, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.* 25, 294–306. 2007.

Clifford, F. H. Aquatic Invertebrates of Alberta: An Illustrated Guide. University of Alberta, 1991.

Couto, E. A., Calijuri, M. L., Assemany, P. P., Tango, M. D., Satiago, A. F. Influence os solar rdiation on nitrogen recovery by the biomass grown in high rate ponds. *Ecological Engineering.* 81. 140 – 145. 2015.

Craggs, R. J., Davies-Colley, R. J., Tanner, C. C., Sukias, J. P. Advanced pond system: performance with high rate ponds of different depths and areas. *Water Sci and Technol.* 48(2), 259-267. 2003.

Craggs, R. J., Sutherland, D., Campbell, H. Hectare-scale demonstration of high rate algal ponds for enhanced wastewater treatment and biofuel production. *Journal of Applied Phycology*. 24, 329-337. 2012.

Craggs, R. J., Zwart, A., Nagels, J. W., Davies-Colley, R. J. Modelling sunlight disinfection in a high rate pond. *Ecological Engineering*. 22, 113-122. 2004.

Cummins, K. W., Klug, M. J. Feeding ecology on stream invertebrates. *Annual Review of Ecology and Systematic*. 10, 147-172. 1979.

de Godos, I., Blanco, S., Garcia-Encina, P. A., Becares, E., Muñoz, R. Influence of flue gas sparging on the performance of high rate algae ponds treating agro-industrial wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*. 179, 1049-1054. 2010.

de Godos, I., Blanco, S., García-Encina, P. A., Becares, E., Muñoz, R. Long-term operation of high rate algal ponds for the bioremediation of piggery wastewater at high loading rates. *Bioresource Technology*. 100, 4332-4339. 2009.

El-Hamouri, B., Khallayoune, K., Bouzoubaa, K., Rhallabi, N., Chalabi, M. High rate algal pond performances in faecal coliforms and helminth egg removals. *Water Research*. 28(1), 171-174. 1994.

García, J., Green, B. F., Lundquist, T.; Mujeriego, R., Hernandez-Mariné, M., Oswald, W. J. Long term diurnal variations in contaminant removal in high rate ponds treating urban wastewater. *Bioresource Technology*. 97, 1709-1715, 2006.

García, J., Mujeriego, R., Hernandez-Mariné, M. High rate algal pond operating strategies for urban wastewater nitrogen removal. *Journal of Applied Phycology*. 12, 331-339. 2000.

González-Fernández, C., Molinuevo-Salces, B., Gaecía-González, M. Nitrogen transformations under different conditions in open ponds by means of microalgae-bacteria consortium treating pig slurry. *Bioresource Technology*. 102, 960-966. 2011.

Goździewska, A., Tucholski, S. Zooplankton of fish culture ponds periodically fed with treated wastewater. *Pol. J. Environ. Stud*. 20, 67–79. 2011.

Jiménez, C., Cossío, B. R., Niell, F. X. Relationship between physicochemical variables and productivity in open ponds for the production of *Spirulina*: a predictive model of algal yield. *Aquaculture* 221, 331–345. 2003.

Kamjunke, N., Kohler, B., Wannicke, N. Algae as competitors for glucose with heterotrophic bacteria. *J. Phycol.* 44, 616-623. 2008.

Maynard, H. E., Ouki, S. K., Williams, S. C. Tertiary lagoons: a review of removal mechanisms and performance. *Water Research.* 33, 1-13. 1999.

McAlpine, J., B. Peterson, G. E. Shewell, H. J. Teskey, J. R. Vockeroth and D. M. Wood (coords). *In* Manual of Nearctic Diptera. Vol. 1, Agriculture Canada Monograph 27. p. 674, 1981.

Mehrabadi, A., Craggs, R., Farid, M. M. Wastewater treatment high rate algal ponds (WWT HRAP) for low-cost biofuel production. *Bioresource Technology.* 184, 202-214. 2015.

Mendoza, J. L., Granados, M. R., de Godos, I., Ación, F. G., Molina, E., Heaven, S., Banks, C. J. Oxygen transfer and evolution in microalgal culture in open raceways. *Bioresource Technology.* 137, 188-195. 2013.

Montemezzani, V., Duggan, I. C., Hogg, I. D., Craggs, R. J. A review of potential methods for zooplankton control in wastewater treatment High Rate Algal Ponds and algal production raceways. *Algal Research.* 11, 211-226. 2015.

Nederlandse Norm.NEM 6520. Netherlands. 1981.

Nush, E. A. Comparison of different methods for chlorophyll and phaeopigment. *Arch. Hydrobiolol. Bech. Stuttgart,* 14, 14-36. 1980.

Oswald, W. J. Large-scale algal culture systems (engineering aspects) *In:* Borowitzka, M. A.; Borowitzka, L. J. (Org.). *Micro-algal biotechnology.* Cambridge: Cambridge University Press, 357-394. 1988.

Park, J. B. K., Craggs, R. J. Nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science and Technology.* 63(8), 1758-1764. 2011.

Park, J. B. K., Craggs, R. J. Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science and Technology.* 61(3), 633-639. 2010.

Park, J. B. K., Craggs, R. J., Shilton, A. N. Investigating the life-cycle and growth rate of *Pediastrum boryanum* and the implications for wastewater treatment high rate algal ponds. *Water Research.* 60, 130-140. 2014.

Park, J. B. K., Craggs, R. J., Shilton, A. N. Recycling algae to improve species control and harvest efficiency from a high rate algal pond. *Water Research.* 45, 6637-6649. 2011.

Parra, O. O., Gonzalez, M., Dellarossa, V., Rivera, P., Orellana, M. Manual taxonomico del fitoplâncton de aguas continentales com especial referencia al fitoplâncton de Chile. Concepcion: [s.n.], 70 p. (v.1: Cyanophyceae). 1982.

Peccia, J., Haznedaroglu, B., Gutierrez, J., Zimmerman, J. B. Nitrogen supply is an important driver of sustainable microalgae biofuel production. Trends Biotechnol. 31, 134–138. 2013.

Pittman, J. K., Dean, A. P., Osundeko, O. The Potential of Sustainable algal biofuel production using wastewater resources. Bioresource Technology. 102, 17-25. 2011.

Posadas, E., Morales, M. M., Gomez, C., Acién, F. G., Muñoz, R. Influence of pH and CO₂ source on the performance of microalgae-base secondary domestic wastewater treatment in outdoors pilot raceways. Chemical Engineering Journal. 265, 239-248. 2015.

Ras, M., Steyer, J. P., Bernard, O. Temperature effect on microalga: a crucial factor for outdoor production. Rev Environ Biotechnol. 12, 153-164. 2013.

Rawat, I., Kumar, R. R., Mutanda, T., Bux, F. Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. Applied Energy, 88, 3411-3424. 2011.

Roudsari, F. P., Mehrnia, M. R., Asadi, A., Moayedi, Z., Ranjbar, R. Effect of microalgae/activated sludge ratio on cooperative treatment of anaerobic effluent of municipal wastewater. Appl Biochem Biotechnol. 172, 131-140. 2014.

Santiago, A. F. Avaliação do desempenho de lagoas de alta taxa no tratamento de esgoto pré-desinfectado submetidas a diferentes níveis de radiação solar. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Viçosa. 158p. 2013.

Santiago, A. F., Calijuri, M. L., Assemany, P. P., Calijuri, M. C., Reis, A. J. D. Algal biomass production and wastewater treatment in high rate algal ponds receiving disinfected effluent, Environmental Technology. 4, 1877 – 1885. 2013.

Singh, D.P., Singh, N., Verma, K. Photooxidative damage to the cyanobacterium *Spirulina platensis* mediated by singlet oxygen. Curr. Microbiol. 31, 44–48. 1995.

Sundermann, A., Lohse, S., Beck, L.A., Haase, P. Key to the larval stages of aquatic true flies (Diptera), based on the operational taxa list for running waters

in Germany. *Annales de Limnologie - International Journal of Limnology*, 43 (1), 61-74, 2007.

Sutherland, D. L., Howard-Williams, C., Turnbull, M. H., Broady, P. A., Craggs, R. J. Enhancing microalgal photosynthesis and productivity in wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology*. 184. 222-229. 2015.

Sutherland, D. L., Howard-Williams, C., Turnbull, M. H., Broady, P. A., Craggs, R. J. Seasonal variation in light utilization, biomass production and nutrient removal by wastewater microalgae in a full-scale high-rate algal ponds. *Journal of Applied Phycology*, 26, 1317-1329. 2014a.

Sutherland, D. L., Turnbull, M. H., Craggs, R. J. Increased pond depth improves algal productivity and nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds. *Water Research*, 53, 271-281. 2014b.

Toet, A., Huiber, L. H. F. A., Van Logtestijn, R. S. P., Verhoeven, J. T. A. Denitrification in the periphyton associated with plant shoots and in the sediment of a wetlands system supplied with sewage treatment plant effluent. *Hydrobiologia*, 501, 29-44. 2003.

Tundisi, J. G., Matumura-Tundisi, T. *Limnologia*. São Carlos: Oficina de Textos. 632p. 2008.

Uthermöhl, H. Zur vervollkommenung der quntitativen phytoplankton – methodic mitt. *Verhandlungen des Internationalen Verein Limnologie*. 9, 1-38. 1958.

Veloso, V., Reis, A., Gouveia, L., Fernandes, H. L., Empis, J. A., Novais, J. M. Lipid Production by *Phaeodactylum tricornutum*. *Bioresource Technology*. 38, 115-119. 1991.

Woertz, I. C., Fulton, L., Lundquist, T. J. Nutrient removal and greenhouse gas abatement with CO₂-supplemented algal high rate ponds. WEFTEC anual conference, Water Environment Federation, Orlando, Florida. 2009.

Zhu, L., Wang, Z., Shu, Q., Takala, J., Hiltunen, E., Feng, P. Nutrient removal and biodiesel production by integration of freshwater algae cultivation with piggery wastewater treatment. *Water Research*. 47, 4294-4302. 2013.

8. LIQUEFAÇÃO HIDROTÉRMICA DE BIOMASSA PRODUZIDA A PARTIR DO TRATAMENTO DE ESGOTO DOMÉSTICO EM LAGOAS DE ALTA TAXA

Resumo

Este estudo avaliou a aplicação de biomassa produzida a partir do tratamento de esgoto doméstico em lagoas de alta taxa (LATs) como matéria prima para a produção de bio-óleo a partir da liquefação hidrotérmica (LHT). Dois dos principais gargalos da utilização desse tipo de biomassa para a geração de biocombustíveis são o baixo teor lipídico e o elevado conteúdo de água, que exige grande consumo de energia para o processo de secagem. Todavia, essas questões não parecem prejudicar a eficiência da LHT, uma vez que carboidratos e proteínas também são convertidos em óleo e a água participa como catalisador nas reações, não sendo necessário, portanto, a secagem completa da biomassa. No Laboratório Nacional de Energia e Geologia de Portugal (LNEG) realizou-se a LHT com a biomassa produzida em LATs na Universidade Federal de Viçosa. Os efeitos do tempo de reação, da temperatura e da razão biomassa/água foram avaliados. Em operação com 15 minutos de duração, 300°C e razão biomassa/água de 1/10, o rendimento de bio-óleo foi de 44,4%, em base seca livre de cinzas. Os produtos foram caracterizados, com o intuito de propor formas de aproveitamento. A fase aquosa apresentou até 35% de nitrogênio e 29,6% do carbono presente na biomassa. Em todas as condições testadas, o resíduo sólido foi o subproduto mais abundante, devido principalmente ao grande teor de cinzas presente na biomassa. O gás formado foi composto basicamente por CO₂. A concentração de hidrocarbonetos no bio-óleo variou entre 23,1% e 29,3%. Independente das condições de operação, o conteúdo de nitrogênio no bio-óleo foi elevado, consistindo na principal desvantagem do processo. Na operação com 275°C, 57 % do nitrogênio presente na biomassa fez parte da constituição do bio-óleo, sendo o menor percentual dentre todas as condições avaliadas. Os resultados permitiram confirmar a viabilidade da integração entre tratamento de efluentes e LHT. O conhecimento construído e adquirido é de extrema importância para o desenvolvimento da tecnologia, que se aplica ao cenário brasileiro, que necessita ampliar o serviço de saneamento relacionado a

tratamento de efluentes e também expandir sua matriz energética baseada em biocombustíveis de carbono neutro.

Palavras-chave: microalgas, tratamento de efluentes, bio-óleo, biorrefinaria.

8.1. Introdução

A dependência energética de combustíveis fósseis está relacionada com a acumulação de poluentes atmosféricos e gases de efeito estufa, que por sua vez, podem ocasionar diversos problemas ao meio ambiente e a saúde humana. Nesse sentido, vem crescendo o interesse pelo desenvolvimento de novos modelos sustentáveis de obtenção de energia, que consequentemente sejam de fontes renováveis e possuam saldo de emissões de carbono neutro. Além disso, as novas fontes de energia devem ser capazes de suprir a demanda energética do mundo atual. Nesse contexto, o Painel Internacional de Mudanças Climáticas (IPCC, 2007) afirma que a sustentabilidade do planeta depende de nossa capacidade de gerar energia limpa e renovável suficiente para atender às demandas das futuras gerações.

A biomassa de microalgas tem sido amplamente mencionada como matéria prima promissora para a produção de biocombustíveis de terceira geração. As microalgas são organismos que podem apresentar metabolismo autotrófico, com maior eficiência fotossintética, maior taxa de crescimento e maior rendimento por unidade de área que outros cultivos energéticos (Barreiro et al. 2013). Além disso, podem ser cultivadas ao longo de todo ano, em áreas impróprias para a agricultura e nos mais diferentes climas (Savage e Hestekin, 2013).

Apesar das vantagens mencionadas, ainda existem desafios para a utilização de biocombustíveis de microalgas em grande escala, principalmente relacionados a um balanço de custo e energia positivo. O cultivo axênico de espécies com elevado conteúdo de lipídeos possui elevada demanda de água e nutrientes, além de ser susceptível a contaminação por espécies de algas de baixo conteúdo lipídico e bactérias, que possuem crescimento mais acelerado. Outro ponto importante é a demanda energética dos processos de secagem da biomassa, que podem ser responsáveis por até 50% do consumo energético do processo de produção de óleo de microalgas (Guo et al. 2015).

Na busca pela solução das questões supracitadas, diversos estudos abordam a utilização de efluentes como meio de cultivo para um consórcio de microalgas e outros microrganismos (Mustafa et al. 2012; Olguín, 2012; Sutherland et al. 2013; Richard e Mullins, 2013), objetivando com isso reduzir os custos de produção relativos à água e nutrientes, com a vantagem significativa de ter como subproduto da produção de biomassa, efluentes tratados em condições de serem aproveitados em diferentes usos não potáveis. A utilização de efluentes pode propiciar o crescimento de microalgas com elevada taxa de crescimento. Porém, comumente, o conteúdo lipídico dessa biomassa é reduzido (Zhou et al. 2013; Assemany et al. 2014). Frente a essa característica, a liquefação hidrotérmica (LHT) parece ser um processo que pode viabilizar a produção de bioenergia a partir de efluentes.

A LHT é um processo termoquímico caracterizado pela conversão física e química da biomassa em condições de temperatura e pressão elevadas. A biomassa é convertida em quatro produtos distintos: bio-óleo, gás, resíduo sólido e materiais solúveis em água, geralmente composto por açúcares, ácidos orgânicos e nutrientes. Na LHT, macromoléculas na biomassa são despolimerizadas em moléculas mais simples, e em seguida, a fração instável desses produtos é repolimerizada em compostos constituintes do bio-óleo (Peterson et. al. 2008). Devido às condições extremas de temperatura e pressão, a LHT converte não apenas lipídeos em bio-óleo, mas também carboidratos e proteínas, o que possibilita um maior rendimento (Jazrawi et al. 2013). Adicionalmente, a etapa de secagem completa da biomassa não é necessária, o que garante de antemão, maior competitividade do ponto de vista energético, tornando o processo mais adequado para biomassa de microalgas do que outros processos termoquímicos, como a pirólise e a gaseificação (Chen et al. 2014a). Além disso, a LHT tem a capacidade de reciclar nutrientes via subprodutos gerados (Guo et al. 2015).

Portanto, a integração do tratamento de efluentes com a LHT consegue, a princípio, suplantando diversos gargalos existentes para a produção de biocombustíveis de microalgas, nomeadamente, demanda de água e nutrientes, contaminação da cultura, baixo teor lipídico da biomassa e demanda energética da secagem. Contudo, o aprimoramento das condições

de operação é fundamental para otimizar o rendimento de óleo. Dentro da faixa de temperatura da LHT (250°C a 370°C) ocorrem diferentes reações de hidrólise e polimerização e a intensidade com que essas reações ocorrem vai influenciar o rendimento e a qualidade do bio-óleo (Barreiro et al. 2013; Tian et al. 2014). O tempo de reação deve ser suficiente para que a conversão da matéria orgânica da biomassa ocorra de forma satisfatória, mas por outro lado, tempos de reação demasiadamente longos podem favorecer a formação de gases e materiais solúveis em água, consequentemente, reduzindo o rendimento de bio-óleo (Guo et al. 2015). A razão biomassa/água, caso seja muito elevada, pode ter um efeito negativo no processo, uma vez que a água participa como catalisador. No entanto, concentrações muito reduzidas de biomassa podem representar desvantagem econômica.

Muitos estudos vêm sendo realizados com macroalgas e espécies isoladas de microalgas (Valdez et al. 2014; Xu e Savage, 2014; Tian et al. 2015; Anastasakis e Ross, 2015; Singh et al. 2015), mas poucas pesquisas foram desenvolvidas até o momento com biomassa produzida a partir do tratamento de efluentes (Zhou et al. 2013; Chen et al. 2014a). Esse estudo objetivou avaliar o uso de biomassa produzida a partir do tratamento de esgoto doméstico como matéria prima para a LHT. O efeito do tempo de reação, da temperatura e da relação biomassa/água no rendimento e na qualidade de bio-óleo foram investigados. Os demais produtos foram caracterizados, a fim de propor formas de aproveitamento e com isso explorar as potencialidades da LHT dentro do conceito de biorrefinaria.

8.2. Materiais e Métodos

8.2.1. Produção de biomassa

A biomassa composta por consórcio de microrganismos foi produzida na estação experimental de tratamento de efluentes e produção de biomassa do Laboratório de Engenharia Sanitária e Ambiental (LESA) da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais, Brasil (coordenadas UTM 722924 E, 7702003 S, zona 23K). O cultivo foi realizado em lagoas de alta taxa em escala piloto com as seguintes dimensões: 1,28 m de largura, 2,86 m de comprimento e área superficial de 3,3 m². Foi utilizado efluente doméstico

proveniente de reator UASB. O cultivo foi realizado em batelada, em duas operações distintas, durante os meses de fevereiro e março de 2015. A biomassa foi concentrada por meio de floculação química, com adição de solução de NaOH 50% (m.v⁻¹) para elevar o pH até 12. Em seguida, o efluente na LAT foi agitado com auxílio de recipiente de plástico durante 3 minutos e a sedimentação realizada na própria LAT durante o período noturno. A biomassa concentrada no fundo da LAT foi coletada de forma manual, com a utilização de recipientes de plástico, após o descarte do efluente. Após a coleta, o pH da biomassa concentrada foi neutralizado com adição de solução de HCl 1:1 (v.v⁻¹). Em seguida, a biomassa foi concentrada por centrifuga refrigerada de alta rotação, a 10.000 rpm durante 3 minutos, e por fim, liofilizada.

Nas Figuras 8.1 e 8.2 são apresentadas a biomassa centrifugada e após a liofilização.



Figura 8.1 - Biomassa separada do conteúdo líquido após a centrifugação.



Figura 8.2 - Biomassa liofilizada.

As amostras foram enviadas por correio para a Unidade de Bioenergia (UB) do Laboratório Nacional de Energia e Geologia de Portugal (LNEG), onde os estudos sobre a LHT foram desenvolvidos.

8.2.2. Caracterização da biomassa

Foi realizada a caracterização elementar da biomassa. Os teores de C, H, N foram mensurados utilizando Analisador Elementar Perkin Elmer Serie II 2400. O teor de enxofre foi obtido por turbidimetria, com o auxílio de um espectrofotômetro, no comprimento de onda de 440 nm. Ambos os procedimentos foram realizados no Departamento de Solos da UFV.

A caracterização elementar para Cl, Si, Na, K, Ca, Mg e P foi realizada no LNEG. As análises foram realizadas de acordo com normas europeias para biocombustíveis sólidos, sendo EN 15289:2011 para Cl e EN 15290:2011 para os demais elementos. O teor de oxigênio na biomassa foi obtido por diferença.

Determinou-se também o teor de umidade, cinzas, carboidratos, lipídeos e proteínas, conforme os procedimentos descritos abaixo.

Umidade e cinzas

A determinação da umidade foi realizada pela pesagem da amostra após secagem a 105°C até atingir massa constante (EN 14771-1:2009). A amostra foi pesada inicialmente e após 3 horas em estufa na temperatura mencionada. Em seguida, a amostra foi pesada a cada uma hora, até que atingisse massa constante. O teor de cinza foi mensurado após a combustão da amostra em mufla a 550°C durante 3 horas (EN 14775:2009). Ao ser retirada da mufla, a amostra foi resfriada até temperatura ambiente em dessecador. Com as massas da amostra antes e após a mufla (descontando-se a massa do cadinho), obteve-se o teor de cinza.

Carboidratos

Os carboidratos presentes na biomassa foram determinados a partir da hidrólise ácida quantitativa. Em um tubo de ensaio com 0,5 g de biomassa seca, foram adicionados 5 mL de ácido sulfúrico 72% (m m^{-1}). Em seguida, o tubo de ensaio foi colocado em banho maria a 30°C durante 1 hora. Após esse período, o conteúdo do tubo foi transferido para um frasco com tampa de rolha de 250 mL (Figura 8.3) e foram adicionados 139 mL de água destilada, diluindo o ácido sulfúrico para uma concentração final de 4% (m m^{-1}). O frasco foi autoclavado durante 1 h à temperatura de 120 °C.



Figura 8.3 - Frascos de análise da concentração de carboidratos após o período na autoclave.

Após o procedimento descrito, o teor de carboidratos foi mensurado pelo método do reagente fenol-sulfúrico. Foi preparada uma solução de fenol 5% (m v^{-1}), dissolvendo 50 g de fenol e diluindo a 1 L de água deionizada, que se conservou em frasco escuro.

A 1 mL de amostra, devidamente diluída, foi adicionado igual volume da solução de fenol e 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. A mistura foi, posteriormente, homogeneizada em agitador de vórtice. A reação ocorreu durante 10 minutos, e em seguida, o tubo de ensaio foi colocado em banho de água fria durante 15 minutos. A densidade ótica foi lida em espectrofotômetro a 490 nm contra ensaio branco em que a amostra foi substituída por água destilada. Todo o procedimento foi realizado em duplicata.

Foi construída uma reta de calibração com concentrações entre 10 e 100 mg.L^{-1} de glicose.

Lipídeos

O teor de lipídeos na biomassa foi determinado pelo método de extração soxhlet. O método consiste na extração dos lipídeos solúveis no solvente escolhido, no qual as impurezas são insolúveis.

Pesou-se 1g de biomassa liofilizada e moída, que foi transferido para um cartucho de extração. O cartucho teve a parte superior dobrada e grampeada, de forma a evitar fugas de biomassa durante a extração. O sistema de extração por soxhlet foi composto pela manta de aquecimento, balão de destilação, extrator, condensador e circuito de água e foi operado dentro de capela, como observa-se na Figura 8.4.



Figura 8.4 - Sistema de extração de lipídeos por soxhlet.

Como o intuito foi quantificar o teor total de lipídeos, foram utilizados hexano e etanol como solventes na extração. Primeiro procedeu-se a extração com hexano, durante 6 horas, com adição de 100 mL do solvente no balão de destilação. Em seguida, com o mesmo cartucho, procedeu-se à extração com etanol, durante 3 horas, também com 100 mL de solvente. O procedimento foi realizado em duplicata.

Após a extração, a solução foi filtrada para um balão de 100 mL, previamente tarado, para remover possíveis vestígios de biomassa. Em seguida, o solvente foi evaporado em rotavapor, BUCHI Waterbath B-480, com banho termostático a 50°C. Para o hexano foi utilizado 500 mbar e para o etanol 350 mbar.

Na sequência, o balão sem o solvente foi pesado e a determinação do teor de lipídeos foi realizada a partir da Equação 8.1:

$$\text{Teor de lipídeos} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ massa seca} \right) = \frac{m_{\text{balão+lipídeos}} - m_{\text{balão}}}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad \text{Equação 8.1}$$

Em que:

$m_{\text{balão+lipídeos}}$: massa do balão e de lipídeos após a evaporação do solvente (g);

$m_{\text{balão}}$: massa do balão (g);

m_{biomassa} : massa da amostra de biomassa utilizada no processo de extração (g).

Proteínas

A determinação do teor de proteínas foi realizada pelo método de Nitrogênio Total Kjeldahl (NTK). Esse método consiste na quantificação do nitrogênio total presente nas amostras de biomassa, e, portanto, permite a quantificação de proteínas de forma indireta. O método pode ser dividido em diferentes etapas: digestão, onde o nitrogênio orgânico presente na amostra é convertido em nitrogênio amoniacal, destilação, quando ocorre a transferência dos íons de amônia para um recipiente com solução mista de indicadores, e titulação.

Pesou-se 0,2 g de biomassa liofilizada, que foi transferida para um tubo de digestão com água deionizada. Foram adicionados 50 mL de reagente de digestão (solução composta por ácido sulfúrico, óxido de mercúrio e sulfato de potássio), e, em seguida, o tubo foi transferido para o aquecedor dentro da capela. A digestão ocorreu durante 4 horas, aproximadamente, até a amostra ficar transparente. Após a digestão, adicionou-se 100 mL de água deionizada e 5 gotas de fenolftaleína para proceder a destilação. No destilador de nitrogênio foram adicionados aproximadamente 50 mL de solução de hidróxido de sódio e tiosulfato de sódio, de forma a neutralizar a acidez do ácido sulfúrico adicionado anteriormente. A destilação foi realizada para um erlenmeyer contendo 50 mL de solução de ácido bórico com solução mista de indicadores. Após a destilação, a solução obtida foi titulada com solução aquosa de ácido sulfúrico 0,02N. Todas as soluções utilizadas foram preparadas de acordo com o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2012).

A partir do procedimento descrito foi determinado o teor de nitrogênio na biomassa, de acordo com a Equação 8.2:

$$\text{Nitrogênio} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ massa seca} \right) = \frac{(V_a - V_b) \times N_{\text{tit}} \times 0,014}{m_{\text{biomassa}}} \times 100 \quad \text{Equação 8.2}$$

Em que:

V_a : volume de titulante utilizado na amostra (mL);

V_b : Volume de titulante utilizado no branco (mL);

N_{tit} : concentração da solução aquosa de ácido sulfúrico (N);

m_{biomassa} : massa da amostra (g).

A partir do teor de nitrogênio, obteve-se o teor de proteína pela Equação 8.3:

$$\text{Proteínas} \left(\frac{\text{g}}{100\text{g}} \text{ massa seca} \right) = \text{Nitrogênio} \times \text{FCNP} \quad \text{Equação 8.3}$$

Em que:

FCNP: fator de conversão do conteúdo de nitrogênio em proteína. O valor utilizado foi de 6,25 g g⁻¹ de nitrogênio total.

8.2.3. Liquefação Hidrotérmica (LHT)

Os ensaios de liquefação hidrotérmica foram realizados com amostras compostas de biomassa, contendo porções iguais da biomassa de cada uma das sete lagoas operadas na UFV. Os experimentos foram conduzidos no LNEG, na Unidade de Bioenergia (UB), sendo realizados em batelada, utilizando autoclaves com volume de 0,16 L. As autoclaves foram construídas em Hastelloy C276 por Parr Instruments (Figura 8.5).



Figura 8.5 - Autoclave utilizada nos ensaios da LHT.

A tampa da autoclave é constituída por várias válvulas e acessórios, tais como:

- Termopar, inserido numa bainha, a qual se estende até o fundo do reator;
- Medidor de pressão, com tubo de Bourdon em aço inox, para a medição da pressão dentro da autoclave;
- Válvula para entrada e saída de gás;
- Disco de ruptura de segurança.

A selagem da autoclave foi realizada por uma junta de grafite, alocada entre a tampa e o corpo da autoclave.

O aquecimento da autoclave foi realizado por um forno a 800°C. O forno possui um sistema de oscilação que propiciou a agitação (Figura 8.6). O controle da temperatura foi realizado por meio da retirada da autoclave do forno na temperatura de operação, o que justifica a variação da mesma em $\pm 5^{\circ}\text{C}$. A retirada da autoclave foi realizada manualmente, com a utilização de luvas de proteção resistentes às temperaturas de operação avaliadas.



Figura 8.6 - Forno utilizado no aquecimento da autoclave.

Foram avaliados três parâmetros operacionais, sendo eles, tempo de reação, temperatura e a razão biomassa/água. Para a avaliação do tempo de reação foram testados 15 minutos, 30 minutos e 45 minutos. As temperaturas avaliadas foram 275°C, 300°C, 325°C e 350°C. Temperaturas mais elevadas não foram testadas devido à pressão máxima que a autoclave consegue suportar. Para cada temperatura, a variação máxima foi de $\pm 5^\circ\text{C}$. As razões entre biomassa e água foram de 1/20, 1/10 e 1/5 (m.m^{-1}). Essas razões são equivalentes a concentrações de sólidos de 4,8%, 9,1% e 16,6% (m.m^{-1}). O reator operou sempre com 77 g de material em seu interior, sendo que quando a razão biomassa/água foi 1/20 foram adicionadas 3,7 g de biomassa e 73,3 g de água, na razão de 1/10, 7 g de biomassa e 70 g de água e na razão 1/5 12,8 g de biomassa e 64,2 g de água.

Antes do início de cada ensaio, a autoclave foi purgada 3 vezes com nitrogênio gasoso (N_2), e, em seguida, foi pressurizada, também com N_2 , para garantir que a pressão de operação durante o ensaio estivesse dentro da faixa de valores almejados. Outros estudos na literatura utilizam a mesma pressão a temperatura ambiente para distintas condições avaliadas nos ensaios de LHT (Jazrawi et al. 2013; Neveux et al. 2014). Contudo, no presente estudo, percebeu-se que, caso a pressão utilizada para 275°C fosse aplicada ao ensaio com 350°C, a pressão limite do reator seria atingida. Dessa forma, a pressão utilizada a temperatura ambiente foi dependente da temperatura de

ensaio, como pode ser observado na Tabela 8.1. A pressão utilizada para 275°C foi próxima à pressão inicial aplicada para os ensaios a 300°C devido a pressão do cilindro de gás utilizado para o suprimento de N₂, não sendo possível atingir pressões superiores. Dessa forma a pressão durante os ensaios variou de 130 a 170 bar.

Tabela 8.1 - Pressões iniciais utilizadas em cada temperatura de ensaio.

T do ensaio (°C)	Pressão à T ambiente (bar)
275	50
300	49
325	38
350	7

Durante o aquecimento do reator e no decorrer dos ensaios, pressão e temperatura foram medidas com o auxílio de um controlador ao qual o medidor de pressão e o termopar foram conectados (Figura 8.7). A temperatura foi dada em °C e a pressão exibida pelo controlador foi dada em psi. Durante o aquecimento, os valores foram anotados a cada cinco minutos e a partir do início do ensaio e durante o resfriamento, de um em um minuto.



Figura 8.7- Controlador utilizado nos ensaios de LHT.

Ao final de cada ensaio o reator foi retirado manualmente do forno com o auxílio de luvas resistentes, como dito anteriormente, e resfriado em banho de gelo até temperatura ambiente (30°C – 20°C) para a recolha dos produtos. Os

valores de pressão e temperatura durante os cinco primeiros minutos do resfriamento foram anotados, também de minuto a minuto.

Os ensaios foram conduzidos sob o delineamento inteiramente casualizado (DIC), com duas repetições para cada tratamento. Foi utilizado o teste - t a 5% de significância para diferenciar estatisticamente os valores de cada tratamento. O software utilizado foi o ASSISTAT versão 7.7 beta.

8.2.4. Separação e determinação do rendimento dos produtos da LHT

Após o resfriamento, o reator foi pesado, e em seguida, todo o gás existente foi liberado e o reator pesado novamente. A massa de gás foi calculada descontando-se a massa de N₂ adicionada antes do ensaio. Os cálculos foram realizados a partir da lei dos gases ideais, utilizando-se as pressões e temperaturas iniciais (para determinação da massa de N₂) e final.

Os demais produtos foram diluídos em diclorometano (DCM) e água destilada. Foram utilizados 450 mL de DCM e 300 mL de água destilada. Essa mistura foi filtrada a vácuo, com filtros de papel Whatman, de 1,6 µm de porosidade, para a separação do resíduo sólido. Os filtros foram pesados antes da filtração e após o processo foram colocados em estufa a 80°C durante 8 horas. Após esse período, os filtros foram resfriados até temperatura ambiente em dessecador para nova pesagem e determinação do rendimento dos resíduos sólidos.

O filtrado bifásico foi transferido para um funil de separação de 1L para isolar a fase aquosa do bio-óleo, solúvel em DCM. Na Figura 8.8 é apresentada essa mistura no funil de separação.



Figura 8.8 - Funil de separação com solução bifásica de água (superior) e DCM (inferior).

Após esse procedimento, o DCM e a água destilada foram evaporados em rotavapor, BUCHI Waterbath B-480. Para a evaporação do DCM foi utilizado banho termostático de 40°C a 500 mbar e para a água destilada, 60°C a 100 mbar. Em ambos os casos, foi utilizado balão de destilação seco em estufa e previamente tarado (Figuras 8.9 e 8.10). Para a evaporação da água, foram utilizadas esferas de vidro, com o intuito de aumentar a superfície de contato com o líquido e reduzir a formação de bolhas durante o processo.



Figura 8.9 - Balão com produtos solúveis em água.

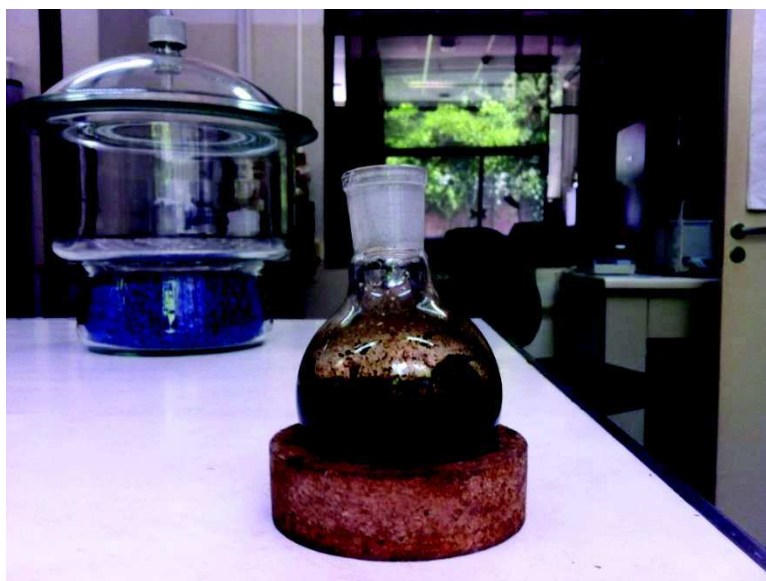


Figura 8.10 - Balão com bio-óleo após a evaporação do solvente.
O esquema da Figura 8.11 ilustra o processo de separação utilizado.

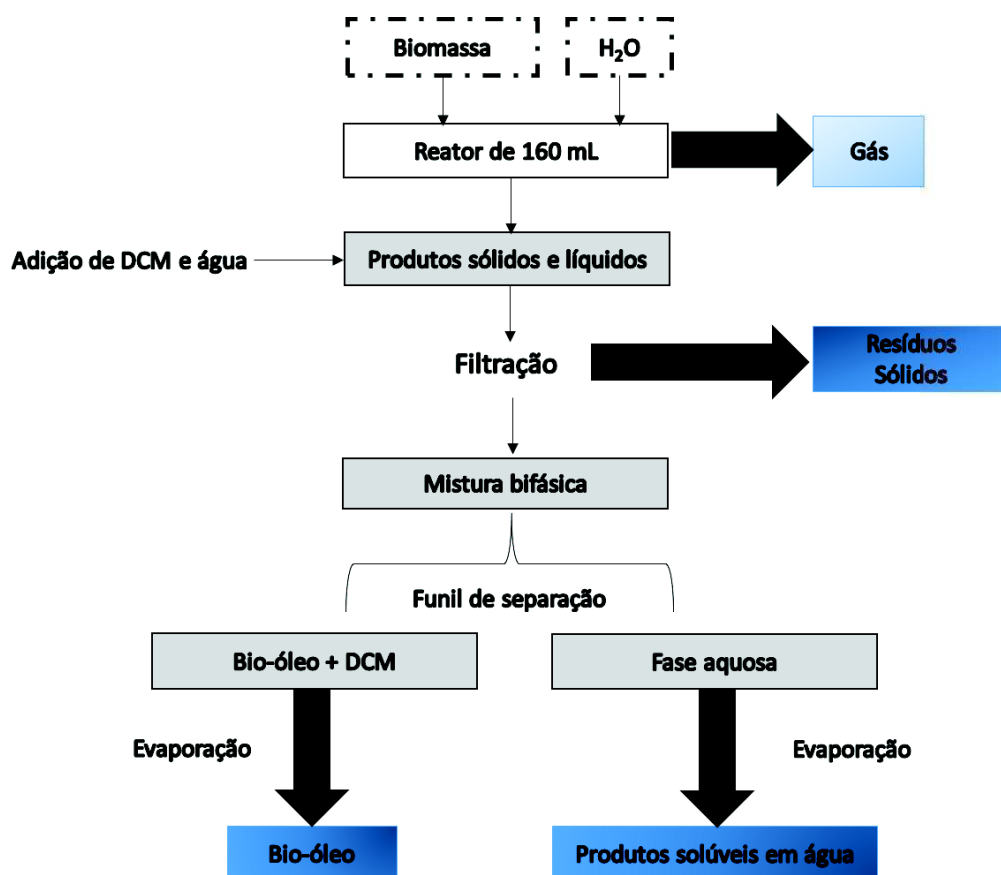


Figura 8.11 - Procedimento de separação dos produtos da LHT.

O rendimento dos produtos em base seca foi calculado separadamente utilizando a Equação 8.4:

$$Y_{\text{PRODUTOS}} = \frac{m_{\text{Produtos}}}{m_{\text{biomassa}} - m_{\text{umidade}}} \times 100\% \quad \text{Equação 8.4}$$

Em que:

Y_{PRODUTOS} : rendimento de cada um dos produtos (%);

m_{Produtos} : massa de cada um dos produtos (g);

m_{biomassa} : massa de biomassa utilizada no ensaio, em base seca (g);

m_{umidade} : massa de água presente na amostra (g).

Em adição, o rendimento do bio-óleo foi calculado para base seca livre de cinzas (bslc), de acordo com a Equação 8.5.

$$Y_{\text{BIOÓLEO}} = \frac{m_{\text{BIOÓLEO}}}{m_{\text{biomassa}} - (m_{\text{cinzas}} + m_{\text{umidade}})} \times 100 \quad \text{Equação 8.5}$$

Em que:

$Y_{\text{BIO-ÓLEO}}$: rendimento de bio-óleo em bslc (%);

$m_{\text{BIO-ÓLEO}}$: massa de bio-óleo obtida (g);

m_{cinzas} : massa de cinzas presente na amostra de biomassa (g).

A determinação do rendimento dos quatro produtos, mesmo que o gás tenha sido obtido de forma indireta, por meio de cálculos, permitiu a obtenção da porcentagem de perdas em cada uma das condições avaliadas. Salienta-se que as perdas ocorrem durante os procedimentos laboratoriais para a separação dos produtos. Essa informação se faz importante para a interpretação dos resultados e as conclusões acerca dos rendimentos obtidos nas distintas condições avaliadas.

8.2.5. Caracterização dos produtos da HTL

A caracterização do bio-óleo foi realizada por cromatografia gasosa, Agilent/HP GC6890, com coluna capilar DB-5. O cromatógrafo é constituído por um injetor *split/splitless* e dois detectores de condutividade térmica (DCT),

operando a 280°C. Foi utilizado hélio como fase móvel das colunas capilares à pressão constante de 8 psi. A calibração do cromatógrafo foi efetuada por meio de diversas misturas de compostos líquidos padrões em diferentes concentrações conhecidas.

Os produtos solúveis em água foram caracterizados para NTK e carbono total dissolvido (CTD). Após a evaporação da água e a determinação do rendimento desses produtos, procedeu-se a diluição dos mesmos com 100mL de água deionizada. A determinação do NTK foi realizada da mesma forma descrita para a determinação de proteínas na biomassa. O CTD foi analisado por equipamento Shimadzu TOC – 5050A. Para a realização da análise de CTD, as amostras foram previamente filtradas com membranas de 0,45µm de porosidade.

Os resíduos sólidos gerados foram caracterizados em termos de C, H, N, S e O, utilizando Analisador Elementar Perkin Elmer Serie II 2400, da mesma forma que para a caracterização da biomassa.

O gás gerado na LHT é composto principalmente por CO₂. Esse resultado é apresentado em diversos estudos, com diferentes espécies de macro e microalgas (Biller et al. 2012; Zhou et al. 2013; Barreiro et al. 2014; Tian et al. 2015). Dessa forma, o gás foi caracterizado para um ensaio para confirmar a formação predominante de CO₂. A caracterização foi procedida por meio de cromatógrafo gasoso Agilent/HP GC6890. Este é constituído por uma válvula de amostragem de gases, dois detectores em série, um de ionização de chama (DIC) e outro DCT. As colunas utilizadas foram uma Molecular Sieve 5A para a determinação de nitrogênio, hidrogênio, metano e monóxido de carbono, os quais foram analisados por meio do DCT; e uma Porapak Q para a determinação de hidrocarbonetos entre C2 e C5, os quais também foram analisados através do DCT. O CO₂ foi analisado através do DIC. A fase móvel de ambas as colunas foi o argônio. A calibração do cromatógrafo foi realizada com a utilização de misturas de gases padrão.

8.2.6. Balanço energético

O balanço energético da LHT foi realizado através de duas abordagens. A primeira é o método de recuperação de energia (RE), que pode ser definida

como a energia contida inicialmente na biomassa que é convertida para o bio-óleo, obtida a partir da Equação 8.6.

$$\text{Recuperação de energia pelo bio-óleo (\%)} = \frac{\text{PCS}_{\text{bio-óleo}} \times m_{\text{bio-óleo}}}{\text{PCS}_{\text{biomassa}} \times m_{\text{biomassa}}} \times 100$$

Em que:

$\text{PCS}_{\text{bio-óleo}}$: poder calorífico superior do bio-óleo (MJ.kg^{-1});

$\text{PCS}_{\text{biomassa}}$: poder calorífico superior da biomassa (MJ.kg^{-1});

$m_{\text{bio-óleo}}$: massa de bio-óleo obtida no ensaio (g);

m_{biomassa} : massa de biomassa utilizada no ensaio (g).

A RE foi obtida para o ensaio com as condições de tempo de reação, temperatura e razão biomassa/água otimizadas. Para o PCS do bio-óleo, considerou-se o valor obtido por Zhou et al. (2013) em LHT de biomassa produzida em efluentes, sendo $38,1 \text{ MJ.kg}^{-1}$. O PCS da biomassa foi medido utilizando bomba calorimétrica (EN 14918:2009).

A segunda abordagem utilizada para balanço energético foi a razão de consumo de energia (RCE), que é definida pela razão entre a demanda de energia para a LHT e a energia obtida pela combustão do bio-óleo. Dessa forma, valores de RCE acima de 1, indicam balanço de energia negativo, enquanto valores abaixo de 1 indicam balanço de energia positivo. Esse método permite avaliar o efeito de diferentes temperaturas e razões biomassa/água durante o processo da liquefação hidrotérmica. Nesse estudo, partiu-se do princípio que a energia requerida para o processo de produção de biomassa deve ser atribuída ao tratamento do efluente nas LATs (Mehrabadi et al. 2015). Dessa forma considerou-se o consumo de energia a partir do processo utilizado para redução do conteúdo de água na biomassa. A RCE pode ser obtida pela Equação 8.7, adaptada de outras pesquisas na literatura (Sawayara et al. 1999; Biller e Ross, 2011, Yu, 2012, Zhou et al. 2013):

$$RCE = \frac{E_{\text{coleta}} + [w_i C_{pw}(T_f - T_{ini}) + (1 - w_i) C_{ps}(T_f - T_{ini})] \cdot [1 - r_h]}{[Y_{\text{bio-óleo}} \text{PCS}_{\text{bio-óleo}} (1 - w_i)] r_c} \quad \text{Equação 8.7}$$

Em que:

W_i é o conteúdo de água no interior do reator, C_{pw} é o calor específico da água ($4,18 \text{ kJ kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$), C_{ps} é o calor específico da biomassa ($1,25 \text{ kJ kg}^{-1}\text{°C}^{-1}$), T_f é a temperatura de operação na LHT ($^{\circ}\text{C}$), T_{ini} é a temperatura ambiente no começo do aquecimento ($^{\circ}\text{C}$), r_h e r_c representam a eficiência de recuperação de calor e a energia de combustão, respectivamente, sendo ambos assumidos como 0,7, de acordo com Zhou et al. (2013). $Y_{\text{bio-óleo}}$ é o rendimento de bio-óleo no processo e $PCS_{\text{bio-óleo}}$ é o poder calorífico superior do bio-óleo, considerado $38,1 \times 10^3 \text{ kJ kg}^{-1}$, da mesma forma que para a RE, de acordo com Zhou et al. (2013).

E_{coleta} diz respeito a energia consumida na redução do conteúdo de água em cada razão biomassa/água. A razão 1/20 pode ser obtida por sedimentação gravitacional. Dessa forma, considerou-se E_{coleta} igual a zero. Para as razões de 1/10 e 1/5 considerou-se o consumo energético do processo de centrifugação, sendo de $0,2 \text{ MJ kg}^{-1}$ e $0,8 \text{ MJ kg}^{-1}$ de biomassa produzida, para 1/10 e 1/5, respectivamente (Xu et al. 2011; Mehrabadi et al. 2015).

8.3. Resultados e Discussão

8.3.1. Composição da biomassa

Na Tabela 8.2 é apresentada a composição da biomassa produzida nas sete LATs avaliadas.

Tabela 8.2 - Caracterização da biomassa produzida nas sete LATs operadas.

	LAT 1	LAT 2	LAT 3	LAT 4	LAT 5	LAT 6	LAT 7
<i>Composição imediata (%)</i>							
Umidade	8,1	5,2	8,4	5,8	7,0	7,7	7,7
Cinzas	21,6	37,0	41,1	43,2	45,2	47,9	43,8
Material volátil	63,3	52,4	44,9	44,9	45,9	40,8	38,6
Carbono fixo*	7,0	5,3	6,0	6,0	1,9	3,6	9,9
<i>Composição bioquímica (% em base seca)</i>							
Lipídeos	28,7	24,2	22,5	25,3	20,9	20,4	21,1
Carboidratos	4,1	3,4	3,2	5,5	4,0	4,3	2,8
Proteínas	38,4	32,2	26,7	26,1	26,6	21,2	27,2
<i>Composição elementar (% em base seca)</i>							
C	38,0	31,4	26,6	25,0	24,3	21,7	25,7
H	6,4	5,3	5,1	4,5	4,6	4,3	4,8
N	5,9	5,0	4,0	3,7	3,8	3,3	4,0
S	0,00011	0,00010	0,00010	0,000082	0,000090	0,000093	0,000085
O*	28,1	21,2	23,2	23,6	22,2	22,7	21,6
Cl	0,31	0,25	0,37	0,098	0,16	0,15	0,25
Si	0,0286	0,0514	0,0572	0,0407	0,0525	0,0429	0,0536
Na	0,00588	0,00368	0,00403	0,00346	0,00291	0,00302	0,00324
K	0,00432	0,0361	0,00264	0,00531	0,0348	0,00288	0,00304
Ca	0,0116	0,0205	0,00321	0,0135	0,0212	0,0248	0,0281
Mg	0,0032	0,00588	0,0105	0,00409	0,00722	0,00858	0,00633
P	0,0106	0,0167	0,0223	0,0119	0,0162	0,0192	0,0221

*Mensurado por diferença.

Frente a composição da biomassa obtida em cada uma das LATs, observa-se que a principal diferença foi o conteúdo de cinzas na LAT 1. Esse menor conteúdo de cinzas contribuiu para uma maior porcentagem de materiais voláteis na biomassa.

Dessa forma, a avaliação dos parâmetros da LHT foi realizada com amostra composta, a partir de frações iguais da biomassa produzida nas 7 LATs. Após a avaliação dos diferentes parâmetros operacionais, as condições de tempo de reação, temperatura e razão biomassa/água que propiciaram maiores rendimentos de bio-óleo foram utilizados na LHT tendo a biomassa da LAT 1 como substrato, com o intuito de se averiguar os possíveis efeitos do conteúdo de cinzas.

Na Tabela 8.3 é apresentada a composição da biomassa composta por partes iguais da biomassa produzida em cada LAT, utilizada nos ensaios de HTL.

Tabela 8.3 - Características da biomassa que foi utilizada na LHT.

Componentes	Características da biomassa utilizada no estudo (%)	
<i>Composição imediata (%)</i>		
Umidade	7,1	
Cinzas	40,0	
Material volátil	47,2	
Carbono fixo*	5,7	
<i>Composição bioquímica</i>	<i>Base seca (%)</i>	<i>Base seca livre de cinzas (%)</i>
Lipídeos	23,3	40,8
Carboidratos	5,4	9,5
Proteínas	28,3	49,7
<i>Composição última (%)</i>		
C	27,5	51,8
H	5,0	9,5
N	4,2	8,0
S	0,000095	0,00018
O*	23,2	44,5
<i>Demais análises elementares (%)</i>		
Cl	0,2269	
Si	0,0467	
Na	0,0037	
K	0,0127	
Ca	0,0176	
Mg	0,0065	
P	0,0170	

*Mensurado por diferença.

Como pode ser observado na Tabela 8.3, a biomassa utilizada possuía grande porcentagem de cinzas em sua constituição. Essa cinza é constituída por metais presentes na constituição das microalgas e de outros microrganismos também presentes na biomassa, mas também por areia presente no esgoto doméstico.

Dentre os metais analisados, o silício apresenta-se em maiores concentrações. Isso pode ser devido a não existência de desarenador na ETE onde o efluente foi coletado para o experimento. O teor de cinzas em biomassa produzida e coletada em efluentes geralmente fica entre 30 e 50%, em base seca (Yu, 2012). Chen et al. (2014a) caracterizaram biomassa produzida a partir do tratamento de efluentes para a utilização na LHT e obtiveram 47,5% de cinzas. Esses valores são superiores aos encontrados em cultivos axênicos de biomassa algal produzida em meio de cultivo que não seja o esgoto. Barreiro et al. (2014) avaliaram *Nannochloropsis gaditana* e *Scenedesmus almeriensis* para o processo de LHT, com 12,4% e 20,0% de cinzas, respectivamente. Biller e Ross (2011) avaliaram a LHT de *Chlorella vulgaris*, *Spirulina*, *Nannochloropsis oculata* e *Porphyridium creuntum*, e encontraram teores de cinza de 7,0%, 7,6%, 26,4% e 24,4%, respectivamente. Elevados conteúdos de cinza, de forma geral, não contribuem para o rendimento de conversão da biomassa em bio-óleo. Contudo, a forma como as cinzas interagem com os demais componentes da matéria prima durante o processo de HTL ainda necessita ser melhor elucidada (Chen et al. 2014b).

Observa-se que a porcentagem de carboidrato na biomassa foi reduzida, sendo apenas 9,5% (% bslc). Biller e Ross (2011) encontraram concentrações de 9% (% bslc) para biomassa de *Chlorella vulgaris*, o que corrobora com o resultado apresentado, uma vez que essa foi uma das espécies mais abundante na biomassa utilizada. Todavia, as concentrações de carboidratos podem ser muito variáveis, a depender das condições de cultivo e da espécie. Chen et al. (2014a) obtiveram 23,6 % (% bs) de carboidratos em biomassa composta por consórcio de microrganismos cultivada em efluente. Já Valdez et al. (2014) avaliaram biomassa algal de *Scenedesmus* sp. com 31% (% bs) de carboidratos.

Em relação a concentração de lipídeos, o valor exposto na Tabela 8.3 diz respeito aos lipídeos neutros e polares, uma vez que o intuito foi conhecer a composição geral da biomassa. Considerando-se apenas os lipídeos neutros, extraídos pelo hexano, a concentração foi de 12,6% (% bslc). A título de comparação, Assemany et al. (2015), utilizando adaptação do método Bligh & Dyer, com éter de petróleo como solvente, encontraram 9,3% de lipídeos em biomassa produzida na mesma unidade experimental. De forma geral, espécies com elevadas concentrações de lipídeos possuem taxas de crescimento menores que outras espécies com concentrações reduzidas de lipídeos e outros microrganismos, como bactérias (Rodolfi et al. 2009; Mata et al. 2010). Assim, em um cultivo em lagoas abertas, com esgoto doméstico e com consórcio de microrganismos, as concentrações de lipídeos neutros dificilmente são superiores aos valores obtidos. Chen et al. (2014a) obtiveram biomassa com apenas 1,7% (% bs) de lipídeos.

A concentração de proteínas foi de 49,7% (% bslc), sendo a maior porcentagem em termos de composição bioquímica encontrada na biomassa. O elevado conteúdo de proteínas é uma das principais diferenças entre a biomassa algal e outros tipos de biomassa terrestre (Guo et al. 2015). Biller e Ross (2011) obtiveram 55%, 65%, 57% e 43% de proteína (% bslc) na composição bioquímica de *Chlorella vulgaris*, *Spirulina*, *Nannochloropsis oculata* e *Porphyridium cruentum*, respectivamente.

8.3.2. Rendimento dos produtos da LHT

Na Figura 8.12 é apresentado o comportamento típico da temperatura e da pressão desde o começo do aquecimento do reator até o final do ensaio.

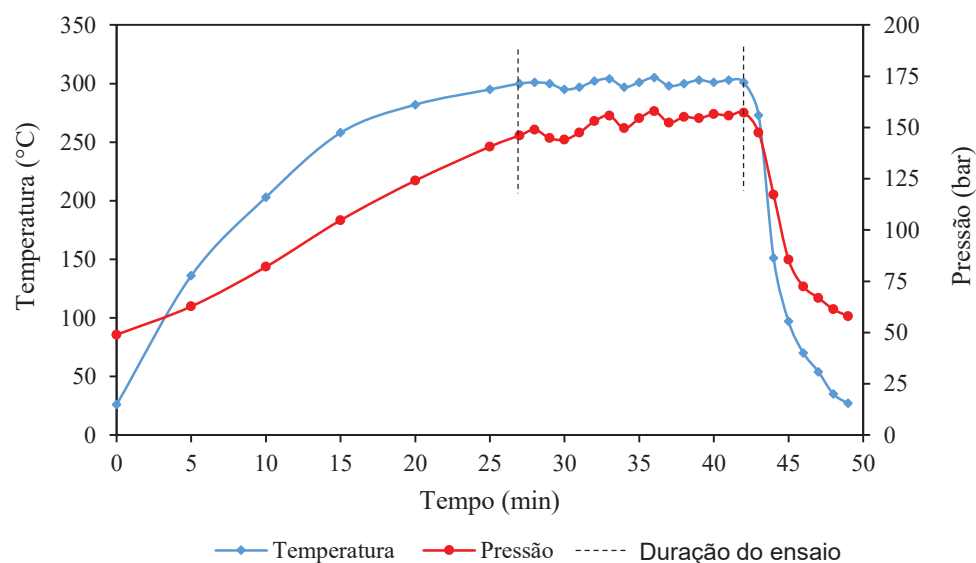


Figura 8.12- Comportamento típico da pressão e da temperatura no ensaio de LHT. Esse gráfico diz respeito a avaliação com 300°C, tempo de reação de 15 minutos contados a partir do momento em que o interior do reator atingiu tal temperatura e com relação biomassa/água de 1/10. As curvas de pressão e temperatura dos demais ensaios estão apresentadas no Anexo 2.

Verifica-se que a taxa de aquecimento do reator foi maior no começo e reduziu-se a medida que a diferença entre temperatura no interior do reator e no forno diminuía. A pressão elevou-se com o aumento da temperatura, atingindo seu ponto máximo no meio do ensaio, e caiu abruptamente com o resfriamento do reator.

A taxa de aquecimento nos ensaios variou de 8,4°C min⁻¹ a 12,1°C min⁻¹. Os efeitos desse parâmetro no rendimento de bio-óleo ainda não são evidentes. Resultados na literatura para *Nannochloropsis occulata* e *Chlorella vulgaris* sugerem que a variação de 10°C.min⁻¹ para 25°C.min⁻¹ não apresenta efeito no rendimento de óleo (Biller e Ross, 2011). Por outro lado, pesquisas realizadas com taxa de aquecimento de 100°C.min⁻¹ possuem rendimentos elevados, o que sugere um efeito positivo (Brown et al. 2010; Dual e Savage, 2011). No entanto, esse tópico ainda necessita de avaliações adicionais (Barreiro et al. 2013). No presente estudo, não foi possível avaliar a taxa de aquecimento devido a pequena variação proporcionada pelo forno.

Nas Figuras 8.13, 8.14 e 8.15 são apresentados os resultados dos produtos obtidos nas diferentes condições avaliadas.

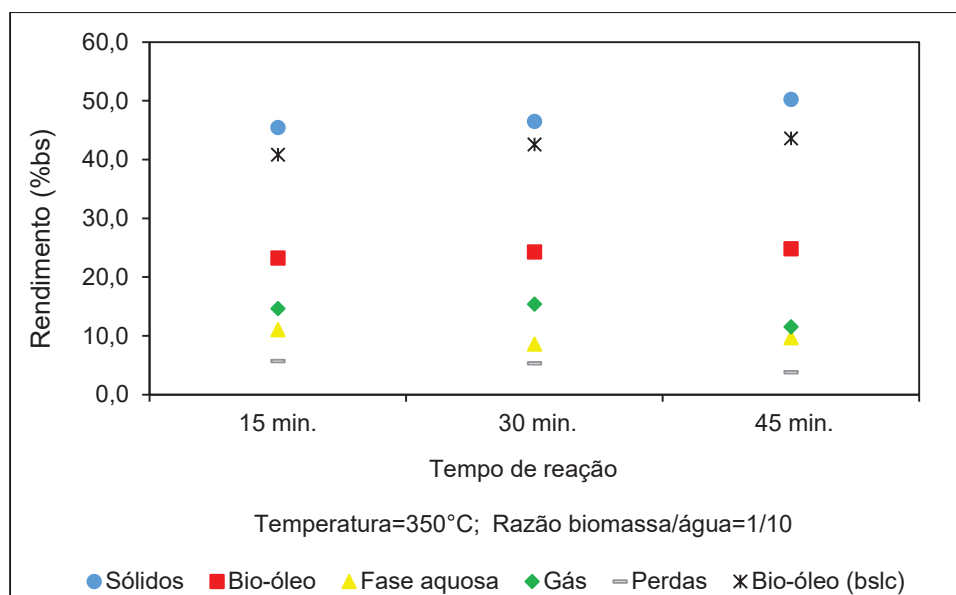


Figura 8.13 - Rendimento dos produtos da LHT em diferentes tempos de reação.

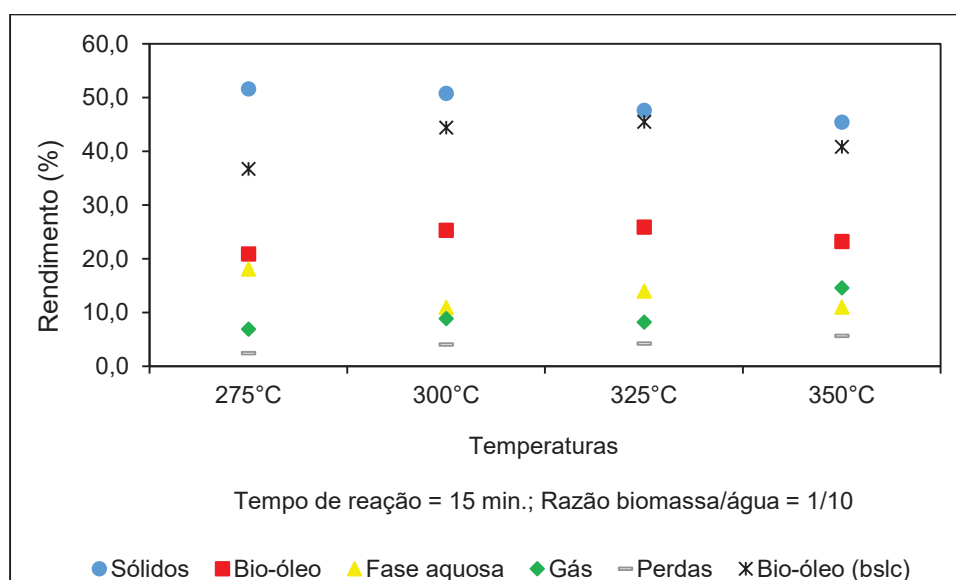


Figura 8.14 - Rendimentos dos produtos da LHT em diferentes temperaturas.

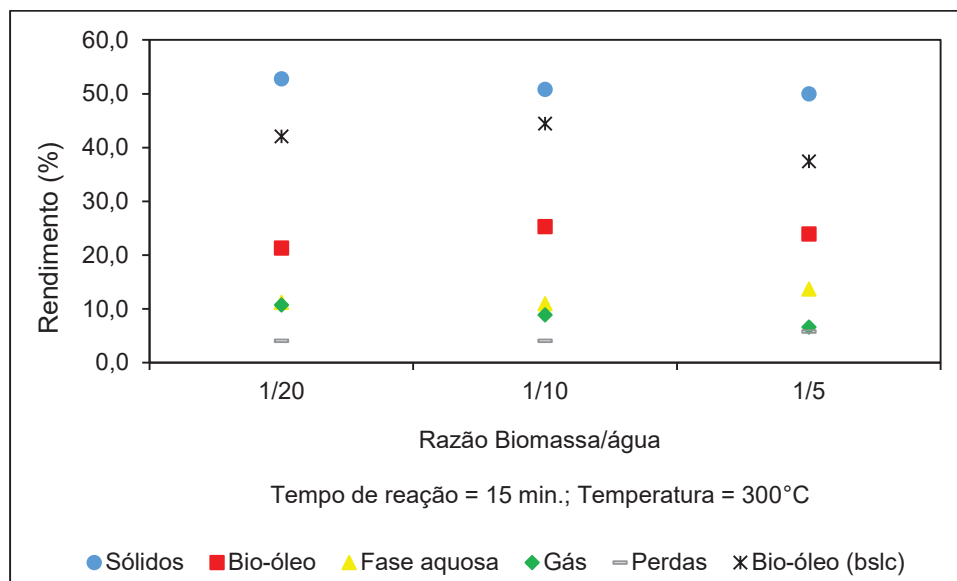


Figura 8.15 - Rendimentos dos produtos da LHT em diferentes razões biomassa/água.

Para os três parâmetros operacionais avaliados, a composição dos produtos da LHT foi semelhante, sendo a maior fração encontrada nos resíduos sólidos. Uma das principais causas para esse resultado é o elevado teor de cinzas na biomassa, que foi de 40% (% bs), o que reflete na diferença entre os rendimentos do óleo em base seca e em base seca livre de cinzas. Esse comportamento foi diferente de outros estudos (Biller e Ross, 2011; Barreiro et al. 2014; Valdez et al. 2014) que apresentaram, de forma geral, maior fração dos produtos solúveis em água.

Nessa pesquisa os quatro produtos foram quantificados, permitindo o conhecimento das perdas geradas no processo de separação. Essas perdas, que foram relativamente reduzidas, podem ser oriundas de produtos que se aderem ao reator e aos instrumentos laboratoriais utilizados na separação dos mesmos, como funis, béqueres e balões volumétricos. Além disso, na etapa de evaporação dos solventes, alguns compostos voláteis podem ser perdidos (Anastasakis e Ross, 2011).

O primeiro parâmetro experimental avaliado foi o tempo de reação, que consiste na duração do ensaio a partir do instante em que se atinge a temperatura pré-estabelecida. Os rendimentos de bio-óleo foram semelhantes, sendo de 40,8%, 42,6% e 43,6% (% bslc), para 15, 30 e 45 minutos, respectivamente. Ressalta-se que nesse estudo, as diferenças

observadas entre os tempos de reação foram inferiores às perdas nos testes em questão. O rendimento de bio-óleo em base seca não diferiu estatisticamente a 5% de significância pelo teste utilizado. Resultados similares foram obtidos em outros estudos, com micro e macroalgas, onde tempos de reação superiores a 15 minutos não representaram aumento significativo no rendimento de bio-óleo. Anastasakis e Ross (2011) encontraram que 15 minutos foi o suficiente para a formação de bio-óleo a partir da LHT de macroalga *Laminaria saccharina*, obtendo rendimento de 19,3% (% bslc). Valdez et al. (2012) estudando a LHT de *Nannochloropsis* sp., observaram maiores rendimentos em 10 minutos de reação, obtendo aproximadamente 40% de bio-óleo (% bs). Por outro lado, Chen et al. (2014a) obtiveram maiores rendimentos de bio-óleo (~40% bslc) em operações de 30 minutos, a 320°C, também com biomassa produzida em efluentes. Zhou et al (2010) avaliaram tempo de reação de 5 a 60 minutos para a LHT da macroalga *Enteromorpha prolifera* e encontraram maiores rendimentos de bio-óleo a partir de 30 minutos.

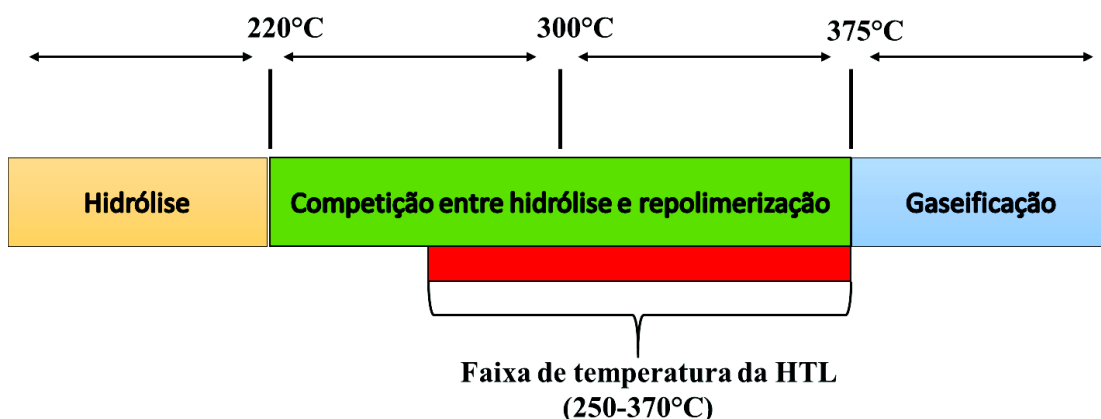
No início das reações de LHT, as moléculas da biomassa são decompostas em moléculas menores. É necessário que o tempo de reação seja suficiente para que esses compostos se rearranjem por meio de reações de condensação e repolimerização para formar o bio-óleo. Contudo, em tempos de reação demasiadamente longos, as moléculas do bio-óleo podem continuar reagindo, formando novos compostos e reduzindo o rendimento (Guo et al. 2015). Um fator importante relacionado ao tempo de reação é o custo de operação demandado pelo processo. A utilização de um tempo de reação reduzido, desde que o rendimento de óleo não seja prejudicado, está diretamente relacionada com a redução desses custos. Os resultados apresentados mostram que, operando a 350°C, o rendimento de bio-óleo não se elevou significativamente a partir dos 15 minutos.

Dessa forma, o tempo de reação de 15 minutos foi utilizado na avaliação da temperatura. A relação biomassa/água foi mantida a mesma dos ensaios anteriores. A faixa de temperatura investigada foi entre 275°C e 350°C. Os rendimentos obtidos foram 36,7%, 44,4%, 45,5% e 40,8% (% bslc) para 275°C, 300°C, 325°C e 350°C, respectivamente. O rendimento de bio-óleo

elevou-se até os 325°C e depois apresentou queda em 350°C. No entanto, os valores encontrados para 300°C e 325°C não diferiram estatisticamente a 5% de significância. Chen et al. (2014a) observaram comportamento semelhante comparando resultados de 300°C e 320°C para LHT de biomassa cultivada em efluente. Aos 320°C o rendimento foi igual ou inferior a 300°C, sendo que o rendimento máximo observado na operação de 300°C e 30 minutos foi de aproximadamente 40% (% bslc). Outros estudos com biomassas distintas também encontraram um patamar de rendimento a partir de temperaturas abaixo da máxima avaliada. Zhou et al. (2010) com a macroalga *Enteromorpha prolifera*, obtiveram maior rendimento em 300°C. Valdez et al. (2014) com LHT de *Scenedesmus* sp., com tempo de reação de 20 minutos também apresentaram rendimento estável a partir dos 300°C. Esse comportamento sugere que temperaturas mais elevadas promovem a decomposição do bio-óleo em outros produtos. Nesse contexto, observa-se na Figura 8.14, que a formação de gás foi maior em 350°C. A medida que a temperatura se eleva, as moléculas do bio-óleo são degradadas, formando compostos mais voláteis, que por sua vez, formam os gases (Barreiro et al. 2013).

O rendimento dos produtos solúveis em água reduziu-se com a elevação da temperatura. Valdez et al. (2012) sugeriram que nessas condições, ocorre a formação do bio-óleo a partir dos produtos solúveis em água, o que é coerente com os resultados aqui observados. A redução dos produtos solúveis em água com elevação da temperatura é comum em outros estudos, tanto com biomassa de macroalgas quanto de microalgas (Anastasakis e Ross, 2011; Barreiro et al. 2014; Chen et al. 2014a). Os resíduos sólidos também diminuíram o rendimento com a temperatura, mas ainda assim, apresentaram frações muito superiores aos outros produtos.

A importância da temperatura para o rendimento de bio-óleo na HTL, e também para os demais processos termoquímicos está relacionada com as reações que vão dominar em uma determinada faixa desse parâmetro. A Figura 8.16 ilustra o tipo de reação dominante em diferentes intervalos de temperatura.



Adaptado de Guo et al. (2015).

Figura 8.16 - Tipos de reação em diferentes faixas de temperatura.

As características iônicas da água mudam com a temperatura, e com isso, uma série de reações pode ser favorecida. Em temperaturas até 220°C, as reações de hidrólise são dominantes, mas a partir desse ponto, reações de repolimerização passam a acontecer com maior frequência, sobretudo a partir dos 250°C, faixa inferior da LHT (Garcia Alba et al. 2012). A medida que se aproxima do ponto crítico, a água possui elevada produção iônica e os íons H^+ e OH^- dissociados podem catalisar reações ácidas e básicas, respectivamente. Assim, os compostos orgânicos passam por reações de isomerização, depolimerização e repolimerização, que eventualmente vão dar origem ao bio-óleo (Guo et al. 2015). Com a proximidade do ponto crítico da água (218 bar e 374°C), e principalmente acima dele, reações de descarboxilação, clivagem e gaseificação são favorecidas, elevando o rendimento de gás (Jena et al. 2011).

Essas informações auxiliam a justificar os resultados obtidos nesse estudo, mais precisamente, a elevação do rendimento de gás e a redução dos produtos solúveis em água.

A diferença entre os rendimentos de bio-óleo obtidos a 300°C e a 325°C foi de 1,1%, e como dito anteriormente, não significativa estatisticamente a 5% de significância. Além disso, essa diferença foi inferior as perdas obtidas nos ensaios para avaliação da temperatura. Dessa forma, optou-se por proceder a avaliação da razão biomassa/água com temperatura de 300°C. O tempo de reação foi de 15 minutos.

As razões biomassa/água avaliadas foram selecionadas considerando-se o contexto da produção da biomassa a partir do tratamento de efluentes. Foram estabelecidos diferentes cenários de processos de separação da biomassa após a produção e o tratamento do efluente nas LATs. As razões biomassa/água de 1/5 e 1/10 (m.m^{-1}) significam concentrações de sólidos de 16,6% e 9,1%, sendo que ambas podem ser obtidas por centrifugação. Nesse caso, quanto maior a concentração de sólidos, maior o consumo de energia do processo de centrifugação. A razão biomassa/água de 1/20 (m.m^{-1}), com concentração de 4,8% de sólidos pode ser obtida após sedimentação gravitacional. Salienta-se que essa concentração foi a menor, uma vez que trabalhar com quantidades inferiores de biomassa em escala laboratorial poderia dificultar a separação dos produtos e as perdas, em termos percentuais, poderiam ser elevadas. Assim, adotou-se a concentração mencionada.

Os rendimentos de bio-óleo obtidos foram de 42,0%, 43,6% e 37,6% (% bslc) para as razões de 1/5, 1/10 e 1/20, respectivamente. Os valores obtidos para razão de 1/5 e 1/10 não diferiram estatisticamente a 5% de significância. A relação entre concentração de biomassa, ou razão biomassa/água, e rendimento de bio-óleo ainda não é evidente. Uma vez que a água age como catalisador no processo de conversão hidrotérmico, em tese, elevadas concentrações podem ter o rendimento comprometido. Em contrapartida, a eficiência volumétrica e a produtividade podem ser seriamente afetadas em concentrações demasiadamente reduzidas (Tian et al. 2014). A literatura apresenta grande amplitude de resultados. Jena et al. (2010) obtiveram melhores resultados com 20% de biomassa na LHT de *S. platensis*. Valdez et al. (2012) obtiveram aumento no rendimento de bio-óleo de 36% para 46%, elevando a concentração de biomassa de *Chlorella* sp., de 5% para 35%. Por outro lado, outros estudos obtiveram rendimentos elevados com concentrações reduzidas de biomassa. Neveux et al. (2014) estudando a LHT de seis espécies diferentes de macroalgas, encontraram rendimento de 39,6% (% bslc) para *Oedogonium*, utilizando concentração de 6,6% de biomassa. Biller e Ross (2011) obtiveram rendimentos de bio-óleo de aproximadamente 40% para *Chlorella* sp e *Nannochloropsis* sp., utilizando 10% de biomassa na

mistura que alimentou o reator de LHT. A divergência nos resultados pode estar relacionada com a composição da biomassa utilizada em cada um dos estudos, que faz com que o comportamento durante a LHT seja distinto entre elas.

Frente aos resultados apresentados, fica evidente a importância do método de separação da biomassa, principalmente no que diz respeito ao saldo energético de todo o processo. Embora alguns autores afirmem que concentrações de biomassa devem ser em torno de 20% (Mehrabadi et al. 2015), o presente estudo corrobora com as pesquisas que apresentaram rendimentos elevados para concentrações de biomassa reduzidas. O maior rendimento obtido foi para concentração de 9,1% de biomassa (razão biomassa/água de 1/10 (m.m^{-1})). Nesse caso, evita-se o consumo energético elevado do processo de separação. A centrifugação, que foi aqui mencionada, para atingir concentrações em torno de 15% de sólidos, possui consumo energético de aproximadamente $1,0 \text{ MJ.kg}^{-1}$ (Mehrabadi et al. 2015). Processos de separação simplificados, como a sedimentação gravitacional, ou outra forma de secagem com menor demanda de energia, utilizando energia solar, por exemplo, podem representar vantagens significativas. Em contrapartida, Guo et al. (2015) afirmam que em casos de concentração reduzida de biomassa, o requerimento energético para aquecimento do reator pode ser elevado e como há maior volume de água, seria gerado maior volume de efluente no processo. Sobre a geração de efluentes, uma das principais vantagens da LHT é possibilitar o aproveitamento de todos os subprodutos, sobretudo dos produtos solúveis em água, que via de regra, possuem elevadas cargas de carbono orgânico e nutrientes.

8.3.3. Caracterização dos produtos da LHT

Caracterização do bio-óleo

O bio-óleo produzido foi caracterizado em relação a presença de hidrocarbonetos. A porcentagem da massa de bio-óleo referente a hidrocarbonetos variou de 23,1 a 29,3%. Esses valores são semelhantes aos encontrados por Tian et al. (2015). Nas Figuras de 8.17 a 8.19 são apresentadas as distribuições de alcanos dentro do total de hidrocarbonetos,

para a variação do tempo de reação, temperatura e razão biomassa/água, respectivamente.

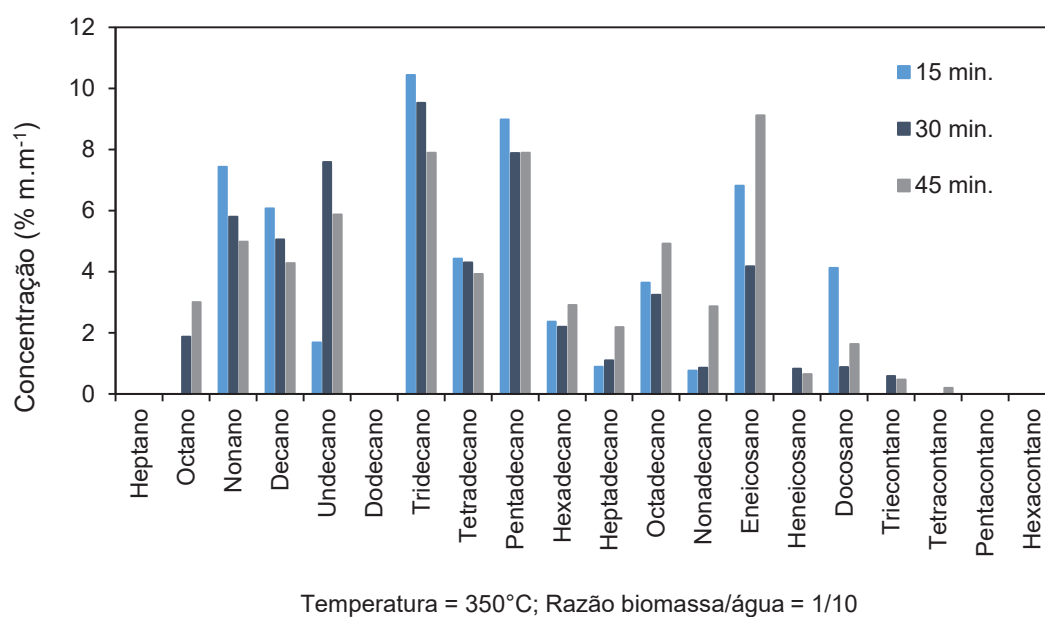


Figura 8.17 - Distribuição relativa dos alcanos no bio-óleo em função do tempo de reação.

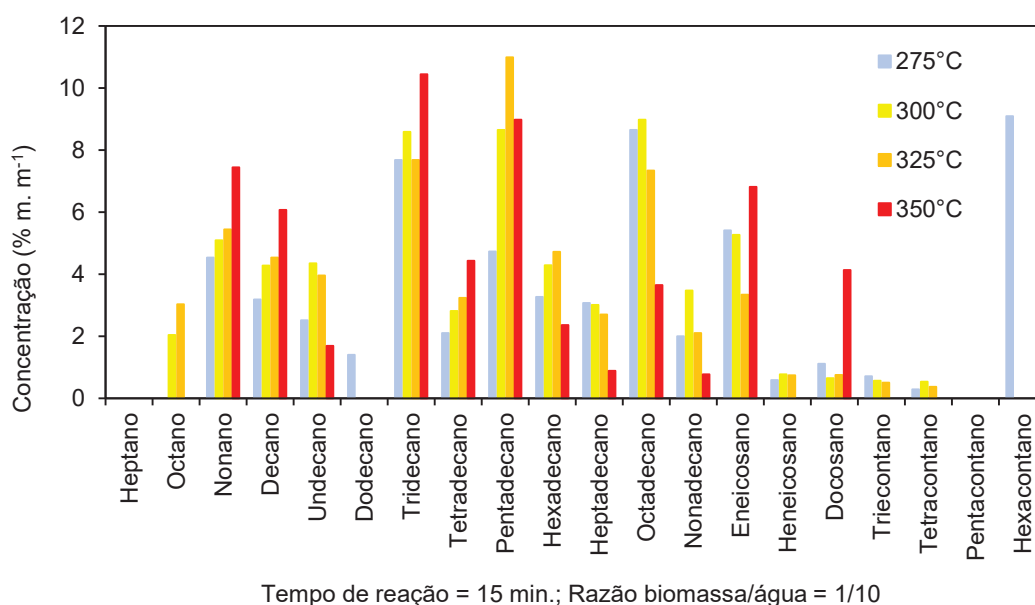


Figura 8.18 - Distribuição relativa dos alcanos no bio-óleo em função da temperatura.

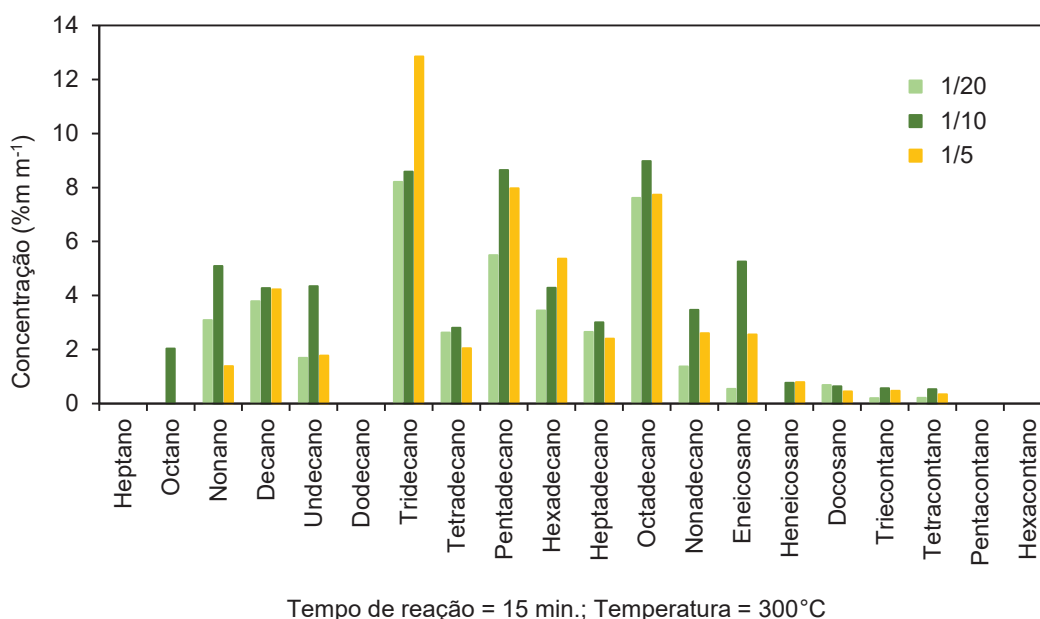


Figura 8.19 - Distribuição relativa dos alcanos em função da razão biomassa/água. Na Tabela 8.4 é apresentado o somatório dos alcanos no total de hidrocarbonetos, para cada condição avaliada.

Tabela 8.4 - Somatório de alcanos nos hidrocarbonetos formados em cada condição (%m.m⁻¹)

	Tempo de reação			Temperatura				Razão biomassa/água		
	15 min.	30 min.	45 min.	275°C	300°C	325°C	350°C	1/20	1/10	1/5
Alcanos	57,7	55,9	62,8	60,3	63,3	61,4	57,7	41,7	63,3	53,0

Em todas as condições avaliadas, percebe-se que a maior parte dos alcanos de cadeia linear foram entre C13 e C20, principalmente C13, C15 e C18. Somando todos os compostos, percebe-se que a formação de alcanos se elevou com o aumento do tempo de reação. No entanto, diferente do esperado, reduziu-se com o aumento da temperatura. A formação de compostos maiores que C30 foi reduzida, com exceção da operação a 275°C. Com o aumento da temperatura, a descarboxilação de ácidos graxos se intensifica, contribuindo para a formação de compostos com menores massas moleculares (Chen et al. 2014a).

As Figuras de 8.20 a 8.22 apresentam a distribuição dos alquenos no total de hidrocarbonetos, para as condições avaliadas.

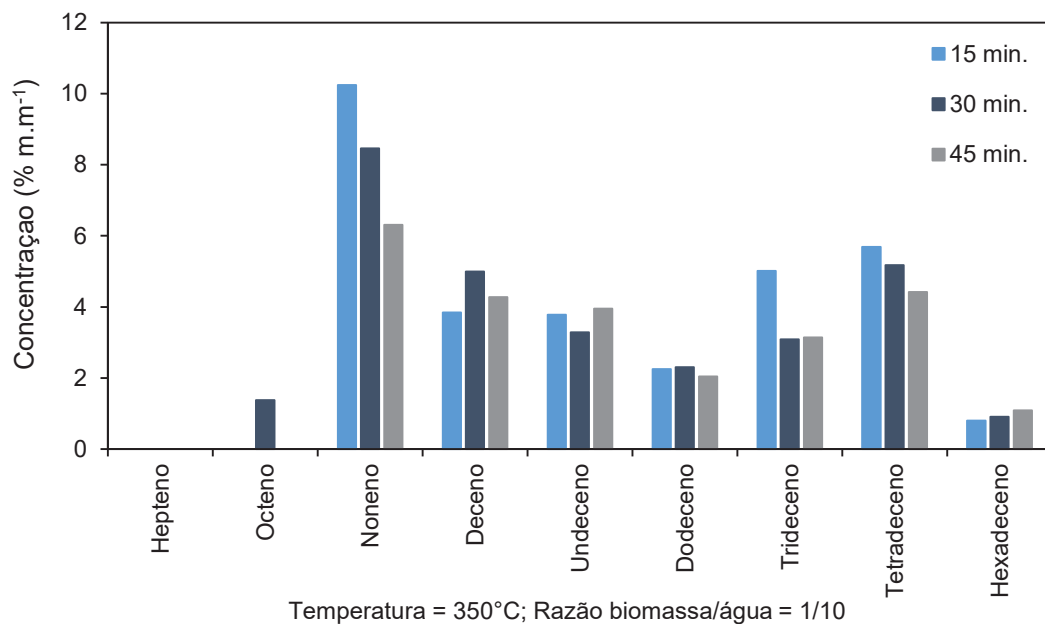


Figura 8.20 - Distribuição relativa dos alkenos em função do tempo de reação.

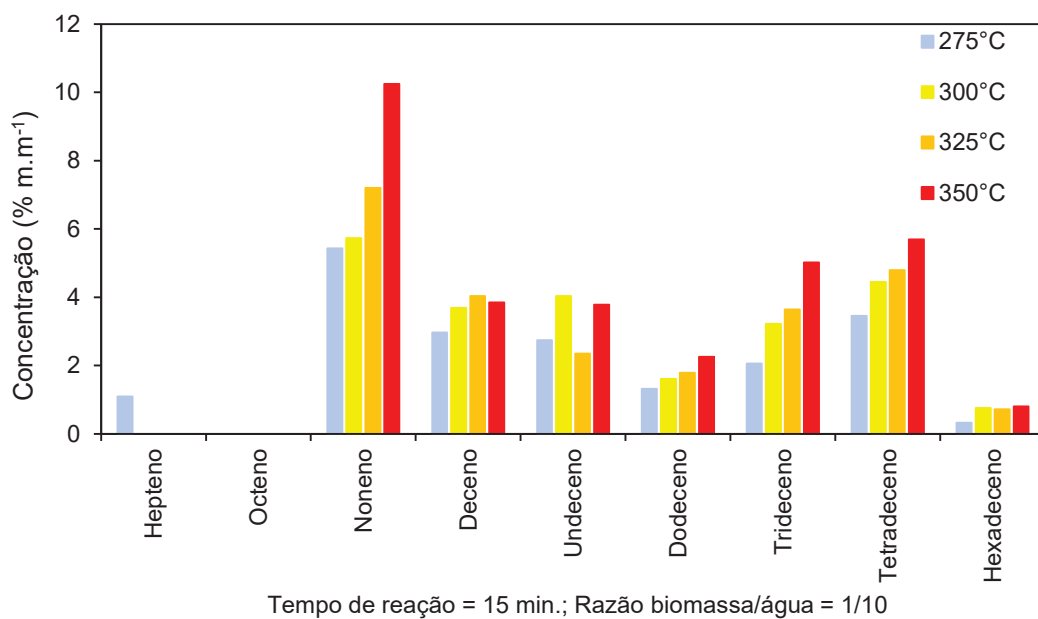


Figura 8.21- Distribuição relativa dos alkenos em função da temperatura.

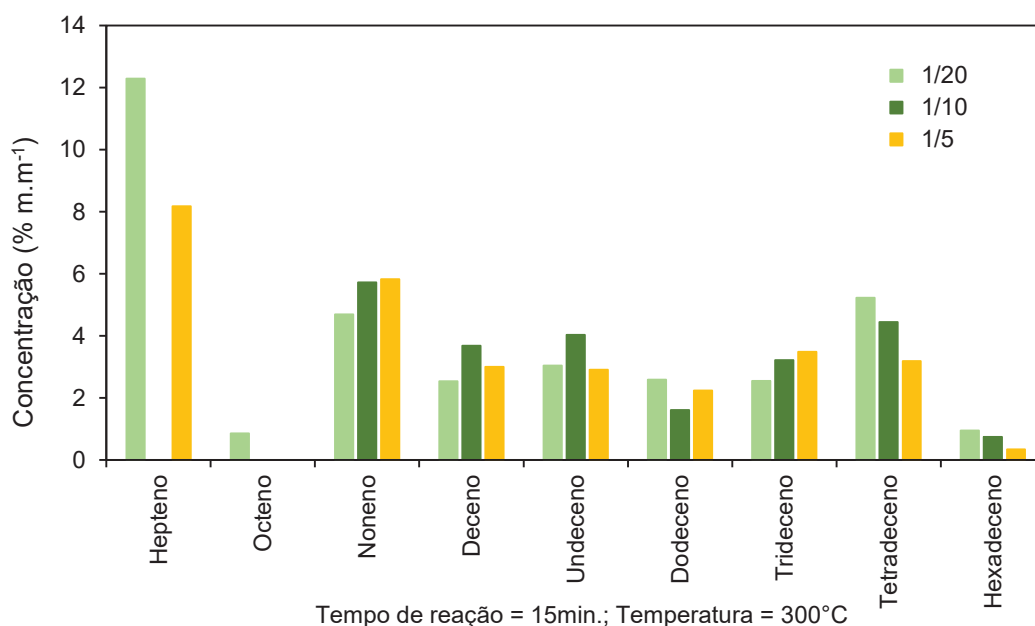


Figura 8.22 - Distribuição relativa dos alquenos em função da razão biomassa/água. Na Tabela 8.5 é apresentado o somatório dos alquenos no total de hidrocarbonetos, para cada condição avaliada.

Tabela 8.5 - Somatório de alquenos nos hidrocarbonetos formados em cada condição (%m.m⁻¹)

	Tempo de reação			Temperatura				Razão biomassa/água		
	15 min.	30 min.	45 min.	275°C	300°C	325°C	350°C	1/20	1/10	1/5
Alquenos	31,6	29,6	25,2	19,4	23,5	24,5	31,6	34,8	23,5	29,2

Considerando-se todos os compostos, o aumento do tempo de reação reduziu a porcentagem de alquenos. Esse resultado está em consonância com a elevação da porcentagem de alcanos. Maiores tempos de reação, em tese, proporcionam maior quebra das ligações existentes. As formas mais abundantes entre os alquenos foram as moléculas entre 9 e 13 carbonos. Para a molécula com 9 carbonos, a abundância foi inversamente proporcional ao tempo. Para moléculas maiores, a diferença entre os tempos de reação foi menor. Entre as temperaturas, a tendência foi oposta, com maior percentual de compostos menores (C9) a 350°C. Em relação à razão biomassa/água, percebe-se a formação de hepteno em razões de 1/5 e 1/20. Para os outros compostos a influência das diferentes razões foi reduzida.

As Figuras de 8.23 a 8.25 apresentam a distribuição relativa dos compostos aromáticos, para a variação de tempo de reação, temperatura e razão biomassa/água.

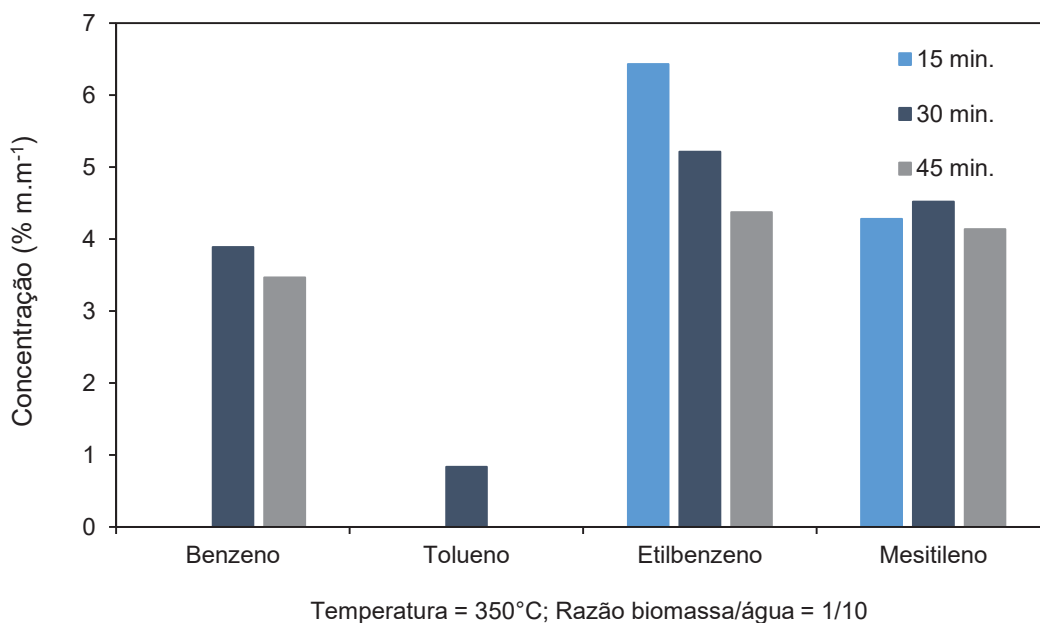


Figura 8.23 - Distribuição relativa dos compostos aromáticos em função do tempo de reação.

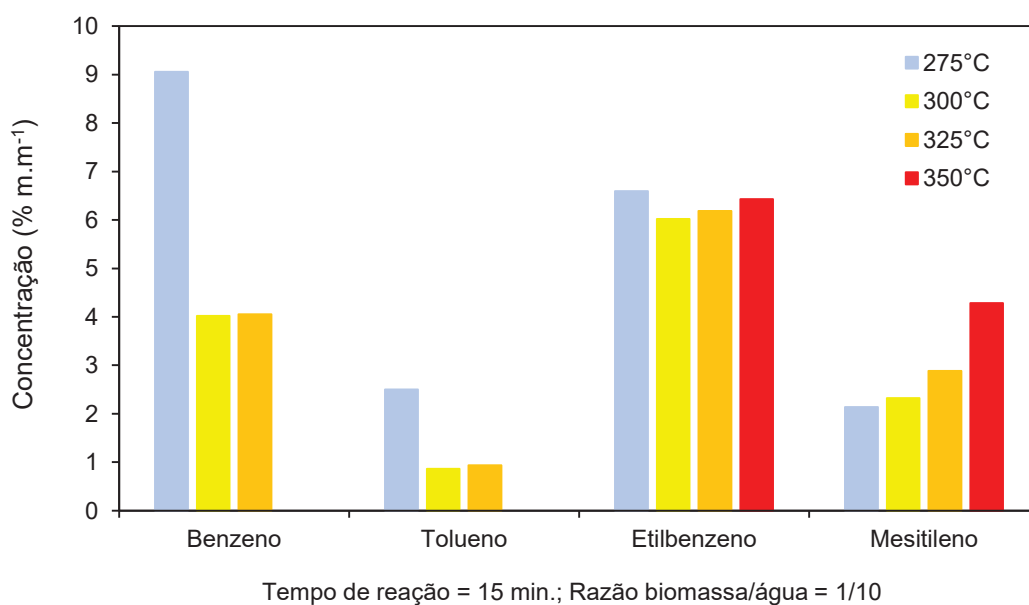


Figura 8.24 - Distribuição relativa dos compostos aromáticos em função da temperatura.

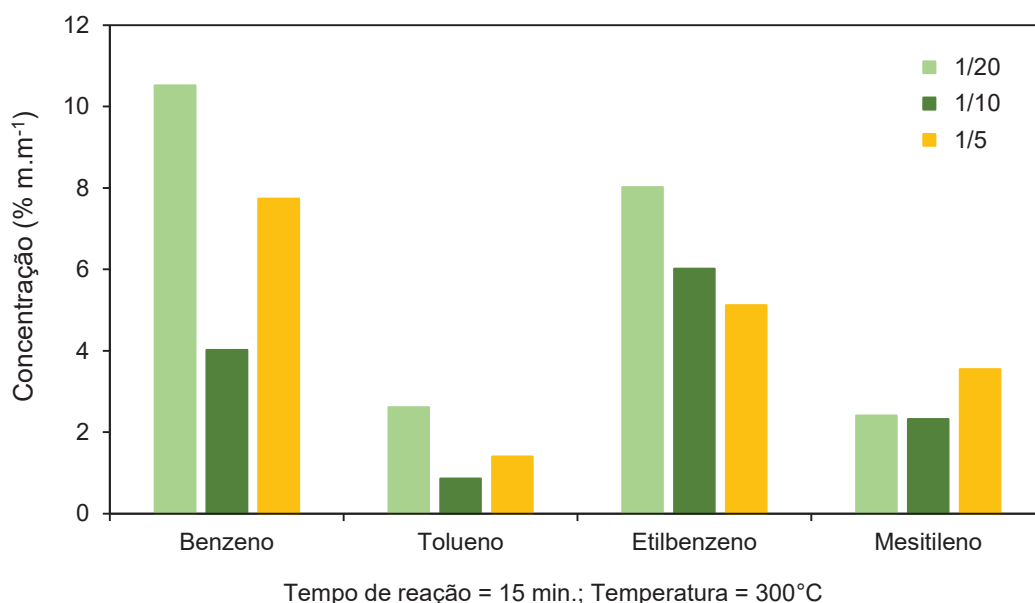


Figura 8.25 - Distribuição relativa dos compostos aromáticos em função da razão biomassa/água.

Na Tabela 8.6 é apresentado o somatório dos compostos aromáticos no total de hidrocarbonetos, para cada condição avaliada.

Tabela 8.6 - Somatório de compostos aromáticos nos hidrocarbonetos formados em cada condição (%m.m⁻¹)

	Tempo de reação			Temperatura				Razão biomassa/água		
	15 min.	30 min.	45 min.	275°C	300°C	325°C	350°C	1/20	1/10	1/5
Aromáticos	10,7	14,5	12,0	20,3	13,2	14,1	10,7	23,6	13,2	17,8

Em todas as condições avaliadas, o composto menos presente foi o tolueno. Nas avaliações do tempo de reação e da temperatura, percebe-se que ocorreu principalmente a formação de etilbenzeno e mesitileno. Temperatura de 275°C favoreceu a formação de benzeno. Contudo, a 350°C, a porcentagem de mesitileno foi superior. Considerando-se todas as formas identificadas, o tempo de reação não proporcionou variações. Já o aumento da temperatura favoreceu a redução dos compostos aromáticos, provavelmente devido à quebra das ligações moleculares e a formação de compostos com cadeias menores. Chen et al. (2014a) obtiveram resultados diferentes, com aumento de compostos aromáticos com a elevação da temperatura. Os autores atribuíram o ocorrido a repolimerização de moléculas menores, que é comum ocorrer em condições hidrotérmicas.

Fase aquosa (Produtos solúveis em água)

Na Tabela 8.7 são apresentados os valores de carbono total dissolvido (CTD), carbono orgânico dissolvido (COD) e nitrogênio total kjeldahl (NTK) na fase aquosa.

Tabela 8.7 - Concentração de carbono dissolvido (total e orgânico) e NTK na fase aquosa da LHT.

		CTD (mg L ⁻¹)	COTD (mg L ⁻¹)	NTK (mg L ⁻¹)
Tempo de reação	15 min.	4.751	4.743	886
	30 min.	2.899	2.896	382
	45 min.	3.044	3.041	364
Temperatura	275°C	5.702	5.696	1.045
	300°C	4.273	4.266	690
	325°C	4.065	4.059	541
	350°C	4.751	4.743	886
Razão biomassa/água	1/5	7.216	7.210	1.269
	1/10	4.273	4.266	690
	1/20	2.731	2.723	470

O carbono presente na fase aquosa é majoritariamente orgânico. A maior parte do CO₂ formado durante a LHT compõe o produto gasoso (Chen et al. 2014a). A concentração de COTD variou de 2.896,0 mg L⁻¹ e 5.696,0 mg L⁻¹ para as condições que utilizaram a mesma massa de biomassa no reator. Dentre os tempos de reação avaliados, a maior concentração de COTD foi encontrada em 15 minutos. Em tempos maiores os compostos solúveis em água podem ter reagido e dado origem a compostos presentes no bio-óleo (Valdez et al. 2012). Em relação a temperatura, as maiores concentrações de COTD foram encontradas em 275°C. Esse comportamento pode estar relacionado ao rendimento dos produtos solúveis em água. Com elevação da temperatura, esses compostos se degradam e dão origem a compostos presentes no bio-óleo ou na fase gasosa (Chen et al. 2014a). Entre os tratamentos que variaram a razão biomassa/água, a concentração de COTD acompanhou a massa de biomassa utilizada no reator. Ponderando esses resultados pela massa utilizada, encontra-se que a menor concentração de COTD foi obtida utilizando-se a razão de 1/20.

As concentrações de NTK variaram de 364 mg L⁻¹ a 1045,3 mg L⁻¹ para as condições que utilizaram a mesma massa de biomassa. Percebe-se que as mesmas tendências observadas para o COTD ocorreram para o NTK, com o menor tempo de reação e a menor temperatura apresentando maiores concentrações. De acordo com Torri et al. (2012), a degradação de proteínas ocorre principalmente em condições mais severas de temperatura, a partir de 300°C, aumentando inclusive o conteúdo de nitrogênio no bio-óleo. Até essa temperatura, as proteínas são degradadas em compostos orgânicos menores que são presentes na fase aquosa (Garcia Alba, 2013), o que pode justificar a maior concentração de NTK em 275°C. Garcia Alba et al. (2012) afirmaram que o nitrogênio inorgânico presente na fase aquosa de LHT geralmente está na forma de N-NH₄⁺, que é formado a partir da hidrólise de aminoácidos, formando N-NH₃. O N-NH₃, posteriormente, reage com água, formando N-NH₄⁺ e OH⁻.

As concentrações de carbono e nitrogênio na fase aquosa são importantes para a avaliação de seu aproveitamento. Alguns estudos foram conduzidos com intuito de otimizar o crescimento de biomassa utilizando a fase aquosa da LHT como fonte de nutrientes (Biller et al. 2012; Garcia Alba et al. 2013; Zhou et al. 2013; Barreiro et al. 2015). Biller et al. (2012) avaliaram o crescimento de quatro espécies de microalgas utilizando a fase aquosa como fonte de nutrientes. As espécies foram *Chlorella vulgaris*, *Scenedesmus dimorphous*, *Spitulina platensis* e *Chlorogloeopsis fritschii*. Os autores concluíram que todas as espécies tiveram capacidade de se desenvolver utilizando o carbono orgânico e o N-NH₄⁺ da fase aquosa da LHT como fontes de nutrientes. No entanto, diluições distintas, que variaram de 200 a 400 vezes a concentração inicial da fase aquosa, foram necessárias a cada uma das espécies, para evitar o efeito inibitório de compostos presentes no meio, como fenóis, por exemplo. Barreiro et al. (2015) corroboraram com os resultados citados acima. Em estudo que avaliou a fase aquosa da LHT como fonte de até 75% do nitrogênio do meio de cultivo, os autores observaram crescimento de *N. gaditana* e *Chlorella vulgaris*. Contudo, as espécies *Scenedesmus almeriensis* e *P. tricornutum* apresentaram crescimento inferior, provavelmente devido a inibição. Foram utilizadas diluições de 300 a 660

vezes. Nesse sentido, as pesquisas nesse tema devem caminhar na direção de avaliar os efeitos tóxicos dos diferentes compostos presentes na fase aquosa da LHT para diferentes espécies de microalgas (Zhou et al. 2013; Barreiro et al. 2015). Isso passa por avaliar também os fatores de diluição, dada a presença de compostos que podem ser tóxicos, além das elevadas concentrações de carbono orgânico e N-NH_4^+ , como observadas nessa pesquisa.

A grande quantidade de carbono orgânico na fase aquosa representa um desafio no contexto da LHT (Biller e Ross, 2011). Do ponto de vista energético, Biller et al. (2012) afirmam que esse carbono pode ser considerado como perda de rendimento do bio-óleo na LHT. Dessa forma, o emprego da fase aquosa em processos de obtenção de energia também vem sendo cogitado e avaliado (Sialve et al. 2009; Stucki et al. 2009; Tommaso et al. 2015). Tommaso et al. (2015) avaliaram a utilização da fase aquosa da LHT como substrato da digestão anaeróbia. O processo mostrou-se viável, contudo as taxas de conversão de matéria orgânica em biogás foram reduzidas. Os autores recomendam a realização de pesquisas com o intuito de reduzir os possíveis efeitos inibitórios da fase aquosa para os microrganismos anaeróbios. Pelos resultados apresentados, tem-se que apesar das grandes concentrações de CTD, a razão C/N é reduzida em comparação a outros substratos, o que pode causar inibição das bactérias anaeróbias pelo excesso de nitrogênio amoniacal. Dessa forma, uma opção para avaliação seria a co-digestão com outro substrato rico em carbono.

Ainda na linha do aproveitamento energético da fase aquosa, sua utilização como substrato para a gaseificação hidrotérmica também é abordada na literatura. Cherad et al. (2016) estudaram a produção de hidrogênio pela gaseificação hidrotérmica dos compostos existentes na fase aquosa da LHT de *Chlorella* sp. e obtiveram até 0,29 g de H_2 por grama de bio-óleo, com utilização de hidróxido de sódio como catalisador. Após a gaseificação hidrotérmica, a fase aquosa tende a apresentar menor conteúdo de carbono orgânico e mais nitrogênio disponível na forma de nitrogênio amoniacal, uma vez que compostos orgânicos foram degradados no processo (Barreiro et al.

2015). Isso ainda confere a possibilidade de aproveitamento no crescimento de biomassa ou mesmo como fertilizante.

Resíduos Sólidos

Na Tabela 8.8 é apresentada a composição dos resíduos sólidos em função dos tratamentos.

Tabela 8.8 - Caracterização dos resíduos sólidos.

Componentes (% bs)		C	H	N	O*	S	Cinzas
Tempo de reação	15 min.	6,6	1,5	0,4	3,8	0,000072	87,7
	30 min.	5,6	1,3	0,3	0,2	0,00008	92,6
	45 min.	5,4	1,2	0,3	8,7	0,00007	84,4
Temperatura	275°C	9,4	1,7	0,7	6	0,000094	82,1
	300°C	7,9	1,5	0,5	5,4	0,00007	84,7
	325°C	6,8	1,4	0,4	0,9	0,000083	90,5
	350°C	6,6	1,5	0,4	3,8	0,000072	87,7
Razão biomassa/água	1/5	9,6	1,7	0,6	6,5	0,000088	81,6
	1/10	7,9	1,5	0,5	5,4	0,00007	84,7
	1/20	8,2	1,5	0,6	3,4	0,0001	86,2

*Mensurado por diferença.

É possível observar que quanto maior o tempo de reação e a temperatura, menor o conteúdo de carbono remanescente. Chen et al. (2014a) encontraram comportamento semelhante para a temperatura e para tempos de reação até 1 h. Para tempo de reação de 1,5 hs, o conteúdo de carbono no resíduo sólido se elevou e os autores atribuíram tal comportamento a reações de repolimerização ocorrendo simultaneamente a reações de decomposição. Dentre as razões biomassa/água avaliadas, o menor conteúdo de carbono remanescente foi com razão de 1/10. Anastasakis e Ross (2011) encontraram resultados distintos nos resíduos sólidos da LHT de macroalgas, em que as operações com mais água apresentaram resíduo sólido com menor conteúdo de carbono. No presente estudo, o resultado pode ser atribuído ao maior rendimento de bio-óleo e a maior taxa de conversão do material volátil obtido na razão 1/10.

Considerando-se todas as condições avaliadas, o conteúdo de carbono variou de 5,4% a 9,4%. Esses valores indicam elevado nível de conversão da matéria orgânica presente na biomassa. Outras pesquisas apresentaram conteúdos

superiores de carbono nos resíduos sólidos. Chen et al. (2014a) também utilizando biomassa produzida em esgoto, variando condições de temperatura e tempo de reação, obtiveram resíduo sólido com carbono remanescente de 12% a 18%. Neveux et al. (2014) utilizando seis espécies de macroalgas distintas para a LHT, encontraram de 9,6% a 48,1% de carbono remanescente no resíduo sólido. Um conteúdo elevado de carbono no resíduo sólido pode indicar que a conversão da matéria orgânica não foi otimizada, por outro lado, aumenta a possibilidade de aproveitamento do sólido como combustível, devido ao maior poder calorífico. Os resíduos sólidos obtidos a partir da LHT da biomassa produzida em esgoto utilizada nessa pesquisa apresentaram grande percentual de cinzas em sua constituição, independente das condições de operação. Nesse caso, o aproveitamento desse resíduo como material de construções poderia ser avaliado. Chen et al. (2014a) obtiveram resíduo com percentuais de cinza de 79,7% a 87,6%. Após análise termogravimétrica, sugeriram o aproveitamento dos resíduos como matéria prima para asfalto e outras coberturas. Outra possibilidade de valorização dos resíduos sólidos consiste na avaliação da utilização dos metais presentes na biomassa como catalisadores de processos termoquímicos (Liu et al. 2012). Kaewpanha et al. (2014) avaliaram a atividade catalítica de metais alcalinos e alcalinos terrosos presentes na constituição de macroalgas no processo de gaseificação, e obtiveram maiores rendimentos de H₂ em biomassa com maiores teores desses metais. Kruse e Gawlik (2003) afirmam que metais alcalinos podem facilitar a hidrólise de biomassa, enquanto íons metálicos favorecem a desidratação durante a LHT. Todavia, ambas as alternativas colocadas constituem pauta para pesquisas futuras para confirmar a aplicabilidade anunciada.

8.3.4. Balanço de C e N entre os produtos da LHT

Nas Figuras 8.26 e 8.27 são apresentadas as distribuições de C e N existentes na biomassa entre os produtos da LHT. O resultado da caracterização do gás para os ensaios a 350°C e 30 minutos de duração mostrou que o mesmo possui 96% de CO₂ e 2% de metano em sua constituição. Esse resultado foi utilizado nos cálculos para o balanço de carbono entre os produtos.

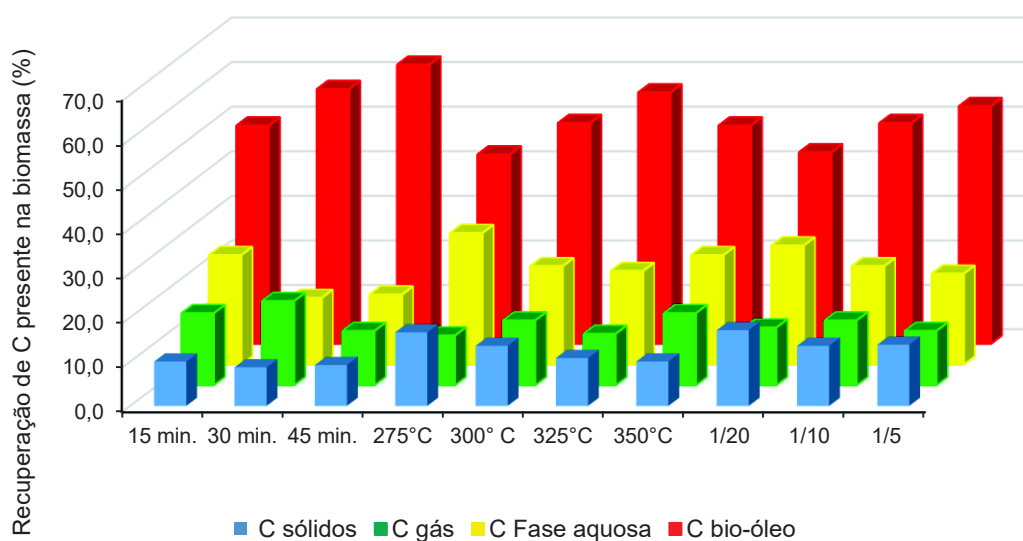


Figura 8.26 - Balanço de C presente na biomassa entre os produtos da LHT.

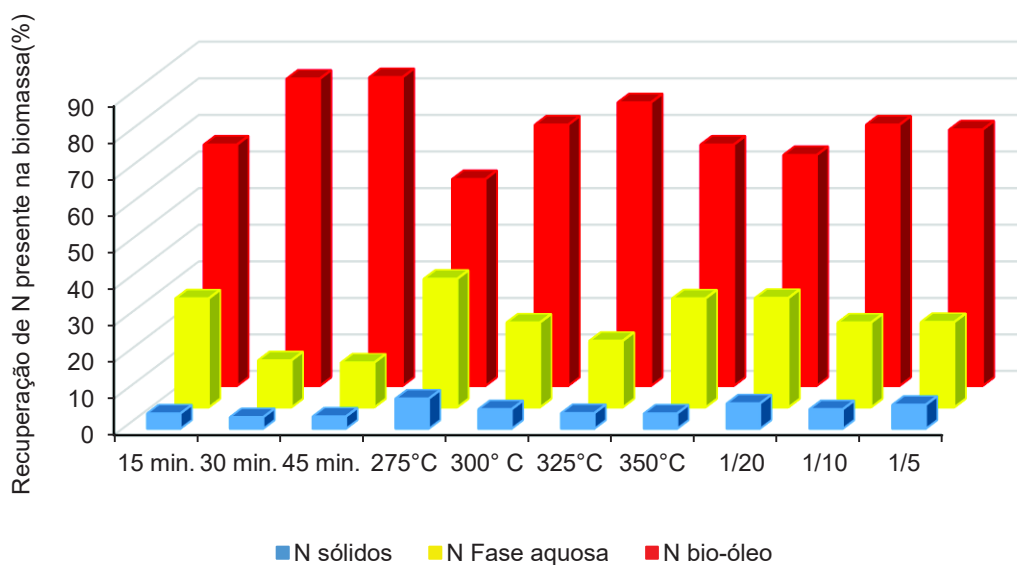


Figura 8.27 - Balanço de N presente na biomassa entre os produtos da LHT.

A distribuição de carbono e nitrogênio nos produtos da LHT constitui informação importante sobre a qualidade dos mesmos. Para o bio-óleo, espera-se elevada quantidade de carbono. Por outro lado, busca-se reduzir a quantidade de nitrogênio, para minimizar a formação de NO_x durante a combustão (Anastasakis e Ross, 2011).

O conteúdo de carbono no bio-óleo variou de 43,0% a 62,7% do carbono presente na biomassa. O menor valor foi obtido na avaliação de 275°C e 15 minutos, enquanto o maior valor foi obtido em 350°C e 45 minutos. Esses valores são semelhantes a outros estudos disponíveis na literatura. Zhou et al. (2013) obtiveram recuperação de C de 54% no bio-óleo de LHT de biomassa produzida em LATs. Chen et al. (2014a) também estudando a LHT de biomassa produzida em efluente doméstico obtiveram conteúdo de carbono que variou de 59,1% a 71,4%, sendo que o maior valor foi obtido na condição mais severa de operação, a 320°C durante 1 h. Anastasakis e Ross (2011), encontraram 51% de C no bio-óleo após LHT de *Laminaria Saccharina* a 350°C durante 15 minutos. Os autores observaram que o conteúdo de C no bio-óleo acompanhou o rendimento do produto, elevando-se com o aumento da temperatura e da razão biomassa/água. Os resultados obtidos nessa pesquisa mostram que com a elevação da razão biomassa/água e do tempo de reação houve aumento da recuperação de C no bio-óleo. No entanto, para a temperatura, esse aumento ocorreu até 325°C, com leve queda em 350°C.

A recuperação de C na fase aquosa variou de 15,0% a 29,6%, com comportamento oposto ao do C recuperado no bio-óleo. A maior porcentagem de recuperação na fase aquosa ocorreu na condição mais branda de temperatura (275°C), enquanto a menor porcentagem foi obtida em 350°C em 45 minutos. Os valores foram semelhantes aos obtidos por Zhou et al. (2013), com biomassa produzida em efluentes, que variaram de 15,0% a 24,0%. Contudo, foram menores quando comparados a outros estudos utilizando macro e microalgas. Neveux et al. (2014) obtiveram 40,9% de C na fase aquosa da LHT da macroalga marinha *Ulva ohnoi*. Jazrawi et al. (2013) avaliando a LHT de microalgas cultivadas em meio sintético em lagoas abertas, encontraram recuperação de C na fase aquosa variando de 30% a 61%, a depender da concentração de biomassa no reator, com valores maiores para concentrações de 1% e menores para 10%. Os autores atribuem esse comportamento à possível saturação da água presente no reator. Ressalta-se que nessa pesquisa, os rendimentos da fase aquosa foram inferiores a muitos estudos disponíveis na literatura, principalmente devido à grande fração de cinzas, que elevou o rendimento de sólidos. Isso pode ter

influenciado no fato do conteúdo de C na fase aquosa nessa pesquisa ter sido inferior a outras pesquisas, como foi mencionado. Mesmo assim, o carbono recuperado na fase aquosa foi significativo, sendo superior ao presente no resíduo sólido e no gás. Dessa forma, pode impactar os custos envolvidos no processo, o que reforça a importância das formas de aproveitamento descritas anteriormente.

O carbono no resíduo sólido variou de 8,7% a 17,1%. Assim como a fase aquosa, apresentou tendência oposta aos valores observados para o bio-óleo, sendo inversamente proporcional ao tempo de reação, a razão biomassa/água e à temperatura. Dessa forma, percebe-se que esse conteúdo de C no resíduo sólido está relacionado ao rendimento de bio-óleo. Condições de operações com maior rendimento tiveram maior parte da matéria orgânica degradada, e, conseqüentemente, menor fração de C no resíduo. Chen et al. (2014) obtiveram de 30% a 42,3% de C recuperados no resíduo sólido. Os autores, avaliando as reações que podem ocorrer durante a LHT, afirmam que resíduos sólidos podem ser formados na decomposição de compostos oxigenados cíclicos. Contudo, os resultados de percentual de C obtidos nessa pesquisa não indicam essa ocorrência, devido à relação com o rendimento de bio-óleo previamente descrito.

O balanço de nitrogênio mostra que independente das condições de operação, o conteúdo no bio-óleo foi significativo. Esse fato foi observado em outras pesquisas e consiste no principal gargalo da LHT de algas (Anastasakis e Ross, 2011; Valdez et al. 2012; Barreiro et al. 2014; Neveux et al. 2014). Os elevados teores de proteína na biomassa auxiliam a justificar esses resultados. Barreiro et al. (2014) avaliaram a LHT de biomassa algal após a extração de proteínas. Em comparação ao processo utilizando a biomassa em sua totalidade, os autores observaram redução de 18% no nitrogênio do bio-óleo da LHT de *Nannochloropsis gaditana* e redução de 33% quando foi utilizado *Scenedesmus almeriensis*. Entretanto, mesmo com essas reduções, os autores ponderaram que apenas a extração de proteínas não é suficiente para sanar a presença de N no bio-óleo, uma vez que mesmo nessas condições o conteúdo de N no bio-óleo continuou elevado. Isso indica que o N presente no bio-óleo pode ser originado de outras moléculas orgânicas que

não as proteínas, que são degradadas durante a LHT. Barreiro et al. (2014) ainda concluem que a extração de proteínas da biomassa pode ser considerada para a obtenção de produtos de alto valor agregado, dentro do conceito de biorrefinaria, e reduzir parcialmente o conteúdo de N do bio-óleo. Por outro lado, uma avaliação que deve ser feita nesse caso é se a perda em massa que a extração das proteínas irá gerar, não representará queda importante na matéria orgânica disponível para a geração de energia. Principalmente no caso de biomassa com elevado conteúdo de proteína, como nessa pesquisa.

Chen et al. (2014a), diferentemente do presente estudo, obtiveram bio-óleo a partir da LHT de biomassa produzida em efluentes com recuperação de N variando de 8,4% a 16,8%. Os autores atribuíram tal resultado a elevada concentração de carbonato de cálcio na biomassa utilizada na LHT, 16,5%. Pesquisas anteriores mostraram que o carbonato de cálcio pode adsorver proteínas, e dessa forma, precipitá-las (Sukhorukov et al. 2004). Os autores reduziram a concentração de carbonato de cálcio na biomassa, de 16,5% para 11,0%, e a recuperação de N se elevou para 34,3%. Esse resultado corrobora com outras pesquisas que afirmam que a utilização de catalisadores pode reduzir o conteúdo de N no bio-óleo (Biller e Ross, 2011; Zhou et al. 2013).

A recuperação de nitrogênio na fase aquosa variou de 12,3% a 35,2%, sendo que os valores foram inversamente proporcionais ao tempo de reação e a razão biomassa/água. Para temperatura os valores reduziram-se até 325°C, com leve aumento em 350°C. Percebe-se que a recuperação de N na fase aquosa foi na direção oposta do rendimento de bio-óleo. Esse comportamento foi observado por Anastasakis e Ross (2011). Condições que tiveram maior rendimento de bio-óleo, apresentaram maior fração de N no bio-óleo, e consequentemente, menos N na fase aquosa. Os valores foram reduzidos quando comparados ao encontrado por Zhou et al. (2013), que encontraram 51% de nitrogênio recuperado na fase aquosa de LHT de biomassa algal cultivada em lagoas abertas. Neveux et al. (2014) avaliando seis espécies distintas de macroalgas obtiveram recuperações de N na fase aquosa variando de 41,2% a 65,4%.

Novamente, destaca-se o fato do reduzido rendimento da fase aquosa obtido nesse estudo. Mesmo com essas condições ela representa uma forma importante de recuperação de nutrientes. Diferentemente do C, a presença de N na fase aquosa deve ser elevada em detrimento das concentrações no bio-óleo. Os resultados aqui discutidos mostram que tão importante quanto estudar formas de aproveitamento dos nutrientes na fase aquosa, é a procura por meios para aumentar a recuperação de N por essa via.

8.3.5. Redução da porcentagem de cinzas

Tendo em vista o elevado teor de cinza na biomassa utilizada nas avaliações das condições de operação, decidiu-se proceder uma avaliação somente com a biomassa gerada na LAT 1, devido a diferença do percentual de cinzas, e observar os possíveis efeitos dessa característica na formação do bio-óleo e dos demais subprodutos.

Os ensaios com a biomassa da LAT 1 foram realizados com 15 minutos de duração, a 300°C e com razão biomassa/água de 1/10. Na Figura 8.28 são apresentados os resultados obtidos em comparação àqueles encontrados nas mesmas condições com biomassa com 40% de cinzas.

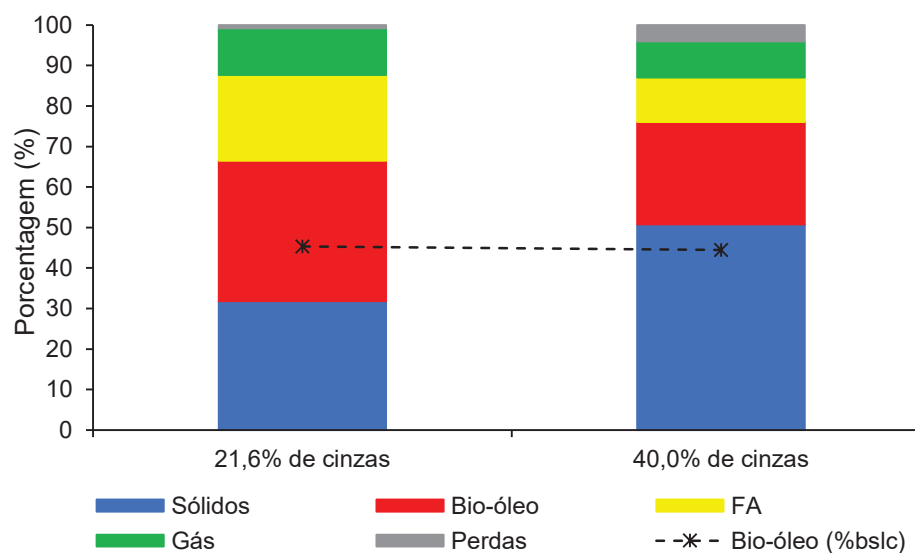


Figura 8.28 - Rendimento dos produtos da LHT em biomassa com diferentes concentrações de cinza.

Observa-se que o rendimento (em % bs) de bio-óleo e dos produtos solúveis em água foi superior para a operação com menor porcentagem de cinzas. Os

rendimentos em base seca foram de 34,7% e 21,1%, para o bio-óleo e produtos solúveis em água, respectivamente. Para a operação com 40,0% de cinzas na biomassa esses rendimentos foram de 25,3% e 11,0%. Em contrapartida, o rendimento do resíduo sólido foi proporcional ao conteúdo de cinzas, reduzindo-se de 50,8% para 31,8%, também em base seca. Como já foi discutido no tópico sobre o rendimento dos produtos da LHT em diferentes condições de operação, a porcentagem de cinza é a principal justificativa para o elevado rendimento de resíduos sólidos, o que já havia ficado evidente também com a caracterização elementar dos resíduos. Os resultados agora apresentados reforçam essa constatação, uma vez que a redução do teor de cinza propiciou a redução no rendimento de sólidos.

Na Figura 8.28 ainda é apresentado o rendimento de bio-óleo em base seca livre de cinzas (%bslc). Os valores foram semelhantes, sendo 45,3% para a operação com 21,6% de cinzas e 44,4% para a operação com 40,0% de cinzas. A interpretação dos resultados sob esse ponto de vista é importante para a elucidação do real efeito das cinzas existentes na biomassa utilizada nesse estudo. Os resultados apresentados sugerem que as cinzas presentes na biomassa não interferiram na decomposição do material volátil durante as reações da LHT. O maior conteúdo de cinzas, nesse caso, representou menor rendimento devido ao menor aporte de material volátil no reator, mas não contribuiu para que o processo de conversão em produção de bio-óleo fosse mais ou menos eficiente.

Chen et al. (2014c) avaliaram diferentes proporções de biomassa produzida no tratamento de efluentes e dejetos de suinocultura na LHT. A biomassa possuía teor de cinzas de 47,5% enquanto os dejetos de suínos possuíam 16,3%. Logo, quanto maior a porção de dejetos, menor o conteúdo de cinzas no reator. Os autores encontraram que em concentrações de cinzas superiores a 30%, as reações da LHT favoreceram a formação de resíduos sólidos e produtos solúveis em água, em detrimento do bio-óleo. Contudo, os resultados foram apresentados apenas em base seca e não em base seca livre de cinzas. Yu (2012) afirma que o conteúdo de cinzas pode cobrir a matéria orgânica da biomassa e dessa forma prejudicar a transferência de massa e as reações químicas entre o material volátil e a água em condições

subcríticas, o que pode justificar menor rendimento em maiores concentrações de cinza. Todavia, diversos autores destacam que a forma como o conteúdo de cinza interage com os demais componentes da biomassa durante as reações da LHT ainda precisa ser elucidado (Barreiro et al. 2013; Chen et al. 2014c; Chen et al. 2014b; Tian et al. 2015).

Na Tabela X é apresentado o somatório de alcanos, alquenos e compostos aromáticos no bio-óleo produzido a partir da biomassa com 21,6% de cinza em comparação aos resultados obtidos para a biomassa com 40,0% de cinza. Nas Figuras 8.29, 8.30 e 8.31 são apresentadas as distribuições relativas dos hidrocarbonetos no bio-óleo produzido nas duas condições supracitadas.

Tabela 8.9 - Somatório de alcanos, alquenos e compostos aromáticos no bio-óleo produzido a partir de biomassas com diferentes conteúdos de cinza

	Cinzas 21,6%	Cinzas 40,0%
Alcanos	26,7	63,3
Alquenos	30,2	23,5
Aromáticos	42,9	13,2

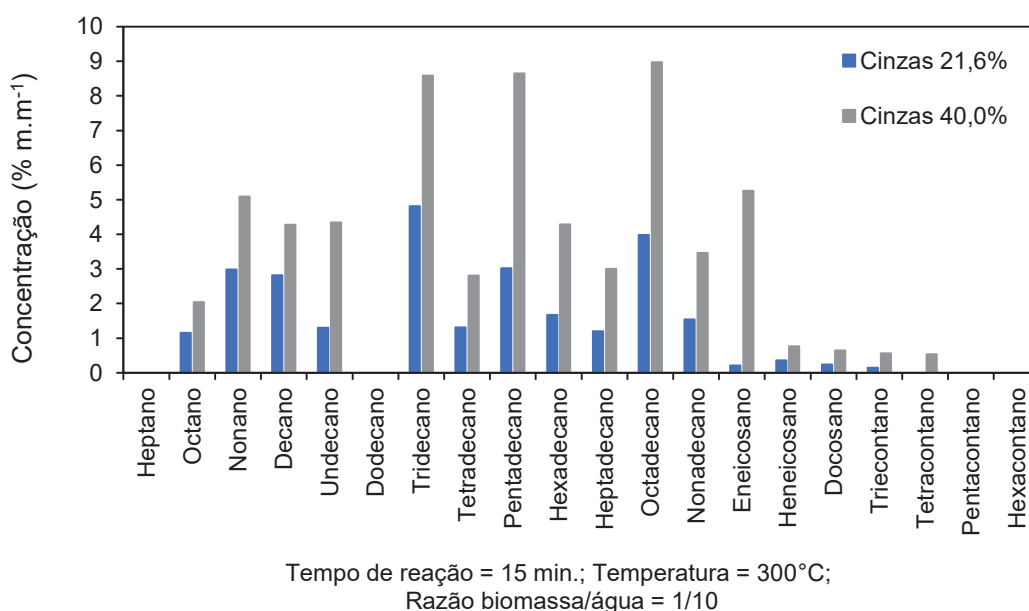


Figura 8.29 - Distribuição relativa de alcanos para biomassa com diferentes concentrações de cinza.

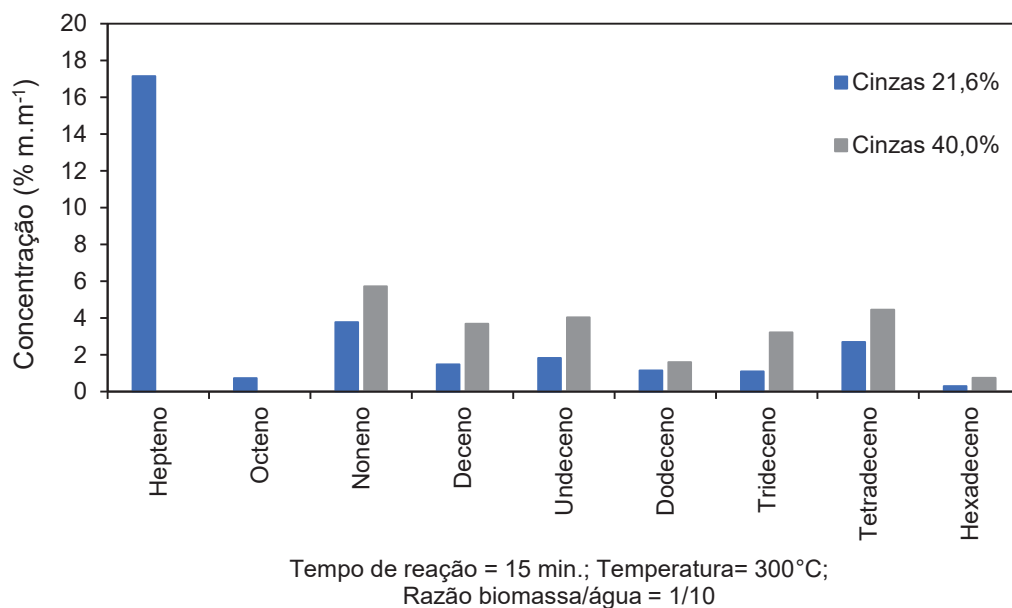


Figura 8.30 - Distribuição relativa de alkenos para biomassa com diferentes concentrações de cinza.

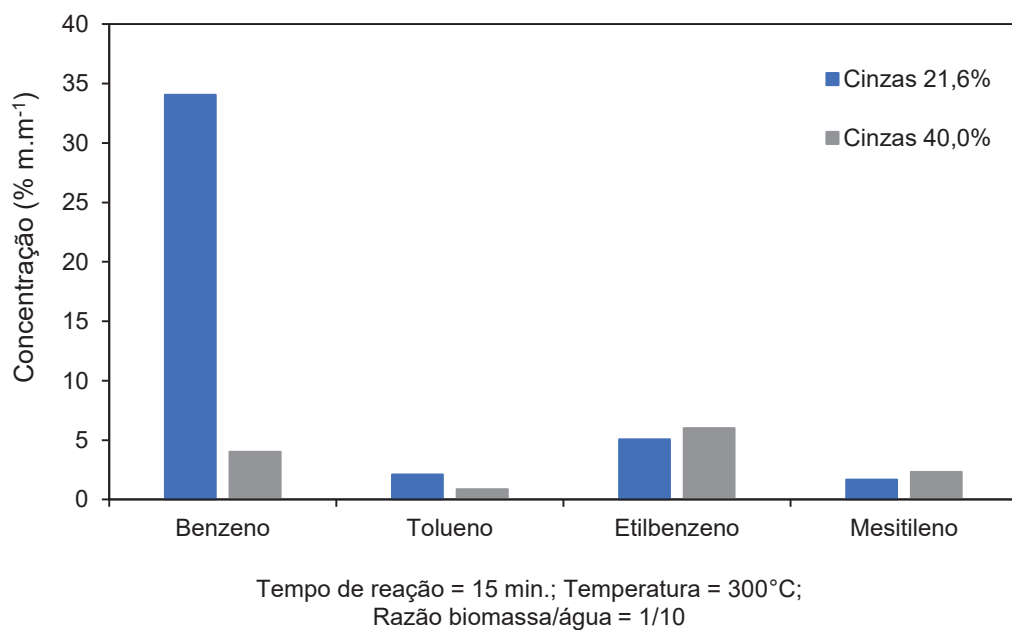


Figura 8.31 - Distribuição relativa de compostos aromáticos para biomassa com diferentes concentrações de cinza.

Os hidrocarbonetos identificados corresponderam a 26,0% da massa de bio-óleo quando foi utilizada a biomassa com 21,6% de cinzas, enquanto para a biomassa com 40,0% de cinzas os hidrocarbonetos corresponderam a 23,6%. Os compostos mais abundantes do bio-óleo da LHT com biomassa com

menor teor de cinza foram o benzeno e o hepteno, o que levou a uma menor formação de alcanos.

Nas Tabelas 8.10 e 8.11 são apresentados os resultados da caracterização da fase aquosa e do resíduo sólido obtido nas operações com 21,6% e 40,0% de cinzas.

Tabela 8.10 - Concentrações de carbono dissolvido (total e orgânico) e NTK para fase aquosa de LHT com biomassa com diferentes concentrações de cinza.

Componentes	Cinza 21,6%	Cinza 40,0%
CTD (mg L⁻¹)	6597,0	4273,0
COD (mg L⁻¹)	6591,0	4266,0
NTK (mg L⁻¹)	1092,0	690,7

Tabela 8.11 - Composição do resíduo sólido obtido na LHT de biomassa com diferentes concentrações de cinza.

Componentes (% bs)	Cinzas 21,6%	Cinzas 40,0%
C	15,5	7,9
H	2,2	1,5
N	1,3	0,5
O*	7,1	5,4
S	0,000085	0,00007
Cinza	73,8	84,7

*Obtido por diferença.

As operações com menor conteúdo de cinza na biomassa resultaram em maiores concentrações de carbono (CTD e COD) e nitrogênio (NTK) na fase aquosa. A maior fração orgânica na biomassa nessas condições resultou em maior rendimento dos produtos solúveis em água, o que pode justificar tal resultado.

O percentual de carbono no resíduo sólido também foi superior com 21,6% de cinzas. Mesmo considerando-se esse resultado em termos absolutos, a partir da massa de sólido obtida em cada uma das condições, a massa de carbono presente no sólido da operação com 21,6% de cinzas foi superior. Esse resultado pode estar relacionado com a maior disponibilidade de material volátil na biomassa com menor conteúdo de cinzas e sugere que para biomassa com essas características, condições mais severas de operação

poderiam conduzir a uma maior conversão do carbono presente no resíduo sólido.

Os resultados obtidos mostraram que a biomassa com menor teor de cinzas pode obter maior rendimento de bio-óleo, principalmente pela maior disponibilidade de matéria orgânica para a conversão hidrotérmica. Uma vez que a biomassa produzida a partir do tratamento de esgoto doméstico possui conteúdo de cinzas que pode chegar a 50% (Yu, 2012), alguns estudos foram conduzidos de forma a tentar mitigar essa questão. Chen et al. (2014c), como já mencionado acima, procedeu a coliquefação de biomassa com dejetos de suinocultura, com conteúdo de cinzas de apenas 16,3%. Em misturas com 25% de biomassa e 75% de dejetos de suínos, o rendimento de bio-óleo foi de 35,7% (% bs), contra 25,8% (% bs) da mistura com proporções inversas. Chen et al. (2014b) avaliaram o pré-tratamento da biomassa via centrifugação e ultrassom. Para a biomassa após a centrifugação, o conteúdo de cinzas se reduziu de 28,6% para 18,6%, mas o rendimento de bio-óleo não se elevou e permaneceu próximo a 30,0% (% bs). No entanto, para a biomassa ao final das duas etapas de pré-tratamento, o rendimento de bio-óleo foi de 55% (% bs). Os autores justificam esses resultados pelo fato de o pré-tratamento por ultrassom conduzir a uma maior superfície de contato entre os materiais voláteis e a água, devido à quebra das moléculas maiores da biomassa. Apesar da eficiência demonstrada, salienta-se que tais processos de pré-tratamento da biomassa implicariam em maior demanda energética do processo como um todo. Dessa forma, a redução do teor de cinza nos processos de tratamento de efluentes e produção de biomassa pode ser mais indicada. Processos de sedimentação gravitacional consomem menos energia que a centrifugação, por exemplo, e ainda podem propiciar o maior crescimento de biomassa algal.

8.3.6. Balanço energético

O percentual de recuperação de energia (RE) obtido foi de 69,1%. Esse resultado indica que aproximadamente dois terços da energia disponível na biomassa foi convertida para o bio-óleo. Zhou et al. (2013) também avaliando a LHT de biomassa produzida a partir do tratamento de efluentes, obtiveram

RE de 82%. Esse resultado pode ser explicado pelo maior rendimento de bio-óleo apresentado pelo estudo citado, uma vez que os cálculos aqui realizados consideraram o mesmo poder calorífico. O maior rendimento por sua vez, pode ter sido ocasionado pelo maior conteúdo orgânico na biomassa. Esse estudo apresentou 16,0% de cinzas apenas, enquanto a biomassa utilizada no presente estudo possuía 40,0%. Fatores que influenciam positivamente o rendimento de bio-óleo vão contribuir para maior RE. Yu (2012) encontrou RE de 65,4% para bio-óleo da LHT de *Chlorella* sp. em operação a 280°C e 120 minutos de duração. O autor observou que a temperatura até 300°C e o maior tempo de reação, favoreceram a elevação da recuperação de energia. Biller e Ross (2011) obtiveram RE de 66% na LHT de *Nannochloropsis oculata*., valor superior ao observado para *Chlorella vulgaris*, *Porphyridium cruentum* e *Spirulina*. Os autores atribuíram o fato ao maior conteúdo de lipídeos da primeira espécie, que pode ter influenciado no rendimento de bio-óleo. É importante destacar que a recuperação de energia pode ser otimizada pelo aproveitamento da fração energética contida nos demais subprodutos da LHT (Yu, 2012), e o resultado aqui apresentado não conta com essa possibilidade.

A razão de consumo de energia (RCE) está apresentada no gráfico da Figura 8.32

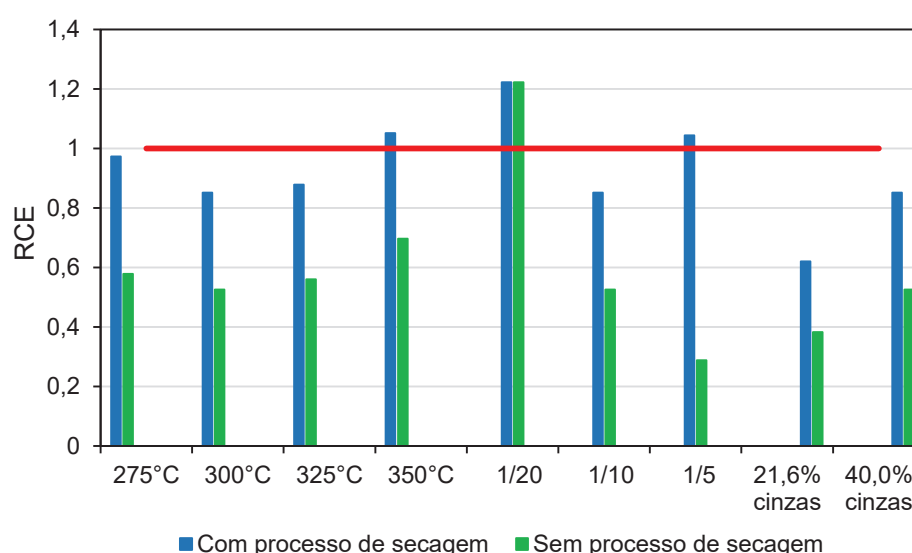


Figura 8.32- Razão de consumo de energia para as condições avaliadas na LHT.

A Figura 8.32 traz os valores de RCE para as condições de temperatura e razão biomassa/água, além da comparação com a biomassa com menor conteúdo de cinzas em sua constituição.

O primeiro ponto a se destacar é o efeito do processo de secagem da biomassa, ou redução da concentração de água, no valor da RCE. Quanto maior a eficiência de secagem, maior a diferença entre o RCE com e sem o processo considerado. Isso corrobora com o que foi destacado em vários outros estudos, sobre a elevada demanda de energia dos processos de separação da biomassa (Lardon et al. 2009; Delrue et al. 2012; Medeiros et al. 2014; Mehrabadi et al. 2015). Salienta-se ainda que a concentração máxima nessa pesquisa foi de 16% de sólidos (razão biomassa/água de 1/5). Portanto, fica evidente a vantagem energética da LHT sobre outros processos que necessitam de níveis mais elevados de secagem da biomassa.

Em relação às diferentes temperaturas avaliadas, considerando-se o consumo da secagem da biomassa, apenas a temperatura de 350°C apresentou saldo negativo de energia. Quanto maior a temperatura de operação, maior o consumo de energia do reator. Contudo, comparando-se as outras temperaturas, em 300°C e 325°C, o rendimento de bio-óleo superior à 275°C foi compensatório em relação a esse consumo, gerando menores valores de RCE.

Os resultados das razões biomassa/água permitem interpretações interessantes sobre os fatores intervenientes no balanço energético da LHT. Sem a demanda energética do processo de separação de biomassa, o RCE é inversamente proporcional à concentração de sólidos. Isso justifica-se pelo menor conteúdo de água na operação com razão 1/5. O cálculo do RCE considera a energia requerida para aquecer o conteúdo de água no reator de LHT e os resultados indicam que esse conteúdo influencia na demanda de energia. Para os resultados considerando-se apenas o processo de LHT, a operação com mais água no interior do reator (razão biomassa/água 1/20) apresenta balanço de energia negativo. Esse resultado é condizente com o observado por Yu (2012), que encontrou que umidade acima de 93% conduz à RCE superior a 1. Contudo, quando a demanda de energia para a separação foi incluída, o RCE da operação com razão 1/5 também foi negativa. O

consumo de energia para concentrar a biomassa em 16% de sólidos foi suficiente para fazer com que a RCE ultrapasse a unidade. A relação da demanda de energia com o conteúdo de água no reator já foi mencionada em outros trabalhos. Hognon et al. (2015) afirmaram que durante o processo, a LHT pode consumir até três vezes mais energia que a pirólise, devido ao conteúdo de água. Guo et al. (2015) mencionaram a importância da avaliação do conteúdo de água no reator. Segundo os autores, a falta de água pode prejudicar as reações da LHT, mas por outro lado, o excesso de água pode significar gastos elevados com energia, inviabilizando o processo. A razão de 1/10 apresentou balanço de energia positivo, mesmo considerando-se a energia consumida na redução do conteúdo de água. Essa razão significa uma concentração de sólidos de 9%. A avaliação de processos com menor demanda energética para se atingir essa concentração pode contribuir para melhorar o balanço de energia de todo o processo. A secagem de parte do conteúdo de água com a utilização de energia solar, por exemplo, pode representar uma opção a ser avaliada (Medeiros et al. 2014).

Em relação ao conteúdo de cinzas, observa-se que com 40,0% de cinzas o balanço de energia foi positivo. Contudo, a redução do teor de cinzas para 21,6% possibilitou mais ainda a redução da RCE. Esse fato está relacionado com o maior rendimento de bio-óleo obtido nessas condições, devido à maior fração orgânica presente no interior do reator. Como foi mencionado, no item sobre a avaliação do conteúdo de cinzas, pré-tratamentos para a redução das cinzas na biomassa podem elevar o rendimento de bio-óleo. No entanto, também vão elevar a demanda energética do processo. Nesse caso, em se tratando da utilização de efluentes e sabendo que grande parte dessas cinzas é composta por sólidos fixos presentes no esgoto, a busca pela remoção desses materiais nos sistemas de tratamento anteriores às LATs pode otimizar o balanço de energia da LHT.

8.4. Conclusão

A biomassa produzida a partir do tratamento de efluentes em LATs pode ser utilizada como matéria prima para a LHT, com elevados rendimentos de bio-óleo. A elevação do tempo de reação acima de 15 minutos não propiciou

ganhos significativos de rendimento e a temperatura a partir de 300°C favoreceu a formação do bio-óleo. A razão biomassa/água apresentou maior rendimento de bio-óleo na razão de 1/10. Os subprodutos apresentaram características que lhe conferem o potencial para aproveitamento dentro do ciclo de produção de biomassa e geração de energia, o que é de suma importância para a viabilidade econômica e ambiental. A recuperação de nitrogênio no bio-óleo foi elevada, consistindo assim no principal problema a ser enfrentado para a melhor otimização do processo. A utilização da biomassa diretamente após a produção nas LATs pode conduzir a um consumo excessivo de energia devido ao elevado conteúdo de água. Contudo, a necessidade de secagem é reduzida quando comparada a outros processos de obtenção de energia, o que garante balanço energético positivo na LHT.

8.5.Referências bibliográficas

Anastasakis, K., Ross, A. B. Hydrothermal liquefaction of four brown macroalgae commonly found on the UK coasts: An energetic analysis of the process and comparison with bio-chemical conversion methods. *Fuel*. 139, 546-553. 2015.

Anastasakis, K., Ross, A. B. Hydrothermal liquefaction of the brown macroalga *Laminaria saccharina*: Effect of reaction conditions on product distribution and composition. *Bioresource Technology*. 102, 4876-4883. 2011.

APHA. Standard Methods for examination of water and wastewater. Washington: American Water Work Association, Water Environmental Federation. 2012.

Assemany, P. P., Calijuri, M. L., Couto, E. A., Souza, M. H. B., Silva, N. C., Santiago, A. F., Castro, J. S. Algae/bacteria consortium in high rate ponds: Influence of solar radiation on the phytoplankton community. *Ecological Engineering*. 77, 154-162. 2015.

Assemany, P. P., Calijuri, M. L., Santiago, A. F., Couto, E. A., Leite, M. O., Sierra, J. J. B. Effect of solar radiation on the lipid characterization of biomass cultivated in high rate algal ponds using domestic sewage. *Environmental Technology*. 35, 2296-2305. 2014.

Barreiro, D. L., Bauer, M., Hornung, U., Posten, C., Kruse, A., Prins, W. Cultivation of microalgae with recovered nutrientes after hydrothermal liquefaction. *Algal Research*. 9, 99-106. 2015.

Barreiro, D. L., Prins, W., Ronsse, F., Brilman, W. Hydrothermal liquefaction (HTL) of microalgae for biofuel production: State of the art review and future prospects. *Biomass & Bioenergy*. 53, 113-127. 2013.

Barreiro, D. L., Samori, C., Terranella, G., Hornung, U., Kruse, A., Prins, W. Assessing microalgae biorefinery routes for the production of biofuels via hydrothermal liquefaction. *Bioresource Technology*. 174, 256-265. 2014.

Biller, P., Ross, A. B. Potential yield and properties of oil from the hydrothermal liquefaction of microalgae with different biochemical content. *Bioresource Technology*. 102, 215-225. 2011.

Biller, P., Ross, A. B., Skill, S. C., Lea-Langton, A., Balasundaram, B., Hall, C., Riley, R., Llewellyn, C. A. Nutrient recycling of aqueous phase for microalgae cultivation from the hydrothermal liquefaction process. *Algal Research*. 1, 70-76. 2012.

Brown, T. M., Duan, P., Savage, P. E. Hydrothermal liquefaction and gasification of *Nannochloropsis* sp. *Energy Fuels*. 24, 3639-3646. 2010.

Chen, W. T., Ma, J., Zhang, Y., Gai, C., Qian, W. Physical pretreatments os wastewater algae to reduce ash content and improve termal decomposition characteristics. *Bioresource Technology*. 169, 816-820. 2014b.

Chen, W. T., Zhang, Y., Zhang, J., Schideman, L., Yu, G., Zhang, P., Minarick, M. Co liquefaction of swine manure and mixed-culture algal biomass from a wastewater treatment system to produce bio-crude oil. *Applied Energy*. 128, 209-216. 2014c.

Chen, W. T., Zhang, Y., Zhang, J., Yu, G., Schideman, L. C., Zhang, P., Minarick, M. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil. *Bioresource Technology*. 152, 130-139. 2014a.

Cherad, R., Onwudili, J. A., Biller, P., Williams, P. T., Ross, A. B. Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Fuel*. 166, 24-28. 2016.

Delrue, F., Setier, P. A., Sahut, C., Cournac, L., Roubaud, A., Peltier, G., Froment, A. K. An economic, sustainability, and energetic model of biodiesel production from microalgae. *Bioresource Technology*. 111, 191-200. 2012.

Dual, P., Savage, P. E. Hydrothermal liquefaction of microalgae with heterogeneous catalysts. *Ind Eng Chem Res.* 50 (1), 52-61. 2011.

Garcia Alba, L. Algae Biorefinery: an experimental study on liquid fuels production and nutrients recycling. Dissertation. University of Twente. 2013.

Garcia Alba, L., Torri, C., Fabbri, D., Kersten, S. R. A., Brilman, D. W. F. Microalgae growth on the aqueous phase from hydrothermal liquefaction of the same microalgae. *Chemical Engineering Journal.* 228, 214-223. 2013.

Garcia Alba, L., Torri, C., Samorì, C., vanderSpek, J., Fabbri, D., Kersten, S. R. A., et al. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: Evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy Fuels.* 26, 642–57. 2012.

Guo, Y., Yeh, T., Song, W., Xu, D., Wang, S. A review of bio-oil production from hydrothermal liquefaction of algae. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 48, 776-790. 2015.

Hognon, C., Delrue, F., Boissonnet, G. Energetic and economic evaluation of *Chlamydomonas reinhardtii* hydrothermal liquefaction and pyrolysis through thermochemical models. *Energy.* 93, 31-40. 2015.

IPCC. Climate Change. Impacts, adaptation, and vulnerability. In: Parry ML, Canziani OF, Palutikof JP, van der Linden PJ, Hanson CE, editors. Contribution of working group II to the fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge: Cambridge University Press; 2007.

Jazrawi, C., Biller, P., Ross, A. B., Montoya, A., Maschmeyer, T., Haynes, B. S. Pilot plant testing of continuous hydrothermal liquefaction of microalgae. *Algal research.* 2, 268-277. 2013.

Jena, U., Das, K. C., Kastner, J. R. Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Bioresour Technol.* 102,6221–6229. 2011.

Kaewpanha, M., Cuan, G., Hao, X., Wang, Z., Kasai, Y., Kusakabe, K., Abudula, A. Steam co-gasification of brown seaweed and land-based biomass. *Fuel Processing Technology.* 120, 106-112. 2014.

Kruse, A., Gawlik, A. Biomass conversion in water at 330–410 °C and 30–50 MPa identification of key compounds for indicating different chemical reaction pathways. *Ind Eng Chem Res.* 42, 267-279. 2003.

Lardon, L., Helias, A., Sialve, B., Steyer, J. P., Bernard, O. Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environ Sci Technol.* 43, 6475–81. 2009.

Liu, X., Bi, X. T., Liu, C., Liu, Y. Performance of Fe/AC catalyst prepared from demineralized pine bark particles in a microwave reactor. *Chem Eng J.* 194, 187-195. 2012.

Mata, T. M., Martins, A. A., Caetano, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 14, 217-232. 2010.

Medeiros, D. L., Sales, E. A., Kiperstok, A. Energy production from microalgae biomass: carbon footprint and energy balance. *Journal of Cleaner Production.* 96, 493-500. 2015.

Mehrabadi, A., Craggs, R., Farid, M. M. Wastewater treatment high rate algal ponds (WWT HRAP) for low-cost biofuel production. *Bioresource Technology.* 184, 202-214. 2015.

Mustafa, E. M., Phang, S. M., Chu, W. L. Use of an algal consortium of five algae in the treatment of landfill leachate using the high-rate algal pond system. *J Appl Phycol.* 24, 95-963. 2012.

Neveux, N., Yuen, A. K. L., Jazrawi, C., Magnusson, M., Haynes, B. S., Masters, A. F., Montoya, A., Paul, N. A., Maschmeyer, T., Nys, R. Biocrude yield and productivity from the hydrothermal liquefaction of marine and freshwater green macroalgae. *Bioresource Technology.* 155, 334-341. 2014.

Olguín, E. J. Dual purpose microalgae–bacteria-based systems that treat wastewater and produce biodiesel and chemical products within a Biorefinery. *Biotechnology Advances.* 30, 1031-1046. 2012.

Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, J. M. J., Tester, J.W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci.* 1:32. 2008.

Richards, R. G., Mullins, B. J. Using microalgae for combined lipid production and heavy metal removal from leachate. *Ecological Modelling.* 249, 59-67. 2013.

Rodolfi, L., Zittelli, G. C., Bassi, N., Padovani, G., Biondi, N., Bonini, G., Tredici, M. R. Microalgae for oil: strain selection, induction of lipid synthesis and outdoor mass cultivation in a low-cost photobioreactor. *Biotechnol. Bioeng.* 102, 100–112. 2009.

Savage, P. E., Hestekin, J. A. A Perspective on Algae, the Environment, and Energy. *Environmental Progress and Sustainable Energy*. 32(4), 877-883. 2013.

Sawayama, S., Minowa, T., Yokoyama, S. Y. Possibility of renewable energy production and CO₂ mitigation by thermochemical liquefaction of microalgae. *Biomass and Bioenergy*. 17, 33-39. 1999.

Sialve, B., Bernet, N., Bernard, O. Anaerobic digestion of microalgae as a necessary step to make microalgal biodiesel sustainable. *Biotechnology Advances*. 27 (4), 409–416. 2009.

Singh, R., Balagurumurthy, B., Bhaskar, T. Hydrothermal liquefaction of macro algae: Effect of feedstock composition. *Fuel*. 146, 69-74. 2015.

Stucki, S., Vogel, F., Ludwig, C., Haiduc, A. G., Brandenberger, M. Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture. *Energy & Environmental Science*. 2 (5), 535–541. 2009.

Sukhorukov, G. B., Volodikin, D. V., Gunther, A. M., Petrov, A. I., Shenoy, D. B. Mohwald, H. Porous calcium carbonate microparticles as templates for encapsulation of bioactive compounds. *J Mater. Chem*. 14, 2073-2081. 2004.

Sutherland, D. L., Howard-Williams, C., Turnbull, M. H., Broady, Y, P. A., Craggs, R. J. Seasonal variation in light utilization, biomass production and nutrient removal by wastewater microalgae in a full-scale high-rate algal ponds. *Journal of Applied Phycology*. 26, 1317-1329. 2014b.

Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y., Lu, H. Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 38, 933-950. 2014.

Tian, C., Liu, Z., Zhang, Y., Li, B., Lu, H., Duan, N., Zhang, L., Zhang, T. Hydrothermal liquefaction of harvested high-ash low-lipid algal biomass from Dianchi Lake: Effects of operational parameters and relations of products. *Bioresource Technology*. 184, 336-343. 2015.

Tommaso, G., Chen, W. T., Li, P., Schideman, L., Zhang, Y. Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae. *Bioresource Technology*. 178, 139-146. 2015.

Torri, C., Garcia Alba, L., Samori, C., Fabbri, D., Brilman, D. W. F. Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: detailed molecular characterization of HTT oil in view of HTT mechanism elucidation. *Energy Fuel*. 26 (1), 658-671. 2012.

Valdez, P. J., Nelson, M. C., Wang, H. Y., Lin, X. N., Savage, P. E. Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions. *Biomass & Bioenergy*. 46, 317-331. 2012.

Valdez, P. J., Tocco, V. J., Savage, P. E. A general kinetic model for the hydrothermal liquefaction of microalgae. *Bioresource Technology*. 163, 123-127. 2014.

Xu, D., Savage, P. E. Characterization of biocrudes recovered with and without solvent after hydrothermal liquefaction of algae. *Algal Research*. 6, 1-7. 2014.

Xu, L., Brilman, D.W., Withag, J.A., Brem, G., Kersten, S. Assessment of a dry and a wet route for the production of biofuels from microalgae: energy balance analysis. *Bioresour. Technol.* 102 (8), 5113–5122. 2011.

Yu, G. Hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae to produce bio-crude oil. Dissertation (Agricultural and Biological Engineering). University of Illinois. 2012.

Zhou, D., Zhang, L., Zhang, S., Fu, H., Chen, J. Hydrothermal Liquefaction of Macroalgae *Enteromorpha prolifera* to Bio-oil. *Energy & Fuels*. 24, 4054-4061. 2010.

Zhou, Y., Schideman, L., Yu, G., Zhng, Y. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling. *Energy & Environmental Science*. 6, 3765-3779. 2013.

9. CONCLUSÃO GERAL

A integração de produtos e processos pode propiciar a produção de biocombustíveis de microalgas em escala comercial. A capacidade inerente a esses microrganismos, somada a escassez de nutrientes, faz com que a utilização de efluentes para o cultivo de biomassa represente um caminho real para a redução dos custos de produção de biomassa, ainda contando com o benefício ambiental da redução do aporte de cargas poluidoras nos corpos hídricos.

As LATs são os reatores mais adequados nesse contexto, uma vez que possuem menores custos que fotobiorreatores fechados. A otimização de seu desempenho depende de fatores que interferem na dinâmica dos microrganismos presentes no meio.

A eficiência de assimilação foi influenciada pela profundidade, devido à disponibilidade de radiação no interior das LATs. A menor profundidade propiciou melhores condições de radiação, e, conseqüentemente, maior crescimento de microalgas e maior assimilação de CO₂. Todavia, a profundidade está diretamente relacionada a demanda de área das LATs, que consiste em um dos principais pontos negativos do sistema. O estudo permitiu concluir que, com a adição de CO₂, LATs de 40 cm apresentam produção de biomassa algal semelhante a LATs de 30 cm, sem comprometer a eficiência de tratamento do esgoto. Além da suplementação de CO₂, a pré-desinfecção UV também fez com que a produção de biomassa algal em LATs de 40 cm fosse semelhante à LATs de 30 cm. Essas informações são importantes à medida que ampliam o leque de aplicação das LATs. São dispositivos distintos, que vão se adequar em situações também distintas, a depender, por exemplo, da característica do efluente utilizado, do custo da energia elétrica no local e do custo da área a ser ocupada pela LAT.

Em relação a LHT, a mesma confirmou ser um processo adequado para biomassa produzida a partir do tratamento de esgoto. A concentração de lipídeos não significou empecilho para o rendimento de bio-óleo. A avaliação dos parâmetros operacionais foi importante não apenas para otimizar o rendimento de bio-óleo, mas também para alcançar o balanço energético

positivo do processo. A elevação do tempo de reação acima de 15 minutos não propiciou ganhos significativos de rendimento e a temperatura a partir de 300°C favoreceu a formação do bio-óleo. A razão biomassa/água apresentou maior rendimento de bio-óleo na razão de 1/10. Os principais pontos a serem superados para o avanço da tecnologia são a redução do conteúdo de nitrogênio no bio-óleo, que reduz o poder calorífico do mesmo, e a redução das cinzas na biomassa produzida no tratamento do esgoto, que reduz o rendimento por unidade de matéria prima que entra no reator.

A integração do tratamento de efluentes com a produção de energia pode ser trabalhada de forma eficiente via produção de biomassa algal em LATs e a liquefação hidrotérmica. Esse processo como um todo ainda propicia a reciclagem de nutrientes e a adoção de processos adicionais de geração de energia, o que é de suma importância para a viabilidade econômica e ambiental do mesmo.

10. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

10.1. Em relação a produção de biomassa e tratamento de efluentes em LATs

Os resultados dessa pesquisa mostraram que a adição de CO₂ reduz a demanda de carbono inorgânico no sistema, elevando a produtividade de biomassa algal e a proporção dessa na biomassa total. Mais do que isso, faz com que a profundidade da LAT possa ser superior, contribuindo assim, para a redução da demanda de área do sistema. A adição de CO₂ também pode elevar a recuperação de nutrientes pela assimilação pela biomassa, uma vez que reduz a ocorrência de processos como a volatilização da amônia livre e a precipitação química do fósforo. Apesar desses pontos positivos, o CO₂ comercial possui preços elevados, que podem ser proibitivos para sistemas de produção em escala comercial. Chisti (2007) aponta para uma demanda de 1,83 kg de CO₂ para cada kg de biomassa produzida. Diante disso, salienta-se para a necessidade de se encontrar fontes alternativas de suprimentos de CO₂ para o cultivo de biomassa. Da mesma forma que o esgoto doméstico e outros tipos de efluentes podem ser utilizados como fontes de água, nitrogênio e fósforo, emissões atmosféricas de diferentes origens devem ser aproveitadas para suprir a demanda de CO₂ nos cultivos de microalgas. Para isso, são necessárias pesquisas na direção de elucidar o efeito de outros compostos presentes nas emissões atmosféricas no crescimento de biomassa. Outros compostos presentes nessas emissões, como NO_x e SO_x, também podem se dissolver no meio líquido e servir de fonte alternativa de nutrientes. O armazenamento desses gases a partir do momento em que são gerados até o aproveitamento é outro ponto que pode influenciar significativamente os custos envolvidos. Enfim, sugere-se como tema de pesquisa futura, avaliar os efeitos da utilização de emissões atmosféricas de diferentes origens na produção de biomassa em lagoas de alta taxa.

10.2. Em relação à LHT de biomassa algal

A LHT consegue suplantiar alguns dos principais empecilhos para a obtenção de energia a partir de microalgas. Sua integração com o tratamento de efluentes permite o aproveitamento de nutrientes em ciclos múltiplos de produção de bio-óleo, o que representa um avanço impressionante do ponto de vista ambiental e também econômico. Diante disso, percebe-se a importância desse tema e a necessidade de se progredir ainda mais na direção da aplicação em grande escala. Nessa pesquisa, assim como em outras que abordaram temas relacionados, constatou-se o elevado teor de nitrogênio no bio-óleo. Portanto, um ponto para pesquisas futuras consiste na mitigação desse problema. A utilização de catalisadores durante a reação é apontada como uma possível forma de melhorar a qualidade do bio-óleo. Contudo, catalisadores distintos podem apresentar resultados diferentes a depender da constituição da biomassa, da quantidade aplicada e também das condições de operação. Informações que esclareçam esses aspectos podem contribuir significativamente com o tema.

Outro ponto a se destacar para pesquisas futuras é o imenso potencial de aproveitamento dos subprodutos gerados na LHT. A fase aquosa vem sendo estudada como fonte de nutrientes para o cultivo de microalgas e como matéria prima para processos de obtenção de energia, como a digestão anaeróbica e a gaseificação hidrotérmica (Zhou et al. 2013; Tommaso et al. 2015; Cherad et al. 2016). No entanto, mais informações precisam ser geradas. Sobre o cultivo de microalgas, a presença de substâncias tóxicas ao crescimento das mesmas ainda precisa ser averiguada. Devido à elevada concentração de vários compostos na fase aquosa da LHT, diferentes diluições podem otimizar o crescimento de espécies distintas. A possibilidade de aproveitamento energético da fase aquosa deve-se ao comprovado conteúdo de carbono orgânico existente. Contudo, os parâmetros que podem otimizar o desempenho dos diferentes processos devem ser avaliados. No caso da digestão anaeróbia, a inibição das bactérias anaeróbicas por compostos presentes na fase aquosa também é ponto passível de estudo. Os resíduos sólidos também devem ter seu aproveitamento avaliado experimentalmente. As principais formas de aproveitamento indicadas na

literatura são como material de construção, como material combustível, devido ao carbono remanescente, e o aproveitamento das cinzas para a produção de catalisadores (Chen et al. 2014; Tian et al. 2104). Contudo, todas essas possibilidades ainda precisam ser testadas experimentalmente. O aproveitamento dos subprodutos da LHT deve ser fortemente incentivado, uma vez que pode contribuir significativamente para o balanço energético do processo.

Por fim, destaca-se a necessidade de avaliação de processos de secagem da biomassa produzida em efluentes utilizando-se a energia solar. Os processos mais mencionados na literatura consomem grande quantidade de energia e podem prejudicar o balanço energético. A utilização de energia solar pode representar uma alternativa interessante em relação a esse aspecto. Esse estudo não seria importante apenas no ponto de vista da LHT, mas pode permitir também ampliar as possibilidades de aproveitamento energético da biomassa produzida no esgoto, caso a secagem não incorpore custos elevados. Critérios como o tempo de exposição à radiação, altura da lâmina do material a ser disposto, efeito da radiação na composição da biomassa, por exemplo, podem fornecer subsídios para a utilização dessa alternativa.

11. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Aravantinou, A. F., Theodorakopoulos, M. A., Manariotis, I. D. Selection of microalgae for wastewater treatment and potential lipids production. *Bioresource Technology*. 147, 130-134. 2013.

Arbib, Z., Ruiz, J., Álvarez-Dias, P., Garrido-Pérez, C., Barragan, J., Perales, J. A. Long term outdoor operation of a tubular airlift pilot photobioreactor and a high rate algal pond as tertiary treatment of urban wastewater. *Ecological Engineering*. 52, 143-153. 2013.

Assemany, P. P. Efeito da radiação solar e pré-desinfecção na caracterização lipídica de biomassa cultivada em lagoas de alta taxa utilizando esgoto doméstico. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Viçosa. 113 p. 2013.

Assemany, P. P., Calijuri, M. L., Couto, E. A., Santiago, A. F., Reis, A. J. D. Biodiesel from wastewater: lipid production in high rate algal pond receiving disinfected effluent. *Water Science and Technology*. 71(8), 1229-1234. 2015.

Assemany, P. P., Calijuri, M. L., Santiago, A. F., Couto, E. A., Leite, M. O., Sierra, J. J. B. Effect of solar radiation on the lipid characterization of biomass cultivated in high rate algal ponds using domestic sewage. *Environmental Technology*. 35, 2296-2305. 2014.

Brown, M. R., Barrett, S. M., Volkman, J. K., Nearhos, S. P., Nell, J. A., Allan, G. L. Biochemical composition of new yeasts and bacteria evaluated as food for bivalve aquaculture. *Aquaculture*. 143 (3), 341–360. 1996.

Chen, W. T., Zhang, Y., Zhang, J., Yu, G., Schideman, L. C., Zhang, P., Minarick, M. Hydrothermal liquefaction of mixed-culture algal biomass from wastewater treatment system into bio-crude oil. *Bioresource Technology*. 152, 130-139. 2014.

Cherad, R., Onwudili, J. A., Biller, P., Williams, P. T., Ross, A. B. Hydrogen production from the catalytic supercritical water gasification of process water generated from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Fuel*. 166, 24-28. 2016.

Chisti, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.* 25, 294–306. 2007.

Chisti, Y. Constraints to commercialization of algal fuels. *Journal of Biotechnology*. 167, 201-214. 2013.

Couto, E. A., Calijuri, M. L., Assemany, P. P., Tango, M. D., Santiago, A. F. Influence of solar radiation on nitrogen recovery by the biomass grown in high rate ponds. *Ecological Engineering*. 81. 140 – 145. 2015.

Craggs, R. J., Heubeck, S., Lundquist, T. J., Benemann, J. R. Algal biofuels from wastewater treatment high rate algal ponds. *Water Science and Technology*, 63(4), 660-665. 2011.

Kroon, B. M. A., Keyelaars, H. A. M. Fallowfield, H. J., Mur, L. R. Modelling high rate algal ponds productivity using wavelength dependent optical properties. *J. Appl. Phycol.* 1, 247-256. 1989.

Larsdotter, K. Wastewater treatment with microalgae – a literature review. *Vatten.* 62, 31-38. 2006.

Mehrabadi, A., Craggs, R., Farid, M. M. Wastewater treatment high rate algal ponds (WWT HRAP) for low-cost biofuel production. *Bioresource Technology.* 184, 202-214. 2015.

Natarajan, R., Ang, W. M. R., Chen, X., Voigtmann, M., Lau, R. Lipid releasing characteristics of microalgae species through continuous ultrasonication. *Bioresource Technology,* 158, 7-11. 2014.

Park, J. B. K., Craggs, R. J. Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. *Water Science and Technology.* 61(3), 633-639. 2010.

Park, J. B. K., Craggs, R. J., Shilton, A. N. Enhancing biomass energy yield from pilot-scale high rate algal ponds with recycling. *Water Research,* 47 (13), 4422 – 4432. 2013.

Peterson, A. A., Vogel, F., Lachance, R. P., Fröling, M., Antal, J. M. J., Tester, J.W. Thermochemical biofuel production in hydrothermal media: A review of sub- and supercritical water technologies. *Energy Environ Sci.* 1.32. 2008.

Pires, J. C. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Martins, F. G., Simões, M. Wastewater treatment to enhance the economic viability of microalgae culture. *Environ Sci Pollut Res.* 20(8), 5096-5105. 2013.

Prajapati, S. K., Kaushik, P., Malik, A., Vijay, V. K. Phycoremediation coupled production of algal biomass, harvesting and anaerobic digestion: Possibilities and challenges. *Biotechnology Advances,* 31, 1408-1425. 2013.

Rawat, I., Kumar, R. R., Mutanda, T., Bux, F. Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. *Applied Energy,* 88, 3411-3424. 2011.

Santiago, A. F. Avaliação do desempenho de lagoas de alta taxa no tratamento de esgoto pré-desinfestado submetidas a diferentes níveis de radiação solar. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) Universidade Federal de Viçosa. 158p. 2013.

Santiago, A. F., Calijuri, M. L., Assemany, P. P., Calijuri, M. C., Reis, A. J. D. Algal biomass production and wastewater treatment in high rate algal ponds receiving disinfected effluent, *Environmental Technology.* 4, 1877 – 1885. 2013.

Sutherland, D. L., Howard-Williams, C., Turnbull, M. H., Broady, P. A., Craggs, R. J. Enhancing microalgal photosynthesis and productivity in wastewater

treatment high rate algal ponds for biofuel production. *Bioresource Technology*. 184, 222-229. 2015.

Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y., Lu, H. Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 38, 933-950. 2014.

Tommaso, G., Chen, W. T., Li, P., Schideman, L., Zhang, Y. Chemical characterization and anaerobic biodegradability of hydrothermal liquefaction aqueous products from mixed-culture wastewater algae. *Bioresource Technology*. 178, 139-146. 2015.

Yu, G. Hydrothermal liquefaction of low-lipid microalgae to produce bio-crude oil. Dissertation (Agricultural and Biological Engineering). University of Illinois. 2012.

Zhou, Y., Schideman, L., Yu, G., Zhang, Y. A synergistic combination of algal wastewater treatment and hydrothermal biofuel production maximized by nutrient and carbon recycling. *Energy & Environmental Science*. 6, 3765-3779. 2013.

Zhu, L. Biorefinery as a promising approach to promote microalgae industry: an innovative framework. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 41, 1376-1384. 2015.

ANEXOS

Anexo 1: Imagens do zooplâncton identificado nas LATs



Genêros pertencentes à família Chironomidae - Opr 2/LAT 4 (Aumento 16x).



Genêros pertencentes à família Chironomidae - Opr 4/LAT 6 (Aumento 12x).



Indivíduo do gênero *Anopheles* sp., pertencente a família Culicidae - Opr 2/LAT 1 (Aumento 25x).



Indivíduo do gênero *Aedes* sp., pertencente a família Culicidae – Opr 1/LAT 4 (Aumento 25x).



Indivíduos do gênero *Culex* sp., pertencente a família Culicidae – Opr 4/LAT 3 (Aumento 25x).



Gênero da família Psychodidae – Opr 3/LAT 2 (Aumento 20x).



Indivíduo do gênero *Pericoma* sp., pertencente à família Psychodidae – Opr 1/LAT 7 (Aumento 20x).



Indivíduo do filo Nemátoda – Opr 3/LAT 7 (Aumento 20x).



Indivíduos do filo Nemátoda - Opr 1/LAT 5 (Aumento 16x).



Indivíduo de família não identificada - Opr 2/LAT 1 (Aumento 32x).

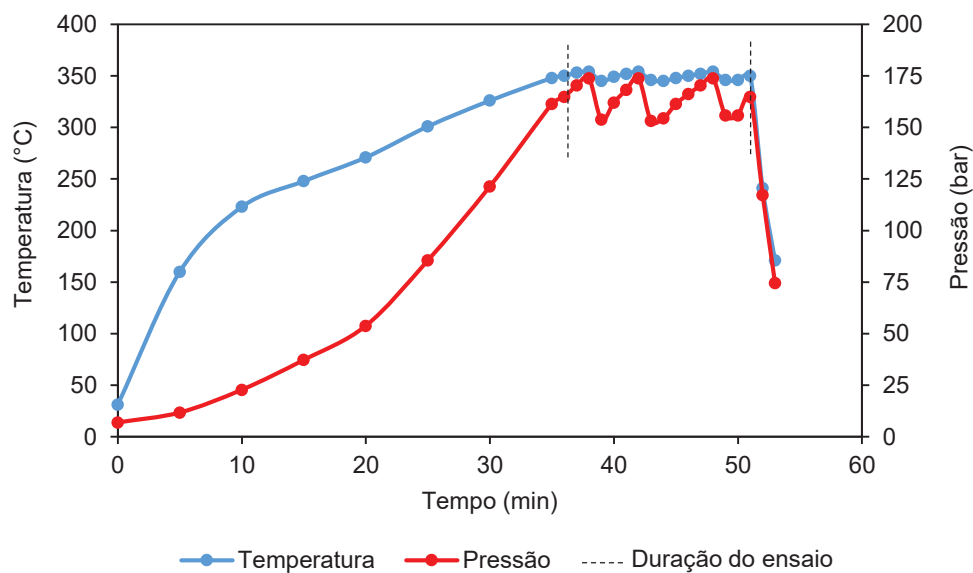


Ninfa pertencente a ordem odonata – Opr 2/LAT 1 (Aumento 32x).

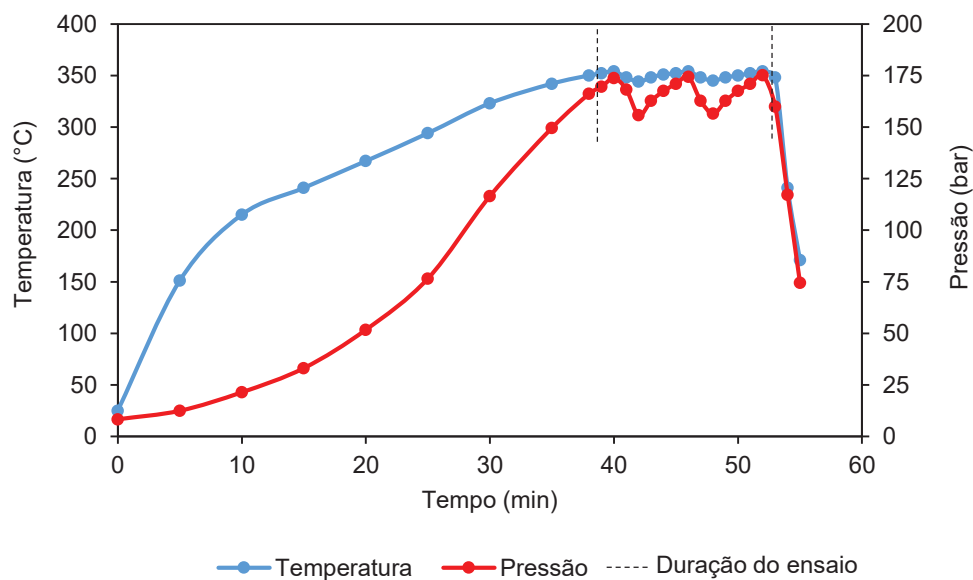


Ninfa pertencente a ordem odonata – Opr 4/LAT 5 (Aumento 25x).

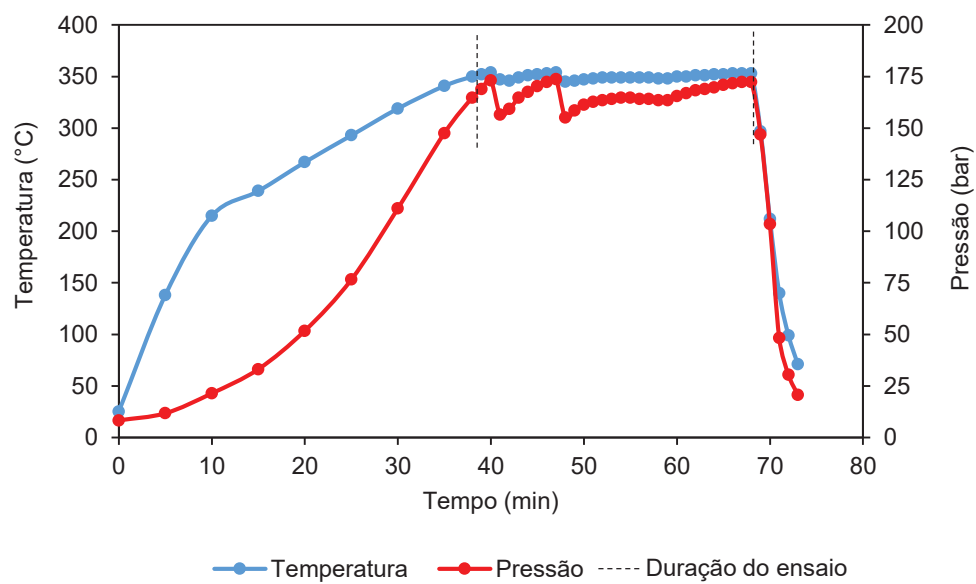
Anexo 2: Comportamento de temperatura e pressão durante os ensaios de LHT



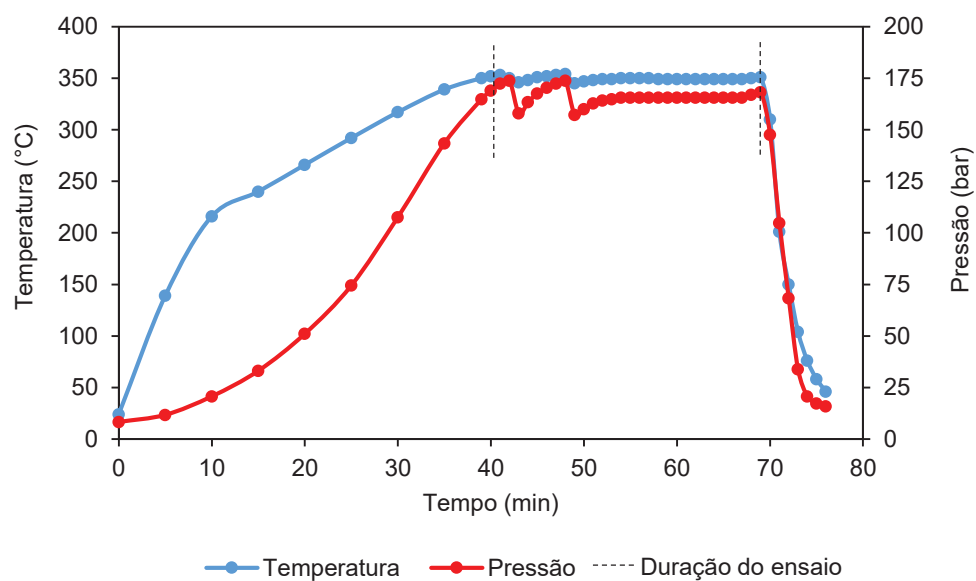
Ensaio realizado a 350°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



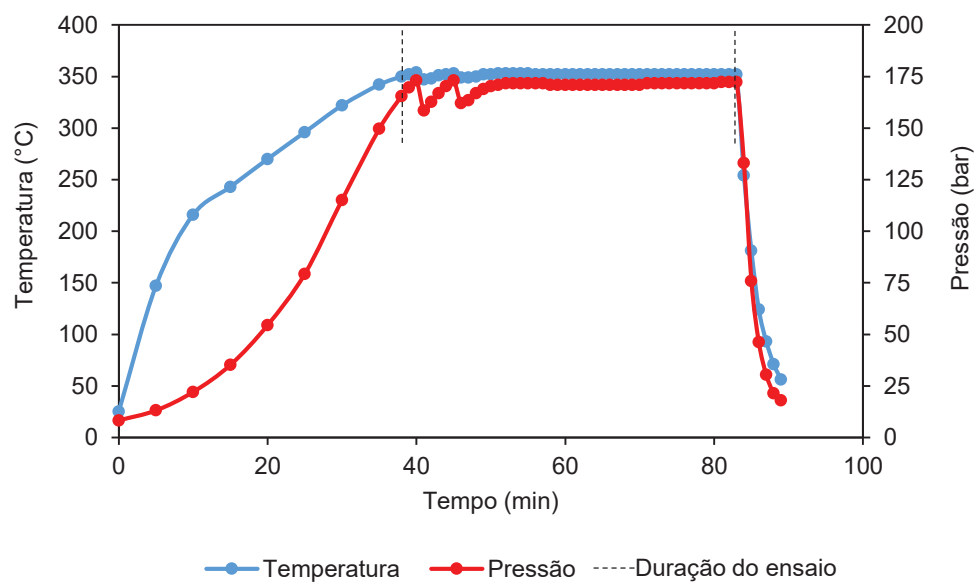
Repetição - Ensaio realizado a 350°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



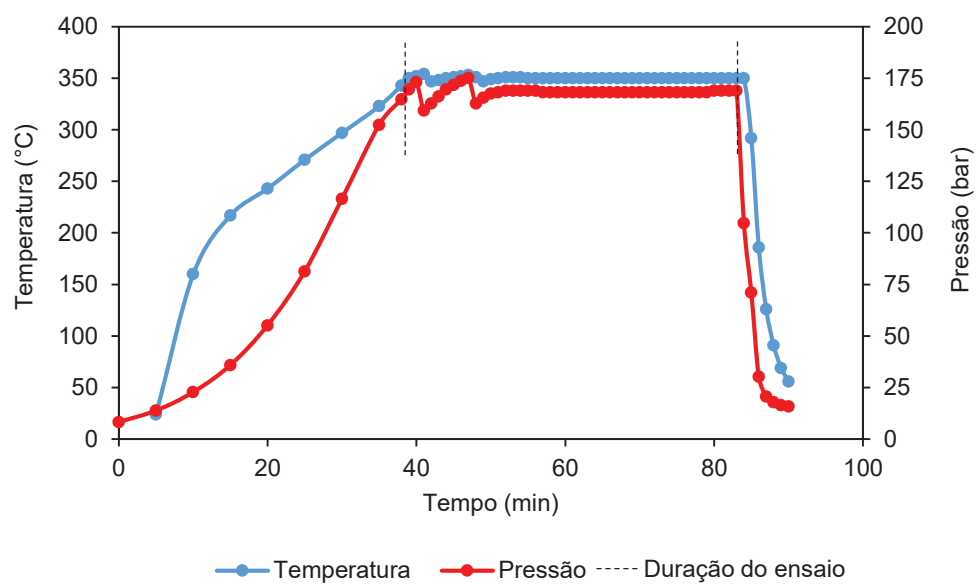
Ensaio realizado a 350°C, tempo de reação de 30 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



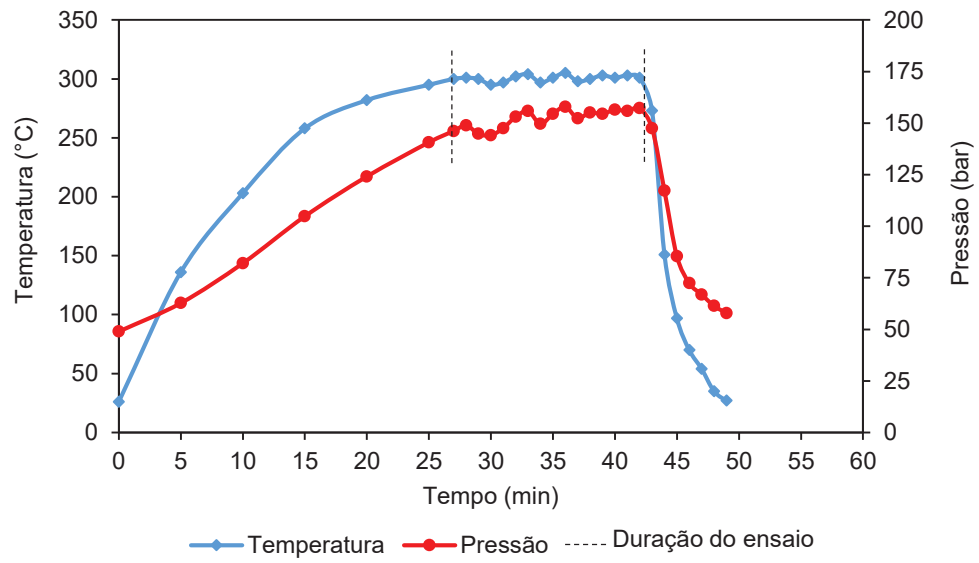
Repetição - Ensaio realizado a 350°C, tempo de reação de 30 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



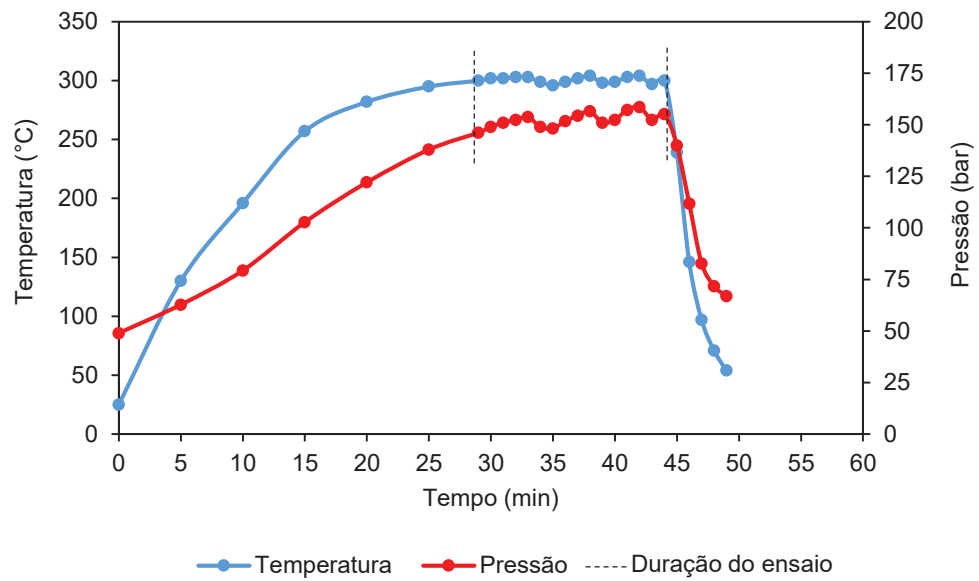
Ensaio realizado a 350°C, tempo de reação de 45 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



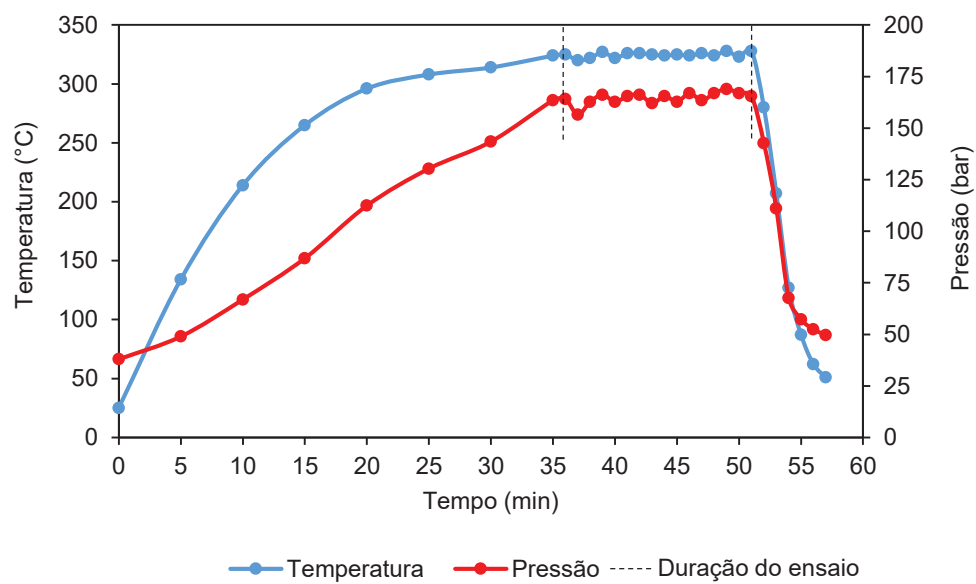
Repetição - Ensaio realizado a 350°C, tempo de reação de 45 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



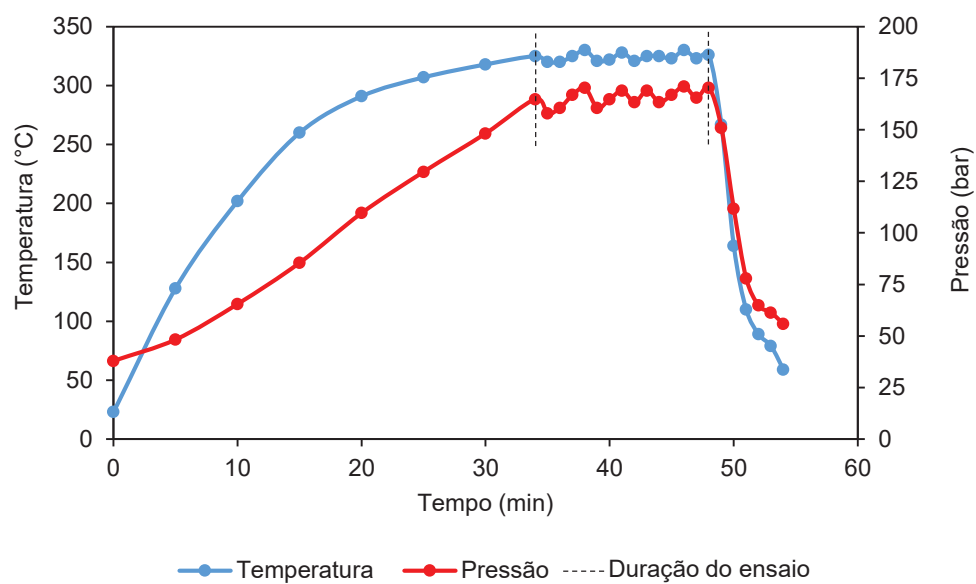
Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



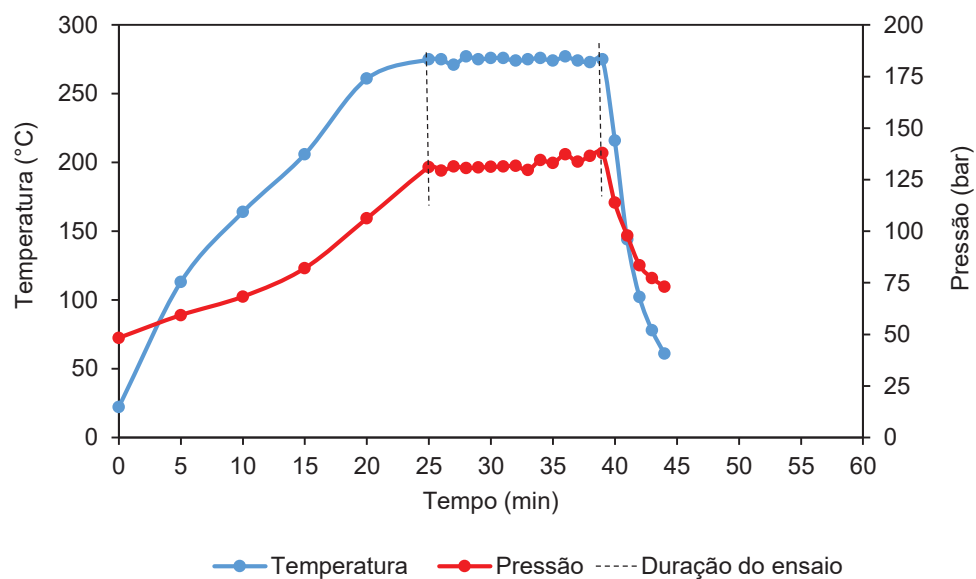
Repetição - Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



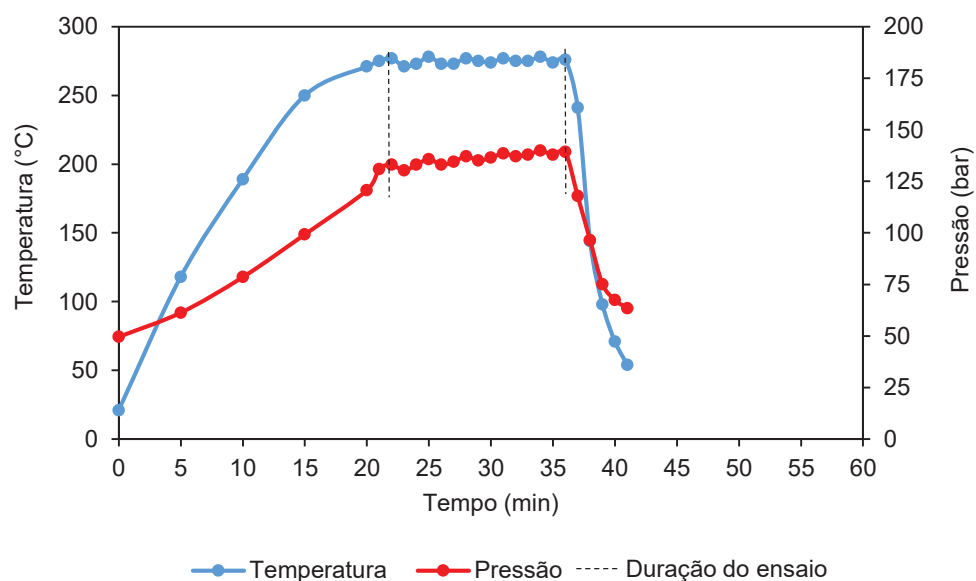
Ensaio realizado a 325°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



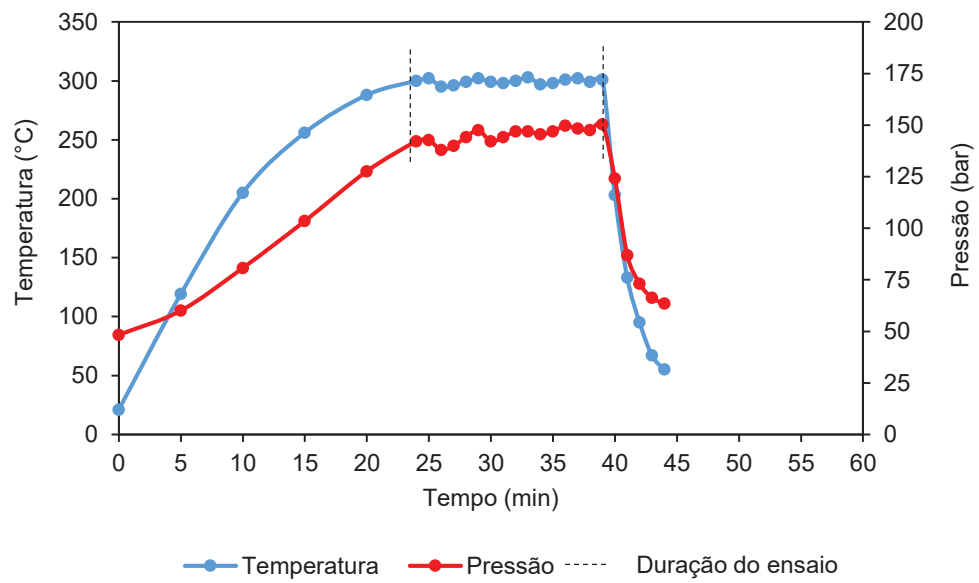
Repetição - Ensaio realizado a 325°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



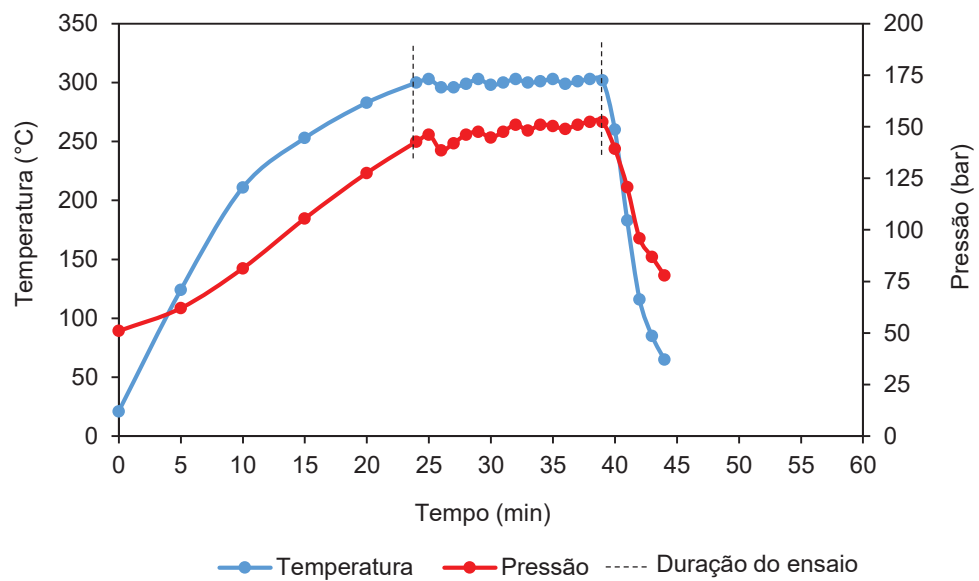
Ensaio realizado a 275°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



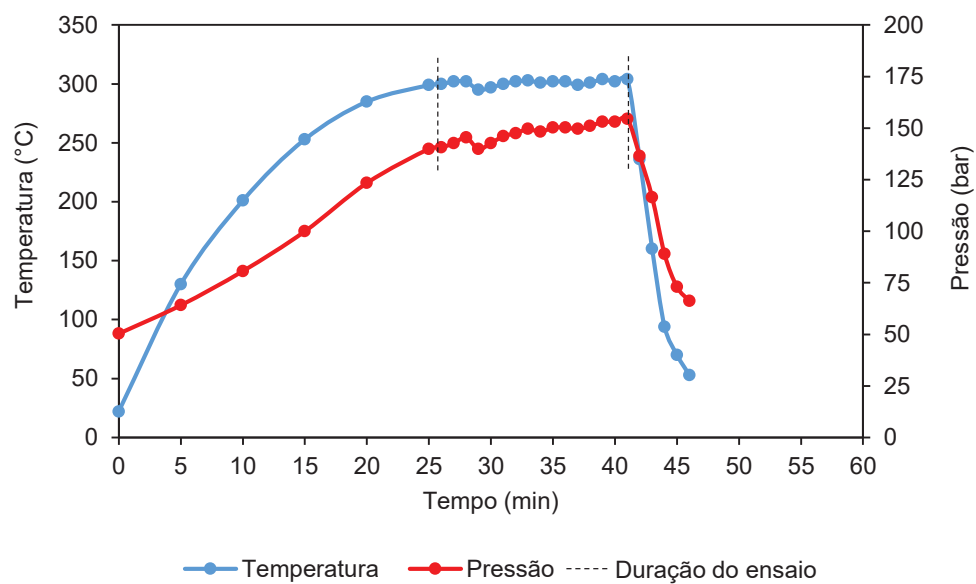
Repetição - Ensaio realizado a 275°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/10.



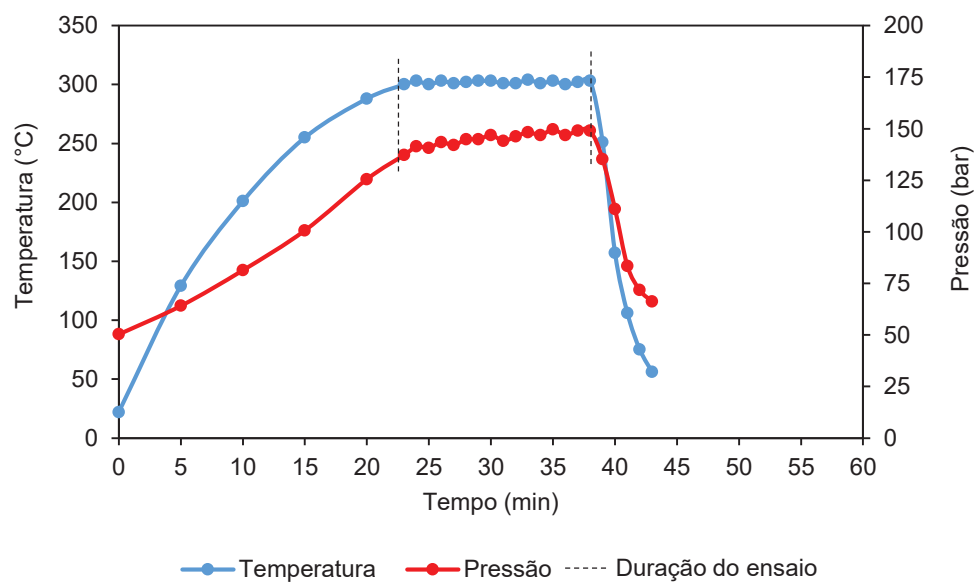
Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/5.



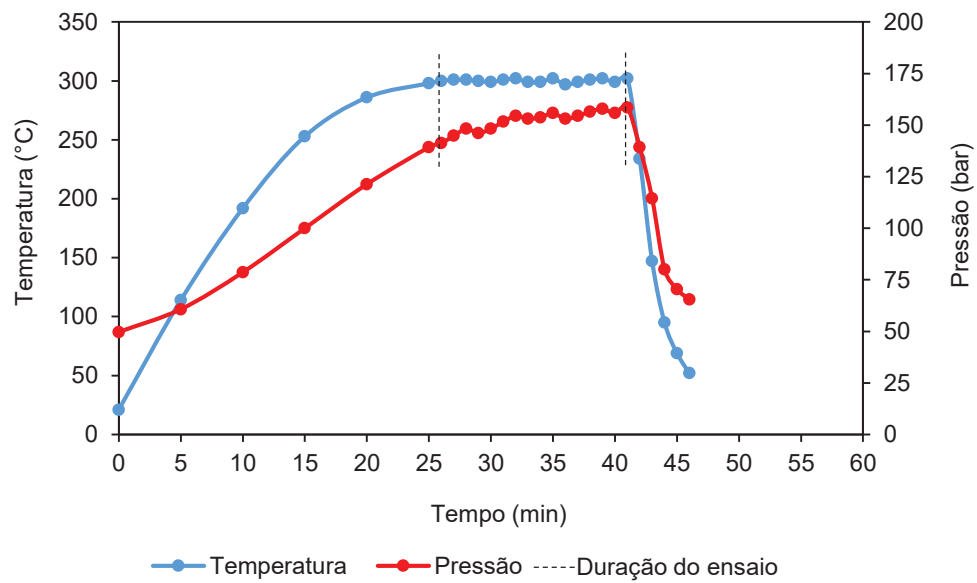
Repetição - Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/5.



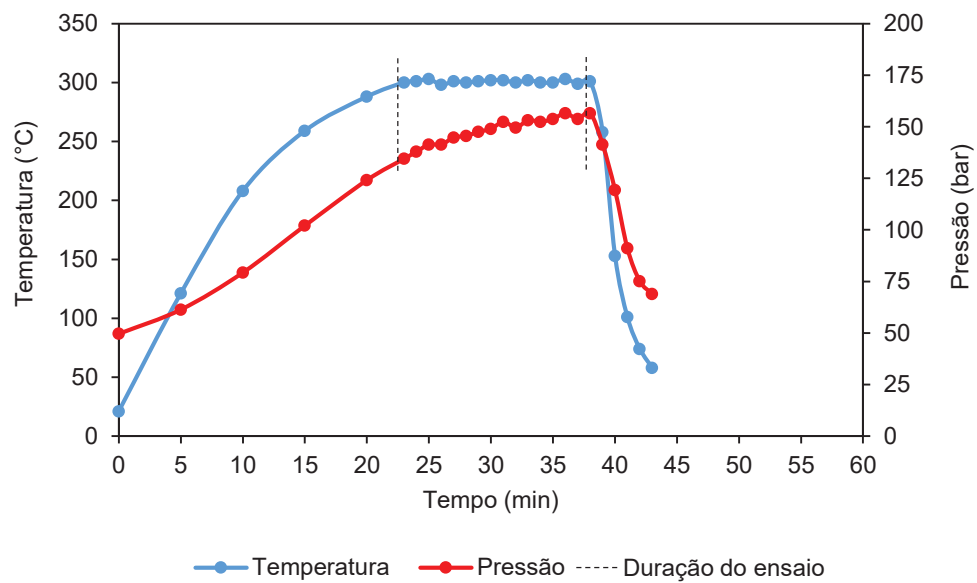
Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/20.



Repetição - Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos e razão biomassa/água de 1/20.



Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos, razão biomassa/água de 1/10 e biomassa com teor de cinzas de 21,6%.



Repetição - Ensaio realizado a 300°C, tempo de reação de 15 minutos, razão biomassa/água de 1/10 e biomassa com teor de cinzas de 21,6%.