



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI

CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**TÉCNICA DE ELETROCOAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO CONTÍNUA COMO
TRATAMENTO DE EFLUENTE EM LAGO EUTROFIZADO**

Larissa Pereira Rossi De Oliveira

ORIENTADOR: DANE TADEU CESTAROLLI

OURO BRANCO/MG

JUNHO/2016

TÉCNICA DE ELETROCOAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO CONTÍNUA COMO TRATAMENTO DE EFLUENTE EM LAGO EUTROFIZADO

Larissa Pereira Rossi de Oliveira

Trabalho de Conclusão de Curso a ser apresentado como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso Engenharia de Bioprocessos da Universidade Federal de São João Del Rei – UFSJ, desenvolvida sob a orientação do Prof. Dane Tadeu Cestarolli.

OURO BRANCO/MG

JUNHO/2016

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL REI

CURSO DE ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS

**TÉCNICA DE ELETROCOAGULAÇÃO/ FLOCULAÇÃO CONTÍNUA COMO
TRATAMENTO DE EFLUENTE EM LAGO EUTROFIZADO**

Larissa Pereira Rossi de Oliveira

A Banca Examinadora, composta pelos membros abaixo, avaliou este TCC:

Orientador: DANE TADEU CESTAROLLI

Examinadora 1: VAGNER FERNANDES KNUPP

Examinadora 2: EDSON ROMANO NUCCI

OURO BRANCO/MG

JUNHO/2016

Agradecimentos

Primeiramente a Deus que permitiu que tudo isso acontecesse, ao longo de minha vida, e não somente nestes anos como universitária, mas que em todos os momentos é o maior mestre que alguém pode conhecer.

À minha família, por sua capacidade de acreditar em mim e investir em mim. Mãe, seu cuidado e dedicação foi que deram, em alguns momentos, a esperança para seguir. Pai, sua presença significou segurança e certeza de que não estou sozinho nessa caminhada.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro um horizonte superior, obrigado pela confiança no mérito e ética aqui presentes.

Ao meu orientador Dane Tadeu, pelo suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas suas correções e incentivos.

Ao professor e coordenador do curso, Edson Nucci, pelo convívio, pelo apoio, pela compreensão e pela amizade.

Agradeço a todos os professores por me proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por tanto que se dedicaram a mim, não somente por terem me ensinado, mas por terem me feito aprender.

Aos meus amigos, pelas alegrias, tristezas e dores compartilhadas. Com vocês, as pausas entre um parágrafo e outro me incentivaram a vencer esta etapa. Com certeza vocês fizeram parte da minha formação e vão continuar presentes em minha vida.

A todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Sumário

1) INTRODUÇÃO	11
2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1) Microalgas	13
2.2) Cultivo de microalgas	14
2.3) Métodos eletroquímicos	15
2.3.1) Tratamento de efluente por eletrocoagulação	15
2.3.2) Tratamento de efluente por eletroflotação	18
2.4) Separação de microalgas	19
3) OBJETIVO.....	20
3.1) OBJETIVO ESPECÍFICO.....	20
4) METODOLOGIA	20
4.1) Cultivo das microalgas	20
4.1.1) Cor.....	22
4.2) Caracterização das espécies das microalgas presente na amostra	23
4.3) Construção do reator.....	24
4.3.1) Disposição dos eletrodos de alumínio.....	26
4.4) Separação da biomassa	27
4.4.1) Adicionamento de sais (NaCl, (NH ₄) ₂ SO ₄ e CaCl ₂) ao processo	27
4.5) Sólidos suspensos	27
4.6) Absorbância	28
4.7) Corrente e potencial.....	28

4.8) Análise da eficiência de remoção das microalgas	29
4.9) Análise de consumo energético e desgaste do eletrodo.....	29
5) RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
5.1) Análises dos parâmetros físicos.....	30
5.1.1) Potencial.....	30
5.2) Sais adicionados	32
5.2.1) Parâmetros analisados do sal cloreto de sódio (NaCl).....	32
5.2.2) Parâmetros analisados do sal sulfato de amônio ((NH ₄) ₂ SO ₄).....	31
5.2.3) Parâmetros analisados do sal cloreto de cálcio (CaCl ₂).....	34
5.3) Análise da agitação em processo	35
5.4) Análise do potencial hidrogeniônico (pH).....	36
5.5) Disposição dos eletrodos	37
5.6) Consumo de energia e desgaste do eletrodo	39
5.7) Análise das condições no reator em processo contínuo	40
6) CONCLUSÃO	43
7) OBJETIVOS FUTUROS	44
8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	45

LISTA DE SIGLAS

(Abs) Absorbância

(A) Ampère

(λ) Comprimento de onda

(η) Eficiência

(e-) Elétron

(ddp) Diferença de Potencial

(E) Força eletromotriz

(E^o_{red}) Potencial de Redução

(T) Tensão

(t) Tempo

(EF) Eletrofloculação

(CC) Corrente elétrica

(g) Grama

(DO) Densidade Óptica

(V) Voltz

(NaCl) Cloreto de sódio

(CaCl₂)Cloreto de cálcio

((NH₄)₂SO₄) Sulfato de amônio

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Sistema do reator eletroquímico no processo de eletrofloculação	14
Figura2:Cultivo de microalgas	17
Figura 3: Amostras de inóculos de cores diferentes, indicando crescimento de microalgal	17
Figura 4: <i>Scenedesmus quadricauda</i>	17
Figura5: <i>Chlorophyta- Chlamydomonas reinhardi</i>	19
Figura 6: <i>Scenedesmus sp.</i>	19
Figura 7: Disposição dos eletrodos no reator	20
Figuras 8: Construção do reator	21
Figura 9: Reator de eletrocoagulação acoplado a fonte de tensão	21
Figura 10: Eletrodos com distribuições e formatos diferentes para análise da flotação, cuja distância dos cátodos é de cerca de 3,0 cm e dos ânodos de cerca de 10,0 cm	22
Figura 11: Obtenção da biomassa utilizando filtro de papel	23
Figura 12: Análise da medição de corrente na fonte de energia	24
Figura13: Análise da medição da tensão na fonte de energia	24
Figura 14: Porcentagem de remoção de microalgas em relação ao tempo, para os potenciais: 3V, 5V, 8V e 13V	26
Figura 15: Processo de eletroflotação	26
Figura 16: Porcentagem de remoção de microalgas em relação ao tempo, para diferentes concentrações de NaCl, aplicando um potencial de 8V durante 60 minutos	28

Figura 17: Processo de eletrofloculação com sulfato de amônio a 45 minutos.....	29
Figura 18: Porcentagem de remoção de microalgas em relação ao tempo, para diferentes para diferentes sais de $1,0 \text{ gL}^{-1}$, aplicando um potencial de 8V durante aproximadamente 60 minutos.	30
Figura 19: Remoção de microalgas, em um litro de efluente, em relação ao tempo de eletroflotação sem agitação, aplicando-se um potencial de 8,0V durante 60 minutos e, utilizando-se $1,0 \text{ g}$ de NaCl.....	31
Figura 20: Remoção de microalgas, em um litro de efluente, em relação ao tempo de eletroflotação, aplicando-se um potencial de 8,0V durante 60 minutos, sem a utilização de sal.....	32
Figura 21: Análise do consumo de energia (Wh/m^3) do processo a potencial 8V, a 1 g de cada sal no tempo de 60 minutos.....	34
Figura 22: Análise do desgaste do eletrodo a potencial 8V, a 1 g de cada sal no tempo de 60 minutos.....	34
Figura 23: Demonstração da montagem dos equipamentos ao processo contínuo.....	35
Figura 24: Porcentagem de remoção de microalgas em processo contínuo com adição de NaCl 1 gL^{-1} em triplicata, aplicando-se um potencial de 8V durante 40 minutos.....	36

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Reação Anódica do alumínio e formação do agente coagulante	14
Tabela 2: Componentes utilizados para a nutrição das microalgas (<i>Inthorne</i>) para cada 1L....	16
Tabela 3: Caldo nutriente para cada 100 mL.....	16
Tabela 4: Dados da eletroflotação em relação ao potencial	25
Tabela 5: Dados coletados para a adição de 1g de cloreto de sódio.....	27
Tabela 6: Relação entre NaCl 2g, 3g e eficiência de remoção da concentração de microalgas no clarificado.....	27
Tabela 7: Análises do sulfato de amônio a 1g em relação à eletroflotação.....	28
Tabela 9: Dados do processo de eletroflotação sem agitação	29
Tabela 10: Dados do processo de eletroflotação para análise do pH	31
Tabela 11: Reator com eletrodos com dimensões de 2,0 cm entre os cátodos e cerca de 15,0 cm entre os ânodos.	33
Tabela 12: Reator com eletrodos com dimensões de 3,0 cm entre os catodos e cerca de 10 cm entre os ânodos.	33
Tabela 13.1: Resultado do primeiro teste em processo contínuo	31
Tabela 13.2: Resultado do segundo teste em processo contínuo.....	31
Tabela 13.3: Resultado do terceiro teste em processo contínuo.....	31

Resumo

Atualmente, a crescente preocupação com o meio ambiente e os tratamentos de efluentes industriais e agroindustriais, induziu a necessidade de se estudar formas de reduzir os impactos ambientais. Um dos processos causadores de impacto ambiental é a eutrofização de lagos, no qual ocorre crescimento de microalgas em larga escala devido aos descartes industriais. O objetivo deste trabalho é identificar análises físico-químicas compatíveis a eletroflotação em processo contínuo do efluente líquido de lagos ou reservatório em processo de eutrofização. O cultivo misto de microalgas foi cultivado durante 60 dias, em um recipiente de 20 litros, conduzido em foto-período claro/escuro. Acrescentou-se uma etapa de separação por floculação, utilizando-se NaCl, CaCl₂ e (NH₄)₂SO₄ como agentes coagulantes. Essa combinação foi vertida a um eletrocoagulador com capacidade de 1 litro com eletrodos de alumínio. Ao final do processo de separação, foram realizados ensaios de filtração com porosidade de 0,45 µm, para obter a biomassa para pirólise ou extração de lipídeos. O estudo combinado com as três etapas de separação possibilitou uma remoção da concentração de microalgas em valores médios de 92,84% em relação ao efluente bruto. Extraíndo a cada 1 grama de biomassa 8% de lipídeos. Portanto, o trabalho apresenta uma eficaz remoção de microalga em efluente líquido eutrofizado.

Palavras-chave: Microalgas; Eutrofização; Tratamento de efluente; eletrocoagulação;

1) INTRODUÇÃO

As atividades humanas vêm causando grande influência sobre o meio ambiente, historicamente, tem-se observado um desencadeamento de fatos contribuintes e agravantes da degradação ambiental vivenciada globalmente. No Brasil, e na maioria dos países em desenvolvimento, a maior parte dos efluentes industriais são lançados, sem nenhum tratamento prévio, nos cursos de água. Esse grande aporte de matéria orgânica e poluente, tem sido relatado como o principal responsável pela eutrofização de uma grande variedade de ambientes aquáticos, gerando preocupação crescente pelo alto grau de poluição e contaminação em que se encontram, atualmente, lagos e outros ambientes continentais (TUNDISI, 2010).

De acordo com a Norma Brasileira — NBR 9800/1987, efluente líquido industrial é o despejo líquido proveniente do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração poluídas, águas pluviais poluídas e esgoto doméstico. Por muito tempo, não existiu a preocupação de caracterizar a geração de efluentes líquidos industriais e de avaliar seus impactos no meio ambiente. No entanto, a legislação vigente e a conscientização ambientam com que algumas indústrias desenvolvam atividades para quantificar a vazão e determinar a composição dos efluentes industriais. Essas águas possuem características químicas, físicas e biológicas que variam de acordo com o ramo de atividade de cada indústria (WANG & LAN, 2011), sendo provenientes do processo de fabricação de diversos produtos, de lavagens de tanques, tubulações, equipamentos, pisos, do processo de resfriamento e de geradores a vapor etc, tornando-se resíduos, originando produtos contaminados, que devem ser tratados antes de serem devolvidos aos mananciais.

Quando esses efluentes líquidos são lançados no curso d'água, sem tratamento prévio ou adequados, ocorre o processo de eutrofização. No processo de eutrofização, ocorre a redução de oxigênio na água, devido à liberação e à acumulação de nutrientes, principalmente nitratos e fosfatos na água e nos sedimentos, ocorrendo assim, a poluição do ambiente aquático, que pode levar à morte dos organismos aquáticos, ecossistemas e até mesmo de seres humanos que, inadvertidamente bebam ou fiquem expostos à água poluída. Esse impacto ambiental se deve primariamente ao crescimento de microalgas, as quais geram uma camada espessa de algas que impossibilitam à entrada de luz na água, impedindo assim, a realização da fotossíntese pelos organismos

presentes nas camadas mais profundas, o que ocasiona a morte das algas, a proliferação de bactérias decompositoras e o aumento do consumo de oxigênio por estes organismos. Ocorrendo assim, a falta de oxigênio na água o que gera a mortandade dos peixes e outros organismos aeróbicos.

Este fenômeno também pode ser natural, sendo um processo lento e contínuo, resultante do aporte de nutrientes trazidos pelas chuvas e águas superficiais que desgastam e lavam a superfície terrestre, onde lagos profundos e com baixa produtividade biológica sofrem processo de transformação, tornando-se rasos, com alta produtividade biológica e enriquecidos por nutrientes. Os processos de tratamento de efluente podem ser classificados em físicos (gradeamento, peneiramento, separação de óleos e graxas, sedimentação, flotação e filtração), químicos (clarificação, eletrocoagulação, precipitação, adsorção, desinfecção) e biológicos (lagoa de estabilização, lodos ativados, filtros biológicos) (WANG & LAN, 2011).

O método de eletrocoagulação/flotação, proposto no trabalho, promove a separação físico-química de materiais em suspensão presentes em uma solução. A eletrólise produz reações químicas nos eletrodos quando em contato com um eletrólito, obtendo como produto a geração de gases – hidrogênio e oxigênio. Esses gases vencem a força da gravidade e por adsorção ou englobamento, carregam as substâncias que estão suspensas, forçando sua flotação.

Essa técnica pode ser uma alternativa para remoção de microalgas presente em lago eutrofizado, devido ao produto das reações de alumínio com o eletrólito, formando hidróxido de alumínio, um agente coagulante que auxilia na aglutinação das partículas em suspensão. Durante o processo de eletrocoagulação, dois subprodutos são formados: a biomassa algal e a água clarificada- que pode ser reintroduzida no processo. Enquanto que a biomassa pode ser encaminhada para a extração de lipídeos ou pirólise. Tal interesse desse processo deve-se ao menor custo da eletrocoagulação/flotação em comparação com tratamentos químicos envolvendo coagulação e facilitando de automação, além de ser uma técnica que atende a muitos dos preceitos da Química Verde, como a diminuição do uso de reagentes químicos e seus eventuais contaminantes.

2) REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1) Microalgas

As microalgas são seres vivos possuem diversos tipos de forma de vida e organização. A grande maioria das espécies é unicelular podendo formar colônias filamentosas, ou colônias sem forma definida envolvidas por membrana mucilaginosa; outras espécies, como as algas pardas, são multicelulares. Há três filos que agrupam exclusivamente algas unicelulares: as diatomáceas (*Bacillariophyta*), os dinoflagelados (*Dinophyta*) e os euglenóides (*Euglenophyta*). A maioria das espécies nos dois primeiros grupos é encontrada nos oceanos, constituindo o principal componente do fitoplâncton marinho, enquanto os euglenóides são, na sua maioria, de água doce.

Filogeneticamente, as microalgas são compostas de espécies procarióticas ou eucarióticas. O termo “microalgas” não tem valor taxonômico, uma vez que engloba micro-organismos algais com clorofila e outros pigmentos fotossintéticos capazes de realizar a fotossíntese oxigênica (PÉREZ, 2007). As microalgas podem ser agrupadas em cinco grupos:

1. *Cyanophyta*, mais conhecidas por Cianobactérias);
2. *Chlorophyta* ou Algas Verdes;
3. *Euglenophyta*;
4. *Chromophyta* ou Algas Castanhas;
5. *Rhodophyta* ou Algas Vermelhas.

As microalgas ou algas microscópicas são microrganismos fotossintetizantes, portanto dotados de clorofila A, são organismos com exigência nutricionais simples, para crescimento e que podem produzir lipídios, proteínas e carboidratos, em curto período de tempo (BECKER, 2004; BRENNAN & OWENDE, 2010). E ainda contribuir para retirada de CO₂ atmosférico (SCHENK et al., 2008) ou mesmo o aproveitamento de CO₂ de queima, podendo ser aproveitada como uma fonte renovável de energia (WANG & LAN, 2011). Porém, o número de microalgas cultivadas ainda é menos de 10% das cerca de 40.000 espécies conhecidas. Novas tentativas de

formulações são necessárias para se estabelecer meios de cultivo viáveis para espécies ainda não cultiváveis, e isto deve ser baseado na característica química de seu habitat e de exigências nutricionais específicas. A biomassa microalgal apresenta cerca de 50% de carbono na sua composição, assim, o fornecimento deste nutriente aos cultivos representa um importante componente dos custos de produção, seja gasoso na forma de dióxido de carbono, ou sólido, principalmente na forma de bicarbonato (SCHENK et al., 2008).

Com relação ao metabolismo, podem-se encontrar seres com diversos tipos, como fotoautotrófico, ou seja, organismos que possuem algum tipo de pigmento, como a clorofila a, b, c e d ou outros pigmentos fotossintetizantes, e sistemas capazes de captar a energia solar e substâncias inorgânicas e transformá-las em energia química na forma de carboidratos ou outras moléculas orgânicas; organismos heterotróficos, não possuem os sistemas de produção de moléculas orgânicas dos organismos fotoautotróficos e, portanto, necessitam de algum substrato orgânico para o seu crescimento e sobrevivência; e, finalmente, os organismos mixotróficos, que possuem os dois tipos de atividades descritas acima.

As microalgas apresentam potencial para aplicação em nível industrial. Algumas espécies podem possuir grandes quantidades de ácidos graxos, como cálcio, fósforo, ferro e muitos outros elementos minerais e encontrar espécies ricas em β -caroteno, ácido pantotênico, ácido fólico, biotina, complexos de vitamina A, B, C e E. Esses materiais, quando extraído, constituem uma matéria prima fina para a produção de bicomustíveis, fármacos, cosméticos e inclusive enriquecimento alimentar, tanto para humanos quanto para animais (NOUE, 1998).

2.2) Cultivo de microalgas

No cultivo de microalgas, deve-se considerar uma série de fatores para que essa cultura tenha êxito, tais como: a energia luminosa, a temperatura, a concentração de sais minerais e vitaminas no meio de cultura e a quantidade de água. Visando o cultivo artificial, para fins de produção e comercialização, torna-se necessário tomar alguns cuidados especiais. As condições pré-estabelecidas de cultivo devem ser controladas, caso seja desejado um aumento da eficiência metabólica das células (TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008).

Tal como as plantas, também as microalgas são organismos fotossintéticos, ou seja, assimilam o carbono inorgânico para produzirem matéria orgânica. Devido a este fato é necessário promover ao ambiente aquático as características físico-químicas que favoreçam este processo. A nutrição das microalgas é basicamente composta por nitrogênio e fósforo nas formas do íon amônio (NH_4^+) ou, na sua ausência, o nitrato (NO_3^-) e na forma de ortofosfato dissolvido (ESTEVES, 1988; TUNDISI; MATSUMURA-TUNDISI, 2008).

2.3) Métodos eletroquímicos

Métodos eletroquímicos são processos físico/químicos que utilizam correntes elétricas para dissolver metais de sacrifício e assim fornecer os íons necessários para a coagulação/floculação.

2.3.1) Tratamento de efluente por eletrocoagulação

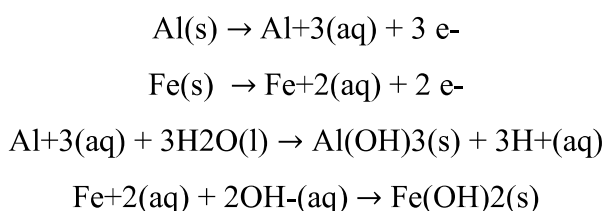
O processo de eletrofloculação é simples de controlar e facilmente ampliável para realidade à escala comercial. É uma técnica com baixo consumo energético e pouco dispendioso do ponto de vista de investimento. A eletrocoagulação acontece quando o ânodo de sacrifício sofre a oxidação liberando íons metálicos e o cátodo sofre a redução, ocorrendo à formação de íons hidroxilas, através da hidrólise da água. Essa técnica consiste em utilizar a corrente elétrica contínua para dar a condição necessária, para que ocorra uma reação de oxidação e redução através de eletrodos metálicos, propiciando a formação de hidróxidos metálicos que promovem a remoção dos poluentes.

Neste processo, um potencial é aplicado aos anodos do metal, fabricados tipicamente de ferro ou de alumínio, que causam duas reações separadas (Mollah, 2004):

O Fe/Al é dissolvido do anodo gerando íons correspondentes do metal, que é hidrolisado quase imediatamente ao hidróxido polimérico de ferro ou de alumínio. Estes hidróxidos poliméricos são agentes coagulantes excelentes. Os anodos consumíveis (sacrifício) do metal são usados para produzir continuamente hidróxidos poliméricos na

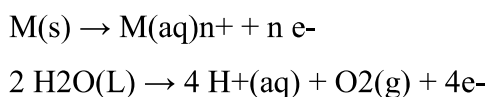
vizinhança do anodo. A coagulação ocorre quando estes cátions do metal se combinam com as partículas negativas carregadas para o anodo pelo movimento eletroforético. Os contaminantes presentes na corrente de água residuária são tratados tanto por reações químicas e precipitação ou ligação física e química aos materiais coloidais que estão sendo gerados pela erosão do eletrodo. Eles são então removidos por eletroflotação, ou sedimentação e filtração (Mollah, 2004).

Quando é passada corrente elétrica pelos eletrodos o ânodo perde cátions. Algumas reações de eletrocoagulação para eletrodos de alumínio e ferro estão representadas nas equações. Também são mostradas nas equações as reações com hidróxidos, que resultam nos agentes coagulantes da eletrocoagulação e água também é eletrolisada em uma reação paralela (WANG & LAN, 2011).

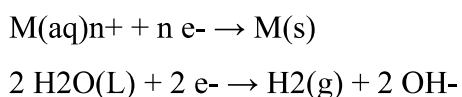


Quando um potencial é aplicado de uma fonte externa, o material do anodo é oxidado, enquanto o catodo é sujeito à redução ou à deposição redutiva de metais elementares. As reações eletroquímicas, com metal M como anodo, podem ser resumidas da seguinte forma (WANG & LAN, 2011).

No anodo:



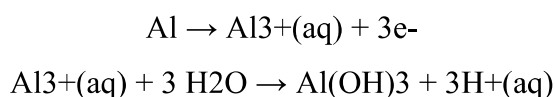
No catodo:



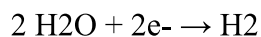
Se eletrodos de ferro ou de alumínio forem usados, os íons $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ ou $\text{Al}^{3+}(\text{aq})$ gerados submeter-se-ão imediatamente a reações espontâneas adicionais para produzir

hidróxidos e/ou poli-hidróxidos correspondentes. Por exemplo, os íons de Al^{3+} na hidrólise podem gerar $Al(H_2O)_6^{3+}$, $Al(H_2O)_5OH_2^+$, $Al(H_2O)_4OH_2^+$ e os produtos da hidrólise podem dar forma a muitas espécies monoméricas em uma larga escala de pH. Similarmente, os íons férricos gerados pela oxidação eletroquímica do eletrodo de ferro podem dar forma a íons monoméricos, $Fe(OH)_3$ e complexos hidroxipoliméricos, dependendo do pH do meio aquoso. Estes compostos de hidróxidos/poli-hidróxidos/polihidroximetálicos têm forte afinidade por partículas dispersas assim como íons de carga oposta para causar coagulação. Os gases evoluídos nos eletrodos podem encontrar e causar flotação dos materiais coagulados (Mollah, 2004).

A dissolução eletrolítica no anodo de alumínio produz as espécies catiônicas monoméricas tais como Al^{3+} e $Al(OH)^{2+}$ em pH baixos, os quais em valores apropriados de pH são transformados inicialmente em $Al(OH)_3$ e finalmente polimerizados para $Al_n(OH)_{3n}$ como é mostrado nas reações a seguir:



Simultaneamente à reação anódica, ocorre uma reação catódica associada, geralmente evolução de hidrogênio. A reação que ocorre no catodo é dependente do pH. No pH neutro ou alcalino, o hidrogênio é produzido através da reação:



Assim, a eletrocoagulação tem atraído atenção considerável em matéria de separação de biomassa algal. Nestes processos, os íons metálicos liberados no ânodo pela oxidação eletrolítica atacam as células em suspensão promovendo a coagulação das mesmas; ao mesmo tempo, as microbolhas de oxigênio e hidrogênio geradas no ânodo e no cátodo, respectivamente, aderem-se aos microflocos formando flocos maiores que podem ser removidas por sedimentação ou levadas até à superfície pelas microbolhas (GAO et al., 2010).

Uma vez que as microalgas apresentam carga negativa, são atraídas para o ânodo. Quando o alcançam, perdem a sua carga e ficam em condição de formar agregados de algas. Como a eletrólise da água origina a produção de hidrogênio e

oxigênio gasoso junto aos eletrodos, as bolhas de oxigênio produzidas sobem à superfície trazendo consigo agregados e flocos de algas, que podem ser facilmente recolhidos (POELMAN et al., 1997). A representação das reações anódicas são mostradas na Tabela 1.

Tabela 1: Reação Anódica do alumínio e formação do agente coagulante.

Reação Anódica
Oxidação do alumínio sólido
$\text{Al(s)} \rightarrow \text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{e}^{-}$
Solvatação do cátion formado
$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 6\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} \rightarrow \text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}_{(\text{aq})}$
Formação do agente coagulante
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$
Reações Secundárias
$(\text{n})\text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) \rightarrow \text{Al}_{(\text{n})}(\text{OH})_{3\text{n}(\text{s})}$

Fonte: Adaptado * (<http://www.ppgerha.ufpr.br/>).

2.3.2) Tratamento de efluente por eletroflotação

A eletroflotação é um processo simples em que os poluentes são flotados para a superfície da água por bolhas minúsculas de hidrogênio e oxigênio geradas pela eletrólise da água (CHEN, 2004). A diferença principal entre a remoção do poluente por sedimentação ou flotação, parece ser a densidade de corrente empregada no reator. Uma corrente baixa, produz uma densidade baixa de bolhas, conduzindo às baixas condições ascendentes de fluxo – o que favorece a sedimentação sobre a flotação (HOLT et. al., 2002) – Figura 1. Assim que a corrente é aumentada, a densidade de bolhas aumenta, resultando um fluxo ascendente maior e assim uma remoção mais provável por flotação (HOLT et. al., 2005).

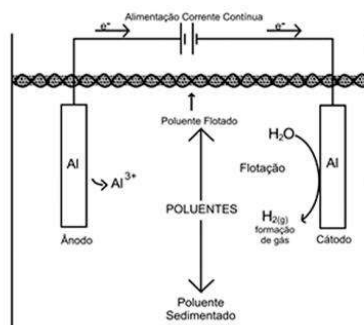


Figura 1: Sistema do reator eletroquímico no processo de eletrofloculação.

Os sistemas que utilizam a eletrofloculação operam com eletrodos de sacrifício, gerando íons em função do potencial aplicado. A hidrólise do cátion, na etapa anódica, pode formar – no caso de eletrodos de alumínio - um agente coagulante, $\text{Al}(\text{OH})_3^{3+}$ responsável pela formação das partículas que aparecem floculadas (CRESPILHO & REZENDE, 2004).

2.4) Separação de microalgas

A formação de flocos foi estudada por Harifet. *al.* (2012) comparando métodos de coagulação química utilizando a eletrocoagulação com ânodo de alumínio. Os testes realizados consideraram variações de pH entre 5,0 , 6,5 e 8,0, tendo como base uma solução mineral de caulino tamponado. A utilização de coagulação química, dependeu do modo da adição da solução coagulante e apresentou os melhores resultados em pH 8,0. Já a eletrocoagulação pode atuar considerando uma maior variação dos valores de pH. Contudo, os flocos formados por coagulação química são mais resistentes a processos de alto cisalhamento, sendo a eletrocoagulação aplicada para tempos menores de floculação.

Wu *et. al.*(2012) utilizou a variação do pH com hidróxido de sódio como método para separação de microalgas. Os experimentos continham volume de 20 (vinte) litros e foram testadas espécies de algas marinhas e de água doce. Em função da variação do pH, foram determinados que o início do processo de floculação se deu a partir de pH 8,6. Contudo, somente remoções consideráveis (90%) foram alcançadas para pH de 10,6 para algas de água doce.

De acordo com Gao *et. al.*(2010), os eletrodos construídos em alumínio, comparados com os em ferro, tem um aumento de eficiência de remoção na ordem de 78,9% para 100%, em 45 (quarenta e cinco) minutos de processo. Fator que pode ser explicado pela maior carga que flui pelos eletrodos de alumínio, quanto maior a corrente aplicada no sistema, maior a geração de microbolhas.

3) OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a técnica de eletrocoagulação/flotação no tratamento de efluente de lago eutrofizado, em processo contínuo utilizando as variáveis operacionais: posição dos eletrodos, pH, tempo de eletrólise, a densidade da corrente elétrica, avaliação de sais e potencial (V). Avaliou-se também o custo referente aos componentes operacionais, desgaste do eletrodo e o custo de energia elétrica.

3.1) OBJETIVO ESPECÍFICO

- ✓ Avaliar o efeito da posição dos eletrodos na eficiência de remoção de microalgas.
- ✓ Avaliar a variação pH em relação ao tempo de eletrocoagulação.
- ✓ Avaliar diferentes potenciais (3V, 5V, 8V e 13V) no processo de eletrocoagulação.
- ✓ Avaliar três tipos de sais como eletrolíticos (NaCl, CaCl₂ e (NH₄)₂SO₄).
- ✓ Avaliar o custo energético da eletrocoagulação referente ao uso de sais
- ✓ Avaliar a técnica de eletrocoagulação no tratamento de efluente eutrofizado em processo contínuo.

4) METODOLOGIA

4.1) Cultivo das microalgas

Primeiramente, foi realizado o cultivo de microalga de uma amostra coletada de um lago na cidade de Ouro Branco – MG no dia 22 de março de 2015. A partir desse inóculo ocorreu a replicação e multiplicação de microalgas, de espécies desconhecidas. As amostras coletadas foram submetidas a componentes nutricionais, agitação e a luz fluorescência. O inóculo de microalgas foi nutrido com *Inthorne*, de composição citado na Tabela 2 adicionado com 1mL de caldo nutriente demonstrado na Tabela 3(armazenado a 4°C).

Tabela 2: Componentes utilizados para a nutrição das microalgas (*Inthorne*) para cada 1L.

Massa dos componentes (g)	Componentes nutricionais
0,0120	Fe ₂ (SO ₄) ₃
0,1185	K ₂ HPO ₄
0,1108	CaCl ₂
0,3803	MgSO ₄
0,6960	NaCl
1,5200	NaNO ₃
0,1000	NaMoO ₄

Tabela 3: Caldo Nutriente para cada 100mL de *Inthorne*

Massa dos Componentes (g)	Componentes nutricionais
0,0041	CaCl ₂ , 6H ₂ O
0,0087	CuSO ₄
0,0330	Zn SO ₄
0,384	H ₃ BO ₃
0,0198	Mn SO ₄

As quantidades descritas nas Tabelas 2 e 3, são para o preparo de um litro de meio de cultura. O pH do meio foi ajustado para 7,5. Posteriormente, inoculou-se cerca de 10 mL de inóculo de microalga obtido de um lago da cidade de Ouro Branco. Este cultivo foi mantido sob agitação, por meio de um agitador magnético, como mostrado na Figura 2. O crescimento microalgal, foi monitorado de 2 em 2 dias, em um Biospectro - Espectrofotometro SP-220, com o comprimento de onda (λ) de 600nm.



Figura2:Cultivo de microalgas.

4.1.1) Cor

A coloração do efluente eutrofizado esta intimamente ligada com ao crescimento de microalgas, ou seja, quanto mais verde a amostra, tem-se uma maior concentração de algas. A cor aparente considera-se partículas presentes no efluente e a cor verdadeira é determinada a partir de uma centrifugação da amostra. Esta é uma medida importante, pois controla a qualidade do efluente final. Na figura 3 demonstra o béquer 1 com DO = 0,118 e no béquer 2 com DO = 0,701, se a influência do tempo.

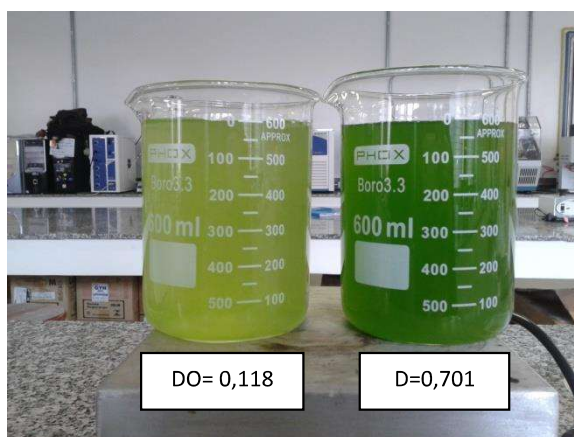


Figura 3: Amostras de inóculos de cores diferentes, indicando crescimento de micralgas

4.2) Caracterização das espécies das microalgas presente na amostra

Os organismos conhecidos como algas pertencem a dois Reinos distintos, as algas procarióticas, como as cianobactérias, pertencentes ao Reino Monera, enquanto que as algas eucarióticas, como as algas verdes, fazem parte do Reino Protista.

Na amostra coletada do inoculo e visualizada no microscópio, foram identificadas três espécies de micralgas: *Scenedesmus quadricauda*. (Figura 4), *Chlamydomonas reinhardi* (Figura 5) e *Scenedesmus sp.* (Figura 6). A *Scenedesmus* sp. é um dos gêneros de microalga de água doce mais comum. Esse gênero são algas verde, tabular, cenobial, imóvel, com células em cadeias regulares de 4, 8 células, normalmente. As células são elipsoidais, e as das extremidades possuem dois prolongamentos de diferenciações da parede celular.

O gênero *Chlamydomonas reinhardi*, estas algas são comumente encontradas no solo e em água fresca. Elas possuem uma parede celular feita de glicoproteínas ricas em hidroxiprolina, um grande cloroplasto em forma de copo, um grande pirenóide, e uma sensibilidade maior a luz.



Figura 4: *Scenedesms quadricauda*.

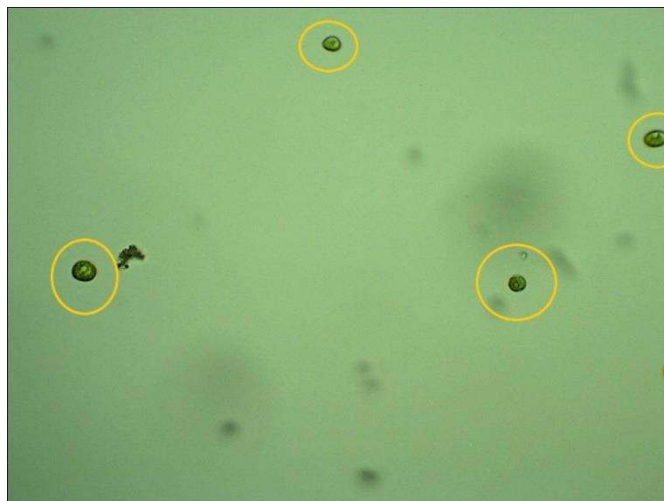


Figura 5: *Chlorophyta- Chlamydomonas reinhardtii*



Figura 6: *Scenedesmus sp.*

4.3) Construção do reator

O sistema de eletrocoagulação foi construído com materiais alternativos, reduzindo drasticamente os custos para sua confecção. Basicamente sua geometria pode ser dividida em: câmara eletrolítica – recipiente retangular de vidro, para melhor observação do andamento do processo com capacidade de 1 litro, onde são acoplados com cola de silicone dois ânodos e dois cátodos de alumínio. Possuindo os ânodos uma área cerca de quatro vezes maior que a áreas dos cátodos, por motivos que neles se

processa a formação de alumínio aquoso, que vão gerar uma série de hidróxidos de alumínio para a posterior eletrocoagulação.

Os eletrodos encontram-se a uma distância aproximada de 2,0 centímetros entre os cátodos e cerca de 15,0 centímetros entre os ânodos, sendo fixados no fundo do recipiente, onde foram adaptados para obter uma maior área para eletrocoagulação/flotação. Os eletrodos construídos basearam-se no formato representado na Figura 7.

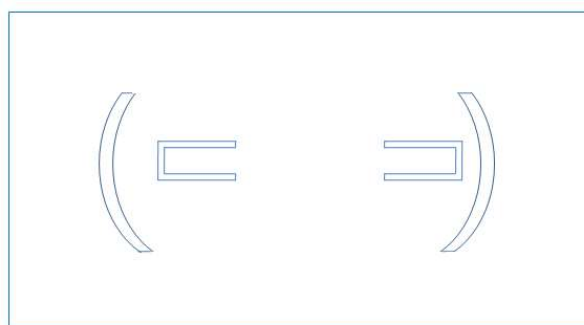
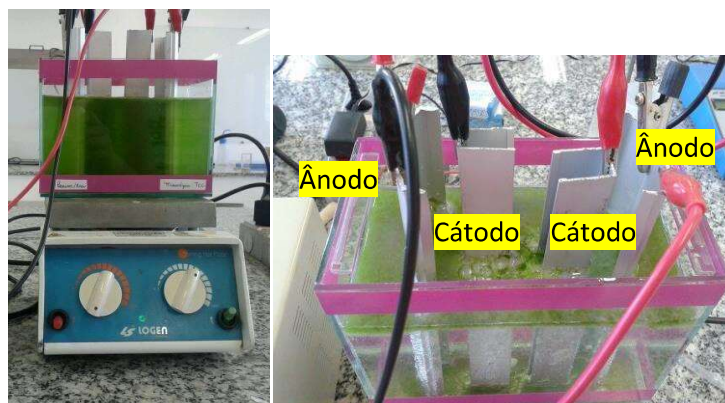


Figura 7: Disposição dos eletrodos no reator

Para a condução de eletricidade, dois fios foram ligados aos eletrodos e conectados a uma fonte de energia, que opera em uma corrente contínua podendo variar de 0 a 15 (A) Amperes e a uma tensão fixada na faixa de 127 Volts. Com estes dados, é possível relacionar a quantidade de energia gasta por tempo de eletroflotação.

O reator foi construído e adaptado com eletrodos de alumínio, com a capacidade de suportar 1 litro de efluente de lago eutrofizado, como é demonstrado na Figura 8.



Figuras 8: Construção do reator

Assim, o efluente foi submetido a uma tensão de 3V, 5V, 8V e 13V, através de uma fonte de corrente elétrica contínua (Figura 9).



Figura 9: Reator de eletrocoagulação acoplado a fonte de tensão

4.3.1) Disposição dos eletrodos de alumínio

Foram realizadas duas distribuições de eletrodos no reator, o primeiro foi distribuído conforme citado no item 4.3. A área dos eletrodos, bem como a disposição entre eles também foi um dos parâmetros investigados. Dessa forma, outra montagem (Figura 10) também foi estudada para verificar a eficiência na remoção das microalgas. Nessa segunda configuração, a distância dos catodos é de cerca de 3,0 cm e dos ânodos de cerca de 10,0 cm.



Figura 10: Eletrodos com distribuições e formatos diferentes para análise da flotação, cuja distância dos cátodos é de cerca de 3,0 cm e dos ânodos de cerca de 10,0 cm.

4.4) Separação da biomassa

Posteriormente a fixação dos eletrodos e a aplicação da tensão, o volume do eletrocoagulador é aferido e o processo de eletrocoagulação/flotação opera durante 75 minutos. Nesse intervalo de tempo, foram coletados dados de corrente, tensão e absorbância de 15 em 15 minutos. Logo após 75 minutos, a fonte de energia é desligada para análise da porção clarificada, e a retirada da biomassa concentrada de microalga, sendo está doada para alunos da Universidade para tratamento de extração de lipídeos ou pirólise.

O clarificado foi coletado para análise de absorbância de 15 em 15 minutos, sendo retiradas as amostras com uma *Pipeta de Pasteur*, e direcionada a uma cubeta de quartzo, que é levada ao espectrofotômetro. Cada processo é realizado em batelada e a cuba eletrolítica é limpa antes do início das próximas avaliações.

4.4.1) Adicionamento de sais (NaCl, (NH₄)₂SO₄ e CaCl₂) ao processo

O uso de sais aumenta a possibilidade dos aglomerados formados não se desagregarem espontaneamente, são eles: eletrólitos, coagulantes, agentes tensoativos e polieletrólitos. Assim, foram adicionados e testados três tipos sais, cloreto de sódio (NaCl), sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) e cloreto de cálcio (CaCl₂), que vão atuar como eletrólito ou “carregador de elétrons”. Para analisar a eficiência dos sais em processo foram variadas as concentrações de cada sal em 1g, 2g e 3g.

4.5) Sólidos suspensos

Para mensurar a quantidade de biomassa separada pelo processo de eletrocoagulação/flotação, o clarificado e flotado foram vertidos em filtro com poros 0,45µm e colocadas em estufa com a temperatura de 80°C. Por gravimetria, é determinada a quantidade de matéria que não seja água nas amostras (Figura 11).



Figura 11: Obtenção da biomassa utilizando filtro de papel.

4.6) Absorbância

A absorbância foi utilizada para determinação da quantidade de biomassa removida. Segundo Mollah (2004), a densidade de microalgas pode ser determinada diretamente por contagem de células em câmaras de Neubauer ou utilizando um contador automático de partículas. Contudo esses procedimentos não se enquadram na metodologia do trabalho apresentado.

O autor também considera a utilização de absorbância a um comprimento de onda de 600nm – valor acatado por este trabalho - já que existe correlação entre quantidade de células e absorbância. A primeira determinação de absorbância foi realizada no reator de cultivo que teve sua solução conduzida para eletrocoagulação/flotação. Passados 75 minutos de eletrocoagulação/flotação, a fonte de energia foi desligada interrompendo o processo. Durante o processo, de 15 em 15 minutos foram coletadas alíquotas das amostras que foram conduzidas para análise de pH e absorbância. Para tanto foi utilizado um espectrofotômetro e um pHmetro.

4.7) Corrente e potencial

O potencial aplicado foi investigado como um dos parâmetros operacionais na eletrocoagulação de microalgas. A corrente foi mensurada em função da aplicação do potencial na fonte de tensão utilizada, sendo realizada a medição da corrente e potencial através da leitura na fonte de energia do sistema.

4.8) Análise da eficiência de remoção das microalgas

A equação (1) foi utilizada para os cálculos de eficiência de remoção de microalgas do sistema de eletrocoagulação/flotação.

$$\eta_{ABS} = \left(\frac{ABS_{Entrada} - ABS_{Saída}}{ABS_{Entrada}} \right) \times 100\% \quad (1)$$

Onde: η_{ABS} = Eficiência de remoção em termos de absorbância;

$ABS_{Entrada}$ = Absorbância da biomassa de entrada;

$ABS_{Saída}$ = Absorbância da solução clarificada.

4.9) Análise de consumo energético e desgaste do eletrodo

De acordo com Kobya et al. (2006), o consumo de energia e desgaste do eletrodo em um reator batelada pode ser calculado pela equação:

$$E = \frac{U.i.t}{1000.V} \quad (2)$$

Onde: E = consumo de energia (Wh/m³)

U = potencial aplicado (V)

i = corrente (A)

t = tempo (h)

V = volume do efluente tratado (m³)

Quantidade de eletrodo dissolvido:

$$m = \frac{MM.i.t}{z.F} \quad (3)$$

Onde: MM = massa molar do Al (27 g mol⁻¹);

i = corrente (A);

t = tempo (s);

z = número de elétrons envolvidos (= 3);

F = constante de Faraday (96486 C mol⁻¹)

5) RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1) Análises dos parâmetros físicos

5.1.1) Potencial

Para analisar a tensão em relação a eletrocoagulação/floculação, obteve-se variações de potenciais tais como: 3V, 5V, 8V e 13V. O efluente foi submetido a variações de tensões para serem analisados de acordo com o tempo de floculação em relação a tensão aplicada e a eficiência de remoção de microalgas no clarificado. Para análise da concentração de microalga no clarificado, foram retiradas amostras de 15 em 15 minutos e lidas a um comprimento de onda(λ) de 600nm no espectrofotômetro (Tabela 4).

Tabela 4: Dados da eletrocoagulação/flotação em relação ao potencial no tempo de 90 minutos.

Potencial (V)	DO inicial	DO final	Corrente elétrica (A)	Tempo de flotação (min)
3,03	0,646	0,059	0,08	45
5,03	0,371	0,032	0,20	25
8,03	0,085	0,006	0,60	17
13,03	0,589	0,030	0,62	10

Para melhor análise e comparação entre os potenciais, os resultados foram analisados no programa de plotagem e análise de gráficos, *Origin 6.0*, demonstrado na Figura 14.

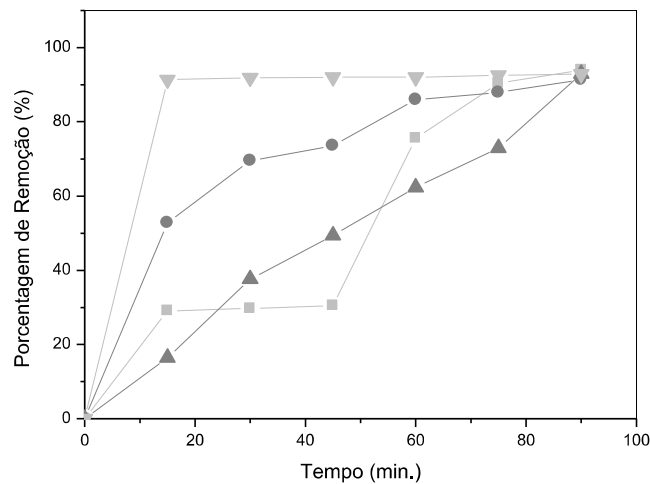


Figura 14: Porcentagem de remoção de microalgas em relação ao tempo, para diferentes potenciais: —■— 3,0 V, —●— 5,0 V, —▲— 8,0 V e —▼— 13,0 V.

De acordo com a equação (1) e com os dados da Tabela 4: Para o potencial de 3V a $\eta_{ABS} = 90,87\%$, para 5V a $\eta_{ABS} = 91,37\%$, para 8V a $\eta_{ABS} = 92,84\%$ e para 13V a $\eta_{ABS} = 94,90\%$.

Pode ser observado na Figura 14, que todos os potenciais apresentaram uma remoção de microalgas com mais de 90%, o que condiz um bom processamento de remoção da concentração de microalgas no clarificado, demonstrado na Figura 15, o processo antes e depois da eletrocoagulação. O potencial de 8V e 13V obtiveram um melhor rendimento na remoção de concentração de microalgas no clarificado em relação aos demais potenciais.

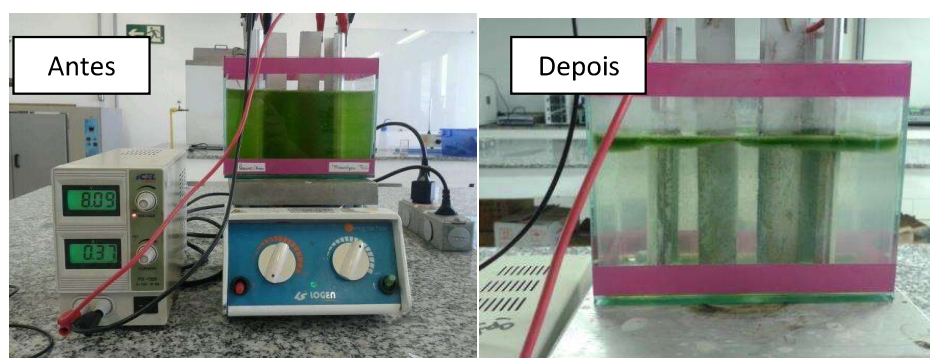


Figura 15: Processo de eletrocoagulação/flotação

5.2)Sais adicionados

5.2.1) Parâmetros analisados do sal cloreto de sódio (NaCl)

A partir das análises de potenciais e a eficiência de remoção de microalgas do potencial de 8V os experimentos futuros deste trabalhos serão todos realizados com esse potencial.

Primeiramente, foi adicionado 1g de NaCl em solução junto ao efluente eutrofizado no reator, a potencial 8,03V, e retiradas alíquotas do clarificado de 10 e 10 minutos para não ocorrer danos ao eletrodo e levado para medição no espectrofotômetro a $\lambda=600\text{nm}$. Os resultados são emonstrados na tabela 5 abaixo:

Tabela 5:Dados coletados para a adição de 1g de cloreto de sódio.

Potencial (V)	DO inicial	DO final	Corrente elétrica (A)	Tempo de flotação(min.)	η_{ABS}
8,03	0,685	0,030	0,35	10	95,62%

Posteriormente, para analisar qual concentração de sal (NaCl) seria mais viável aotratamento,foram testados 1 L de efluente para 2g de NaCl e1 L de efluente para 3g de NaCl. Os resultados foram demonstrados na tabela 6 abaixo:

Tabela 6: Relação entre NaCl 2g, 3g e eficiência de remoção da concentração de microalgas no clarificado.

Massa de NaCl (g)	Potencial (V)	DO inicial	DO final	Corrente elétrica (A)	Tempo de flotação (min.)	η_{ABS}
2,0	8,03	0,160	0,022	0,55	7	86,25%
3,0	8,03	0,421	0,037	0,45	5	91,21%

Pelos resultados, observa-se que um aumento na quantidade de NaCl não provocou melhora real na eficiência do processo (Figura 16). Logo, o melhor resultado para o processo foi o cloreto de sódio a 1g, que obteve, 95,62% de remoção de microalgas no efluente, sendo mais econômico para o processo em ampliação de escala.

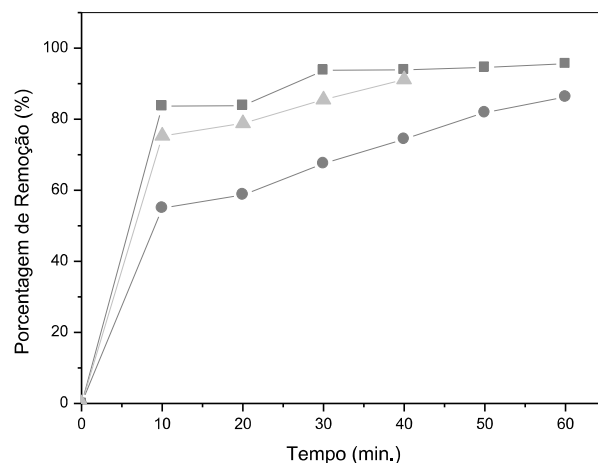


Figura 16: Porcentagem de remoção de microalgas em relação ao tempo, para diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl), aplicando-se um potencial de 8V durante 60 minutos: —■— 1,0 g L⁻¹, —●— 2,0 g L⁻¹, —▲— 3,0 g L⁻¹.

5.2.2) Parâmetros analisados do sal sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄)

Escolheu-se trabalhar com uma pequena quantidade sulfato de amônio, iniciando-se com 1,0 g. Novamente, o volume de efluente tratado foi de 1L. As alíquotas foram retiradas de 10 em 10 minutos e lidas no espectrofotômetro com $\lambda=600\text{nm}$. Os resultados estão demonstrados na Tabela 7 abaixo:

Tabela 7: Análises do sulfato de amônio a 1g em relação à eletroflotação.

Massa de (NH ₄) ₂ SO ₄ (g)	Potencial (V)	DO inicial	DO final	Corrente elétrica (A)	Tempo de flotação (min.)	η_{ABS}
1,0	8,03	0,475	0,012	0,24	30	97,47%

No decorrer do experimento, houve a necessidade de centrifugar as amostras retiradas aos tempos de 40 e 50 minutos do processo, devido a presenças de sais em solução, deixando clarificado mais túrgido, como demonstrado na Figura 17. A turbidez no processo é um indício de que o sal não é bom eletrólito para o processo de eletrocoagulação. A turbidez pode comprometer processos posteriores ao tratamento do efluente.



Figura 17: Processo de eletrofloculação com sulfato de amônio a 45 minutos.

5.2.3) Parâmetros analisados do sal cloreto de cálcio (CaCl_2)

Para o sal cloreto de cálcio, foi colocado 1g do sal em 1L do efluente no reator, as alíquotas foram retiradas de 10 em 10 minutos e lidas no espectrofotômetro com $\lambda=600\text{nm}$. Os resultados estão demonstrados na Tabela 8 abaixo:

Tabela 8: Análise do sal cloreto de cálcio em 1g

Massa de CaCl_2 (g)	Potencial (V)	DO inicial	DO final	Corrente elétrica (A)	Tempo de flotação (min.)	η_{ABS}
1,0	8,03	0,553	0,004	0,75	12	99,27%

No decorrer do experimento com cloreto de cálcio, precisou-se centrifugar as amostras retiradas ao tempo de 40 e 60 minutos do processo, devido a presenças de sais em solução, deixando clarificado mais túrgido, indicando-o o cloreto de cálcio, um sal não adequado para o processo de eletroflotação, mesmo obtendo uma alta remoção de microalgas, a turgidez do clarificado pode comprometer processos posteriores ao tratamento do efluente, assim como o sulfato de amônio.

Após os resultados das análises de sais, obteve o gráfico plotado como resultados dos sais em processo de eletroflotação, que pode se observado através da Figura 18, podendo assim, analisar a comparação das três análises de sais, visando a eficiência do processo e o desgaste do eletrodo.

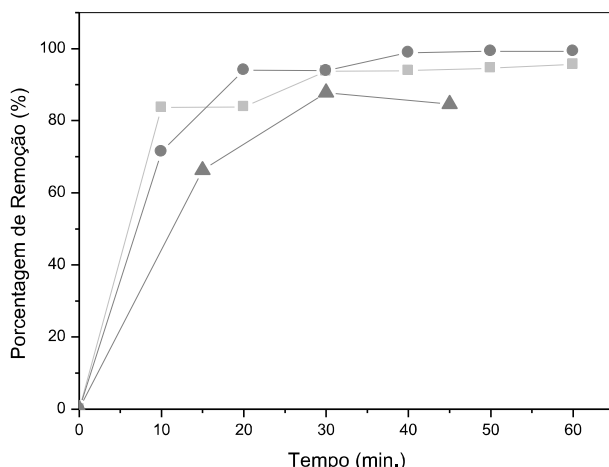


Figura 18: Porcentagem de remoção de microalgas em relação ao tempo, para diferentes sais em concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$, aplicando-se um potencial de 8V durante aproximadamente 60 minutos: —■— NaCl, —●— CaCl_2 e —▲— $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Como demonstrado nos resultado e na Figura 18, o cloreto de sódio (CaCl_2) obteve uma maior remoção de microalgas no clarificado do que nos demais sais, mas possuiu uma maior turbidez no clarificado, assim como sulfato de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Por tanto o sal mais adequado para o processo é o cloreto de sódio (NaCl) a 1g, sendo que os sais de Ca inibem a reutilização de efluentes tratados por este método na industria, pois é capaz de ocasionar problemas em maquinas.

5.3) Análise da agitação em processo

Analisando o processo sem agitadores, foi realizado o processo com 1L de efluente no reator a potencial 8,03 V durante 60 minutos. Para análise da remoção de microalgas no clarificado, foram retiradas alíquotas de 15 em 15 minutos e lidas no espectrofotômetro a um $\lambda=600\text{nm}$. Os resultados foram demonstrados na Tabela 9 e Figura 19.

Tabela 9: Dados do processo de eletroflotação sem agitação.

Potencial (V)	DO inicial	DO final	Corrente elétrica (A)	Tempo de flotação (min.)	η_{ABS}
8,03	0,160	0,014	0,25	30	91,25%

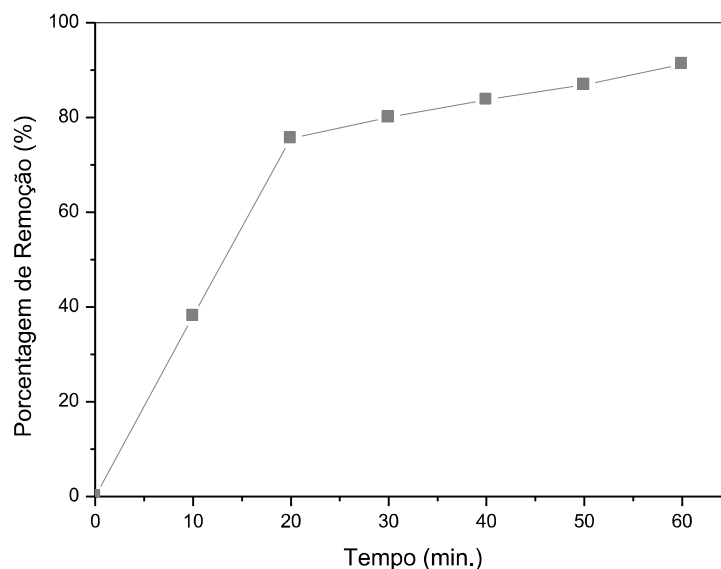


Figura 19: Remoção de microalgas, em um litro de efluente, em relação ao tempo de eletroflotação sem agitação, aplicando-se um potencial de 8,0V durante 60 minutos e, utilizando-se 1,0 g de NaCl.

Pela Figura 19, pode-se perceber que a agitação não foi um parâmetro significativo para o processo, podendo ser observado que a formação das microbolhas já fornece uma agitação considerável no processo eletrolítico.

5.4)Análise do potencial hidrogeniônico (pH)

Para medição do pH, foram tomadas amostras de 15 em 15 minutos do clarificado e levados a um phmêtro. O eletrodo foi inserido diretamente na amostra, obtendo-se o pH das amostras em relação ao tempo de eletrocoagulação.

Esse processo foi realizado com 1L de efluente no reator a um potencial 8,03 V durante 60 minutos. Para análise da remoção de microalgas no clarificado, foi retiradas alíquotas de 15 em 15 minutos e lidas no espectrofotômetro a um $\lambda=600\text{nm}$. Os resultados foram demonstrados na Tabela 10 e Figura 20.

Tabela 10: Dados do processo de eletroflotação para análise do pH.

Amostras	Tempo(min)	DO	pH	V	CC
1	15	0,117	9,47	8,03	0,09
2	30	0,097	8,56	8,03	0,09
3	40	0,044	8,31	8,02	0,09
4	45	0,040	8,30	8,03	0,09
5	60	0,035	8,26	8,03	0,09

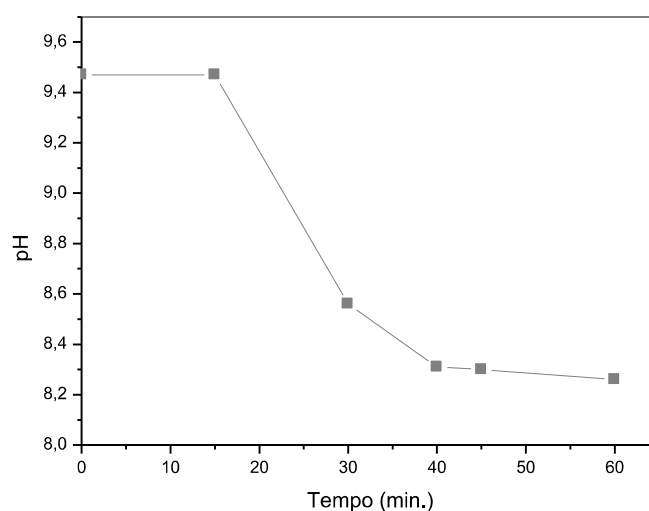


Figura 20: Remoção de microalgas, em um litro de efluente, em relação ao tempo de eletroflotação, aplicando-se um potencial de 8,0V durante 60 minutos, sem a utilização de sal.

Observa-se que o processo de eletrocoagulação tende a neutralizar o meio reacional, e que por este motivo o valor do pH foi caindo. Em processos mais longos, observa-se que o pH chega a valores próximos de 7,0.

5.5) Disposição dos eletrodos

A distância entre os eletrodos e a forma geométrica deles pode interferir na eletroflotação. Com esse propósito foram analisados dois tipos de eletrodos no reator, com o objetivo de analisar se a distância e área superficial variaria a condutância da coagulação/flotação. Assim, no reator 1 os eletrodos foram dispostos conforme a figura 8 (item 4.3), e no segundo reato os eletrodos foram dispostos conforme a figura 10 (item 4.3.1). Foram analisadas amostras de 5 em 5 minutos, em um espectrofotômetro a

$\lambda=600\text{nm}$, a um potencial de 8,03V. Observou-se que os resultados demonstrados nas tabelas 11 e 12.

Tabela 11: Reator com eletrodos com dimensões de 2,0 cm entre os cátodos e cerca de 15,0 cm entre os ânodos.

Tempo (min.)	DO (Abs.)	C.C
0	0,466	0,68
5	0,431	0,68
10	0,234	0,68
15	0,135	0,68
20	0,101	0,68
25	0,091	0,68
30	0,014	0,68

Tabela 12: Reator com eletrodos com dimensões de 3,0 cm entre os catodos e cerca de 10 cm entre os ânodos.

Tempo (min.)	DO (Abs.)	C.C
0	0,210	0,25
5	0,198	0,25
10	0,170	0,25
15	0,122	0,25
20	0,080	0,25
25	0,042	0,25
30	0,022	0,25

Observou-se que os eletrodos com dimensões de 2,0 cm entre os cátodos e cerca de 15,0 cm entre os ânodos, na Tabela 11, melhor que na segunda disposição de eletrodo. Obtendo uma eficiência de remoção (η ABS) de 96,99%. Enquanto que na Tabela 12, obteve uma eficiência de remoção (η ABS) de 89,52%. Isso pode ter ocorrido devido a maior área de superfície de contato dos ânodos que possuem uma área cerca de quatro vezes maiores que a dos cátodos, que vão gerar uma maior quantidade de hidróxidos de alumínio, aumentando a remoção da concentração das algas.

5.6) Consumo de energia e desgaste do eletrodo

De acordo com a equação 2, pode-se observar na Figura 21 e Figura 22 o consumo de energia e o desgaste do eletrodo do processo, demonstrado o gasto de energia utilizando cada sal utilizado e o gasto de energia do processo sem adição de sal.

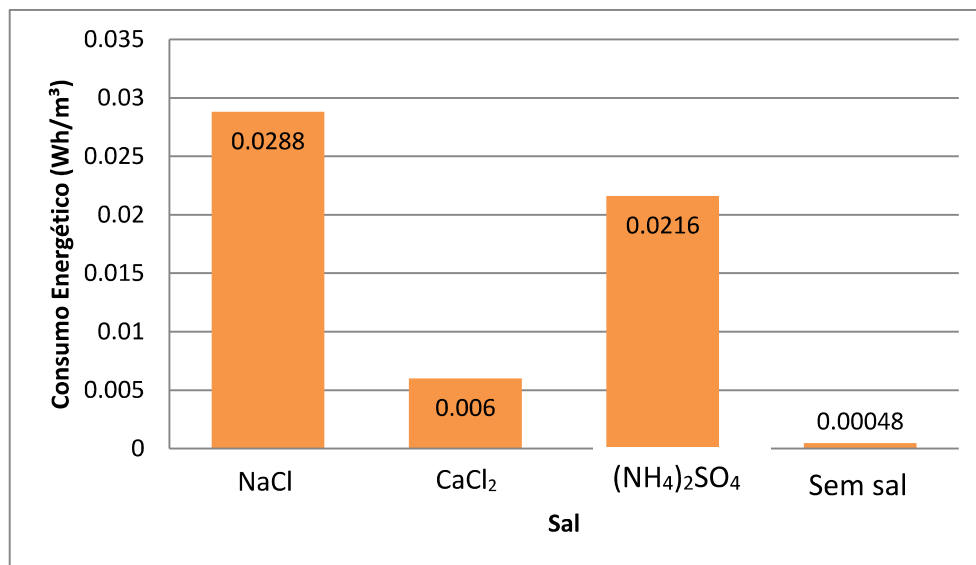


Figura 21: Análise do consumo de energia (Wh/m³) do processo a potencial 8V a 1 g de cada sal no tempo de 60 minutos.

De acordo com a equação 3 (item 4.9), o desgastes dos eletrodos é demonstrado na Figura 22.

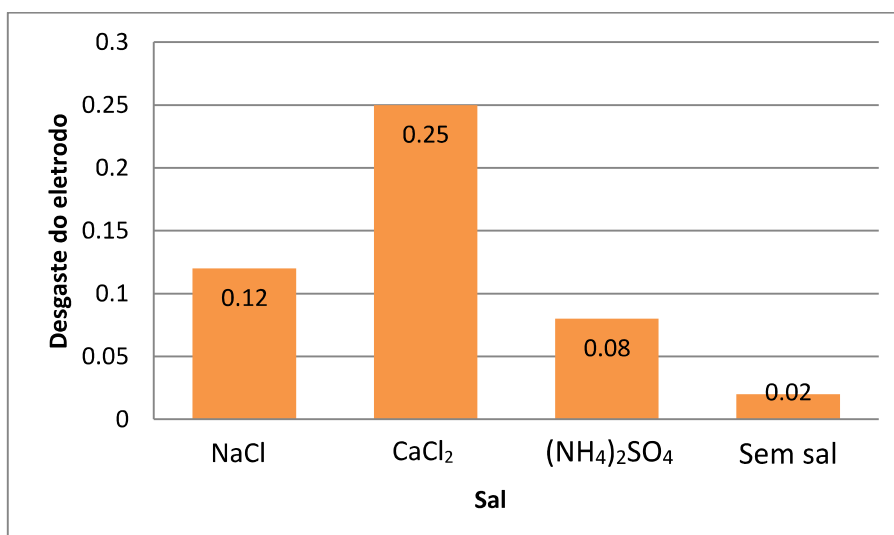


Figura 22: Análise do desgaste do eletrodo a potencial 8V e a 1 g de cada sal no tempo de 60 minutos.

Pode-se observar que o cloreto de sódio (NaCl) e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ obtiveram um maior consumo energético no processo e o processo sem adição de sal obteve um custo energético muito baixo, mas devido a turbidez gerada pelo sais de cloreto de cálcio e sulfato de amônio, eles são descartado do processo. De forma geral grande parte do custo total considerado na presente pesquisa pode ser devido à variável do desgaste de eletrodos, conseqüentemente, uma pequena parte diz respeito ao gasto com energia elétrica em Wh/m^3 .

5.7) Análise das condições no reator em processo contínuo

Um processo contínuo é visto como um método usado em indústrias e fábricas, a fim de garantir maior quantidade fabricada de um determinado produto durante o menor espaço de tempo possível. Para o processo contínuo ser realizado, foi necessária a utilização dos melhores parâmetros obtidos dos resultados anteriores.

Com as análises anteriores foram utilizadas para esse processo as melhores condições físico-químicas. Assim, junto ao reator e a fonte de energia com potencial de 8,03V, foi acoplado uma bomba peristáltica de rotação de 2 rpm a uma vazão de 1,25 mL.min^{-1} . Após a montagem do processo, dois recipientes foram acoplados a bomba: um recipiente para a alimentação do reator e outro recipiente para o descarte do clarificado, assim como é mostrado na Figura 21. Posteriormente, foi vertido o efluente eutrofizado com 1g de NaCl no reator, para melhor coagulação/flotação da biomassa. Os dados foram executados em triplicatas.

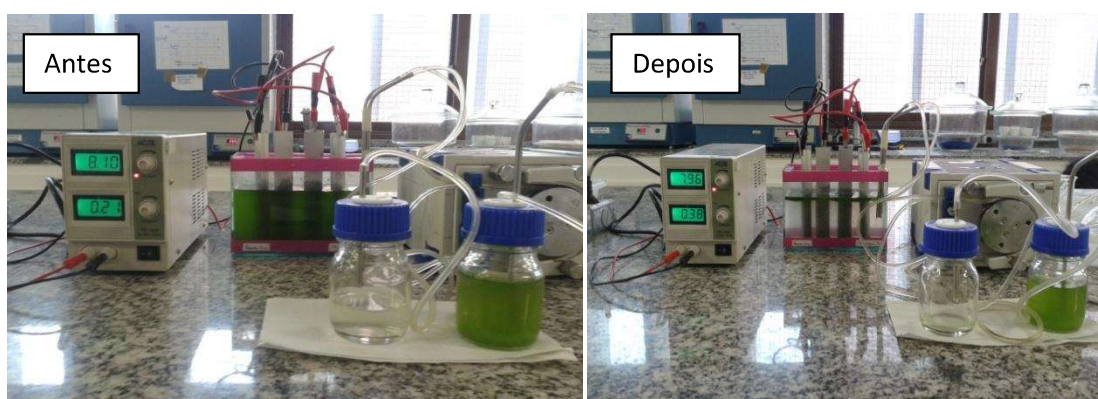


Figura 23: Demonstração da montagem dos equipamentos ao processo contínuo

Os resultados são demonstrados nas tabelas a seguir:

Tabela 13.1: Resultado do primeiro teste

Tempo (min.)	DO	V	CC
0	0,674	8,03	0,85
10	0,177	8,03	0,85
20	0,169	8,03	0,85
30	0,113	8,03	0,87
40	0,092	8,03	0,87

Tabela 13.2: Resultado do segundo teste

Tempo (min.)	DO	V	CC
0	0,706	8,03	0,45
10	0,381	8,03	0,58
20	0,305	8,03	0,69
30	0,241	8,03	0,71
40	0,179	8,03	0,71

Tabela 13.3: Resultado do terceiro teste

Tempo (min.)	DO	V	CC
0	0,518	8,03	0,65
10	0,352	8,03	0,61
20	0,292	8,03	0,62
30	0,190	8,03	0,62
40	0,172	8,03	0,62

No processo em baletada, obteve uma maior remoção de algas com os valores médios da eficiência de remoção (η ABS) de 92,84%. Já no processo contínuo, o valor médio da eficiência de remoção (η ABS) foi de 75,92%, obtendo uma otimização do processo.

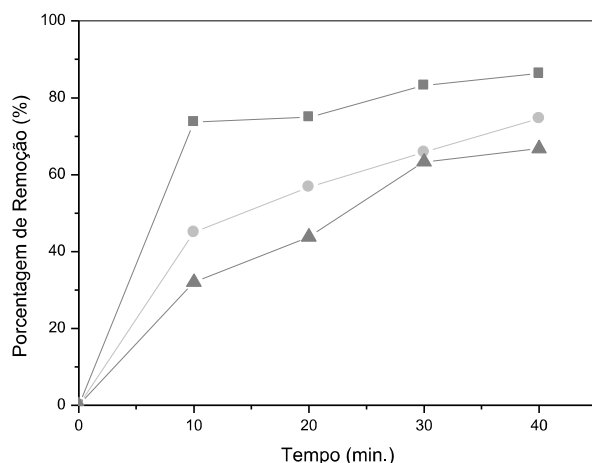


Figura 24: Porcentagem de remoção de microalgas em processo contínuo com adição de cloreto de sódio (NaCl) 1,0 g L⁻¹ em triplicata, aplicando-se um potencial de 8V durante 40 minutos: —■— 1ª; —●— 2ª e —▲— 3ª.

Observou-se que no processo em batelada ocorre uma maior remoção de algas, por haver um maior tempo de contato com os agentes coagulantes. Mas que no processo contínuo também seria possível processar a eletrocoagulação/flotação para tratamento de efluente eutrofizado. Podendo-se observar que as três tentativas obtiveram resultados positivos na remoção da concentração de microalgas e obtendo comportamentos de remoção semelhantes, como demonstrado na Figura 22.

Pode-se perceber que, o processo em batelada foi mais eficiente que o processo contínuo, apresentando cerca de valores médios de eficiência de remoção de 92,84%, enquanto o processo contínuo obteve cerca de 75,92%. Isso se deve ao fato de que, em batelada há maior tempo de contato com os agentes coagulantes do que em processo contínuo.

6) CONCLUSÃO

O objetivo do sistema proposto de eletrocoagulação/flotação em batelada em conjunto com o tratamento de efluente líquido eutrofizado, obteve resultados ótimos para alguns parâmetros físico-químicos. As análises realizadas, quanto a eficiência de remoção de microalgas, comprovam o que é idealizado nos objetivos deste trabalho, assim pode-se ser concluído que os resultados obtidos para avaliação da eficiência de remoção de algas do equipamento desenvolvido foi eficaz para o tratamento de lagos eutrofizados, sendo que a eficiência de remoção de microalgas em termos de valores médios de absorbância foi de um valor de $\eta_{ABS} = 92,84\%$ a um potencial de 8V. Os parâmetros analisados em processo contínuo obtiveram resultados físico-químicos compatíveis para o tratamento do efluente, obtendo uma remoção de 92,84% de microalgas no efluente.

O reator foi projetado e desenvolvido com materiais de baixo custo, visando à economia do processo. Manteve ótimos resultados para separação das microalgas cultivadas e propiciou-se a biomassa concentrada que foi encaminhada para demais setores de estudo, gerando 1g de biomassa seca para cada 1 litro de efluente eletrocoagulado, aproximadamente. As condições de operação do eletrocoagulador são condizentes aos dados encontrados na literatura, assim a eficiência de remoção, o designer do reator e seus resultados médios superaram os encontrados nos trabalhos utilizados como base para o estudo.

No que diz a respeito dos sais utilizados e as suas respectivas concentrações, obteve um melhor resultado para o NaCl a 1g, proporcionando uma excelente coagulação/flotação do efluente em um menor período de tempo, ou seja, a quantidade de sal utilizada, esteve interligada com a eficiência da reação no parâmetro cor, onde observou-se que quanto maior a quantidade de sal, menor será a cor final do efluente, sendo concluído também que o aumento da concentração dos sais não obtiveram resultados significantes a remoção de microalgas, sendo que o aumento da concentração obteve parâmetros negativos, devido que ocasionaram o aumento da turbidez do clarificado. Ao parâmetro pH, manteve condições favoráveis e estáveis a valores

próximos a pH 8,0 para a formação de agentes coagulantes, o que comprova que o sistema de eletrocoagulação efetua a separação de materiais em suspensão pela geração de microbolhas e pela formação de hidróxido de alumínio - Este composto é responsável pela aglutinação das células de microalgas.

Em poucos minutos de reação, pode-se notar visualmente que ocorre uma flotação de particulado, onde através de uma simples filtração os mesmos podem ser removidos do efluente. Depois de filtrado o fluido pode ser tratado mais facilmente. O incentivo a pesquisas relacionadas no âmbito deste trabalho, bem como a parceria com outros ramos do conhecimento como engenharias, eletrônica, desenvolvimento de sensores e eletroquímica podem alcançar as condições ótimas de funcionamento do sistema.

7) OBJETIVOS FUTUROS

- ✓ Técnicas analíticas para avaliar a concentração de alumínio após o processo de eletrocoagulação/flotação, a fim de verificar se existe de fato uma presença de sal utilizado na biomassa e no clarificado.
- ✓ Testar os parâmetros como iluminação, temperatura e aeração para melhorar a eficiência de crescimento microalgal.
- ✓ Estudar a reutilização da água como um novo meio para crescimento microalgal.
- ✓ Estudar o potencial de extração de lipídeos a partir de óleos extraídos de cultura mista de microalgas.
- ✓ Ampliação de escala do processo de eletrocoagulação
- ✓ Finalidade do lodo

8) REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BECKER; REZENDE, Maria Olimpia Oliveira. Eletroflotação: Princípios e Aplicações. Editora Rima. 2004-São Paulo.

BENEMANN, Thiago Rodrigues; SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza. CULTIVO DE MICROALGAS EM FOTOBIOREATOR E REATOR MISTO VISANDO A BIORREMEDIAÇÃO E PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS. Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia Ambiental – Mestrado. Área de Concentração em Gestão e Tecnologia Ambiental, Universidade de Santa Cruz do Sul – UNISC, Santa Cruz do Sul, 2012.

BORKENSTEIN, J. et al. Microalgas: cultivo e aplicaciones. España: Universidade da Coruña, 1995. 210p. (Monografías n.26).

BRENNAN & OWENDE, Melinda J.; DICKS, Reay G.; RICHARDSON, Christine; HARRISON, Susan T. Advantages and Challenges of Microalgae: Feedstocks and Processing Technologies, Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-713-0, InTech, 2011.

CRESPILHO, F. N.; REZENDE, M.O.O. Eletroflotação: Princípios e Aplicações. São Carlos: Editora Rima, 2004. 96 p.

do Rio Barigüi na região metropolitana de Curitiba. Química Nova. Vol. 31, nº 8, p.2020-2026, 2010.

ESTEVES-MATSUMURA-TUNDISI, Chun-Yen; YEH, Kuei-Ling; AISYAH, Rifka; LEE, Duu-Jong; Chang, Jo-Shu. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review. Bioresource Technology 102, p. 71–81, 2011.

FROEHNER, S, MARTINS, R. F. Avaliação da composição química de sedimentos

GAO, Shanshan; DU, Maoan; TIAN, Jiayu; YANG, Jianyu; YANG, Jixian; MA, Fang; NAN, Jun.. Effects of chloride ions on electro-coagulation-flotation process with

aluminum electrodes for algae removal. *Journal of hazardous materials*, v. 182, n. 1-3, p. 827-34, doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.114, 2010.

GENTIL, Vicente. Corrosão: Rio de Janeiro. LTC Editora, 2003. p.341

HOLT, Peter. Electrocoagulation: unravelling and synthesising the mechanisms behind a water treatment process. Sydney 2002. Tese Doctor of Philosophy in Chemical Engineering- Department of Chemical Engineering University of Sydney. Disponível em <http://ses.library.usyd.edu.au/handle/2123/624>.

KOBYA M., HIZ, H., SENTURK, E., AYDINER, C., DEMIRBAS, E., Treatment of potato chips manufacturing wastewater by electrocoagulation. *Desalination*, v. 190, 2006a.

MOLLAH, M.Y.A.; MORKOVSKY, P.; GOMES, J.A.G.; KESMEZ, M.; PARGA, J.; COCKE, D.L.Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, v.114, n.1-3, p. 199-210.

POELMAN, E.; PAUW, N.D.; JEURISSEN, B. Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae. *Conservation And Recycling*, v. 19, p. 1-10, 1996.

RODRIGUES, Marina de Castro; BRITO, Rodolfo Siqueira de; SINOTI, André Luiz Lopes; SOUZA, Marco Antonio Almeida. Tratamento eletrolítico de efluentes de efluentes de reatores anaeróbios. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. 2001. Disponível em <www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-087.pdf>. 48

SANT' ANNA JUNIOR, GERALDO LIPPEL. Tratamento biológico de efluentes: fundamentos e aplicações – Rio de Janeiro: Interciência, 2010.

SCHENK et al. Utilização da técnica de eletrofloculação para o tratamento de efluentes têxteis: uma revisão. *Revista EIXO*, Brasília - DF, v.2 n.2, LIBÂNIO, MARCELO. Fundamentos de qualidade e tratamento da água – Campinas, SP, Editora Átomo, 2011, 2ª Edição.

SILVA, Anna Patrícia Florentino de Souza. Eletroflotação não-convencional aplicada à separação e ruptura celular de microalgas: um avanço na viabilidade da geração de biodiesel. 2013. 120 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil, na área de concentração em Saneamento Ambiental) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2013

TUNDISI, E.W. Micro-algae for human and animal consumption. In: BOROWITZKA, M.A.; BOROWITZKA, L.J. (Eds). Micro-algal biotechnology. Cambridge: Cambridge University, 1988. p.222-256.

VIDOTTI, E. C. & ROLLEMBERG, M. do C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. Quim. Nova, Vol. 27, N. 1, 139-145, 2004.

WANG & LAN. O metabolismo dos ecossistemas aquáticos: fundamentos teóricos, métodos de estudo e análises químicas. Ed. Edgard Blucher. v. 11, p. 183:200, 2010.

WATANABE, VONSAHK, et al. Avaliação da eficiência da técnica de eletro-floculação no tratamento de efluentes de indústrias de subprodutos avícolas. Estudos Tecnológicos - Vol. 6, nº 1:36-47

WU, Zechen; ZHU, Yi; HUANG, Weiya; ZHANG, Chengwu; LI, Tao; ZHANG, Yuanming; LI, Aifen. Evaluation of flocculation induced by pH increase for harvesting microalgae and reuse of flocculated medium. Bioresource Technology: Volume 110, Pg. 496–502, 2014. Disponível em: <www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852412001253>.