

UNIVERSIDADE FEDERAL DE VIÇOSA

VICTOR MARTINS DIAS

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO INTEGRADO PARA COLHEITA E
SECAGEM DA MICROALGA *Scenedesmus obliquus***

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

VICTOR MARTINS DIAS

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO INTEGRADO PARA COLHEITA E
SECAGEM DA MICROALGA *Scenedesmus obliquus***

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

Orientador: Marcio Arêdes Martins

**VIÇOSA - MINAS GERAIS
2022**

**Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade
Federal de Viçosa - Campus Viçosa**

T

D541d Dias, Víctor Martins, 1996-
2022 Desenvolvimento de um processo integrado para colheita e
secagem da microalga *Scenedesmus obliquus* / Víctor Martins
Dias. – Viçosa, MG, 2022.

1 dissertação eletrônica (96 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndices.

Orientador: Marcio Arêdes Martins.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Engenharia Agrícola, 2022.

Inclui bibliografia.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.233>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Microalga – Secagem. 2. Biomassa. 3. Energia –
Consumo. 4. Biocombustíveis. I. Martins, Marcio Arêdes, 1972-.
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Engenharia
Agrícola. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola.
III. Título.

CDD 22. ed. 579.83

Bibliotecário(a) responsável: Bruna Silva CRB6/2552

VICTOR MARTINS DIAS

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO INTEGRADA PARA COLHEITA E
SECAGEM DA MICROALGA *Scenedesmus obliquus***

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

APROVADA: 23 de fevereiro de 2022.

Assentimento:



Victor Martins Dias
Autor



Marcio Arêdes Martins
Orientador

*A Deus, meus pais Anildo e Raquel,
meus familiares e amigos pelo incentivo
e carinho durante minha trajetória*
DEDICO

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me abençoar todos os dias, e ter me dado tanta coisa que eu pedi, mas peço ainda para me dar sabedoria para conquistar muito mais.

Aos meus pais Raquel e Anildo, que nunca mediram esforços para que esse sonho pudesse estar acontecendo, nunca deixando faltar nada e sempre me apoiando.

A minha família, avós, tios, tias, primos e primas, por serem sempre presentes e proporcionar momentos felizes e serem exemplos de fé, trabalho e honestidade, além dos meus avôs que partiram dessa vida, mas que serviram como exemplo de boas pessoas, as quais tento seguir.

À Caroline Piccoli Miranda de Freitas, pelo apoio, paciência, amor e incentivo, por ajudar nos experimentos e na elaboração desta dissertação.

Aos meus professores que com sabedoria e dedicação ajudaram a construir a pessoa que sou, tanto ao nível profissional e como pessoal.

Ao Professor Marcio Arêdes pela confiança, suporte e orientação, que foram essenciais na conclusão deste trabalho.

Aos técnicos e amigos do Laboratório de Biocombustíveis, Dilson, Maurício e Elder, pelo suporte, troca de conhecimento e ajuda deste trabalho.

Aos meus amigos da república Kero Kero, Matheus, João Victor, Luís Filipe, Carlos César, Felipe, Paulo, Arthur e Job, podendo compartilhar momentos juntos, estudando, divertindo e até falando coisas sérias.

Aos meus amigos que tive a honra de conhecer em Viçosa e os que eu trouxe de Manhumirim, em especial Tales, Lorhan, Javier, Matheus, Letícia e Hannah, pelo companheirismo e apoio.

À Universidade Federal de Viçosa, em especial ao Departamento de Engenharia Agrícola, pela oportunidade de realização da graduação e pós-graduação no curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo financiamento da pesquisa (Código de Financiamento 001).

Agradeço a todos do fundo do coração.

BIOGRAFIA

VICTOR MARTINS DIAS, filho de Anildo Dias Júnior e Raquel Verly Martins Dias, nasceu em Manhumirim, Minas Gerais, Brasil, em 29 de setembro de 1996.

Em março de 2015, iniciou o curso de Engenharia Agrícola e Ambiental na Universidade Federal de Viçosa (UFV), graduando-se em dezembro de 2019. No período de agosto de 2017 a dezembro 2019, foi integrante do Laboratório de Biocombustíveis, sendo 2 anos como bolsista de iniciação científica no projeto com a Petrobras.

Em março de 2020, ingressou no Programa de Pós-Graduação, em nível de Mestrado em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Viçosa, na área de Energia na Agricultura, submetendo-se à defesa da dissertação, requisito indispensável para a obtenção do título de *Magister Scientiae*, em 23 de fevereiro de 2022.

**"Os problemas significativos com os quais nos
deparamos não podem ser resolvidos no
mesmo nível de pensamento em que estávamos
quando eles foram propostos"**

Albert Einstein

RESUMO

DIAS, Víctor Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Desenvolvimento de um processo integrada para colheita e secagem da microalga *Scenedesmus obliquus***. Orientador: Marcio Arêdes Martins.

A utilização de biocombustíveis e alimentos produzidos a partir da biomassa da microalga tem se destacado devido ao grande potencial desses microrganismos como fonte renovável de nutrientes e energia. Porém, as etapas de colheita e pós-colheita das microalgas apresentam ainda custo elevado pela necessidade do uso de calor para remoção de água. A utilização de métodos de concentração eficientes antes da secagem tem sido estudada a fim de diminuir os custos para a obtenção de biomassa seca. Logo, no trabalho teve-se por objetivo desenvolver um processo integrado de colheita e concentração da microalga da linhagem *Scenedesmus obliquus* BR003 cultivada em tanques abertos visando a produção de biomassa seca em grande escala. O trabalho foi dividido em duas etapas de pesquisa, a primeira foi realizada com objetivo de determinar as propriedades termodinâmicas da biomassa de microalga pertinentes a secagem a partir da isothermas de sorção. O modelo de Peleg apresentou o melhor ajuste para a isoterma de sorção e foi utilizado para a predição das propriedades termodinâmicas de calor isostérico de sorção líquido, entropia, calor latente, calor isostérico de sorção total e energia livre de Gibbs. O calor isostérico, que pode ser utilizado para se determinar a demanda de calor na secagem, foi de 5236,19 a 5331,79 kJ·kg⁻¹, entre as temperaturas de 70 a 30°C, para atingir um teor de água na base seca igual a 4% b.s. Na segunda etapa da pesquisa investigaram-se alternativas para a redução dos custos na concentração da biomassa, pela redução do consumo de energia com a remoção mecânica da água, antes da secagem. As operações unitárias de floculação, filtração (por gravidade e a vácuo) e centrifugação, em nível de bancada, foram otimizadas. Estas técnicas foram validadas em um estudo de aumento de escala, no qual foram combinadas em 3 rotas, contendo 3 etapas de concentração. O desempenho das rotas foi avaliado pelo consumo de energia na remoção de água e a consequente redução na demanda de calor para a secagem a partir dos valores de calor isostérico. Pelos resultados obtidos, verificou-se que a rota de floculação, seguida por filtração a vácuo e centrifugação foi a que apresentou o melhor desempenho, concentrando dois cultivos outdoor em 1084 e 951 vezes, em relação a suspensão do cultivo, além de reduzir o gasto de energia na secagem. Concluiu-se a partir dos resultados obtidos que a remoção mecânica da água da biomassa racionaliza o consumo de

energia, além de possibilitar secadores mais eficientes para a biomassa de microalga por meio dos dados termodinâmicos obtidos.

Palavras-chave: Calor isostérico. Eficiência energética. Equilíbrio higroscópio. Remoção de água. *Tetrademus obliquus*.

ABSTRACT

DIAS, Víctor Martins, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2022. **Development of an integrated process for harvesting and drying microalgae *Scenedesmus obliquus*.** Adviser: Marcio Arêdes Martins.

The use of biofuels and food produced from microalgae biomass has been highlighted due to the great potential of these microorganisms as a renewable source of nutrients and energy. However, the harvest and post-harvest stages of microalgae still have a high cost due to the need to use heat to remove water. The use of efficient concentration methods before drying has been studied in order to reduce the costs for obtaining dry biomass. Therefore, this work aimed to develop an integrated process for harvesting and concentrating the *Scenedesmus obliquus* BR003 microalgae grown in open tanks, aiming the production of dry biomass on a large scale. The work was divided into two research stages, the first was carried out with the objective of determining the thermodynamic properties of microalgae biomass which are relevant to drying from sorption isotherms. Peleg's model presented the best fit for the sorption isotherm and was used to predict the thermodynamic properties of isosteric heat of liquid sorption, entropy, latent heat, isosteric heat of total sorption, and Gibbs-free energy. The isosteric heat, which can be used to determine the heat demand in drying, was from 5236.19 to 5331.79 kJ·kg⁻¹, between the temperatures of 70 to 30°C, to reach a water content in the dry basis equal to 4%. In the second stage of the research, alternatives for reducing costs in the concentration of biomass were investigated, by reducing energy consumption with the mechanical removal of water, before drying. Bench-level unit flocculation, filtration (gravity and vacuum), and centrifugation operations were optimized. These techniques were validated in a scale-up study, in which they were combined in 3 routes, containing 3 stages of concentration. The performance of the routes was evaluated by the energy consumption in the removal of water and the consequent reduction in the heat demand for drying from the isosteric heat values. From the results obtained, it was found that the flocculation route followed by vacuum filtration and centrifugation showed the best performance, concentrating two outdoor crops 1084 and 951 times, in relation to the cultivation suspension, in addition to reducing energy expenditure on drying. It was concluded from the results obtained that the mechanical removal of water from biomass rationalizes energy consumption, in addition to allowing more efficient dryers for the microalgae biomass through the thermodynamic data obtained.

Keywords: Isosteric heat. Energy efficiency. Hygroscopic moisture. Dewatering. *Tetradesmus obliquus*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração da unidade experimental para determinação do equilíbrio higroscópico.	36
Figura 2 - Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Peleg (A e B) e Halsey (C e D).....	44
Figura 3 - Ajuste do modelo de Peleg para a adsorção (A) e dessorção (B) nas temperaturas de 30°C a 70°C.....	45
Figura 4 – Isotermas de dessorção e adsorção do modelo de Peleg nas temperaturas de 30°C e 70°C.....	46
Figura 5 - Relação entre o logaritmo neperiano da umidade relativa e o inverso da temperatura, em diferentes teores de água de equilíbrio, para a dessorção (A) e adsorção (B).	47
Figura 6 – Relação entre o calor isostérico (A) e entropia (B) com o teor de água de equilíbrio, juntamente com suas equações polinomiais ajustadas e os respectivos coeficientes de determinação, para dessorção e adsorção.	48
Figura 7 - Relação entre o calor isostérico líquido e a entropia para dessorção e adsorção da água na biomassa de microalga, independente da temperatura, com equação linear e coeficiente de determinação.....	49
Figura 8 - Configuração do experimento de filtração com a bomba de vácuo.	61
Figura 9 - Fluxograma da concentração de biomassa em cada rota.	64
Figura 10 - Dimensões do decantador, mesa de filtração a vácuo, mesa de filtração sem vácuo, e as respectivas fotos de cada equipamento.....	65
Figura 11 - Gráfico de Pareto dos parâmetros dos modelos linear (L) e quadrático (Q) para estimar a eficiência da floculação (η) em função da concentração de biomassa (C), dose de floculante (D) e pH.....	69

Figura 12- Eficiência de floculação em função dos binômios (a) pH e dose de flocculante, (b) pH e concentração de biomassa, e (c) dose de flocculante e concentração de biomassa. 70

Figura 13 – Variação do fluxo (A) e permeabilidade (B) permeabilidade e fluxo em relação ao tempo para as filtrações (por gravidade e a vácuo). 72

Figura 14 - Gráfico de Pareto dos parâmetros dos modelos linear (L) e quadrático (Q) para estimar a eficiência da floculação em função da concentração inicial de biomassa (C_i), aceleração (G) e tempo (t). 75

Figura 15 – Variação do fator de concentração com (a) aceleração e tempo (b) aceleração e concentração (c) tempo e concentração nos ensaios de otimização da centrifugação..... 76

Figura 16 - Diagrama com as operações unitárias, destacando-se o teor de água (U), concentração (C) e fator de concentração (FC) após cada operação, e os volumes processados em cada etapa..... 78

Figura 17 – Membrana de filtração contendo a biomassa após a (a) filtração sem vácuo e (b) com o uso de vácuo. 80

Figura 18 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Copace (A e B), Sigma-Copace (C e D) e GAB (E e F) na escala entre -0,045 e 0,045. 91

Figura 19 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Oswin (A e B), Oswin modificado (C e D) e Henderson (E e F) na escala entre -0,045 e 0,045. 92

Figura 20 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Henderson-Thompson (A e B), Smith (C e D) e Harkins Jura (E e F) na escala entre -0,045 e 0,045. 93

Figura 21 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de White & Eiring (A e B), Enderby (C e D), Caurie (E e F) e Inglesias & Chirife (G e H) na escala entre -0,045 e 0,045. 94

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Umidades relativas, em decimal, dos sais nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C.	36
Tabela 2- Modelos matemáticos utilizados para prever o equilíbrio higroscópico.....	38
Tabela 3 - Erro médio relativo (E) e desvio padrão (SD) da estimativa dos modelos matemáticos testados nas temperaturas de 30 a 70 °C no experimento de dessorção e adsorção da biomassa de microalga	41
Tabela 4 - Coeficiente de determinação (R^2) dos modelos matemáticos nas temperaturas de 30 a 70 °C no experimento de dessorção e adsorção da biomassa de microalga.	42
Tabela 5 - Parâmetro do modelo de Peleg para a dessorção e adsorção nas temperaturas de 30°C a 70°C.....	45
Tabela 6 - Variáveis e níveis do delineamento composto central na floculação.....	60
Tabela 7 - Variáveis e níveis do delineamento composto central na centrifugação.....	63
Tabela 8 - Otimização da eficiência de floculação de <i>S. obliquus</i> com polímero catiônico. ...	68
Tabela 9 - Otimização do fator de concentração e concentração final da biomassa em função da aceleração, tempo de operação e concentração inicial da biomassa, nos testes de centrifugação.	74
Tabela 10 - Consumo específico de energia mecânica na remoção de água e demanda de calor necessária para secar a biomassa até um teor de água de 4% b.s.	82
Tabela 11 - Coeficiente de determinação (R^2) dos modelos matemáticos nas temperaturas de 30 a 70 °C no experimento de dessorção e adsorção da biomassa de microalga.	90
Tabela 12 - Parâmetro dos modelos para a dessorção nas temperaturas de 30°C a 70°C.....	95
Tabela 13 - Parâmetro dos modelos para a adsorção nas temperaturas de 30°C a 70°C.....	96

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO GERAL	16
2. OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3. REFERÊNCIAS.....	19
 CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA	22
1. MICROALGAS	22
2. CONCENTRAÇÃO DA BIOMASSA	23
2.1 Floculação.....	23
2.2 Filtração.....	24
2.3 Centrifugação.....	25
3. SECAGEM.....	25
4. EQUILÍBRIO HIGROSCÓPIO	26
5. REFERÊNCIAS.....	28
 CAPÍTULO 2 - EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA BIOMASSA ÚMIDA E LIOFILIZADA DA MICROALGA <i>Scenedesmus obliquus</i>.....	31
1. INTRODUÇÃO	33
2. MATERIAL E MÉTODOS	34
2.1 Linhagem, condições de cultivo e concentração da biomassa de microalgas.....	34
2.2 Caracterização da Biomassa.....	35
2.3 Experimento de Sorção	35
2.4 Modelagem matemática	37
2.5 Propriedades termodinâmicas da microalga	38
3. RESULTADO E DISCUSSÃO.....	40
3.1 Ajuste dos modelos matemáticos.....	40
3.2 Análise do modelo	44
3.3 Propriedades termodinâmicas.....	47

4. CONCLUSÃO.....	50
5. REFERÊNCIA.....	51

CAPÍTULO 3 - OPERAÇÕES UNITÁRIAS PARA COLHEITA E CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE BIOMASSA DE *Scenedesmus obliquus*.

1. INTRODUÇÃO	57
2. MATERIAL E MÉTODOS	59
2.1 Microalga.....	59
2.2 Delineamento experimental	59
2.2.1 Otimização das condições operacionais.....	59
2.2.1.1 Floculação.....	59
2.2.1.2 Filtração.....	60
2.2.1.3 Centrifugação.....	62
2.2.2 Concentração da biomassa em escala piloto	63
2.3 Caracterização da Biomassa.....	66
2.4 Consumo de energia	66
2.5 Análises estatísticas.....	67
3. Resultados e Discussões.....	67
3.1 Otimização das condições operacionais.....	67
3.1.1 Floculação.....	68
3.1.2 Filtração.....	71
3.1.3 Centrifugação.....	73
3.2 Teste em grande escala.....	77
3.3 Consumo de energia	81
4. CONCLUSÕES.....	83
5. REFERÊNCIA.....	84

CONCLUSÃO GERAL	88
APÊNDICE A – Coeficiente de determinação dos modelos	90
APÊNDICE B – Distribuição dos resíduos dos modelos.....	91
APÊNDICE C – Parâmetro dos modelos	95

1. INTRODUÇÃO GERAL

As necessidades atuais de energia requerem o uso de combustíveis fósseis em sua geração, representando 85% da fonte energética mundial (ABRAHAM et al., 2020). Porém, sua utilização é cercada de preocupações ambientais, devido aos combustíveis fósseis contribuírem para a geração de gases de efeito estufa (GEE), acelerando o aquecimento global, e ser uma fonte não-renovável de energia (PUGAZHENDHI et al., 2019). Uma alternativa consiste na utilização de biocombustíveis de recursos naturais e sustentáveis como fonte energética limpa e inesgotável (SUDHAKAR et al., 2019).

Nesta perspectiva, as pesquisas com biocombustíveis e alimentos produzidos a partir de microalgas são atrativas pois esses microrganismos são fonte de matéria prima para a produção de energia limpa e renovável (SHUBA; KIFLE, 2018). As microalgas têm uma maior taxa de fixação de dióxido de carbono (CO_2) que as plantas vasculares, atuando como forma de sequestro de carbono. Sua biomassa contém lipídios e carboidratos que podem ser extraídos para a produção de biodiesel e bioetanol, respectivamente (DASAN et al., 2019). Além de apresentar um potencial de suprir parte da demanda global por combustíveis para transporte (MUSA et al., 2019). Dentre as microalgas estudadas, a linhagem do gênero *Scenedesmus*, apresenta grande potencial, devido a sua robustez em cultivos abertos e elevada capacidade de sequestro de carbono (SILVA et al., 2016).

Mesmo com os avanços científicos recentes com a linhagem *Scenedesmus obliquus*, limitações de sua utilização ainda existem devido aos seus custos de produção, exigindo adoção de melhores estratégias quanto a demanda por energia (ANTO et al., 2020). Dentre as fases de produção da microalga, a etapa da colheita de sua biomassa representa de 20 a 30% do custo total de produção (LI et al., 2020). Esse alto custo é relacionado ao tamanho das células (0,1 a 20 μm) e a sua baixa concentração no cultivo, sendo um desafio a remoção de grande volume de água (SAHOO et al., 2017). Os métodos físicos que mais se destacam para a colheita da biomassa são a floculação, centrifugação e filtração (MUBARAK; SHAIJA; SUCHITHRA, 2019). Entretanto, cada método apresenta um custo, concentração final de biomassa e consumo de energia diferente (CAI; PARK; LI, 2013).

Os dois métodos de colheita e separação da microalga mais avançados e consolidados para aplicação em cultivos em grande escala são a floculação e centrifugação (LARRONDE-LARRETCHÉ; JIN, 2016). A floculação tem como princípio a neutralização das cargas negativas das microalgas e posterior agregação das células, apresentando-se como um processo

rápido e de baixo custo, mas com baixa eficiência de concentração de biomassa (LI et al., 2020). Já a centrifugação tem como vantagem acelerar a sedimentação por meio do campo centrífugo, fazendo com que as partículas de maior densidade fiquem no fundo dos recipientes, sendo mais eficiente na concentração da biomassa. No entanto, quando comparado à floculação, esse processo tem um alto custo operacional, além de um elevado custo de implantação (SHUBA; KIFLE, 2018). Assim, pode-se buscar uma combinação entre os métodos de concentração, a fim de obter uma maior concentração de biomassa em processos em larga escala (MUSA et al., 2019).

Há uma necessidade de métodos que substituam ou complementem a centrifugação dentro do processo de produção de microalgas, devido ao seu alto custo. Dentre os métodos que poderão substituir a centrifugação estão os métodos de filtração. A filtração tem como princípio a retenção das células em uma matriz porosa na qual o fluido possa escoar pela mesma (SHUBA; KIFLE, 2018). A filtração pode ser contínua ou batelada. A filtração contínua funciona com a suspensão da biomassa passando por meio uma barreira, sem interrupção no processo (LAU et al., 2020). Na filtração em batelada, a suspensão de biomassa passa por uma membrana que retém e concentra as células, até atingir certo período ou volume determinado (LORENTE et al., 2017).

Com o exposto, a importância de uma eficiente redução do volume do cultivo pela remoção de água resulta em menores custos nas etapas posteriores de processamento da biomassa de microalgas (KANG et al., 2020). A redução de volume pode então ser realizada em etapas, primeiramente pela colheita da microalga por floculação e, depois a etapa de métodos físicos de concentração de biomassa e, por último a etapa de secagem da biomassa (FASAEI et al., 2018).

O processo de secagem é importante, já que a retirada da água reduz a atividade de microrganismos e diminui os custos de armazenamento e transporte (SIMIONI; QUADRI; DERNER, 2019). Porém, nessa etapa há elevado consumo de energia, aproximadamente 90% de toda energia de seu processamento, tornando-se uma etapa crítica para produção em grande escala de biomassa seca (BIZ; CARDOZO-FILHO; ZANOELO, 2019). Assim, uma redução do teor de água na etapa de concentração da biomassa diminuiria o consumo de energia. Na etapa de secagem, é fundamental obter-se informações acerca das propriedades termodinâmicas da linhagem *Scenedesmus obliquus*, sobretudo as isotermas de sorção, pois permitem obter um ponto ótimo de teor de água e consumo de energia (FASAEI et al., 2018).

As isotermas de sorção são propriedades físicas importantes para a realização de estudos de transferência de calor e massa, portanto, um requisito para se estudar a secagem dos produtos agrícolas (ARAUJO et al., 2018; AYACHI et al., 2019). As isotermas de sorção são obtidas pelos valores experimentais em condição de equilíbrio entre o teor de água da biomassa e a umidade relativa do meio, em função da temperatura (BUSTOS-VANEGAS et al., 2018). Esses dados de equilíbrio são ajustadas por modelos matemáticos em função da temperatura, sendo comum trabalhar em temperaturas de 30 a 70 °C (AGBEDE et al., 2020; SIMIONI; QUADRI; DERNER, 2019). Por meio das isotermas é possível calcular o calor isostérico, ajudando na compreensão dos cálculos da quantidade de energia necessária para reduzir o teor de água da biomassa de microalgas (DU et al., 2020).

Ao conhecer os valores de energia relacionados ao processo de concentração da biomassa, é possível aprimorar as etapas da coleta, concentração e secagem. A avaliação das diferentes rotas de processamento é realizada com análises das etapas em conjunto, sendo determinado o custo por unidade de biomassa seca, que é composto pelo custo dos insumos e com energia (FASAEI et al., 2018). Adicionalmente, essa avaliação também aponta o consumo de energia por unidade de biomassa seca produzida, de cada etapa, visando identificar as etapas críticas e comparar com estudos anteriores. Contudo, os cálculos realizados em diversos estudos na literatura consideraram dados de experimentos em pequena escala e utilizavam valores de outros gêneros de microalgas, podendo superestimar ou subestimar os custos e o consumo de energia, carecendo portanto de análises do comportamento desses valores em detrimento do aumento das escalas de cultivo para a *Scenedesmus* (MUSA et al., 2019).

Diante do exposto, fica claro que a utilização de biocombustíveis e alimentos produzidos a partir da biomassa da microalga *Scenedesmus obliquus* é uma boa alternativa como fonte renovável de nutrientes e energia. Porém, dentre os métodos de concentração da biomassa, floculação, filtração e centrifugação, não se sabe quais teriam o melhor desempenho de acordo com a literatura em um aumento de escala. Por isso, é necessário o estudo em diferentes escalas para entender os índices de desempenho das operações que efetivamente afetam o processo para realizar a investigação da viabilidade técnica e econômica. Adicionalmente, verifica-se a necessidade de obter-se parâmetros físicos de consumo de energia, para que se possa escolher métodos que apresentam menor custo na coleta e processamento da biomassa de microalgas.

Os resultados dessa pesquisa foram reunidos nesta dissertação em três capítulos. Após a apresentação dos objetivos da pesquisa, o primeiro capítulo apresenta-se um referencial teórico contendo uma breve revisão de literatura, dos métodos de floculação, filtração,

centrifugação e secagem após a concentração e o equilíbrio higroscópico. O segundo e o terceiro capítulos foram redigidos como artigos independentes. O segundo capítulo abordou o equilíbrio higroscópico da microalga, onde foi definido o modelo mais adequado para representar a isoterma de sorção da microalga, junto com as propriedades termodinâmicas. No terceiro capítulo foi investigada a remoção mecânica da água da suspensão de microalgas, por meio de um experimento em nível de bancada para definição de parâmetros, e em escala piloto para analisar o teor de água final e a eficiência energética. Por fim, é apresentado ao final da dissertação as conclusões e considerações para estudos futuros.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um processo integrado de colheita e secagem da microalga *Scenedesmus obliquus* BR003 cultivada em tanques abertos visando aplicação em grande escala.

2.2 Objetivos Específicos

- I. Avaliar o desempenho das operações unitárias de floculação, centrifugação, filtração com e sem vácuo e associação entre os métodos, quanto à concentração da biomassa da linhagem de *Scenedesmus obliquus* BR003.
- II. Caracterizar e modelar as isotermas de sorção aos dados de equilíbrio para a biomassa de *Scenedesmus obliquus* BR003 nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C.
- III. Definir a melhor rota de processamento integrado desde a colheita até a secagem da biomassa de *Scenedesmus obliquus* BR003 de acordo com os balanços de massa e energia.

3. REFERÊNCIAS

- ABRAHAM, Amith *et al.* Pretreatment strategies for enhanced biogas production from lignocellulosic biomass. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 301, p. 122725, 2020.
- AGBEDE, Oluseye Omotoso *et al.* Thin layer drying of green microalgae (*Chlorella sp.*) paste biomass: Drying characteristics, energy requirement and mathematical modeling. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 11, p. 100467, 2020.

ANTO, Susaimanickam *et al.* Algae as green energy reserve: Technological outlook on biofuel production. **Chemosphere**, [S. l.], v. 242, p. 125079, 2020.

ARAUJO, Marcos E. V. *et al.* Physical properties of sesame seeds harvested at different maturation stages and thirds of the plant. **Chilean journal of agricultural research**, [S. l.], v. 78, n. 4, p. 495–502, 2018.

AYACHI, Fakher *et al.* Application of statistical physics formalism for the modeling of adsorption isotherms of water molecules on the microalgae *Spirulina platensis*. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 114, p. 103–112, 2019.

BIZ, Ana Paula; CARDOZO-FILHO, Lúcio; ZANOELO, Everton Fernando. Drying dynamics of microalgae (*Chlorella pyrenoidosa*) dispersion droplets. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, [S. l.], v. 138, p. 41–48, 2019.

BUSTOS-VANEGAS, Jaime D. *et al.* Moisture sorption isotherms of quinoa seeds: Thermodynamic analysis. **Engenharia Agrícola**, [S. l.], v. 38, n. 6, p. 941–950, 2018.

CAI, Ting; PARK, Stephen Y.; LI, Yebo. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 19, p. 360–369, 2013.

DASAN, Yaleeni Kanna *et al.* Life cycle evaluation of microalgae biofuels production: Effect of cultivation system on energy, carbon emission and cost balance analysis. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 688, 2019.

DU, Zhenyu *et al.* Comparative analysis of calculation method of adsorption isosteric heat: Case study of CO₂ capture using MOFs. **Microporous and Mesoporous Materials**, [S. l.], v. 298, p. 110053, 2020.

FASAEI, F. *et al.* Techno-economic evaluation of microalgae harvesting and dewatering systems. **Algal Research**, [S. l.], v. 31, p. 347–362, 2018.

KANG, Seongwhan *et al.* Three-stage design of high-resolution microalgae-based biofuel supply chain using geographic information system. **Applied Energy**, [S. l.], v. 265, p. 114773, 2020.

LARRONDE-LARRETCHE, Mathieu; JIN, Xue. Microalgae (*Scenedesmus obliquus*) dewatering using forward osmosis membrane: Influence of draw solution chemistry. **Algal Research**, [S. l.], v. 15, p. 1–8, 2016.

LAU, Allen K. S. *et al.* Effect of membrane properties on tilted panel performance of microalgae biomass filtration for biofuel feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 120, p. 109666, 2020.

LI, Shuangxi *et al.* A review on flocculation as an efficient method to harvest energy microalgae: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 131, p. 110005, 2020.

LORENTE, E. *et al.* Microalgae fractionation using steam explosion, dynamic and tangential cross-flow membrane filtration. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 237, p. 3–10, 2017.

MUBARAK, M.; SHAIJA, A.; SUCHITHRA, T. V. Flocculation: An effective way to harvest microalgae for biodiesel production. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 103221, 2019.

MUSA, Mutah *et al.* Microalgae dewatering for biofuels: A comparative techno-economic assessment using single and two-stage technologies. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 229, 2019.

PUGAZHENDHI, Arivalagan *et al.* Biobutanol as a promising liquid fuel for the future - recent updates and perspectives. **Fuel**, [S. l.], v. 253, p. 637–646, 2019.

SAHOO, Narendra Kumar *et al.* Sustainable dewatering and drying of self-flocculating microalgae and study of cake properties. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 159, p. 248–256, 2017.

SHUBA, Eyasu Shumbulo; KIFLE, Demeke. Microalgae to biofuels: ‘Promising’ alternative and renewable energy, review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 81, p. 743–755, 2018.

SILVA, C. M. *et al.* A comparison between microalgae virtual biorefinery arrangements for bio-oil production based on lab-scale results. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 130, p. 58–67, 2016.

SIMIONI, Taysnara; QUADRI, Marinho B.; DERNER, Roberto B. Drying of *Scenedesmus obliquus*: Experimental and modeling study. **Algal Research**, [S. l.], v. 39, p. 101428, 2019.

SUDHAKAR, M. P. *et al.* A review on bioenergy and bioactive compounds from microalgae and macroalgae-sustainable energy perspective. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 228, p. 1320–1333, 2019.

CAPÍTULO 1 - REVISÃO DE LITERATURA

1. MICROALGAS

As microalgas são microrganismos que fixam carbono inorgânico pela fotossíntese (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010). A eficiência fotossintética das microalgas na produção de biomassa é maior que as das plantas vasculares, surgindo como uma forma de redução de carbono na atmosfera (MANTZOROU, 2019). Esses microrganismos apresentam outras vantagens, como a não necessidade de terra arável, sem intervalos sazonais e utilização de água não potável (NAYAK; SWAIN; SEN, 2019). Porém, durante o seu cultivo, algumas condições podem interferir em seu crescimento, como irradiância solar, temperatura ambiente, carbono, pH e nutrientes (macronutrientes e micronutrientes) (SINGH; SINGH, 2014).

Dependendo da espécie, diversos produtos podem ser obtidos a partir da biomassa de microalga, tais como os combustíveis renováveis, como biodiesel, bioetanol, biogás, biohidrogênio, bio-óleo (BHATTACHARYA; GOSWAMI, 2020). Adicionalmente, as microalgas também podem ser utilizadas como fonte de matéria-prima para suplementos nutricionais, ração animal, fertilizantes, cosméticos, medicamentos e para remediação ambiental (NAYAK; SWAIN; SEN, 2019; RAY; NAYAK; GHOSH, 2022; TAGHAVIJELOUDAR; KEBRIA; YAQOUBNEJAD, 2021). Assim, a produção integrada de vários desses produtos, como uma biorrefinaria de microalga, vêm reduzindo os gastos financeiros e energéticos (CHANDRASEKHAR *et al.*, 2021).

A biorrefinaria de microalga requer 3 etapas: (1) cultivo da microalga, (2) concentração da biomassa, e (3) processamento da biomassa (BHATTACHARYA; GOSWAMI, 2020; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010). O cultivo da microalga é geralmente feito em tanques abertos, com canais de recirculação, sendo conhecido como cultivo do tipo *raceway* (CAI; PARK; LI, 2013). Esse tipo de tanque é o sistema mais utilizado atualmente, pois apresenta baixo custo e pode ser utilizado em grande escala. (MKPUMA; MOHEIMANI; ENNACERI, 2022). A concentração da biomassa, tem como objetivo a redução da quantidade de água para a próxima etapa do processo, podendo ser feita, por exemplo, por meio da floculação, filtração, centrifugação, secagem e outros métodos (FASAEI *et al.*, 2018; TAGHAVIJELOUDAR *et al.*, 2019). A última etapa consiste nos processamentos da biomassa para obtenção dos produtos, podendo ser de biocombustíveis a produtos farmacêuticos.

2. CONCENTRAÇÃO DA BIOMASSA

A concentração da biomassa consiste em reduzir a quantidade de água da suspensão, reduzindo o volume a ser processado e evitando a deterioração da mesma (BRENNAN; OWENDE, 2010). A recomendação para a concentração em aplicações de grande escala é a integração de métodos na concentração, deixando o mais eficiente e reduzindo custo energéticos e financeiro (PRAGYA; PANDEY; SAHOO, 2013). A concentração da biomassa de microalga é realizada, geralmente, em duas fases, a primeira consiste na fase de colheita, com espessamento e desidratação mecânica e a segunda, a secagem da biomassa (FASAEI *et al.*, 2018).

O espessamento é uma operação unitária de remoção da biomassa em suspensão no cultivo, pelo aumento do tamanho da partícula, utilizando geralmente a floculação por ser o método mais barato (CHEN *et al.*, 2011). Sua aplicação é de grande importância, uma vez que os cultivos de microalgas trabalham com grandes volumes, podendo concentrar a biomassa de 20 a 100 vezes, além de poder ser replicado a várias espécies de microalgas (BARROS *et al.*, 2015). Na desidratação mecânica, para a redução da quantidade de água presente na biomassa, podem ser utilizadas técnicas por ação de forças de pressão ou gravidade, como a filtração, centrifugação ou uma combinação de ambas, por ser mais eficiente em termos de consumo de energia e custo (YIN *et al.*, 2020). Logo, a etapa de espessamento pode ser classificada como uma operação unitária de pré-concentração, enquanto a desidratação mecânica pode ser considerada como operação de concentração, reduzindo o volume de água antes da secagem.

2.1 Floculação

A floculação consiste na aplicação de um composto químico denominado floculante, que formará flocos pela aglomeração de partículas que sedimentaram, reduzindo a concentração de sólidos no sobrenadante (BARROS *et al.*, 2015). Os floculantes devem apresentar baixo custo, serem atóxicos, com baixa dose na aplicação e não devem interferir nas etapas subsequentes do processo (ZHANG *et al.*, 2019). Compostos que atendem a essas características são os polímeros catiônicos, os quais atuam neutralizando as cargas negativas da superfície da microalga, e fazem uma ponte entre as microalgas, unindo-as até formar um floco, que se sedimenta (MOLINA GRIMA *et al.*, 2003).

Alguns fatores interferem no desempenho da floculação de microalgas, como o tipo floculante (mineral ou orgânico), dose, pH do meio, concentração da microalga e geometria do reservatório de floculação (HARUN *et al.*, 2010). A otimização dessas variáveis para a maior remoção de células possível é realizada em ensaios de laboratório. Esses testes são feitos em um dispositivo conhecido como *jar test*, utilizando béqueres de 500 mL agitados simultaneamente por um impelidor radial operando entre 10 e 300 rpm. Após a adição do floculante, o sistema é agitado para permitir o contato entre o floculante e as células. Após um instante de tempo preconizado a agitação é interrompida e amostras do sobrenadante são coletadas, quantificando-se a concentração de células remanescente, o que permite determinar a eficiência de floculação (SVAROVSKY, 2001).

2.2 Filtração

A filtração é uma operação unitária na qual a fase líquida é removida da suspensão de células ao atravessar uma membrana permeável, pela aplicação de uma força (SVAROVSKY, 2001). O processo de filtração necessita de uma força motriz para o fluido atravessar a membrana, podendo ser a força de campo (gravitacional ou centrífuga), ou uma força de contato (pressão hidráulica) (YIN *et al.*, 2020).

A filtração é geralmente aplicada após a etapa de floculação, facilitando a remoção de água no processo pelo maior tamanho das partículas (BARROS *et al.*, 2015). Isso influencia na seleção da membrana, que para a biomassa floculada necessita ter poros maiores que a da microalga, e menores que a do floco, reduzindo a resistência na passagem do líquido (ZHANG *et al.*, 2019).

Durante a filtração, a biomassa vai se acumulando na membrana o que gera uma resistência à passagem do líquido, até atingir um fluxo crítico (TAGHAVIJELOUDAR *et al.*, 2019). O fluxo crítico é definido quando o fluxo está praticamente estacionário, sendo um parâmetro importante a ser analisado no processo. O fluxo crítico depende da porosidade da membrana, da diferença de pressão aplicada, do fluxo do escoamento, da concentração da biomassa e viscosidade do fluido (MATHIMANI; MALLICK, 2018). As outras metodologias para analisar o desempenho da filtração estão relacionadas com a taxa de retenção de biomassa, concentração final e fator de concentração de biomassa (MO *et al.*, 2015).

2.3 Centrifugação

A centrifugação é uma operação unitária resultante da exposição das partículas a uma aceleração em campo centrífugo, causando a força centrífuga e permitindo sedimentar partículas com maior eficiência e velocidade quando comparada ao uso da força devido a aceleração da gravidade (SVAROVSKY, 2001). A centrifugação é comum na remoção de grandes quantidades de água, constituindo uma operação unitária mais eficiente para a concentração de sólidos, embora mais intensiva em uso de energia (BARROS *et al.*, 2015).

O processo de centrifugação depende de fatores, como tempo, aceleração aplicada, concentração inicial da suspensão de microalgas e tipo de centrífuga (ANANTHI *et al.*, 2021). Várias centrífugas são utilizadas na concentração da microalga, como a centrífuga de bancada e de disco, que apresentam uma boa concentração de biomassa (MATHIMANI; MALLICK, 2018). A centrífuga de bancada é utilizada para a realização do *spin test*, que consiste em verificar a remoção de células do sobrenadante em função do tempo, aceleração e concentração de células. Esse teste, além de permitir identificar os parâmetros que afetam o desempenho da centrifugação, é também utilizado na seleção e dimensionamento de uma centrífuga, como a de discos que tem sido utilizada em algumas plantas de cultivo de microalgas (MILLEDGE; HEAVEN, 2013).

3. SECAGEM

A operação unitária de secagem implica na remoção da água pelo processo simultâneo de transferência de calor e massa do produto com o ar (DEFRAEYE, 2014). A secagem é comumente utilizada na agroindústria para aumentar a vida útil do produto, porém demanda energia em seu processamento, aumentando o seu custo final (KUMAR; KARIM; JOARDDER, 2014).

Estudos reportados na literatura tem indicado que o ideal a secagem da biomassa de microalga seria usar o secador de bandeja, por ser econômico e preservar as características físicas do material (BAGCHI; RAO; MALLICK, 2015). A secagem por exposição direta ao sol, embora sendo o método de menor custo, faz com que o material esteja sujeito a degradação por ser lenta e sujeita às intempéries do ambiente (KUMAR; SANSANIWAL; KHATAK, 2016). Pensando na redução do uso de energia dentro da agroindústria e manutenção da

qualidade do produto, secadores bem dimensionados e projetados trazem maior eficiência na secagem e com menor consumo de energia.

O uso de energias renováveis de grande disponibilidade como fonte de calor na secagem de microalgas é recomendado devido ao baixo valor agregado da biomassa *in natura* (PROMMUAK *et al.*, 2020). Adicionalmente, a melhoria da operação unitária de secagem depende de seu avanço tecnológico, por exemplo quando do uso de simulação computacional, visando aprimorar as trocas de calor e massa, permitindo um menor consumo específico de energia (AYACHI *et al.*, 2019). Por isso a importância de experimentos em laboratório, onde se busca criar modelos matemáticos para explicar o comportamento do produto durante a secagem (DEFRAEYE, 2014). Nesse sentido, as isotermas de sorção são necessárias para caracterizar o produto quanto à relação entre o teor de água, a umidade relativa e temperatura do ambiente. Esses três parâmetros são muito importantes na secagem e são obtidos por meio de ensaios de equilíbrio higroscópio (SIMAL *et al.*, 2007). Dessa forma, conhecendo-se as isotermas é possível propor de secar o produto.

4. EQUILÍBRIO HIGROSCÓPIO

O equilíbrio higroscópio está relacionado a produtos com capacidade de perder ou adsorver água. O equilíbrio ocorre quando o produto atinge o mesmo potencial químico entre as concentrações de água nas fases e os fluxos de massa entre as fases apresentam-se iguais. Essa condição de equilíbrio é denominada equilíbrio higroscópio ou teor de água de equilíbrio (BELGHIT; BENNIS, 2009). As curvas de equilíbrio, ou curvas de sorção, apresentam a relação entre o teor de água de equilíbrio e a umidade relativa, para diferentes temperaturas no ambiente, podendo ser obtidas para dessorção ou adsorção de água (ARSLAN-TONTUL, 2020). A curva de dessorção descreve a perda de água de um produto úmido em relação a umidade relativa, ao passo que a curva de adsorção mostra o produto adsorvendo água para diferentes umidades relativas (HSSAINI *et al.*, 2020).

A forma mais usual de determinar o equilíbrio higroscópico é por meio do método gravimétrico com soluções saturadas de sais. Esse método consiste em acondicionar o produto em ambientes fechados, cada um com uma umidade relativa gerada por uma solução saturada. As amostras permanecem nesse ambiente até que sua massa seja constante, indicando que a condição de equilíbrio foi atingida (KAROGLU *et al.*, 2005). As soluções saturadas de sais

atingem sua umidade relativa de equilíbrio de acordo com o sal e a temperatura utilizados, sendo os valores tabelados na literatura (GREENSPAN, 1977).

Após obter os dados de teor de água de equilíbrio para diferentes umidades relativas e temperaturas é necessário ajustar um modelo que representa o comportamento do produto (MOUSSAOUI *et al.*, 2019). Existem vários modelos matemáticos para descrever as isotermas de sorção, os quais podem ser teóricos, empíricos e semi-empíricos (OUAFI *et al.*, 2016).

Conhecer o comportamento higroscópico por meio das isotermas de sorção é de fundamental importância pois relaciona o teor de água, a temperatura e a umidade relativa do ambiente (SIMAL *et al.*, 2007). Além das isotermas de sorção mostrarem o comportamento da água no produto, elas favorecem na identificação de suas propriedades termodinâmicas, como calor isostérico total, calor isostérico de sorção, calor latente, entropia, temperatura isocinética, e energia livre de Gibbs (BOUGAYR *et al.*, 2018).

O calor isostérico total é a soma do calor latente e do calor isostérico de sorção, usado para estimar a demanda de energia para a secagem. O calor latente é definido como a quantidade de calor para evaporar uma unidade de massa de água livre (ARSLAN-TONTUL, 2020). Já o calor isostérico de sorção ou entalpia líquida, representa a quantidade de calor necessária para transferir a água de ligação do produto para o estado de vapor (KOUA *et al.*, 2014).

O valor da entalpia permite uma avaliação do comportamento das moléculas no líquido. Uma vez no processo de fornecimento de calor, a entalpia será positiva, havendo um aumento da distância média entre as moléculas e um aumento do grau de desordem do sistema. Já a entropia está relacionada à ordem e desordem das moléculas sorvidas nos sítios ativos (KOUA *et al.*, 2014). Ao usar a equação de equilíbrio entre líquido e vapor d'água, que relaciona umidade relativa com a temperatura, é obtida a equação de Clausius-Clapeyron, que relaciona a umidade relativa, temperatura, entalpia e entropia (MOUSSAOUI *et al.*, 2019).

A relação linear entre entropia e entalpia líquida permite obter a temperatura isocinética e a energia livre de Gibbs. Essa temperatura é definida como aquela na qual as reações de sorção ocorrem na mesma velocidade, e se for maior que a temperatura harmônica média do experimento, a relação linear é válida (KOUA *et al.*, 2014). A energia livre de Gibbs é uma grandeza termodinâmica utilizada para indicar se o processo é espontâneo ou não. Quando essa energia é positiva o processo é dito como não-espontâneo, e se for negativa, o processo é considerado espontâneo (ARSLAN-TONTUL, 2020).

5. REFERÊNCIAS

- ANANTHI, V. *et al.* A critical review on different harvesting techniques for algal based biodiesel production. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 780, p. 146467, 2021.
- ARSLAN-TONTUL, Sultan. Moisture sorption isotherm, isosteric heat and adsorption surface area of whole chia seeds. **Lwt**, [S. l.], v. 119, n. October 2019, p. 108859, 2020.
- AYACHI, Fakher *et al.* Application of statistical physics formalism for the modeling of adsorption isotherms of water molecules on the microalgae *Spirulina platensis*. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 114, p. 103–112, 2019.
- BAGCHI, Sourav Kumar; RAO, Pavuluri Srinivasa; MALLICK, Nirupama. Development of an oven drying protocol to improve biodiesel production for an indigenous chlorophycean microalga *Scenedesmus* sp. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 180, p. 207–213, 2015.
- BARROS, Ana I. *et al.* Harvesting techniques applied to microalgae: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 41, p. 1489–1500, 2015.
- BELGHIT, A.; BENNIS, A. Experimental analysis of the drying kinetics of cork. **Energy Conversion and Management**, [S. l.], v. 50, n. 3, p. 618–625, 2009.
- BHATTACHARYA, Munna; GOSWAMI, Saswata. Microalgae – A green multi-product biorefinery for future industrial prospects. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, [S. l.], v. 25, n. December 2019, p. 101580, 2020.
- BOUGAYR, El Houssayne *et al.* Experimental study of hygroscopic equilibrium and thermodynamic properties of sewage sludge. **Applied Thermal Engineering**, [S. l.], v. 143, n. July, p. 521–531, 2018.
- BRENNAN, Liam; OWENDE, Philip. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 14, n. 2, p. 557–577, 2010.
- CAI, Ting; PARK, Stephen Y.; LI, Yebo. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 19, p. 360–369, 2013.
- CHANDRASEKHAR, K. *et al.* Algae biorefinery: a promising approach to promote microalgae industry and waste utilization. **Journal of Biotechnology**, [S. l.], v. 345, n. December 2021, p. 1–16, 2021.
- CHEN, Chun Yen *et al.* Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 102, n. 1, p. 71–81, 2011.
- DEFRAEYE, Thijs. Advanced computational modelling for drying processes - A review. **Applied Energy**, [S. l.], v. 131, p. 323–344, 2014.
- FASAEI, F. *et al.* Techno-economic evaluation of microalgae harvesting and dewatering systems. **Algal Research**, [S. l.], v. 31, p. 347–362, 2018.
- GREENSPAN, Lewis. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 81A, n. 1, p. 89, 1977.

- HARUN, Razif *et al.* Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 1037–1047, 2010.
- HSSAINI, Lahcen *et al.* Hygroscopic proprieties of fig (*Ficus carica* L.): Mathematical modelling of moisture sorption isotherms and isosteric heat kinetics. **South African Journal of Botany**, [S. l.], v. 000, 2020.
- KAROGLOU, Maria *et al.* Water sorption isotherms of some building materials. **Drying Technology**, [S. l.], v. 23, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 289–303, 2005.
- KOUA, Blaise Kamenan *et al.* Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 51, n. 9, p. 1711–1723, 2014.
- KUMAR, Chandan; KARIM, M. A.; JOARDDER, Mohammad U. H. Intermittent drying of food products: A critical review. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 121, n. 1, p. 48–57, 2014. 14
- KUMAR, Mahesh; SANSANIWAL, Sunil Kumar; KHATAK, Pankaj. Progress in solar dryers for drying various commodities. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 55, p. 346–360, 2016.
- MANTZOROU, Antonia; VERVERIDIS, Filippos. Microalgal biofilms: A further step over current microalgal cultivation techniques. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 651, p. 3187–3201, 2019.
- MATA, Teresa M.; MARTINS, António A.; CAETANO, Nidia. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 217–232, 2010.
- MATHIMANI, Thangavel; MALLICK, Nirupama. A comprehensive review on harvesting of microalgae for biodiesel – Key challenges and future directions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 91, n. April 2018, p. 1103–1120, 2018.
- MILLEGE, John J.; HEAVEN, Sonia. A review of the harvesting of micro-algae for biofuel production. **Reviews in Environmental Science and Biotechnology**, [S. l.], v. 12, n. 2, p. 165–178, 2013.
- MKPUMA, Victor Okorie; MOHEIMANI, Navid Reza; ENNACERI, Houda. Microalgal dewatering with focus on filtration and antifouling strategies: A review. **Algal Research**, [S. l.], v. 61, n. December 2021, p. 102588, 2022.
- MO, Weiwei *et al.* Application of membrane dewatering for algal biofuel. **Algal Research**, [S. l.], v. 11, p. 1–12, 2015.
- MOLINA GRIMA, E. *et al.* Recovery of microalgal biomass and metabolites: Process options and economics. **Biotechnology Advances**, [S. l.], v. 20, n. 7–8, p. 491–515, 2003.
- MOUSSAOUI, Haytem *et al.* Investigation of hygroscopic equilibrium and modeling sorption isotherms of the argan products: A comparative study of leaves, pulps, and fruits. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 114, p. 12–22, 2019.
- NAYAK, Manoranjan; SWAIN, Dillip Kumar; SEN, Ramkrishna. Strategic valorization of de-oiled microalgal biomass waste as biofertilizer for sustainable and improved agriculture of rice (*Oryza sativa* L.)crop. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 682, p. 475–484, 2019.

- OUAFI, N. *et al.* Moisture sorption isotherms and heat of sorption of Algerian bay leaves (*Laurus nobilis*). **Maderas: Ciencia y Tecnologia**, [S. l.], v. 17, n. 4, p. 759–772, 2016.
- PRAGYA, Namita; PANDEY, Krishan K.; SAHOO, P. K. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 24, p. 159–171, 2013.
- PROMMUAK, Chattip *et al.* Computational fluid dynamic design of spent coffee ground cabinet dryer using recycled heat from air compressor. **Chemical Engineering Research and Design**, [S. l.], v. 153, p. 75–84, 2020.
- RAY, Ayusmita; NAYAK, Manoranjan; GHOSH, Amit. A review on co-culturing of microalgae: A greener strategy towards sustainable biofuels production. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 802, p. 149765, 2022.
- SIMAL, Susana *et al.* Water desorption thermodynamic properties of pineapple. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 80, n. 4, p. 1293–1301, 2007.
- SINGH, S. P.; SINGH, Priyanka. Effect of CO₂ concentration on algal growth: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 38, p. 172–179, 2014.
- SVAROVSKY, Ladislav. **Solid-Liquid Separation**. [S. l.]: Elsevier, 2001.
- TAGHAVIJELOUDAR, Mohsen *et al.* The effects of surfactants (sodium dodecyl sulfate, triton X-100 and cetyl trimethyl ammonium bromide) on the dewaterability of microalgae biomass using pressure filtration. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 273, n. September 2018, p. 565–572, 2019.
- TAGHAVIJELOUDAR, Mohsen; KEBRIA, Daryoush Yousefi; YAQOUBNEJAD, Poone. Simultaneous harvesting and extracellular polymeric substances extrusion of microalgae using surfactant: Promoting surfactant-assisted flocculation through pH adjustment. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 319, n. September 2020, p. 124224, 2021.
- YIN, Zhihong *et al.* A comprehensive review on cultivation and harvesting of microalgae for biodiesel production: Environmental pollution control and future directions. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 301, n. November 2019, p. 122804, 2020.
- ZHANG, Meijia *et al.* Membrane technologies for microalgal cultivation and dewatering: Recent progress and challenges. **Algal Research**, [S. l.], v. 44, n. September, p. 101686, 2019.

CAPÍTULO 2 - EQUILÍBRIO HIGROSCÓPICO E PROPRIEDADES TERMODINÂMICAS DA BIOMASSA ÚMIDA E LIOFILIZADA DA MICROALGA *Scenedesmus obliquus*.

Resumo: A remoção de água da microalga por meio da secagem com baixo consumo de energia é uns dos maiores desafios atualmente. A seleção de secadores com baixo consumo de energia necessita de dados termodinâmicos da microalga quanto à remoção de água por unidade de massa. Assim, esta pesquisa objetivou determinar as propriedades termodinâmicas de calor isostérico de sorção líquido, entropia, calor latente, calor isostérico de sorção total e energia livre de Gibbs associadas a secagem da biomassa de *Scenedesmus obliquus* BR003 com base nas isotermas de sorção. O teor de água de equilíbrio foi determinado pelo método gravimétrico estático em umidades relativas de 2,23 a 83,62% e nas temperaturas de 30 a 70°C. Foram testados 15 modelos para representar a sorção, em que o modelo de Peleg apresentou o melhor ajuste segundo o coeficiente de determinação e menor erro médio. Por meio da isoterma de sorção desse modelo, que apresentou comportamento sigmoidal de tipo II, determinaram-se as propriedades termodinâmicas da microalga pertinentes à secagem. O calor isostérico líquido requerido para a biomassa de microalgas atingir o teor de água de equilíbrio de 4% b.s foi 2901,29 e 2970,87 kJ·kg⁻¹, para a dessorção e adsorção, respectivamente. O calor latente variou entre 2334,9 a 2430,5 kJ·kg⁻¹, entre as temperaturas de 70 a 30°C, e o calor isostérico total para secagem da biomassa entre as mesmas temperaturas e com 4% de teor de água final foi entre 5236,19 e 5331,79 kJ·kg⁻¹. A entropia foi de 8,06 e 8,38 kJ·kg⁻¹·K⁻¹, na dessorção e adsorção, respectivamente. Na compensação entre entalpia e entropia foi observado a temperatura isocinética maior que temperatura média harmônica, o que permite concluir que a transferência de massa foi governada pela entalpia. O sinal da energia livre de Gibbs na temperatura isocinética apontou para a espontaneidade do processo de adsorção e a não espontaneidade de dessorção.

Palavras-chave: Calor isostérico; Entropia; Isotermas de sorção; Modelos matemáticos; *Tetrademus obliquus*.

CHAPTER 2 - HYGROSCOPIC EQUILIBRIUM AND THERMODYNAMIC PROPERTIES OF WET AND LYOPHILIZED MICROALGAE BIOMASS *Scenedesmus obliquus*.

Abstract: The removal of water from the microalgae through drying with low energy consumption is one of the biggest challenges today. The selection of energy-saving dryers requires thermodynamic data of microalgae regarding water removal per unit of mass. Thus, this research aimed to determine the thermodynamic properties of isosteric heat of liquid sorption, entropy, latent heat, isosteric heat of total sorption, and Gibbs-free energy associated with the drying of the biomass of *Scenedesmus obliquus* BR003 based on sorption isotherms. The equilibrium water content was determined by the gravimetric static method in relative humidity from 2.23 to 83.62% and at temperatures from 30 to 70°C. It was tested 15 models to represent sorption, in which the Peleg model presented the best fit according to the coefficient of determination and the lowest mean error. By means of the sorption isotherm of this model, which presented type II sigmoidal behavior, the thermodynamic properties of the microalgae which are relevant to the drying were determined. The liquid isosteric heat required for the microalgae biomass to reach the equilibrium water content of 4% b.s was 2901.29 and 2970.87 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ for desorption and adsorption, respectively. Latent heat ranged from 2334.9 to 2430.5 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, between temperatures of 70 to 30°C, and total isosteric heat for biomass drying between the same temperatures and with 4% of final water content was between 5236.19 and 5331.79 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$. Entropy was 8.06 and 8.38 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ in desorption and adsorption, respectively. In the compensation between enthalpy and entropy, isokinetic temperature greater than the harmonic mean temperature was observed, which allows concluding that mass transfer was governed by enthalpy. The Gibbs free energy signal at isokinetic temperature pointed to the spontaneity of the adsorption process and the no spontaneity of desorption.

Keywords: Isosteric heat; Entropy; Sorption isotherms; Mathematical models; *Tetradismus obliquus*.

1. INTRODUÇÃO

As microalgas são uma fonte de energia renovável e alimentos, com massiva capacidade de sequestro de carbono (ANANTHI *et al.*, 2021). Elas são organismos eucariotos e apresentam como vantagem o ciclo de vida curto, alta eficiência fotossintética e possibilidade de cultivo em áreas não agricultáveis (MOHSENPOUR *et al.*, 2021). Apesar dessas vantagens, a remoção de água da biomassa apresenta um grande desafio após a colheita, devido a grande quantidade de água presente na suspensão de células 0,1 a 5,0 g·L⁻¹ (CUEVAS-CASTILLO *et al.*, 2020; MKPUMA; MOHEIMANI; ENNACERI, 2022).

A remoção da água da biomassa é uma etapa importante para a conservação do produto para uso como alimento e combustíveis (KRATZER; MURKOVIC, 2021). A presença de água em alimentos contribui para a proliferação de microrganismos e reações químicas indesejáveis, causando sua deterioração (CHAUHAN *et al.*, 2021). Alguns dos métodos de remoção de água são floculação, sedimentação, centrifugação e filtração (YANG; HOU; MIAO, 2021). No entanto, nenhum desses métodos promove a desidratação completa da biomassa, que geralmente apresenta no final do processo um teor de água acima de 80 % (MKPUMA; MOHEIMANI; ENNACERI, 2022). Assim, é necessário o uso da secagem como uma etapa adicional às operações unitárias mecânicas para remoção de água (ORTIZ *et al.*, 2022).

A secagem, além de garantir a qualidade do produto, facilita seu armazenamento e reduz o custo de transporte (SIMIONI; QUADRI; DERNER, 2019). No entanto, realizar a secagem de microalga sem consumir muita energia é um desafio (SILVA *et al.*, 2021). As atuais tecnologias apresentam um balanço energético negativo na secagem (WANG; OSHITA; TAKAOKA, 2021). A melhora da eficiência térmica dos secadores é por meio do conhecimento das propriedades termodinâmicas da biomassa de microalgas (AYACHI *et al.*, 2019). A determinação das isotermas de sorção permite obter as propriedades termodinâmicas de interação da água com a biomassa (ARSLAN-TONTUL, 2020). Essas isotermas são curvas que relacionam o teor de água de equilíbrio e a umidade relativa, em função da temperatura (AYACHI *et al.*, 2019). Existem dois modelos de sorção, dessorção e adsorção, onde a dessorção avalia a perda de água do produto e a adsorção, a reidratação do produto (HSSAINI *et al.*, 2020).

Os experimentos de sorção geralmente são feitos pelo processo estático, no qual se colocam amostras em recipientes com temperatura e umidade relativa controlada, até atingirem o teor de água de equilíbrio (BOUGAYR *et al.*, 2018). Por meio dos dados de teor de água de

equilíbrio para as diferentes temperaturas e umidades relativas do ar, modelos matemáticos teóricos, empíricos e semi-empíricos são utilizados para descrever as isotermas (HSSAINI *et al.*, 2020). Após selecionar o modelo matemático com melhor ajuste aos dados experimentais, pode-se calcular o calor isostérico de sorção líquido, entropia, calor latente, calor isostérico de sorção total e energia livre de Gibbs (GU *et al.*, 2021).

Inicialmente, as pesquisas com isotermas de sorção tinham como foco alimentos e produtos agrícolas (MALLEK-AYADI; BAHLOUL; KECHAOU, 2020). Os estudos de equilíbrio hidroscópico foram estendidos no trabalho de Oliveira *et al.* (2009), para a cianobactéria *Spirulina platensis* e no de Le Loeuff *et al.* (2021) para algas *Sargassum muticum*. Assim como para lodo de esgoto por Bougayr *et al.* (2018), que tem aspectos análogos à suspensão de microalgas após a remoção mecânica da água (GU *et al.*, 2021). Porém poucas pesquisas relacionadas à biomassa de algas, principalmente a microalga *Scenedesmus obliquus*, foram encontradas na literatura recente.

Com o exposto, dados de teor de água de equilíbrio foram obtidos nesta pesquisa para a biomassa de *Scenedesmus obliquus* BR003 úmida e liofilizada, pelo método gravimétrico, em diferentes temperaturas e umidades relativas do ar. Um conjunto de modelos matemáticos foram ajustados aos dados experimentais para a predição das isotermas de sorção. A partir das isotermas, foram determinadas as propriedades termodinâmicas pertinentes ao processo de secagem, tais como o calor isostérico de sorção líquido, entropia, calor latente, calor isostérico de sorção total e energia livre de Gibbs da biomassa de microalgas.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Linhagem, condições de cultivo e concentração da biomassa de microalgas

As microalgas foram cultivadas em tanque aberto tipo *Raceway* de 4000 L, inoculadas com a linhagem *Scenedesmus obliquus* BR003 obtida da coleção de microalgas do Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa. O cultivo foi realizado em condições foto-autotróficas de iluminação natural, temperatura entre 22 e 30 °C, e com meio de cultura formulado a base de fertilizantes descritos por Rocha *et al.* (2019), suplementado com bicarbonato de sódio (NaHCO₃) como fonte de carbono. O acompanhamento diário do cultivo foi feito por meio do espectrofotômetro (Thermo Scientific, Multiskan Go, Estados Unidos), com leituras nos comprimentos de onda iguais a 680 e 750 nm, até atingir a fase estacionária.

Ao atingir essa fase, a biomassa foi coletada e concentrada por floculação e sedimentação, em um decantador de 750 L de capacidade. O agente floculante utilizado foi o polímero catiônico P044 (poliamina, SNF-Floerger, Áustria), com dose de $3,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ e pH ajustados em 10. Após a sedimentação, a suspensão foi reservada para os ensaios de filtração e centrifugação. Parte do material foi congelado a $-4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a outra parte foi liofilizada (L101, Liotop, Brasil). O material foi descongelado 12 h antes de ser colocado nos frascos do equilíbrio higroscópico.

2.2 Caracterização da Biomassa

O teor de água de equilíbrio da microalga foi obtido por gravimetria (Equação 1) após esta atingir o equilíbrio higroscópico com o ar circunvizinho nas diferentes temperaturas e umidades relativas. As amostras de biomassa foram acondicionadas em estufa a $105 \text{ }^{\circ}\text{C}$, e pesada em intervalos de 1 h até ser obtida a massa constante.

$$Ue = \frac{Mu}{Ms} \quad (1)$$

em que,

Ue - teor de água de equilíbrio em base seca ($\text{kg}\cdot\text{kg}^{-1}$);

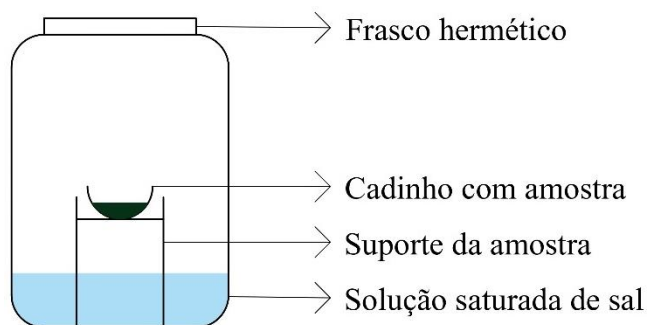
Mu - massa de água (g); e,

Ms - massa seca (g).

2.3 Experimento de Sorção

O teor de água de equilíbrio da microalga foi obtido experimentalmente por meio do método gravimétrico estático. Foram utilizadas amostras de 2 g de biomassa úmida e 0,2 g de biomassa liofilizada (BOUGAYR *et al.*, 2018). As amostras foram colocadas em um recipiente de vidro hermeticamente fechado e submetidas a diferentes condições de temperatura e umidade relativa (Figura 1).

Figura 1 – Ilustração da unidade experimental para determinação do equilíbrio higroscópico.



Fonte: O autor.

A condição de umidade relativa pode ser mantida constante no interior do recipiente hermeticamente fechado colocando-se soluções saturadas de diferentes sais. As umidades relativas fornecidas pelos sais nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70 °C são mostradas na Tabela 1 (BAGCHI; RAO; MALLICK, 2015; GREENSPAN, 1977; HOSSEINIZAND; SOKHANSANJ; LIM, 2018).

Tabela 1- Umidades relativas, em decimal, dos sais nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 e 70°C.

Sal	Temperatura (°C)				
	30	40	50	60	70
NaOH (Hidróxido de Sódio)	0,0758	0,0626	0,0494	0,0361	0,0229
KOH (Hidróxido de Potássio)	0,0738	0,0626	0,0572	0,0549	0,0532
LiCl (Cloreto de Lítio)	0,1128	0,1121	0,1110	0,1095	0,1075
CaCl (Cloreto de Cálcio)	0,2220	0,1930	0,1680	0,1690	0,2220
MgCl ₂ (Cloreto de Magnésio)	0,3244	0,3160	0,3054	0,2926	0,2777
NaBr (Brometo de Sódio)	0,5603	0,5317	0,5093	0,4966	0,4970
KI (Iodeto de Potássio)	0,6789	0,6609	0,6449	0,6311	0,6193
NaNO ₃ (Nitrato de Sódio)	0,7314	0,7100	0,6904	0,6735	0,6604
NaCl (Cloreto de Sódio)	0,7509	0,7468	0,7443	0,7450	0,7506
KCl (Cloreto de Potássio)	0,8362	0,8232	0,8121	0,8025	0,7949

Fonte: (AJIBOLA, 1989; GREENSPAN, 1977).

Os recipientes foram acondicionados em uma estufa e o equilíbrio considerado constante quando a diferença entre três quantificações de massa consecutivas foi menor que 1%, fazendo-se em triplicatas para cada temperatura e umidade relativa (AYACHI et al., 2019).

2.4 Modelagem matemática

Alguns modelos matemáticos foram usados na tentativa de representar o fenômeno de sorção. Os modelos utilizados para estudar as isothermas de dessorção e adsorção estão apresentados na Tabela 2, em que U_e é o teor de água de equilíbrio em base seca ($\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$ b.s), UR é a umidade relativa (decimal), T é a temperatura ($^{\circ}\text{C}$), e a, b, c, d , são as constantes dos modelos (adimensional).

O ajuste dos modelos matemáticos foi realizado por meio da linguagem de programação R, por meio de regressão não-linear. Assim, a determinação do modelo que melhor representou os fenômenos avaliados foi realizada de acordo com os parâmetros estatísticos: coeficiente de determinação (R^2), desvio padrão estimado e erro médio relativo, representados, respectivamente, pelas Equações 2, 3 e 4.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (Y^* - Y)^2}{\sum_{i=1}^n (\hat{y} - Y)^2} \quad (19)(2)$$

$$SD = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (Y - Y^*)^2}{GL}} \quad (3)$$

$$E = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \left| \frac{Y - Y^*}{Y} \right| \quad (4)$$

em que,

R^2 - coeficiente de determinação;

Y^* - valor calculado pelo modelo;

Y - valor observado experimentalmente;

$\hat{y}$ - valor médio observado no experimento;

SD - desvio padrão estimado (decimal);

GL - graus de liberdade do resíduo;

E - erro médio relativo (%); e,

n - número de dados do experimento.

Tabela 2- Modelos matemáticos utilizados para prever o equilíbrio higroscópico.

Modelo	Equação	Referência
Copace	$U_e = \exp(a - b T + c UR)$ (5)	(CORRÊA; MARTINS; MELO, 1995)
Sigma-Copace	$U_e = \exp(a - b T + c \exp UR)$ (6)	(CORRÊA; MARTINS; MELO, 1995)
GAB	$U_e = \frac{a b c UR}{(1 - c UR)(1 - b UR + b c UR)}$ (7)	(VAN DEN BERG; BRUIN, 1978)
Oswin	$U_e = a \frac{UR}{1 - UR}$ (8)	(OSWIN, 1946)
Oswin Modificado	$U_e = \frac{a + b T}{\left(\frac{1 - UR}{UR}\right)^{1/c}}$ (9)	(CHEN, 1988)
Halsey	$U_e = \left(\frac{-a}{T \ln UR}\right)^{\left(\frac{1}{b}\right)}$ (10)	(HALSEY, 1948)
Henderson	$U_e = \left[\frac{\ln(1 - UR)}{-a(T + 273,15)}\right]^{1/c}$ (11)	(HENDERSON, 1952)
Henderson-Thompson	$U_e = \left[\frac{\ln(1 - UR)}{-a(T + b)}\right]^{1/c}$ (12)	(THOMPSON; PEART; FOSTER, 1968)
Smith	$U_e = \exp[a - b T + c \ln(1 - UR)]$ (13)	(SMITH, 1947)
Harkins Jura	$U_e = \frac{\exp(1 - b T)}{c - \ln UR}$ (14)	(HARKINS, 1945)
White & Eiring	$U_e = \frac{1}{a + b UR}$ (15)	(ARSLAN-TONTUL, 2020)
Enderby	$U_e = \left(\frac{a}{1 - b UR} + \frac{c}{1 - d UR}\right) UR$ (16)	(BOUGAYR <i>et al.</i> , 2018)
Peleg	$U_e = a UR^c + b UR^d$ (17)	(PELEG, 1993)
Caurie	$U_e = \exp(a - b UR)$ (18)	(CAURIE, 1970)
Iglesias & Chirife	$U_e = a + b \frac{UR}{1 - UR}$ (19)	(CHIRIFE; IGLESIAS, 1978)

Fonte: O autor.

Adicionalmente, os modelos foram submetidos à análise de resíduos com o objetivo de verificar aqueles que eram tendenciosos.

2.5 Propriedades termodinâmicas da microalga

O cálculo das propriedades termodinâmicas da microalga foi efetuado a partir do modelo ajustado para as isotermas de sorção nas diferentes temperaturas. Inicialmente, esse cálculo foi realizado para o calor latente de vaporização da água livre (Equação 20).

$$L = 2502,2 - 2,39 T \quad (20)$$

em que,

L - calor latente de vaporização da água livre ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$); e,

T - temperatura ($^{\circ}\text{C}$).

O calor isostérico líquido de sorção (h_{ST}) foi calculado a partir do modelo isoterma de sorção experimental usando a equação de Clausius-Clapeyron (Equação 21). Considerando h_{ST} independente da temperatura no intervalo avaliado, o logaritmo neperiano da umidade relativa pode ser escrito na forma linear com $1/T_a$ (Equação 22), permitindo a determinação de h_{ST} e ΔS . O coeficiente angular na Equação 22 contém o calor isostérico de sorção (h_{ST}) dividido pela constante universal dos gases para vapor d'água (R), e o coeficiente linear contém a entropia (ΔS) dividido pela constante universal dos gases para vapor d'água (R). Obtendo o calor isostérico de sorção e o calor latente, pode-se encontrar o calor isostérico total pela Equação 23.

$$h_{ST} = -R \left[\frac{d(\ln UR)}{d\left(\frac{1}{T_a}\right)} \right]_{U_e} \quad (21)$$

$$\ln(UR) = \frac{h_{ST}}{R} \frac{1}{T_a} + \frac{\Delta S}{R} \quad (22)$$

$$Q_{ST} = h_{ST} + L \quad (23)$$

em que,

h_{ST} - calor isostérico de sorção ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$);

R - constante universal dos gases para vapor d'água ($0,4619$) ($\text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$);

UR - umidade relativa (decimal);

T_a - temperatura absoluta (K);

U_e - teor de água de equilíbrio em base seca (decimal);

ΔS - entropia diferencial de sorção ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$);

Q_{ST} - calor isostérico total ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$); e,

L - calor latente de vaporização da água livre ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$).

A relação entre calor isostérico de sorção e entropia é descrita por uma equação linear (equação 24), na qual o coeficiente angular é chamado de temperatura isocinética, e o coeficiente linear de energia livre de Gibbs isocinético, que determina a espontaneidade do processo. Para a validação da relação entre calor isostérico de sorção e entropia foi utilizada a temperatura média harmônica (Equação 25).

$$h_{ST} = T_B \Delta S + \Delta G_B \quad (24)$$

$$T_{hm} = \frac{N}{\sum_1^N \left(\frac{1}{T_A} \right)} \quad (25)$$

em que,

h_{ST} - calor isostérico de sorção ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$);

T_b - temperatura isocinética (K);

ΔS - entropia diferencial de sorção, ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

ΔG_B - energia livre de Gibbs isocinético ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$);

T_{hm} - temperatura média harmônica (K);

N – número de total de isotérmicas; e,

T_a - temperatura absoluta (K);

3. RESULTADO E DISCUSSÃO

3.1 Ajuste dos modelos matemáticos

O modelo que melhor se ajustou aos dados experimentais foi determinado por meio da regressão não linear. Na Tabela 3 são apresentados os valores do erro médio relativo e o desvio padrão da estimativa dos modelos matemáticos, testados nas temperaturas de 30 a 70 °C, nos experimentos de dessorção e adsorção.

Tabela 3 - Erro médio relativo (E) e desvio padrão (SD) da estimativa dos modelos matemáticos testados nas temperaturas de 30 a 70 °C no experimento de dessorção e adsorção da biomassa de microalga

Modelos		Dessorção					Adsorção				
		Temperatura (°C)									
		70	60	50	40	30	70	60	50	40	30
Copace	E (%)	9,98	6,22	7,19	8,62	5,38	7,65	5,02	8,26	9,16	3,69
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Sigma-Copace	E (%)	7,47	5,59	7,15	9,68	6,13	6,17	5,46	9,00	10,79	4,73
	SD	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
GAB	E (%)	12,83	8,47	6,49	6,18	4,57	11,65	7,66	4,11	5,17	5,19
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Oswin	E (%)	47,94	50,30	50,61	50,16	52,17	42,84	52,27	52,56	51,72	52,89
	SD	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05	0,02	0,03	0,03	0,04	0,05
Oswin Modificado	E (%)	12,39	8,83	4,70	6,16	4,36	12,02	8,30	4,41	5,94	3,73
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Halsey	E (%)	8,34	4,82	4,76	6,85	4,18	6,48	4,92	5,52	8,21	3,03
	SD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01
Henderson	E (%)	15,92	11,75	6,97	7,63	5,08	14,86	11,65	5,19	6,41	5,35
	SD	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Henderson-Thompson	E (%)	16,10	12,62	6,97	7,63	6,08	14,76	11,64	5,20	6,49	5,35
	SD	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Smith	E (%)	9,43	7,02	9,50	10,62	8,25	6,16	7,93	10,25	12,67	8,16
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Harkins Jura	E (%)	11,55	9,07	5,83	7,50	5,03	10,73	8,01	6,08	7,54	4,46
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
White & Eiring	E (%)	10,04	6,37	8,82	10,07	6,49	6,21	7,32	9,03	11,57	6,48
	SD	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
Enderby	E (%)	36,96	14,44	10,25	8,69	5,51	43,06	25,04	12,77	10,74	4,03
	SD	0,02	0,01	0,01	0,01	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01
Peleg	E (%)	7,89	2,87	2,48	4,17	2,79	6,07	5,00	1,95	3,48	2,89
	SD	0,01	0,00	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,00
Caurie	E (%)	9,47	6,15	7,19	8,62	5,48	6,88	5,02	7,82	9,17	3,70
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01
Inglesias & Chirife	E (%)	8,74	7,66	10,03	11,68	9,86	6,07	8,36	11,57	14,11	9,47
	SD	0,01	0,01	0,01	0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	0,01	0,02

Fonte: O autor.

Por meio dos parâmetros apresentados na Tabela 3, foi possível indicar um bom ajuste de modelo, quando o erro médio relativo foi inferior a 10% e desvio padrão próximo de 0 (ARSLAN-TONTUL, 2020; MCLAUGHLIN; MAGEE, 1998; VIGANÓ *et al.*, 2012). Todos os modelos tiveram o desvio padrão próximo de 0, porém alguns tiveram erro médio superior a 10%. Foram descartados, assim, os modelos de Sigma-Copace, GAB, Oswin, Oswin Modificado, Henderson, Henderson-Thompson, Smith, Harkins Jura, White & Eiring, Enderby e Inglesias & Chirife.

O modelo de Oswin apresentou o maior erro médio relativo independente da temperatura entre todos os modelos. Enquanto os modelos de Sigma-Copace, GAB, Smith, Harkins Jura, White & Eiring, Inglesias & Chirife apresentaram erro relativo médio maior que 10% em certas temperaturas na dessorção ou adsorção. Já os modelos de Oswin Modificado, Henderson, Henderson-Thompson e Enderby tiveram erro relativo médio aumentado de acordo com o aumento da temperatura.

Logo, os modelos matemáticos mais apropriados para prever o teor de água de equilíbrio, foram os de Copace, Halsey, Peleg e Caurie. Em seguida, foi determinado o coeficiente de determinação dos modelos selecionados para as diferentes temperaturas no experimento de dessorção e adsorção (Tabela 4).

Tabela 4 - Coeficiente de determinação (R^2) dos modelos matemáticos nas temperaturas de 30 a 70 °C no experimento de dessorção e adsorção da biomassa de microalga.

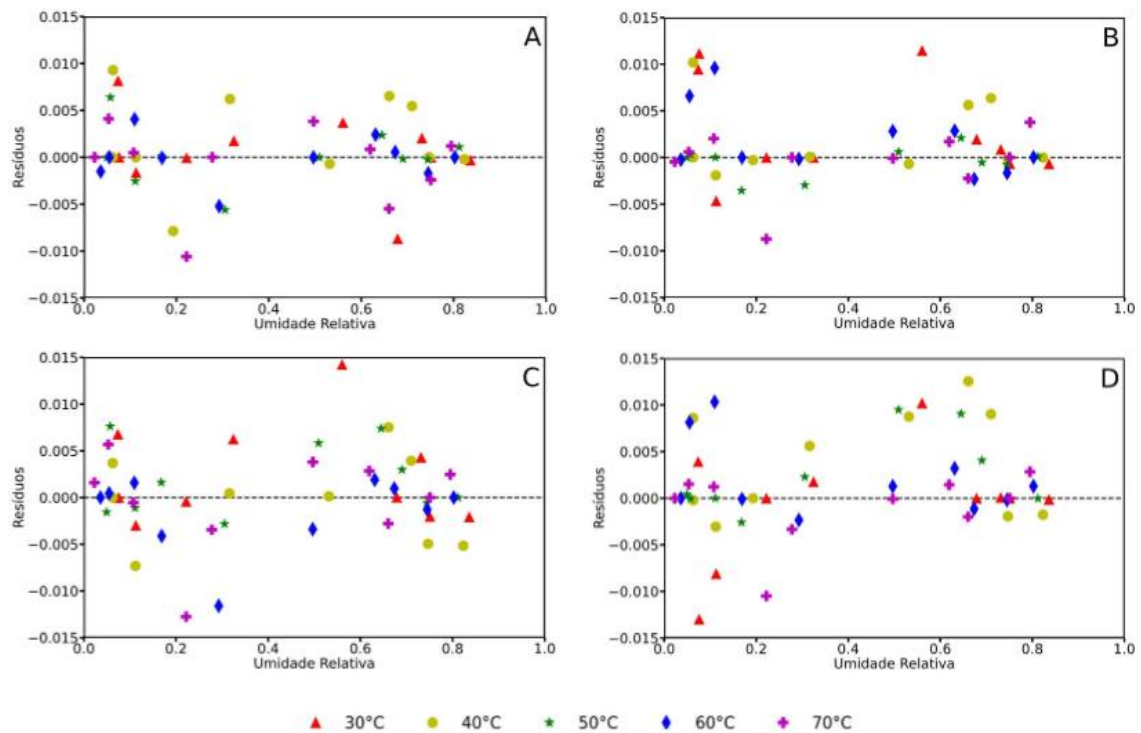
Temperatura (°C)	Processo	Modelos			
		Copace	Halsey	Peleg	Caurie
70	Dessorção	0,9537	0,9723	<u>0,9825</u>	0,9501
	Adsorção	0,9606	0,9775	<u>0,9828</u>	0,9621
60	Dessorção	0,9727	0,9849	<u>0,9944</u>	0,9723
	Adsorção	0,9818	0,9803	<u>0,9842</u>	0,9817
50	Dessorção	0,9802	0,9912	<u>0,9943</u>	0,9803
	Adsorção	0,9660	0,9858	<u>0,9972</u>	0,9671
40	Dessorção	0,9554	0,9784	<u>0,9881</u>	0,9554
	Adsorção	0,9638	0,9782	<u>0,9889</u>	0,9637
30	Dessorção	0,9773	0,9881	<u>0,9930</u>	0,9771
	Adsorção	0,9856	0,9865	<u>0,9924</u>	0,9856

Fonte: O autor.

A partir dos dados da Tabela 4, verifica-se que o modelo de Peleg foi o melhor entre os demais, com coeficiente de determinação entre 0,9825 e 0,9972, seguido do modelo de Halsey, com coeficientes de determinação maiores que 0,97 (ARSLAN-TONTUL, 2020). Os modelos de Copace e Caurie apresentaram os menores coeficiente de determinação próximo a 0,95 em algumas temperaturas. O Apêndice A apresenta os coeficientes de determinação dos outros modelos.

O modelo de Peleg é frequente utilizado para alimentos e biomassas (ARSLAN-TONTUL, 2020), como na pesquisa com lodo de esgoto, que é uma suspensão de partículas de pequeno diâmetro, assim como as microalgas, e apresentam os mesmo desafios na remoção de água após uma ação de floculação e desidratação mecânica segundo Ameri; Hanini; Boumahdi, (2020). Esse modelo foi o de melhor ajuste na pesquisa reportada por Bougayr *et al.*, (2018) para lodo de esgoto. O modelo de Halsey também apresentou bons coeficiente de determinação na pesquisa com as algas marrons *Sargassum muticum* e lodo de esgoto, porém não foi o mais adequado em ambas (GU *et al.*, 2021; LE LOEUFF *et al.*, 2021). Com o exposto, os modelos de Halsey e Peleg foram escolhidos para a avaliação da distribuição dos resíduos nos processos de dessorção e adsorção (Figura 2). O Apêndice B apresenta a distribuição de resíduos dos outros modelos apresentados na Tabela 2.

Figura 2 - Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Peleg (A e B) e Halsey (C e D).



Fonte: O autor.

Como mostra a Figura 2, os modelos de Halsey e Peleg tiveram sua distribuição de resíduos de forma aleatória. O modelo de Halsey que obteve um erro médio relativo maior que o modelo de Peleg, logo observa um maior valor de resíduo para as diferentes temperaturas e umidades relativa do ambiente.

O modelo de Peleg foi escolhido como o melhor para representar as isotermas de sorção da biomassa da microalga *S. obliquus*, pois apresentou o maior coeficiente de determinação e menor erro médio relativo entre todos os modelos.

3.2 Análise do modelo

Os parâmetros do modelo de Peleg para os processos de dessorção e adsorção nas temperaturas de 30°C a 70°C são apresentados na Tabela 5.

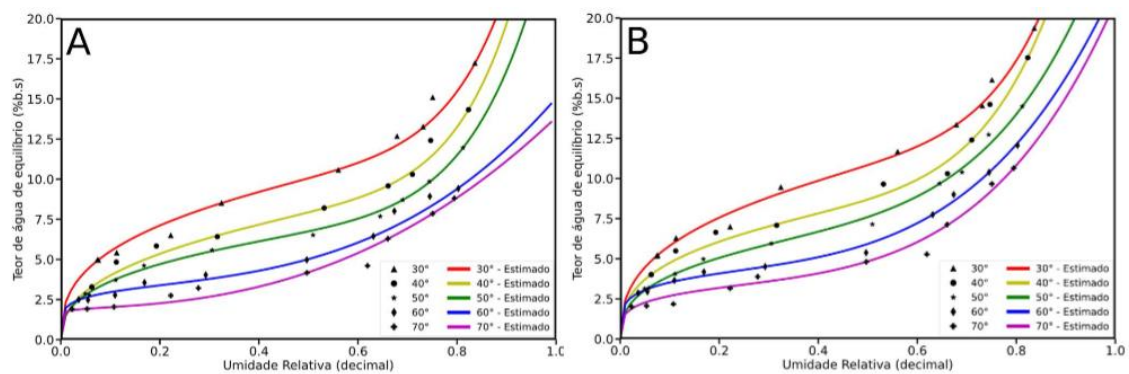
Tabela 5 - Parâmetro do modelo de Peleg para a dessorção e adsorção nas temperaturas de 30°C a 70°C.

Processo	Temperatura (°C)	Parâmetros			
		a	b	c	d
Dessorção	30	0,1393	0,2437	0,3798	7,5195
	40	0,1073	0,2633	0,3547	6,4512
	50	0,0911	0,1709	0,3669	4,9952
	60	0,0563	0,1640	0,2039	3,9839
	70	0,0465	0,1634	0,2393	4,1888
Adsorção	30	0,1290	0,2230	0,3699	8,1940
	40	0,1051	0,2279	0,4197	8,1834
	50	0,0861	0,1832	0,3758	7,3245
	60	0,0440	0,1065	0,1733	3,2534
	70	0,0226	0,1159	0,0556	2,5180

Fonte: O autor.

Por meio dos parâmetros da Tabela 5, realizou-se o ajuste do modelo de Peleg para os processos de adsorção e dessorção nas temperaturas de 30°C a 70°C (Figura 3). Pode-se notar que a temperatura e a umidade relativa influenciaram no teor de água de equilíbrio. O Apêndice C apresenta os parâmetros para cada modelo.

Figura 3 - Ajuste do modelo de Peleg para a adsorção (A) e dessorção (B) nas temperaturas de 30°C a 70°C.



Fonte: O autor.

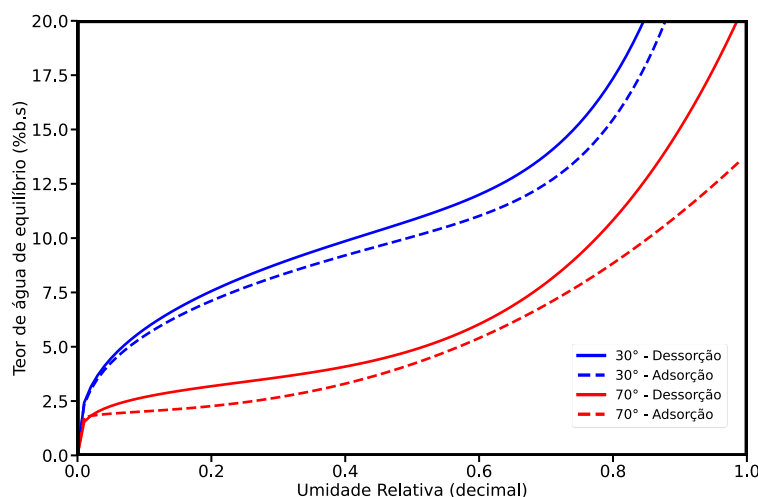
A Figura 3 apresenta as isotermas de dessorção e adsorção da biomassa de microalga em diferentes temperaturas. Foram observadas duas zonas de flexão, entre 0 e 10%, e entre 70 e 90% de umidade relativa, formando assim três regiões distintas. Dessa forma, pode ser considerado uma isoterma na forma sigmoidal do tipo II (CYCHOSZ; THOMMES, 2018). As três zonas representam comportamentos distintos do processo de transferência de massa, em

que na primeira zona refere-se à água na monocamada da biomassa; a segunda zona apresenta a água de ligação da biomassa; e a terceira zona, a água livre na biomassa (ARSLAN-TONTUL, 2021). O mesmo tipo de isoterma de sorção foi encontrada por Gu *et al.* (2021) com lodo e por Oliveira *et al.* (2009) com *Spirulina plantensis*.

Observa-se na Figura 3 que ao diminuir a umidade relativa, para uma isoterma, o teor de água de equilíbrio diminui, diferentemente da temperatura, em que sua redução, para um valor de umidade relativa constante, resulta em um acréscimo do teor de água de equilíbrio. Com o aumento da temperatura, as moléculas contêm mais energia interna e vibram com maior intensidade, o que diminui sua força de atração com a biomassa, e também reduz os locais ativos para a ligação da água (MALLEK-AYADI; BAHLOUL; KECHAOU, 2020). Já a umidade relativa está relacionada com a quantidade de moléculas de água presentes no ambiente. Logo o aumento da pressão de vapor externa dificulta a perda de água da biomassa, porque a pressão de vapor interna se torna menor. Assim, para atingir o equilíbrio, a pressão externa transfere moléculas de água para a biomassa (BOUGAYR *et al.*, 2018).

Por meio da Figura 3, observou-se que não há concordância entre o comportamento das curvas, pois para um mesmo valor de umidade relativa, o teor de umidade de equilíbrio na dessorção é maior que na adsorção. A diferença entre as isotermas de dessorção e adsorção a uma dada temperatura para um material é denominada histerese (HSSAINI *et al.*, 2020) (Figura 4).

Figura 4 – Isotermas de dessorção e adsorção do modelo de Peleg nas temperaturas de 30°C e 70°C.



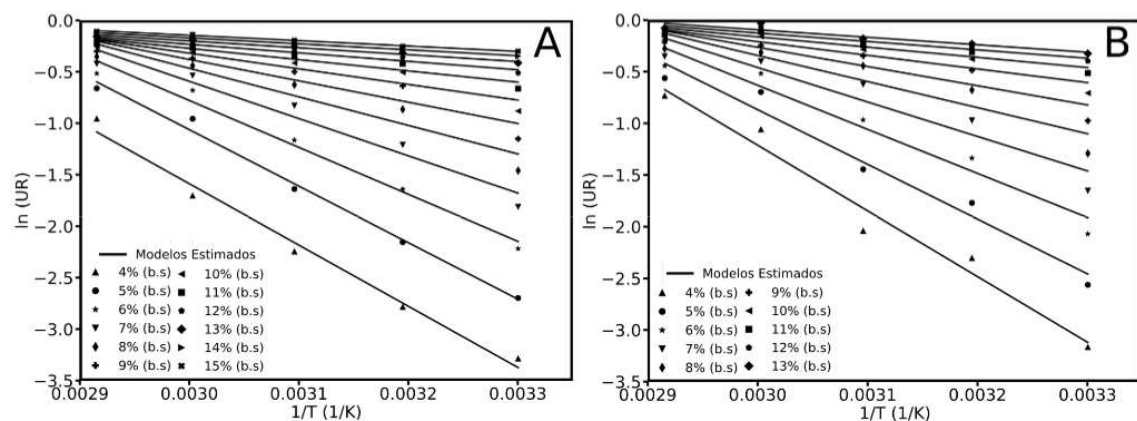
Fonte: O autor.

O fenômeno representado na Figura 4 pode ser explicado com base na contração de volume que ocorre durante a dessorção de umidade no processo de secagem. No experimento de dessorção todos os poros estavam inicialmente preenchidos, e ao ser liofilizados, perderam essa água (MALLEK-AYADI; BAHLOUL; KECHAOU, 2020). Logo, houve um novo arranjo estrutural, de forma que os poros ficaram menores que antes, o que resulta em uma condição de equilíbrio diferente (CYCHOSZ; THOMMES, 2018).

3.3 Propriedades termodinâmicas

Com o modelo de Peleg é possível determinar qual a umidade relativa correspondente a determinado teor de água de equilíbrio e temperatura. Foi traçado, assim, as curvas que relacionam o logaritmo neperiano da umidade relativa com o inverso da temperatura, em Kelvin, em diferentes teores de água de equilíbrio, conforme mostra a Figura 5, para a dessorção e adsorção.

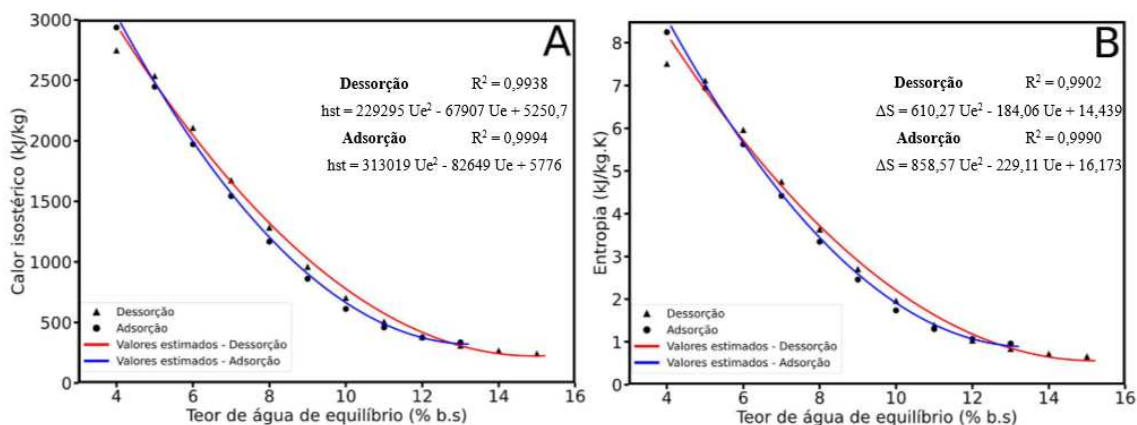
Figura 5 - Relação entre o logaritmo neperiano da umidade relativa e o inverso da temperatura, em diferentes teores de água de equilíbrio, para a dessorção (A) e adsorção (B).



Fonte: O autor.

Pelas curvas apresentadas na Figura 5, foi possível determinar o calor isostérico líquido e a entropia. Primeiramente foi ajustado o modelo linear para cada curva, e por meio dos coeficientes angulares e lineares foram obtidos o calor isostérico e a entropia, respectivamente. A Figura 6 apresenta a relação entre o calor isostérico e entropia com o teor de água de equilíbrio, juntamente com suas equações polinomiais ajustadas e os respectivos coeficientes de determinação, para dessorção e adsorção.

Figura 6 – Relação entre o calor isostérico (A) e entropia (B) com o teor de água de equilíbrio, juntamente com suas equações polinomiais ajustadas e os respectivos coeficientes de determinação, para dessorção e adsorção.



Fonte: O autor.

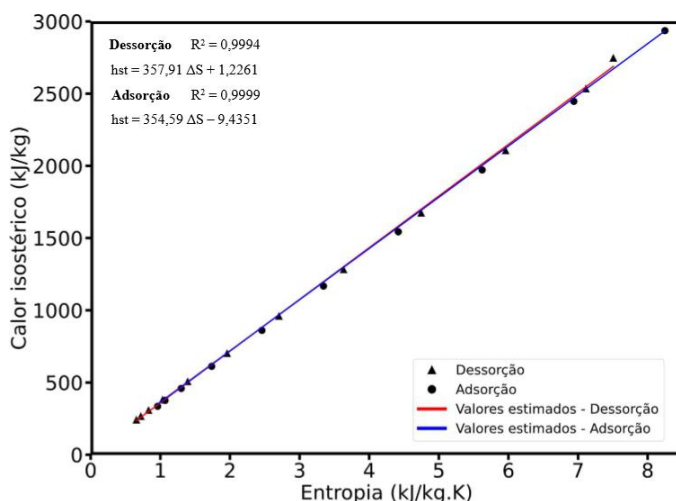
A Figura 6 apresenta o calor isostérico líquido em função do teor de umidade de equilíbrio para as curvas de dessorção e adsorção. O valor do calor isostérico líquido variou entre 2901,29 e 223,78 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ na dessorção, e entre 2970,87 e 321,65 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ na adsorção. O calor isostérico de dessorção é considerado a quantidade mínima de calor requerida para remover uma quantidade de água adsorvida na fase sólida da biomassa, enquanto que a adsorção é a energia de ligação entre elas (HSSAINI *et al.*, 2020; OLIVEIRA *et al.*, 2009). Observou-se um maior gasto de energia entre 5 e 12% b.s de teor de água de equilíbrio na dessorção, uma vez que nessa faixa a adsorção da molécula de água com a biomassa é maior (ARSLAN-TONTUL, 2020). Com isso, percebeu-se que com uma maior quantidade de água, a ligação entre a molécula de água e biomassa se torna mais fraca, próximo ao comportamento da água livre (HSSAINI *et al.*, 2020). Assim, essa propriedade termodinâmica permite estimar as necessidades energéticas do processo de secagem fornecendo, também, dados sobre o estado da água no produto.

Da mesma forma, verificou-se o mesmo comportamento para a entropia na Figura 6, variando entre 8,06 e 0,56 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ na dessorção, e 8,38 e 0,90 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ na adsorção. Segundo Azuara e Beristain (2006) a entropia está relacionada a ordem-desordem das moléculas sorvidas no produto. Em maiores teores de água, há mais água presente nos sítios ativos do produto, logo uma menor desordem no sistema, por isso uma menor entropia (KOUA *et al.*, 2014). O inverso é verificado para menores teores de água, esperando-se uma forte

ligação da água nos sítios ativos do produto (AZUARA; BERISTAIN, 2006). Os valores do calor latente de vaporização foram 2334,9; 2358,8; 2382,7; 2406,6 e 2430,5 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ para as temperaturas de 70, 60, 50, 40 e 30 °C, respectivamente. Isso demonstrou um menor requerimento de energia para a vaporização da água para as temperaturas maiores, evidenciando a relação inversa entre temperatura e calor latente de vaporização (Equação 20). Logo, o calor isostérico total para secagem da biomassa com 4% seria de 5236,19; 5260,09; 5283,99; 5307,89 e 5331,79 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, entre as temperaturas de 70 a 30°C, respectivamente.

Ao se relacionar a entropia e calor isostérico pelo modelo linear (Equação 24), foi possível adicionar informações sobre o comportamento de sorção. A Figura 7 mostra a relação entre o calor isostérico líquido e a entropia, para adsorção e dessorção, independente da temperatura, com as respectivas equações lineares e coeficiente de determinação.

Figura 7 - Relação entre o calor isostérico líquido e a entropia para dessorção e adsorção da água na biomassa de microalga, independente da temperatura, com equação linear e coeficiente de determinação.



Fonte: O autor.

A Figura 7 permite verificar que o calor isostérico e a entropia se correlacionam com coeficiente de determinação de 0,9994 para a dessorção e 0,9999 na adsorção. Pela equação obtida, foi possível encontrar a temperatura isocinética pela inclinação da reta, que foi igual a 84,91 e 81,59 °C, para dessorção e adsorção, respectivamente. A temperatura isocinética é a temperatura na qual as reações de sorção ocorrem na mesma velocidade (HSSAINI *et al.*, 2020). A temperatura isocinética é comparada a temperatura média harmônica, para saber a grandeza dominante no processo de transferência de massa, ou seja, o calor isostérico que seria a entalpia

ou a entropia (CAMAÑO ECHAVARRIA; RIVERA TORRES; ZAPATA MONTOYA, 2021). Nesse caso, a temperatura média harmônica foi de 49,38 °C, sendo inferior a temperatura isocinética, logo o processo de sorção foi comandado pela entalpia (BOUGAYR *et al.*, 2018).

O coeficiente linear apresentado na Figura 7 representa a energia livre de Gibbs, sendo igual a 1,23 e -9,44 kJ·kg⁻¹, para dessorção e adsorção, respectivamente. Os sinais dos valores de energia livre de Gibbs, apontam a espontaneidade do processo, sendo o processo de dessorção não espontâneo e adsorção espontâneo, como esperado (XIAO; TONG, 2013).

4. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos sugerem-se que entre os modelos trabalhados, o de melhor ajuste para prever o teor de água de equilíbrio foram os de Copace, Halsey, Peleg e Caurie. Dentre esses, o modelo de Peleg foi selecionado por apresentar o maior coeficiente de determinação, entre 0,9825 e 0,9972, menor erro médio entre os modelos e não foi tendencioso. As isotermas segundo o modelo de Peleg para adsorção e dessorção foram da forma sigmoidal do tipo II.

O calor isostérico líquido necessário para a biomassa de microalgas atingir o teor de água de equilíbrio de 4% b.s foi 2901,29 e 2970,87 kJ·kg⁻¹, na dessorção e adsorção, respectivamente, enquanto a entropia foi de 8,06 e 8,38 kJ·kg⁻¹·K⁻¹, na dessorção e adsorção, respectivamente. O calor latente de vaporização foi de 2334,9 a 2430,5 kJ·kg⁻¹ e o calor isostérico total para secagem da biomassa com teor de água de equilíbrio de 4% b.s foi entre 5236,19 a 5331,79 kJ·kg⁻¹. Na compensação entre entalpia e entropia foi satisfatória para representar o fenômeno, sendo o processo governado pela entalpia. A energia livre de Gibbs na temperatura isocinética foi de 1,23 e -9,44 kJ·kg⁻¹, para dessorção e adsorção, respectivamente, o que representou a espontaneidade do processo de adsorção e não espontaneidade da dessorção.

Neste estudo, os dados termodinâmicos e o comportamento da isotermas de sorção foram apresentados e serão de grande utilidade na concepção de sistemas de secagem, e na comparação do comportamento das isotermas pelo método estático com o método dinâmico. A secagem em diferentes umidades relativas e temperaturas pode afetar a qualidade da biomassa, e os dados obtidos podem, ser usados para estudos relacionados à qualidade do produto. Observou-se a existência de um teor de água na monocamada, sendo este um parâmetro relevante para o estudo do armazenamento do produto após a secagem. Adicionalmente, sugere-se um estudo para definir condições de armazenagem após a secagem, no qual os parâmetros

de qualidade da biomassa de *Scenedesmus obliquus* seria comparada com o da secagem por liofilização.

5. REFERÊNCIA

AJIBOLA, O. O. Thin-layer drying of melon seed. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 9, n. 4, p. 305–320, 1989.

AMERI, Billal; HANINI, Salah; BOUMAHDI, Mouloud. Influence of drying methods on the thermodynamic parameters, effective moisture diffusion and drying rate of wastewater sewage sludge. **Renewable Energy**, [S. l.], v. 147, p. 1107–1119, 2020.

ANANTHI, V. *et al.* A critical review on different harvesting techniques for algal based biodiesel production. **Science of The Total Environment**, [S. l.], v. 780, p. 146467, 2021.

ARSLAN-TONTUL, Sultan. Moisture sorption isotherm, isosteric heat and adsorption surface area of whole chia seeds. **Lwt**, [S. l.], v. 119, n. October 2019, p. 108859, 2020.

ARSLAN-TONTUL, Sultan. Moisture sorption isotherm and thermodynamic analysis of quinoa grains. **Heat and Mass Transfer/Waerme- und Stoffuebertragung**, [S. l.], v. 57, n. 3, p. 543–550, 2021.

AYACHI, Fakher *et al.* Application of statistical physics formalism for the modeling of adsorption isotherms of water molecules on the microalgae *Spirulina platensis*. **Food and Bioproducts Processing**, [S. l.], v. 114, p. 103–112, 2019.

AZUARA, Ebner; BERISTAIN, Cesar I. Enthalpic and entropic mechanisms related to water sorption of yogurt. **Drying Technology**, [S. l.], v. 24, n. 11, p. 1501–1507, 2006.

BAGCHI, Sourav Kumar; RAO, Pavuluri Srinivasa; MALLICK, Nirupama. Development of an oven drying protocol to improve biodiesel production for an indigenous chlorophycean microalga *Scenedesmus* sp. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 180, p. 207–213, 2015.

BOUGAYR, El Houssayne *et al.* Experimental study of hygroscopic equilibrium and thermodynamic properties of sewage sludge. **Applied Thermal Engineering**, [S. l.], v. 143, n. July, p. 521–531, 2018.

CAMAÑO ECHAVARRIA, Jairo Andres; RIVERA TORRES, Ana Maria; ZAPATA MONTTOYA, José Edgar. Sorption isotherms and thermodynamic properties of the dry silage of red tilapia viscera (*Oreochromis* spp.) obtained in a direct solar dryer. **Heliyon**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. e06798, 2021.

CAURIE, M. A new model equation for predicting safe storage moisture levels for optimum stability of dehydrated foods. **International Journal of Food Science & Technology**, [S. l.], v. 5, n. 3, p. 301–307, 1970.

CHAUHAN, Ashutosh *et al.* Optimization of pineapple drying based on energy consumption, nutrient retention, and drying time through multi-criteria decision-making. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 292, p. 125913, 2021.

CHEN, Chia-Chung. **A study of equilibrium relative humidity for yellow-dent corn kernels**. [S. l.]: University of Minnesota, 1988.

CHIRIFE, Jorge; IGLESIAS, Hector A. Equations for fitting water sorption isotherms of foods: Part 1—a review. **International Journal of Food Science & Technology**, [S. l.], v. 13, n. 3, p. 159–174, 1978.

CORRÊA, P. C.; MARTINS, D. S. R.; MELO, E. C. Umigrãos: Programa para o cálculo do teor de umidade de equilíbrio para os principais produtos agrícolas. **Viçosa: Centro Nacional de Treinamento em Armazenagem**, [S. l.], 1995.

CUEVAS-CASTILLO, Gabriela A. *et al.* Advances on the processing of microalgal biomass for energy-driven biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 125, n. November 2019, p. 109606, 2020.

CYCHOSZ, Katie A.; THOMMES, Matthias. Progress in the Physisorption Characterization of Nanoporous Gas Storage Materials. **Engineering**, [S. l.], v. 4, n. 4, p. 559–566, 2018.

GREENSPAN, Lewis. Humidity fixed points of binary saturated aqueous solutions. **Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry**, [S. l.], v. 81A, n. 1, p. 89, 1977.

GU, Zhipan *et al.* Mathematical modelling of water sorption isotherms and thermodynamic properties of wastewater sewage sludge. **International Journal of Low-Carbon Technologies**, [S. l.], v. 16, n. 4, p. 1150–1163, 2021.

HALSEY, George. Physical adsorption on non-uniform surfaces. **The Journal of chemical physics**, [S. l.], v. 16, n. 10, p. 931–937, 1948.

HARKINS, William D. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. **The Journal of Chemical Physics**, [S. l.], v. 13, n. 9, p. 381–382, 1945. Disponível em: <https://doi.org/10.1063/1.1724054>

HENDERSON, S. M. A basic concept of equilibrium moisture. **Agricultural engineering**, [S. l.], v. 33, p. 29–32, 1952.

HOSSEINIZAND, Hasti; SOKHANSANJ, Shahab; LIM, C. Jim. Studying the drying mechanism of microalgae *Chlorella vulgaris* and the optimum drying temperature to preserve quality characteristics. **Drying Technology**, [S. l.], v. 36, n. 9, p. 1049–1060, 2018.

HSSAINI, Lahcen *et al.* Hygroscopic proprieties of fig (*Ficus carica* L.): Mathematical modelling of moisture sorption isotherms and isosteric heat kinetics. **South African Journal of Botany**, [S. l.], v. 000, 2020.

KOUA, Blaise Kamenan *et al.* Thermodynamic analysis of sorption isotherms of cassava (*Manihot esculenta*). **Journal of Food Science and Technology**, [S. l.], v. 51, n. 9, p. 1711–1723, 2014.

KRATZER, Regina; MURKOVIC, Michael. Food Ingredients and Nutraceuticals from Microalgae: Main Product Classes and Biotechnological Production. **Foods**, [S. l.], v. 10, n. 7, p. 1626, 2021.

LE LOEUFF, Jeanne *et al.* Mathematical Modeling of Air Impingement Drying of the Brown Algae *Sargassum muticum* (Fucales). **Chemical Engineering and Technology**, [S. l.], v. 44, n. 11, p. 2073–2081, 2021.

MALLEK-AYADI, Sana; BAHLOUL, Neila; KECHAOU, Nabil. Mathematical modelling of water sorption isotherms and thermodynamic properties of *Cucumis melo* L. seeds. **LWT**, [S. l.], v. 131, n. December 2019, p. 109727, 2020.

- MCLAUGHLIN, C. P.; MAGEE, T. R. A. The determination of sorption isotherm and the isosteric heats of sorption for potatoes. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 35, n. 3, p. 267–280, 1998.
- MKPUMA, Victor Okorie; MOHEIMANI, Navid Reza; ENNACERI, Houda. Microalgal dewatering with focus on filtration and antifouling strategies: A review. **Algal Research**, [S. l.], v. 61, n. December 2021, p. 102588, 2022.
- MOHSENPOUR, Seyedeh Fatemeh *et al.* Integrating micro-algae into wastewater treatment: A review. **The Science of the total environment**, [S. l.], v. 752, n. September 2020, p. 142168, 2021.
- OLIVEIRA, E. G. *et al.* Characterization of thin layer drying of *Spirulina platensis* utilizing perpendicular air flow. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 100, n. 3, p. 1297–1303, 2009.
- ORTIZ, Antonio *et al.* Optimization of multi-stage thickening of biomass in a demonstrative full-scale microalgae-based wastewater treatment system. **Separation and Purification Technology**, [S. l.], v. 281, p. 119830, 2022.
- OSWIN, C. R. The kinetics of package life. III. The isotherm. **Journal of the Society of Chemical Industry**, [S. l.], v. 65, n. 12, p. 419–421, 1946.
- PELEG, Micha. Assessment of a semi-empirical four parameter general model for sigmoid moisture sorption isotherms. **Journal of Food Process Engineering**, [S. l.], v. 16, n. 1, p. 21–37, 1993.
- ROCHA, Dilson Novais *et al.* Combination of trace elements and salt stress in different cultivation modes improves the lipid productivity of *Scenedesmus* spp. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 289, 2019.
- SILVA, João Paulo Siqueira *et al.* Indirect solar drying of *Spirulina platensis* and the effect of operating conditions on product quality. **Algal Research**, [S. l.], v. 60, n. August, 2021.
- SIMIONI, Taysnara; QUADRI, Marinho B.; DERNER, Roberto B. Drying of *Scenedesmus obliquus*: Experimental and modeling study. **Algal Research**, [S. l.], v. 39, p. 101428, 2019.
- SMITH, Sherman E. The Sorption of Water Vapor by High Polymers. **Journal of the American Chemical Society**, [S. l.], v. 69, n. 3, p. 646–651, 1947.
- THOMPSON, T. L.; PEART, R. M.; FOSTER, G. H. Mathematical simulation of corn drying a new model. **Transaction of the ASAE**, [S. l.], v. 11, n. 4, p. 582–586, 1968.
- VAN DEN BERG, C.; BRUIN, S. Water activity and its estimation in food systems. *In*: 1978, **Proceedings Int. Symp. Properties of Water in Relation to Food Quality and Stability, Osaka, 1978**. [S. l.: s. n.]
- VIGANÓ, Juliane *et al.* Role of enthalpy and entropy in moisture sorption behavior of pineapple pulp powder produced by different drying methods. **Thermochimica Acta**, [S. l.], v. 528, p. 63–71, 2012.
- WANG, Quan; OSHITA, Kazuyuki; TAKAOKA, Masaki. Effective lipid extraction from undewatered microalgae liquid using subcritical dimethyl ether. **Biotechnology for Biofuels**, [S. l.], v. 14, n. 1, p. 17, 2021.
- XIAO, Qian; TONG, Qunyi. Thermodynamic properties of moisture sorption in pullulan-sodium alginate based edible films. **Food Research International**, [S. l.], v. 54, n. 2, p. 1605–1612, 2013.
- YANG, Zijun; HOU, Jun; MIAO, Lingzhan. Harvesting freshwater microalgae with natural

polymer flocculants. **Algal Research**, [S. l.], v. 57, n. August 2020, p. 102358, 2021.

CAPÍTULO 3 - OPERAÇÕES UNITÁRIAS PARA COLHEITA E CONCENTRAÇÃO DA SUSPENSÃO DE BIOMASSA DE *Scenedesmus obliquus*.

Resumo: A biomassa de microalga é utilizada para biocombustíveis, alimentos e mitigação de carbono. Apesar da taxa de produção de biomassa elevada, o custo de processamento de microalgas é elevado, principalmente na secagem. Logo, neste estudo objetivou-se investigar alternativas para a redução dos custos da colheita pela diminuição do consumo de energia e otimizar as etapas de remoção mecânica da água anteriores à secagem. A biomassa de microalgas avaliada é da linhagem de *Scenedesmus obliquus* BR003. Após a etapa de seleção das operações unitárias em condições otimizadas para a concentração da biomassa, estas foram validadas em um estudo de aumento de escala, seguida da combinação das mesmas. As operações unitárias selecionadas foram a floculação, filtração (por gravidade e a vácuo) e a centrifugação. Estas técnicas de concentração foram combinadas em 3 rotas, cada uma delas contendo 3 etapas de concentração. A primeira rota utilizou a floculação, seguida da filtração por gravidade e centrifugação. A segunda rota foi análoga, porém substituindo a filtração por gravidade pela filtração a vácuo, e na terceira rota, a filtração foi substituída pela centrifugação. Na etapa experimental em laboratório, foi selecionada a dose de flocculante, tempo das filtrações (com e sem uso de vácuo), tempo de centrifugação e aceleração centrífuga. Com as operações otimizadas, estas foram validadas em experimentos em grande escala, onde foram concentrados dois cultivos em tanque aberto subsequentes. Verificou-se que a segunda rota apresentou melhor desempenho, concentrando em 1084 e 951 vezes a suspensão do cultivo. Quanto ao consumo de energia, as 3 rotas propostas proporcionaram expressiva redução da demanda de calor para a secagem, sendo a segunda rota recomendada por apresentar a menor demanda de calor. Conclui-se a partir dos resultados obtidos que a utilização da floculação é crucial para a redução do volume inicial da suspensão de células. A filtração a vácuo, apesar de demandar mais energia que a filtração por gravidade, reduz mais a energia demandada na secagem no segundo balanço de energia. Por fim, a operação mais intensiva em termo de consumo de energia, a centrifugação, é indicada como etapa final para atingir a concentração máxima de células, visto que o volume a ser processado foi reduzido pelas duas etapas anteriores.

Palavras-chave: Centrifugação; Filtração; Floculação; Remoção de água; *Tetradismus obliquus*.

CHAPTER 3 - UNIT OPERATIONS FOR HARVEST AND CONCENTRATION OF SUSPENSION OF *Scenedesmus obliquus* BIOMASS.

Abstract: The biomass of microalgae is used for biofuels, food and carbon mitigation. Despite the high biomass production rate, the cost of processing microalgae is high, mainly in drying stage. Therefore, this study aimed to investigate alternatives for reducing harvest costs by decreasing energy consumption and optimizing the stages of mechanical removal of water prior to drying. The evaluated microalgae biomass is from the *Scenedesmus obliquus* BR003 strain. After the process of selection of unit operations under optimized conditions for the biomass concentration, these were validated in a scale up study, followed by their combination. The selected unit operations were flocculation, filtration (by gravity and vacuum), and centrifugation. These concentration techniques were combined into 3 routes, each containing 3 concentration stages. The first route used flocculation, followed by gravity filtration and centrifugation. The second route was analogous but replaced the filtration by gravity with vacuum filtration, and in the third route, filtration was replaced by centrifugation. In the laboratory stage, the flocculant dose, filtration time (with and without the use of vacuum), centrifugation time, and centrifugation acceleration were selected. With optimized operations, these were validated in large-scale experiments, where two crops were concentrated in a subsequent open tank. It was found that the second route presented better performance, concentrating on 1084 and 951 times the cultivation suspension. Regarding the energy consumption, the 3 proposed routes provided a significant reduction in heat demand for drying, in which the second was the recommended route because of the lower heat demand. It is concluded from the obtained results that the use of flocculation is crucial for the reduction of the initial volume of cell suspension. Vacuum filtration, although requiring more energy than gravity filtration, further reduces the energy required to dry in the second energy balance. Finally, the most intensive operation in terms of energy consumption, the centrifugation, is indicated as the final step to reach the maximum concentration of cells, since the volume to be processed was reduced by the two previous steps.

Keywords: Centrifugation; Filtration; Flocculation; Dewatering; *Tetrademus obliquus*.

1. INTRODUÇÃO

As microalgas têm se destacado pela grande capacidade na captação e fixação de carbono (YANG; HOU; MIAO, 2021). Além disso, a biomassa de microalgas pode ser utilizada para produção de biocombustíveis, alimentos, rações animais, fertilizantes e cosméticos (TAGHAVIJELOUDAR; KEBRIA; YAQOUBNEJAD, 2021). Os cultivos comerciais de microalgas apresentam baixa concentração de biomassa ($0,1$ a $4,0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e a primeira etapa de seu processamento é a colheita (FASAEI *et al.*, 2018). Essa etapa é responsável por 30% a 60% dos custos de produção de biomassa, e depende do teor de água final e do processo aplicado para a concentração da biomassa (NAJJAR; ABU-SHAMLEH, 2020).

O uso de calor é um dos principais responsáveis por esse alto custo, devido ao grande volume de água a ser retirado (SINGH; PATIDAR, 2018). Dessa forma, uma alternativa é o uso de técnicas mecânicas para concentrar a suspensão de células, como floculação, filtração, centrifugação e combinações dessas (MA *et al.*, 2020). Essas operações unitárias tem sido destacadas na literatura recente como as mais eficientes para remoção de água com menor consumo de energia quando comparadas com a secagem (FASAEI *et al.*, 2018).

O uso da floculação pela adição de coagulantes catiônicos tem sido estudado na colheita da microalga. Os principais polímeros catiônicos investigados pertencem ao grupo das poliaminas, poliacriamidas e quitosana. Esses compostos, além de serem atóxicos, apresentam como vantagem o baixo custo e elevada eficiência na formação de flocos (KUMAR; BANERJEE; JAGADEVAN, 2020). Porém é um processo dependente da dose de floculante, pH do meio e concentração do cultivo (UMMALYMA *et al.*, 2017). A floculação é uma operação unitária utilizada como técnica de pré-concentração, pois mesmo removendo bastante água, ainda provê uma biomassa de baixa concentração ($< 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) (WANG *et al.*, 2019). A filtração também é utilizada como operação unitária de concentração e apresenta grande eficiência na remoção de água, fácil operação e baixo consumo de energia, podendo concentrar a biomassa em até $100 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ (FASAEI *et al.*, 2018). Dentre as desvantagens, destaca-se o acúmulo de biomassa na membrana, reduzindo o fluxo de filtração (SINGH; PATIDAR, 2018). A centrifugação apresenta a maior capacidade de concentração em relação as operações unitárias de floculação e filtração ($250 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), porém com alto custo de implantação e operação (FASAEI *et al.*, 2018). A centrifugação estará sujeita à aceleração, ao tempo da operação e concentração inicial da biomassa, sendo os fatores que determinam uma concentração apropriada da biomassa (NAJJAR; ABU-SHAMLEH, 2020). A combinação dessas operações

unitárias mostra-se a melhor forma na redução do consumo de energia na remoção de água (TAGHAVIJELOUDAR *et al.*, 2019). Conforme Fasaei *et al.*, (2018) a combinação mais eficaz deve conter 2 ou 3 etapas, em que a etapa 1 consiste na remoção do grande volume de água presente, como uma pré-concentração, e as etapas 2 e 3 na concentração em si.

Em um estudo sobre a colheita de microalgas *Chlorella sp.* realizado por Cuevas-Castillo *et al.*, (2020), verificou-se um consumo intensivo de $0,6 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a floculação, de 1 a $4,5 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a filtração e de 2 a $16 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$ para a centrifugação. Fasaei *et al.* (2018) verificaram que a floculação seguida de filtração a vácuo demandou um consumo intensivo de $0,06 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, que a floculação seguida de filtração sem uso de vácuo e com emprego da centrifugação o consumo foi de $0,08 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$, e que a floculação seguida de centrifugação demandou $0,07 \text{ kWh}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Com o exposto, verifica-se que a combinação de operações unitárias resulta em uma redução no consumo de energia. Porém, na maioria das vezes os consumos intensivos são estimados com base em experimentos em pequena escala ou dados de outras cepas de microalgas, podendo superestimar ou subestimar os gastos. Uma vez que muitos estudos foram realizados com linhagens de microalgas diferentes e condições operacionais diferentes, é necessário selecionar as operações realizadas nas mesmas condições, de forma a avaliar a redução dos gastos com energia para biomassa de microalga de forma coerente.

O presente estudo teve por objetivo a redução do consumo de energia nas etapas de colheita e pós-colheita da biomassa da microalga *Scenedesmus obliquus* BR003 e que são passíveis de aplicação em grande escala. As operações unitárias de floculação, filtração (por gravidade e a vácuo) e a centrifugação foram selecionadas e otimizadas em escala de laboratório para remoção de água. Estas técnicas de concentração foram então combinadas em 3 rotas, cada uma contendo 3 etapas de concentração. A primeira rota utilizou a floculação, seguida da etapa de filtração por gravidade e centrifugação. A segunda rota foi análoga, porém substituindo a filtração por gravidade pela filtração a vácuo, também seguida de centrifugação, e na terceira rota, a filtração foi substituída pela centrifugação contendo então duas etapas de centrifugação. Em conjunto com o balanço de massa, foi realizado um balanço de energia para escolher a rota mais eficiente objetivando reduzir a demanda de calor em aplicações de secagem da microalga em estudo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Microalga

As microalgas foram cultivadas em tanque aberto tipo *Raceway* de 4000 L, inoculadas com a linhagem *Scenedesmus obliquus* BR003 obtida da coleção de microalgas do Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa. O cultivo foi realizado em condições foto-autotróficas de iluminação natural, temperatura entre 22 e 30 °C, e com meio de cultura formulado a base de fertilizantes agrícolas descritos por Rocha *et al.* (2019), suplementado com bicarbonato de sódio (NaHCO₃) como fonte de carbono. O acompanhamento diário do cultivo foi feito por meio do espectrofotômetro (Thermo Scientific, Multiskan Go, Estados Unidos), com leituras nos comprimentos de onda iguais a 680 e 750 nm, até atingir a fase estacionária. Ao atingir essa fase, a biomassa foi coletada e armazenada para realização dos experimentos de floculação, filtração (por gravidade e a vácuo) e centrifugação.

2.2 Delineamento experimental

Os experimentos para concentração da biomassa de *S. obliquus* BR003 foram realizados no Laboratório de Biocombustíveis da Universidade Federal de Viçosa, e divididos em duas etapas. A primeira etapa foi realizada em escala laboratorial para otimizar as condições operacionais das operações unitárias de floculação, filtração e centrifugação. A segunda etapa foi realizada em escala piloto utilizando as condições otimizadas para cada operação unitária, visando validar a aplicação das mesmas quanto ao aumento de escala nos processos de colheita e pós-colheita.

2.2.1 Otimização das condições operacionais

2.2.1.1 Floculação

Para a otimização das condições operacionais do processo de floculação, foram realizados experimentos em um agitador tipo Jar Test (AT - 700, Alfa Tecnoquímica, Brasil),

utilizando o cultivo do tanque aberto de *S. obliquus* na fase estacionária de crescimento. O experimento foi planejado segundo delineamento composto central rotacional (DCCR) com 3 fatores (pH, dose de flocculante e concentração da biomassa), 5 níveis e 3 repetições no ponto central (Tabela 6).

Tabela 6 - Variáveis e níveis do delineamento composto central na floculação.

Variáveis Independentes (Fatores)	Nível dos fatores				
	-1,68	-1	0	+1	+ 1,68
pH	3,6	5	7	9	10,4
Dose de flocculante (mg·L⁻¹)	1,6	5	10	15	18,4
Concentração da biomassa (g L⁻¹)	0,1067	0,2063	0,3524	0,4985	0,5981

Fonte: O autor.

O pH da suspensão da microalga foi ajustado com a adição de soluções de HCl e NaOH, ambas com 1 mol·L⁻¹, e o flocculante (Poliamina Catiônica, SNF-Floerger, França) em solução estoque de 10 g·L⁻¹, foi adicionado e dispersado a 160 rpm por 30 s. Em seguida a rotação foi ajustada para 60 rpm por 1 min para a formação de flocos (GUTIÉRREZ *et al.*, 2015). A eficiência foi estimada a partir dos valores de densidade ótica no comprimento de onda de 750 nm, medida em espectrofotômetro (Multiskan GO, Thermo Scientific, Alemanha), (ROSELET; BURKERT; ABREU, 2016) (Equação 26).

$$\eta = \frac{OD_i - OD_f}{OD_i} 100 \quad (26)$$

em que,

η – Eficiência (%);

OD_i – absorvância inicial da suspensão (adimensional); e,

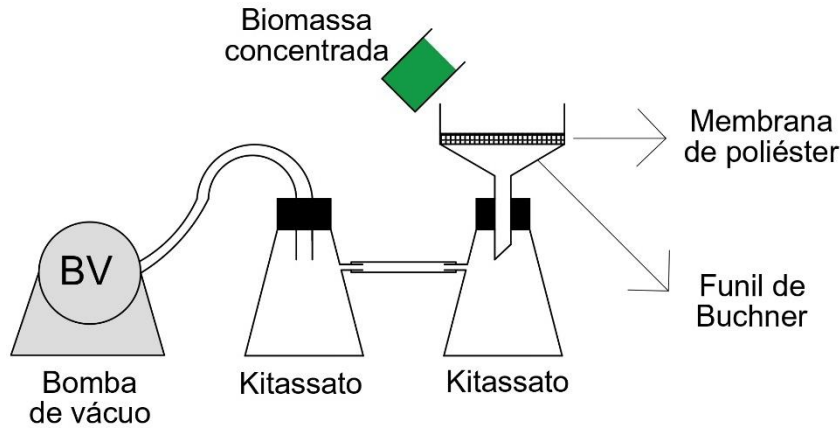
OD_f – absorvância final da suspensão (adimensional).

2.2.1.2 Filtração

A filtração de escoamento transversal (*dead-end flow*) foi realizada utilizando uma membrana de poliéster. As características geométricas da membrana foram analisadas em

microscópio (Zeiss, Primo Star, Alemanha), em que foi medida a área de filtração efetiva de $0,03195 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$. Os ensaios de filtração foram realizados com e sem o uso do vácuo, utilizando um funil de Büchner com área de $0,00163 \text{ m}^2$, acoplado a um frasco tipo Kitassato. A Figura 8 apresenta a configuração do experimento de filtração.

Figura 8 - Configuração do experimento de filtragem com a bomba de vácuo.



Fonte: O autor.

Os experimentos foram realizados em 3 repetições, utilizando a biomassa de microalgas concentrada no processo de floculação e sedimentação, com uma concentração de $16,86 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

A dinâmica da filtração com e sem uso de vácuo foi determinada, sendo que o fluxo volumétrico e permeabilidade foram obtidas em função do tempo de filtração. Inicialmente foi realizado o experimento apenas com 250 mL de água deionizada, sendo medido o fluxo volumétrico da membrana. Na filtração a vácuo, foi utilizado um volume de 100 mL de suspensão de biomassa concentrada, em intervalos de 10 mL, enquanto na filtração sem vácuo, um volume de 50 mL em intervalos de 5 mL. Durante esses ensaios, foram medidos o tempo de filtração e a queda de pressão (GERARDO; ZANAIN; LOVITT, 2015). O fluxo volumétrico e a permeabilidade foram calculados pelas Equações 27 e 28, respectivamente (LAU *et al.*, 2020).

$$J = \frac{V}{A t} \quad (27)$$

$$L = \frac{J}{\Delta P} \quad (28)$$

em que,

J – fluxo volumétrico ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

V – volume (m^3);

A – área efetiva (m^2);

t – tempo (s);

L – permeabilidade ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$);

ΔP – pressão transmembrana (queda de pressão) (Pa).

Uma vez conhecida a dinâmica da filtração, pôde-se calcular a resistência específica da torta da biomassa e a resistência do meio filtrante, utilizando a Lei de Darcy (Equação 29) (ELCIK; CAKMAKCI; OZKAYA, 2016). O experimento foi conduzido na temperatura de 20°C , sendo assim a viscosidade do permeado foi considerada como $0,001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. A partir do cálculo da resistência total, a resistência da biomassa foi calculada pela diferença entre a resistência total e a da membrana, conforme a Equação 30.

$$R = \frac{\Delta P}{\mu J} \quad (29)$$

$$R_{bm} = R_t - R_m \quad (30)$$

em que,

R – resistência (m^{-1});

ΔP – Pressão (Pa);

μ - viscosidade ($\text{Pa}\cdot\text{s}$);

J – fluxo ($\text{m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);

R_{bm} – resistência biomassa (m^{-1});

R_t – resistência total (m^{-1});

R_m – resistência da membrana (m^{-1}).

2.2.1.3 Centrifugação

A otimização das condições operacionais do processo de centrifugação, conhecido como *spin test*, foi realizada em centrífuga de bancada (Heraeus Multifuge X3R, ThermoFisher Scientific, Alemanha), com o uso do Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) com

3 fatores (aceleração, tempo e concentração inicial da biomassa), 5 níveis e 3 repetições no ponto central (Tabela 6) (MENNA; ARBIB; PERALES, 2015; XU *et al.*, 2015).

Tabela 7 - Variáveis e níveis do delineamento composto central na centrifugação.

Variáveis Independentes (Fatores)	Nível dos fatores				
	-1,68	-1	0	+1	+ 1,68
Aceleração (g)	609	3200	7000	10800	13391
Tempo (min)	1	3	6	9	11
Concentração da biomassa (g·L⁻¹)	4,48	17,05	36,05	55,79	69,67

Fonte: O autor.

O experimento foi conduzido usando tubo de centrífuga de 50 mL, com volume útil de 40 mL, e biomassa de microalgas previamente concentrada no processo de floculação. A eficiência da centrifugação foi estimada através do fator de concentração, de acordo com a Equação 31.

$$FC = \frac{C_F}{C_i} \quad (31)$$

em que,

FC – fator de concentração (adimensional¹);

C_F – concentração final (g·L⁻¹);

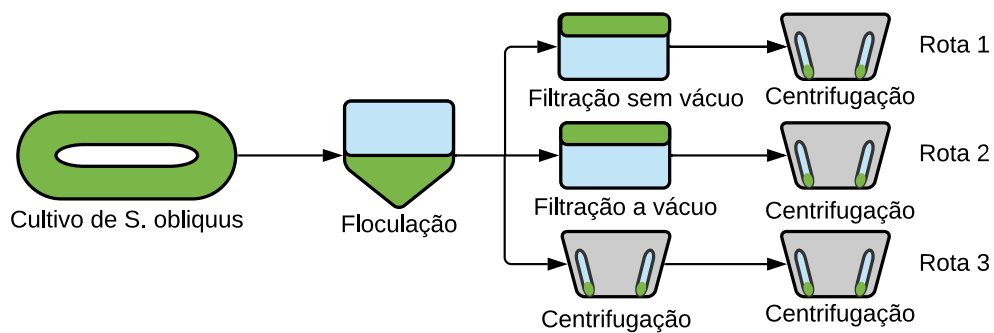
C_i – concentração inicial (g·L⁻¹).

2.2.2 Concentração da biomassa em escala piloto

Os ensaios em escala piloto foram realizados com as condições operacionais obtidas na otimização dos processos de floculação, filtração e centrifugação. Os experimentos foram conduzidos em 3 rotas, contendo 3 etapas de concentração cada, como apresentado no fluxograma da Figura 9. A rota 1 utilizou a floculação, seguida da etapa de filtração por gravidade e centrifugação. A rota 2 foi análoga, porém substituindo a filtração por gravidade pela filtração a vácuo, seguida de centrifugação, e na rota 3, a filtração foi substituída pela

centrifugação contendo então duas etapas de centrifugação. Os ensaios foram realizados com suspensão de dois cultivos outdoor (4000 L , $0,1642\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $0,2201\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), sendo que em cada rota foi retirada uma amostra de 200 mL para caracterização.

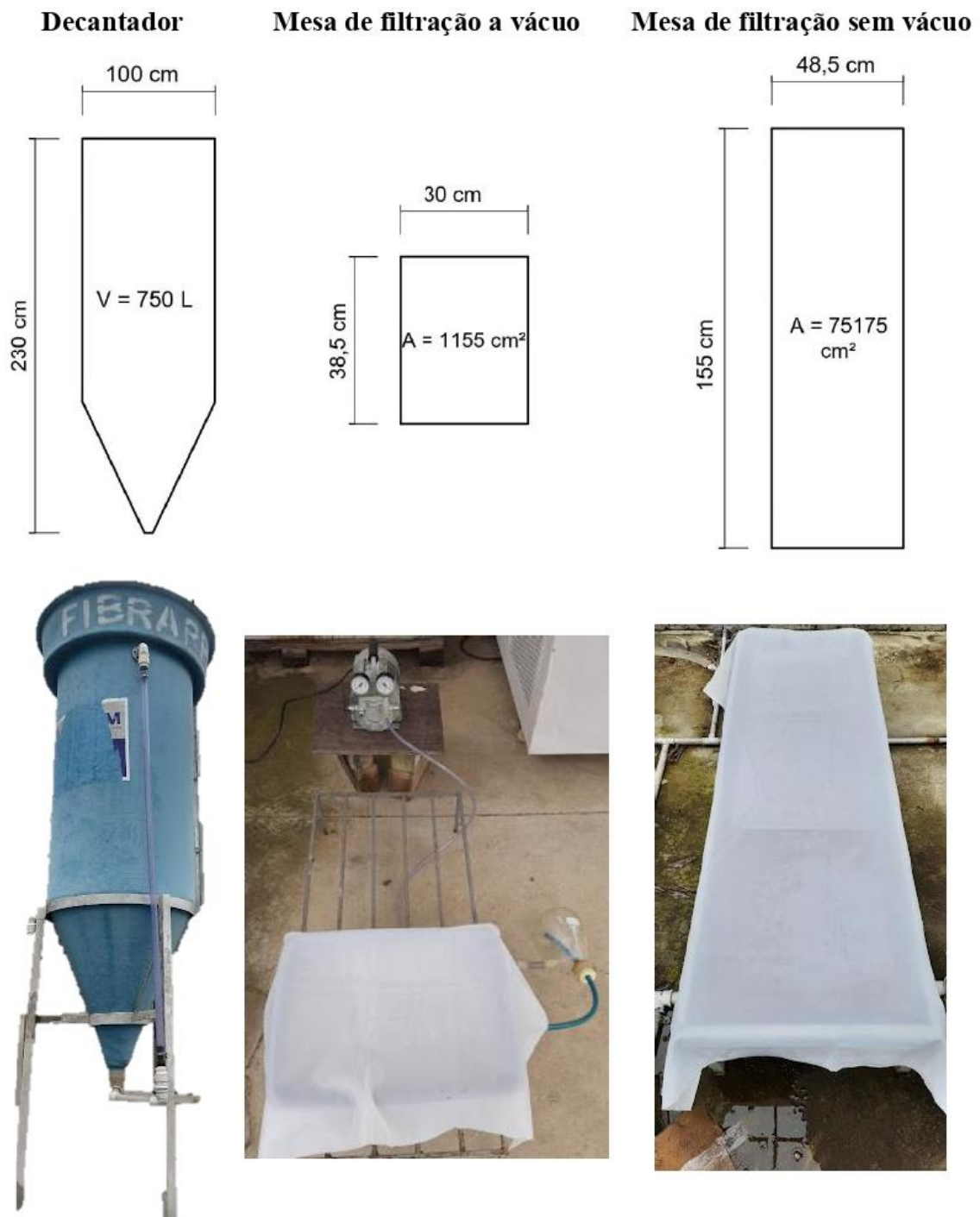
Figura 9 - Fluxograma da concentração de biomassa em cada rota.



Fonte: O autor.

Apenas o equipamento da centrífuga foi o mesmo utilizado nos testes de otimização quanto na planta piloto, portanto, o volume processado na centrífuga foi o mesmo nas duas escalas empregadas. O processo de floculação foi feito em um decantador de 750 L , a filtração a vácuo foi realizada com o auxílio de uma superfície perfurada (mesa de filtração), análoga ao funil de Büchner, com dimensões de $38,5$ por 30 cm , e a filtração sem vácuo (a pressão atmosférica) na mesa com dimensões de $48,5$ por 155 cm . Destaca-se que a área de filtração na mesa pode ser reduzida de acordo com o volume a ser filtrado. A Figura 10 mostra com detalhes os três equipamentos utilizados.

Figura 10 - Dimensões do decantador, mesa de filtração a vácuo, mesa de filtração sem vácuo, e as respectivas fotos de cada equipamento.



Fonte: O autor.

2.3 Caracterização da Biomassa

As amostras foram dispostas em cadinhos e acondicionadas em uma estufa a 65 °C durante 23 h e a 105 °C por 1 h até obter massa constante (MATOS, 2015). As massas foram quantificadas utilizando-se uma balança analítica (AY220, Shimadzu, Brasil), com três repetições para cada uma das diferentes formas de concentração utilizadas. O teor de água da biomassa foi determinado pela Equação 32.

$$U = 100 \frac{Mu}{Mu + Ms} \quad (32)$$

em que,

U - teor de água (%);

Mu - massa de água (g);

Ms - massa seca (g).

2.4 Consumo de energia

Ao determinar o consumo de energia, mede-se também o benefício econômico da remoção mecânica da água da biomassa de microalga (HUANG *et al.*, 2021). Como cada operação unitária foi provida com suspensões com diferentes teores de água, foi calculada a energia para remover uma unidade de massa de água, gerando um índice de consumo específico (kWh·kg⁻¹ de água) facilitando a análise (QIAN *et al.*, 2019). Foi calculado, inicialmente, o consumo de energia específico pela Equação 33 (WEI *et al.*, 2020).

$$E = \frac{P t}{1000 Mu} \quad (33)$$

em que,

E – consumo de energia específico (kWh·kg⁻¹ de água);

P – potência ativa do equipamento (W);

t – tempo de uso do equipamento (h);

Mu – massa de água (kg).

A potência ativa dos equipamentos foi estimada de acordo com as informações fornecidas pelo fabricante (GERARDO; ZANAIN; LOVITT, 2015). A bomba de transferência do cultivo do tanque para o decantador demanda 750 W, a bomba de vácuo 180 W e a centrífuga 1700 W. Esta forma simplificada de analisar o consumo, auxilia na melhora na tomada de decisão em relação à seleção das operações de concentração de biomassa (MAHMOUD *et al.*, 2016). Por meio da Equação 34, foi estimada a redução da quantidade de energia térmica (calor) na secagem para atingir o teor de água em base seca pré-definido.

$$Q_{ST} = (229,3 U_e^2 - 67,9 U_e + 7,5) \left(\frac{U}{100 - U} \right) \quad (34)$$

em que,

Q_{ST} - calor isostérico total ($\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$);

U_e - teor de água de equilíbrio em base seca (decimal);

U - teor de água (%).

2.5 Análises estatísticas

As análises estatísticas dos resultados, em termos do gráfico de Pareto e dos modelos dos experimentos foram feitas na linguagem de programação R.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Otimização das condições operacionais

Os experimentos para otimização das condições experimentais das operações unitárias de floculação, filtração e centrifugação foram realizados com a linhagem de *S. obliquus* cultivadas em tanque aberto, após atingirem a fase estacionária de crescimento e uma concentração de $0,3524 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Foi utilizado um volume total de 100 L de cultivo, devidamente homogeneizado.

3.1.1 Floculação

Estudou-se o comportamento da floculação das células de *S. obliquus*, avaliando a eficiência de floculação em função do pH, dose de floculante e concentração, conforme Tabela 8. A maior eficiência de floculação foi 97,18%, obtida com pH 9, dose de 5 mg·L⁻¹ e concentração de 0,4985 g·L⁻¹, enquanto a menor eficiência foi 80,08%, obtida com o pH 7, dose de 10 mg·L⁻¹ e concentração de 0,1067 g·L⁻¹.

Tabela 8 - Otimização da eficiência de floculação de *S. obliquus* com polímero catiônico.

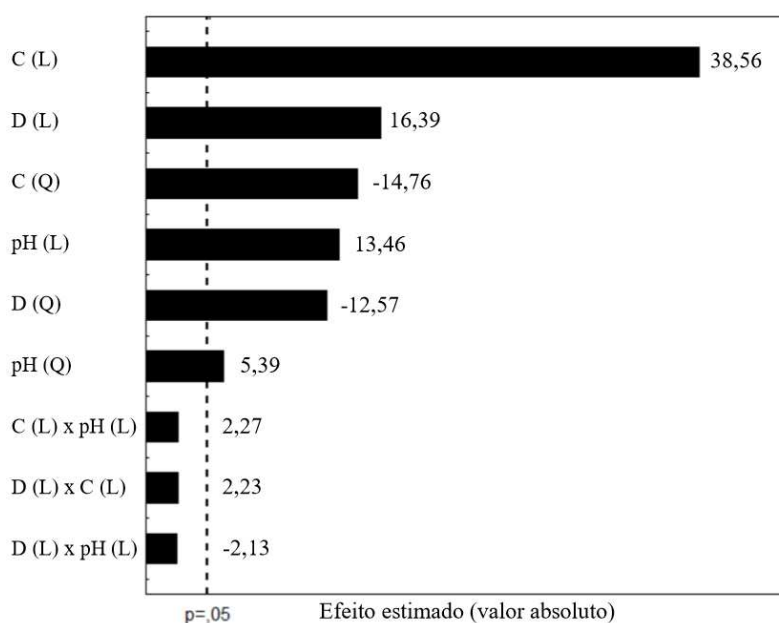
Ensaio	pH	Dose (mg·L ⁻¹)	Concentração (g·L ⁻¹)	Eficiência (%)
1	5	5	0,2063	86,63
2	9	5	0,2063	89,90
3	5	15	0,2063	85,80
4	9	15	0,2063	89,25
5	5	5	0,4985	92,05
6	9	5	0,4985	97,95
7	5	15	0,4985	93,84
8	9	15	0,4985	97,18
9	3,6	10	0,3524	93,73
10	10,4	10	0,3524	95,98
11	7	1,6	0,3524	81,56
12	7	18,4	0,3524	96,11
13	7	10	0,1067	80,08
14	7	10	0,5981	96,13
15	7	10	0,3524	93,36
16	7	10	0,3524	94,15
17	7	10	0,3524	93,82

Fonte: O autor.

Utilizando os resultados da Tabela 8, é possível ajustar modelos para estimar a eficiência de floculação em função dos fatores. Porém, é necessário verificar se os parâmetros do modelo

são significativos e se há interação entre eles. Os parâmetros lineares (L) e quadráticos (Q) do modelo foram significativos ($p\text{-valor} \leq 0,05$), ao passo que as interações entre os parâmetros não foram significativas ($p\text{-valor} > 0,05$, Figura 11).

Figura 11 - Gráfico de Pareto dos parâmetros dos modelos linear (L) e quadrático (Q) para estimar a eficiência da floculação (η) em função da concentração de biomassa (C), dose de flocculante (D) e pH.

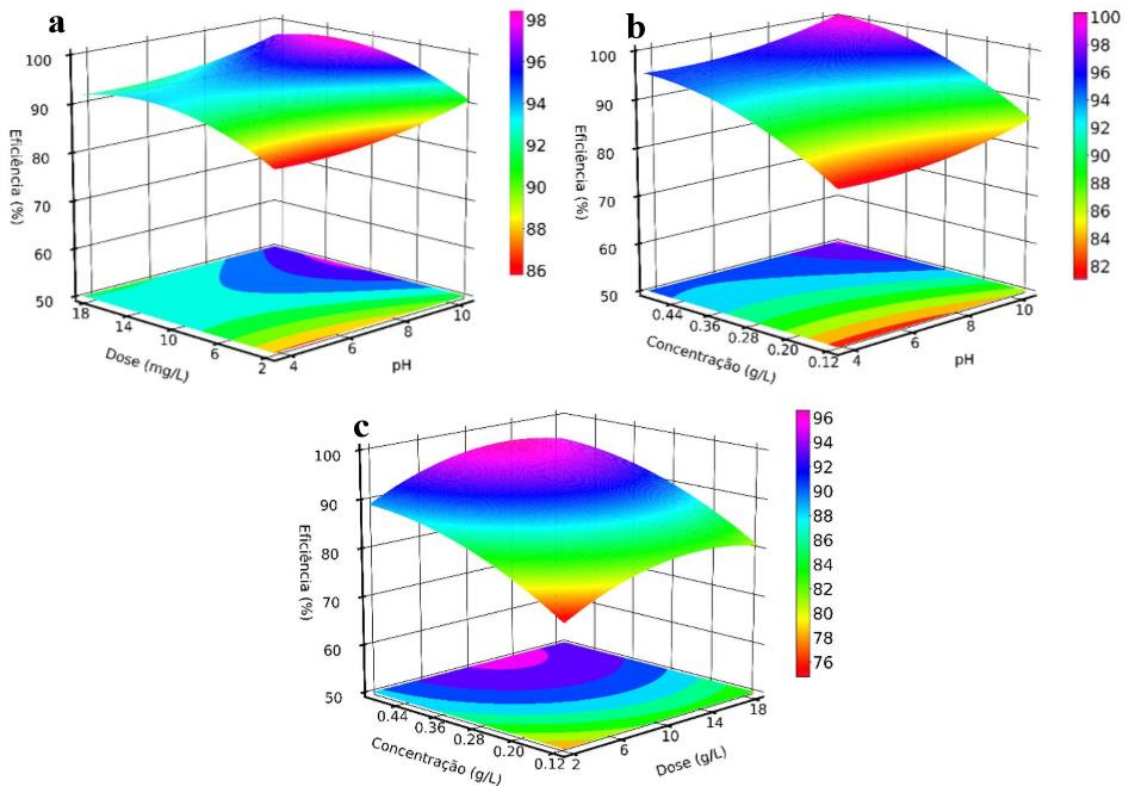


Fonte: O autor.

A análise da Figura 11 indica que a concentração de biomassa (C) foi o parâmetro que teve maior influência na eficiência de floculação (η), seguido da dose (D) e pH. Logo, a utilização de diferentes concentrações de biomassa foi necessária para delimitar o modelo para a eficiência de floculação, uma vez que o cultivo de microalga tem diferentes concentrações ao atingir a fase estacionária (GUTIÉRREZ *et al.*, 2015). Assim, no ajuste do modelo, mesmo não havendo interações significativas entre os parâmetros pH, dose e concentração na eficiência de floculação, considera o efeito individual de cada parâmetro. O modelo apresentou um coeficiente de determinação igual 0,82, e o modelo novamente ajustado sem os fatores não significativos (interações) gerou, a equação 35 com coeficiente de determinação de ajuste igual a 0,71. Modelos que tenham coeficiente de determinação acima de 60% e a diferença entre o coeficiente de determinação antes e depois do ajuste menor de 0,2, podem ser utilizados para predição (PEREIRA *et al.*, 2018). Na Figura 12 apresenta-se a eficiência de floculação em função dos parâmetros estudados.

$$\eta = 66,7690 - 1,4703 pH + 0,1563 pH^2 + 1,5411 D - 0,0595 D^2 + 85,8430 C - 81,6682 C^2 \quad (35)$$

Figura 12- Eficiência de floculação em função dos binômios (a) pH e dose de flocculante, (b) pH e concentração de biomassa, e (c) dose de flocculante e concentração de biomassa.



Fonte: O autor.

A dose de flocculante apresentou um aumento da eficiência da colheita em pH alcalinos (Figura 12a). O comportamento da eficiência foi semelhante ao apresentado por Yang, Hou e Miao (2021), que verificaram o efeito do aumento de pH no aumento da eficiência da floculação em linhagem de *Scenedesmus* sp.. Em uma pesquisa com cultivos de *Chlorella* sp. Taghavijeloudar, Kebria e Yaqoubnejad, (2021), observaram que o emprego de pH alcalino, levou ao aumento da eficiência de floculação e redução da dose de cátions no tensoativo catiônico de brometo de cetiltrimetilamônio. Esse fenômeno pode ser explicado pela neutralização de carga que ocorre entre polímero e microalga, que permite a formação de flocos (KUMAR; BANERJEE; JAGADEVAN, 2020). Primeiramente, o aumento do pH precipita íons de metais alcalinos terrosos com Ca^{+2} e Mg^{+2} , que se ligam às microalgas carregadas negativamente, desestabilizando-as e formando flocos (TAN *et al.*, 2019). Seguindo o mesmo

princípio, ao adicionar um polímero catiônico, aumenta-se a carga positiva no meio, que também resulta na formação de flocos e, conseqüentemente, a floculação em pHs abaixo de 7 é possível (TAGHAVIJELOUDAR; KEBRIA; YAQOUBNEJAD, 2021).

A Figura 12b relaciona a concentração da biomassa e o pH na eficiência da floculação, observando-se que o aumento do pH contribui para uma floculação mais eficiente. Além disso, tem-se uma maior eficiência da floculação com o aumento da concentração de biomassa, para a mesma dose de flocculante (Figura 12c). O mesmo comportamento foi observado por Yang, Hou e Miao (2021) na floculação de *Scenedesmus sp.* e por Kumar, Banerjee e Jagadevan (2020) para as linhagens de *Chlorella sp.*, *Micractinium sp.* e *Scenedesmus sp.*. Isso pode ser explicado pela menor distância entre as células de microalga em suspensão, levando-as a terem mais carga negativa em uma mesmo volume, facilitando uma carga positiva atrair uma maior quantidade na formação dos flocos (KÖNIG *et al.*, 2014).

A partir do conhecimento do efeito dos parâmetros junto às superfícies de resposta é possível obter uma condição ótima para uma boa eficiência de floculação. Dois parâmetros são acompanhados diariamente no cultivo: pH e concentração. Mesmo não havendo interação estatisticamente significativa entre esses parâmetros, a seleção deles de forma conjunta pode permitir a redução da dose de flocculante pela correção de pH. A partir dos modelos ajustados, pode-se selecionar as menores doses que resultem em eficiências acima de 85% para a floculação. Destaca-se que nos aumento de escala, uma eficiência igual ou superior foi observada por Roselet; Burkert; Abreu (2016), em um estudo de floculação de células de *Nannochloropsis sp.* Logo, a recomendação para cultivos com concentração de células menor que $0,2 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ é de elevar o pH para 10 e utilizar uma dose de $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, para cultivos com concentração entre $0,2$ e $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, é de elevar o pH para 8 e utilizar dose de $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, e para cultivos com concentração superior a $0,3 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, que seria uma concentração típica, elevar o pH para 7 utilizar uma dose de $1,5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$.

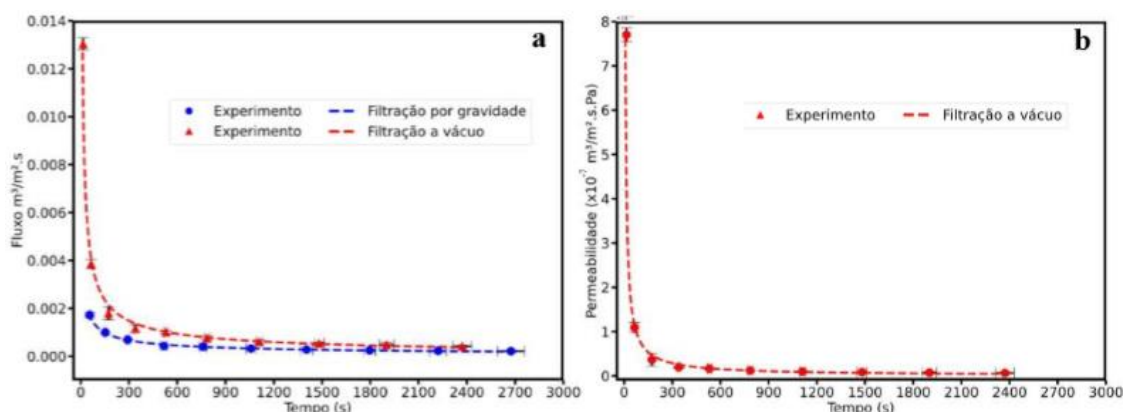
3.1.2 Filtração

O experimento de otimização, em nível de bancada, teve por objetivo investigar o comportamento da filtração de fluxo transversal com e sem uso de vácuo, visando a colheita em grande escala. Inicialmente, foi estudado o comportamento da membrana utilizando água deionizada na presença de vácuo, onde foi encontrado um fluxo de $504,45 \pm 5,08 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, permeabilidade de $2,98 \times 10^{-4} \text{ m}^3\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$ e uma resistência de membrana igual $3,35 \times 10^{-6} \text{ m}^2$.

¹. Para a filtração sem uso de vácuo, obteve-se um fluxo de $154,03 \pm 2,21 \text{ L m}^{-2} \text{ s}^{-1}$, mostrando que o fluxo com vácuo é 3,28 vezes maior. Na mesma proporção, foi observado a concentração de biomassa ao final dos estudos das filtrações, sendo igual a 3,20 vezes maior com vácuo, com concentrações finais de $142,94 \pm 5,88 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ e $44,63 \pm 1,34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, com e sem uso de vácuo, respectivamente. Portanto, a presença de vácuo representa um ganho na remoção da água da biomassa e aumento de fluxo de filtração.

A Figura 13a apresenta o fluxo da filtração (por gravidade e a vácuo) em relação ao tempo. Verificou-se o rápido decaimento do fluxo de filtração no início, com um decaimento de 75,31% entre os tempos de 50 e 600 s e 59% entre os tempos de 600 e 2700 s, na filtração por gravidade. O mesmo comportamento é observado na Figura 12b, onde é apresentada a permeabilidade em relação ao tempo de filtração com vácuo. Foram encontradas permeabilidades de 770,12, 19,74 e $6,44 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ nos tempos de 15, 300 e 2400 s, onde se observa um decaimento de 97,44 % entre os tempos de 15 e 300 s e 67,38% entre os tempos de 300 e 2400 s.

Figura 13 – Variação do fluxo (A) e permeabilidade (B) permeabilidade e fluxo em relação ao tempo para as filtrações (por gravidade e a vácuo).



Fonte: O autor.

O comportamento da filtração observado na Figura 12 evidencia decaimento não linear do fluxo e da permeabilidade. Esta redução está associada, primeiramente, pela obstrução nos poros da membrana por células de microalgas que não aderiram ou se soltaram dos flocos (GERARDO; ZANAIN; LOVITT, 2015). Em um segundo momento, com a formação progressiva da torta (camada de biomassa) sobre a membrana, aumentando a resistência à filtração, sendo a não linearidade do fluxo atribuído a compressão da torta pela diminuição da

porosidade do meio (ELCIK; CAKMAKCI; OZKAYA, 2016; TAGHAVIJELOUDAR *et al.*, 2019).

A partir do conhecimento da permeabilidade, é possível determinar a resistência total, sendo igual a $1,58 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$, como a resistência da membrana ($3,35 \times 10^{-6} \text{ m}^{-1}$) é menor ($\ll 10^4$), a resistência da biomassa foi igual a total. A resistência a filtração de *Chlorella sp.* a uma concentração de $4,02 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ descrita por Gerardo, Zanain e Lovitt (2015) foi mais elevada ($1,83 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$), visto que a biomassa não havia sido submetida ao processo de floculação, e partículas menores geram maior resistência da torta de filtração (CHEN *et al.*, 2010). Além disso, a presença de composto catiônicos na floculação diminuí a presença de substâncias carregadas negativamente, que ficariam na superfície da membrana, que também contribuem para o entupimento de poros (WANG *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2010). Adicionalmente, Taghavijeloudar *et al.* (2019) em um estudo de filtração de células de *Chlamydomonas sp.* previamente concentradas a $2,00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ por floculação com composto catiônico, encontraram a resistência total de $1,45 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$.

Por meio do comportamento de filtração observado foi possível determinar as melhores condições para realizar a filtração. Primeiramente foi determinado o tempo pelos valores de fluxo e permeabilidade, sendo 600 s na filtração sem vácuo e 300 s na presença do vácuo. Essa escolha foi feita devido aos valores corresponderem aos instantes nos quais ocorreram a mudança do comportamento da filtração para fluxos de pequena magnitude. Como o fluxo e a permeabilidade são grandezas intensivas, ou seja, independente da área, esses mesmos tempos de filtração foram utilizados no dimensionamento do sistema de filtração com a mesma membrana em maior escala.

3.1.3 Centrifugação

A biomassa submetida a floculação no decantador e posteriormente filtrada foi utilizada nos experimentos de centrifugação. O desempenho da remoção de água foi estudado por meio do fator de concentração (FC) em função da aceleração (também referenciada como força g), tempo e concentração inicial (C_i), como mostra a Tabela 9. Obteve-se a maior concentração final (C_f) de $196,09 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, com a aplicação de $13391g$, durante 6 min e iniciando com $36,05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, enquanto a menor foi $33,04 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, aplicando $7000g$, durante 6 min e iniciando com $4,48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. Isso mostra que a concentração final não pode ser o único parâmetro de análise, uma vez que é influenciada pela concentração inicial. Por isso em relação ao fator de concentração, o maior

valor obtido foi 8,06, aplicando 10800g, durante 9 min e concentração inicial de 17,05 g·L⁻¹. Já o menor fator de concentração foi de 1,97, aplicando 3200g, durante 3 min e começando com 55,79 g·L⁻¹.

Tabela 9 - Otimização do fator de concentração e concentração final da biomassa em função da aceleração, tempo de operação e concentração inicial da biomassa, nos testes de centrifugação.

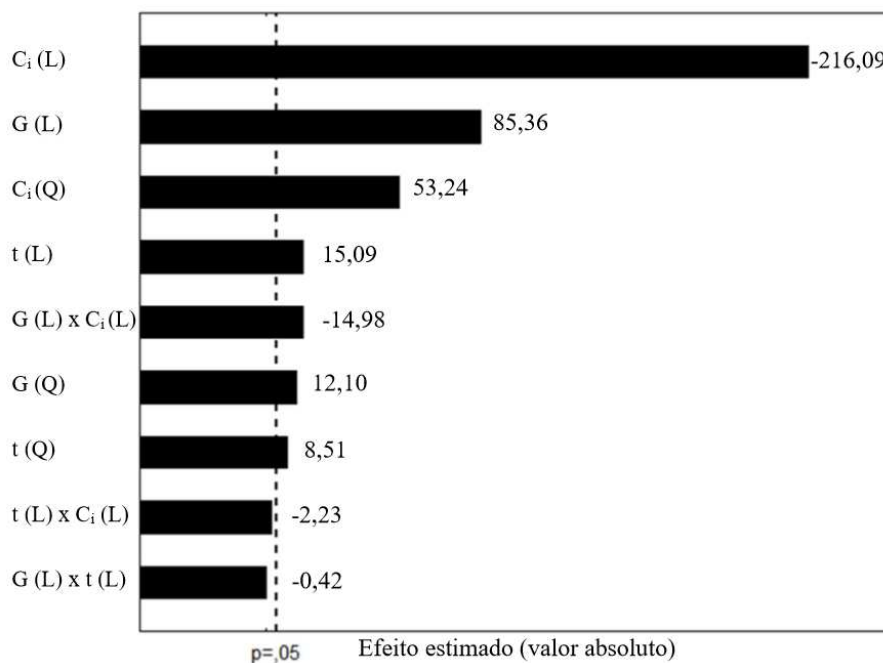
Ensaio	Aceleração (g)	Tempo (min)	C _i (g·L ⁻¹)	C _f (g·L ⁻¹)	FC
1	3200	3	17,05	104,63	6,14
2	10800	3	17,05	132,42	7,77
3	3200	9	17,05	109,60	6,43
4	10800	9	17,05	137,43	8,06
5	3200	3	55,79	109,99	1,97
6	10800	3	55,79	162,80	2,92
7	3200	9	55,79	121,63	2,18
8	10800	9	55,79	172,08	3,08
9	609	6	36,05	76,66	2,13
10	13391	6	36,05	196,09	5,44
11	7000	1	36,05	122,45	3,40
12	7000	11	36,05	142,37	3,95
13	7000	6	4,48	33,04	7,37
14	7000	6	69,67	158,20	2,27
15	7000	6	36,05	139,67	3,87
16	7000	6	36,05	142,04	3,94
17	7000	6	36,05	104,63	3,89

Fonte: O autor.

Utilizando os resultados da Tabela 9, é possível selecionar modelos para estimar o fator de concentração relacionando os parâmetros avaliados. Porém, assim como realizado no experimento de floculação, é necessário verificar quais parâmetros são significativos e se há interação entre eles, além de analisar o melhor modelo. Os parâmetros dos modelos lineares e

quadráticos foram significativos ($p\text{-valor} \leq 0,05$, Figura 14). Quanto às interações, apenas a aceleração e a concentração inicial tiveram interação significativa ($p\text{-valor} \leq 0,05$).

Figura 14 - Gráfico de Pareto dos parâmetros dos modelos linear (L) e quadrático (Q) para estimar a eficiência da floculação em função da concentração inicial de biomassa (C_i), aceleração (G) e tempo (t).



Fonte: O autor.

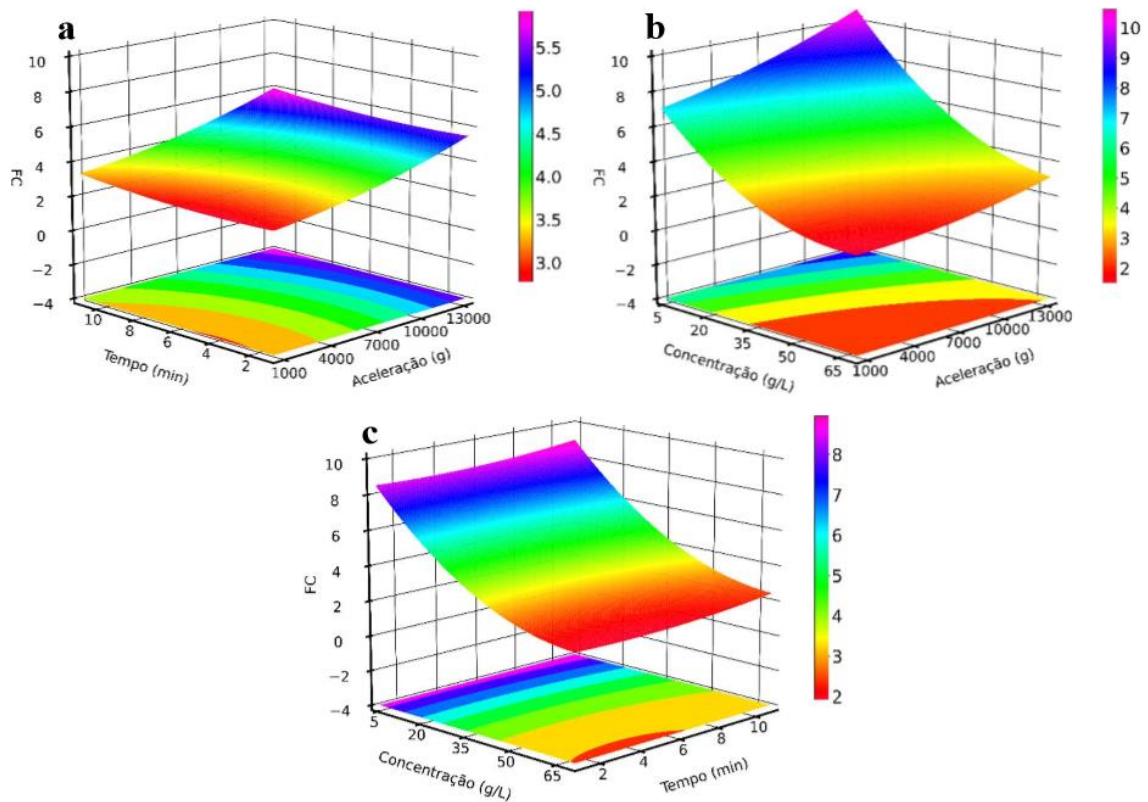
Como apresentado na Figura 14, a concentração inicial (C_i) foi o parâmetro de maior influência no fator de concentração, seguido da aceleração (G) e tempo (t). Como o coeficiente para aceleração foi positivo (+85,36), significa que aumentando esse valor, aumenta o fator de concentração. Diferentemente, o coeficiente para a concentração inicial foi negativo (-216,09), significando que diminuindo a concentração inicial, aumenta o fator de concentração. A interação significativa entre a concentração inicial em relação a aceleração indica que esses parâmetros tem efeitos opostos no fator de concentração.

O modelo quadrático com os termos de interação apresentou um coeficiente de determinação igual 0,94. Após o novo ajuste sem os parâmetros não significativos o coeficiente de determinação do modelo ajustado foi igual a 0,90 (equação 37). Modelos que tenham coeficiente de determinação acima de 60% e a diferença entre o coeficiente de determinação antes e depois do ajuste menor de 0,2, podem ser utilizados para predição (PEREIRA *et al.*,

2018). A Figura 15 apresenta a dependência do fator de concentração da biomassa em relação aos fatores estudados, em gráficos tridimensionais e planos de contorno bidimensionais.

$$FC = 7,830639 + 0,000176 G + 8,4 \times 10^{-9} G^2 - 0,069647 t - 0,00966 t^2 - 0188943 C_i + 0,001426 C_i^2 - 2,4 \times 10^{-6} C_i G \quad (37)$$

Figura 15 – Variação do fator de concentração com (a) aceleração e tempo (b) aceleração e concentração (c) tempo e concentração nos ensaios de otimização da centrifugação



Fonte: O autor

Com o aumento da aceleração, reduziu-se o tempo para a obtenção do mesmo fator de concentração (Figura 15A), que pode ser explicado pelo aumento da força de campo que acelera a velocidade de sedimentação e a taxa de compactação do pellet (RAWAT *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2015). Assim como apresentado na Figura 15b, ao iniciar o processo com maiores concentrações, há a necessidade de maior aceleração para atingir um mesmo fator de concentração. Seguindo o mesmo princípio, ao aumentar a concentração inicial o volume do pellet é aumentado, necessitando de uma maior aceleração para sua compactação (XU *et al.*, 2015). É importante destacar que existe de um limite máximo de concentração da suspensão

para a remoção de água pela centrifugação de $250 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, conforme reportado na literatura Najjar e Abu-Shamleh (2020), justificando o fator de concentração de biomassas mais concentradas. Na Figura 14c é possível verificar a menor influência do tempo em função da concentração inicial no fator de concentração.

A partir da comprovação do efeito dos parâmetros e das superfícies de resposta, é possível definir uma condição operacional ótima para o fator de concentração. Em um cenário no qual uma suspensão de biomassa advinda do decantador esteja com baixa concentração inicial ($5 \text{ a } 10 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$), sugere-se uma aceleração de 8000g sob 4 min de centrifugação, o que irá concentrar a biomassa de 7 a 8 vezes. Caso a suspensão de biomassa seja proveniente de uma etapa adicional de concentração, tal como a filtração, sugere-se uma maior aceleração (10000g) e 6 min de centrifugação, sendo possível concentrar a biomassa próximo de 2 vezes.

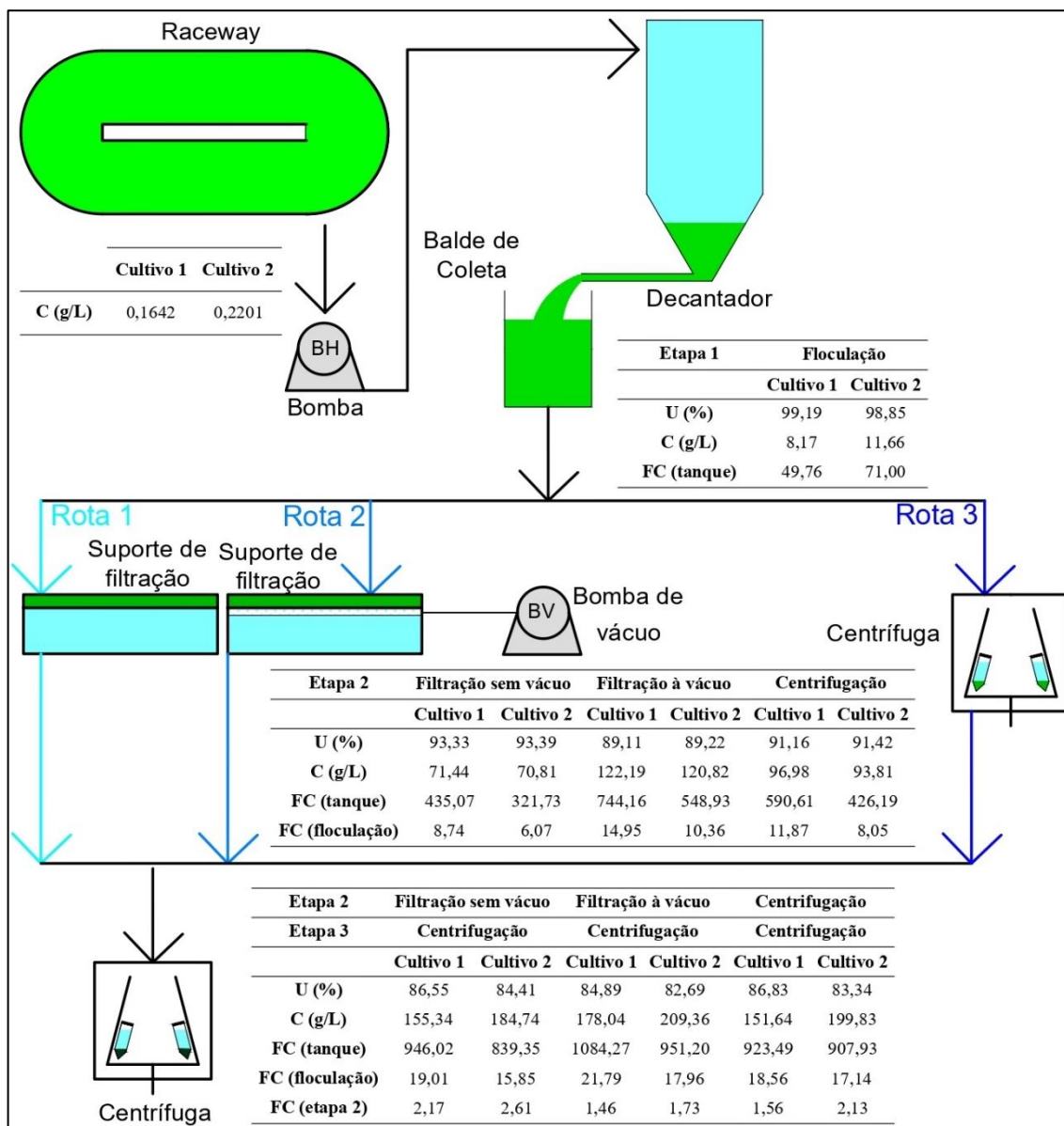
3.2 Teste em grande escala

Após a otimização das condições operacionais dos processos de floculação, filtração e centrifugação, foram realizadas duas coletas do cultivo após atingirem a fase estacionária de crescimento, com concentrações de $0,1642$ e $0,2201 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. O pH final de cada cultivo foi de $8,56$ e $9,79$, respectivamente. O motivo de uma menor concentração nos cultivos e diferença entre os pHs foi a quantidade de chuva do período, com aproximadamente 160 e 120 mm para os meses de outubro e novembro, respectivamente. Logo, a quantidade inicial aplicada de floculante foi realizada de acordo com a recomendada no teste preliminar, sem a necessidade de correção de pH no segundo cultivo, e aplicando-se doses de 5 e $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Após a aplicação do floculante esperou-se o tempo de 30 min para a decantação e mais 5 min de retirada da biomassa dos decantadores. Imediatamente, a filtração sem e com uso de vácuo foi realizada para os intervalos de tempos determinados no estudo de otimização, de 10 min e 5 min , respectivamente. Por fim, a centrifugação foi realizada com aceleração de 8000g e tempo de 4 min na etapa 2 (rota 3), e aceleração de 10000g e tempo de 6 min na etapa 3, em todas as rotas.

A Figura 16 apresenta um diagrama de processo contendo as rotas, destacando-se o teor de água, a concentração e o fator de concentração para cada operação unitária, e também com os volumes utilizados. Pode-se verificar que a etapa de floculação é capaz de retirar bastante água e concentra a suspensão de *S. obliquus* de 50 a 70 vezes, em relação a concentração inicial. O uso de vácuo na filtração resultou em maior concentração após a segunda etapa. Logo, na

terceira etapa, obtiveram-se fatores de concentração próximo de 2, como esperado. Dessa forma, a rota 2 com a combinação floculação, filtração a vácuo e centrifugação foi a selecionada.

Figura 16 - Diagrama com as operações unitárias, destacando-se o teor de água (U), concentração (C) e fator de concentração (FC) após cada operação, e os volumes processados em cada etapa.



Fonte: O autor.

Analisando os resultados de floculação na Figura 16, observa-se que apesar de o teor de água presente na biomassa ser elevado, foi possível concentrar a suspensão em relação a

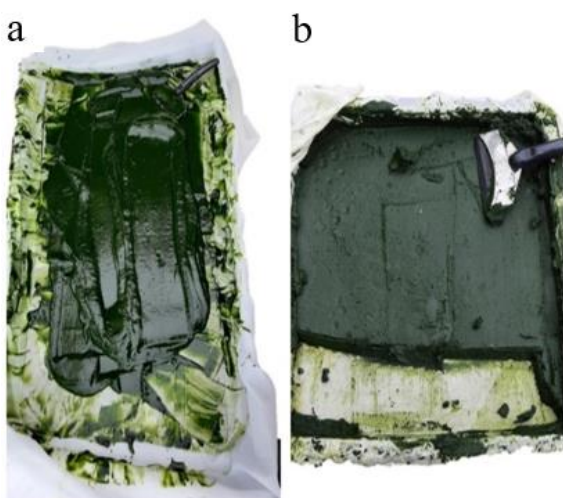
concentração do tanque de 50 e 71 vezes nos respectivos cultivos. Valores diferentes podem ser explicados pela quantidade de flocculante aplicado em cada. No cultivo 1, mais diluído, foi aplicado uma maior dose de flocculante devido a uma menor concentração. Com menor concentração de microalga, as células estão mais distantes umas das outras sendo necessário uma maior dose de flocculante para a neutralização das cargas segundo König *et al.* (2014), como verificado no experimento de otimização. Porém, ao se utilizar mais polímero catiônico, uma fração que iria se aderir à parte das células de microalga na neutralização, cobre a célula em maior extensão e mantém um volume interno para não repulsão do polímero (ARAMAKI *et al.*, 2020). Logo, esse volume interno ao sedimentar contribuiu para o aumento do volume de água presente na biomassa decantada no cultivo 1.

Para cada cultivo teste, bombeou-se do tanque 1500 L, sendo coletado efetivamente 1458 e 1560 L, respectivamente, devido às perdas de transferência. Ao final da floculação, retirou-se 42 e 40 L de biomassa concentrada para cada cultivo, o que mostra a importância da floculação dentro do processo de colheita. A biomassa seca retirada em cada cultivo foi de 343,14 e 466,40 g. O balanço de massa indica, a retirada de mais biomassa seca do que realmente foi bombeada para a floculação. Essa massa adicional é devido a sedimentação de biomassa durante o processo de transferência, uma vez que a agitação do tanque é interrompida.

A etapa 2, como mostrado na Figura 16, resultou em maior concentração no cultivo 1, porém as concentrações finais foram similares, devido a uma maior concentração inicial. Já as concentrações finais em cada cultivo estiveram de acordo com os ensaios de otimização, realizados em escala de bancada. No entanto, a filtração por gravidade apresentou desempenho superior ao ensaio de bancada, assim como a filtração a vácuo. Apesar de manter as mesmas proporções de fluxo, houve escoamentos preferenciais de água durante o preenchimento da membrana com a biomassa. Por isso a filtração sem vácuo apresentou melhor desempenho no aumento de escala, pois o emprego do vácuo ajuda na criação desses caminhos preferenciais, e reduzindo a diferença de desempenho entre as filtrações. Gerardo, Zanain e Lovitt (2015) estudando *Chlorella* sp. e a filtração a vácuo, também observaram que o aumento da escala, melhorou o fluxo. Outro fator foi a temperatura, que foi maior que a do laboratório, diminuindo a viscosidade da água e por conseguinte aumentando a permeabilidade (GERARDO; OATLEY-RADCLIFFE; LOVITT, 2014). A etapa final de centrifugação apresentou resultados concordantes com os ensaios de otimização, com aplicação de 8000 g, em 4 min, concentrando a suspensão cerca de 8 vezes.

Pelo balanço de massa entre a floculação e a etapa 2, observaram-se perdas de massa seca para o cultivo 1, na proporção de 16, 3 e 10%, para filtração sem vácuo, filtração a vácuo e centrifugação, respectivamente. Já no cultivo 2, de 23, 4 e 11%, para filtração sem vácuo, filtração a vácuo e centrifugação, respectivamente. Na centrifugação também houve perdas, pois parte da biomassa ficou aderida à parede e ao recipiente posterior do tubo. Na filtração sem uso de vácuo, por ser um material muito viscoso e pelo aumento de escala, as perdas de massa seca são proporcionais a área do meio filtrante. Diferente da filtração a vácuo, que mesmo com o aumento de escala, levou a perdas menores, uma vez que a torta ficou mais compactada, como pode ser visto na Figura 17.

Figura 17 – Membrana de filtração contendo a biomassa após a (a) filtração sem vácuo e (b) com o uso de vácuo.



Fonte: O autor.

Ainda em relação a Figura 16, é possível identificar que, diferente da etapa 2 onde as concentrações foram distintas, as concentrações finais foram próximas na etapa 3, entre os cultivos. Como a última etapa foi a mesma em todas as rotas (centrifugação) e as concentrações entre os cultivos 1 e 2 para esta etapa foram próximas, sugere-se que as diferenças nas concentrações finais não se devem ao processo de centrifugação. Provavelmente essa diferença é justificada pela quantidade de floculante na biomassa. No mesmo processo mencionado anteriormente, a utilização de maior dose de floculante, fez uma ligação mais forte entre polímero catiônico e microalga, necessitando de uma força maior para diminuir o floco e retirar parte da água (ARAMAKI *et al.*, 2020). Assim, justifica-se as concentrações finais para o cultivo 2 terem sido maiores que as do cultivo 1 após a centrifugação, dentro da mesma rota,

sobe as mesmas condições. No entanto, o fator de concentração apresentou um comportamento coerente com os ensaios de otimização. Quando utilizado uma aceleração de 10000 g durante 6 min, foi obtida uma concentração da suspensão em torno de 2 vezes. A etapa de centrifugação subsequente da filtração a vácuo (rota 2), foi a melhor para os dois cultivos, levando a um fator de concentração de 1084 e 951 vezes, respectivamente, em relação a concentração inicial (concentração do cultivo no tanque).

Em uma análise conjunta das Figuras 16 e 17, verifica-se a importância da floculação na redução do volume inicial a ser trabalhado, a filtração a vácuo na concentração de biomassa, e a centrifugação final atingindo eficiência máxima de remoção.

3.3 Consumo de energia

Na análise da remoção de água por processo mecânico ficou evidente que a quantidade de água removida é elevada. Ademais, é importante comparar-se as demandas de energia entre os métodos mecânicos e térmicos para a concentração. A Tabela 10 apresenta o consumo específico de energia mecânica na remoção de água e o consumo de energia térmica (calor) que seria necessário para secar a biomassa de *S. obliquus* até um teor de água de 4% b.s.

Verifica-se que a cada etapa de remoção mecânica de água, a demanda de energia térmica diminui, como pode ser verificado nos valores de calor isostérico a cada etapa na Tabela 10. A rota 2, composta por floculação, filtração a vácuo e centrifugação, mesmo não sendo a que consome menos energia, foi o que reduziu mais a demanda de calor necessário para secagem.

Tabela 10 - Consumo específico de energia mecânica na remoção de água e demanda de calor necessária para secar a biomassa até um teor de água de 4% b.s.

Rota		1		2		3	
Cultivo		1	2	1	2	1	2
Consumo específico (kWh·kg ⁻¹)	Floculação	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
	Etapa 2	0,0000	0,0000	0,0020	0,0021	3,6559	3,9080
	Etapa 3	9,10	9,02	11,24	10,90	9,61	9,39
Total	(kWh·kg ⁻¹)	9,10	9,02	11,24	10,90	13,27	13,30
	(MJ·kg ⁻¹)	5,09	6,00	7,20	8,21	6,52	8,07
Calor isotérico total Qst (MJ·kg ⁻¹)	Floculação	652,53	457,35	652,53	457,35	652,53	457,35
	Etapa 2	74,63	75,29	43,63	44,13	54,98	56,84
	Etapa 3	34,32	28,86	29,95	25,47	35,16	26,68

Fonte: O autor.

O uso da energia mecânica na remoção de água é, portanto, necessário. Ao analisar-se a floculação, verifica-se um baixo consumo intensivo de energia, resultado do maior valor de fator de concentração entre as operações unitárias avaliadas. Na etapa 2, observou-se que a filtração sem uso de vácuo não demanda energia, e a centrifugação é a operação unitária mais intensiva na remoção de água. A filtração a vácuo, que obteve o menor teor de água na etapa 2, apresentou baixo consumo específico na remoção de água. Os resultados estão de acordo com o estudo de Bilad *et al.* (2013), que avaliaram membranas de filtração e compararam o desempenho em relação a centrifugação quanto ao consumo de energia. A etapa 3 foi influenciada pela etapa 2, na qual a suspensão de biomassa com maior teor de água demanda menos energia. De acordo com a revisão de literatura compilada por Najjar e Abu-Shamleh (2020), a centrifugação é, de fato, a operação unitária de maior consumo de energia em processos combinados, assim como observado neste trabalho.

A Tabela 10 apresenta ainda a quantidade de energia necessária para secar a biomassa advinda de cada etapa de concentração. Após a floculação fica evidente que a secagem demandaria muita energia, devido à grande quantidade de água presente na biomassa (de 99,19 a 98,85%). Na etapa 2, ocorreu uma redução de 10 vezes do gasto energético, visto que o teor de água foi reduzido entre 89,11 e 93,39 %. Na etapa 3 ocorreu a redução em torno da metade da energia utilizada, visto que o fator de concentração foi próximo a 2. As três rotas são viáveis energeticamente, mostrando que o melhor caminho da remoção de água na microalga se dá através de processos mecânicos.

Em síntese, verificou-se que a rota 1, composta por floculação, filtração por gravidade e centrifugação, seria a de menor consumo de energia. Porém, sua vantagem está relacionada ao gasto de energia da centrífuga na etapa 3. Assim, a rota recomendada é a 2, com filtração a vácuo, por apresentar menor demanda de energia térmica na etapa 3. Ao considerar que o consumo de energia na centrifugação é superestimado por ter sido utilizado um equipamento de bancada e extrapolado a grande escala, um modelo industrial possivelmente reduza os custos (GERARDO; ZANAIN; LOVITT, 2015). Fasaei *et al.* (2018) mostram que o consumo da centrífuga industrial de disco (0,03 a 0,11 kWh·kg de água⁻¹) foi menor que o de uma centrífuga de bancada em uma mesma etapa. Adicionalmente, a eficiência de centrifugação pode ser melhorada com o uso de parâmetros operacionais no seu desenvolvimento, como fluxo, aceleração, tempo e concentração atingindo uma concentração maior (NAJJAR; ABU-SHAMLEH, 2020).

Fasaei *et al.* (2018) reportaram dados de consumo semelhantes aos obtidos no presente trabalho para as rotas de floculação seguida de filtração a vácuo (0,06 kWh·kg⁻¹), na floculação seguida de filtração por gravidade e centrifugação (0,08 kWh·kg⁻¹), e na floculação seguida de centrifugação (0,07 kWh·kg⁻¹). No estudo do Deconinck *et al.* (2018), acerca do gasto energético na concentração da segunda etapa, tem-se filtração a vácuo (0,0002 a 0,0029 kWh·kg⁻¹) e centrifuga (0,004 a 0,027 kWh·kg⁻¹). Observa que os valores de consumo específico para a filtração a vácuo no presente estudo foram próximos aos da literatura, diferente da centrifugação. Porém, é possível traçar uma perspectiva dos caminhos a serem seguidos, como no caso da concentração de células da linhagem de *S. obliquus* que foi compatível com o aumento de escala. Reitera-se que a filtração a vácuo é a melhor alternativa após a floculação e que estudos relacionados à centrifugação ou outros métodos aplicados como uma terceira etapa 3 são sugeridos.

4. CONCLUSÕES

Por meio dos estudos de otimização das operações unitárias de floculação, filtração e centrifugação foi possível identificar as condições que resultam em maior eficiência de remoção de água da suspensão de células de *Scenedesmus obliquus* cultivadas em tanque aberto. Verificou-se que na etapa de pré-concentração das células houve a necessidade de uma dose de flocculante mais elevada para atingir 85% de eficiência de remoção de água. O tempo crítico da filtração foi dependente da queda de pressão aplicada, onde o uso de vácuo resultou em maior

fluxo e menor tempo de filtração. Na otimização da concentração por centrifugação foi possível estipular os parâmetros de processamento em função da concentração inicial da suspensão de biomassa, concentrando respectivamente, 8 e 2 vezes a concentração inicial.

Na validação dos estudos de otimização, utilizando a concentração da biomassa em grande escala, concluiu-se que a rota composta pela floculação, filtração a vácuo e centrifugação apresentou melhor desempenho, concentrando a biomassa em 1084 e 951 vezes para os cultivos 1 e 2. Na etapa de floculação, o aumento da dose de flocculante aumentou a retenção de água, que também impactou na necessidade de maior aceleração para sua remoção na etapa final de centrifugação. Na filtração sem uso de vácuo observou-se um aumento de eficiência na remoção da água quando do aumento de escala e em temperatura superior a 20 °C. No entanto, com expressiva perda de massa seca, diferentemente da filtração a vácuo, onde além de menor perda de massa, a operação foi mais simples devido a compactação da torta.

Em relação ao consumo de energia, verificaram-se que os processos que empregam energia mecânica promovem a redução da demanda de energia térmica para a secagem, sendo essa redução da ordem de 20 vezes. O maior consumo de energia específico foi verificado na etapa final de centrifugação. A rota 1, composta por floculação, filtração por gravidade e centrifugação demandou a menor quantidade de energia, porém não se mostrou ideal devido a uma possível superestimação do consumo intensivo na centrifugação.

Os resultados foram promissores ao se vislumbrar o aumento de escala das etapas de colheita e pós-colheita da linhagem de *Scenedesmus obliquus*. Dessa forma, este trabalho demonstrou que a aplicação da rota 2 seria adequada para a remoção da água da microalga, com floculação, filtração a vácuo e centrifugação. Por meio da floculação houve a redução expressiva do volume de suspensão a ser tratado, a filtração a vácuo elevou à concentração de biomassa com baixo uso de energia, e a centrifugação, ao final, promoveu uma redução de água adicional, aumentando a concentração da biomassa.

5. REFERÊNCIA

ARAMAKI, Toru *et al.* Bench-scale dehydration of a native microalgae culture by centrifugation, flocculation and filtration in Minamisoma city, Fukushima, Japan. **Bioresource Technology Reports**, [S. l.], v. 10, n. March, p. 100414, 2020.

BILAD, M. R. *et al.* Harvesting microalgal biomass using a magnetically induced membrane vibration (MMV) system: Filtration performance and energy consumption. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 138, p. 329–338, 2013.

CHEN, Changya *et al.* Sewage sludge conditioning with coal fly ash modified by sulfuric acid. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 158, n. 3, p. 616–622, 2010.

CUEVAS-CASTILLO, Gabriela A. *et al.* Advances on the processing of microalgal biomass for energy-driven biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 125, n. November 2019, p. 109606, 2020.

DECONINCK, Nico *et al.* Innovative harvesting processes for microalgae biomass production: A perspective from patent literature. **Algal Research**, [S. l.], v. 31, p. 469–477, 2018.

ELCIK, Harun; CAKMAKCI, Mehmet; OZKAYA, Bestami. The fouling effects of microalgal cells on crossflow membrane filtration. **Journal of Membrane Science**, [S. l.], v. 499, p. 116–125, 2016.

FASAEI, F. *et al.* Techno-economic evaluation of microalgae harvesting and dewatering systems. **Algal Research**, [S. l.], v. 31, p. 347–362, 2018.

GERARDO, M. L.; ZANAIN, M. A.; LOVITT, R. W. Pilot-scale cross-flow microfiltration of *Chlorella minutissima*: A theoretical assessment of the operational parameters on energy consumption. **Chemical Engineering Journal**, [S. l.], v. 280, p. 505–513, 2015.

GERARDO, Michael L.; OATLEY-RADCLIFFE, Darren L.; LOVITT, Robert W. Minimizing the energy requirement of dewatering *Scenedesmus* sp. by microfiltration: Performance, costs, and feasibility. **Environmental Science and Technology**, [S. l.], v. 48, n. 1, p. 845–853, 2014.

GUTIÉRREZ, Raquel *et al.* Harvesting microalgae from wastewater treatment systems with natural flocculants: Effect on biomass settling and biogas production. **Algal Research**, [S. l.], v. 9, 2015.

HUANG, Shufeng *et al.* Constant-current electro-dewatering of sewage sludge: Effect of anthracite modification on dehydration performance and economic benefit. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, [S. l.], v. 10, n. 1, p. 107087, 2021.

KÖNIG, Ricardo Bessler *et al.* Harvesting of the marine microalga *Conticribra weissflogii* (Bacillariophyceae) by cationic polymeric flocculants. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 68, p. 1–6, 2014.

KUMAR, Niwas; BANERJEE, Chiranjib; JAGADEVAN, Sheeja. Cationically functionalized dextrin polymer as an efficient flocculant for harvesting microalgae. **Energy Reports**, [S. l.], v. 6, p. 2803–2815, 2020.

LAU, Allen K. S. *et al.* Effect of membrane properties on tilted panel performance of microalgae biomass filtration for biofuel feedstock. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 120, p. 109666, 2020.

MA, Cong *et al.* Microalgae dewatering using a hybrid dead-end/cross-flow forward osmosis system: Influence of microalgae properties, draw solution properties, and hydraulic conditions. **Algal Research**, [S. l.], v. 48, p. 101899, 2020.

MAHMOUD, Akrama *et al.* Influence of process operating parameters on dryness level and energy saving during wastewater sludge electro-dewatering. **Water Research**, [S. l.], v. 103, p. 109–123, 2016.

MATOS, Antonio Teixeira de. **Manual de Análise de Resíduos Sólidos e Águas Residuárias**. Viçosa, MG: Editora UFV, 2015.

- MENNAA, Fatima Zahra; ARBIB, Zouhayr; PERALES, José Antonio. Urban wastewater treatment by seven species of microalgae and analgal bloom: Biomass production, N and P removal kinetics and harvestability. **Water Research**, [S. l.], v. 83, p. 42–51, 2015.
- NAJJAR, Yousef S. H.; ABU-SHAMLEH, Amer. Harvesting of microalgae by centrifugation for biodiesel production: A review. **Algal Research**, [S. l.], v. 51, n. March, p. 102046, 2020.
- PEREIRA, Magno dos Santos *et al.* Treatment of synthetic milk industry wastewater using batch dissolved air flotation. **Journal of Cleaner Production**, [S. l.], v. 189, p. 729–737, 2018.
- QIAN, Xu *et al.* Electro-dewatering of sewage sludge: Influence of combined action of constant current and constant voltage on performance and energy consumption. **Science of the Total Environment**, [S. l.], v. 667, p. 751–760, 2019.
- RAWAT, I. *et al.* Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production. **Applied Energy**, [S. l.], v. 103, p. 444–467, 2013.
- ROCHA, Dilson Novais *et al.* Combination of trace elements and salt stress in different cultivation modes improves the lipid productivity of *Scenedesmus* spp. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 289, 2019.
- ROSELET, Fabio; BURKERT, Janaína; ABREU, Paulo Cesar. Flocculation of *Nannochloropsis oculata* using a tannin-based polymer: Bench scale optimization and pilot scale reproducibility. **Biomass and Bioenergy**, [S. l.], v. 87, 2016.
- SINGH, Gulab; PATIDAR, S. K. Microalgae harvesting techniques: A review. **Journal of Environmental Management**, [S. l.], v. 217, p. 499–508, 2018.
- TAGHAVIJELOUDAR, Mohsen *et al.* The effects of surfactants (sodium dodecyl sulfate, triton X-100 and cetyl trimethyl ammonium bromide) on the dewaterability of microalgae biomass using pressure filtration. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 273, n. September 2018, p. 565–572, 2019.
- TAGHAVIJELOUDAR, Mohsen; KEBRIA, Daryoush Yousefi; YAQOUBNEJAD, Poone. Simultaneous harvesting and extracellular polymeric substances extrusion of microalgae using surfactant: Promoting surfactant-assisted flocculation through pH adjustment. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 319, n. September 2020, p. 124224, 2021.
- TAN, Daoyong *et al.* Rapid flocculation-sedimentation of microalgae with organosilane-functionalized halloysite. **Applied Clay Science**, [S. l.], v. 177, n. March, p. 37–42, 2019.
- UMMALYMA, Sabeela Beevi *et al.* Bioflocculation: An alternative strategy for harvesting of microalgae – An overview. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 242, p. 227–235, 2017.
- WANG, Long Fei *et al.* Surfactant-mediated settleability and dewaterability of activated sludge. **Chemical Engineering Science**, [S. l.], v. 116, p. 228–234, 2014.
- WANG, Shuang *et al.* Microalgae harvest influences the energy recovery: A case study on chemical flocculation of *Scenedesmus obliquus* for biodiesel and crude bio-oil production. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 286, 2019.
- WEI, Yijun *et al.* Electro-dewatering of sewage sludge: Effect of near-anode sludge modification with different dosages of calcium oxide. **Environmental Research**, [S. l.], v. 186, n. December 2019, p. 109487, 2020.
- XU, Y. *et al.* Effects of centrifugal stress on cell disruption and glycerol leakage from *Dunaliella salina*. **Microalgae Biotechnology**, [S. l.], v. 1, n. 1, p. 20–27, 2015.

YANG, Zijun; HOU, Jun; MIAO, Lingzhan. Harvesting freshwater microalgae with natural polymer flocculants. **Algal Research**, [S. l.], v. 57, n. August 2020, p. 102358, 2021.

ZHANG, Xuezhi *et al.* Harvesting algal biomass for biofuels using ultrafiltration membranes. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 101, n. 14, p. 5297–5304, 2010.

CONCLUSÃO GERAL

Esta pesquisa objetivou desenvolver um processo integrado de colheita e concentração da microalga da linhagem *Scenedesmus obliquus* BR003 cultivada em tanques abertos visando a produção de biomassa seca em grande escala. O trabalho foi dividido em duas etapas, a primeira foi realizada para determinar as propriedades termodinâmicas da biomassa de microalga pertinentes à secagem, a partir da isothermas de sorção. A segunda etapa da pesquisa investigou alternativas para a redução dos custos na concentração da biomassa, pela redução do consumo de energia com a remoção mecânica da água, antes da secagem.

As propriedades termodinâmicas da biomassa de calor isostérico de sorção líquido, entropia, calor latente e calor isostérico de sorção, foram obtidas a partir do modelo de Peleg, que foi selecionado entre 15 modelos matemáticos para ajuste das curvas de sorção nas temperaturas entre 30 e 70 °C. O calor isostérico líquido necessário para a biomassa de microalgas atingir o teor de água de equilíbrio de 4% foi 2901,29 e 2970,87 kJ.kg⁻¹, na dessorção e adsorção, respectivamente, enquanto a entropia foi de 8,06 e 8,38 kJ.kg⁻¹.K⁻¹, na dessorção e adsorção, respectivamente. O calor latente de vaporização nas temperaturas entre 70 a 30 °C, variou entre 2334,9 a 2430,5 kJ.kg⁻¹, respectivamente. O calor isostérico total para secagem da biomassa com teor de água de equilíbrio de 4% foi entre 5236,19 e 5331,79 kJ.kg⁻¹, entre 70 a 30°C, representando a demanda de calor na secagem.

Foram selecionadas as operações unitárias de floculação, filtração (por gravidade e a vácuo) e centrifugação para identificar as condições que resultam em maior eficiência de remoção de água da suspensão de células de *Scenedesmus obliquus* cultivadas em tanque aberto. Com respeito à floculação, concluiu-se ser necessário uma maior dose de flocculante para concentrações de células baixas, visando atingir 85% de eficiência na floculação. Nos estudos de filtração, o tempo crítico da filtração (por gravidade e a vácuo) foi obtido, observando um maior fluxo na presença de vácuo. Na otimização da centrifugação os parâmetros de aceleração e tempo determinados resultaram em fatores de concentração de 8 e 2 vezes em relação a concentração inicial da suspensão da biomassa.

Após a otimização em nível de bancada, essas técnicas foram validadas em um estudo de aumento de escala, no qual foram combinadas em 3 rotas, cada uma delas contendo 3 etapas de concentração. Os resultados obtidos indicam que, a rota 1, composta por floculação filtração por gravidade e centrifugação demandou a menor quantidade de energia, porém não se mostrou ideal devido a uma possível superestimação do consumo intensivo na centrifugação. Concluiu-

se que a rota 2, composta da floculação, seguida por filtração a vácuo e centrifugação, foi a que apresentou a maior redução de gastos na secagem, além de concentrar os dois cultivos *outdoor* em 1084 (cultivo 1) e 951 (cultivo 2) vezes em relação a concentração inicial da suspensão da biomassa. Por meio da floculação houve a redução expressiva do volume a ser trabalhado, a filtração a vácuo promoveu a concentração de biomassa com pouca energia, e a centrifugação, ao final, provocou-se uma substancial redução adicional de água.

Concluiu-se, a partir dos resultados obtidos, que a remoção mecânica da água racionaliza o consumo de energia na obtenção da biomassa seca de *S. obliquus*, sendo complementada com a melhoria da eficiência dos secadores com os dados termodinâmicos. Os próximos passos deste estudo consistem em aprimorar os métodos de remoção mecânica da água, além de analisar as possíveis alterações bioquímicas da biomassa em cada operação unitária, junto com a viabilidade econômica dos processos. Outra sugestão seria o desenvolvimento de equipamentos de secagem utilizando os resultados deste trabalho, e comparando o comportamento das isothermas pelo método estático com o método dinâmico. A secagem em diferentes umidades relativas e temperaturas pode afetar a qualidade da biomassa, podendo ser desenvolvidos novos estudos relacionados a qualidade do produto. Além disso, este trabalho destaca a existência de um teor de água na monocamada, sendo um parâmetro ideal no estudo do armazenamento do produto após a secagem. Adicionalmente, sugere-se um estudo para definir condições de armazenagem após a secagem, no qual os parâmetros de qualidade da biomassa de *S. obliquus* seria comparada com aqueles obtidos a partir da secagem por liofilização.

APÊNDICE A – Coeficiente de determinação dos modelos

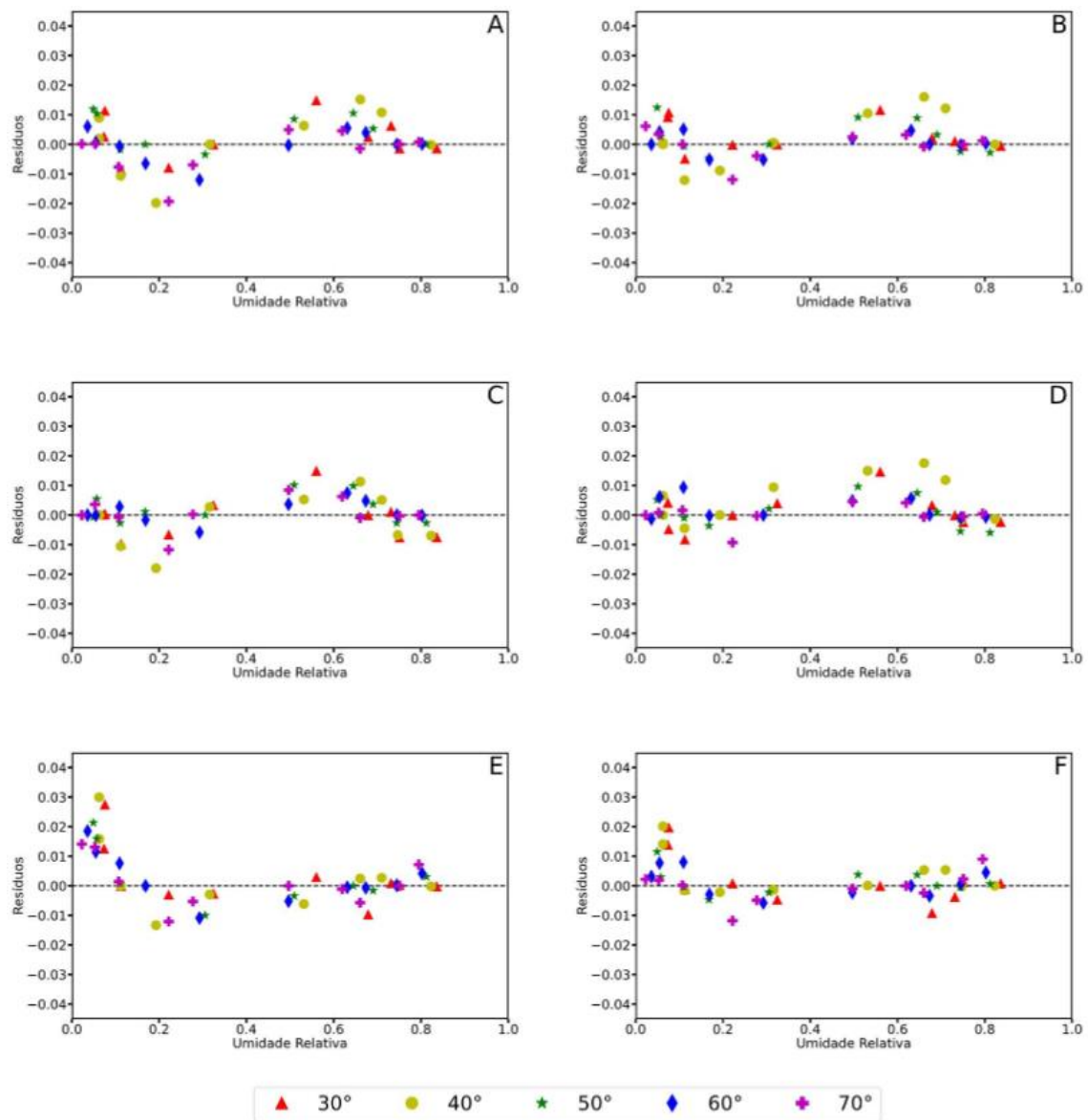
Tabela 11 - Coeficiente de determinação (R^2) dos modelos matemáticos nas temperaturas de 30 a 70 °C no experimento de dessorção e adsorção da biomassa de microalga.

R²										
Processo	Dessorção					Adsorção				
Temperatura (°C)										
Modelo	70	60	50	40	30	70	60	50	40	30
Copace	0,9537	0,9727	0,9802	0,9554	0,9773	0,9606	0,9818	0,9660	0,9638	0,9856
Sigma-Copace	0,9718	0,9886	0,9856	0,9668	0,9789	0,9785	0,9809	0,9711	0,9641	0,9825
GAB	0,9395	0,9563	0,9630	0,9440	0,9710	0,9570	0,9727	0,9821	0,9694	0,9760
Oswin	0,9741	0,9759	0,9604	0,9560	0,9338	0,9658	0,9387	0,9496	0,9333	0,9218
Oswin Modificado	0,9219	0,9430	0,9757	0,9595	0,9873	0,9151	0,9667	0,9777	0,9774	0,9899
Halsey	0,9723	0,9849	0,9912	0,9784	0,9881	0,9775	0,9803	0,9858	0,9782	0,9865
Henderson	0,8842	0,9053	0,9410	0,9211	0,9604	0,8992	0,9445	0,9469	0,9505	0,9687
Henderson-Thompson	0,8872	0,8942	0,9409	0,9211	0,9630	0,9005	0,9435	0,9468	0,9502	0,9687
Smith	0,9701	0,9825	0,9659	0,9674	0,9567	0,9784	0,9443	0,9617	0,9535	0,9454
Harkins Jura	0,9176	0,9285	0,9583	0,9318	0,9636	0,9277	0,9619	0,9554	0,9606	0,9714
White & Eiring	0,9702	0,9878	0,9766	0,9715	0,9765	0,9802	0,9544	0,9706	0,9645	0,9736
Enderby	0,8838	0,9735	0,9834	0,9656	0,9517	0,8472	0,9377	0,9673	0,9684	0,9702
Peleg	0,9825	0,9944	0,9943	0,9881	0,9930	0,9828	0,9842	0,9972	0,9889	0,9924
Caurie	0,9501	0,9723	0,9803	0,9554	0,9771	0,9621	0,9817	0,9671	0,9637	0,9856
Inglesias & Chirife	0,9741	0,9759	0,9604	0,9560	0,9338	0,9794	0,9387	0,9496	0,9333	0,9218

Fonte: O autor.

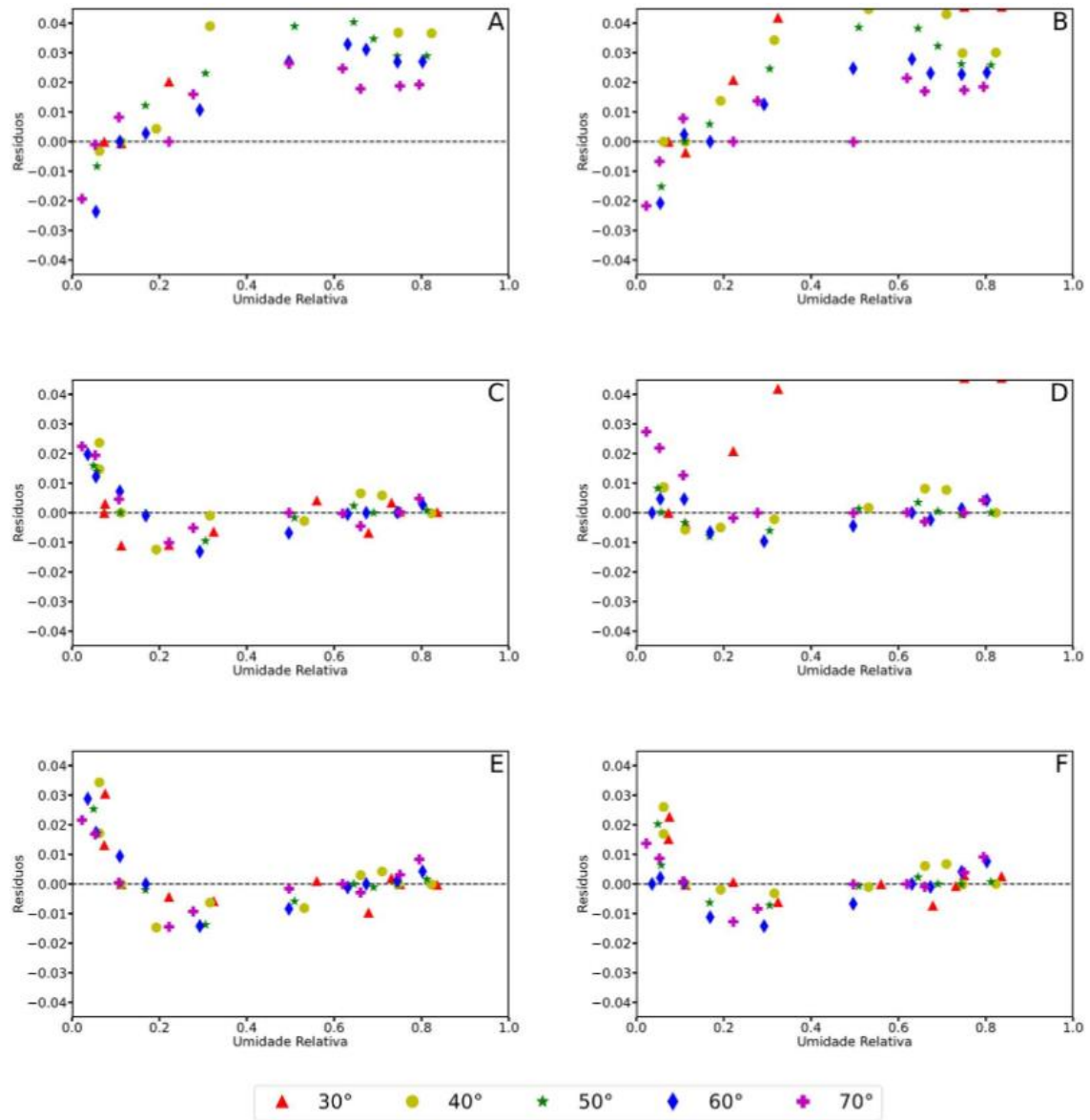
APÊNDICE B – Distribuição dos resíduos dos modelos

Figura 18 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Copace (A e B), Sigma-Copace (C e D) e GAB (E e F) na escala entre -0,045 e 0,045.



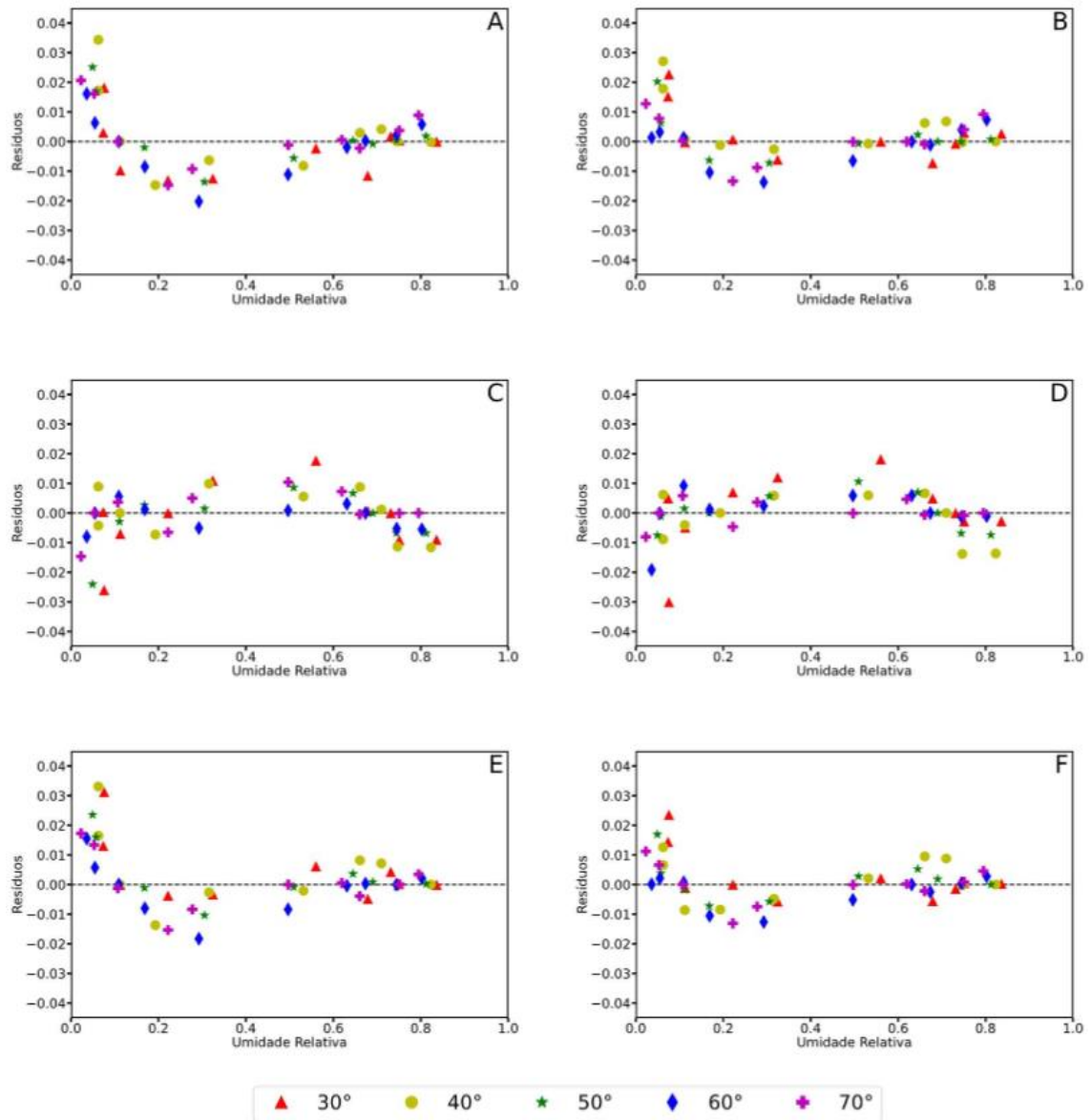
Fonte: O autor.

Figura 19 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Oswin (A e B), Oswin modificado (C e D) e Henderson (E e F) na escala entre -0,045 e 0,045.



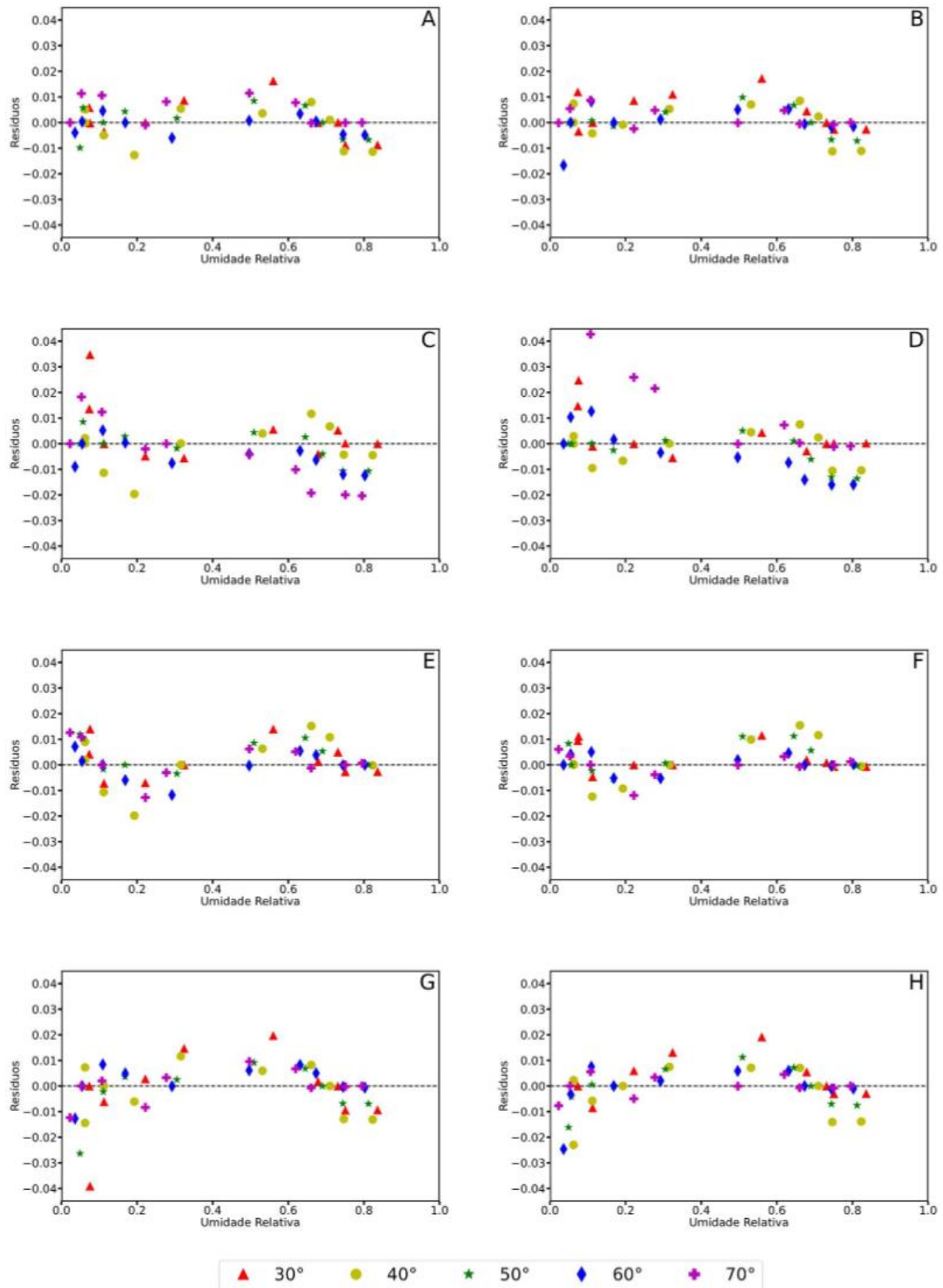
Fonte: O autor.

Figura 20 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de Henderson-Thompson (A e B), Smith (C e D) e Harkins Jura (E e F) na escala entre -0,045 e 0,045.



Fonte: O autor.

Figura 21 – Distribuição dos resíduos empregando os modelos de dessorção e adsorção segundo as equações de White & Eiring (A e B), Enderby (C e D), Caurie (E e F) e Inglesias & Chirife (G e H) na escala entre -0,045 e 0,045.



Fonte: O autor.

APÊNDICE C – Parâmetro dos modelos

Tabela 12 - Parâmetro dos modelos para a dessorção nas temperaturas de 30°C a 70°C.

Modelo	Parâmetro	Temperatura (°C)				
		30	40	50	60	70
Copace	a	0,7901	0,8312	0,7797	0,8730	0,7469
	b	0,1281	0,1041	0,0867	0,0750	0,0678
	c	1,6167	1,8677	1,8951	1,8164	2,2119
Sigma-Copace	a	0,6973	0,7363	0,5819	0,6346	0,6838
	b	0,1518	0,1238	0,1047	0,0904	0,0862
	c	0,9593	1,0858	1,2098	1,1996	1,4032
GAB	a	-0,0530	-0,0376	-0,0279	-0,0158	-0,0080
	b	-47,8089	-54,4402	-53,9534	-125,2600	-135,6860
	c	0,6176	0,6549	0,6798	0,7335	0,8128
Oswin	a	0,0535	0,0506	0,0466	0,0436	0,0325
Oswin Modificado	a	0,0044	0,0130	0,0063	0,0028	-0,0113
	b	0,0037	0,0020	0,0015	0,0011	0,0009
	c	3,1698	3,1951	3,0625	3,4404	2,9892
Halsey	a	0,1732	0,2570	0,3735	0,2436	0,4695
	b	2,0914	1,9582	1,7319	1,8875	1,5665
Henderson	a	0,8802	0,9359	1,0857	4,4720	0,8898
	c	2,7540	2,6186	2,5174	2,8572	2,1330
Henderson-Thompson	a	5,0591	6,8747	6,7282	6,9962	3,5663
	b	1,5732	2,8822	2,8622	4,2062	1,7800
	c	2,5749	2,6210	2,5220	2,4896	2,0707
Smith	a	-84,4128	49,9816	-12,6725	-12,3506	49,9280
	b	-2,7186	1,3249	-0,1872	-0,1490	0,7695
	c	-0,7406	-0,7480	-0,9184	-0,8365	-1,1536
Harkins Jura	b	0,0898	0,0736	0,0629	0,0535	0,0518
	c	0,9530	0,8133	0,7587	0,8250	0,5800
White & Eiring	a	17,5948	20,5988	27,5585	30,8943	51,1652
	b	-14,8730	-18,0908	-25,9758	-28,4922	-52,5487
Enderby	a	0,1566	0,0648	0,0353	0,0212	0,0067
	b	-0,1230	0,7269	0,8938	1,0084	1,1568
	c	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷
	d	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸
Caurie	a	-3,0260	-3,3314	-3,5569	-3,6187	-3,9904
	b	-1,5660	-1,8677	-1,8951	-1,7976	-2,0436
Inglesias & Chirife	a	0,0585	0,0511	0,0366	0,0283	0,0194
	b	0,0341	0,0298	0,0311	0,0258	0,0257

Fonte: O autor.

Tabela 13 - Parâmetro dos modelos para a adsorção nas temperaturas de 30°C a 70°C.

Modelo	Parâmetro	Temperatura (°C)				
		30	40	50	60	70
Copace	a	0,7929	0,8553	0,7826	0,8728	0,8796
	b	0,1301	0,1098	0,0870	0,0775	0,0706
	c	1,5376	1,9359	1,6406	1,7630	1,9664
Sigma-Copace	a	0,7093	0,6069	0,5827	0,6257	0,6713
	b	0,1580	0,1310	0,1007	0,0908	0,0854
	c	0,9969	1,1802	1,0136	1,1094	1,3003
GAB	a	-0,0509	-0,0301	-0,0156	-0,0113	-0,0050
	b	-47,8217	-53,4655	-110,9695	-135,6750	-150,0000
	c	0,6098	0,6646	0,7416	0,7635	0,8510
Oswin	a	0,0501	0,0421	0,0390	0,0377	0,0283
Oswin Modificado	a	0,0044	-0,0055	0,0063	0,0065	0,0056
	b	0,0032	0,0022	0,0013	0,0009	0,0005
	c	3,3328	3,0110	3,1930	3,0689	3,6459
Halsey	a	0,1747	0,2067	0,2073	0,1308	0,2836
	b	2,0318	1,8689	1,8404	1,9529	1,6616
Henderson	a	1,0317	1,4088	2,6405	0,9354	1,1227
	c	2,7124	2,5849	2,6995	2,2252	2,1142
Henderson-Thompson	a	9,5432	10,8228	15,6900	5,7733	15,6918
	b	2,8143	3,5107	5,1611	0,1777	5,1615
	c	2,7129	2,6040	2,7038	2,2578	2,4254
Smith	a	-84,5485	49,9815	-12,6782	-12,6664	50,04547
	b	-2,7180	1,3274	-0,1858	-0,1496	0,771779
	c	-0,7800	-0,7106	-0,7911	-0,9341	-1,03303
Harkins Jura	b	0,0909	0,0795	0,0647	0,0570	0,0535
	c	1,0160	0,6710	0,8365	0,7245	0,6036
White & Eiring	a	20,4463	24,0687	29,8568	39,4577	53,3899
	b	-17,6486	-20,7601	-26,4656	-37,9231	-52,8964
Enderby	a	0,1233	0,0469	0,0247	0,0132	0,0060
	b	0,0477	0,7601	0,9193	1,0021	1,1549
	c	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷	-1,97x10 ⁷
	d	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸	4,91x10 ⁸
Caurie	a	-3,1039	-3,5185	-3,6568	-3,7741	-4,0680
	b	-1,5291	-1,9140	-1,7983	-1,7584	-1,9710
Inglesias & Chirife	a	0,0499	0,0450	0,0342	0,0249	0,0187
	b	0,0335	0,0260	0,0235	0,0231	0,0199

Fonte: O autor.