



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
PRODUÇÃO VEGETAL E BIOPROCESSOS ASSOCIADOS**

**PROCESSO INTEGRADO DE ELETROCOAGULAÇÃO E CULTIVO
MIXOTRÓFICO DE *Desmodesmus subspicatus* EM VINHAÇA DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

MAURICIO DANIEL MONTAÑO SAAVEDRA

Araras

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
PRODUÇÃO VEGETAL E BIOPROCESSOS ASSOCIADOS**

**PROCESSO INTEGRADO DE ELETROCOAGULAÇÃO E CULTIVO
MIXOTRÓFICO DE *Desmodesmus subspicatus* EM VINHAÇA DE
CANA-DE-AÇÚCAR**

MAURICIO DANIEL MONTAÑO SAAVEDRA

ORIENTADOR: PROF. DR. REINALDO GASPAR BASTOS
CO-ORIENTADOR: PROF. DR. VIKTOR OSWALDO CÁRDENAS CONCHA

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Produção
Vegetal e Bioprocessos Associados
como requisito parcial à obtenção do
título de MESTRE EM PRODUÇÃO
VEGETAL E BIOPROCESSOS
ASSOCIADOS

Araras

2019

Montaño Saavedra, Mauricio Daniel

Processo integrado de eletrocoagulação e cultivo mixotrófico de
Desmodesmus subspicatus em vinhaça de cana-de-açúcar / Mauricio Daniel
Montaño Saavedra. -- 2019.

139 f. : 30 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos, campus
Araras, Araras

Orientador: Reinaldo Gaspar Bastos

Banca examinadora: Viktor Oswaldo Cárdenas Concha, Bruno Colling
Klein, Marcio Roberto Soares

Bibliografia

1. Tratamento de efluentes. 2. Clarificação. 3. Microalgas. I. Orientador.
II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Helena Sachi do Amaral – CRB/8 7083



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Agrárias
Programa de Pós-Graduação em Produção Vegetal e Bioprocessos /ssociados

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Mauricio Daniel Montañó Saavedra, realizada em 25/06/2019:

Prof. Dr. Reinaldo Gaspar Bastos
UFSCar

Prof. Dr. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha
UNIFESP

Prof. Dr. Bruno Colling Klein
CNPEM

Prof. Dr. Marcio Roberto Soares
UFSCar

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Rosario e Emilio, pelo exemplo, apoio e confiança recebida desde sempre.

Aos meus irmãos, Álvaro e Gabriela pela parceria e apoio incondicional.

Ao Prof. Reinaldo Gaspar Bastos e ao Prof. Viktor Oswaldo Cárdenas Concha, pela orientação e confiança recebida para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao Prof. Álvaro Cristhian Carrasco Villanueva pelo apoio no início da carreira de pesquisador.

Ao Centro de Ciências Agrárias (CCA), ao Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal e Bioprocessos Associados (PPGPVBA-Ar) e ao Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa de mestrado (Nº de Processo: 2017/21617-7).

À Universidad Mayor de San Andres (UMSA) e à Facultad de Ingenieria (La Paz - Bolívia) pela minha formação como engenheiro químico e pelos valores de trabalho e estudo recebidos.

A todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente e se interessaram no desenvolvimento desta pesquisa.

*“A educação é a arma mais poderosa
que você pode usar para mudar o mundo”.*

Nelson Mandela

SUMÁRIO

	Página
ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
RESUMEN	x
INTRODUÇÃO	1
OBJETIVOS	5
REVISÃO DE LITERATURA	6
1 Indústria sucroalcooleira.....	6
1.1 Antecedentes e cenário atual.....	6
1.2 Processo de produção de açúcar e etanol.....	7
1.3 Vinhaça de cana-de-açúcar e fertirrigação.....	8
2 Alternativas para o tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar.....	11
3 Eletrocoagulação.....	12
3.1 Desestabilização de sistemas coloidais.....	12
3.2 Princípios da eletrocoagulação.....	13
3.3 Fatores que influenciam o rendimento da eletrocoagulação.....	15
3.3.1 Material dos eletrodos.....	15
3.3.2 pH da solução.....	15
3.3.3 Corrente elétrica e tempo de eletrólise.....	16
3.3.4 Concentração de ânions.....	16
3.4 Eletrocoagulação de vinhaça de cana-de-açúcar.....	17
4 Cultivo de microalgas.....	17
4.1 Formas de cultivo de microalgas.....	18
4.1.1 Cultivo fotoautotrófico.....	18
4.1.2 Cultivo heterotrófico.....	18
4.1.3 Cultivo mixotrófico.....	19
4.2 Fatores que influenciam o cultivo mixotrófico.....	19
4.2.1 Seleção da espécie.....	19
4.2.2 Fonte de carbono orgânico.....	19
4.2.3 Fonte de carbono inorgânico.....	19

4.2.4	Iluminação.....	20
4.2.5	Nutrientes.....	20
4.2.6	Inóculo.....	21
4.3	Produtos obtidos a partir de biomassa de microalgas.....	21
4.3.1	Geração de bioenergia.....	21
4.3.2	Produção de pigmentos, polissacarídeos, toxinas e outros compostos orgânicos.....	22
4.3.3	Produção de fertilizantes.....	23
4.3.4	Alimentação humana e ração animal.....	23
4.4	Cultivo de microalgas em vinhaça de cana-de-açúcar.....	23
LITERATURA CITADA.....		26

CAPÍTULO 1. CULTIVO MIXOTRÓFICO DE *Desmodesmus subspicatus* EM VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO E DO MATERIAL DOS ELETRODOS..... 33

1	Resumo.....	33
2	Introdução.....	34
3	Material e Métodos.....	34
3.1	Vinhaça de cana-de-açúcar.....	34
3.2	Pré-tratamento.....	35
3.3	Cultivo de <i>D. subspicatus</i>	37
3.4	Análises.....	38
4	Resultados e Discussão.....	39
4.1	Pré-tratamento.....	39
4.2	Cultivo de <i>D. subspicatus</i>	43
4.3	Processo global.....	46
5	Conclusões.....	48
6	Literatura citada.....	48

CAPÍTULO 2. ELETROCOAGULAÇÃO DE VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITO DO ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS..... 51

1	Resumo.....	51
2	Introdução.....	52

3	Material e Métodos.....	52
3.1	Vinhaça de cana-de-açúcar.....	52
3.2	Eletrocoagulação.....	53
3.3	Testes de sedimentação.....	55
3.4	Análises.....	55
4	Resultados e Discussão.....	56
4.1	Eletrocoagulação.....	56
4.2	Testes de sedimentação.....	60
5	Conclusões.....	62
6	Literatura citada.....	62

CAPÍTULO 3. ELETROCOAGULAÇÃO DE VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITO DA CORRENTE ELÉTRICA E DA AGITAÇÃO.....		65
1	Resumo.....	65
2	Introdução.....	66
3	Material e Métodos.....	67
3.1	Vinhaça de cana-de-açúcar.....	67
3.2	Eletrocoagulação.....	67
3.3	Testes de sedimentação.....	68
3.4	Planejamento experimental.....	69
3.5	Experimento nas condições otimizadas.....	70
3.6	Análises.....	71
4	Resultados e Discussão.....	72
4.1	Ajuste ao modelo polinomial de segunda ordem e análise estatística.....	72
4.1.1	Efeito dos fatores no consumo elétrico.....	74
4.1.2	Efeito dos fatores no aumento de temperatura no reator.....	75
4.1.3	Efeito dos fatores na remoção de turbidez.....	76
4.1.4	Análise das superfícies de resposta.....	77
4.2	Experimento nas condições otimizadas.....	79
5	Conclusões.....	81
6	Literatura citada.....	82

CAPÍTULO 4. CULTIVO DE <i>Desmodesmus subspicatus</i> EM VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADA POR ELETROCOAGULAÇÃO: AVALIAÇÃO DA FILTRABILIDADE DO LODO GERADO, DO CULTIVO MIXOTRÓFICO E DA BIOMASSA OBTIDA.....		85
1	Resumo.....	85
2	Introdução.....	86
3	Material e Métodos.....	87
3.1	Vinhaça de cana-de-açúcar.....	87
3.2	Eletrocoagulação.....	87
3.3	Testes de filtração.....	89
3.4	Avaliação do cultivo mixotrófico de <i>D. subspicatus</i>	90
3.5	Cultivo mixotrófico de <i>D. subspicatus</i> em biorreator e caracterização da biomassa obtida.....	92
3.6	Análises.....	93
4	Resultados e Discussão.....	94
4.1	Eletrocoagulação	94
4.2	Testes de filtração.....	97
4.3	Avaliação do cultivo mixotrófico de <i>D. subspicatus</i>	99
4.4	Processo global.....	103
4.5	Cultivo mixotrófico de <i>D. subspicatus</i> em biorreator.....	104
4.6	Caracterização da biomassa obtida.....	107
5	Conclusões.....	108
6	Literatura citada.....	109
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....		112
APÊNDICE.....		115

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1. Valores típicos dos parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar.....	9
 Capítulo 1 	
Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> ...	35
Tabela 2. Resumo de pré-tratamentos efetuados na vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	36
Tabela 3. Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.....	39
Tabela 4. Avaliação do cultivo de <i>D. subspicatus</i> em vinhaça pré-tratada nas diferentes condições.....	45
Tabela 5. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e após tratamentos.....	47
 Capítulo 2 	
Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> ...	53
Tabela 2. Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.....	55
 Capítulo 3 	
Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> ...	67
Tabela 2. Fatores e níveis utilizados no delineamento composto central rotacional (DCCR).....	69
Tabela 3. Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.....	71
Tabela 4. Matriz de experimentos e resultados.....	72
Tabela 5. Resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta: Consumo elétrico.....	74
Tabela 6. Resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta: Aumento de temperatura.....	75
Tabela 7. Resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta: Remoção de turbidez.....	76
Tabela 8. Resultados do experimento nas condições otimizadas.....	79

Tabela 9. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e após eletrocoagulação nas condições otimizadas.....	80
---	----

Capítulo 4

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> ...	87
Tabela 2. Resumo de condições de cultivo.....	90
Tabela 3. Parâmetros e técnicas utilizadas na caracterização da vinhaça de cana-de-açúcar.....	93
Tabela 4. Filtrabilidade e concentração do lodo gerado após eletrocoagulação conforme a dosagem de Al ⁺³ pela eletrólise.....	98
Tabela 5. Avaliação do cultivo de <i>D. subspicatus</i> nas diferentes condições.....	101
Tabela 6. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> e após eletrocoagulação e cultivo mixotrófico de <i>D. subspicatus</i>	104
Tabela 7. Caracterização da biomassa inicial e obtida após cultivo em biorreator.....	107

Apêndice

Tabela 1. Composição do meio padrão BG11.....	115
--	-----

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1. Fluxograma do processo produtivo de açúcar e etanol a partir de cana-de-açúcar.....	8
Figura 2. Raio econômico de transporte de cana-de-açúcar para fertirrigação....	11
Figura 3. Representação esquemática das principais reações químicas e fenômenos na eletrocoagulação.....	14
Figura 4. Comparação entre as formas de cultivo fotoautotrófico, mixotrófico e heterotrófico.....	18
Capítulo 1	
Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.....	35
Figura 2. Turbidez removida e aparência do sobrenadante conforme a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise com eletrodos de alumínio ou ferro, respectivamente.....	39
Figura 3. Remoção de carbono orgânico total e nitrogênio total no sobrenadante conforme a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise com eletrodos de alumínio ou ferro, respectivamente.....	40
Figura 4. pH do sobrenadante conforme a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise com eletrodos de alumínio ou ferro, respectivamente.....	41
Figura 5. Consumo elétrico e custo estimado conforme a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise com eletrodos de alumínio ou ferro, respectivamente.....	42
Figura 6. Eficiência de remoção de turbidez, sólidos suspensos, carbono orgânico total e nitrogênio total segundo pré-tratamentos.....	43
Figura 7. Curva de crescimento, pH do meio de cultivo, carbono orgânico total e nitrogênio total removido segundo tempo de cultivo em vinhaça pré-tratada nas diferentes condições.....	44
Capítulo 2	
Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.....	53
Figura 2. Consumo elétrico, custo do processo, voltagem nos eletrodos e aumento de temperatura da vinhaça conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise com eletrodos espaçados 3 cm e 1 cm.....	56

Figura 3. Remoção de sólidos dissolvidos, turbidez, carbono orgânico total, nitrogênio total e cor do sobrenadante e pH conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise com eletrodos espaçados 3 cm e 1 cm.....	59
Figura 4. Porcentagem e velocidade de sedimentação do lodo gerado após a dosagem de $3,6\text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} pela eletrólise com eletrodos espaçados 3 cm e 1 cm.....	61

Capítulo 3

Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.....	68
Figura 2. Superfícies de resposta para a influência da densidade de corrente elétrica e agitação no consumo elétrico, aumento de temperatura após eletrocoagulação e turbidez removida.....	78
Figura 3. Porcentagem e velocidade de sedimentação do lodo gerado após eletrocoagulação nas condições otimizadas.....	81

Capítulo 4

Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.....	88
Figura 2. Perfis de turbidez removida, pH, carbono orgânico e nitrogênio total removido conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise.....	95
Figura 3. Consumo elétrico e custo do alumínio metálico consumido, energia elétrica consumida e custo total da eletrocoagulação conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise.....	96
Figura 4. Tempo necessário para filtrar 10mL do lodo gerado após eletrocoagulação conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise.....	97
Figura 5. Curva de filtração do lodo gerado após dosagem de 0; 0,3; 0,7; 1,0; 1,3; 1,6; 2,0 e $2,3\text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} pela eletrólise.....	98
Figura 6. Contagem de células de <i>D. subspicatus</i> , biomassa total, remoção de carbono orgânico e nitrogênio total e pH do meio segundo tempo de cultivo nas diferentes condições.....	100
Figura 7. Contagem de células de <i>D. subspicatus</i> , biomassa total, remoção de carbono orgânico e nitrogênio total, pH e oxigênio dissolvido no meio segundo tempo de cultivo em biorreator.....	105

Apêndice

Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.....	116
Figura 2. Detalhe dos eletrodos de alumínio arranjo paralelo.....	116
Figura 3. Vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i> , após eletrocoagulação com eletrodos de alumínio, após sedimentação e sobrenadante coletado.....	117
Figura 4. Sedimentação e filtração da vinhaça de cana-de-açúcar eletrocoagulada com eletrodos de alumínio.....	117
Figura 5. Cultivo de <i>D. subspicatus</i> em agitador orbital.....	118
Figura 6. Biorreator de bancada usado para cultivo mixotrófico de <i>D. subspicatus</i>	118
Figura 7. Células de <i>D. subspicatus</i> após cultivo mixotrófico em biorreator.....	118

PROCESSO INTEGRADO DE ELETROCOAGULAÇÃO E CULTIVO MIXOTRÓFICO DE *Desmodesmus subspicatus* EM VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR

Autor: MAURICIO DANIEL MONTAÑO SAAVEDRA

Orientador: Prof. Dr. REINALDO GASPAR BASTOS

Co-orientador: Prof. Dr. VIKTOR OSWALDO CÁRDENAS CONCHA

RESUMO

O Brasil é o principal produtor de etanol combustível a partir de cana-de-açúcar do mundo. No processo produtivo são geradas quantidades consideráveis de vinhaça, a principal água residuária deste setor. Por causa do grande volume, a disposição deste efluente é um dos maiores desafios envolvidos na produção de etanol. Embora a disposição da vinhaça *in natura* no solo seja permitida pela legislação ambiental como fertirrigação, tal volume é limitado, pelo que o excedente precisa ser tratado para sua disposição no ambiente. Entre as alternativas de tratamento se encontra o cultivo de microalgas, através do qual seria possível gerar uma nova fonte de receita, já que a biomassa microalgal tem se constituído como uma fonte promissora de bioprodutos de interesse comercial. No entanto, devido às características físico-químicas da vinhaça (elevada turbidez, pH ácido), seria vantajoso aplicar um processo de tratamento prévio a fim de adequar este efluente como meio de cultivo e permitir maior incidência luminosa nele. Nesse sentido, o objetivo da pesquisa foi avaliar o processo integrado de eletrocoagulação com posterior cultivo mixotrófico da microalga *Desmodesmus subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar. Para tal efeito, foram conduzidos diversos experimentos de eletrocoagulação com vinhaça *in natura*, em um reator eletrolítico de bancada, avaliando a influência do material dos eletrodos (alumínio ou ferro), o espaçamento entre placas (1-3 cm), a densidade de corrente (2,2-20,0 mA cm⁻²), a agitação (0-680 rpm) e o método de separação do lodo gerado (sedimentação ou filtração). Os resultados da eletrocoagulação indicaram uma elevada remoção de turbidez e adequação do pH da vinhaça inicialmente ácido (pH_{vinhaça} ≈ 4) até valores similares ao meio padrão BG11 (pH_{BG11} ≈ 7,4) em todas as condições experimentais, o que permitiu o cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* sem nenhum tratamento adicional. Nas condições otimizadas (eletrodos de alumínio espaçados 1 cm; 6,1 mA cm⁻²; 430 rpm) e empregando filtração como técnica de separação do lodo gerado, obteve-se 99,8% de remoção de turbidez, além de 40,3 e 55,5% de remoção carbono orgânico e nitrogênio total do efluente, respectivamente, com a dosagem de 1,6 g L⁻¹ de Al⁺³ pela eletrólise, o que representou um consumo elétrico de 8,0 kWh m⁻³ e um custo do processo de R\$ 14,10 m⁻³. O cultivo de *D. subspicatus* na vinhaça pré-tratada mostrou melhores resultados usando eletrodos de alumínio, em relação ao ferro na eletrocoagulação. A clarificação prévia potencializou o crescimento da microalga na vinhaça, conduzindo a uma maior produtividade no cultivo mixotrófico (10,0x10⁶ cel mL⁻¹ dia⁻¹) em relação ao cultivo no escuro (3,5x10⁶ cel mL⁻¹ dia⁻¹). A remoção de carbono orgânico e nitrogênio total atingida pelo processo integrado foi de 69,6 e 80,9% respectivamente. A caracterização da

biomassa obtida mostrou um teor de lipídios e proteína de 8,6 e 25,3%, respectivamente, registrando-se produtividades lipídica e proteica de 75,3 e 208,2 mg L⁻¹ dia⁻¹, respectivamente. Portanto, concluiu-se que processo integrado de eletrocoagulação com posterior cultivo mixotrófico da microalga *D. subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar é viável tecnicamente e permitiria obter produção de biomassa, lipídios e proteínas microalgais e, paralelamente, tratamento deste efluente.

Palavras-chave: bioprocesso, clarificação, coagulação, efluente, filtração, lipídios, microalga, proteína, resíduo, sedimentação.

INTEGRATED PROCESS OF ELECTROCOAGULATION AND MIXOTROPHIC GROWTH OF *Desmodesmus subspicatus* IN SUGARCANE VINASSE

Author: MAURICIO DANIEL MONTAÑO SAAVEDRA

Adviser: Prof. Dr. REINALDO GASPAR BASTOS

Co-adviser: Prof. Dr. VIKTOR OSWALDO CÁRDENAS CONCHA

ABSTRACT

Brazil is the largest sugarcane ethanol biofuel producer of the world. The productive process generates a considerable quantity of vinasse, its main wastewater. Therefore, the vinasse disposal is one of the major challenges involved in the ethanol production. Although fertirrigation is permitted by environmental legislation, such volume is limited and the remaining vinasse needs to be treated for its disposal into the environment. Microalgae cultivation has been considered a promising vinasse treatment, because its biomass could be an interesting source of valuable bioproducts. However, due to the physicochemical characteristics of vinasse (high turbidity and acid pH), it would be advantageous to perform a pretreatment process in order to adequate the effluent as a culture medium and to allow better light incidence in it. By this way, the objective of the research was to evaluate the integrated process of electrocoagulation with subsequent *Desmodesmus subspicatus* microalgae mixotrophic culture in sugarcane vinasse. For this purpose, several electrocoagulation experiments were carried out with raw vinasse in a laboratory electrolytic reactor, evaluating the influence of the electrode material (aluminum or iron), spacing between plates (1-3 cm), current density (2.2-20.0 mA cm⁻²), agitation (0-680 rpm) and sludge separation method (sedimentation or filtration). The electrocoagulation results indicated high turbidity removal and pH adequation, from initially acid vinasse (vinasse pH ≈ 4) to values up to standard BG11 medium (BG11 pH ≈ 7.4) in all experimental conditions, which allowed direct culture of *D. subspicatus* without any additional treatment. At optimized conditions (aluminum electrodes spaced 1 cm, 6.1 mA cm⁻² and 430 rpm) and using filtration for sludge separation, it was obtained 99.8, 40.3 and 55.5 turbidity, total organic carbon and total nitrogen removal. It was dosed dosage of 1.6 g L⁻¹ of Al⁺³ by the electrolysis, which represented an electric consumption of 8.0 kWh m⁻³ and a process cost of R\$ 14.10 m⁻³. The cultivation of *D. subspicatus* in the pre-treated vinasse showed better results using aluminum electrodes in relation to iron. The vinasse clarification achieved by the electrocoagulation process potentiated the microalga growth, achieving a higher productivity in mixotrophic cultivation (10.0 x10⁶ cell mL⁻¹ day⁻¹) than heterotrophic cultivation (3.5 x10⁶ cell mL⁻¹ day⁻¹). The total organic carbon and total nitrogen removal reached by the integrated process was 69.6 and 80.9%, respectively. The biomass characterization showed a lipid and protein content of 8.6 and 25.3%, respectively. It was obtained high lipid and protein productivities (75.3 and 208.2 mg L⁻¹ day⁻¹, respectively). Therefore, it was concluded

that the integrated electrocoagulation process with subsequent *D. subspicatus* mixotrophic cultivation in sugarcane vinasse was technically feasible and would allow microalgae biomass, lipids and proteins production, and simultaneously, vinasse treatment.

Key words: bioprocess, clarification, coagulation, effluent, filtration, lipids, microalgae, protein, residue, sedimentation.

PROCESO INTEGRADO DE ELECTROCOAGULACIÓN Y CULTIVO MIXOTRÓFICO DE *Desmodesmus subspicatus* EN VINAZA DE CAÑA DE AZÚCAR

Autor: MAURICIO DANIEL MONTAÑO SAAVEDRA

Orientador: Prof. Dr. REINALDO GASPAR BASTOS

Co-orientador: Prof. Dr. VIKTOR OSWALDO CÁRDENAS CONCHA

RESUMEN

Brasil es el principal productor de etanol combustible a partir de caña de azúcar del mundo. El proceso productivo genera cantidades considerables de vinaza como agua residuaria. Debido al elevado volumen, la disposición del efluente es un gran desafío para la industria sucroalcoholera. Aunque la disposición de la vinaza *in natura* en el suelo es permitida por la legislación ambiental en forma de fertirrigación, tal volumen es limitado y el excedente necesita ser tratado para su disposición en el ambiente. Entre las alternativas de tratamiento se encuentra el cultivo de microalgas, a través del cual sería posible generar una nueva fuente de ingresos para el sector, ya que la biomasa microalgal es una fuente prometedora de bioproductos de interés comercial. Sin embargo, debido a las características físico-químicas de la vinaza (elevada turbidez, pH ácido) sería ventajoso realizar un pre-tratamiento a fin de adecuar el efluente como medio de cultivo y permitir una mejor incidencia luminosa en él. Por tanto, el objetivo de la investigación fue evaluar el proceso integrado de electrocoagulación con posterior cultivo mixotrófico de la microalga *Desmodesmus subspicatus* en vinaza de caña de azúcar. Se realizaron diversos experimentos de electrocoagulación con vinaza *in natura*, evaluando la influencia del material de los electrodos (aluminio o hierro), espaciamiento entre placas (1-3 cm), densidad de corriente (2,2-20,0 mA cm⁻²), agitación (0-680 rpm) y el método de separación del lodo generado (sedimentación o filtración). Los resultados de la electrocoagulación indicaron una elevada remoción de turbidez y adecuación del pH de la vinaza inicialmente ácido (pH_{vinaza} ≈ 4) hasta valores similares al medio estándar BG11 (pH_{BG11} ≈ 7,4), lo que permitió el cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* sin ningún tratamiento adicional. En las condiciones optimizadas (electrodos de aluminio espaciados 1 cm; 6,1 mA cm⁻²; 430 rpm) y empleando filtración como técnica de separación del lodo generado, se obtuvo 99,8% de remoción de turbidez, además de 40,3 y el 55,5% de remoción de carbono orgánico y nitrógeno total del efluente, respectivamente, con la dosificación de 1,6 g L⁻¹ de Al⁺³ por la electrólisis, con consumo eléctrico de 8,0 kWh m⁻³ y un costo del proceso de R\$ 14,10 m⁻³. El cultivo de *D. subspicatus* en la vinaza pre-tratada mostró mejores resultados usando electrodos de aluminio, en relación al hierro en la electrocoagulación. La clarificación previa potencializó el crecimiento de la microalga, logrando una mayor productividad en el cultivo mixotrófico (10,0x10⁶ cel mL⁻¹ día⁻¹) en relación al heterotrófico (3,5x10⁶ cel mL⁻¹ día⁻¹). La remoción de carbono orgánico y nitrógeno total alcanzada por el proceso integrado fue 69,6 y 80,9%, respectivamente. La caracterización de la

biomasa obtenida mostró un contenido de lípidos y proteína de 8,6 y 25,3%, respectivamente, registrándose productividades lipídica y proteica de 75,3 y 208,2 mg L⁻¹ día⁻¹, respectivamente. Por tanto, se concluyó que el proceso integrado de electrocoagulación con posterior cultivo mixotrófico de la microalga *D. subspicatus* en vinaza de caña de azúcar es viable técnicamente y permitiría obtener producción de biomasa, lípidos y proteínas microalgales, y paralelamente, tratamiento del efluente.

Palabras clave: bioproceso, clarificación, coagulación, efluente, filtración, lípidos, microalgas, proteína, residuo, sedimentación.

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo, com uma produção estimada para a safra 2019/20 de 615 milhões de toneladas (CONAB, 2019), o que representa aproximadamente 40% da produção mundial, seguido apenas pela Índia e pela China com 16 e 5%, respectivamente (FAO, 2017). Grande parte da cana-de-açúcar cultivada no país é destinada à produção de etanol combustível, o que gera vendas por um valor perto de 40 bilhões de reais anuais e o coloca dentro dos 10 produtos mais importantes para a economia nacional (IBGE, 2017). A produção brasileira de etanol atinge atualmente mais de 30 bilhões de litros, com destaque especial para o estado de São Paulo, por produzir mais de 45% desta quantidade (CONAB, 2019). Atualmente o Brasil é também o maior produtor de etanol a partir de cana-de-açúcar do mundo e responsável pelo 26% da produção global do biocombustível (RFA, 2018).

A depender da configuração da fermentação-destilação, o processo de produção de etanol combustível a partir da cana-de-açúcar gera, por cada litro de etanol, em torno de 10 a 14 litros de vinhaça, a qual representa a principal água residuária deste setor (DA SILVA; GRIEBELER; BORGES, 2007). Entre suas principais características físico-químicas estão pH ácido, considerável teor de potássio, de matéria orgânica, e de sólidos dissolvidos e suspensos, o que leva a uma elevada turbidez (FUESS, 2013). Segundo Fuess e Garcia (2014), uma usina de

produção de etanol de porte relativamente grande (produção de 365.000 m³ ano⁻¹) pode gerar anualmente mais de 4,7 milhões de m³ de vinhaça, com potencial poluidor 100 vezes maior ao de um esgoto doméstico.

Por causa do grande volume gerado, a disposição desta água residuária é um dos maiores desafios envolvidos na produção de etanol. Atualmente, a disposição de vinhaça *in natura* no solo é permitida sem nenhum tipo de tratamento prévio, na forma de fertirrigação dos canaviais. Evita-se dessa forma seu lançamento direto nos corpos hídricos, prática proibida pela legislação brasileira desde os anos 80 (BRASIL, 1978). No entanto, o volume destinado para a fertirrigação é restrito e tal prática deve ser efetuada de forma criteriosa segundo estabelece a normativa P4.231 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo para evitar poluição de corpos de água, acúmulo superficial de vinhaça, ocorrência de processos erosivos, geração de maus odores e proliferação de vetores (CETESB, 2015). Nesse sentido, o volume de vinhaça restante deve receber um tratamento adequado antes de sua disposição no ambiente ou armazenado em reservatórios impermeabilizados com monitoramento rigoroso ante possíveis infiltrações (CARRILHO; LABUTO; KAMOGAWA, 2016).

Dentre as alternativas para o tratamento deste efluente destaca-se o cultivo microbiano. Em especial, a produção de biomassa microalgal tem se tornado atrativa nos últimos anos devido a que é uma potencial fonte de biomoléculas de interesse industrial e matéria prima para uma variedade de produtos de valor agregado (BENEMANN, 2013; MORAIS; BASTOS, 2018). Portanto, o cultivo desses micro-organismos no efluente poderia gerar um duplo ganho, ou seja, ambiental, ao minimizar a carga poluidora da vinhaça, e econômico, ao possibilitar o desenvolvimento de novos produtos, gerando novas fontes de receita e uma maior competitividade da indústria sucroalcooleira (BRASIL; SILVA; SIQUEIRA, 2016).

As microalgas, por serem micro-organismos preferencialmente fotossintetizantes, são cultivadas geralmente da forma autotrófica em lagoas abertas ou em fotobiorreatores, com fornecimento de luz solar ou artificial e carbono inorgânico como CO₂ e carbonatos para a síntese de metabólitos e biomassa, assim como a liberação de oxigênio molecular ao ambiente (CHISTI, 2007). No entanto, algumas espécies podem também desenvolver o metabolismo heterotrófico e consumir moléculas orgânicas presentes no meio, o que é de interesse para a redução

dos elevados níveis de carbono orgânico na vinhaça (DE MATTOS; BASTOS, 2015). Além das anteriores, existe uma terceira forma de cultivo, a mixotrófica, a qual combina as vias metabólicas fotossintetizante e heterotrófica, levando normalmente a obtenção de velocidades de crescimento e acúmulo de lipídios superior quando comparado ao autotrofismo e heterotrofismo (ZHAN; RONG; WANG, 2016).

De Mattos e Bastos (2015) avaliaram o cultivo heterotrófico de *Desmodesmus sp.* (*Scenedesmus*) em vinhaça de cana-de-açúcar, uma espécie de microalga clorofícea que apresenta alta viabilidade celular em águas residuais com alta carga orgânica e teor de nutrientes (CHENG; TIAN; LIU, 2013; GENTILI, 2014). Após 30 horas de cultivo, atingiu-se a remoção de 52 e 36% da demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio total (NT) da vinhaça, respectivamente, obtendo uma produtividade de biomassa de 2,4 g L⁻¹ dia⁻¹. No entanto, após 10 horas de cultivo observou-se a limitação do crescimento microalgal devido à proliferação de bactérias heterótrofas contaminantes, as quais apresentaram uma elevada afinidade pela matéria orgânica contida na vinhaça. De Mattos e Bastos (2015) sugeriram que uma alternativa para aumentar a competitividade de *Desmodesmus sp.* em vinhaça poderia ser o cultivo com uma fonte de luz (cultivo mixotrófico), fornecendo dessa forma uma fonte alternativa de energia para o crescimento das células microalgais.

Considerando que a vinhaça apresenta uma elevada turbidez, se faz necessário um processo prévio de clarificação para permitir a adequada incidência de luz no efluente, possibilitando dessa forma o cultivo mixotrófico (SANTANA *et al.*, 2017). Nesse sentido, a eletrocoagulação pode ser uma alternativa promissora, uma vez que o processo tem a capacidade de clarificar efluentes com elevado teor de carga orgânica, partículas suspensas e sais dissolvidos, sem diluição prévia nem adição de reagentes químicos, em uma ampla faixa de pH e com a geração de uma mínima quantidade de lodos (MOUSSA *et al.*, 2017). Este método eletroquímico de tratamento de águas residuárias baseia-se na geração *in situ* simultânea de espécies químicas coagulantes (cátions polivalentes), hidrogênio gasoso (H₂) e íons hidroxila (OH⁻) pela oxidação eletrolítica de um ânodo de sacrifício e pela decomposição da água na superfície do cátodo, desencadeada pela passagem de uma corrente elétrica entre os eletrodos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017).

Embora existam trabalhos que avaliaram a eletrocoagulação como método de tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar (KANNAN; KARTHIKEYAN; TAMILSELVAN, 2006; KRISHNA *et al.*, 2010; KHANDEGAR; SAROHA, 2012; DAVID; ARIVAZHAGAN; TUVAKARA, 2015), a sua integração como pré-tratamento do cultivo de microalgas é inovadora. Liu e Liu (2016) em pesquisa com efluente diluído da co-digestão anaeróbia de esterco leiteiro e resíduos de alimentos obtiveram remoção de turbidez até níveis aceitáveis (108 NTU) para o cultivo mixotrófico de *Chlorella vulgaris*. Os autores concluíram que a clarificação prévia potencializou o crescimento microalgal, obtendo uma integração sinérgica entre ambos processos (eletrocoagulação e cultivo de microalgas).

Neste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo estudar o processo integrado de eletrocoagulação com posterior cultivo mixotrófico da microalga *Desmodesmus subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar, avaliando a remoção de carbono e nutrientes, assim como a produtividade de biomassa microalgal.

OBJETIVOS

Objetivo geral

- ✓ Avaliar o processo integrado de eletrocoagulação com posterior cultivo mixotrófico da microalga *Desmodesmus subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar.

Objetivos específicos

- ✓ Estudar o efeito do tempo, corrente elétrica, agitação, disposição e material das placas metálicas no processo de eletrocoagulação como etapa de pré-tratamento da vinhaça.
- ✓ Cultivar a microalga *Desmodesmus subspicatus* em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação nas diferentes condições experimentais.
- ✓ Avaliar a composição da biomassa gerada em termos de proteínas e lipídios.
- ✓ Avaliar a eficiência do processo integrado em termos de remoção dos diferentes parâmetros físico-químicos.

REVISÃO DE LITERATURA

1 Indústria sucroalcooleira

1.1 Antecedentes e cenário atual

O Brasil é um tradicional produtor de açúcar desde o início do século XVII, sendo que o etanol combustível começou a se tornar um importante produto para o setor de transporte no início do século XX. O modelo de produção predominante atualmente, no qual o etanol e o açúcar são produzidos em um processo integrado, tornou-se importante após o lançamento do Programa Brasileiro do Álcool (Proálcool) em 1975, quando a necessidade urgente de expandir a produção de etanol foi atendida principalmente pela anexação de destilarias a usinas existentes (DIAS *et al.*, 2015). Após a crise do petróleo de 1979, o governo brasileiro decidiu aumentar ainda mais a produção de etanol, sendo implantadas destilarias autônomas. No entanto, com a queda acentuada dos preços do petróleo em 1986 e a consequente diminuição do interesse do governo no programa de produção de bioetanol, a produção estagnou.

Em 1990, o governo começou a desregulamentar o setor e as exportações de açúcar foram liberadas, tornando o Brasil um produtor de açúcar muito competitivo. As exportações aumentaram de cerca de um milhão de toneladas em 1991 para um estimado de 31,8 milhões de toneladas para a safra 2019/20 (CONAB, 2019). Como

consequência, foram instaladas fábricas de açúcar anexadas a destilarias autônomas existentes, consolidando novamente o modelo de produção de açúcar e etanol de maneira integrada. No entanto, na fase de expansão iniciada em 2004, várias destilarias autônomas foram construídas para atender à demanda futura esperada de etanol, tanto doméstica (principalmente acionada pelos motores de automóveis *flex-fuel*) quanto internacional (principalmente impulsionada pela necessidade de combustíveis renováveis para atender a mandatos de redução de emissões de gases de efeito estufa em diversos países) (DIAS *et al.*, 2015). Atualmente o Brasil é o maior produtor mundial de etanol combustível a partir de cana-de-açúcar e é responsável pela produção de 26% do biocombustível a nível mundial (RFA, 2018).

1.2 Processo de produção de açúcar e etanol

Um fluxograma simplificado do processo produtivo de etanol, açúcar e co-produtos a partir de cana-de-açúcar é apresentado na Figura 1. Segundo Dias *et al.* (2015), uma usina sucroalcooleira brasileira típica inicia o processo produtivo recepcionando a cana-de-açúcar colhida mecanicamente, para ser limpa a seco para evitar perdas de açúcar. Removem-se impurezas vegetais e minerais para iniciar a trituração ou moagem em várias etapas, com água previamente aquecida, extraíndo um caldo rico em açúcar. Geralmente o caldo extraído nas primeiras etapas é destinado à produção de açúcar pela sua maior pureza, enquanto o restante é encaminhado para a produção de etanol. O bagaço gerado é usado na geração de energia elétrica e vapor através da sua queima em sistemas de cogeração baseados em ciclos *Rankine*, sendo que usualmente existe um excedente de geração de eletricidade, o que possibilita a venda à rede.

O caldo para produção de etanol contém inicialmente uma série de impurezas, as quais são retiradas mediante gradeamento e etapas sucessivas de aquecimento, adição de cal e polímeros flocculantes. O caldo clarificado é então filtrado e subsequentemente concentrado para atingir o teor de açúcar necessário para a fermentação, sendo eventualmente misturado com melaço. A fermentação ocorre por 6 a 12 horas em fermentadores tipo batelada usando leveduras *Saccharomyces cerevisiae* recuperadas de um ciclo anterior (concentração de leveduras na fermentação na faixa de 8 a 12%). Atinge-se mais de 90% de rendimento na produção de etanol, o qual tem um teor alcoólico entre 7 a 12 % (v/v) (LOPES *et al.*, 2016).

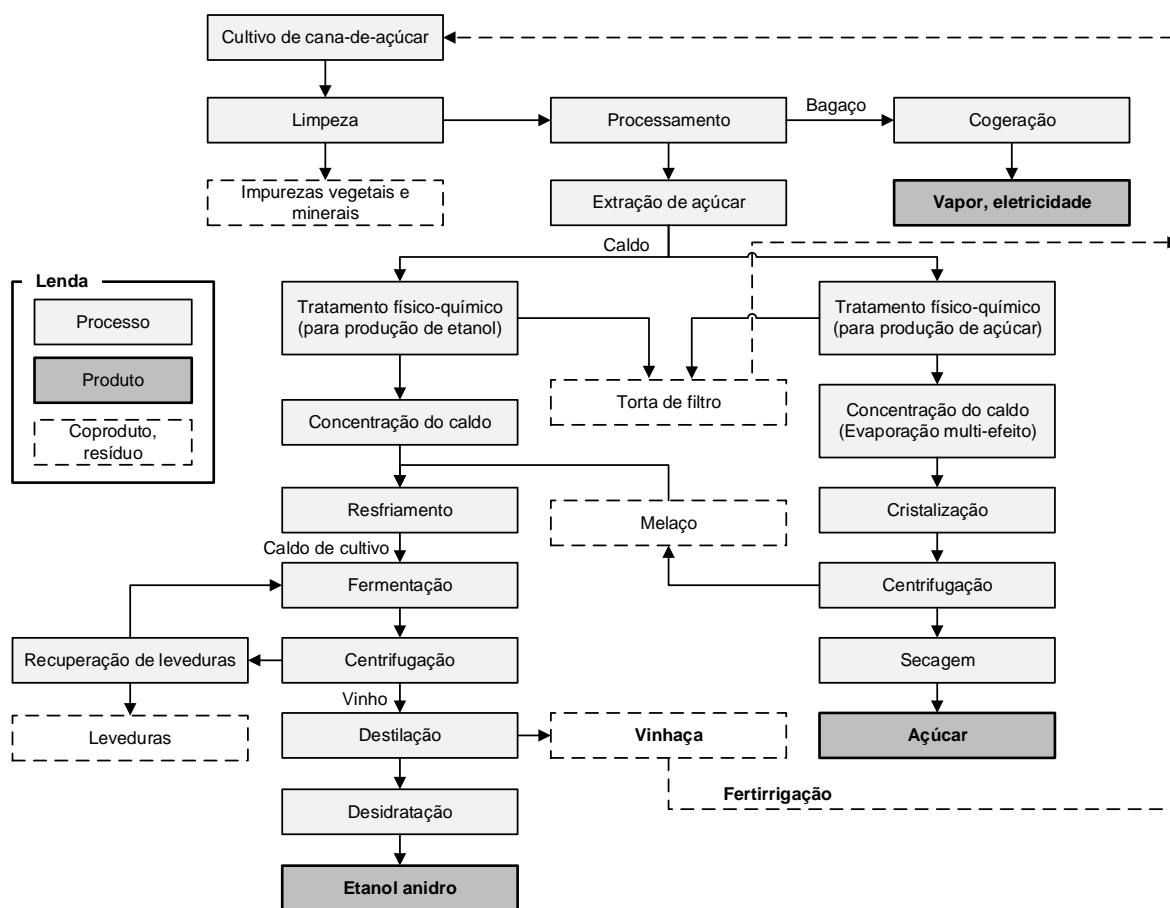


Figura 1. Fluxograma do processo produtivo de açúcar e etanol a partir de cana-de-açúcar.

Fonte: Adaptado de Fuess, Rodrigues e Garcia (2017)

Subsequentemente, destila-se o vinho produzido após fermentação e centrifugação em colunas de destilação/retificação, para produzir etanol hidratado (teor alcoólico de pelo menos 95°GL). O líquido restante pobre em álcool (vinhaça), gerado em uma proporção de 10 a 14 vezes o volume de etanol produzido, é usado no pré-aquecimento do vinho e depois resfriado e armazenado, sendo usualmente destinado na fertirrigação dos campos de cana-de-açúcar segundo requerimento e conforme a normativa P4.231 da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB, 2015). Por último, o processo pode anexar um último passo de purificação (desidratação), no qual se obtém etanol anidro (> 99,3 °GL) a partir dos métodos de destilação azeotrópica com ciclohexano, destilação extrativa com monoetilenglicol (MEG) ou adsorção em peneiras moleculares (zeólita) (DIAS *et al.*, 2015).

1.3 Vinhaça de cana-de-açúcar e fertirrigação

Na Tabela 1 se apresentam as principais características físico-químicas da vinhaça. Entre os principais constituintes, observa-se um alto teor matéria orgânica e

nitrogênio derivado da cana-de-açúcar e o processo fermentativo (leveduras). Por outro lado, destaca-se também o elevado teor de potássio, o qual provém especificamente do material vegetal (cana-de-açúcar). O valor considerável de cálcio, magnésio e sulfato da vinhaça resulta da adição de químicos durante o processo produtivo para ajuste de pH e clarificação do caldo (CARRILHO; LABUTO; KAMOGAWA, 2016).

Tabela 1. Valores típicos dos parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar.

PARÂMETRO	UNIDADE	VALOR
Carbono orgânico total (COT)	g C L ⁻¹	5,8 – 14,1
Demanda química de oxigênio (DQO)	g O ₂ L ⁻¹	22,9 – 35,8
Demanda biológica de oxigênio (DBO)	g O ₂ L ⁻¹	14,4 – 21,9
Nitrogênio total (NT)	mg N L ⁻¹	885 – 1485
Nitrogênio total de <i>Kjeldahl</i> (NTK)	mg N L ⁻¹	630 – 1405
Nitrogênio amoniacal (N-NH ₃)	mg NH ₃ L ⁻¹	85 – 165
Nitrato (NO ₃ ⁻)	mg NO ₃ L ⁻¹	45 – 75
Nitrito (NO ₂ ⁻)	mg NO ₂ L ⁻¹	1,6 – 4,2
Fósforo total (PT)	mg P L ⁻¹	5 – 155
Potássio	mg K L ⁻¹	1330 – 4010
Sódio	mg Na L ⁻¹	10 – 65
Cálcio	mg Ca L ⁻¹	460 – 2240
Magnésio	mg Mg L ⁻¹	145 – 235
Sulfato (SO ₄ ⁻²)	mg SO ₄ L ⁻¹	2060 – 7000
Alumínio	mg Al L ⁻¹	2,5 – 11,8
Ferro	mg Fe L ⁻¹	8,8 – 15,3
Sólidos suspensos (SS)	g L ⁻¹	2,4 – 3,4
Sólidos dissolvidos (SD)	g L ⁻¹	4,3 – 5,6
Condutividade elétrica (CE)	mS cm ⁻¹	6,7 – 8,7
pH	-	4,3 – 4,6
Turbidez	NTU	2060 – 9550

Fonte: Adaptado de Fuess (2013); Fuess, Rodrigues e Garcia (2017); Fuess, Garcia e Zaiat (2018)

Estudos têm reportado também a presença significativa de compostos fenólicos na vinhaça, como taninos e ácidos húmicos derivados da degradação incompleta de material lignocelulósico, além de melanoidinas produzidas a partir da reação de Maillard e caramelos a partir de açúcares sobreaquecidos, os quais tem características recalcitrantes (SATYAWALI; BALAKRISHNAN, 2008; MOHANA; ACHARYA; MADAMWAR, 2009; CHOWDHARY; RAJ; BHARAGAVA, 2018). Embora

não muito estudado, pode se advertir também a presença de antibióticos no efluente, os quais são aplicados eventualmente na fermentação alcoólica quando se detecta contaminação bacteriana importante e podem persistir após a destilação caso não forem termolábeis (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

Atualmente, o principal destino da vinhaça gerada na produção de álcool é sua aplicação *in natura* nos campos de cana-de-açúcar, em forma de fertirrigação. Levando em conta que a disponibilidade natural de potássio é relativamente baixa, o fornecimento deste nutriente a partir de tal prática constitui-se numa alternativa atraente (FUSS; RODRIGUES; GARCIA, 2017). Além, a fertirrigação pode acarretar benefícios agronômicos como aumento do rendimento da cultura de cana-de-açúcar, aumento do teor de matéria orgânica no solo, redução da demanda de água para irrigação e adubos minerais (BORDONAL *et al.*, 2018).

No entanto, a fertirrigação apresenta duas limitações. A primeira é referente aos custos relacionados ao transporte do efluente desde o ponto de geração (usina de produção de etanol) até os campos de cana-de-açúcar. Portanto, existe um raio de distribuição econômico (Figura 2), definido como a distância máxima na qual o fornecimento de potássio por meio da fertirrigação é mais econômico do que o fornecimento pelo adubo mineral (FUSS; RODRIGUES; GARCIA, 2017). Embora existam iniciativas de redução do volume da vinhaça mediante evaporação, a fim de concentrar o efluente para viabilizar seu transporte a maiores distâncias, tal prática não é adotada comumente devido ao alto investimento e à alta demanda energética do processo (HOARAU *et al.*, 2018).

Outra limitação é referente ao potencial poluidor da vinhaça *in natura*, já que quando aplicada no solo de forma incorreta ou ante vazamentos durante o transporte, a fertirrigação pode acarretar uma série de problemas ambientais (CHRISTOFOLETTI *et al.*, 2013). Entre eles se encontram: poluição de corpos de água superficiais e subterrâneos, processos erosivos, liberação de maus odores devido à redução dos sulfatos em sulfetos por grupos microbianos específicos no solo, proliferação de insetos (vetores) e anaerobiose radicular pela biodegradação descontrolada da matéria orgânica da vinhaça no ambiente (FUSS; RODRIGUES; GARCIA, 2017).

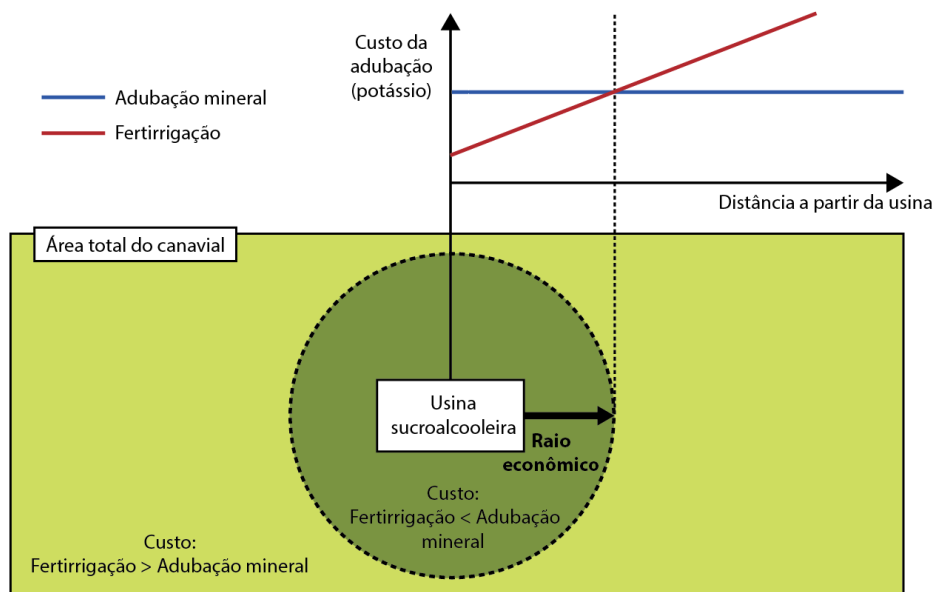


Figura 2. Raio econômico de transporte de cana-de-açúcar para fertilirrigação.

Fonte: Adaptado de Fuess, Rodrigues e Garcia (2017)

Para evitar tal cenário, no estado de São Paulo, a CETESB estabeleceu a normativa técnica P4.231, na qual se detalha os critérios e procedimentos para o armazenamento, transporte e aplicação da vinhaça *in natura* nos campos de cana-de-açúcar. Nesse sentido, deve ser elaborado um plano anual de aplicação de vinhaça no solo, tendo o volume máximo restrito segundo a profundidade e fertilidade do solo, concentração de potássio na vinhaça e a extração média desse nutriente pela cultura. Cabe ressaltar que se for comprovada contaminação de águas subterrâneas decorrente da aplicação de vinhaça, o órgão ambiental ordenará a suspensão imediata da fertilirrigação (CETESB, 2015).

2 Alternativas para o tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar

A digestão anaeróbia é um dos métodos mais citados para tratamento da vinhaça, sendo interessante pela geração de biogás combustível. Este processo baseia-se na biodegradação anaeróbia da matéria orgânica por uma associação complexa entre grupos de bactérias acidogênicas, acetogênicas, sulfato-redutoras e arqueobactérias metanogênicas com a produção de metano e dióxido de carbono. No entanto, podem ser citadas desvantagens deste processo como dificuldade de otimização devido à complexa interação do consórcio microbiano, inibição por compostos recalcitrantes e antibióticos remanescentes na vinhaça, sensibilidade às variações no teor de sulfatos e carga orgânica, baixa remoção de turbidez e nutrientes,

baixo valor do biogás e falta de políticas que incentivem sua produção, limitam o uso desta tecnologia no tratamento da vinhaça, sendo necessária a pesquisa de métodos complementários ou alternativos para o tratamento desta água residuária (MORAES; ZAIAT; BONOMI, 2015).

Neste sentido, entre eles pode se citar tratamentos anaeróbio/aeróbio combinados (RAY; GHANGREKAR, 2019), concentração e reaproveitamento térmico (FUKUSHIMA *et al.*, 2019), coagulação química (PRAJAPATI *et al.*, 2015), adsorção (EL-DIB *et al.*, 2016), eletrocoagulação (DAVID; ARIVAZHAGAN; TUVAKARA, 2015), processos oxidativo avançados (GUERREIRO *et al.*, 2016), separação por membranas (QUEIROGA *et al.* 2018), cultivo de fungos (BASTOS; MORAIS; VOLPI, 2015) e microalgas (SANTANA *et al.*, 2017).

3 Eletrocoagulação

Segundo Sillanpää e Shestakova (2017), a eletrocoagulação é um método eletroquímico de tratamento de água e efluentes baseado na desestabilização de sistemas coloidais sob a ação de uma corrente elétrica direta. Durante a eletrólise com ânodos de ferro ou alumínio, ocorre a dissolução eletroquímica do metal anódico. Os cátions dissolvidos são hidrolisados e atuam como coagulantes, os quais neutralizam, desestabilizam e iniciam a adesão das partículas dispersas, levando à separação de fases. Subsequentemente, o lodo formado deve ser separado por processos físicos, como filtração, sedimentação ou flotação. Uma ampla gama de poluentes pode ser removida da água usando esse processo, como micro-organismos patogênicos, cianobactérias, poluentes orgânicos, argilas e outros coloides inorgânicos, a maioria dos quais são carregados negativamente.

3.1 Desestabilização de sistemas coloidais

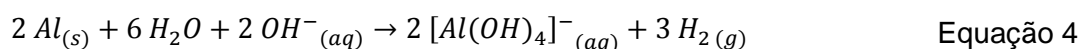
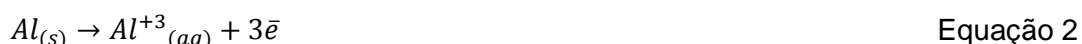
As espécies poluentes em águas brutas e efluentes são comumente partículas coloidais, as quais são dificilmente removidas por processos físicos devido ao seu tamanho reduzido (na faixa de 0,001 a 10 μm), o que deriva em uma baixa velocidade de sedimentação (na ordem de cm por ano). A estabilidade das espécies coloidais em uma solução está relacionada com as forças de repulsão eletrostática entre partículas. No processo de coagulação, os coagulantes adicionados carregados positivamente, neutralizam a carga negativa das espécies em suspensão, reduzindo a energia

repulsiva entre elas e, portanto, provocando sua aglomeração. Subsequentemente pode ocorrer a floculação, fenômeno no qual as partículas aglomeradas se agregam entre si devido ao contato com outros coágulos, formando partículas de maior tamanho ou flocos. O detalhe dos mecanismos de desestabilização de partículas coloidais em soluções aquosas pode ser encontrado em bibliografia especializada (BRATBY, 2016).

3.2 Princípios da eletrocoagulação

Segundo Vepsäläinen (2012), durante o processo de eletrocoagulação, ocorrem múltiplas reações eletroquímicas simultâneas nos eletrodos. Elas podem se classificar em reações cujos produtos causam desestabilização dos poluentes e reações secundárias, como a formação de hidrogênio. As mesmas são esquematizadas na Figura 3, junto com os fenômenos envolvidos no processo.

Os coagulantes são produzidos a partir dos eletrodos, os quais são geralmente de ferro ou alumínio, sendo que alternativamente pode se usar materiais inertes como cátodos. Os cátions de ferro e alumínio se dissolvem eletroliticamente segundo as Equações 1 e 2, sendo Fe(II) a espécie de ferro produzida majoritariamente. A pH baixos, a dissolução química do metal é apreciável e a concentração total de ferro pode ser maior à determinada teoricamente na eletrólise. Também pode ocorrer oxidação química do Fe(II) a Fe(III), a qual é muito rápida a pH 7-9, moderada a pH 6 e insignificante a pH menor a 5 (SASSON; CALMANO; ADIN, 2009). Segundo Picard *et al.* (2000), existe também dissolução de alumínio no cátodo, fenômeno que é favorecido pela produção de OH⁻ nesse eletrodo (Equação 3). A elevados pH, o alumínio se dissolve quimicamente em aluminato (Equação 4).



Picard *et al.* (2000) também estudaram a produção de hidrogênio comparando cátodos de aço inoxidável e alumínio. Enquanto a produção do gás seguiu o comportamento teórico com o primeiro material, com o segundo se produziu uma

maior quantidade devido a sua dissolução química de acordo com a Equação 4. Conclui-se também que tal produção incrementava de forma exponencial com a intensidade de corrente.

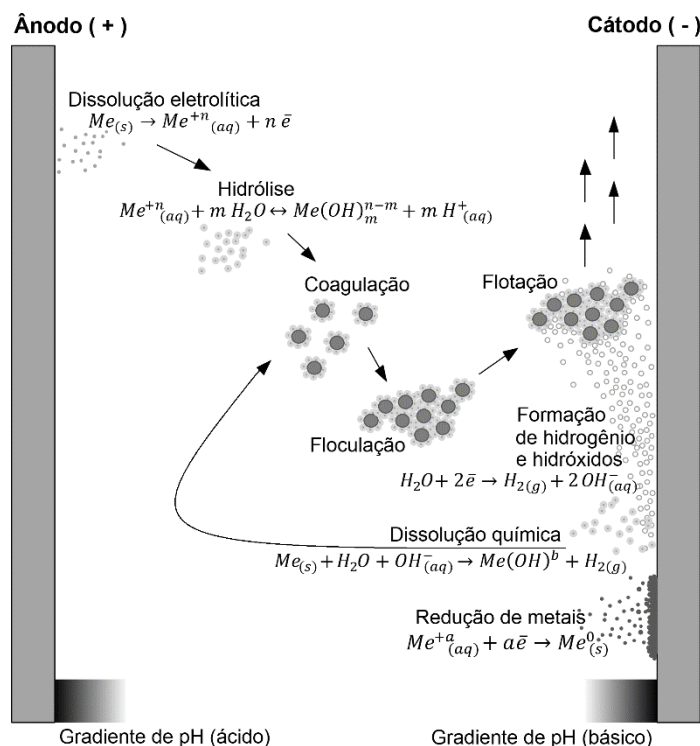


Figura 3. Representação esquemática das principais reações químicas e fenômenos na eletrocoagulação.

Fonte: Adaptado de Vepsäläinen (2012)

Durante a eletrocoagulação, os íons alumínio, aluminato ou ferro produzidos são hidrolisados na solução. Caso o material dos eletrodos for ferro, forma-se uma ferrugem cor verde na sua superfície, que pode conter tanto Fe(II) quanto Fe(III), hidróxidos e ânions como Cl^- , CO_3^{2-} ou SO_4^{2-} (MORENO *et al.*, 2009).

Adicionalmente à produção de espécies coagulantes, outras reações químicas ocorrem na eletrocoagulação. Entre as quais se destacam a formação de hidrogênio no cátodo, a qual promove a mistura e a flotação dos flocos formados, e o aumento de pH devido à formação de íons hidroxila (OH^-) e o consumo de H^+ , característica importante em relação à coagulação química. Alguns trabalhos sugerem a produção de oxigênio molecular no ânodo, no entanto tal situação não aconteceria nas condições de eletrocoagulação comumente usadas (VEPSÄLÄINEN, 2012).

Devido ao fato de que as reações eletroquímicas acontecem na superfície dos eletrodos, a concentração dos seus produtos é mais elevada nessa região, pelo que

se desenvolve um gradiente de concentração. Portanto, o pH diminui na região próxima ao ânodo e aumenta na região próxima ao cátodo (Figura 3). Segundo os metais dissolvidos no meio e o potencial eletroquímico do cátodo, também podem ocorrer reações de redução na sua superfície segundo a Equação 5, especialmente usando ferro como material e a elevadas concentrações (VEPSÄLÄINEN, 2012).



3.3 Fatores que influenciam o rendimento da eletrocoagulação

Vepsäläinen (2012) e Sillanpää e Shestakova (2017) citaram vários parâmetros que podem afetar a eficiência de eletrocoagulação.

3.3.1 Material dos eletrodos

O material dos eletrodos define quais reações eletroquímicas acontecem durante a eletrocoagulação, sendo que tanto o alumínio quanto o ferro têm sido usados com resultados promissores. O alumínio se dissolve como Al(III), no entanto, existe certa controvérsia sobre a dissolução do ferro. Grande parte dos trabalhos indica que é dissolvido como Fe(II) e oxidado na solução a Fe(III) na presença de concentração de oxidantes suficiente, como o oxigênio, em pH alcalino. O Fe(II) tem menor capacidade coagulante comparado com o Fe(III), devido à sua menor carga positiva e a maior solubilidade dos seus hidróxidos. A seleção do material ótimo depende dos poluentes a serem removidos e das características físico-químicas do efluente. Sugere-se o uso de materiais inertes na construção do cátodo, como titânio revestido em óxido metálico, quando a concentração de cálcio e magnésio no meio seja considerável (CHEN, 2004).

3.3.2 pH da solução

O pH da solução tem grande efeito no processo, sendo que seu valor influencia na condutividade elétrica do eletrólito, na taxa de dissolução química dos eletrodos, no tipo de hidróxidos produzidos e na estabilidade das partículas coloidais. A eletrocoagulação forma coagulantes eficientes em condições ácidas, neutras e levemente alcalinas, sendo que em pH fortemente básico, os íons $Al(OH)_4^-$ e $Fe(OH)_4^-$ formados têm baixa capacidade coagulante. Sabe-se que o pH ótimo de coagulação é afetado pelos outros íons no meio e seu valor varia conforme o tempo de eletrólise,

portanto sua determinação é difícil. Cañizares *et al.* (2009) sugeriram o pH final desejado do efluente como fator determinante na escolha entre as tecnologias de eletrocoagulação e coagulação química. O efluente após tratamento por coagulação química tem geralmente um pH ácido. No entanto, o efluente após eletrocoagulação apresenta um pH neutro ou alcalino.

3.3.3 Corrente elétrica e tempo de eletrólise

A corrente elétrica aplicada durante o processo é diretamente proporcional à taxa de reações eletroquímicas que ocorrem na superfície dos eletrodos, que por sua vez influencia o potencial elétrico deles, valor que define quais reações são favorecidas em detrimento de outras. A quantidade de coagulante produzido por eletrólise pode ser calculada teoricamente segundo a lei de *Faraday* (Equação 6). Na qual: m = massa de metal dissolvido durante a eletrólise; I = corrente elétrica; t = tempo de eletrólise; M = massa molar da substância dissolvida; z = número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica ($z = 3$ para ânodos de alumínio e $z = 2$ para ânodos de ferro); F = constante de *Faraday*, aproximadamente 96500 C mol^{-1} .

$$m = \frac{I t M}{z F} \quad \text{Equação 6}$$

Na prática, a concentração de coagulantes produzidos pela eletrocoagulação é usualmente igual à calculada com a lei de *Faraday*. No entanto, a quantidade real de metal dissolvido pode ser em algumas ocasiões maior, devido à dissolução química a baixos pH e a reações secundárias no cátodo.

Sabe-se também que o uso de uma alta corrente elétrica favorece a produção de bolhas de hidrogênio (H_2) no cátodo, o que facilitaria a flotação dos flocos gerados. Por outro lado, quanto maior a corrente aplicada, maior a polarização e passivação dos eletrodos (aumento da resistência elétrica), o que derivaria em aumento do potencial elétrico nos eletrodos e perdas de energia por processos secundários indesejáveis.

3.3.4 Concentração de ânions

Sabe-se que alguns sais podem precipitar na superfície do cátodo quando sua concentração é suficientemente elevada, gerando uma camada isolante que aumentaria consideravelmente o consumo elétrico do processo. Além, a concentração

de ânions na solução afeta a estabilidade da camada passiva nos eletrodos de alumínio. Sabe-se que os ânions sulfato (SO_4^{2-}) são agentes passivantes, podendo reduzir a produção de cátions alumínio e, conseqüentemente, diminuir a eficiência da eletrocoagulação. Por outro lado, cloretos (Cl^-) induzem a quebra da camada passiva e a corrosão alveolar ou *pitting*, aumentando a taxa de dissolução do metal. Quando usados ânodos de alumínio, sugere-se uma razão de concentração $[\text{Cl}^-]:[\text{SO}_4^{2-}]$ maior que 0,1 para assegurar a quebra da camada. No entanto, no caso de ânodos de ferro, os ânions Cl^- têm o efeito contrário, reduzindo significativamente a dissolução do metal devido à formação de espécies de cloro gasosas (Cl_2).

3.4 Eletrocoagulação de vinhaça de cana-de-açúcar

Pesquisas anteriores sobre o processo de eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-açúcar indicam principalmente a remoção da turbidez, matéria orgânica e a variação de pH dependente do tempo de eletrólise, velocidade de agitação, material dos eletrodos, distância entre eles e intensidade de corrente e voltagem aplicada. O tempo necessário para conseguir um elevado grau de clarificação sem diluição da vinhaça varia geralmente entre 2 a 4 horas. Atinge-se usualmente a remoção de mais de 80% da carga orgânica, além de uma tendência a neutralizar o pH do efluente. Geralmente são usados eletrodos de ferro ou alumínio com agitação constante do meio para evitar gradientes de concentração, conseguindo melhor remoção da matéria orgânica com o primeiro material, mas melhor remoção da turbidez com o segundo. Conforme a procedência e as características físico-químicas da vinhaça, o espaçamento usado entre eletrodos varia entre 0,5 a 4 cm. A densidade de corrente utilizada para o processo (corrente elétrica aplicada durante a eletrólise dividida pela área anódica total) varia entre 20 a 200 mA cm^{-2} . Consegue-se menores tempos de operação com uma maior corrente aplicada, mas diminui-se a eficiência de uso da energia elétrica (KANNAN; KARTHIKEYAN; TAMILSELVAN, 2006; KRISHNA *et al.*, 2010; KHANDEGAR; SAROHA, 2012; DAVID; ARIVAZHAGAN; TUVAKARA, 2015).

4 Cultivo de microalgas

Segundo Tomaselli (2004), o termo microalga é utilizado na área da ficologia aplicada para se referir tanto a algas microscópicas (micro-organismos eucariotos), como a cianobactérias (procariotos). O crescente interesse no cultivo desses micro-organismos deve-se ao seu rápido crescimento celular e elevado potencial de

produção de biomassa base para a elaboração de produtos alimentícios, rações para animais, biocombustíveis e bioprodutos de elevado valor agregado.

4.1 Formas de cultivo de microalgas

O cultivo de microalgas pode ser conduzido de 3 formas, conforme a Figura 4:

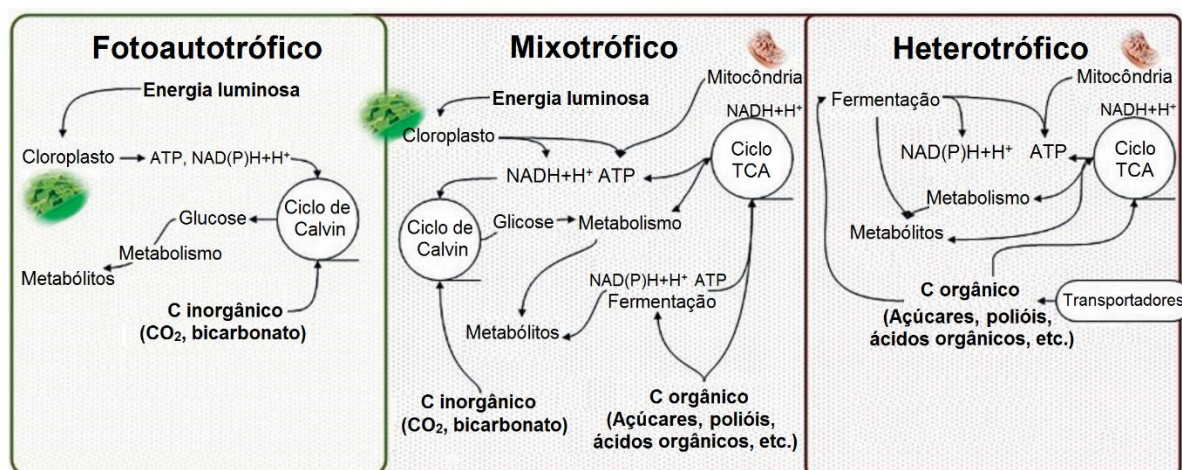


Figura 4. Comparação entre as formas de cultivo fotoautotrófico, mixotrófico e heterotrófico.

Fonte: Adaptado de Velea, Oancea e Fischer (2017)

4.1.1 Cultivo fotoautotrófico

O cultivo fotoautotrófico é o modo de cultivo de microalgas mais empregado, geralmente realizado em lagoas abertas ou fotobiorreatores. Nesta forma, as microalgas utilizam a luz como fonte de energia e o carbono inorgânico como fonte de carbono (fotossíntese). No entanto, na prática, o cultivo fotoautotrófico dificilmente atinge uma alta produtividade e concentração de biomassa, mesmo com fornecimento extra de CO₂, já que a penetração de luz no meio de cultura diminui exponencialmente conforme aumenta a concentração celular (MARKOU; GEORGAKAKIS, 2011).

4.1.2 Cultivo heterotrófico

Ao contrário do fotoautotrofismo, no modo de cultivo heterotrófico as microalgas utilizam compostos orgânicos como fonte de energia e carbono, independentemente do fornecimento de luz, atingindo geralmente maiores produtividades (LIU *et al.*, 2011). O cultivo é realizado em fermentadores com fornecimento carbono orgânico em forma de açúcares, polióis, ácidos orgânicos, entre outros. Por esse motivo, embora a produtividade e acúmulo de lipídios nas células microalgais sejam maiores, em alguns casos, o cultivo heterotrófico pode ter um custo maior comparado ao

fotoautotrófico (TABERNERO; MARTÍN; GALÁN, 2012). Tem se registrado na literatura a necessidade de usar meios de cultura previamente esterilizados pela facilidade de contaminação com outros micro-organismos heterótrofos (LOWREY; YILDIZ, 2014).

4.1.3 Cultivo mixotrófico

No modo de cultivo mixotrófico, o carbono inorgânico (CO_2) é fixado através da fotossíntese com liberação de oxigênio molecular (O_2), enquanto o carbono orgânico é assimilado pela respiração aeróbia, resultando em uma combinação sinérgica entre fotoautotrofismo e heterotrofismo que geralmente resulta em um aumento na produtividade da microalga (WAN *et al.*, 2011). Devido à disponibilidade de energia química através do consumo de compostos orgânicos, o desenvolvimento da microalga não depende exclusivamente da fotossíntese, pelo que a fotolimitação ou fotoinibição são reduzidas (WANG; HAIZHEN; WANG, 2014).

4.2 Fatores que influenciam o cultivo mixotrófico

4.2.1 Seleção da espécie

A escolha da espécie apropriada de microalga é de grande importância já que determina intrinsecamente a produtividade e características da biomassa obtida. Entre as espécies mixotróficas se encontram os grupos taxonômicos: *cyanobacteria*, *chrysophyta*, *chlorophyta*, *dinophyta*, *diatomeae* e *xanthophyta* (WANG; HAIZHEN; WANG, 2014).

4.2.2 Fonte de carbono orgânico

Várias fontes de carbono orgânico podem ser utilizadas no cultivo mixotrófico de microalgas, sendo as mais utilizadas glicose e acetato. No entanto, também tem se registrado o uso de glicerol, frutose, sacarose e etanol para o cultivo de algumas estirpes (XU *et al.*, 2013). A utilização de fontes alternativas, como águas residuais agroindustriais pode ser uma alternativa promissora, levando em conta o elevado custo das fontes anteriormente mencionadas (WANG; HAIZHEN; WANG, 2014).

4.2.3 Fonte de carbono inorgânico

A mais utilizada é o CO_2 gasoso presente no ar, sendo que algumas estirpes são capazes de utilizar carbonatos solúveis, como Na_2CO_3 . O enriquecimento do ar

com CO₂ pode incrementar a produtividade no cultivo, sendo uma alternativa interessante para o reaproveitamento de gases de combustão. No entanto, deve se avaliar o seu teor de SO_x e NO_x, já que essas espécies gasosas são tóxicas para a maioria das microalgas (WANG; HAIZHEN; WANG, 2014).

4.2.4 Iluminação

Embora menos sensível que o cultivo fotoautotrófico, a seleção de comprimentos de onda, fontes e intensidades luminosas adequadas pode promover a produtividade da microalga (WANG; HAIZHEN; WANG, 2014). Do espectro total da luz solar, somente os comprimentos de onda entre 400 a 700 nm (43% da energia irradiada pelo sol) é aproveitada na fotossíntese microalgal (PROBIR *et al.*, 2011). Em geral, considera-se que comprimentos de onda entre 600 a 700 nm (luz vermelha) são mais eficientes para a fotossíntese, enquanto comprimentos entre 400-500 nm (luz azul) melhoram a taxa de crescimento (CARVALHO *et al.*, 2011).

4.2.5 Nutrientes

De acordo com a fórmula molecular aproximada da biomassa microalgal (CO_{0,48}H_{1,83}N_{0,11}P_{0,01}) (CHISTI, 2007), os nutrientes mais importantes para o desenvolvimento microalgal são o nitrogênio e o fósforo. No cultivo mixotrófico de microalgas, as formas de nitrogênio consumíveis são NO₃⁻, NO₂⁻, NH₄⁺ e N_{orgânico}, entre as quais o íon amônio é consumido mais rapidamente (WANG; LAN, 2011). Geralmente os cultivos conduzidos com limitação de nitrogênio tendem a induzir acúmulo de lipídios na biomassa. Nesse caso, a multiplicação celular é baixa devido à falta de nitrogênio para síntese de enzimas e estruturas celulares essenciais, contribuindo ao acúmulo de lipídios na célula como forma de armazenamento de energia (VALENZUELA *et al.*, 2013). No entanto, a produtividade de biomassa é prejudicada, pelo que se recomenda o cultivo em dois estágios para tal fim (ZEMKE; SOMMERFELD; HU, 2013).

O fósforo é um nutriente essencial para o cultivo de microalgas, sendo relevante para a multiplicação celular e funções metabólicas. A forma preferida pelas microalgas são os fosfatos inorgânicos, como H₂PO₄⁻ ou HPO₄⁻². No entanto, devido à biodisponibilidade dessas espécies ser grandemente afetada pelo pH, temperatura e presença de outros íons, recomenda-se o fornecimento em excesso a fim de evitar a limitação do crescimento microalgal pela falta desse nutriente (CHISTI, 2007).

4.2.6 Inóculo

Embora sejam obtidas maiores velocidades específicas de crescimento com inóculos menores, o uso de inóculos mais concentrados geralmente permite uma maior produtividade de biomassa e melhor aclimatação em culturas novas (WANG *et al.*, 2010).

4.3 Produtos obtidos a partir de biomassa de microalgas

4.3.1 Geração de bioenergia

Produção de biodiesel: As microalgas são conhecidas por acumularem alta quantidade de lipídios quando submetidas a condições de estresse nutricional. Além disso, os lipídios microalgais têm sido considerados uma das matérias-primas mais promissoras para a produção de biodiesel (SINGH *et al.*, 2016a; 2016b). No entanto, o principal obstáculo para a produção do biocombustível em escala industrial é ainda o seu alto custo de produção. Nesse sentido, o uso de águas residuais como meio de cultivo pode diminuir os custos relacionados à etapa de produção de biomassa, além de melhorar o rendimento lipídico mediante a promoção de estresse (GULDHE *et al.*, 2017).

Produção de biometano: A digestão anaeróbia para a produção de biometano é a rota mais popular para a recuperação de energia nas estações de tratamento de águas residuais. A biomassa microalgal cultivada pode ser usada como substrato para a digestão anaeróbia depois da extração de lipídios, pois seu alto teor de nitrogênio ainda remanescente pode ajudar a manter o equilíbrio nutricional durante a biodigestão (SAHU *et al.*, 2013). A parede celular das microalgas é complexa, contendo celulose, hemicelulose e pectina, biomoléculas que podem limitar a biodigestão da biomassa microalgal. Portanto, deve ser aplicado um pré-tratamento para quebrar as células (GULDHE *et al.*, 2017).

Produção de biohidrogênio: O hidrogênio é considerado o combustível do futuro, devido a sua combustão produzir água e liberar uma grande quantidade de energia (142 kJ g^{-1}) (BATISTA *et al.*, 2014). As microalgas podem ser utilizadas para a produção do biocombustível de duas formas: pela fotólise da água na fotossíntese ou pela sua digestão por bactérias produtoras de hidrogênio. No entanto, ao ser uma

área de pesquisa relativamente nova, são necessários maiores estudos sobre a viabilidade da sua produção (GULDHE *et al.*, 2017).

Produção de bioetanol: Espécies de microalgas como *Chlorella* e *Chlamydomonas* armazenam energia na forma de amido (GUO *et al.*, 2013). O amido acumulado na biomassa pode ser facilmente hidrolisado em glicose por métodos químicos ou enzimáticos, produzindo subsequentemente etanol a partir da fermentação dos açúcares produzidos (GULDHE *et al.*, 2017).

Produção de bio-óleo: A biomassa microalgal pode ser matéria-prima para a produção de em bio-óleo combustível a partir de conversão termoquímica (degradação da biomassa usando calor e catálise química). Dentre os processos termoquímicos, destaca-se a liquefação hidrotérmica (HTL pelas suas siglas em inglês) devido a que o processo pode ser realizado a baixa temperatura, em via úmida e independente do teor de umidade da biomassa, prescindindo dessa forma de etapas prévias de concentração e secagem da biomassa microalgal (MATHIMANI; MALLICK, 2019).

4.3.2 Produção de pigmentos, polissacarídeos, toxinas e outros compostos orgânicos

As microalgas produzem pigmentos naturalmente, os quais desempenham papéis importantes no metabolismo fotossintético. Os pigmentos produzidos por microalgas podem ser classificados como clorofilas, carotenoides e ficobilinas e possuem várias propriedades medicinais, como antioxidante, anti-inflamatória e anticancerígena, tendo crescente demanda pela indústria cosmética e nutracêutica. O uso de águas residuais para o cultivo de microalgas tem sido pesquisado para reduzir os custos de produção desses compostos (D'ALESSANDRO; ANTONIOSI FILHO, 2016, MORAIS; BASTOS, 2018).

Polissacarídeos como ágar, alginato e carragenanas podem ser produzidos por microalgas, os quais têm demanda em vários setores industriais devido a suas propriedades de gelificação e espessamento. Polissacarídeos sulfatados produzidos por cianobactérias e microalgas clorofíceas podem estimular o sistema imunológico (PULZ; GROSS, 2004). Algumas microalgas também produzem toxinas que podem ser usadas para fins terapêuticos (GULDHE *et al.*, 2017).

4.3.3 Produção de fertilizantes

Sabe-se que as microalgas têm a capacidade metabólica de assimilar nutrientes como nitrogênio (N), fósforo (P), ferro (Fe), magnésio (Mg), cálcio (Ca), cobre (Cu) e zinco (Zn), pelo que sua biomassa pode ser usada como fertilizante (GULDHE *et al.*, 2017). Recentemente, Bettani *et al.* (2019) avaliaram o uso da biomassa de *D. subspicatus* após extração lipídica como aditivo na formulação de um fertilizante de liberação lenta baseado em esferas poliméricas de pectina e vinhaça de cana-de-açúcar, sendo a biomassa microalgal uma fonte complementar de N e micronutrientes como Cu, Fe e Zn. Por outro lado, também se tem registrado o cultivo de algumas espécies de microalgas capazes de fixar nitrogênio, mineralizar nutrientes ou secretar promotores de crescimento vegetal (HU, 2003; DO NASCIMENTO *et al.*, 2015; WUANG *et al.*, 2016).

4.3.4 Alimentação humana e ração animal

As microalgas são uma fonte rica em proteínas e ácidos graxos ômega. Para nutrição humana, as microalgas podem ser suplementadas como comprimidos, cápsulas, pós e líquidos, estando atualmente disponíveis no mercado. *Spirulina* e *Chlorella* são as espécies de microalgas mais usadas na indústria alimentícia (SUGANYA *et al.*, 2016). Os ácidos graxos ômega 3 para a nutrição humana são principalmente fornecidos no consumo de óleo de peixe. No entanto, as microalgas são produtoras naturais desses compostos, como o ácido eicosapentanóico (EPA) e o ácido decosahexaenoico (DHA) (HARUN *et al.*, 2010).

A biomassa microalgal também pode ser usada como suplemento alimentar para animais, podendo fornecer proteínas, vitaminas, pigmentos e ácidos graxos ômega. Os pigmentos de microalgas podem ajudar a melhorar a aparência dos peixes e outros animais. Várias microalgas podem acumular proteína na biomassa (ao redor de 30-45% do seu peso seco) (ANSARI *et al.*, 2015). Nesse sentido, a alimentação animal baseada em soja ou farinha de peixe poderia ser substituída por alimento baseado em microalgas (GULDHE *et al.*, 2017).

4.4 Cultivo de microalgas em vinhaça de cana-de-açúcar

Na literatura científica podem se encontrar diversos trabalhos sobre o estudo do cultivo de microalgas em vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*, em misturas

vinhaça: meio sintético, em vinhaça diluída, em misturas vinhaça: outro efluente e em vinhaça após diversos tratamentos (centrifugação, filtração, esterilização, entre outros). Marques *et al.* (2013) avaliaram o cultivo de *Chlorella vulgaris* em vinhaça e misturas de vinhaça e esgoto doméstico digeridas em reator anaeróbio de manta de lodo (UASB pelas suas siglas em inglês), permitindo dessa forma (diluição) a redução da turbidez do meio para a fotossíntese e o metabolismo mixotrófico. Conclui-se que o crescimento desta microalga foi inibido na vinhaça *in natura* e em diluições de até 25% (v/v) de vinhaça. No entanto, a microalga conseguiu se desenvolver em vinhaça e esgoto previamente digeridos removendo em total o 80% do DQO do meio. Atingiu-se a produtividade de biomassa de $0,07 \text{ g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ e uma produtividade lipídica entre $0,5$ e $17 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$.

Budiyono, Sumardiono e Sasongko (2013) cultivaram a cianobactéria *Spirulina platensis* em vinhaça digerida. Observou-se que a adição de mais de 0,8% (v/v) do efluente biodigerido a um meio sintético ou água inibia o crescimento do microorganismo. O maior valor da velocidade específica de crescimento máxima ($\mu_{m\acute{a}x}$) foi $0,220 \text{ dia}^{-1}$ utilizando uma mistura 0,8% (v/v) de vinhaça biodigerida e 50% (v/v) de meio nutritivo sintético. Ramirez, Farenzena e Trierweiler (2014) estudaram o cultivo de *Scenedesmus* sp. em diferentes intensidades luminosas e meio nutritivo suplementado com volumes de até 50% de vinhaça de cana-de-açúcar. Concluíram que a maior produtividade da microalga se atingia no meio suplementado com 40% (v/v) de vinhaça, registrando a produtividade de biomassa de $0,045 \text{ g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ após 10 dias de cultivo e 10 klux de intensidade luminosa.

De Mattos e Bastos (2015) avaliaram a remoção da demanda química de oxigênio (DQO) e nitrogênio da vinhaça *in natura* através do cultivo heterotrófico de *Desmodesmus* sp. Após 10 horas de cultivo obteve-se a remoção do 52 e 36% do DQO e do nitrogênio, respectivamente. Registrou-se uma produtividade de biomassa de $2,4 \text{ g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ e uma velocidade específica de crescimento de $0,528 \text{ dia}^{-1}$. Os autores observaram também um baixo crescimento das células microalgais devido à proliferação de bactérias heterótrofas contaminantes, as quais seriam responsáveis também por uma parte da remoção de DQO e nitrogênio da vinhaça.

Santos *et al.* (2016) estudaram a viabilidade do cultivo autotrófico, heterotrófico e mixotrófico de *Spirulina maxima* em diferentes diluições de vinhaça de cana-de-açúcar. Registrou-se o máximo valor da velocidade específica de crescimento de $1,02$

dia⁻¹ no cultivo heterotrófico em meio sintético com adição de 1% (v/v) de vinhaça filtrada. Após 7 dias de cultivo alternado entre 12 horas da forma autotrófica e 12 horas da forma heterotrófica em vinhaça diluída 3% (v/v), obteve-se biomassa com alto teor proteico (75% de proteína). Altenhofen *et al.* (2016) estudaram o efeito da temperatura no cultivo da microalga *Desmodesmus subspicatus* em vinhaça. Obteve-se as maiores taxas de crescimento entre 25 e 35°C ($\mu_{m\acute{a}x}$ entre 0,84 e 1,10 dia⁻¹) e o maior teor de lipídios na biomassa no cultivo a 20°C (\approx 20% da biomassa seca). Os autores concluíram também que os ácidos graxos obtidos após extração lipídica da biomassa obtida de *Desmodesmus subspicatus* tem um elevado potencial como matéria prima para a produção de biodiesel.

Candido e Lombardi (2018) estudaram o cultivo de *Chlorella vulgaris* em vinhaça e seu desenvolvimento no meio de cultivo não estéril. Utilizou-se diluições de 60% de vinhaça *in natura* e de 80% de vinhaça biodigerida. Em ambos casos, o meio de cultivo foi previamente clarificado mediante um processo de filtração em leito de argila e adsorção em carvão ativado. Os resultados mostraram que a microalga conseguiu se desenvolver de uma forma competitiva a pesar da presença de micro-organismos heterótrofos contaminantes (principalmente bactérias e leveduras), atingindo a velocidade específica de crescimento de entre 1,4 e 1,6 dia⁻¹. Obteve-se também a remoção do 30% do carbono orgânico total (COT) e 60% do nitrogênio orgânico total (NOT) do efluente, concluindo que o cultivo da microalga é uma alternativa promissora para o tratamento da vinhaça.

LITERATURA CITADA

ALTENHOFEN, M. S.; BARBOSA, G. H.; CODATO, C. B.; DE MATTOS, L. F. A.; BASTOS, R. G.; KIECKBUSCH, T. G. Heterotrophic growth of green microalgae *Desmodesmus subspicatus* in ethanol distillation wastewater (vinasse) and lipid extraction with supercritical CO₂. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 92, p. 573-579, 2017.

ANSARI, F. A.; SHRIWASTAV, A.; GUPTA, S. K.; RAWAT, I.; GULDHE, A.; BUX, F. Lipid extracted algae as a source for protein and reduced sugar: a step closer to the biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 179, p. 559-564, 2015.

BASTOS, R. G.; MORAIS, D. V.; VOLPI, M. C. P. Influence of solid moisture and bed height on cultivation of *Aspergillus niger* from sugarcane bagasse with vinasse. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 2, p. 377-384, 2015.

BATISTA, A. P.; AMBROSANO, L.; GRAÇA, S.; SOUSA, C.; MARQUES, P. A. S. S.; RIBEIRO, B.; BOTREL, E. P.; NETO, P. C.; GOUVEIA, L. Combining urban wastewater treatment with biohydrogen production - an integrated microalgae-based approach. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 230-235, 2014.

BENEMANN, J. Microalgae for Biofuels and Animal Feeds. **Energies**, v. 6, p. 5869-5886, 2013.

BETTANI, S. R.; RAGAZZO, G. O.; SANTOS, N. L.; KIECKBUSCH, T. G.; BASTOS, R. G.; SOARES, M. R.; ALTENHOFEN, M. S. Sugarcane vinasse and microalgal biomass in the production of pectin particles as an alternative soil fertilizer. **Carbohydrate Polymers**, v. 203, p. 322-330, 2019.

BORDONAL, R. O.; CARVALHO, J. L. N.; LAL, R.; FIGUEIREDO, E. B.; OLIVEIRA, B. G.; SCALA, N. L. Sustainability of sugarcane production in Brazil. A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 38, 2018.

BRASIL, B. S. A. F.; SILVA, F. C. P.; SIQUEIRA, F. G. Microalgae biorefineries: The Brazilian scenario in perspective. **New Biotechnology**, 2016.

BRASIL. Portaria: GM MINTER 323, 1978. Disponível em: <<http://extwprlegs1.fao.org/docs/pdf/bra14330.pdf>>. Acesso em: 15 de maio de 2019.

BRATBY, J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, 2016.

BUDIYONO, I. S.; SUMARDIONO, S.; SASONGKO, S. B. Production of *Spirulina platensis* biomass using digested vinasse as cultivation medium. **Trends in Applied Sciences Research**, p. 1-10, 2013.

CANDIDO, C.; LOMBARDI, A. T. The physiology of *Chlorella vulgaris* grown in conventional and biodigested treated vinasses. **Algal Research**, v. 30, p. 79-85, 2018.

CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 158–164, 2009.

CARRILHO, E. N. V. M.; LABUTO, G.; KAMOGAWA, M. Y. Destination of vinasse, a residue from alcohol industry: Resource recovery and prevention of pollution. In: PRASAD, M. N. V.; SHIH, K. Environmental Materials and Waste. Elsevier, 2016. Cap. 2, p. 21-43.

CARVALHO, A. P.; SILVA, S. O.; BAPTISTA, J. M.; MALCATA, F. X. Light requirements in microalgal photobioreactors: an overview of biophotonic aspects. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 89, p. 1275-1288, 2011.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Vinhaça - Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola, 2015. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/normas-tecnicas-cetesb/normas-tecnicas-vigentes/>>. Acesso em: 15 de maio de 2019.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHENG, H.; TIAN, G.; LIU. Enhancement of biomass productivity and nutrients removal from pretreated piggery wastewater by mixotrophic cultivation of *Desmodesmus* sp. CHX1. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 7004–7011, 2013.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, p. 294–306, 2007.

CHOWDHARY, P.; RAJ A.; BHARAGAVA R. N. Environmental pollution and health hazards from distillery wastewater and treatment approaches to combat the environmental threats: A review. **Chemosphere**, v. 194, p. 229-246, 2018.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. P.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v. 33, p. 2752-2761, 2013.

CONAB - COMPANHIA NACIONAL DE ABASTECIMENTO. Safra Brasileira de Cana-de-Açúcar, Boletim Cana 1 Levantamento 19-20, 2019. Disponível em: <<https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana>> Acesso em: 15 de maio de 2019.

DA SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 11, n. 1, p. 108-114, 2007.

D'ALESSANDRO, E. B.; ANTONIOSI FILHO, N. R. Concepts and studies on lipid and pigments of microalgae: a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 832-841, 2016.

DAVID, C.; ARIVAZHAGAN, M.; TUVAKARA, F. Decolorization of distillery spent wash effluent by electro oxidation (EC and EF) and Fenton processes: A comparative study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 142-148, 2015.

DE MATTOS, L. F. A.; BASTOS, R. G. COD and nitrogen removal from sugarcane vinasse by heterotrophic green algae *Desmodesmus* sp. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 9465-9473, 2015.

DIAS, M. O. S.; FILHO R. M.; MANTELATTO P. E.; CAVALETT O.; ROSSELL C. E. V.; BONOMI A.; LEAL M. R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35-51, 2015.

DO NASCIMENTO, M.; RIZZA, L. S.; DI PALMA, A. A.; DUBLAN, M. A.; SALERNO, G.; RUBIO, L. M.; CURATTI, L. Cyanobacterial biological nitrogen fixation as a sustainable nitrogen fertilizer for the production of microalgal oil. **Algal Research**, v. 12, p. 142-148, 2015.

EL-DIB, F.I.; TAWFIK, F. M.; ESHAQ, G.; HEFNI, H. H. H.; EL-METWALLY, A. E. Remediation of distilleries wastewater using chitosan immobilized Bentonite and Bentonite based organoclays. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 86, p. 750-755, 2016.

FAO - FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. Food and agriculture data, 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC>>. Acesso em: 15 de maio de 2019.

FUESS, L. T. Potencial contaminante e energético da vinhaça: riscos de contaminação ao solo e recursos hídricos e recuperação de energia a partir da digestão anaeróbia. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista, Rio Claro-SP, Brasil, 2013.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L. Implications of stillage land disposal: A critical review on the impacts of fertigation. **Journal of Environmental Management**, v. 145, p. 210-229, 2014.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 29-40, 2018.

FUESS, L. T.; RODRIGUES, I. J.; GARCIA, M. L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 52, n. 11, p. 1063-1072, 2017.

FUKUSHIMA, N. A.; PALACIOS-BERECHE, M. C.; PALACIOS-BERECHE, R.; NEBRA, S, A. Energy Analysis of the Ethanol Industry considering Vinasse Concentration and Incineration. **Renewable Energy**, v. 142, p. 96-109, 2019.

GENTILI, F. G. Microalgal biomass and lipid production in mixed municipal, dairy, pulp and paper wastewater together with added flue gases. **Bioresource Technology**, v. 169, p. 27–32, 2014.

GUERREIRO, L. F.; RODRIGUES, C. S. D.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; MADEIRA, L. M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 237-248, 2016.

GULDHE, A.; KUMARI, S.; RAMANNA, L.; RAMSUNDAR, P.; SINHG, P.; RAWAT, I.; BUX, F. Prospects, recent advancements and challenges of different wastewater streams for microalgal cultivation. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 299-315, 2017.

GUO, H.; DAROCH, M.; LIU, L.; QIU, G.; GENG, S.; WANG, G. Biochemical features and bioethanol production of microalgae from coastal waters of Pearl River Delta. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 422-428, 2013.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, p. 1037-1047, 2010.

HOARAU, J.; CARO, Y.; GRONDIN, I.; PETIT, T. Sugarcane vinasse processing: Toward a status shift from waste to valuable resource. A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 24, p. 11-25, 2018.

HU, C. Extracellular carbohydrate polymers from five desert soil algae with different cohesion in the stabilization of fine sand grain. **Carbohydrate Polymers**, v. 54, p. 33-42, 2003.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Pesquisa Industrial - Produto 2017, 2017. Disponível em: <ftp://ftp.ibge.gov.br/Industrias_Extrativas_e_de_Transformacao/Pesquisa_Industrial_Anuual/Produto/Produto2017/tabelas_xls/tabelas_PIAProd_2017.xlsx>. Acesso em: 29 de junho de 2019.

KANNAN, N.; KARTHIKEYAN, G.; TAMILSELVAN, N. Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated *Areca catechu* nut carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1803–1809, 2006.

KHANDEGAR, V; SAROHA, A. K. Electrochemical Treatment of Distillery Spent Wash Using Aluminum and Iron Electrodes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 439- 443, 2012.

KRISHNA, B. M.; MURTHY, U. N.; KUMAR, B. M.; LOKESH, K. S. Electrochemical pretreatment of distillery wastewater using aluminum electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 663–673, 2010.

LIU, J.; HUANG, J.; SUN, Z.; ZHONG, Y.; JIANG, Y.; CHEN, F. Differential lipid and fatty acid profiles of photoautotrophic and heterotrophic *Chlorella zofingiensis*: assessment of algal oils for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 106-110, 2011.

LIU, Z.; LIU, Y. Synergistic integration of electrocoagulation and algal cultivation to treat liquid anaerobic digestion effluent and accumulate algal biomass. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 89–94, 2016.

LOPES, M. L.; PAULILLO S. C. L.; GODOY A.; CHERUBIN R. A.; LORENZI M. S.; GIOMETTI F. H. C.; BERNARDINO C. D.; NETO H. B. A.; AMORIM H. B. Ethanol production in Brazil: a bridge between science and industry. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 47, p. 64–76, 2016.

LOWREY, J.; YILDIZ, I. Investigation of heterotrophic cultivation potential of *Chlorella vulgaris* and *Tetraselmis chuii* in controlled environment wastewater growth media from dairy, poultry and aquaculture industries. **Acta Horticulturae**, v. 1037, p. 1109-1114, 2014.

MARKOU, G.; GEORGAKAKIS, D. Cultivation of filamentous cyanobacteria (blue-green algae) in agro-industrial wastes and wastewaters: a review. **Applied Energy**, v. 88, p. 3389-3401, 2011.

MARQUES, S. S. I.; NASCIMENTO, I. A.; ALMEIDA, P. F.; CHINALIA, F. A. Growth of *Chlorella vulgaris* on Sugarcane Vinasse: The Effect of Anaerobic Digestion Pretreatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, p. 1933–1943, 2013.

MATHIMANI, T; MALLICK, N. A review on hydrothermal processing of microalgal biomass to bio-oil – Knowledge gaps, and recent advances towards sustainable fuel production. **Journal of Cleaner Production**, v. 217, p. 69-84, 2019.

MOHANA, S.; ACHARYA, B. K.; MADAMWAR, D. Distillery spent wash: Treatment technologies and potential applications. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 12-25, 2009.

MORAES, B. S.; ZAIAT, M.; BONOMI, A. Anaerobic digestion of vinasse from sugarcane ethanol production in Brazil: Challenges and perspectives. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 44, p. 888–903, 2015.

MORAIS, D. V.; BASTOS, R. G. Phycocyanin production by *Aphanothece microscopica* Nägeli in synthetic medium supplemented with sugarcane vinasse. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, p.1-11, 2018.

MORENO, H.; COCKE, D. L.; GOMES, J. A. G.; MORKOVSKY, P.; PARGA, J. R.; PETERSON, E.; GARCIA, C. Electrochemical reactions for electrocoagulation using iron electrodes. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 2275-2282, 2009.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, n. 1, p. 24-41, 2017.

PICARD, T.; CATHALIFAUD-FEUILLADE, G.; MAZET, M.; VANDENSTEENDAM, C. Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 2, p. 77-80, 2000.

PRAJAPATI, A.K.; CHOUDHARY, R.; VERMA, K.; CHAUDHARI, P.K.; DUBEY, A. Decolorization and removal of chemical oxygen demand (COD) of rice grain-based biodigester distillery effluent (BDE) using inorganic coagulants. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, p. 2204-2214, 2015.

PROBIR, D.; LEI, W.; AZIZ, S. S.; OBBARD, J. P. Enhanced algae growth in both phototrophic and mixotrophic culture under blue light. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 3883-3887, 2011.

PULZ, O.; GROSS, W. Valuable products from biotechnology of microalgae. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 65, p. 635-648, 2004.

QUEIROGA J. A.; SOUZA, D. F.; NUNES, E. H. M.; SILVA, A. F. R.; AMARAL, M. C. S.; CIMINELLI, V. S. T.; VASCONCELOS, W. L. Preparation of alumina tubular membranes for treating sugarcane vinasse obtained in ethanol production. **Separation and Purification Technology**, v. 190, p. 195-201, 2018.

RAMIREZ, N. N. V.; FARENZENA, M.; TRIERWEILER, J. O. Growth of Microalgae *Scenedesmus* sp in Ethanol Vinasse. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 57, n. 5, p. 630-635, 2014.

RAY, S. G.; GHANGREKAR, M. M. Comprehensive review on treatment of high-strength distillery wastewater in advanced physico-chemical and biological degradation pathways. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 16, p. 527–546, 2019.

RFA - RENEWABLE FUELS ASSOCIATION. World Fuel Ethanol Production, 2018. Disponível em: <<https://ethanolrfa.org/resources/industry/statistics/>> Acesso em: 15 de maio de 2019.

SAHU, A. K.; SILJUDALEN, J.; TRYDAL, T.; RUSTEN, B. Utilisation of wastewater nutrients for microalgae growth for anaerobic co-digestion. **Journal of Environmental Management**, v. 122, p. 113-120, 2013.

SANTANA, H.; CEREIJO, C.; TELES, V.C.; NASCIMENTO, R.; FERNANDES, M.; BRUNALE, P.; CAMPANHA, R.; SOARES, I.P.; SILVA, F.; SABAINI, P.S.; SIQUEIRA, F.G.; BRASIL, B. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 133-140, 2017.

SANTOS, R. R. D.; ARAÚJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L.; CHALOUB, R. M. Cultivation of *Spirulina maxima* in medium supplemented with sugarcane vinasse. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 38-48, 2016.

SASSON, M. B.; CALMANO, W.; ADIN, A. Iron-oxidation processes in an electroflocculation (electrocoagulation) cell. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, p. 704-709, 2009.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. **Journal of Environmental Management**, v. 86, p. 481-497, 2008.

SILLANPÄÄ, M.; SHESTAKOVA, M. *Electrochemical Water Treatment Methods - Fundamentals, Methods and Full Scale Applications*, Butterworth-Heinemann, 2017.

SINGH, P.; GULDHE, A.; KUMARI, S.; RAWAT, I.; BUX, F. Combined metals and EDTA control: an integrated and scalable lipid enhancement strategy to alleviate biomass constraints in microalgae under nitrogen limited conditions. **Energy Conversion and Management**, v. 114, p. 100-109, 2016a.

SINGH, P.; KUMARI, S.; GULDHE, A.; MISRA, R.; RAWAT, I.; BUX, F. Trends and novel strategies for enhancing lipid accumulation and quality in microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 1-16, 2016b.

SUGANYA, T.; VARMAN, M.; MASJUKI, H. H.; RENGANATHAN, S. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: a biorefinery approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 909-941, 2016.

TABERNERO, A.; MARTÍN, V. E. M.; GALÁN M. A. Evaluating the industrial potential of biodiesel from a microalgae heterotrophic culture: scale-up and economics. **Biochemical Engineering Journal**, v. 63, p. 104-115, 2012.

TOMASELLI, L. The Microalgal Cell. In: RICHMOND, A. *Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology*. Blackwell Science, 2004. Cap. 1, p. 3-19.

VALENZUELA, J.; CARLSON, R. P.; GERLACH, R.; COOKSEY, K.; PEYTON, B. M.; BOTHNER, B.; FIELDS, M. W. Nutrient resupplementation arrests bio-oil accumulation in *Phaeodactylum tricornutum*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 7049-7059, 2013.

VELEA, S.; OANCEA, F.; FISCHER, F. Heterotrophic and mixotrophic microalgae cultivation. In: GONZALES-FERNANDEZ, C.; MUÑOZ, R. *Microalgae-Based Biofuels and Bioproducts*. Elsevier, 2017. Cap. 2, p. 45-66.

VEPSÄLÄINEN, M. *Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters*, Tesis de doutorado, VTT Technical Research Centre of Finland, Finlândia, 2012.

WAN, M.; LIU, P.; XIA, J.; ROSENBERG, J. N.; OYLER, G. A.; BETENBAUGH, M. J.; NIE, Z.; QIU, G. The effect of mixotrophy on microalgal growth, lipid content, and expression levels of three pathway genes in *Chlorella sorokiniana*. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 91, p. 835-844, 2011.

WANG, B.; LAN, C. Q. Biomass production and nitrogen and phosphorus removal by the green alga *Neochloris oleoabundans* in simulated wastewater and secondary municipal wastewater effluent. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 5639-5644, 2011.

WANG, J.; HAIZHEN, Y.; WANG, F. Mixotrophic Cultivation of Microalgae for Biodiesel Production: Status and Prospects. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 172, p. 3307-3329, 2014.

WANG, L.; LI, Y.; CHEN, P.; MIN, M.; CHEN, Y.; ZHU, J.; RUAN, R. R. Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 2623-2628, 2010.

WANG, S. C.; KHIN, M. C.; CHUA, P. Q. D.; LUO, Y. D. Use of *Spirulina* biomass produced from treatment of aquaculture wastewater as agricultural fertilizers. **Algal Research**, v. 15, p. 59-64, 2016.

XU, J.; DU, W.; ZHAO, X.; ZHANG, G.; LIU, D. Microbial oil production from various carbon sources and its use for biodiesel preparation. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v. 7, p. 65-77, 2013.

ZEMKE, P. E.; SOMMERFELD, M. R.; HU, Q. Assessment of key biological and engineering design parameters for production of *Chlorella zofingiensis* (*Chlorophyceae*) in outdoor photobioreactors. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 5645-5655, 2013.

ZHAN, J.; RONG, J.; WANG, Q. Mixotrophic cultivation, a preferable microalgae cultivation mode for biomass/bioenergy production, and bioremediation, advances and prospect. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8505-8517, 2016.

CAPÍTULO 1. CULTIVO MIXOTRÓFICO DE *Desmodesmus subspicatus* EM VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITO DO PRÉ-TRATAMENTO POR ELETROCOAGULAÇÃO E DO MATERIAL DOS ELETRODOS

1 Resumo

Neste capítulo, foi estudada a eletrocoagulação como pré-tratamento para o cultivo mixotrófico da microalga *D. subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar. Testou-se o material dos eletrodos (alumínio e ferro) e determinou-se a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} necessária para a clarificação da vinhaça *in natura* em um reator eletrolítico de bancada (2,8 L) usando corrente contínua (20 mA cm^{-2}). O pré-tratamento com ambos materiais adequou o pH da vinhaça e clarificou o efluente (atingindo mais de 98% de remoção da turbidez inicial), sendo a dosagem necessária 2,9 g L^{-1} de Al^{+3} e 11,1 g L^{-1} de Fe^{+2} , para o processo com eletrodos de alumínio e ferro, respectivamente. O grau de clarificação atingido foi superior à centrifugação (método de clarificação alternativo), a qual atingiu a remoção de 95% da turbidez inicial e precisou de ajuste de pH com adição de NaOH para o posterior cultivo da microalga. O cultivo mixotrófico de *D. subspicatus*, realizado em agitador orbital (volume de cultivo de 25 mL, 100 rpm de agitação e 12 de fotoperíodo), mostrou uma elevada produtividade de biomassa (1,47 g L^{-1} dia^{-1}) e o maior rendimento biomassa/substrato (1,46 g biomassa g COT^{-1}). O cultivo em vinhaça pré-tratada com

eletrodos de ferro mostrou resultados inferiores, indicando uma possível interferência de espécies do metal remanescentes no meio.

2 Introdução

Diversas pesquisas têm focado em obter opções para o tratamento da vinhaça de cana-de-açúcar, o principal efluente líquido da produção de etanol combustível. Entre as alternativas, destaca-se o cultivo de microalgas, opção interessante uma vez que o ganho ambiental de redução da carga poluente do efluente é concomitante ao econômico, já que a biomassa microalgal é uma potencial fonte de bioprodutos de valor agregado (BRASIL; SILVA; SIQUEIRA, 2016).

Devido às características físico-químicas da vinhaça (alta turbidez e pH ácido), faz-se necessário um pré-tratamento para o cultivo de microalgas, sendo que a eletrocoagulação pode ser uma alternativa promissora. Liu e Liu (2016) estudaram o cultivo de *C. vulgaris* em efluente da digestão anaeróbia de esterco leiteiro e resíduos de alimentos, concluindo que a clarificação prévia via eletrocoagulação possibilitou o cultivo da microalga nesse efluente, ao permitir uma melhor incidência da luz para promover o seu metabolismo mixotrófico.

Nesse sentido, o presente capítulo teve como objetivo estudar o efeito da eletrocoagulação no posterior cultivo mixotrófico da microalga *D. subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar, avaliando o material dos eletrodos, a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise necessária para a clarificação, a produtividade de biomassa e a remoção da carga poluidora do efluente.

3 Material e Métodos

3.1 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça utilizada no estudo foi coletada no mês de setembro/2017 diretamente da saída das colunas de destilação de uma usina sucroalcooleira de Araras-SP em recipientes plásticos de 20 L e conduzida para o Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Campus Araras-SP. No local, as amostras foram fracionadas em recipientes plásticos de 2 L e congeladas ($-20^{\circ}C$) até uso. A caracterização da vinhaça *in natura* utilizada no estudo é descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*.

PARÂMETRO	VALOR	UNIDADES
pH	4,3 ± 0,1	-
Turbidez	2400 ± 400	NTU
Sólidos suspensos (SS)	5,5 ± 0,2	g L ⁻¹
Carbono orgânico total (COT)	10,1 ± 0,4	g L ⁻¹
Nitrogênio total (NT)	0,59 ± 0,02	g L ⁻¹

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

3.2 Pré-tratamento

Para o estudo do pré-tratamento por eletrocoagulação (EC) usou-se um reator eletrolítico de bancada tipo batelada (Figura 1), composto por: (1) fonte elétrica de corrente contínua (0-12 V; 0-50 A); (2) cuba eletrolítica de material plástico de 3 L (150 x 150 x 150 mm), contendo 2,8 L de vinhaça; (3) eletrodos metálicos (125 x 80 x 2 mm) em arranjo paralelo, 2 cátodos e 2 ânodos, com uma área anódica total de 300 cm² e distância cátodo-ânodo de 2 cm; (4) agitador magnético (45 x 9 mm diâmetro). A eletrocoagulação foi feita em triplicata com eletrodos de alumínio ou ferro por até 5 horas, corrente constante de 6 A (densidade de corrente = 20 mA cm⁻²; relação área anódica : volume = 0,107 cm⁻¹), inversão de polaridade automática em intervalos de 15 min e agitação magnética de 450 rpm, como sugerido em estudos similares (KANNAN; KARTHIKEYAN; TAMILSELVAN, 2006; KHANDEGAR; SAROHA, 2012).

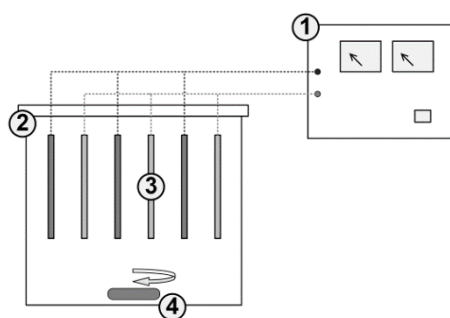


Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.

Coletaram-se amostras em intervalos de uma hora, para posterior sedimentação por 24 horas e determinação de turbidez, pH, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) do sobrenadante, a fim de estabelecer a dosagem necessária de Al⁺³ ou Fe⁺², segundo o material dos eletrodos utilizado, para adequar a vinhaça para o posterior cultivo de *D. subspicatus*. A dosagem de Al⁺³ ou Fe⁺² em cada caso foi calculada a partir da lei de *Faraday*, segundo a Equação 1, na qual $m =$

dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} (massa de ânodo dissolvido na eletrólise), expresso em g L^{-1} ; I = corrente elétrica aplicada durante a eletrólise, expressa em A; t = tempo de eletrólise expresso em h; M = massa molar da espécie química ($55,8 \text{ g mol}^{-1}$ para o ferro e 27 g mol^{-1} para o alumínio); z = carga elétrica da espécie química (3 para o alumínio e 2 para o ferro); F = constante de Faraday (96500 C mol^{-1}); Vol = volume de vinhaça, expresso em L.

$$m = \frac{I t M}{3600 z F Vol} \quad \text{Equação 1}$$

Uma vez determinadas as dosagens necessárias, a eficiência na remoção de turbidez, COT e NT da eletrocoagulação com eletrodos de ferro e alumínio com essas dosagens (pré-tratamentos 1 e 2, respectivamente) foi comparada com a eficiência de processos de pré-tratamento alternativos (pré-tratamentos 3 e 4). Na Tabela 2 se detalham os pré-tratamentos efetuados na vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*.

Tabela 2. Resumo de pré-tratamentos efetuados na vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*.

PRÉ-TRATAMENTO	DETALHE
1	Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio
2	Eletrocoagulação com eletrodos de ferro
3	Centrifugação
4	Ajuste de pH e centrifugação

A centrifugação nos pré-tratamentos 3 a 4 foi realizada por 5 minutos a 3000 rpm ($1844g$) e 25°C . Em cada caso, o sedimentado foi descartado e o sobrenadante coletado para análise físico-química e posterior cultivo de *D. subspicatus*. Para o ajuste de pH da vinhaça *in natura* (pré-tratamento 4) usou-se uma solução de NaOH 10 M até o pH final de 7,5. A vinhaça não foi diluída em nenhum dos pré-tratamentos (1 a 4).

Calculou-se o custo estimado da eletrocoagulação dos pré-tratamentos 1 e 2, expresso em $\text{R\$ m}^{-3}$, segundo a Equação 2. Na qual: m = dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} (massa de ânodo dissolvido na eletrólise) expresso em kg m^{-3} ; a = custo do alumínio ou ferro metálico no mercado brasileiro, calculado como $\text{R\$ } 7,54 \text{ kg}^{-1}$ para o alumínio e $\text{R\$ } 1,43 \text{ kg}^{-1}$ para o ferro, a partir dos dados das exportações brasileiras registrados no MDIC (2018); E = consumo de energia elétrica pela eletrólise (calculado segundo a Equação 3), expresso em kWh m^{-3} ; b = custo da energia elétrica para a usina de

produção de etanol combustível, calculado como R\$ 0,21 kWh⁻¹ a partir do preço de venda da energia elétrica gerada a partir do bagaço de cana-de-açúcar segundo a ANEEL (2019), levando em conta os leilões de geração de energia dos últimos 5 anos; t = tempo de eletrólise expresso em h; $V_{cel(t)}$ = voltagem nos eletrodos a cada tempo t expressa em V; I = corrente elétrica aplicada durante a eletrólise expressa em A; Vol = volume de vinhaça, expresso em L.

$$Custo\ estimado = m\ a + E\ b \quad \text{Equação 2}$$

$$E = \frac{\int_0^t V_{cel(t)} I dt}{Vol} \quad \text{Equação 3}$$

3.3 Cultivo de *D. subspicatus*

As cepas da microalga *D. subspicatus* foram obtidas do banco de microalgas do LABMAC-UFSCar e propagadas em meio BG11 (RIPPKA *et al.*, 1979) até biomassa seca aproximada de 0,5 g L⁻¹. Logo após, um volume suficiente de inóculo foi centrifugado a 3000 rpm (1844g) por 20 minutos, o sobrenadante foi descartado e o sedimentado ressuspendido em vinhaça pré-tratada por cada um dos processos detalhados na Tabela 2. Em cada experimento, começou-se o cultivo com biomassa seca inicial de aproximadamente 0,3 g L⁻¹ e volume de meio de cultivo de 25 mL contido em frascos Erlenmeyer de 125 mL. Os cultivos em cada meio foram conduzidos em triplicata (3 frascos por avaliação) em agitador orbital (100 rpm, 25°C) por 48 horas, com fotoperíodo de 12 horas e intensidade luminosa aproximada de 2 klux, conforme usado em anteriores trabalhos do grupo de pesquisa (FONTE, 2016; MORAIS, 2018). Os frascos de cada triplicata foram retirados em intervalos de 3, 6, 12, 18, 24 e 48 horas para determinação de biomassa seca e COT, NT e pH do meio de cultivo.

A velocidade específica de crescimento máxima da biomassa ($\mu_{m\acute{a}x\ biomassa}$), expressa em dia⁻¹, foi calculada mediante regressão linear dos dados obtidos durante a fase exponencial de crescimento ajustados na Equação 4. O tempo de geração da biomassa ($t_g\ biomassa$), expresso em dia, foi calculado segundo a Equação 5.

$$\ln(X(t)) = \ln(X_1) + \frac{\mu_{m\acute{a}x\ biomassa}}{24} (t - t_1) \quad \text{Equação 4}$$

$$t_{g \text{ biomassa}} = \frac{\ln 2}{\mu_{\text{máx biomassa}}} \quad \text{Equação 5}$$

Na qual: $X_{(t)}$ corresponde à biomassa seca (g L^{-1}) a cada tempo t (h) pertencente à fase exponencial de crescimento; X_1 corresponde à biomassa seca no início da fase exponencial (g L^{-1}); t_1 corresponde ao tempo inicial da fase exponencial de crescimento, expresso em h.

A produtividade de biomassa (P_{biomassa}), expressa em $\text{g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, foi calculada segundo a Equação 6. Na qual: X_o e X_f correspondem respectivamente à biomassa seca no início e no fim do cultivo, expressa em g L^{-1} ; t_f corresponde ao tempo total do cultivo (48 horas);

$$P_{\text{biomassa}} = 24 \frac{X_f - X_o}{t_f} \quad \text{Equação 6}$$

O rendimento biomassa/substrato ($Y_{\text{biomassa/COT}}$), expresso em g biomassa g COT^{-1} , foi calculado mediante regressão linear dos dados obtidos durante o cultivo ajustados na Equação 7. Na qual: $X_{(t)}$ corresponde à biomassa seca (g L^{-1}) a cada tempo t (h) durante o cultivo, X_o corresponde à biomassa seca (g L^{-1}) no início do cultivo; $\text{COT}_{\text{consumido}(t)}$ corresponde à diferença entre o COT inicial do meio de cultivo e o COT do meio a cada tempo t (h) durante o cultivo, expressos em (g L^{-1}).

$$X_{(t)} = X_o + Y_{\text{biomassa/COT}} \text{COT}_{\text{consumido}(t)} \quad \text{Equação 7}$$

3.4 Análises

A caracterização físico-química da vinhaça *in natura* e nas diferentes etapas dos tratamentos foi feita no Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) *Campus Araras-SP*, conforme a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005). Na Tabela 3 são apresentadas as técnicas analíticas utilizadas para a determinação de cada parâmetro. Os resultados foram apresentados como o valor médio \pm desvio padrão. As análises estatísticas (ANOVA e teste Tukey $p < 0,05$) foram feitas usando o *software R* versão 3.4.0.

Tabela 3. Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.

PARÂMETRO	TÉCNICA UTILIZADA	UNIDADES
pH	Potenciometria	-
Turbidez	Nefelometria	NTU
Sólidos suspensos	Gravimetria (membrana de 0,45 μm)	g L^{-1}
Carbono orgânico total (COT)	Combustão a alta temperatura	g L^{-1}
Nitrogênio total (NT)	Combustão e quimioluminescência	g L^{-1}
Biomassa seca	Gravimetria (membrana de 0,45 μm)	g L^{-1}

4 Resultados e Discussão

4.1 Pré-tratamento

Na Figura 2a se apresentam os perfis de turbidez removida no sobrenadante após as dosagens de 0; 0,7; 1,4; 2,1; 2,9 e 3,6 g L^{-1} de alumínio (Al^{+3}) e 0; 2,2; 4,5; 6,7; 8,9 e 11,1 g L^{-1} de ferro (Fe^{+2}) pela eletrólise, equivalentes a 0; 1; 2; 3; 4 e 5 horas de electrocoagulação (EC) nas condições estudadas.

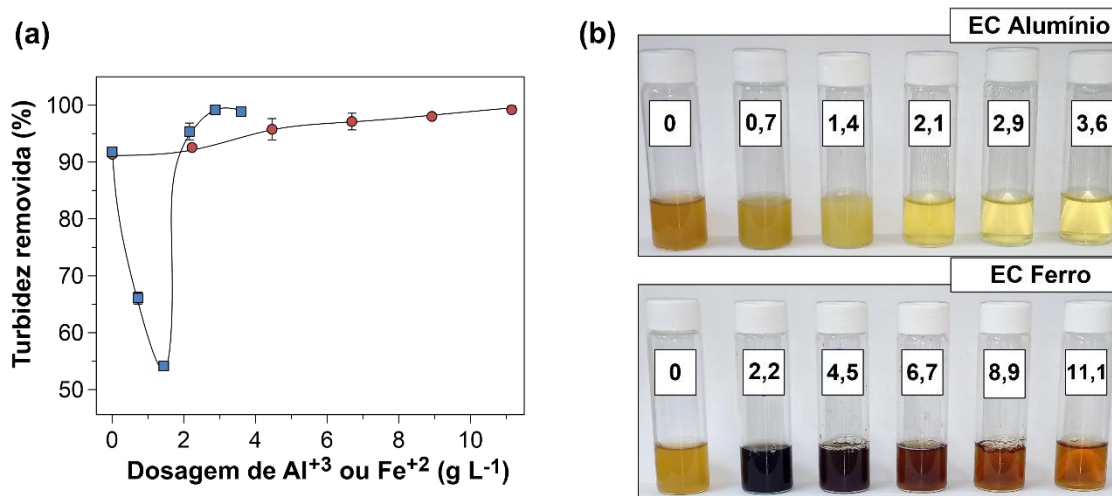


Figura 2. Turbidez removida (a) e aparência do sobrenadante (b) conforme a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise com eletrodos de alumínio (■) ou ferro (●), respectivamente.

As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$).

Verificou-se uma remoção superior a 98% da turbidez inicial da vinhaça, atingindo valores menores a 30 NTU, após as dosagens entre 2,9 e 3,6 g L^{-1} de Al^{+3} . Tal resultado confirmou o observado por Kannan, Karthikeyan e Tamilselvan (2006) no mesmo efluente usando eletrodos de alumínio. No entanto, a electrocoagulação com eletrodos de ferro demandou maior quantidade de Fe^{+2} para o mesmo grau de clarificação (11,1 g L^{-1} de Fe^{+2}). Tal diferença pode ser atribuída à menor carga positiva do Fe^{+2} quando comparado ao Al^{+3} (CHEN, 2004). Resultados similares

observaram-se em outros efluentes, como no efluente de produção de levedura (KOBYA; DELIPINAR, 2008) ou em água residuária da produção de vinho (KARA *et al.*, 2013).

No caso da EC com alumínio, observou-se um aumento da turbidez após as dosagens de 0,7 e 1,4 g L⁻¹ de Al⁺³. Esse comportamento foi analisado por Chou, Wang e Chang (2009) sendo atribuído à mudança no mecanismo de sedimentação dos coágulos formados durante a EC segundo o pH e a concentração das espécies coagulantes. No entanto, esse comportamento não foi observado na EC com eletrodos de ferro nas faixas analisadas. Nesse caso, a turbidez foi removida gradualmente. Cabe destacar que a sedimentação da vinhaça *in natura* por 24 horas sem dosagem de Al⁺³ ou Fe⁺² (0 horas de eletrocoagulação) removeu ao redor de 90% da turbidez inicial, atingindo o valor final de 205 ± 10 NTU. Na Figura 2b, pode se observar a aparência dos sobrenadantes conforme a dosagem de Al⁺³ ou Fe⁺² (segundo o material dos eletrodos utilizado), correspondente a cada hora de EC (0 até 5 horas). Observou-se uma intensa coloração nas primeiras horas usando eletrodos de ferro, provavelmente pela presença de espécies de Fe (II) e Fe (III) em suspensão (KHANDEGAR; SAROHA, 2012).

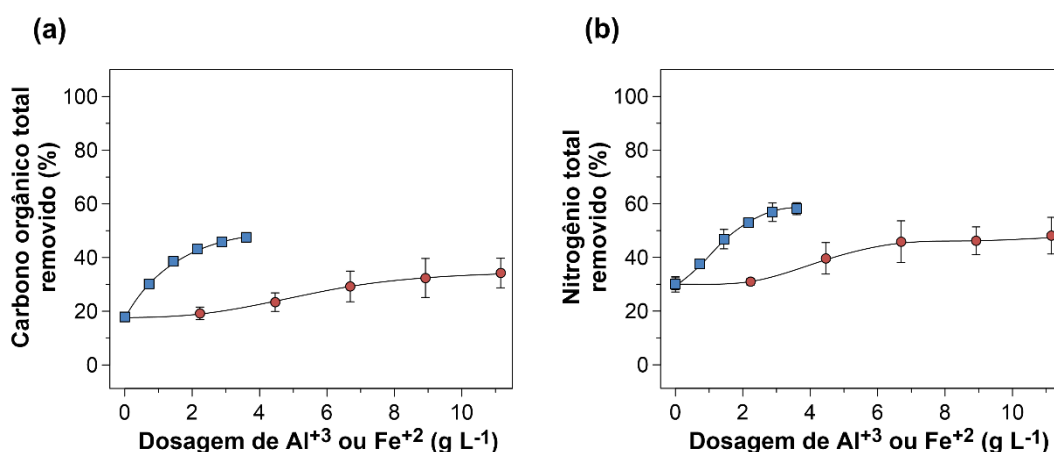


Figura 3. Remoção de carbono orgânico total (a) e nitrogênio total (b) no sobrenadante conforme a dosagem de Al⁺³ ou Fe⁺² pela eletrólise com eletrodos de alumínio (■) ou ferro (●), respectivamente.

As barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

As Figuras 3a e 3b apresentam a porcentagem de COT e NT removida no sobrenadante conforme a dosagem de Al⁺³ ou Fe⁺² durante a EC, com eletrodos de alumínio ou ferro, respectivamente. Foi observado uma tendência à estabilidade na porcentagem de COT e NT restante no sobrenadante conforme o aporte dos cátions

pela eletrólise. O processo com eletrodos de alumínio se mostrou mais eficiente na remoção de COT e NT quando comparado à EC com eletrodos de ferro. O resultado confirmou o observado por Khandegar e Saroha (2012) com o mesmo efluente e o reportado por Ryan *et al.* (2008) com o efluente biodigerido da fermentação de melaço. No entanto, observaram-se resultados diferentes daqueles obtidos com efluente de produção de levedura, o que pode ser atribuído à diferente natureza físico-química dos efluentes anteriormente citados (KOBYA; DELIPINAR, 2008; MOHAMMAD; MUTTUCUMARU, 2009).

No estudo, a remoção máxima de COT da vinhaça foi em torno a 45 e 30% para eletrodos de alumínio e ferro, respectivamente. O resultado foi inferior ao citado na literatura para vinhaça *in natura*, de ao redor de 70% de remoção da demanda química de oxigênio (DQO) (KANNAN; KARTHIKEYAN; TAMILSELVAN, 2006; KHANDEGAR; SAROHA, 2012). No entanto, o resultado obtido é promissor levando em conta que após 4-5 horas de tratamento com EC se tem um efluente altamente clarificado contendo em torno a 5,5-6,5 g L⁻¹ de COT passível de reaproveitamento via cultivo da microalga. Ainda se observou entre 40-50% de NT remanescente na vinhaça, o que conservou a relação carbono/nitrogênio (C/N) em torno de 20, valor original do efluente *in natura*.

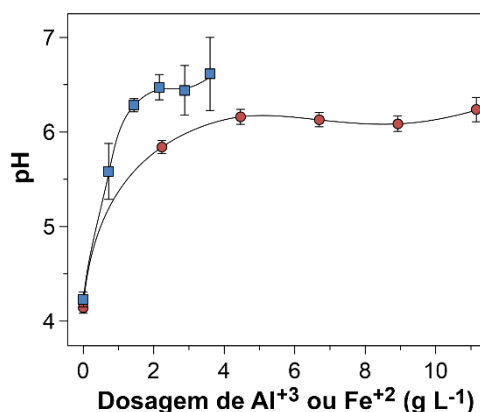


Figura 4. pH do sobrenadante conforme a dosagem de Al³⁺ ou Fe²⁺ pela eletrólise com eletrodos de alumínio (■) ou ferro (●), respectivamente.

As barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

O valor do pH do sobrenadante conforme a eletrocoagulação tendeu à neutralidade para ambos materiais (Figura 4). De forma geral, a coagulação eletroquímica tende a elevar o pH de efluentes ácidos conforme o tempo devido à produção de íons OH⁻ no cátodo (CHEN, 2004), sendo esta uma vantagem do

processo de EC quando comparado à coagulação química (CAÑIZARES *et al.*, 2009). Cabe destacar que a neutralização da vinhaça após EC possibilita o cultivo de *D. subspicatus* sem a necessidade de correção do pH do meio, uma vez que o pH observado se aproximou ao pH do meio padrão BG11 (pH \approx 7,4) (RIPPKA *et al.*, 1979).

O perfil de consumo elétrico conforme a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} mostrou-se linear conforme a eletrólise com ambos materiais (Figura 5a), uma vez que não se registrou variação considerável na voltagem nos eletrodos (V_{cel}) durante o processo ($4,0 \pm 0,3$ V para EC com eletrodos de alumínio e $4,9 \pm 0,5$ V para EC com eletrodos de ferro). Estes resultados sugerem passivação desprezível dos eletrodos durante a eletrocoagulação.

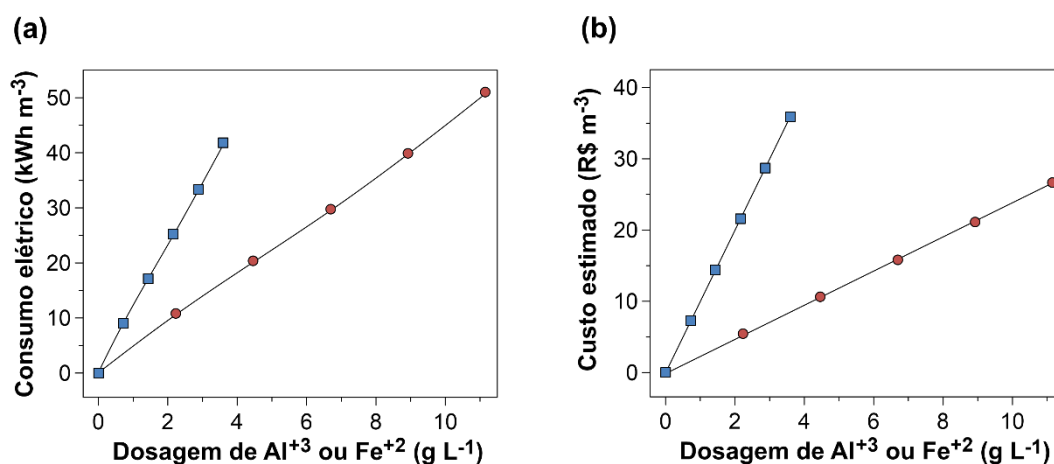


Figura 5. Consumo elétrico (a) e custo estimado (b) conforme a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise com eletrodos de alumínio (■) ou ferro (●), respectivamente.

Na Figura 5b, apresenta-se uma estimativa do custo do processo de eletrocoagulação segundo a dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} pela eletrólise. Não foram encontrados relatos na literatura que reportem valores de custo estimado, consumo de eletrodos nem consumo de energia elétrica por volume do tratamento de EC de vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*. De acordo com Guerreiro *et al.* (2016), o custo estimado da coagulação química de vinhaça biodigerida é de R\$ 5,70 m⁻³, considerando somente o custo do coagulante (R\$ 2,00 kg⁻¹ de FeCl_3 38% m/m). A eletrocoagulação pode se apresentar como uma alternativa de menor custo quando comparada ao processo oxidativo avançado *Fenton* (R\$ 86,60 m⁻³ segundo Guerreiro *et al.* (2016)), considerando que a eficiência na remoção de COT do biodigerido foi similar (40-55%).

De acordo com os resultados anteriores, o cultivo de *D. subspicatus* foi conduzido utilizando como meios de cultivo o sobrenadante da EC após a dosagem de $2,9 \text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} (nomeada pré-tratamento 1), equivalente a 4 horas de eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e o sobrenadante da EC após dosagem de $11,1 \text{ g L}^{-1}$ de Fe^{+2} (nomeada pré-tratamento 2), equivalente a 5 horas de eletrocoagulação com eletrodos de ferro. Na Figura 6, apresenta-se a remoção de turbidez, sólidos suspensos, COT e NT da vinhaça *in natura* após esses pré-tratamentos. Observou-se que a eletrocoagulação tanto para eletrodos de alumínio como ferro (pré-tratamentos 1 e 2) leva a remoções superiores dos parâmetros citados quando comparado à centrifugação sem e com ajuste prévio do pH (pré-tratamentos 3 e 4).

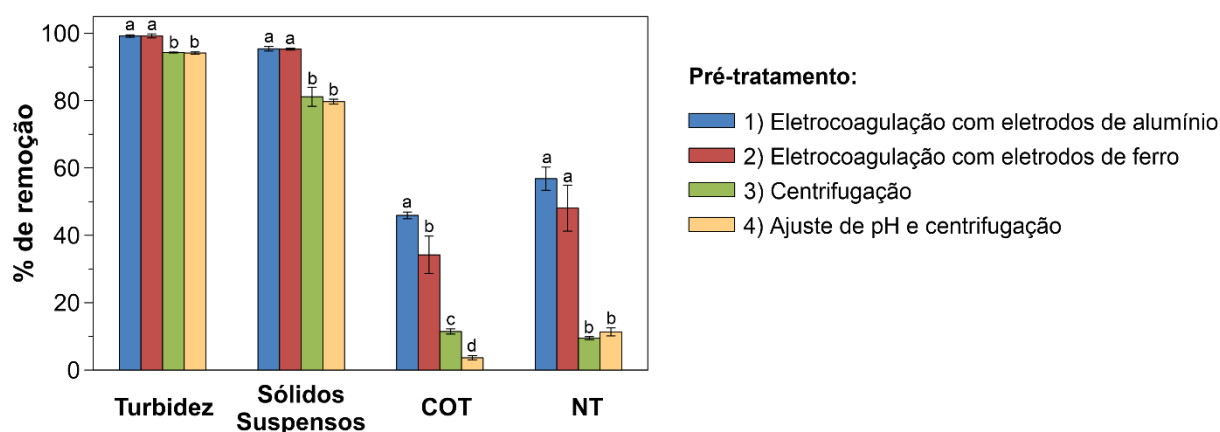
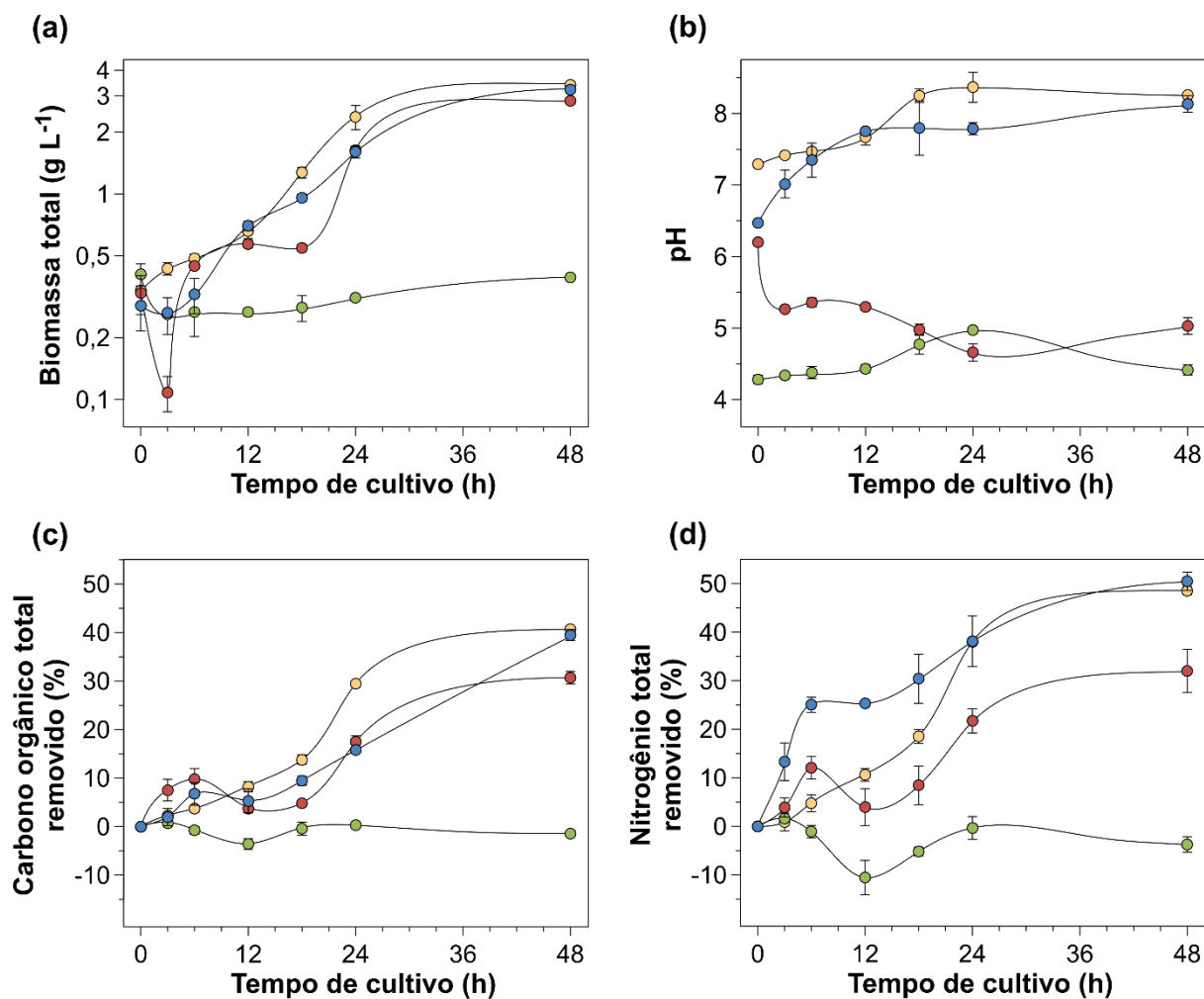


Figura 6. Eficiência de remoção de turbidez, sólidos suspensos, carbono orgânico total (COT) e nitrogênio total (NT) segundo pré-tratamentos.

Letras diferentes indicam diferenças significativas pelo teste Tukey ($p < 0,05$). As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$).

4.2 Cultivo de *D. subspicatus*

A Figura 7a apresenta as curvas de cultivo em vinhaça segundo os diferentes pré-tratamentos. Os resultados indicaram perfis de crescimento similares no cultivo nas condições 1 (EC com eletrodos de alumínio) e 4 (ajuste de pH com posterior centrifugação), apresentando a fase exponencial de crescimento entre 3 e 24 horas, velocidades específicas de crescimento ($\mu_{m\acute{a}x \text{ biomassa}}$) em torno de $2,0 \text{ dia}^{-1}$, tempo de geração (t_g) entre 0,33-0,35 dia e produtividades de biomassa (P_{biomassa}) ao redor de $1,5 \text{ g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ (Tabela 4).



Cultivo em vinhaça pré-tratada por:

- 1) Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio
- 2) Eletrocoagulação com eletrodos de ferro
- 3) Centrifugação
- 4) Ajuste de pH e centrifugação

Figura 7. Curvas de crescimento (a), pH do meio de cultivo (b), carbono orgânico total (c) e nitrogênio total (d) removido segundo tempo de cultivo nas diferentes condições.

As barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

Por outro lado, a velocidade de crescimento e produtividade foi menor em vinhaça eletrocoagulada com eletrodos de ferro ($1,54 \text{ dia}^{-1}$ e $1,26 \text{ g L}^{-1}\text{dia}^{-1}$, respectivamente). Esse resultado pode estar relacionado à queda no pH durante as primeiras horas de cultivo observado nesta condição (Figura 7b). O fenômeno observado pode ter sido ocasionado pela oxidação de espécies de Fe (II) dissolvido remanescentes no meio, as quais ao passar a espécies de Fe (III) pela ação da aeração (cultivo agitado, o qual favoreceu a difusão de O_2 no meio), poderiam ter formado hidróxidos e consumido OH^- , acidificando o meio e prejudicando o cultivo nos

tempos iniciais (CHEN, 2004). O cultivo em vinhaça centrifugada sem ajuste de pH (condição de cultivo 3) mostrou um crescimento baixo a partir da terceira hora ($0,24 \text{ dia}^{-1}$) e uma produtividade de biomassa nula. Tal resultado ressaltou a importância de adequação prévia do pH da vinhaça para o cultivo de *D. subspicatus*.

Tabela 4. Avaliação do cultivo de *D. subspicatus* nas diferentes condições.

PRÉ-TRATAMENTO	$\mu_{\text{máx biomassa}}$ (dia^{-1})	$t_g \text{ biomassa}$ (dia)	P_{biomassa} ($\text{g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$)	$Y_{\text{biomassa/COT}}$ (g biomassa g COT $^{-1}$)
1) Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio	$2,08 \pm 0,16$ ($R^2 = 0,98$)	$0,33 \pm 0,03$ ($R^2 = 0,98$)	$1,47 \pm 0,06$ a	$1,46 \pm 0,12$ ($R^2 = 0,97$)
2) Eletrocoagulação com eletrodos de ferro	$1,54 \pm 0,67$ ($R^2 = 0,72$)	$0,45 \pm 0,20$ ($R^2 = 0,72$)	$1,26 \pm 0,03$ b	$1,30 \pm 0,21$ ($R^2 = 0,88$)
3) Centrifugação	$0,24 \pm 0,02$ ($R^2 = 0,97$)	$2,94 \pm 0,25$ ($R^2 = 0,97$)	$0,00 \pm 0,00$ c	$0,06 \pm 0,23$ ($R^2 = 0,01$)
4) Ajuste de pH e centrifugação	$1,96 \pm 0,20$ ($R^2 = 0,97$)	$0,35 \pm 0,04$ ($R^2 = 0,97$)	$1,53 \pm 0,06$ a	$0,87 \pm 0,03$ ($R^2 = 0,99$)

$\mu_{\text{máx biomassa}}$: velocidade específica de crescimento máxima da biomassa.

$t_g \text{ biomassa}$: tempo de geração da biomassa.

P_{biomassa} : produtividade de biomassa.

$Y_{\text{biomassa/COT}}$: rendimento biomassa/substrato.

Valor médio \pm desvio padrão ($n = 3$).

R^2 : coeficiente de determinação da regressão linear.

Letras diferentes indicam diferenças significativas pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Observou-se uma tendência à alcalinização do meio durante todo o tempo de cultivo nas condições 1 e 4, e a partir de 24 horas no caso da condição 2 (Figura 7b). Sabe-se que a alcalinização do meio de cultivo pode ser ocasionada pela ação da fotossíntese realizada por micro-organismos fotossintetizantes (CHI; O'FALLON; CHEN, 2011; MARKOU; VANDAMME; MUYLAERT, 2014) ou pelo consumo de ácidos orgânicos presentes na vinhaça por micro-organismos heterótrofos (entre eles a microalga) (DE MATTOS; BASTOS, 2015), pelo que o metabolismo autotrófico pode ter acontecido paralelamente ao consumo de matéria orgânica do meio (metabolismo mixotrófico).

Os dados cinéticos do cultivo e produtividade para as condições 1, 2 e 4 foram superiores aos obtidos por Liu e Liu (2016) com a microalga *C. vulgaris* ($0,96 \text{ dia}^{-1}$ e $0,22 \text{ g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) em efluente orgânico biodigerido pré-tratado por EC com eletrodos de ferro. Os resultados indicaram o potencial da vinhaça como meio de cultivo de microalgas, associado à razão C/N equilibrada do efluente sucroalcooleiro (em torno

de 20), mantida mesmo depois do pré-tratamentos, a qual é adequada para o desenvolvimento destes micro-organismos (DE MATTOS; BASTOS, 2015).

Santos *et al.* (2016) registraram velocidade específica de crescimento máxima de $0,096 \text{ dia}^{-1}$ para cultivo heterotrófico de *Spirulina máxima* em vinhaça filtrada 1% v/v. Santana *et al.* (2017) observaram valores de produtividade de 0,16 e 0,22 $\text{g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ para cultivo mixotrófico de *Micractinium* sp. e *Chlamydomonas biconvexa*, respectivamente, em vinhaça clarificada com Ca(OH)_2 sem diluição. Candido e Lombardi (2018) obtiveram velocidades específicas de crescimento máximas entre 1,4 e 1,6 dia^{-1} no cultivo mixotrófico de *C. vulgaris* em vinhaça filtrada 60% v/v e biodigerida 80% v/v. Engin *et al.* (2018) reportaram a velocidade máxima de $0,1 \text{ dia}^{-1}$ e produtividade de biomassa de $0,13 \text{ g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ no cultivo mixotrófico de *Micractinium* sp. no efluente sucroalcooleiro diluído 10% v/v. Os resultados anteriores indicaram o potencial de *D. subspicatus*, uma vez que os parâmetros cinéticos de crescimento em vinhaça clarificada pelos métodos apresentados no presente estudo foram superiores.

Nas Figuras 7c e 7d, pode se observar que, após 48 horas de cultivo, a remoção máxima de COT e NT nas condições 1 e 4 foi similar (em torno de 40 e 50% do COT e NT do meio de cultivo). No entanto, devido a que a concentração de carbono orgânico total inicial nessas condições foi diferente (os pré-tratamentos removeram quantidades diferentes de COT da vinhaça *in natura*, segundo a Figura 6), os rendimentos biomassa/substrato ($Y_{biomassa/COT}$) obtidos diferiram. Os maiores rendimentos foram registrados nas condições 1 e 2 ($1,46 \text{ g biomassa g COT}^{-1}$ na condição 1 e $1,30 \text{ g biomassa g COT}^{-1}$ na condição 2, em relação a $0,87 \text{ g biomassa g COT}^{-1}$ na condição 4). O resultado sugeriu que outra fonte de carbono além do orgânico foi usada para sustentar o crescimento da biomassa nos cultivos em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação. Nesse sentido, à maior incidência de luz promovida pelo elevado grau de clarificação atingido com a eletrocoagulação (Figura 6) teria promovido o consumo paralelo de fontes de carbono inorgânico (CO_2 e carbonatos) mediante a fotossíntese (metabolismo mixotrófico).

4.3 Processo global

Na Tabela 5, apresenta-se a caracterização físico-química da vinhaça *in natura* e após os diferentes tratamentos de clarificação (eletrocoagulação ou centrifugação) e posterior cultivo da microalga. O processo de EC com eletrodos de alumínio e

posterior cultivo apresentou o maior potencial de remoção de COT e NT do efluente quando comparado ao processo com eletrodos de ferro e cultivo. No entanto, ambos processos atingiram maiores remoções de COT e NT quando comparados à centrifugação (com e sem ajuste de pH) e cultivo. Tal resultado sugeriu que o processo integrado de EC e posterior cultivo de *D. subspicatus* é uma alternativa promissora para o tratamento da vinhaça, levando em conta adicionalmente que o processo de eletrocoagulação pode ser facilmente escalonado para tratar os grandes volumes de vinhaça gerados nas usinas (HAKIZIMANA *et al.*, 2017) e que o cultivo de microalgas vem sendo estudado como parte importante para a implementação da biorrefinaria baseada em cana-de-açúcar (BRASIL; SILVA; SIQUEIRA, 2016).

Tabela 5. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura* e após tratamentos.

TRATAMENTO	PARÂMETRO (remoção)		
	pH	Carbono orgânico total (g L ⁻¹)	Nitrogênio total (g L ⁻¹)
Vinhaça de cana-de-açúcar <i>in natura</i>	4,3 ± 0,1 c	10,1 ± 0,4 a	0,59 ± 0,02 a
1) Eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e cultivo de <i>D. subspicatus</i>	8,1 ± 0,2 a	3,2 ± 0,1 (68,4%) e	0,14 ± 0,01 (76,4%) e
2) Eletrocoagulação com eletrodos de ferro e cultivo de <i>D. subspicatus</i>	5,0 ± 0,2 b	4,6 ± 0,1 (54,6%) d	0,21 ± 0,01 (62,8%) d
3) Centrifugação e cultivo de <i>D. subspicatus</i>	4,4 ± 0,1 c	8,4 ± 0,1 (16,0%) b	0,49 ± 0,01 (17,3%) b
4) Ajuste de pH, centrifugação e cultivo de <i>D. subspicatus</i>	8,3 ± 0,1 a	5,2 ± 0,1 (49,0%) c	0,25 ± 0,01 (57,5%) c

O valor em parênteses representa a remoção calculada (%) a partir do valor do parâmetro na vinhaça *in natura*.

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre valores do parâmetro pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Os resultados obtidos para a EC e posterior cultivo de *D. subspicatus* foram similares aos obtidos por Liu e Liu (2016) em estudo integrando o cultivo da microalga *C. vulgaris* com o pré-tratamento por EC com eletrodos de ferro. Os autores reportaram a remoção global de 77% da demanda química de oxigênio (DQO) e 88% do NT do digerido anaeróbico diluído de uma mistura de esterco de gado leiteiro e resíduos orgânicos de alimentos. Os resultados do presente estudo são promissores, uma vez que demonstraram a possibilidade de replicar o método de EC e posterior cultivo de microalgas na vinhaça de cana-de-açúcar.

5 Conclusões

Os resultados apresentados no capítulo indicaram a viabilidade do processo integrado de eletrocoagulação e posterior cultivo mixotrófico de *D. subspicatus*, obtendo simultaneamente produção de biomassa e remoção de carbono orgânico e nitrogênio total da vinhaça de cana-de-açúcar. A eletrocoagulação com eletrodos de alumínio e ferro permitiu um alto grau de remoção da turbidez característica do efluente *in natura* (superior à centrifugação), além de corrigir o pH inicial ácido da vinhaça até valores próximos ao meio padrão BG11, o que permitiu o cultivo da microalga logo após a eletrocoagulação, sem diluição nem correção prévia de pH.

No entanto, a eletrocoagulação com eletrodos de alumínio demandou uma menor dosagem de coagulante (Al^{+3}) (menor tempo de eletrocoagulação) em relação ao processo usando ferro como eletrodos. Além disso, o cultivo na vinhaça pré-tratada com eletrodos de ferro apresentou menor produtividade de biomassa e menor remoção de carbono orgânico e nitrogênio total do meio, devido provavelmente à interferência de espécies de ferro dissolvido nas primeiras horas do cultivo. Considerando os resultados obtidos, sugere-se o uso de eletrodos de alumínio para a eletrocoagulação em estudos posteriores.

6 Literatura citada

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Resultados Leilões de Geração, 2014-2019. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/leiloes>>. Acesso em: 3 julho 2019.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed. Washington, D.C., 2005.

BRASIL, B. S. A. F.; SILVA, F. C. P.; SIQUEIRA, F. G. Microalgae biorefineries: The Brazilian scenario in perspective. **New Biotechnology**, 2016.

CANDIDO, C.; LOMBARDI, A. T. The physiology of *Chlorella vulgaris* grown in conventional and biodigested treated vinasses. **Algal Research**, v. 30, p. 79-85, 2018.

CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 158–164, 2009.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

CHI, Z.; O'FALLON, J. V.; CHEN, S. Bicarbonate produced from carbon capture for algae culture. **Trends in Biotechnology**, v. 29, n. 11, p. 537-541, 2011.

CHOU, W. L.; WANG, C. T.; CHANG, S. Y. Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1200-1207, 2009.

DE MATTOS, L. F. A.; BASTOS, R. G. COD and nitrogen removal from sugarcane vinasse by heterotrophic green algae *Desmodesmus* sp. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 9465-9473, 2015.

ENGIN, I. K.; CEKMECELIOGLU, D.; YÜCEL, A. M.; OKTEM H. A. Evaluation of heterotrophic and mixotrophic cultivation of novel *Micractinium* sp. ME05 on vinasse and its scale up for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 128-134, 2018.

FONTE, J. C. Efeito da razão carbono: nitrogênio no cultivo heterotrófico de cianobactérias unicelulares e filamentosas em vinhaça de cana-de-açúcar, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Araras-SP, Brasil, 2016.

GUERREIRO, L. F.; RODRIGUES, C. S. D.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; MADEIRA, L. M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 237-248, 2016.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

KANNAN, N.; KARTHIKEYAN, G.; TAMILSELVAN, N. Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated *Areca catechu* nut carbon. **Journal of Hazardous Materials**, v. B137, p. 1803-1809, 2006.

KARA, S.; GÜRBULAK, E.; EYVAZ, M.; YÜKSEL, E. Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 5421-5429, 2013.

KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. Electrochemical Treatment of Distillery Spent Wash Using Aluminum and Iron Electrodes. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 439-443, 2012.

KOBYA, M.; DELIPINAR, S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1133-1140, 2008.

LIU, Z.; LIU, Y. Synergistic integration of electrocoagulation and algal cultivation to treat liquid anaerobic digestion effluent and accumulate algal biomass. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 89-94, 2016.

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

MDIC – MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. COMEX-STAT, Estatísticas de comércio exterior do Brasil, Exportação e Importação Geral 2018, itens NCM 76011000 e NCM 72011000. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 3 julho 2019.

MOHAMMAD, M. E.; MUTTUCUMARU, S. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1663-1679, 2009.

MORAIS, D. V. Produção de ficocianina por *Aphanothece microscopica Nägeli* a partir de vinhaça de cana-de-açúcar, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Araras-SP, Brasil, 2018.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER R. G. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, v. 111, p. 1-61, 1979.

RYAN, D.; GADD, A.; KAVANAGH, J.; ZHOU, M.; BARTON, G. A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 347-352, 2008.

SANTANA, H.; CEREIJO, C.; TELES, V.C.; NASCIMENTO, R.; FERNANDES, M.; BRUNALE, P.; CAMPANHA, R.; SOARES, I.P.; SILVA, F.; SABAINI, P.S.; SIQUEIRA, F.G.; BRASIL, B. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 133-140, 2017.

SANTOS, R. R. D.; ARAÚJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L.; CHALOUB, R. M. Cultivation of *Spirulina maxima* in medium supplemented with sugarcane vinasse. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 38-48, 2016.

CAPÍTULO 2. ELETROCOAGULAÇÃO DE VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITO DO ESPAÇAMENTO ENTRE ELETRODOS

1 Resumo

Neste capítulo, estudou-se o efeito do espaçamento entre eletrodos no consumo elétrico, remoção de poluentes e sedimentabilidade do lodo gerado na eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-açúcar. Neste sentido, foram avaliadas as distâncias cátodo-ânodo de 3 e 1 cm usando eletrodos de alumínio. Os resultados mostraram que a diminuição na distância de 3 para 1 cm resultou numa redução de 40% do consumo elétrico e 12% do custo do processo. A redução do espaçamento favoreceu a remoção de turbidez, a qual mostrou-se também dependente da dosagem de coagulante Al^{+3} fornecido pela eletrólise. A remoção de sólidos dissolvidos e carbono orgânico total da vinhaça não foram afetadas pelo espaçamento entre eletrodos. Por outro lado, o maior espaçamento promoveu uma maior remoção da cor do efluente (de até 70%). A sedimentabilidade do lodo gerado teve pouca influência do espaçamento usado na eletrocoagulação. Sendo assim, obteve-se uma baixa velocidade de sedimentação ($1-9 \text{ cm h}^{-1}$) e um elevado volume final de lodo (40-42%) com ambos espaçamentos.

2 Introdução

A eletrocoagulação (EC) é um método eletroquímico de tratamento de efluentes baseado na desestabilização de material suspenso através da geração *in situ* de espécies químicas coagulantes (cátions polivalentes) formadas pela corrosão eletrolítica de um ânodo de sacrifício desencadeada pela passagem de corrente elétrica entre eletrodos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). No Capítulo 1 se observou que a EC foi um método efetivo para a clarificação e neutralização da vinhaça de cana-de-açúcar, a principal água residuária do processo de produção de etanol combustível, permitindo dessa forma a adequação do efluente como meio de cultivo para a microalga *D. subspicatus*.

Embora os resultados apresentados no Capítulo 1 tenham sido promissores, a aplicação da EC em grande escala como método de pré-tratamento da vinhaça poderia ser restrita, principalmente devido ao elevado custo do processo relacionado a sua demanda de energia elétrica (MOUSSA *et al.*, 2017). Uma forma de minimizar o consumo elétrico no processo pode ser a diminuição do espaçamento entre eletrodos, uma vez que a resistência ôhmica do eletrólito é diretamente proporcional à distância entre eles (MOLLAH *et al.*, 2004). No entanto, o uso de um espaçamento muito reduzido pode influenciar negativamente o rendimento do processo, afetando além a formação dos agregados (coágulos) e sua sedimentação devido à ação da elevada densidade de campo elétrico produzido no reator eletrolítico (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Neste contexto, o objetivo do presente capítulo foi avaliar o efeito do espaçamento entre eletrodos sobre o consumo de energia elétrica, a remoção da carga poluente do efluente e a sedimentabilidade do lodo gerado no processo de eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-açúcar.

3 Material e Métodos

3.1 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça utilizada no estudo foi coletada no mês de setembro/2017 diretamente da saída das colunas de destilação de uma usina sucroalcooleira de Araras-SP em recipientes plásticos de 20 L e conduzida para o Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos

(UFSCar), *Campus Araras-SP*. No local, as amostras foram fracionadas em recipientes plásticos de 2 L e congeladas (-20°C) até uso. A caracterização da vinhaça *in natura* utilizada no estudo é descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*.

PARÂMETRO	VALOR	UNIDADES
pH	4,4 ± 0,1	-
Turbidez	2400 ± 400	NTU
Cor (Abs _{475nm})	0,39 ± 0,01	-
Condutividade elétrica (CE)	13,6 ± 1,5	mS cm ⁻¹
Sólidos dissolvidos (SD)	6,8 ± 0,8	g L ⁻¹
Carbono orgânico total (COT)	10,0 ± 0,6	g L ⁻¹
Nitrogênio total (NT)	0,61 ± 0,07	g L ⁻¹

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

3.2 Eletrocoagulação

Nos ensaios foi utilizado um reator eletrolítico de bancada tipo batelada (Figura 1), composto por: (1) fonte elétrica de corrente contínua (0-12 V; 0-50 A); (2) cuba eletrolítica de material plástico de 3 L (150 x 150 x 150 mm), contendo 2,8 L de vinhaça *in natura*; (3) eletrodos de alumínio (125 x 80 x 2 mm) em arranjo paralelo, 2 cátodos e 2 ânodos, com uma área anódica total de 300 cm² (relação área anódica: volume = 0,107 cm⁻¹) e distância cátodo-ânodo de 3 ou 1 cm; (4) agitador magnético (45 x 9 mm diâmetro); (5) ponto de amostragem. A eletrocoagulação (EC) foi conduzida em triplicata, por até 5 horas, corrente constante de 6 A (densidade de corrente = 20 mA cm⁻²), inversão de polaridade automática cada 15 min e agitação de 450 rpm.

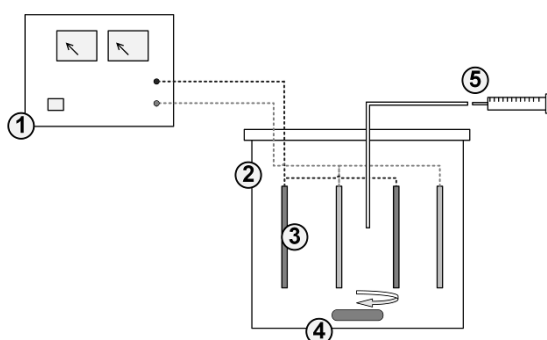


Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.

A coleta de amostras ocorreu após 3,0; 3,5; 4,0; 4,5 e 5,0 horas de eletrólise, correspondente à dosagem de 2,1; 2,5; 2,9; 3,2 e 3,6 g L⁻¹ de alumínio (Al⁺³), respectivamente, valores calculados segundo a Equação 1 (lei de *Faraday*).

$$m = \frac{I t M}{3600 z F Vol} \quad \text{Equação 1}$$

Na qual: m = dosagem de Al^{+3} (massa de ânodo de alumínio dissolvido na eletrólise), expresso em $g L^{-1}$; I = corrente elétrica aplicada durante a eletrólise (6 A); t = tempo de eletrólise expresso em h; M = massa molar do alumínio ($27 g mol^{-1}$ para o alumínio); z = carga elétrica do íon alumínio (3 para o Al^{+3}); F = constante de Faraday ($96500 C mol^{-1}$); Vol = volume de vinhaça (2,8 L).

Após a coleta, cada amostra foi disposta em um tubo de ensaio (50 mL) para sedimentação por 24 horas e determinação de turbidez, sólidos dissolvidos, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT), pH e cor do sobrenadante. A porcentagem de remoção de cada parâmetro conforme a dosagem de Al^{+3} foi calculada a partir dos valores da vinhaça *in natura*. A temperatura inicial dos experimentos foi $25^{\circ}C$. O aumento de temperatura no interior do reator eletrolítico e a voltagem nos eletrodos (V_{cel}) foram registrados durante a eletrólise.

O consumo de energia elétrica ($kWh m^{-3}$) foi calculado de acordo com a Equação 2. O custo aproximado da EC ($R\$ m^{-3}$) foi calculado com a Equação 3, considerando o consumo dos eletrodos (dosagem de Al^{+3} pela eletrólise) e o consumo de energia elétrica.

$$E = \frac{\int_0^t V_{cel(t)} I dt}{Vol} \quad \text{Equação 2}$$

$$Custo\ estimado = m a + E b \quad \text{Equação 3}$$

Na qual: E = consumo de energia elétrica pela eletrólise ($kWh m^{-3}$); t = tempo de eletrólise expresso em h; $V_{cel(t)}$ = voltagem nos eletrodos a cada tempo t expressa em V; I = corrente elétrica aplicada na eletrólise (6 A); Vol = volume de vinhaça (2,8 L); m = dosagem de Al^{+3} (massa de ânodo de alumínio dissolvido na eletrólise), expresso em $kg m^{-3}$; a = custo do alumínio metálico no mercado brasileiro, calculado como $R\$ 7,54 kg^{-1}$ a partir dos dados das exportações brasileiras registrados no MDIC (2018); b = custo da energia elétrica para a usina de produção de etanol combustível, calculado como $R\$ 0,21 kWh^{-1}$ a partir do preço de venda da energia elétrica gerada a partir do bagaço de cana-de-açúcar segundo a ANEEL (2019), levando em conta os leilões de geração de energia dos últimos 5 anos.

3.3 Testes de sedimentação

Após a dosagem de $3,6 \text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} (correspondente a 5 horas de eletrocoagulação), coletou-se o volume total restante da vinhaça eletrocoagulada contida no reator eletrolítico para realizar testes de sedimentação da mistura bifásica gerada em uma coluna de vidro de 37 cm de altura e 5,8 cm de diâmetro, similar à empregada por Ricordel e Djela (2014) e Khorram e Fallah (2018). Registrou-se a altura da interface do lodo durante 24 horas e calculou-se a porcentagem de lodo (% de lodo) segundo o tempo de sedimentação (Equação 4) e a velocidade de sedimentação do lodo (v_{sed} , expressa em cm h^{-1}), a partir da Equação 5. Na qual: $H_{(t_{sed})}$ = altura da interface no tempo de sedimentação t_{sed} , expressa em cm; H_0 = altura inicial da interface (37 cm).

$$\% \text{ de lodo} = 100 \frac{H_{(t_{sed})}}{H_0} \quad \text{Equação 4}$$

$$v_{sed} = - \frac{d H_{(t_{sed})}}{d t_{sed}} \quad \text{Equação 5}$$

3.4 Análises

A caracterização físico-química da vinhaça *in natura* e após os diferentes tratamentos foi feita no Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) *Campus Araras-SP*, conforme a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005) usando técnicas analíticas mostradas na Tabela 2.

Tabela 2. Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.

PARÂMETRO	TÉCNICA UTILIZADA	UNIDADES
pH	Potenciometria	-
Turbidez	Nefelometria	NTU
Cor ($\text{Abs}_{475\text{nm}}$) [*]	Filtração (0,45 μm) e absorvância a 475 nm	-
Condutividade elétrica (CE)	Potenciometria	g L^{-1}
Sólidos dissolvidos (SD)	Potenciometria	g L^{-1}
Carbono orgânico total (COT)	Combustão a alta temperatura	g L^{-1}
Nitrogênio total (NT)	Combustão e quimioluminescência	g L^{-1}

^{*}475nm conforme sugerido por Liang *et al.* (2010) e David, Arivazhagan e Tuvakara (2015).

Os resultados foram apresentados como o valor médio \pm desvio padrão. Foram realizadas as análises estatísticas ANOVA e teste F ($p < 0,05$) para comparar duas

médias. Na comparação de mais de duas médias, usou-se ANOVA e teste Scott-Knott ($p < 0,05$). As análises estatísticas foram realizadas no *software* R versão 3.4.0.

4 Resultados e Discussão

4.1 Eletrocoagulação

Observou-se que o consumo elétrico durante o processo de eletrocoagulação com eletrodos espaçados 1 cm foi 40% menor do que o processo com 3 cm de espaçamento (Figura 2a). Conseqüentemente, o custo da eletrocoagulação usando 1 cm foi 12% menor comparado ao uso de 3 cm de espaçamento (Figura 2b).

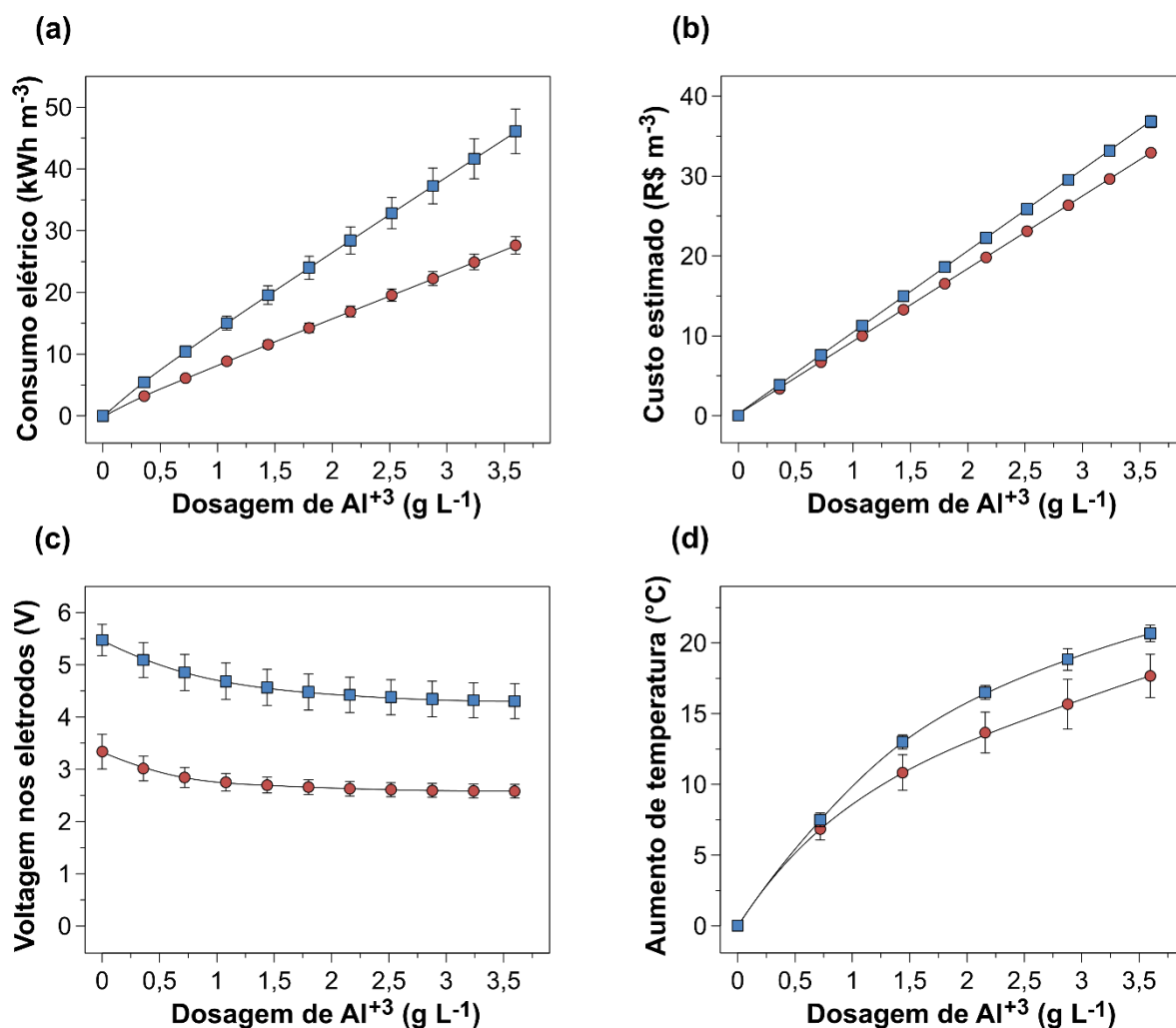


Figura 2. Consumo elétrico (a), custo do processo (b), voltagem nos eletrodos (c) e aumento de temperatura da vinhaça (d) conforme a dosagem de Al^{3+} pela eletrólise com eletrodos espaçados 3 cm (■) e 1 cm (●).

As barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

Tais resultados foram devidos aos valores inferiores de voltagem registrados nos eletrodos durante o processo conduzido com eletrodos espaçados 1 cm (Figura 2c). Segundo Mollah *et al.* (2004), o potencial elétrico da célula eletroquímica varia em função da distância entre eletrodos conforme a Equação 4.

$$V_{cel} = V_k + V_{Mt} + \frac{I d}{A CE} \quad \text{Equação 4}$$

Na qual: V_{cel} = potencial elétrico da célula eletroquímica (voltagem medido nos eletrodos); V_k = potencial de ativação (relacionado à resistência à transferência de elétrons nas reações eletroquímicas na eletrólise); V_{Mt} = potencial de transferência de massa (relacionado à resistência à transferência de massa na interface eletrodo-líquido); I = corrente elétrica aplicada durante a eletrólise; d = distância entre eletrodos; A = área dos eletrodos; CE = condutividade elétrica do meio líquido. Portanto, levando em conta que o experimento com ambos espaçamentos foi conduzido no mesmo eletrólito (vinhaça), usando a mesma área de eletrodos (300 cm²) e corrente elétrica (6 A), enquanto menor o espaçamento usado, menor a voltagem nos eletrodos.

Registrou-se um maior valor de voltagem nos eletrodos no começo da eletrocoagulação em ambas condições experimentais (Figura 2c). O resultado observado pode estar relacionado à geração de gases observada durante a experimentação em maior intensidade durante o início da eletrocoagulação. Segundo Chen, Chen e Yue (2002), gera-se hidrogênio gasoso (H₂) na superfície do cátodo pela redução do hidrogênio em meios com pH ácido segundo a Equação 5.



Levando em conta que tal fenômeno pode ter sido favorecido pelo pH ácido inicial da vinhaça, a intensa geração de H₂ observada ao começo da eletrólise poderia ter incrementado o potencial da célula eletroquímica (V_{cel}) devido ao estabelecimento de uma camada gasosa isolante na superfície do cátodo (MOLLAH *et al.*, 2004).

A voltagem entre eletrodos estabilizou-se nos valores de $4,3 \pm 0,4V$ e $2,6 \pm 0,2V$ para os processos de EC usando 3 e 1 cm de espaçamento, respectivamente. Tal comportamento pode estar relacionado ao aumento da temperatura da vinhaça durante a eletrocoagulação (Figura 2d) devido ao efeito *Joule* (aquecimento de um

condutor elétrico devido à passagem de eletricidade). Levando em conta que a condutividade elétrica de um líquido aumenta de forma diretamente proporcional à sua temperatura, o aquecimento do meio teria compensado a remoção de espécies iônicas (sólidos dissolvidos) para o transporte de eletricidade observada na Figura 3a, mantendo a condutividade elétrica constante dentro do reator eletrolítico.

Não se observou diferença significativa na remoção de sólidos dissolvidos entre os diferentes espaçamentos, mas sim uma tendência de aumento da remoção conforme a dosagem de Al^{+3} (Figura 3a). A remoção de sólidos dissolvidos durante a eletrocoagulação pode representar uma importante vantagem quando comparada à coagulação química ou a outros processos de tratamento de efluentes que adicionam reagentes no meio. Esses métodos poderiam dificultar o reuso ou o pós-tratamento da vinhaça devido ao aumento de íons contaminantes como Cl^- , SO_4^{2-} entre outros (exemplo: coagulação química usando $Al_2(SO_4)_3$ ou $FeCl_3$), os quais causam o aumento da salinidade do efluente (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

A eletrocoagulação com 1 cm de espaçamento foi mais eficiente na remoção de turbidez até a dosagem de $2,9 \text{ g L}^{-1}$ (Figura 3b). Após tal dosagem, os resultados foram iguais para ambos espaçamentos, pelo que a diminuição de espaçamento entre eletrodos diminuiu a dosagem de Al^{+3} necessária para a clarificação. Resultados similares foram reportados por Martínez-Villafañe, Montero-Ocampo e García-Lara (2009) e Verma (2017), os quais argumentam que a promoção da turbulência ocasionada pelo menor espaçamento entre eletrodos aumentou a probabilidade de colisão entre partículas e o coagulante gerado. No entanto, espaçamentos ainda menores podem ser prejudiciais ao processo de formação dos flocos (DANESHVAR; SORKHABI; KASIRI, 2004).

O carbono orgânico total da vinhaça foi removido na mesma quantidade usando ambos espaçamentos (Figura 3c). Embora estudos em outros efluentes reportaram que a remoção de matéria orgânica não foi influenciada significativamente pela distância entre eletrodos (RICORDEL; DJELAL, 2014; VALENTE *et al.*, 2012), a faixa ótima para a remoção da carga orgânica da vinhaça poderia estar em torno de 3 e 1 cm (PRAJAPATI; CHAUDHARI, 2014; SAHU; MAZUMDAR; CHAUDHARI, 2017). Por outro lado, a remoção do carbono orgânico mostrou-se dependente da dosagem de Al^{+3} , estabilizando-se em torno a 42% nas maiores dosagens. A remoção de nitrogênio total se estabilizou após menores dosagens (Figura 3d), em torno de 50%.

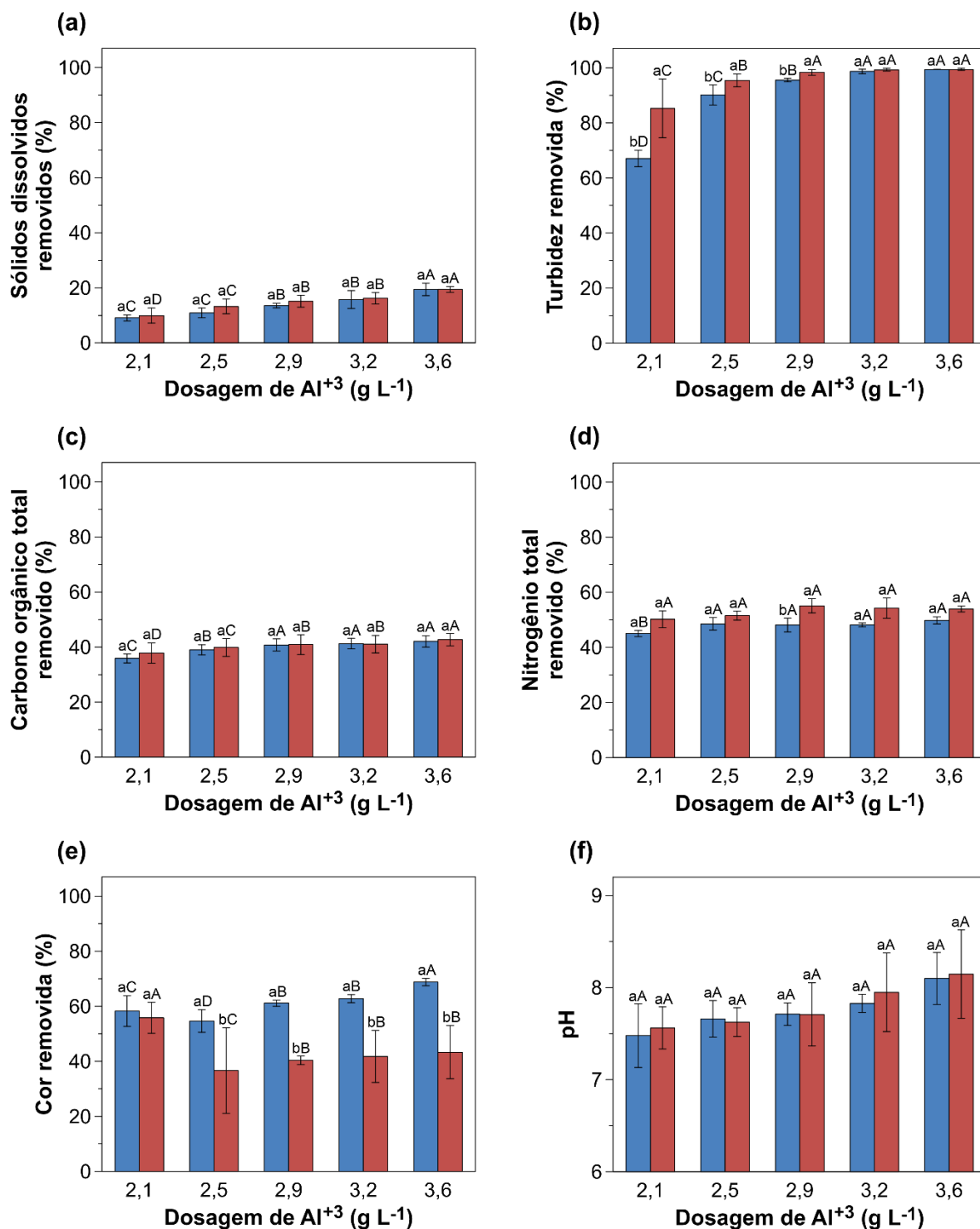


Figura 3. Remoção de sólidos dissolvidos (a), turbidez (b), carbono orgânico total (c), nitrogênio total (d) e cor (e) do sobrenadante e pH (f) conforme a dosagem de Al³⁺ pela eletrólise com eletrodos espaçados 3 cm (■) e 1 cm (■).

As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$). Letras minúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre espaçamentos na mesma dosagem de Al³⁺ pelo teste F ($p < 0,05$). Letras maiúsculas diferentes indicam diferenças significativas entre dosagens de Al³⁺ no mesmo espaçamento pelo teste Scott-Knott ($p < 0,05$).

A remoção de cor mostrou-se dependente do espaçamento entre eletrodos e da dosagem de Al^{+3} , atingindo maiores remoções com 3 cm de espaçamento (Figura 3e). Tal resultado foi similar ao observado por Sahu, Mazumdar e Chaudhari (2017), podendo estar relacionado à oxidação eletrolítica de espécies coloridas favorecida pela maior voltagem nos eletrodos ao usar 3 cm de espaçamento. Sabe-se que a coloração marrom escura característica deste efluente é devida ao seu elevado teor de taninos, ácidos húmicos, caramelos e melanoidinas produzidas a partir da reação de Maillard entre açúcares e proteínas, catalisada pelas elevadas temperaturas presentes em algumas partes do processo de produção de açúcar e etanol (ESPAÑA-GAMBOA *et al.*, 2011). Levando em conta que esses compostos têm características recalcitrantes e antimicrobianas que podem dificultar o tratamento biológico deste efluente (ARIMI *et al.*, 2014), pode-se sugerir a eletrocoagulação como uma etapa prévia a esses bioprocessos.

A vinhaça de cana-de-açúcar *in natura* apresenta usualmente um pH ácido (em torno de 4,1-4,3). Observou-se que o pH da vinhaça após eletrocoagulação com ambos espaçamentos estabilizou em torno de 7,5-8,0 nas dosagens estudadas (entre 2,1 e 3,6 g L⁻¹). A característica alcalinizante da eletrocoagulação constitui-se numa vantagem quando comparada à coagulação química, devido a que a segunda tende a acidificar o efluente, requerendo adição de álcalis para corrigir o pH para sua disposição ou posteriores tratamentos (CAÑIZARES *et al.*, 2009).

4.2 Testes de sedimentação

Além da remoção de turbidez, cor, carbono orgânico e nitrogênio total da vinhaça, deve-se analisar também a sedimentabilidade do lodo gerado, pois é um fator importante para a eleição desta tecnologia. Observou-se uma clara interface sólido/líquido após a eletrocoagulação com ambos espaçamentos. Na Figura 4a, observa-se que o lodo gerado usando ambos espaçamentos sedimentou seguindo o modelo de compressão de Kynch (KYNCH, 1952). Segundo o modelo, existe uma primeira fase de coalescência (baixa ou nula velocidade de sedimentação), uma segunda de sedimentação a velocidade mais elevada e uma terceira de compressão do lodo, até atingir o volume final. Tal comportamento foi também observado na sedimentação de lodos gerados após eletrocoagulação de outros efluentes (ZODI *et al.*, 2009; RICORDEL; DJELAL, 2014).

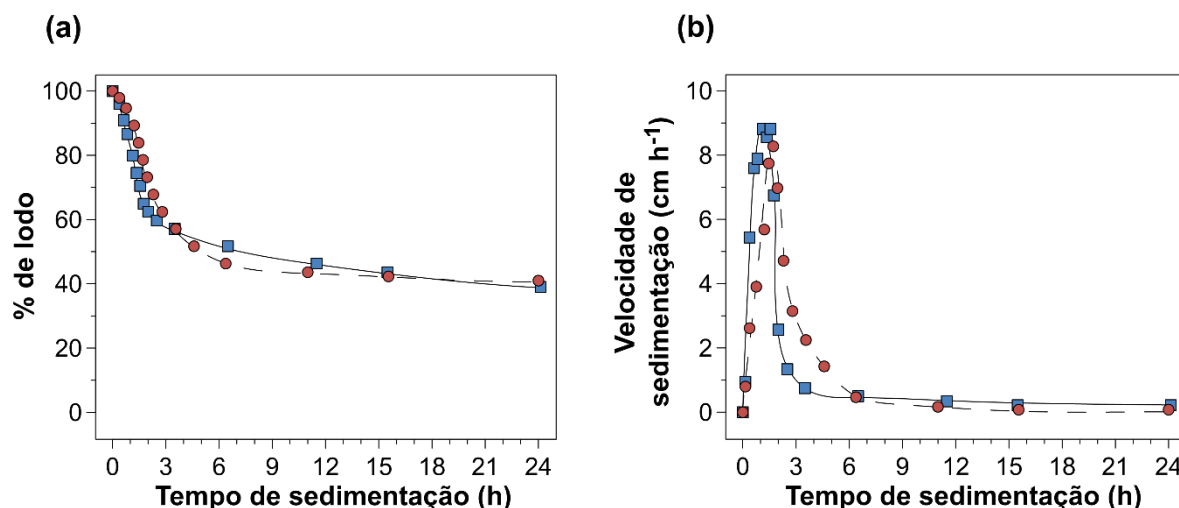


Figura 4. Porcentagem (a) e velocidade de sedimentação (b) do lodo gerado após a dosagem de 3,6 g L⁻¹ de Al³⁺ pela eletrólise com eletrodos espaçados 3 cm (■) e 1 cm (●).

A sedimentação nos primeiros minutos (fase de coalescência) ocorreu com uma velocidade de ao redor de 1 cm h⁻¹ (Figura 4b). Entre 1 e 2 horas, distinguiu-se a seguinte etapa, na qual aconteceu o declínio mais acelerado da interface sólido/líquido com velocidade de sedimentação entre 4 a 9 cm h⁻¹ para o lodo gerado após eletrocoagulação usando ambos espaçamentos. Velocidade de sedimentação menor à registrada em estudos de eletrocoagulação em outros efluentes, os quais reportaram valores na faixa de 30 a 200 cm h⁻¹ (LAI; LIN, 2004; ZODI *et al.*, 2010; KHORRAM; FALLAH, 2018). No caso do lodo gerado usando 3 cm de espaçamento, a fase de compressão se iniciou após 3-4 horas, mantendo-se durante as 24 horas de sedimentação avaliadas. Por outro lado, o lodo gerado usando 1 cm iniciou a fase de compressão após 4-6 horas, atingindo o volume final de 42% após 12-15 horas.

Estudos de eletrocoagulação em outras águas residuárias mostram porcentagens de lodo inferiores a 20% (ZODI *et al.*, 2013; KALLEL; ATTOUR; TRABELSI, 2017). Experimentalmente, na fase de compressão foi observada a liberação de bolhas gasosas presas no lodo, as quais ao terem ficado confinadas no lodo após a eletrocoagulação, abandonaram a fase sólida pelo aumento na pressão hidrostática sobre a superfície sólido/líquido conforme o tempo de sedimentação. Nesse sentido, a baixa velocidade na sedimentação e compactação do lodo poderia estar relacionada à adsorção de bolhas de gás hidrogênio, geradas durante a eletrocoagulação, na superfície dos coágulos formados. Tal fenômeno foi observado

por Zodi *et al.* (2009) e poderia ter sido favorecido pelo elevado teor de sólidos suspensos presentes na vinhaça (ao redor de 5,5 g L⁻¹).

5 Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo mostraram que a diminuição na distância entre eletrodos de 3 para 1 cm resultou num menor consumo elétrico e custo do processo de eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-açúcar, devido à menor voltagem nos eletrodos registrada usando o menor espaçamento. A redução do espaçamento favoreceu também a remoção de turbidez, obtendo um maior grau de clarificação com menor dosagem de Al⁺³ pela eletrólise. Por outro lado, o uso de um maior espaçamento promoveu uma maior remoção da cor do efluente.

O teste de sedimentação do lodo gerado após eletrocoagulação mostrou que o espaçamento entre eletrodos na faixa estudada teve pouca influência sobre a sedimentabilidade, já que o lodo gerado em ambas situações apresentou uma velocidade de sedimentação baixa e um volume final elevado. Considerando os resultados obtidos, sugere-se a dosagem de 2,9 g L⁻¹ de Al⁺³ usando eletrodos espaçados 1 cm para estudos posteriores.

6 Literatura citada

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Resultados Leilões de Geração, 2014-2019. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/leiloes>>. Acesso em: 3 julho 2019.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed. Washington, D.C., 2005.

ARIMI, M. M.; ZHANG, Y.; GÖTZ, G.; KIRIAMITI, K.; GEIßEN, S. U. Antimicrobial colorants in molasses distillery wastewater and their removal technologies. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 87, p. 34-43, 2014.

CAÑIZARES, P.; JIMÉNEZ, C.; MARTÍNEZ, F.; RODRIGO, M. A.; SÁEZ, C. The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 163, p. 158–164, 2009.

CHEN, X.; CHEN, G.; YUE, P. L. Investigation on the electrolysis voltage of electrocoagulation. **Chemical Engineering Science**, v. 57, n. 13, p. 2449-2455, 2002.

DANESHVAR, N.; SORKHABI, H. A.; KASIRI, M. B. Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections. **Journal of Hazardous Materials**, v. 112, n. 1-2, p. 55-62, 2004.

DAVID, C.; ARIVAZHAGAN, M.; TUVAKARA, F. Decolorization of distillery spent wash effluent by electro oxidation (EC and EF) and Fenton processes: A comparative study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 142-148, 2015.

ESPAÑA-GAMBOA, E.; MIJANGOS-CORTES, J.; BARAHONA-PEREZ, L.; DOMINGUEZ-MALDONADO, J.; HERNÁNDEZ-ZARATE, G.; ALZATE-GAVIRIA, L. Vinasses: characterization and treatments. **Waste Management & Research**, v. 29, p. 1235-1250, 2011.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267-299, 2017.

HAKIZIMANA, J. N.; GOURICH, B.; CHAFI, M.; STIRIBA, Y.; VIAL, C.; DROGUI, P.; NAJA, J. Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches. **Desalination**, v. 404, p. 1-21, 2017.

KALLEL, A.; ATTOUR, A. TRABELSI, I. Electro-coagulation treatment of raw and autoclaved landfill leachate with aluminum electrodes: case study of Djebel Chakir (Tunisia). **Arabian Journal of Geosciences**, v. 10, n. 85, p. 1-8, 2017.

KHORRAM, A. G.; FALLAH, N. Comparison of sludge settling velocity and filtration time after electrocoagulation process in treating industrial textile dyeing wastewater: RSM optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2018.

KYNCH, G. J. A theory of sedimentation. **Transactions of the Faraday Society**, v. 48, p. 166-176, 1952.

LAI, C. L.; LIN, S. H. Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 235-242, 2004.

LIANG, Z.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, H.; WU, Z. Stoichiometric relationship in the coagulation of melanoidins-dominated molasses wastewater. **Desalination**, v. 250, p. 42-48, 2010.

MARTÍNEZ-VILLAFañE, J. F.; MONTERO-OCAMPO, C.; GARCÍA-LARA, A. M. Energy and electrode consumption analysis of electrocoagulation for the removal of arsenic from underground water. **Journal of Hazardous Materials**, v. 172, n. 2-3, p. 1617-1622, 2009.

MDIC – MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. COMEX-STAT, Estatísticas de comércio exterior do Brasil, Exportação e Importação Geral 2018, item NCM 76011000. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 3 julho 2019.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 114, n. 1-3, p. 199-210, 2004.

MOUSSA, D. T.; EL-NAAS, M. H.; NASSER, M.; AL-MARRI, M. J. A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges. **Journal of Environmental Management**, v. 186, n. 1, p. 24-41, 2017.

PRAJAPATI, A. B.; CHAUDHARI, P. K. Electrochemical treatment of rice grain-based distillery effluent: chemical oxygen demand and colour removal. **Environmental Technology**, v. 35, n. 2, p. 242-249, 2014.

RICORDEL, C.; DJELAL, H. Treatment of landfill leachate with high proportion of refractory materials by electrocoagulation: System performances and sludge settling characteristics. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 2, n. 3 p. 1551-1557, 2014.

SAHU, O.; MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI P. K. Treatment of wastewater from sugarcane process industry by electrochemical and chemical process: Aluminum (metal and salt). **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 50-62, 2017.

VALENTE, G. F. S.; SANTOS, M. R. C.; PEREIRA, J. A.; FELIX, L. B. The efficiency of electrocoagulation in treating wastewater from a dairy industry, Part I: Iron electrodes. **Journal of Environmental Science and Health, Part B**, v. 47, n. 4, p. 355-361, 2012.

VERMA, A. K. Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation employing Fe-Al composite electrode. **Journal of Water Process Engineering**, v. 20, p. 168-172, 2017.

ZODI, S.; MERZOUK, B.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Direct red 81 dye removal by a continuous flow electrocoagulation/flotation reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 215-222, 2013.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 29-36, 2009.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 186-190, 2010.

CAPÍTULO 3. ELETROCOAGULAÇÃO DE VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR: EFEITO DA CORRENTE ELÉTRICA E DA AGITAÇÃO

1 Resumo

Neste capítulo, foi estudado o efeito da corrente elétrica e da agitação aplicada na eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura* sobre o consumo elétrico, eficiência na remoção de poluentes e sedimentabilidade do lodo gerado. Para tal efeito, utilizou-se o delineamento central rotacional (DCCR) tendo como fatores densidade de corrente elétrica e agitação, na faixa de 2,2-10,0 mA cm⁻² e 0-680 rpm, respectivamente. Os experimentos foram conduzidos até a dosagem de 2,9 g L⁻¹ de Al⁺³ pela eletrólise utilizando eletrodos de alumínio espaçados 1 cm como sugerido no Capítulo 2. Os resultados mostraram que o consumo elétrico e o aumento de temperatura no reator após a eletrólise foram influenciados pela densidade de corrente e que a agitação influenciou na eficiência de remoção de turbidez do efluente. No entanto, nem a sedimentabilidade do lodo gerado nem o pH final e remoção de carbono orgânico total, nitrogênio total, cor, sólidos dissolvidos e sólidos suspensos, mostraram ser significativamente influenciados pelos fatores, nas faixas estudadas. Após análise das superfícies de resposta obtidas, sugeriu-se 6,1 mA cm⁻² e 430 rpm como condições de eletrocoagulação otimizadas, nas quais se atingiu 98,8% de remoção de turbidez, consumo elétrico de 13,5 kWh m⁻³ e um aumento de temperatura de 18°C. Observou-se uma baixa velocidade de sedimentação (10-15 cm h⁻¹) e um

elevado volume final ocupado pelo lodo ($\approx 45\%$) mesmo nas condições otimizadas, pelo que se sugere o estudo de um método alternativo de separação do lodo.

2 Introdução

A eletrocoagulação (EC) é um método eletroquímico de tratamento de efluentes baseado na desestabilização de material suspenso através da geração *in situ* de espécies químicas coagulantes (cátions polivalentes) formadas pela corrosão eletrolítica de um ânodo de sacrifício desencadeada pela passagem de corrente elétrica entre eletrodos (HAKIZIMANA *et al.*, 2017). Após um determinado tempo de eletrólise, suficiente para gerar a quantidade adequada de coagulantes para conseguir desestabilizar as partículas em suspensão, forma-se um lodo que deve ser separado por processos físicos, como no caso da coagulação química convencional (MOLLAH *et al.*, 2001).

No Capítulo 1, observou-se que a EC foi um método efetivo para a clarificação e neutralização da vinhaça de cana-de-açúcar, a principal água residuária do processo de produção de etanol combustível, permitindo dessa forma a adequação do efluente como meio de cultivo para a microalga *D. subspicatus*. Os resultados apresentados no Capítulo 2 mostraram que o grau de clarificação obtido através da EC foi favorecido pelo uso de um menor espaçamento entre eletrodos. Consequentemente, sugeriu-se conduzir o processo com eletrodos espaçados 1 cm até a dosagem de $2,9 \text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} na vinhaça. No entanto, o lodo gerado após o tratamento apresentou uma baixa velocidade de sedimentação ($1\text{-}9 \text{ cm h}^{-1}$) e elevado volume final (40-42%).

Estudos relataram que tanto o rendimento da eletrocoagulação quanto a sedimentabilidade dos coágulos gerados dependem da adequada mistura do eletrólito (IFILL; ETSELL, 2011), a qual pode ser atingida tanto pelo aporte mecânico externo (agitador ou bomba de recirculação), quanto pelo movimento ascensional das bolhas gasosas produzidas durante a eletrólise (BELHOUT *et al.*, 2010). Verificou-se também que a taxa de geração das espécies gasosas é diretamente proporcional à passagem da corrente elétrica através dos eletrodos, que por sua vez influencia o consumo elétrico e o tempo do processo (GARCIA-SEGURA *et al.*, 2017).

Nesse sentido, o presente capítulo teve como objetivo avaliar o efeito da corrente elétrica aplicada e da agitação na eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-

açúcar, visando manter ou melhorar o rendimento do processo e melhorar a sedimentabilidade do lodo gerado.

3 Material e Métodos

3.1 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça utilizada no estudo foi coletada no mês de setembro/2017 diretamente da saída das colunas de destilação de uma usina sucroalcooleira de Araras-SP em recipientes plásticos de 20 L e conduzida para o Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *Campus* Araras-SP. No local, as amostras foram fracionadas em recipientes plásticos de 2 L e congeladas (-20°C) até uso. A caracterização da vinhaça *in natura* utilizada no estudo é descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*.

PARÂMETRO	VALOR	UNIDADES
pH	4,5 ± 0,1	-
Turbidez	2400 ± 400	NTU
Cor (Abs _{475nm})	0,38 ± 0,01	-
Condutividade elétrica (CE)	13,6 ± 1,5	mS cm ⁻¹
Sólidos dissolvidos (SD)	6,4 ± 0,4	g L ⁻¹
Sólidos suspensos (SS)	5,2 ± 0,3	g L ⁻¹
Sólidos sedimentáveis (S _{sed})	38 ± 6	mL L ⁻¹
Carbono orgânico total (COT)	10,0 ± 0,6	g L ⁻¹
Nitrogênio total (NT)	0,60 ± 0,07	g L ⁻¹
Fósforo total, expresso como P	0,42 ± 0,02	g L ⁻¹
Potássio, expresso como K	3,6 ± 0,1	g L ⁻¹
Alumínio, expresso como Al	15,3 ± 2,0	mg L ⁻¹

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

3.2 Eletrocoagulação

Usou-se um reator eletrolítico de bancada tipo batelada (Figura 1), composto por: (1) fonte elétrica de corrente contínua (0-12 V; 0-50 A) com inversão automática de polaridade em intervalos de 15 min; (2) cuba eletrolítica de material plástico de 3 L (150 x 150 x 150 mm), contendo 2 L de vinhaça *in natura*; (3) eletrodos de alumínio (125 x 80 x 2 mm) em arranjo paralelo, 5 cátodos e 5 ânodos, com uma área anódica total de 900 cm² (relação área anódica : volume = 0,450 cm⁻¹) e distância cátodo-ânodo de 1 cm; (4) agitador magnético (45 x 9 mm diâmetro) 0-680 rpm.

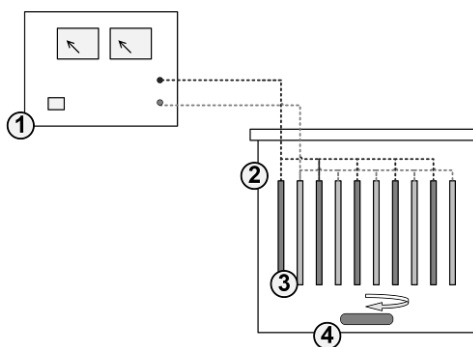


Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.

Os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente de 25°C. Após cada ensaio, registrou-se o aumento de temperatura no interior do reator e retirou-se o volume inteiro tratado para posterior sedimentação por 24 horas e caracterização físico-química do sobrenadante. A porcentagem removida de cada parâmetro foi calculada a partir dos valores iniciais dos parâmetros na vinhaça *in natura*. A voltagem entre eletrodos foi medida em intervalos de 5 minutos desde o início de cada experimento e registrada em *data logger*. O consumo de energia elétrica de cada experimento foi calculado com a Equação 1.

$$E = \frac{\int_0^t V_{cel(t)} I dt}{Vol} \quad \text{Equação 1}$$

Na qual: E = consumo de energia elétrica pela eletrólise (kWh m^{-3}); t = tempo de eletrólise expresso em h; $V_{cel(t)}$ = voltagem nos eletrodos a cada tempo t expressa em V; I = corrente elétrica aplicada na eletrólise; Vol = volume de vinhaça (2 L).

3.3 Testes de sedimentação

Após cada experimento de eletrocoagulação, a sedimentação da mistura bifásica foi feita em uma coluna de vidro de 37 cm de altura e 5,8 cm de diâmetro, similar à usada no Capítulo 2. Calculou-se a porcentagem final de volume ocupada pelo lodo (*% de lodo*) segundo a Equação 2. Na qual: $H_{(24h)}$ = altura da interface após 24 horas, expressa em cm; H_0 = altura inicial da interface (37 cm).

$$\% \text{ de lodo} = 100 \frac{H_{(24h)}}{H_0} \quad \text{Equação 2}$$

Paralelamente, determinaram-se o teor de sólidos sedimentáveis (S_{sed}) da mistura bifásica em cone *Imhoff*, expresso em mL L^{-1} , e o índice volumétrico do lodo

(*IVL*), expresso em mL g⁻¹, segundo a Equação 3. Na qual: H_{30min} = altura da interface após 30 minutos de sedimentação, expressa em cm; H_0 = altura inicial da interface (37 cm); SS_{lodo} = teor de sólidos suspensos da mistura bifásica (lodo) logo após a eletrocoagulação, expresso em mg L⁻¹.

$$IVL = 10^6 \frac{H_{30min}}{SS_{lodo} H_0} \quad \text{Equação 3}$$

3.4 Planejamento experimental

Foram realizados 11 experimentos de eletrocoagulação (EC) conduzidos em delineamento central composto rotacional (DCCR) da forma $2^2 + 3pc + 4$ (fatorial completo de 2 fatores e 2 níveis com 3 pontos centrais e 4 pontos axiais) com o objetivo de avaliar a influência dos fatores corrente elétrica (x_1) e agitação (x_2) sobre as 12 respostas a seguir: consumo elétrico do processo de EC (y_1), aumento de temperatura no reator após EC (y_2), índice volumétrico do lodo *IVL* (y_3), sólidos sedimentáveis após EC (y_4), porcentagem de lodo após 24 h de sedimentação (y_5), pH final (y_6) e remoção de turbidez (y_7), carbono orgânico total (y_8), nitrogênio total (y_9), cor (y_{10}), sólidos dissolvidos (y_{11}) e sólidos suspensos (y_{12}) da vinhaça tratada. Na Tabela 2 são apresentados os níveis dos fatores estudados. A faixa de densidade de corrente elétrica usada (2,2; 3,3; 6,1; 8,9 e 10 mA cm⁻²) equivale a 2; 3; 5,5; 8 e 9 A, respectivamente.

Tabela 2. Fatores e níveis utilizados no delineamento composto central rotacional (DCCR).

FATORES		NÍVEIS				
		- α	-1	0	+1	+ α
Densidade de corrente elétrica (mA cm ⁻²)	x_1	2,2	3,3	6,1	8,9	10,0
Agitação (rpm)	x_2	0	100	340	580	680

$\alpha = 1,41$

Todos os experimentos foram conduzidos até atingir a dosagem de 2,9 g L⁻¹ de Al⁺³ na vinhaça mediante a eletrólise. O tempo de eletrocoagulação necessário para atingir a dosagem (t_{EC} , expressa em min) foi calculado segundo a Equação 4 (lei de *Faraday*), para cada valor de densidade de corrente utilizada. Na qual: m = dosagem de Al⁺³ pela eletrólise (2,9 g L⁻¹); z = carga elétrica do íon alumínio (3 para o Al⁺³); F = constante de *Faraday* (96500 C mol⁻¹); Vol = volume de vinhaça (2 L); $A_{ânodo}$ = área

anódica total (900 cm²); δ = densidade de corrente aplicada na eletrólise (valores de x_1 da Tabela 2); M = massa molar do alumínio (27 g mol⁻¹).

$$t_{EC} = \frac{m z F Vol}{60 A_{\text{ânodo}} \delta M} \quad \text{Equação 4}$$

Nesse sentido, os tempos de eletrocoagulação requeridos para a dosagem de 2,9 g L⁻¹ de Al⁺³ pela eletrólise foram 524; 343; 187; 129 e 114 minutos para 2,2; 3,3; 6,1; 8,9 e 10 mA cm⁻² de densidade de corrente elétrica, respectivamente.

As análises estatísticas foram realizadas com o *software* STATISTICA versão 8.0. Ajustaram-se os valores das respostas obtidas ao modelo polinomial de segunda ordem (Equação 5, na qual: y_i = resposta i -ésima; β_o , β_i , β_{ii} , β_{12} = coeficientes da regressão e x_1 , x_2 = níveis dos fatores densidade de corrente elétrica e agitação, respectivamente), para determinar os efeitos e interações significativas através da análise de variância (ANOVA) e o teste F ($p < 0,05$).

$$y_i = \beta_o + \sum_{i=1}^2 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^2 \beta_{ii} x_i^2 + \beta_{12} x_1 x_2 \quad \text{Equação 5}$$

Sugeriu-se um modelo matemático simplificado ignorando os coeficientes que apresentaram maior p -valor, até atingir o melhor ajuste segundo os valores dos coeficientes R^2 , R^2_{ajustado} e o teste F ($p > 0,05$) para falta de ajuste.

3.5 Experimento nas condições otimizadas

Realizou-se um experimento em triplicata nas condições otimizadas determinadas mediante análise das superfícies de resposta obtidas a partir dos modelos simplificados, a fim de avaliar a capacidade preditiva dos mesmos. Calculou-se nesse ponto o custo aproximado da EC com a Equação 6, considerando o custo da energia elétrica e o consumo dos eletrodos.

$$\text{Custo estimado} = m a + E b \quad \text{Equação 6}$$

Na qual: m = dosagem de Al⁺³ pela eletrólise (2,9 kg m⁻³); a = custo do alumínio metálico no mercado brasileiro, calculado como R\$ 7,54 kg⁻¹ a partir dos dados das exportações brasileiras registrados no MDIC (2018); E = consumo de energia elétrica

pela eletrólise (kWh m^{-3}) calculada com a Equação 1; b = custo da energia elétrica para a usina de produção de etanol combustível, calculado como R\$ $0,21 \text{ kWh}^{-1}$ a partir do preço de venda da energia elétrica gerada a partir do bagaço de cana-de-açúcar segundo a ANEEL (2019), levando em conta os leilões de geração de energia dos últimos 5 anos.

Após a eletrocoagulação nestas condições, avaliou-se a sedimentabilidade do lodo gerado registrando a altura da interface sólido/líquido durante 24 horas. Calculou-se a porcentagem de lodo (*% de lodo*) segundo o tempo de sedimentação a partir da Equação 7 e a velocidade de sedimentação do lodo (v_{sed}), expressa em cm h^{-1} , a partir da Equação 8. Na qual: $H_{(t_{sed})}$ = altura da interface no tempo de sedimentação t_{sed} , expressa em cm; H_0 = altura inicial da interface (37 cm).

$$\% \text{ de lodo} = 100 \frac{H_{(t_{sed})}}{H_0} \quad \text{Equação 7}$$

$$v_{sed} = - \frac{d H_{(t_{sed})}}{d t_{sed}} \quad \text{Equação 8}$$

3.6 Análises

A caracterização físico-química da vinhaça *in natura* e após os diferentes tratamentos foi feita conforme a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005) usando técnicas analíticas mostradas na Tabela 3.

Tabela 3. Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas.

PARÂMETRO	TÉCNICA UTILIZADA	UNIDADES
pH	Potenciometria	-
Turbidez	Nefelometria	NTU
Cor ($\text{Abs}_{475\text{nm}}$) [*]	Filtração (0,45 μm) e absorvância a 475 nm	-
Condutividade elétrica (CE)	Potenciometria	mS cm^{-1}
Sólidos dissolvidos (SD)	Potenciometria	g L^{-1}
Sólidos suspensos (SS)	Gravimetria (membrana de 0,45 μm)	g L^{-1}
Sólidos sedimentáveis (S_{Sed})	Cone <i>Imhoff</i> (tempo de sedimentação 1 h)	mL L^{-1}
Carbono orgânico total (COT)	Combustão a alta temperatura	g L^{-1}
Nitrogênio total (NT)	Combustão e quimioluminescência	g L^{-1}
Fósforo total, expresso como P	Espectroscopia de fluorescência de raios X	g L^{-1}
Potássio, expresso como K	Fotometria de emissão de chama	g L^{-1}
Alumínio, expresso como Al	Espectroscopia de fluorescência de raios X	mg L^{-1}

^{*}475nm conforme sugerido por Liang *et al.* (2010) e David, Arivazhagan e Tuvakara (2015).

Os resultados foram apresentados como o valor médio \pm desvio padrão. A comparação de duas médias foi realizada mediante análise ANOVA e teste F ($p < 0,05$) no *software* R versão 3.4.0.

4 Resultados e Discussão

4.1 Ajuste ao modelo polinomial de segunda ordem e análise estatística

Após o ajuste dos valores das 12 respostas obtidas ao modelo polinomial de segunda ordem, somente o consumo elétrico do processo (y_1), o aumento de temperatura (y_2) e a remoção de turbidez (y_7) mostraram-se significativamente influenciadas pelos fatores, nas faixas pesquisadas ($p < 0,05$). Na Tabela 4 se apresenta a planilha de experimentos realizados e os resultados obtidos para consumo elétrico, aumento de temperatura e remoção de turbidez segundo as condições experimentais. O valor médio das outras variáveis resposta foi: índice volumétrico do lodo IVL (y_3) = 39 ± 9 mL g⁻¹; sólidos sedimentáveis após EC (y_4) = 700 ± 150 mL L⁻¹; porcentagem de lodo após 24 h de sedimentação (y_5) = $41 \pm 8\%$; pH final (y_6) = $6,8 \pm 0,8$; remoção de carbono orgânico total (y_8) = $46 \pm 4\%$; remoção de nitrogênio total (y_9) = $54 \pm 5\%$; remoção de cor (y_{10}) = $76 \pm 6\%$; remoção de sólidos dissolvidos (y_{11}) = $20 \pm 7\%$ e remoção de sólidos suspensos (y_{12}) = $96 \pm 1\%$.

Tabela 4. Matriz de experimentos e resultados.

N°	FATOR (nível)		RESPOSTA		
	Densidade de corrente (mA cm ⁻²)	Agitação (rpm)	Consumo elétrico (kWh m ⁻³)	Aumento de temperatura (°C)	Turbidez removida (%)
1	6,1 (0)	340 (0)	13,1	16,5	98,6
2	3,3 (-1)	100 (-1)	10,8	13,0	97,2
3	8,9 (+1)	100 (-1)	15,0	18,5	97,3
4	3,3 (-1)	580 (+1)	11,5	14,5	98,3
5	8,9 (+1)	580 (+1)	15,8	19,5	97,9
6	6,1 (0)	340 (0)	13,8	20,5	98,3
7	2,0 (- α)	340 (0)	11,0	9,5	98,1
8	10,0 (+ α)	340 (0)	16,9	23,5	98,3
9	6,1 (0)	0 (- α)	14,1	20,5	96,8
10	6,1 (0)	680 (+ α)	15,0	19,5	98,3
11	6,1 (0)	340 (0)	14,7	19,0	98,7

$\alpha = 1,41$

O índice volumétrico do lodo (*IVL*) é comumente usado para caracterizar a sedimentabilidade de uma mistura bifásica. Seu valor é definido como o volume ocupado por 1 g de lodo após 30 minutos de sedimentação, sendo que enquanto menor o valor calculado, melhor a sedimentabilidade (VON SPERLING, 2007). No estudo, o *IVL* obtido ($39 \pm 9 \text{ mL g}^{-1}$) foi menor ao encontrado na literatura para lodo gerado na EC de efluente da indústria têxtil (na ordem de 100-200 mL g^{-1}) (ZODI *et al.*, 2009), efluente da fabricação de papel (na ordem de 200-300 mL g^{-1}) (ZODI *et al.*, 2011) e similar ao valor registrado na EC de lixiviados de aterro sanitário (KALLEL; ATTOUR; TRABELSI, 2017). Tal resultado pode ser atribuído ao elevado teor de sólidos suspensos do lodo gerado após a eletrocoagulação (SS_{lodo}) de $25 \pm 7 \text{ g L}^{-1}$, mas não a uma elevada velocidade de sedimentação, já que após 30 minutos no sedimentador o lodo ainda apresentou um elevado volume ($92 \pm 5\%$), registrando-se nesse período uma velocidade de sedimentação baixa ($4 \pm 2 \text{ cm h}^{-1}$).

O volume ocupado pelo lodo após 24 horas de sedimentação ($41 \pm 8\%$) não foi influenciado pela densidade de corrente elétrica aplicada na EC (na faixa de 2,2 a 10 mA cm^{-2}). A porcentagem obtida foi similar à registrada no Capítulo 2, empregando 20 mA cm^{-2} . Esses resultados são contrários aos observados por Zodi *et al.* (2009), os quais reportaram que as características de compressão do lodo gerado por eletrocoagulação foram influenciadas pela corrente elétrica aplicada na eletrólise. Segundo os autores, o decremento de 20 a 5 mA cm^{-2} melhorou a compactação do lodo, diminuindo o volume ocupado por ele de 40 a 20% devido à diminuição na taxa de geração de bolhas gasosas no cátodo.

A diferença entre os resultados obtidos por Zodi *et al.* (2009) e os observados na presente pesquisa pode ser atribuída à aparente adsorção das bolhas geradas durante a eletrólise pela grande quantidade de sólidos sedimentáveis da vinhaça eletrocoagulada (na ordem de 700 mL L^{-1}). As bolhas foram observadas após sua liberação durante a fase de compressão do lodo da mesma forma do que no Capítulo 2. Tal fenômeno foi registrado mesmo na menor densidade de corrente testada (2,2 mA cm^{-2}), pelo que não estaria relacionado com a taxa de geração de bolhas na eletrólise, mas sim pelas características físico-químicas da vinhaça e do lodo gerado após a eletrocoagulação.

4.1.1 Efeito dos fatores no consumo elétrico

Nos resultados da análise ANOVA para o ajuste do consumo elétrico (Tabela 5), observou-se que a resposta foi afetada significativamente pela corrente elétrica aplicada, de uma forma linear. Vários trabalhos encontrados na literatura reportaram a influência da corrente aplicada no consumo elétrico, atingindo uma considerável economia de energia com o uso de baixas correntes elétricas na eletrocoagulação (BEHBAHANI; ALAVI; ARAMI, 2011; DALVAND *et al.*, 2011; KARA *et al.*, 2013; YAVUZ; OGÜTVEREN, 2018). No entanto, esses estudos não abordaram a análise do consumo elétrico mantendo a dosagem Al^{+3} constante, atribuindo a economia à menor quantidade de coagulante liberado no meio, mas em detrimento do rendimento global do processo. Portanto, a influência da corrente elétrica no consumo elétrico registrada no presente estudo estaria relacionada a outros fenômenos, como a geração de calor pela passagem de corrente elétrica (conhecido como o efeito *Joule*) (CHEN, 2004; THIRUGNANASAMBANDHAM; SIVAKUMAR; SHINE, 2016), ou a dependência da voltagem da célula eletroquímica com a corrente aplicada (ATTOUR *et al.*, 2014; DOGGAZ *et al.*, 2018).

Tabela 5. Resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta: Consumo elétrico.

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor p
Modelo	36,523	5	7,305	11,33	0,009**
Densidade de corrente – Linear (x_1)	35,234	1	35,234	56,92	0,017**
Densidade de corrente – Quadrático (x_1^2)	0,219	1	0,219	0,35	0,612
Agitação – Linear (x_2)	0,933	1	0,933	1,51	0,344
Agitação – Quadrático (x_2^2)	0,044	1	0,044	0,07	0,814
Densidade de corrente x Agitação – Interação (x_1x_2)	0,004	1	0,004	0,01	0,942
Resíduos	3,223	5	0,644		
Falta de ajuste	1,985	3	0,661	1,07	0,517
Erro puro	1,238	2	0,619		
TOTAL	39,746	10			

** Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$)

Testando diferentes modelos matemáticos simplificados a partir do modelo polinomial completo, obteve-se a Equação 9, a qual apresentou os maiores valores dos coeficientes de determinação R^2 e $R^2_{ajustado}$, de 91,0% e 88,7%, respectivamente, e um modelo e ajuste estatisticamente significativo ($p < 0,001$ para o modelo simplificado e $p = 0,720$ para falta de ajuste). Segundo Montgomery (2017), o valor de R^2 pode se entender como a porcentagem da variação da variável resposta (consumo

elétrico) que é explicada pela expressão matemática (Equação 9), enquanto o valor de $R^2_{ajustado}$ se compreende como a mesma porcentagem, mas corrigida levando em conta o número de coeficientes contidos no modelo. A importância da análise de ambos coeficientes de determinação baseia-se no fato de que a proximidade entre ambos valores sugere uma elevada capacidade preditiva do modelo.

$$y_1 = 13,77 + 2,10 x_1 + 0,34 x_2 \quad \text{Equação 9}$$

Na qual y_1 é o consumo elétrico da EC, expressado em kWh m⁻³. A expressão matemática simplificada ainda mostrou o coeficiente do efeito da agitação (x_2) no consumo elétrico. A influência do fator tem se registrado na literatura (SRIDHAR *et al.*, 2011), e estaria relacionada à aderência das bolhas gasosas geradas eletroliticamente na superfície dos eletrodos, as quais poderiam incrementar a voltagem de célula caso não sejam corretamente liberadas.

4.1.2 Efeito dos fatores no aumento de temperatura no reator

Embora a maioria dos trabalhos registrados na literatura científica não levaram em consideração o aumento da temperatura devida à passagem de corrente pelo eletrólito (Efeito *Joule*), o entendimento deste fenômeno é de grande importância para avaliar a viabilidade técnica do processo. No presente estudo, o aumento de temperatura registrado no reator após a eletrocoagulação se mostrou significativamente afetado pela corrente elétrica (Tabela 6), como se registrou em outros trabalhos usando similares faixas de densidade de corrente (ISA *et al.*, 2014; TSIOPTSIAS *et al.*, 2015).

Tabela 6. Resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta: Aumento de temperatura

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor p
Modelo	131,214	5	26,243	4,70	0,057
Densidade de corrente – Linear (x_1)	114,753	1	114,753	28,10	0,034**
Densidade de corrente – Quadrático (x_1^2)	13,604	1	13,604	3,33	0,209
Agitação – Linear (x_2)	0,147	1	0,147	0,04	0,867
Agitação – Quadrático (x_2^2)	0,221	1	0,221	0,05	0,838
Densidade de corrente x Agitação – Interação (x_1x_2)	0,062	1	0,062	0,02	0,913
Resíduos	27,922	5	5,584		
Falta de ajuste	19,755	3	6,585	1,61	0,405
Erro puro	8,167	2	4,083		
TOTAL	159,136	10			

** Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$)

Reduzindo o modelo matemático segundo os critérios citados anteriormente, atingiu-se a Equação 10, a qual se ajustou nos dados experimentais com um alto grau de significância ($p = 0,001$ para o modelo simplificado e $p = 0,639$ para falta de ajuste), com coeficientes R^2 e $R^2_{ajustado}$, de 82,2% e 77,7%, respectivamente. Na qual y_2 é o aumento de temperatura no reator eletrolítico após a eletrólise, expresso em °C.

$$y_2 = 18,85 + 3,79 x_1 - 1,61 x_1^2 \quad \text{Equação 10}$$

4.1.3 Efeito dos fatores na remoção de turbidez

Na Tabela 7 observa-se que a remoção de turbidez dependeu do fator agitação (x_2) durante a eletrólise. Comportamento reportado na literatura para eletrocoagulação de outros efluentes (SRIDHAR *et al.*, 2014; ESKIBALCI; OZKAN, 2018) e relacionado ao fato de que o grau de mistura no meio líquido influencia substancialmente a taxa de interação entre os coagulantes gerados pela eletrólise e as partículas suspensas-coloidais, além da formação e estabilidade dos flocos durante a eletrocoagulação (IFILL; ETSSELL, 2011).

Tabela 7. Resultados da análise de variância (ANOVA) para a resposta: Remoção de turbidez

Fonte de variação	Soma de quadrados	Graus de liberdade	Quadrado médio	Valor F	Valor p
Modelo	3,720	5	0,744	19,24	0,003**
Densidade de corrente – Linear (x_1)	<0,001	1	<0,001	<0,01	0,996
Densidade de corrente – Quadrático (x_1^2)	0,293	1	0,293	7,42	0,112
Agitação – Linear (x_2)	1,856	1	1,856	47,06	0,020**
Agitação – Quadrático (x_2^2)	1,772	1	1,772	44,94	0,021**
Densidade de corrente x Agitação – Interação (x_1x_2)	0,068	1	0,068	1,71	0,321
Resíduos	0,193	5	0,039		
Falta de ajuste	0,114	3	0,038	0,97	0,544
Erro puro	0,079	2	0,039		
TOTAL	3,913	10			

** Significativo a 95% de confiança ($p < 0,05$)

O modelo empírico simplificado se apresenta na Equação 11, o qual apresenta ajuste significativo a 95% de grau de confiança ($p < 0,001$ para o modelo simplificado e $p = 0,649$ para falta de ajuste) e coeficientes R^2 e $R^2_{ajustado}$, de 95,1% e 91,8%, respectivamente. Observou-se ainda o coeficiente da densidade de corrente elétrica (x_1) e da interação entre ambos fatores (x_1x_2), os quais podem estar relacionados à influência da taxa de geração de bolhas gasosas geradas pela eletrólise, as quais também afetam o grau de mistura no reator (BELHOUT *et al.*, 2010).

$$y_7 = 98,55 - 0,23 x_1^2 + 0,48 x_2 - 0,56 x_2^2 - 0,13 x_1 x_2 \quad \text{Equação 11}$$

Na qual y_7 é a porcentagem de remoção de turbidez após a eletrocoagulação.

4.1.4 Análise das superfícies de resposta

A eletrocoagulação com $2,2 \text{ mA cm}^{-2}$ representou uma economia de aproximadamente 35% no consumo elétrico quando comparado ao uso de $10,0 \text{ mA cm}^{-2}$ (Figura 2a). No entanto, tal redução implicou aumento do tempo de eletrólise de 2 até 9 horas (Equação 4), já que a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise foi mantida constante nos experimentos ($2,9 \text{ g L}^{-1}$).

O aumento de temperatura seguiu a mesma tendência do consumo elétrico até $6,1 \text{ mA cm}^{-2}$ para depois se estabilizar em torno de $20\text{-}22^\circ\text{C}$ (Figura 2b). A estabilização nessa temperatura pode estar relacionada à capacidade de dissipação de calor do reator de bancada. Ryan *et al.* (2008) observaram o aumento de 18°C na eletrocoagulação de efluente de indústria de processamento de melão após dosagem de $0,8 \text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} usando $13,7 \text{ mA cm}^{-2}$. Em água residual da elaboração de açúcar de beterraba, Tsiptsias *et al.* (2015) registraram o aumento de até 40°C após a EC por 5 horas. O aquecimento do meio pode limitar o uso desta tecnologia, tanto pelo desperdício de energia quanto pela infraestrutura necessária e segurança na sua operação. Nesse sentido, recomenda-se o uso de correntes que não levem a aumento excessivo da temperatura do efluente durante a eletrólise.

Na determinação do ponto de operação ótimo, deve se levar em conta tanto o consumo elétrico quanto as perdas de energia (pelo aumento de temperatura, efeito *Joule*), mas também efetividade do tratamento. Na Figura 2c, pode se observar que a remoção de turbidez atingiu valores máximos entre 340 e 580 rpm e valores mínimos nas condições extremas (0 e 680 rpm). Tal comportamento foi reportado na literatura, sendo atribuído a que a mistura deficiente do meio diminui a frequência de colisão entre partículas e coagulante, enquanto a agitação elevada ocasiona quebra dos flocos formados. Em ambos casos a eficiência do processo é prejudicada (ESKIBALCI; OZKAN, 2018).

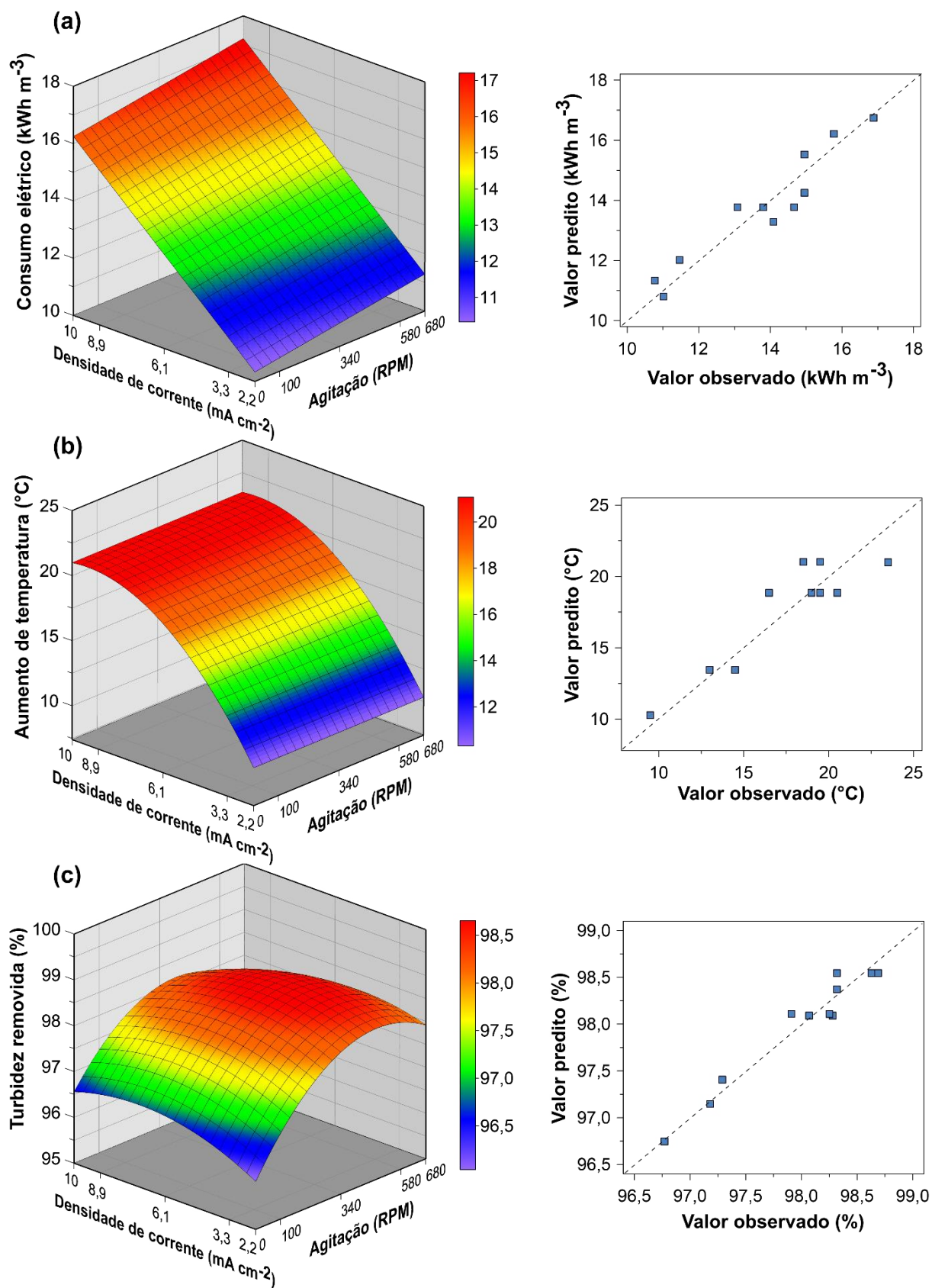


Figura 2. Superfícies de resposta para a influência da densidade de corrente elétrica e agitação no consumo elétrico (a), aumento de temperatura após eletrocoagulação (b) e turbidez removida (c).

Nesse sentido, após análise da Equação 11, o ponto máximo de remoção de turbidez se encontrou no valor de $6,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e 430 rpm. Levando em conta que esse valor de densidade de corrente requereu um tempo de eletrólise razoável (187 min \approx 3 horas), sugeriu-se estas condições como as ótimas para conduzir a eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-açúcar.

4.2 Experimento nas condições otimizadas

A Tabela 8 apresenta os resultados obtidos no experimento nas condições otimizadas estatisticamente ($6,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e 430 rpm). Observou-se que os valores preditos se encontraram dentro da faixa dos dados obtidos, o que demonstrou a elevada capacidade preditiva dos modelos.

Tabela 8. Resultados do experimento nas condições otimizadas*.

PARÂMETRO	RESULTADO	
	Experimental	Predito (Modelo)
Remoção de turbidez (%)	$98,8 \pm 0,2$	98,6
Aumento de temperatura (°C)	$18,3 \pm 1,6$	18,9
Consumo elétrico (kWh m^{-3})	$13,5 \pm 1,7$	13,9

Valor médio \pm desvio padrão (n = 3).

*Condições otimizadas: Espaçamento 1 cm; $2,9 \text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} ; $6,1 \text{ mA cm}^{-2}$ e 430 rpm.

A eletrocoagulação nestas condições experimentais consumiu 60% menos energia elétrica em relação aos resultados obtidos no Capítulo 1 ($33,4 \text{ kWh m}^{-3}$) e 40% menos em relação ao valor obtido no Capítulo 2 ($22,2 \text{ kWh m}^{-3}$), para a dosagem de $2,9 \text{ g L}^{-1} \text{ Al}^{+3}$. O menor consumo elétrico foi devido à menor densidade de corrente utilizada nas condições otimizadas ($6,1 \text{ mA cm}^{-2}$ frente a 20 mA cm^{-2} utilizada nos Capítulos 1 e 2), o que permitiu conduzir a eletrólise a $1,6 \pm 0,2 \text{ V}$.

O processo de EC nas condições otimizadas apresentou um custo estimado de $\text{R\$ } 24,70 \text{ m}^{-3}$, o que representou a diminuição de 14% em relação ao valor obtido no Capítulo 1 ($\text{R\$ } 28,70 \text{ m}^{-3}$) e de 6% em relação ao obtido no Capítulo 2 ($\text{R\$ } 26,40 \text{ m}^{-3}$), para a dosagem de $2,9 \text{ g L}^{-1} \text{ Al}^{+3}$ pela eletrólise. Analisando a estrutura do custo obtido no presente Capítulo, observou-se que aproximadamente 88% dele foi devido ao consumo do alumínio metálico ($\text{R\$ } 21,90 \text{ m}^{-3}$), sendo o 12% restante relacionado ao consumo elétrico ($\text{R\$ } 2,80 \text{ m}^{-3}$).

Na Tabela 9, apresenta-se os resultados da caracterização físico-química da vinhaça *in natura* e após eletrocoagulação nas condições otimizadas. Os resultados

indicaram remoção considerável do fósforo total da vinhaça (85,7%), valor similar ao reportado por Krishna *et al.* (2010) após eletrocoagulação de vinhaça biodigerida (remoção de 84,7%) usando 30 mA cm⁻². Sabe-se que o fósforo é um nutriente essencial para o cultivo de microalgas, sendo necessário para a biossíntese de ácidos nucléicos e ATP. Nesse sentido, segundo Grobbelaar (2004), pode se usar a relação de *Redfield* (relação molar de 16N:1P) para estimar uma possível limitação de fósforo no posterior cultivo da microalga. Levando em conta que a vinhaça após eletrocoagulação apresentou uma relação molar de aproximadamente 10N:1P, o efluente clarificado ainda teria 60% de fósforo em excesso para o cultivo de *D. subspicatus*.

Tabela 9. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura* e após eletrocoagulação nas condições otimizadas.

PARÂMETRO	Vinhaça <i>in natura</i>	Vinhaça eletrocoagulada*	
		Valor	Remoção
pH	4,5 ± 0,1 b	7,2 ± 0,6 a	-
Turbidez (NTU)	2400 ± 400 a	30 ± 4 b	98,8%
Cor (Abs _{475nm})	0,38 ± 0,01 a	0,10 ± 0,03 b	73,7%
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	13,6 ± 1,5 a	10,6 ± 0,6 b	22,1%
Sólidos dissolvidos (g L ⁻¹)	6,4 ± 0,4 a	5,0 ± 0,3 b	22,1%
Sólidos suspensos (g L ⁻¹)	5,2 ± 0,3 a	0,20 ± 0,01 b	96,1%
Sólidos sedimentáveis (mL L ⁻¹)	38 ± 6 b	730 ± 180 a	-
Carbono orgânico total (g L ⁻¹)	10,0 ± 0,6 a	5,4 ± 0,4 b	46,3%
Nitrogênio total (g L ⁻¹)	0,60 ± 0,07 a	0,27 ± 0,04 b	54,2%
Fósforo total, expresso como P (g L ⁻¹)	0,42 ± 0,02 a	0,06 ± 0,02 b	85,7%
Potássio, expresso como K (g L ⁻¹)	3,6 ± 0,1 a	3,1 ± 0,2 b	13,9 %
Alumínio, expresso como Al (mg L ⁻¹)	15,3 ± 2,0 a	16,9 ± 0,3 a	-

*Condições otimizadas: Espaçamento 1 cm; 2,9 g L⁻¹ de Al⁺³; 6,1 mA cm⁻² e 430 rpm.

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre valores do parâmetro pelo teste F ($p < 0,05$).

Por outro lado, não se observou um aumento considerável de alumínio na vinhaça após eletrocoagulação (Tabela 9), embora tenha se dosado 2,9 g L⁻¹ de Al⁺³ pela eletrólise no meio. Segundo Bratby (2016), as espécies de alumínio poli-nucleares Al_n(OH)_y^{3n-y} formadas na hidrólise do Al⁺³ atingem sua solubilidade mínima entre pH de 6 a 8. Considerando que o pH da vinhaça após eletrocoagulação se encontrou nessa faixa, pode se concluir que o alumínio dosado no meio pela eletrólise foi precipitado junto ao material suspenso desestabilizado (lodo).

Na Figura 3a, observa-se a porcentagem ocupada pelo lodo conforme o tempo de sedimentação. Similar ao observado no Capítulo 2, o lodo sedimentou seguindo o modelo de Kynch (KYNCH, 1952), mas apresentou uma fase de coalescência mais curta e uma velocidade máxima de sedimentação maior, em torno de 10 a 15 cm h⁻¹ (Figura 3b). A fase de compressão do lodo iniciou após 1,5 horas aproximadamente atingindo o volume final de 45% após 24 horas.

A velocidade de sedimentação obtida, embora superior à observada no Capítulo 2, ainda pode ser considerada baixa em relação a estudos de eletrocoagulação em outros efluentes, os quais reportaram valores na faixa de 30 a 200 cm h⁻¹ (LAI; LIN, 2004; ZODI *et al.*, 2010; KHORRAM; FALLAH, 2018). Experimentalmente, na fase de compressão do lodo foi observada a liberação de bolhas gasosas na mesma forma do que o reportado anteriormente e no Capítulo 2, pelo que tal fenômeno prejudicaria a sedimentação mesmo nas condições de eletrocoagulação otimizadas.

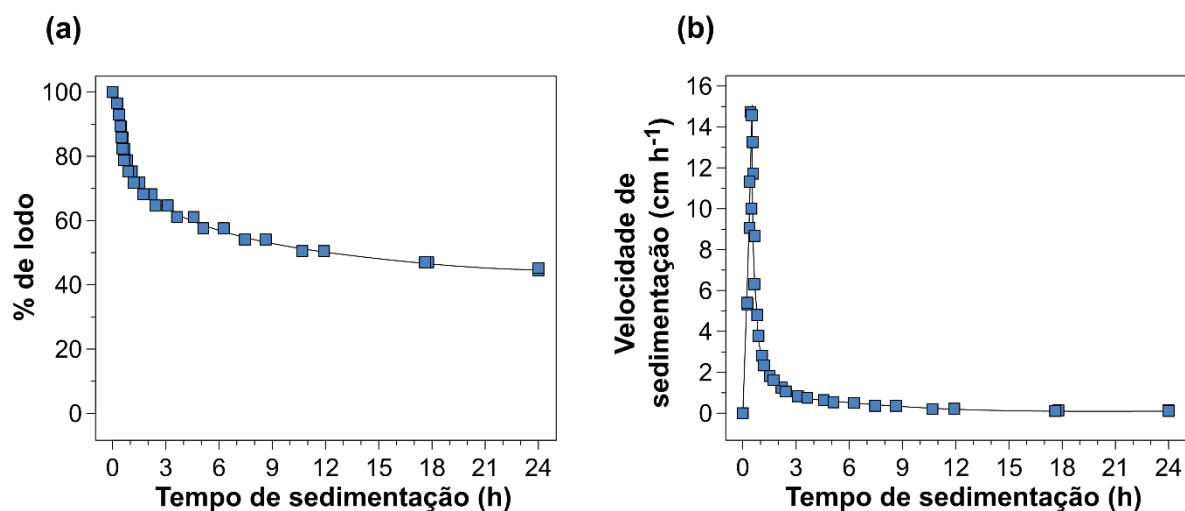


Figura 3. Porcentagem (a) e velocidade de sedimentação (b) do lodo gerado após eletrocoagulação nas condições otimizadas (Espaçamento 1 cm; 2,9 g L⁻¹ de Al⁺³; 6,1 mA cm⁻² e 430 rpm).

5 Conclusões

Neste capítulo, foi avaliado o efeito da densidade de corrente elétrica e da agitação no rendimento do processo e na sedimentabilidade do lodo gerado após eletrocoagulação, usando o delineamento experimental central composto rotacional (DCCR) e a metodologia de superfície de resposta. Os resultados apresentados mostraram que o consumo elétrico do processo e o aumento de temperatura no reator

após a eletrólise foram influenciados pela densidade de corrente usada na eletrocoagulação, atingindo os valores mínimos usando os menores valores de densidades de corrente. A agitação influenciou a eficiência na remoção de turbidez do efluente, atingindo valores máximos na faixa intermediária. Por outro lado, nem a sedimentabilidade do lodo gerado nem o pH final e a remoção de carbono orgânico total, nitrogênio total, cor, sólidos dissolvidos e sólidos suspensos, mostraram ser significativamente influenciados pelos fatores, nas faixas estudadas.

Levando em conta esses resultados, sugeriu-se as condições de eletrocoagulação ótimas (6,1 mA cm⁻² e 430 rpm) para uma máxima remoção de turbidez, mínimo consumo elétrico e aumento de temperatura, porém também um tempo de eletrólise razoável. Foi calculado o custo aproximado do processo nestas condições experimentais, concluindo que a maior parte do custo (ao redor do 70%) foi relacionado ao consumo dos eletrodos de alumínio metálico (dosagem de Al⁺³). Observou-se uma baixa velocidade de sedimentação e um elevado volume final ocupado pelo lodo mesmo nas condições otimizadas, pelo que se sugere a pesquisa de outro método de separação do lodo gerado.

6 Literatura citada

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Resultados Leilões de Geração, 2014-2019. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/leiloes>>. Acesso em: 3 julho 2019.

APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21 ed. Washington, D.C., 2005.

ATTOUR, A.; TOUATI, M.; TLILI, M.; BEN AMOR, M.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Influence of operating parameters on phosphate removal from water by electrocoagulation using aluminum electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 123, p. 124-129, 2014.

BEHBAHANI, M.; ALAVI M. M. R.; ARAMI, M. Techno-economical evaluation of fluoride removal by electrocoagulation process: Optimization through response surface methodology. **Desalination**, v. 271, p. 209-218, 2011.

BELHOUT, D.; GHERNAOUT, D.; DJEZZAR-DOUAKH, S.; KELLIL, A. Electrocoagulation of a raw water of Ghrib Dam (Algeria) in batch using aluminium and iron electrodes. **Desalination and Water Treatment**, v. 16, n. 1-3, p. 1-9, 2010.

BELHOUT, D.; GHERNAOUT, D.; DJEZZAR-DOUAKH, S.; KELLIL, A. Electrocoagulation of a raw water of Ghrib Dam (Algeria) in batch using aluminium and iron electrodes. **Desalination and Water Treatment**, v. 16, n. 1-3, p. 1-9, 2010.

BRATBY, J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, 2016.

CHEN, G. Electrochemical technologies in wastewater treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 38, p. 11-41, 2004.

DALVAND, A.; GHOLAMI, M.; JONEIDI, A.; MAHMOODI, N. M. Dye Removal, Energy Consumption and Operating Cost of Electrocoagulation of Textile Wastewater as a Clean Process. **Clean – Soil, Air, Water**, v. 39, n. 7, p. 665-672, 2011.

DAVID, C.; ARIVAZHAGAN, M.; TUVAKARA, F. Decolorization of distillery spent wash effluent by electro oxidation (EC and EF) and Fenton processes: A comparative study. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 121, p. 142-148, 2015.

DOGGAZ, A.; ATTOUR, A.; MOSTEFA, M. L. P.; TLILI, M.; LAPICQUE, F. Iron removal from waters by electrocoagulation: Investigations of the various physicochemical phenomena involved. **Separation and Purification Technology**, v. 203, p. 217-225, 2018.

ESKIBALCI, M. F.; OZKAN, M. F. Comparison of conventional coagulation and electrocoagulation methods for dewatering of coal preparation plant. **Minerals Engineering**, v. 122, p. 106-112, 2018.

GARCIA-SEGURA, S.; EIBAND, M. M. S. G.; MELO, J. V.; MARTÍNEZ-HUITLE, C. A. Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 801, p. 267-299, 2017.

GROBBELAAR, J. U. Algal nutrition. In: RICHMOND, A. Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. Blackwell Science, 2004. Cap. 6, p. 97-115.

IFILL, R. O.; ETSSELL, T. H. Effect of agitation on the settling behaviour of electrocoagulated silica. **International Journal of Mineral Processing**, v. 99, p. 61-69, 2011.

ISA, M. H.; EZECHI, E. H.; AHMED, Z.; MAGRAM, S. F.; KUTTY, S. R. M. Boron removal by electrocoagulation and recovery. **Water Research**, v. 51, p. 113-123, 2014.

KALLEL, A.; ATTOUR, A. TRABELSI, I. Electro-coagulation treatment of raw and autoclaved landfill leachate with aluminum electrodes: case study of Djebel Chakir (Tunisia). **Arabian Journal of Geosciences**, v. 10, n. 85, p. 1-8, 2017.

KARA, S.; GÜRBULAK, E.; EYVAZ, M.; YÜKSEL, E. Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 5421–5429, 2013.

KHORRAM, A. G.; FALLAH, N. Comparison of sludge settling velocity and filtration time after electrocoagulation process in treating industrial textile dyeing wastewater: RSM optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2018.

KRISHNA, B. M.; MURTHY, U. N.; KUMAR, B. M.; LOKESH, K. S. Electrochemical pretreatment of distillery wastewater using aluminum electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, p. 663–673, 2010.

KYNCH, G. J. A theory of sedimentation. **Transactions of the Faraday Society**, v. 48, p. 166-176, 1952.

LAI, C. L.; LIN, S. H. Treatment of chemical mechanical polishing wastewater by electrocoagulation: system performances and sludge settling characteristics. **Chemosphere**, v. 54, n. 3, p. 235-242, 2004.

LIANG, Z.; WANG, Y.; ZHOU, Y.; LIU, H.; WU, Z. Stoichiometric relationship in the coagulation of melanoidins-dominated molasses wastewater. **Desalination**, v. 250, p. 42-48, 2010.

MDIC – MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. COMEX-STAT, Estatísticas de comércio exterior do Brasil, Exportação e Importação Geral 2018, item NCM 76011000. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 3 julho 2019.

MOLLAH, M. Y. A.; SCHENNACH, R.; PARGA, J. R.; COCKE, D. L. *Electrocoagulation (EC) — science and applications*. **Journal of Hazardous Materials**, v. B84, p. 29-41, 2001.

MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, 2017.

RYAN, D.; GADD, A.; KAVANAGH, J.; ZHOU, M.; BARTON, G. A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 347-352, 2008.

SRIDHAR, R.; SIVAKUMAR, V.; IMMANUEL, V. P.; MARAN, J. P. Treatment of pulp and paper industry bleaching effluent by electrocoagulant process. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, p. 1495–1502, 2011.

SRIDHAR, R.; SIVAKUMAR, V.; MARAN, J. P.; THIRUGNANASAMBANDHAM, K. Influence of operating parameters on treatment of egg processing effluent by electrocoagulation process. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 11, n. 6, p. 1619-1630, 2014.

THIRUGNANASAMBANDHAM, K.; SIVAKUMAR, V.; SHINE, K. Studies on treatment of egg processing industry wastewater using electrocoagulation method: optimization using response surface methodology. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, n. 46, p. 21721-21729, 2016.

TSIOPTSIAS, C.; PETRIDIS, D.; ATHANASAKIS, N.; LEMONIDIS, I.; DELIGIANNIS, A.; SAMARAS, P. Post-treatment of molasses wastewater by electrocoagulation and process optimization through response surface analysis. **Journal of Environmental Management**, v. 164, p. 104-113, 2015.

VON SPERLING, M. Basic Principles of Wastewater Treatment - Biological Wastewater Treatment Series, IWA Publishing, 2007.

YAVUZ, Y; OGÜTVEREN, Ü.B. Treatment of industrial estate wastewater by the application of electrocoagulation process using iron electrodes. **Journal of Environmental Management**, v. 207, p. 151-158, 2018.

ZODI, S. LOUVET, J. N.; MICHON, C.; POTIER, O.; PONS, M. N.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Electrocoagulation as a tertiary treatment for paper mill wastewater: Removal of non-biodegradable organic pollution and arsenic. **Separation and Purification Technology**, v. 81, n. 1, p. 62-68, 2011.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Treatment of the textile wastewaters by electrocoagulation: Effect of operating parameters on the sludge settling characteristics. **Separation and Purification Technology**, v. 69, n. 1, p. 29-36, 2009.

ZODI, S.; POTIER, O.; LAPICQUE, F.; LECLERC, J. P. Treatment of the industrial wastewaters by electrocoagulation: Optimization of coupled electrochemical and sedimentation processes. **Desalination**, v. 261, n. 1-2, p. 186-190, 2010.

CAPÍTULO 4. CULTIVO DE *Desmodesmus subspicatus* EM VINHAÇA DE CANA-DE-AÇÚCAR PRÉ-TRATADA POR ELETROCOAGULAÇÃO: AVALIAÇÃO DA FILTRABILIDADE DO LODO GERADO, DO CULTIVO MIXOTRÓFICO E DA BIOMASSA OBTIDA

1 Resumo

Neste capítulo, foi avaliada a filtração como técnica de separação do lodo gerado após eletrocoagulação da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura* utilizando eletrodos de alumínio e as condições do processo otimizadas no Capítulo 3, mediante registro do tempo de filtração e o cálculo da resistência específica da torta formada. Os resultados indicaram uma elevada filtrabilidade (baixa resistência específica da torta), obtendo-se também economia no custo do processo devido à menor dosagem de Al^{+3} necessária para a clarificação. O subsequente cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* no efluente clarificado foi comparado com o cultivo puramente heterotrófico (sem o efeito da luminosidade), em meio padrão BG11 (cultivo autotrófico) e branco (sem inoculação de *D. subspicatus* na vinhaça pré-tratada) em agitador orbital por 48 horas. Os resultados sugeriram que o fornecimento de luz, potencializado pela etapa prévia de clarificação, diminuiu o tempo necessário para sua adaptação ao meio de cultivo e possibilitou uma maior produtividade celular em relação ao cultivo no escuro (heterotrófico). O branco indicou potencial crescimento

paralelo de micro-organismos contaminantes remanescentes na vinhaça após pré-tratamento por eletrocoagulação. A biomassa obtida após cultivo mixotrófico em biorreator de bancada apresentou um teor de lipídios e proteínas de 8,6 e 25,3 %, respectivamente. A produtividade lipídica e proteica atingiu valores elevados (de 75,3 e 208,2 mg L⁻¹ dia⁻¹, respectivamente), sugerindo que o cultivo de *D. subspicatus* em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação seria uma alternativa promissora para a produção de lipídios e proteínas microalgais.

2 Introdução

Estima-se que por cada litro de etanol combustível produzido se gera em torno de 10 a 14 litros de vinhaça, a principal água residuária do processo produtivo (DIAS *et al.*, 2015). Embora sua disposição *in natura* no solo na forma de fertirrigação é permitida pela legislação ambiental (CETESB, 2015), o volume é limitado e o excedente deve ser tratado. Entre as alternativas, destaca-se o cultivo de microalgas, opção interessante uma vez que a biomassa microalgal produzida após tratamento é uma potencial fonte de bioprodutos de valor econômico (BRASIL; SILVA; SIQUEIRA, 2016). No entanto, devido às características físico-químicas da vinhaça (elevada turbidez e pH ácido) se faz necessário um processo de tratamento prévio a fim de adequar o efluente como meio de cultivo.

No Capítulo 1, observou-se que a EC foi um método eficiente para a clarificação e neutralização da vinhaça, permitindo dessa forma o cultivo da microalga *D. subspicatus*. Também se concluiu que os melhores resultados em relação à produtividade de biomassa e à remoção de carbono orgânico e nitrogênio total do efluente obtinham-se usando eletrodos de alumínio no pré-tratamento. Por outro lado, nos Capítulos 2 e 3 se sugeriram as condições ótimas para conduzir a eletrocoagulação para atingir a máxima remoção de turbidez e mínimo consumo elétrico em um tempo de eletrólise razoável. No entanto, o lodo gerado após o tratamento apresentou uma baixa velocidade de sedimentação (entre 10 a 15 cm h⁻¹) e elevado volume final (≈ 45%) mesmo nas condições otimizadas, pelo que se sugeriu o estudo de um método de separação de lodo alternativo à sedimentação.

Nesse sentido, o presente capítulo teve como objetivo avaliar a filtração como método de separação do lodo gerado após eletrocoagulação e aprofundar o estudo do cultivo de *D. subspicatus* no efluente clarificado, comparando o cultivo mixotrófico

da microalga com outras condições de cultivo, avaliando o cultivo em uma escala maior (biorreator) e caracterizando a biomassa obtida (lipídios e proteína).

3 Material e Métodos

3.1 Vinhaça de cana-de-açúcar

A vinhaça utilizada no estudo foi coletada no mês de setembro/2017 diretamente da saída das colunas de destilação de uma usina sucroalcooleira de Araras-SP em recipientes plásticos de 20 L e conduzida para o Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), *Campus* Araras-SP. No local, as amostras foram fracionadas em recipientes plásticos de 2 L e congeladas (-20°C) até uso. A caracterização da vinhaça *in natura* utilizada no estudo é descrita na Tabela 1.

Tabela 1. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura*.

PARÂMETRO	VALOR	UNIDADES
pH	4,4 ± 0,1	-
Turbidez	2250 ± 200	NTU
Condutividade elétrica (CE)	13,5 ± 0,6	mS cm ⁻¹
Sólidos dissolvidos (SD)	6,3 ± 0,3	g L ⁻¹
Sólidos suspensos (SS)	5,4 ± 0,2	g L ⁻¹
Carbono orgânico total (COT)	10,1 ± 0,3	g L ⁻¹
Nitrogênio total (NT)	0,63 ± 0,01	g L ⁻¹
Potássio, expresso como K	3,53 ± 0,04	g L ⁻¹

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

3.2 Eletrocoagulação

Usou-se um reator eletrolítico de bancada tipo batelada (Figura 1), composto por: (1) fonte elétrica de corrente contínua (0-12 V; 0-50 A); (2) cuba eletrolítica de material plástico de 3 L (150 x 150 x 150 mm), contendo 2,8 L de vinhaça *in natura*; (3) eletrodos de alumínio (125 x 80 x 2 mm) em arranjo paralelo, 5 cátodos e 5 ânodos, com uma área anódica total de 900 cm² (relação área anódica : volume = 0,321 cm⁻¹) e distância cátodo-ânodo de 1 cm; (4) agitador magnético (45 x 9 mm diâmetro); (5) ponto de amostragem; (6) saída de gases. A eletrocoagulação (EC) foi conduzida em triplicata por até 3,5 horas, com corrente constante de 5,5 A (densidade de corrente = 6,1 mA cm⁻²), inversão de polaridade automática em intervalos de 15 min e agitação de 430 rpm.

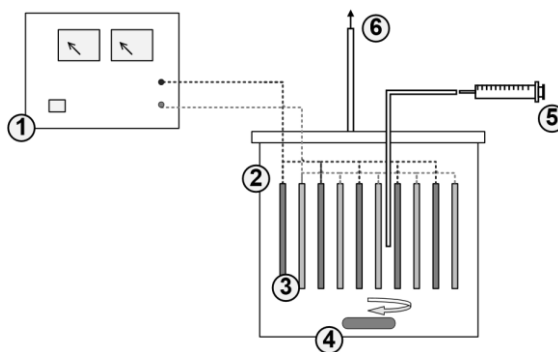


Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.

Os experimentos foram conduzidos a temperatura ambiente de 25°C. A coleta de amostras ocorreu após 0; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 e 3,5 horas de eletrólise, correspondente à dosagem de 0; 0,3; 0,7; 1,0; 1,3; 1,6; 2,0 e 2,3 g L⁻¹ de alumínio (Al⁺³), respectivamente, valores calculados segundo a Equação 1 (lei de *Faraday*). Na qual: m = dosagem de Al⁺³ (massa de ânodo de alumínio dissolvido na eletrólise), expresso em g L⁻¹; I = corrente elétrica aplicada durante a eletrólise (5,5 A); t = tempo de eletrólise expresso em h; M = massa molar do alumínio (27 g mol⁻¹); z = carga elétrica do íon alumínio (3); F = constante de *Faraday* (96500 C mol⁻¹); Vol = volume de vinhaça (2,8 L).

$$m = \frac{I t M}{3600 z F Vol} \quad \text{Equação 1}$$

Após a coleta, cada amostra foi conduzida para o teste de filtração e posterior determinação de sólidos dissolvidos, turbidez, carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e pH do líquido filtrado. A porcentagem de remoção de cada parâmetro conforme a dosagem de Al⁺³ foi calculada a partir dos valores da vinhaça *in natura*.

Calculou-se o consumo de energia elétrica com a Equação 2, expresso em kWh m⁻³. O custo aproximado da EC (R\$ m⁻³) foi calculado com a Equação 3, considerando o consumo dos eletrodos (dosagem de Al⁺³) e o consumo da energia elétrica.

$$E = \frac{\int_0^t V_{cel(t)} I dt}{Vol} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Custo estimado} = m a + E b \quad \text{Equação 3}$$

Na qual: E = consumo de energia elétrica pela eletrólise (kWh m^{-3}); t = tempo de eletrólise expresso em h; $V_{cel(t)}$ = voltagem nos eletrodos a cada tempo t expressa em V; I = corrente elétrica aplicada na eletrólise (5,5 A); V_{ol} = volume de vinhaça (2,8 L); m = dosagem de Al^{+3} (massa de ânodo de alumínio dissolvido na eletrólise), expresso em kg m^{-3} ; a = custo do alumínio metálico no mercado brasileiro, calculado como $\text{R\$ } 7,54 \text{ kg}^{-1}$ a partir dos dados das exportações brasileiras registrados no MDIC (2018); b = custo da energia elétrica para a usina de produção de etanol combustível, calculado como $\text{R\$ } 0,21 \text{ kWh}^{-1}$ a partir do preço de venda da energia elétrica gerada a partir do bagaço de cana-de-açúcar segundo a ANEEL (2019), levando em conta os leilões de geração de energia dos últimos 5 anos.

3.3 Testes de filtração

As amostras coletadas durante a eletrocoagulação foram submetidas a uma etapa de filtração a pressão constante (-68 kPa) para a separação sólido/líquido do lodo, usando um funil Büchner e papel filtro Whatman® No. 1 (diâmetro de poro $\approx 11 \mu\text{m}$) de 3 cm de diâmetro (área do filtro $7,07 \times 10^{-4} \text{ m}^2$). Após filtração, o líquido filtrado foi conduzido para análise físico-química e o lodo retido no filtro foi conduzido para secagem (105°C por 24 horas) a fim de determinar a concentração do lodo gerado após eletrocoagulação (C_{lodo}), expresso em kg de lodo por m^3 de vinhaça (kg m^{-3}).

A avaliação da filtrabilidade do lodo gerado conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise foi realizada por dois métodos. O primeiro foi através do registro do tempo necessário para filtrar 10 mL do lodo nas condições de filtração mencionadas anteriormente. O segundo foi mediante cálculo da resistência específica da torta (α), determinada através de análise de regressão linear (Equação 4) dos dados obtidos no registro do volume filtrado (V_{FT}) a cada tempo de filtração (t_{FT}), e usando as Equações 5 e 6 conforme McCabe *et al.* (2001).

$$\frac{dt_{FT}}{dV_{FT}} = K_p V_{FT} + \beta \quad \text{Equação 4}$$

$$\alpha = \frac{K_p C_{lodo} \mu_{FT}}{A^2 (-\Delta p)} \quad \text{Equação 5}$$

$$R_m = \frac{\beta A (-\Delta p)}{\mu_{FT}} \quad \text{Equação 6}$$

Na qual: t_{FT} = tempo de filtração (expresso em s); V_{FT} = volume filtrado acumulado no tempo de filtração t_{FT} (expresso em m³); K_p = coeficiente angular da regressão linear (expresso em s m⁻⁶); β = coeficiente linear da regressão (expresso em s m⁻³); α = resistência específica da torta (expressa em m kg⁻¹); C_{lodo} = concentração do lodo gerado após eletrocoagulação (expresso em kg m⁻³); μ_{FT} = viscosidade do líquido filtrado \approx viscosidade da água, 10⁻³ Pa s, segundo Bratby (2016); A = área do filtro (7,07 x10⁻⁴ m²); Δp = diferencial de pressão através do filtro (-6,8 x10⁴ Pa); R_m = resistência do meio filtrante (expressa em m⁻¹).

3.4 Avaliação do cultivo mixotrófico de *D. subspicatus*

O cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação (condição de cultivo 1) foi comparado com o heterotrófico (condição 2), autotrófico (controle, condição 3) e branco (condição 4, sem inóculo da microalga), conforme a Tabela 2. Os cultivos utilizando vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação como meio (condições 1, 2 e 4) foram conduzidos empregando vinhaça eletrocoagulada após uma dosagem de Al⁺³ determinada em base às características físico-químicas do líquido filtrado, o consumo elétrico e custo da eletrocoagulação, e a filtrabilidade do lodo gerado.

Tabela 2. Resumo de condições de cultivo.

CONDIÇÃO	DETALHE
1	Mixotrófico, em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação
2	Heterotrófico, em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação
3	Autotrófico (controle), em meio padrão BG11
4	Branco (sem inoculação de <i>D. subspicatus</i>), em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação

Os cultivos nas condições 1, 2 e 3 foram conduzidos com uma biomassa seca inicial de *D. subspicatus* (inóculo) de aproximadamente 0,3 g L⁻¹. Os procedimentos de propagação do inóculo e inoculação foram realizados da mesma forma do que no Capítulo 1. O cultivo em branco (sem inoculação de *D. subspicatus*, condição 4) foi conduzido a fim de estimar o crescimento dos micro-organismos remanescentes na vinhaça após pré-tratamento e o seu possível aporte na remoção de carbono orgânico e nitrogênio total do meio.

Os experimentos foram conduzidos em frascos transparentes e uma fonte luminosa de 2 klux (fotoperíodo 12 horas) para as condições de cultivo 1, 3 e 4. O cultivo na condição 2 (heterotrófico) foi realizado usando frascos cobertos com papel alumínio para evitar a incidência da luz. O cultivo autotrófico controle (condição 3) foi conduzido em meio padrão BG11 (RIPPKA *et al.*, 1979) sem fornecimento de uma fonte de carbono orgânico.

Os cultivos nas 4 condições foram conduzidos em triplicata (3 frascos Erlenmeyer de 125mL com 25 mL de meio de cultivo) em agitador orbital (200 rpm, 25°C) por 48 horas, de forma similar ao Capítulo 1. Os frascos de cada triplicata foram retirados em intervalos de 8, 16, 24, 32, 40 e 48 horas para determinação de biomassa seca, número de células de *D. subspicatus* e carbono orgânico total (COT), nitrogênio total (NT) e pH do meio de cultivo.

A velocidade específica de crescimento máxima da biomassa ($\mu_{m\acute{a}x\ biomassa}$), expressa em dia^{-1} , foi calculada mediante regressão linear dos dados obtidos durante a fase exponencial de crescimento da biomassa ajustados na Equação 7. A produtividade de biomassa ($P_{biomassa}$), expressa em $\text{g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, foi calculada segundo a Equação 8. Na qual: $X_{(t)}$ corresponde à biomassa seca (g L^{-1}) a cada tempo t (h) pertencente à fase exponencial de crescimento da biomassa; X_1 corresponde à biomassa seca no início da fase exponencial (g L^{-1}); t_1 corresponde ao tempo inicial da fase exponencial, expresso em h. X_o e X_f correspondem respectivamente à biomassa seca no início e no fim do cultivo, expressa em g L^{-1} ; t_f corresponde ao tempo total do cultivo.

$$\ln(X_{(t)}) = \ln(X_1) + \frac{\mu_{m\acute{a}x\ biomassa}}{24}(t - t_1) \quad \text{Equação 7}$$

$$P_{biomassa} = 24 \frac{X_f - X_o}{t_f} \quad \text{Equação 8}$$

Da mesma forma, foram calculados a velocidade específica de crescimento máxima celular ($\mu_{m\acute{a}x\ células}$) e produtividade celular ($P_{células}$), expressos em dia^{-1} , e $\text{cel L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$, respectivamente, com as Equações 7 e 8, porém empregando os valores de número de células e tempos de início e fim da fase exponencial do crescimento celular observados no experimento.

O rendimento biomassa/substrato ($Y_{biomassa/COT}$), expresso em g biomassa g COT⁻¹, foi calculado mediante regressão linear dos dados obtidos durante o cultivo ajustados na Equação 9.

$$X_{(t)} = X_o + Y_{biomassa/COT} COT_{consumido}(t) \quad \text{Equação 9}$$

Na qual: $X_{(t)}$ corresponde à biomassa seca (g L⁻¹) a cada tempo t (h) durante o cultivo, X_o corresponde à biomassa seca (g L⁻¹) no início do cultivo; $COT_{consumido}(t)$ corresponde à diferença entre o COT inicial do meio de cultivo e o COT do meio a cada tempo t (h) durante o cultivo, expressos em (g L⁻¹).

3.5 Cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* em biorreator e caracterização da biomassa obtida

O cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* em biorreator foi conduzido a fim de avaliar o aumento na escala de cultivo e de obter biomassa suficiente para sua caracterização em termos de lipídios e proteínas. Sendo assim, foi utilizado biorreator de bancada de boro-silicato de 3 L, contendo 2,2 L de vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação da mesma forma do que a empregada na condição 1 da Tabela 2. O cultivo foi realizado em duplicata a 200 rpm de agitação, 2 klux (fotoperíodo 12 horas), 1 VVM (volume de ar por volume de meio, por minuto) e temperatura controlada de 25°C, condições experimentais similares às usadas em anteriores trabalhos do grupo de pesquisa (FONTE, 2016; MORAIS, 2018). A concentração de oxigênio dissolvido (O₂ dissolvido, expresso em mg O₂ L⁻¹) e o pH do meio foram monitorados durante o cultivo, além da determinação de biomassa seca, número de células, COT e TN do meio em intervalos de 4 horas. A biomassa obtida no ensaio em biorreator após o tempo total de cultivo foi separada do meio por centrifugação (3000 rpm por 20 minutos) e caracterizada em termos de lipídios e proteínas segundo a Seção 3.6.

As produtividades lipídica ($P_{lipídica}$) e proteica ($P_{proteica}$), expressada em mg L⁻¹ dia⁻¹, foram calculadas conforme as Equações 10 e 11, respectivamente, nas quais X_o e X_f correspondem respectivamente à biomassa seca no início e no fim do cultivo, (mg L⁻¹); t_f corresponde ao tempo total do cultivo (h); $\%lipídios_o$ e $\%lipídios_f$ correspondem à porcentagem de lipídios na biomassa seca no início e fim do cultivo,

respectivamente; $\%_{proteína_o}$ e $\%_{proteína_f}$ correspondem à porcentagem de proteína na biomassa seca no início e fim do cultivo, respectivamente.

$$P_{lipídica} = 24 \frac{X_f \%_{lipídios_f} - X_o \%_{lipídios_o}}{t_f} \quad \text{Equação 10}$$

$$P_{proteica} = 24 \frac{X_f \%_{proteína_f} - X_o \%_{proteína_o}}{t_f} \quad \text{Equação 11}$$

3.6 Análises

A caracterização físico-química da vinhaça *in natura* e nas diferentes etapas dos tratamentos foi realizada no Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) *Campus* Araras-SP, conforme a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005) (Tabela 3). Os resultados foram apresentados como o valor médio e desvio padrão. As análises estatísticas (ANOVA e teste *F* para comparar duas médias e ANOVA e teste Tukey para comparar mais de duas, $p < 0,05$) foram feitas usando o *software* R versão 3.4.0.

Tabela 3. Parâmetros e técnicas utilizadas na caracterização da vinhaça de cana-de-açúcar.

PARÂMETRO	TÉCNICA UTILIZADA	UNIDADES
pH	Potenciometria	-
Turbidez	Nefelometria	NTU
Condutividade elétrica (CE)	Potenciometria	mS cm ⁻¹
Sólidos dissolvidos (SD)	Potenciometria	g L ⁻¹
Sólidos suspensos (SS)	Gravimetria (membrana de 0,45 µm)	g L ⁻¹
Carbono orgânico total (COT)	Combustão a alta temperatura	g L ⁻¹
Nitrogênio total (NT)	Combustão e quimioluminescência	g L ⁻¹
Potássio	Fotometria de emissão de chama	g L ⁻¹

A biomassa seca (g L⁻¹) durante os cultivos foi determinada por gravimetria, mediante filtração de um volume conhecido de amostra em membrana Millipore® de 0,45 µm e posterior secagem (105°C por 24 horas). O número de células de *D. subspicatus* (cel mL⁻¹) foi estimado por contagem direta no microscópio em câmara Neubauer melhorada, após homogeneização e diluição da amostra coletada até aproximadamente 10⁶ cel mL⁻¹. A determinação do teor de lipídios totais da biomassa ($\%_{lipídios}$, em m/m) foi realizada a partir de 0,5 g de biomassa liofilizada e extração

sólido/líquido com solução 1:2:0,8 clorofórmio: metanol: água, segundo a metodologia proposta por Bligh e Dyer (1959).

A determinação do teor de proteína na biomassa ($\%_{proteína}$, em m/m) foi realizada mediante digestão *Kjeldahl* de 0,2 g de biomassa liofilizada e posterior análise de nitrogênio total em analisador TOC-TN SHIMADZU®. O teor de proteína foi obtido pela multiplicação do valor de nitrogênio total da biomassa seca pelo fator de conversão nitrogênio: proteína de 4,78 conforme recomendado por Lourenço *et al.* (2004).

4 Resultados e Discussão

4.1 Eletrocoagulação

De forma geral, observou-se a mesma tendência de aumento de pH e remoção de carbono orgânico e nitrogênio total da vinhaça conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise (Figura 2), em relação aos resultados obtidos nos Capítulos 1 e 2. Cabe destacar que a filtração da vinhaça *in natura* sem dosagem de Al^{+3} pela eletrólise (0 g L^{-1} de Al^{+3}) removeu ao redor de 78% da turbidez inicial do efluente (Figura 2a), atingindo o valor de 490 ± 90 NTU.

No Capítulo 3, foi atingida a remoção máxima de 98,8% de turbidez da vinhaça após a dosagem de $2,9\text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} (conduzindo a eletrólise nas condições otimizadas e separando o lodo por sedimentação). Quando a filtração foi utilizada como técnica de separação, conforme a metodologia empregada neste capítulo, este grau de clarificação foi atingido após dosagem de somente $1,3\text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} pela eletrólise. Portanto, a separação do lodo por filtração permitiu obter uma maior clarificação empregando menores quantidades de Al^{+3} . Este resultado foi relevante levando em consideração que o consumo de alumínio na eletrocoagulação da vinhaça representou a maior parte do custo do processo conforme concluído no Capítulo 3.

Por outro lado, diferentemente ao observado no Capítulo 1, a remoção de turbidez aumentou conforme a dosagem de Al^{+3} desde o começo do processo (Figura 2a). A diferença entre resultados pode estar relacionada ao diferente mecanismo empregado para a separação do lodo (sedimentação no Capítulo 1 e filtração no presente Capítulo). Segundo Khorram e Fallah (2018), a separação do lodo por

filtração é mais efetiva do que por sedimentação quando é usado alumínio como material dos eletrodos, devido à baixa sedimentabilidade do lodo gerado usando esse material.

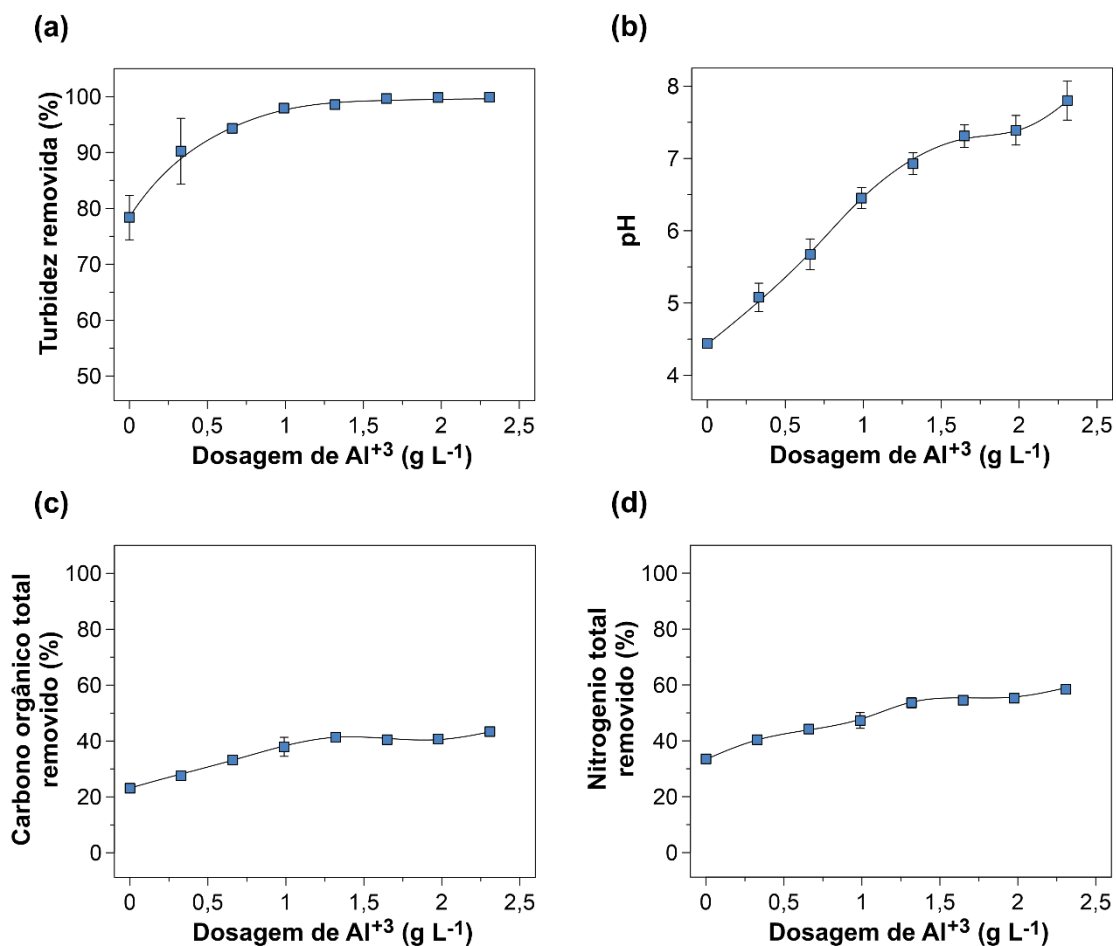


Figura 2. Perfis de turbidez removida (a), pH (b), carbono orgânico (c) e nitrogênio total (d) removido conforme a dosagem de Al^{3+} pela eletrólise.

As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$).

A máxima remoção de turbidez (99,8%) foi atingida após a eletrocoagulação com dosagem de 1,6 g L⁻¹ de Al^{3+} , obtendo o efluente clarificado de 5 ± 3 NTU de turbidez. Após tal dosagem, o clarificado apresentou um teor de carbono orgânico e nitrogênio total em torno a 6,0 e 0,28 g L⁻¹, respectivamente, passível de reaproveitamento como meio de cultivo para a microalga. Além disso, manteve-se a relação carbono/nitrogênio (C/N) ao redor de 20, valor original do efluente *in natura*, e o pH em torno de 7,4 (Figura 2b), ambas condições fundamentais para o crescimento de *D. subspicatus* (DE MATTOS; BASTOS, 2015).

O consumo elétrico do processo de eletrocoagulação mostrou ter um comportamento linear conforme a dosagem de Al^{+3} (Figura 3a), igual ao observado nos capítulos anteriores. Durante a eletrólise, a voltagem medida nos eletrodos (V_{cel}) teve um valor de $1,6 \pm 0,1$ V. O valor foi similar ao registrado no Capítulo 3 devido a que a eletrólise foi conduzida nas mesmas condições experimentais (espaçamento entre eletrodos, densidade de corrente e agitação).

Devido à menor dosagem de Al^{+3} necessária para a clarificação máxima da vinhaça ($1,6 \text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3}), o custo do processo também foi inferior. Embora o custo da EC tenha mantido a proporção de 12% devido ao consumo elétrico e 88% devido ao consumo do alumínio (Figura 3b), o custo total do processo levando em conta esses dois fatores ($\text{R\$ } 14,10 \text{ m}^{-3}$) foi 43% menor ao obtido no Capítulo 3 nas condições otimizadas ($\text{R\$ } 24,70 \text{ m}^{-3}$). Por outro lado, o custo calculado foi 60% mais elevado em relação à coagulação química da vinhaça de cana-de-açúcar biodigerida segundo Guerreiro *et al.* (2016) ($\text{R\$ } 5,7 \text{ m}^{-3}$ levando em conta somente o consumo do coagulante FeCl_3). No entanto, o tratamento com FeCl_3 obteve uma menor remoção da turbidez do efluente (ao redor de 94%, turbidez do clarificado ≈ 85 NTU).

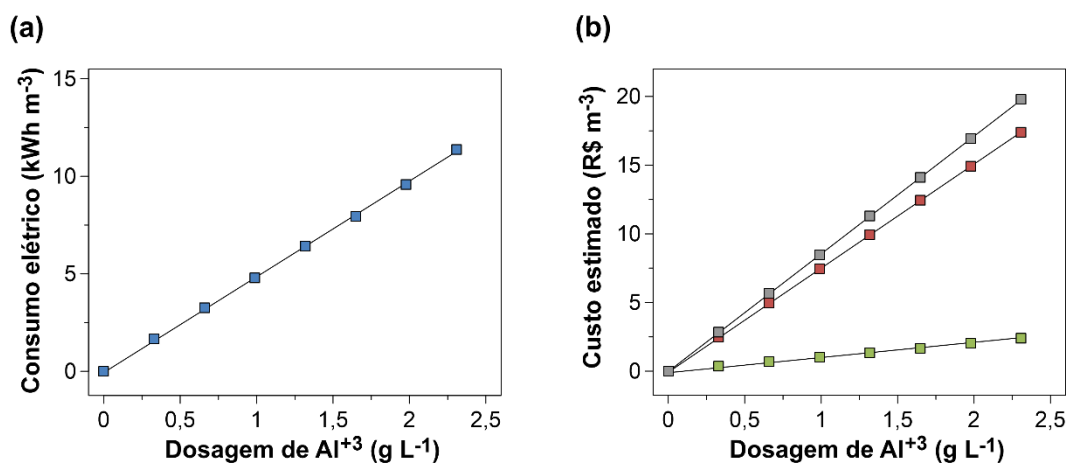


Figura 3. Consumo elétrico (a) e custo do alumínio metálico consumido (■), energia elétrica consumida (■) e custo total (■) da eletrocoagulação (b) conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise.

A filtração é reconhecida como um processo de separação sólido/líquido mais sofisticado e custoso do que a sedimentação por gravidade (KHORRAM; FALLAH, 2018), pelo que a economia no custo da eletrocoagulação poderia ser absorvida pelo custo da filtração. No entanto, também deve ser destacado que a EC e subsequente separação do lodo por filtração atingiu um maior grau de clarificação (turbidez do

clarificado ≈ 5 NTU) em relação ao processo de EC e separação do lodo por sedimentação (turbidez do clarificado ≈ 30 NTU). Além do anterior, pelo menos a escala de bancada, a filtração permitiu a separação sólido/líquido de uma forma rápida (alguns minutos) em relação à sedimentação (até 24 horas), permitindo além a recuperação de um maior volume do efluente, levando em consideração o elevado volume de lodo obtido após sedimentação ($\approx 40\%$).

4.2 Testes de filtração

De forma geral, observou-se que a eletrocoagulação melhorou a filtrabilidade da vinhaça (Figura 4). O tempo requerido para filtrar uma amostra de 10 mL do efluente *in natura* foi de ao redor de 28 minutos, enquanto o tempo para filtrar o mesmo volume diminuiu para 30 segundos a partir da dosagem de $1,6 \text{ g L}^{-1}$ de Al^{+3} pela eletrólise. Nesse sentido, a eletrocoagulação foi um método eficiente para a desestabilização e aglomeração do material suspenso do efluente, formando flocos que teriam menor capacidade para penetrar o filtro, diminuindo dessa forma a obstrução dos seus poros. Resultados similares foram obtidos por Ben-Sasson *et al.* (2013) e Khorram e Fallah (2018), sendo relacionados à natureza amorfa dos hidróxidos de alumínio produzidos após hidrólise do Al^{+3} dosado durante o processo de eletrocoagulação (BEN-SASSON; ADIN, 2010; GAMAGE; CHELLAM, 2011).

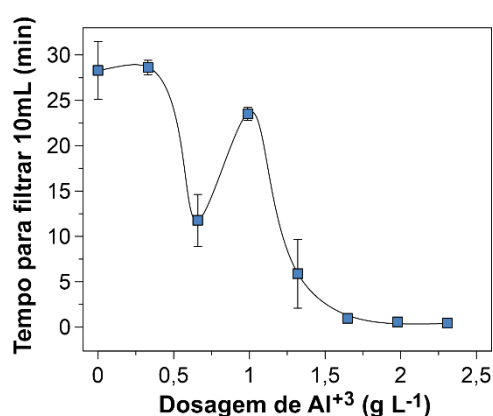


Figura 4. Tempo necessário para filtrar 10mL do lodo gerado após eletrocoagulação conforme a dosagem de Al^{+3} pela eletrólise.

As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 3$).

Segundo Bratby (2016), a estrutura, tamanho e carga dos flocos formados durante a coagulação é grandemente influenciada pelo pH. No presente estudo, registrou-se uma elevada tendência ao entupimento do filtro na filtração do lodo

gerado após a dosagem de 1 g L^{-1} de Al^{3+} (Figura 4), o qual teve pH de aproximadamente 6 (Figura 2b). Resultados similares foram observados por Prajapati e Chaudhari (2014) no estudo da filtração do lodo gerado na EC da vinhaça de arroz, e por Mazumdar e Chaudhari (2015) na pesquisa sobre a EC de efluente da indústria de produção de amido, podendo estar relacionados à mudança na estrutura dos flocos gerados ao entrar na faixa da sua solubilidade mínima (pH entre 6 e 8).

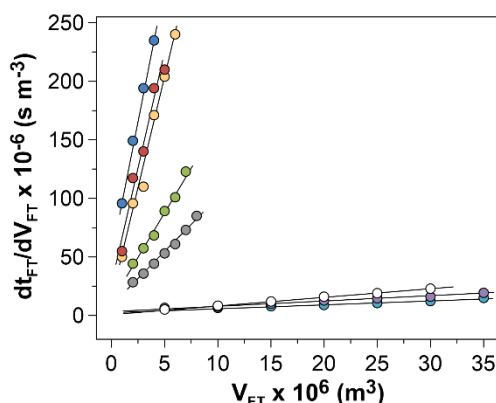


Figura 5. Curva de filtração do lodo gerado após dosagem de 0 (●); 0,3 (●); 0,7 (●); 1,0 (●); 1,3 (●); 1,6 (○); 2,0 (●) e 2,3 (●) g L^{-1} de Al^{3+} pela eletrólise.

De forma similar como apresentado na Figura 4, a partir da Figura 5 pode se observar que a eletrocoagulação melhorou a filtrabilidade da vinhaça, já que a declividade (coeficiente angular) das retas diminuiu conforme a dosagem de Al^{3+} . Destaca-se que a filtração do lodo após 1 g L^{-1} de Al^{3+} apresentou uma elevada declividade, confirmando o observado na Figura 4.

Tabela 4. Filtrabilidade e concentração do lodo gerado após eletrocoagulação conforme a dosagem de Al^{3+} pela eletrólise.

Dosagem de Al^{3+} (g L^{-1})	$K_p \times 10^{-12}$ (s m^{-6})	$\beta \times 10^{-6}$ (s m^{-3})	C_{lodo} (kg m^{-3})	$\alpha \times 10^{-12}$ (m kg^{-1})	$R_m \times 10^{-12}$ (m^{-1})
0	$46,3 \pm 2,0$	$52,9 \pm 5,5$	$3,3 \pm 0,5$	470 ± 20	$2,5 \pm 0,3$
0,3	$38,7 \pm 4,3$	$27,3 \pm 14,3$	$3,6 \pm 0,4$	370 ± 40	$1,3 \pm 0,7$
0,7	$15,6 \pm 0,8$	$10,3 \pm 4,0$	$5,9 \pm 0,3$	90 ± 5	$0,5 \pm 0,2$
1,0	$38,2 \pm 2,3$	$11,5 \pm 8,9$	$8,4 \pm 0,2$	150 ± 10	$0,6 \pm 0,4$
1,3	$9,3 \pm 0,4$	$7,7 \pm 2,0$	$10,7 \pm 0,4$	30 ± 1	$0,4 \pm 0,1$
1,6	$0,7 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,3$	$12,2 \pm 0,3$	$2,0 \pm 0,1$	$0,6 \pm 0,1$
2,0	$0,4 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,5$	$14,3 \pm 0,3$	$1,0 \pm 0,1$	$0,19 \pm 0,02$
2,3	$0,3 \pm 0,1$	$3,4 \pm 0,5$	$16,7 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$	$0,16 \pm 0,03$

Valor médio \pm desvio padrão ($n = 3$).

R^2 : coeficiente de determinação da regressão linear $> 0,96$ em todas as regressões.

O resultado do cálculo da resistência específica da torta (α) para cada dosagem de Al^{+3} pela eletrólise é apresentado na Tabela 4. Distintos valores de α podem ser encontrados na literatura para a comparação da filtrabilidade do lodo obtido no presente trabalho. Chaudhari, Mishra e Chand (2007) obtiveram o valor de $12,7 \times 10^{12}$ m kg^{-1} na avaliação da filtração do lodo gerado após coagulação química (usando $AlCl_3$) da vinhaça de cana-de-açúcar biodigerida. Mahesh *et al.* (2006) estudaram a filtração do lodo gerado após EC do efluente da indústria de celulose, obtendo uma resistência específica da torta $0,7 \times 10^{12}$ m kg^{-1} . Na pesquisa sobre a EC do efluente de indústria de produção de amido, Mazumdar e Chaudhari (2015) obtiveram os valores de α entre $7-120 \times 10^{12}$ m kg^{-1} . Sahu *et al.* (2018) obtiveram o valor de $39,3 \times 10^{12}$ m kg^{-1} no estudo de EC do efluente da indústria de produção de açúcar. Considerando que quanto menor o valor de α , maior a filtrabilidade do lodo, os resultados citados anteriormente sugeririam que o lodo gerado pela EC da vinhaça de cana-de-açúcar apresentou uma filtrabilidade elevada, uma vez que a resistência específica da torta atingiu um valor menor a 2×10^{12} m kg^{-1} após a dosagem de $1,6$ g L^{-1} de Al^{+3} .

4.3 Avaliação do cultivo mixotrófico de *D. subspicatus*

O cultivo mixotrófico da microalga *D. subspicatus* foi conduzido empregando o filtrado da vinhaça eletrocoagulada após a dosagem de $1,6$ g L^{-1} de Al^{+3} , de acordo com os resultados dos testes de filtração do lodo, as características físico-químicas do filtrado e o custo da eletrocoagulação.

Nesse sentido, observou-se que a microalga teve um melhor desenvolvimento na condição mixotrófica em relação à heterotrófica (Figura 2a), crescendo de forma exponencial entre 16 a 40 horas de cultivo ($\mu_{m\acute{a}x\ c\acute{e}lulas} = 1,02\ dia^{-1}$). Por outro lado, o cultivo heterotrófico apresentou uma fase de adaptação maior, com crescimento considerável apenas a partir de 32 horas, porém a uma velocidade ($\mu_{m\acute{a}x\ c\acute{e}lulas}$) similar (Tabela 5). A menor fase de adaptação observada no cultivo mixotrófico levou a uma maior produtividade de células ($P_{c\acute{e}lulas}$) em relação ao cultivo heterotrófico. Portanto, os resultados sugeriram que a disponibilidade de luz, potencializada pela clarificação prévia do meio, permitiu a adaptação mais rápida das células microalgais ao meio de cultivo (vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação).

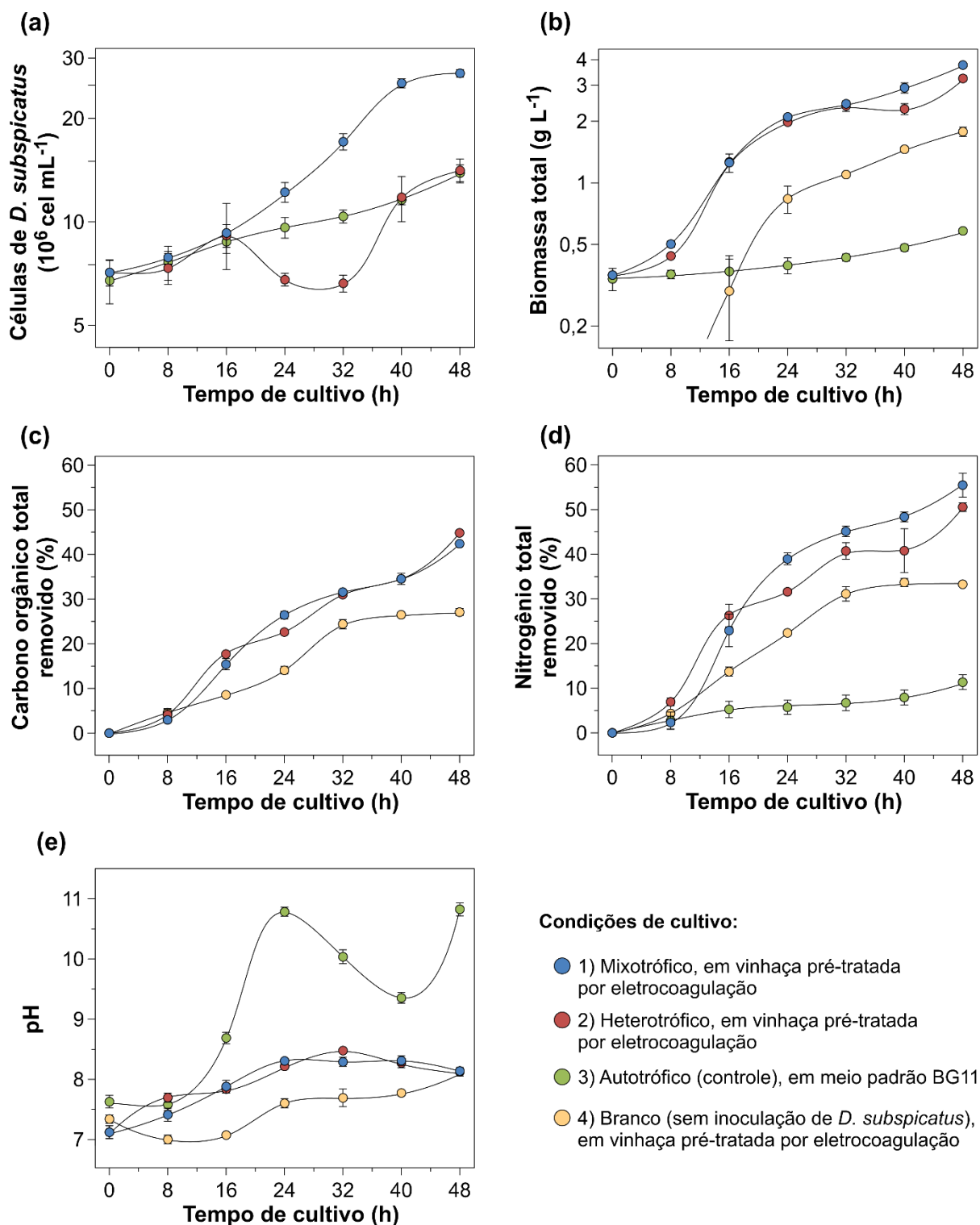


Figura 6. Contagem de células de *D. subspicatus* (a), biomassa total (b), remoção de carbono orgânico (c) e nitrogênio total (d) e pH do meio (e) segundo tempo de cultivo nas diferentes condições.

As barras de erro representam o desvio padrão (n = 3).

O cultivo controle (em meio BG11) apresentou perfis similares de crescimento do número de células e da biomassa (Figuras 6a-b), registrando-se valores iguais de

velocidade de crescimento celular ($\mu_{m\acute{a}x\ c\acute{e}lulas}$) e de crescimento da biomassa ($\mu_{m\acute{a}x\ biomassa}$) (Tabela 5). Tal resultado n\~ao foi observado no cultivo mixotr\~ofico nem no cultivo heterotr\~ofico conduzido em vinha\~ca pr\~e-tratada, condi\~c\~oes nas quais a biomassa cresceu exponencialmente no come\~co do cultivo (entre 0 a 24 horas) e a uma velocidade maior em rela\~ao ao n\~umero de c\~elulas ($\mu_{m\acute{a}x\ biomassa} > \mu_{m\acute{a}x\ c\acute{e}lulas}$). Tal diferen\~ca poderia estar relacionada ao crescimento paralelo de micro-organismos contaminantes remanescentes na vinha\~ca mesmo ap\~os pr\~e-tratamento por eletrocoagula\~ao, que teriam sido quantificados junto \~a biomassa microalgal na determina\~ao gravim\~etrica da biomassa a cada tempo de cultivo.

Tabela 5. Avalia\~ao do cultivo de *D. subspicatus* nas diferentes condi\~c\~oes.

CONDI\~C\~OES DE CULTIVO	$\mu_{m\acute{a}x\ c\acute{e}lulas}$ (dia ⁻¹)	$\mu_{m\acute{a}x\ biomassa}$ (dia ⁻¹)	$P_{c\acute{e}lulas}$ (10 ⁶ cel mL ⁻¹ dia ⁻¹)	$P_{biomassa}$ (g L ⁻¹ dia ⁻¹)	$Y_{biomassa/COT}$ (g biomassa g COT ⁻¹)
1) Mixotr\~ofico, em vinha\~ca pr\~e-tratada por eletrocoagula\~ao	1,02 ± 0,05 (0,99)	1,87 ± 0,22 (0,97)	10,0 ± 0,3 a	1,71 ± 0,04 a	1,45 ± 0,09 (0,98)
2) Heterotr\~ofico, em vinha\~ca pr\~e-tratada por eletrocoagula\~ao	1,13 ± 0,33 (0,92)	1,86 ± 0,33 (0,94)	3,5 ± 0,5 b	1,44 ± 0,05 b	1,22 ± 0,08 (0,98)
3) Autotr\~ofico (controle), em meio padr\~ao BG11	0,34 ± 0,02 (0,99)	0,34 ± 0,04 (0,96)	3,6 ± 0,4 b	0,12 ± 0,01 c	-

$\mu_{m\acute{a}x\ c\acute{e}lulas}$: velocidade espec\~fica de crescimento m\~axima do n\~umero de c\~elulas de *D. subspicatus*.

$\mu_{m\acute{a}x\ biomassa}$: velocidade espec\~fica de crescimento m\~axima da biomassa.

$P_{c\acute{e}lulas}$: produtividade de n\~umero de c\~elulas de *D. subspicatus*.

$P_{biomassa}$: produtividade de biomassa.

$Y_{biomassa/COT}$: rendimento biomassa/substrato.

Valor m\~edio ± desvio padr\~ao (n = 3).

Valor entre par\~entesis representa R²: coeficiente de determina\~ao da regress\~ao linear.

Letras diferentes indicam diferen\~cas significativas pelo teste Tukey ($p < 0,05$).

Na Figura 6b se observa varia\~oes de biomassa no cultivo sem inocula\~ao de *D. subspicatus* na vinha\~ca pr\~e-tratada a partir de 16 horas de cultivo ($\approx 0,3$ g L⁻¹), atingindo o fim da fase de crescimento exponencial ap\~os ≈ 24 horas e a biomassa m\~axima de 1,7 g L⁻¹ ap\~os 48 horas. Nesse sentido, os micro-organismos remanescentes no meio ap\~os pr\~e-tratamento teriam apresentado capacidade de crescimento elevada, at\~e pelo menos 24 horas de cultivo. Resultados similares foram obtidos por Candido e Lombardi (2018), no cultivo da microalga *C. vulgaris* em vinha\~ca

pré-tratada por um processo de clarificação baseado em filtração em leito de areia-argila e carvão ativo. Os autores observaram que após esse processo prévio, a vinhaça ainda continha micro-organismos contaminantes (principalmente bactérias e leveduras) remanescentes da vinhaça *in natura*, os quais cresceram de uma forma exponencial em um período anterior ao crescimento exponencial da microalga.

A presença de micro-organismos contaminantes é inerente ao aproveitamento de efluentes agroindustriais mediante cultivo de microalgas, devido à carga orgânica que eles apresentam e a dificuldade e inviabilidade técnica-econômica de sua esterilização prévia, pelo menos em escala comercial (GULDHE *et al.*, 2017). No presente estudo, não foi possível afirmar que os micro-organismos contaminantes cresceram na mesma proporção no cultivo com *D. subspicatus* (tanto mixotrófico quanto heterotrófico), devido a fenômenos derivados da complexa interação entre micro-organismos (competição, inibição, possível simbiose). Porém, pode-se sugerir que o cultivo mixotrófico, potencializado pela clarificação prévia da vinhaça, teria melhorado a capacidade de competição da microalga, já que o seu crescimento celular foi mais expressivo em relação ao cultivo heterotrófico (Figura 6a).

Os perfis de consumo de carbono orgânico foram similares para os cultivos mixotrófico e heterotrófico (Figura 6c). O resultado sugere que a microalga empregou outra fonte de carbono além da orgânica para sustentar o crescimento celular, levando em conta que a produtividade celular ($P_{células}$) foi maior na condição mixotrófica, da mesma forma que o rendimento biomassa/substrato ($Y_{biomassa/COT}$) (Tabela 5). O melhor desenvolvimento de *D. subspicatus* nesta condição também teria promovido uma maior remoção de nitrogênio total do meio (Figura 6d). Tal resultado poderia estar relacionado ao consumo da microalga para o sustento do crescimento celular, levando em conta que o período no qual foi observado uma maior remoção de nitrogênio coincidiu com a fase de crescimento exponencial das células de *D. subspicatus* (entre 16 a 40 horas). Como discutido no parágrafo anterior, o crescimento de micro-organismos contaminantes também poderia ter contribuído em certa medida para a remoção de carbono orgânico e nitrogênio total do meio nos cultivos mixotrófico e heterotrófico, em porcentagens aproximadas às mostradas nas Figuras 6c-d.

Em relação aos perfis de pH nos cultivos em vinhaça pré-tratada (Figura 6e), observou-se duas etapas. Uma primeira de alcalinização até 24 horas de cultivo e uma

segunda de estabilização e leve queda no pH após esse período. Sobre a primeira etapa, sabe-se que a alcalinização do meio no cultivo de microalgas está relacionada a um balanço positivo entre a fotossíntese e a respiração celular (MARKOU; VANDAMME; MUYLAERT, 2014), como teria se observado no cultivo autotrófico em meio BG11. No entanto, devido aos cultivos tanto mixotrófico quanto heterotrófico (no escuro) mostrarem tendências similares de alcalinização nas primeiras horas, o resultado sugeriria que outro fator além da fotossíntese teria ocasionado o aumento de pH do meio na condição mixotrófica. Levando em conta que a fração orgânica solúvel da vinhaça está constituída principalmente por ácidos orgânicos de baixo peso molecular (ácido málico, succínico, láctico, butírico, acético), segundo reportado por Fuess, Garcia e Zaiat (2018), a tendência similar de aumento de pH observada nos cultivos mixotrófico e heterotrófico na primeira etapa poderia estar relacionada ao consumo dessas moléculas pela biomassa, como fonte de carbono (PEREZ-GARCIA *et al.*, 2011).

Por outro lado, a estabilização e leve queda no pH após 24 horas, poderia estar relacionada a outros fatores. Entre eles: a elevada capacidade tampão da vinhaça, segundo o observado por Candido e Lombardi (2017) no cultivo de *C. vulgaris* em vinhaça de cana-de-açúcar; o consumo de nitrogênio na forma amônio (NH_4^+ , o qual libera H^+ no meio após sua assimilação pela biomassa) que poderia ter sido gerado após quebra das espécies de nitrogênio orgânico presentes na vinhaça (MARKOU; VANDAMME; MUYLAERT, 2014); ou o aumento da biomassa contaminante (micro-organismos heterótrofos que gerariam CO_2 mediante a respiração e, conseqüentemente, acidificariam o meio), segundo observado na Figura 6b.

4.4 Processo global

De acordo com a Tabela 6, a eletrocoagulação e posterior cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* realizada no presente capítulo levou a remoções de carbono orgânico (COT) e nitrogênio total (NT) similares às apresentadas no Capítulo 1 (de 68,4 e 76,4% do COT e NT, respectivamente, usando eletrodos de alumínio). A eletrocoagulação removeu sólidos dissolvidos e potássio em porcentagens similares aos apresentados no Capítulo 3 (remoção de 22,1 e 13,9%, respectivamente). Além disto, observou-se a remoção de sólidos dissolvidos após cultivo, levando a uma diminuição da condutividade elétrica do meio de 11,1 a 9,5 mS cm^{-1} .

Segundo Markou, Vandamme e Muylaert (2014), o potássio, depois do nitrogênio e do fósforo, é um nutriente essencial para o desenvolvimento microalgal, sendo ativador de uma série de enzimas envolvidas na fotossíntese e respiração celular. No entanto, o consumo desse nutriente no cultivo não foi considerável em relação ao seu elevado teor no efluente. Contudo, a remoção de 17,6% de potássio pelo processo global (EC + cultivo) pode ser um resultado promissor, levando em conta que a legislação atual limita o volume máximo de disposição da vinhaça no solo em forma de fertirrigação pelo teor desse nutriente (CETESB, 2015). Nesse sentido, o efluente tratado após EC + cultivo poderia ser disposto no solo em maior quantidade, levando também em consideração que o efluente após tratamento apresentaria um menor potencial poluidor pelo seu teor diminuído em carga orgânica e nitrogênio total (FUESS; RODRIGUES; GARCIA, 2017).

Tabela 6. Parâmetros físico-químicos da vinhaça de cana-de-açúcar *in natura* e após eletrocoagulação (EC) e cultivo mixotrófico de *D. subspicatus*.

PARÂMETRO	Vinhaça <i>in natura</i>	Após EC	Após EC e cultivo mixotrófico
pH	4,4 ± 0,1 c	7,3 ± 0,2 b	8,1 ± 0,1 a
Turbidez (NTU)	2250 ± 200 a	5 ± 3 (99,8%) b	-
Condutividade elétrica (mS cm ⁻¹)	13,5 ± 0,6 a	11,1 ± 1,1 (17,8%) b	9,5 ± 0,1 (29,6%) c
Sólidos dissolvidos (g L ⁻¹)	6,3 ± 0,3 a	5,2 ± 0,5 (17,5%) b	4,4 ± 0,1 (30,2%) c
Sólidos suspensos (g L ⁻¹)	5,4 ± 0,2 a	0,12 ± 0,01 (97,8%) b	-
Carbono orgânico total (g L ⁻¹)	10,1 ± 0,3 a	6,03 ± 0,02 (40,3%) b	3,07 ± 0,01 (69,6%) c
Nitrogênio total (g L ⁻¹)	0,63 ± 0,01 a	0,28 ± 0,01 (55,5%) b	0,12 ± 0,01 (80,9%) c
Potássio, expresso como K (g L ⁻¹)	3,53 ± 0,04 a	2,94 ± 0,26 (16,7%) b	2,90 ± 0,23 (17,6%) b

EC: Eletrocoagulação

O valor em parênteses representa a remoção calculada (%) a partir do valor do parâmetro na vinhaça *in natura*.

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre valores do parâmetro pelo teste *F* (*p* < 0,05).

4.5 Cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* em biorreator

No cultivo em biorreator, obteve-se uma fase de adaptação maior (de até aproximadamente 32 horas) e uma fase de crescimento exponencial mais curta (desde 32 até ≈ 48-52 horas) das células de *D. subspicatus* (Figura 7a), em relação ao obtido no cultivo mixotrófico conduzido em agitador orbital (Figura 6a).

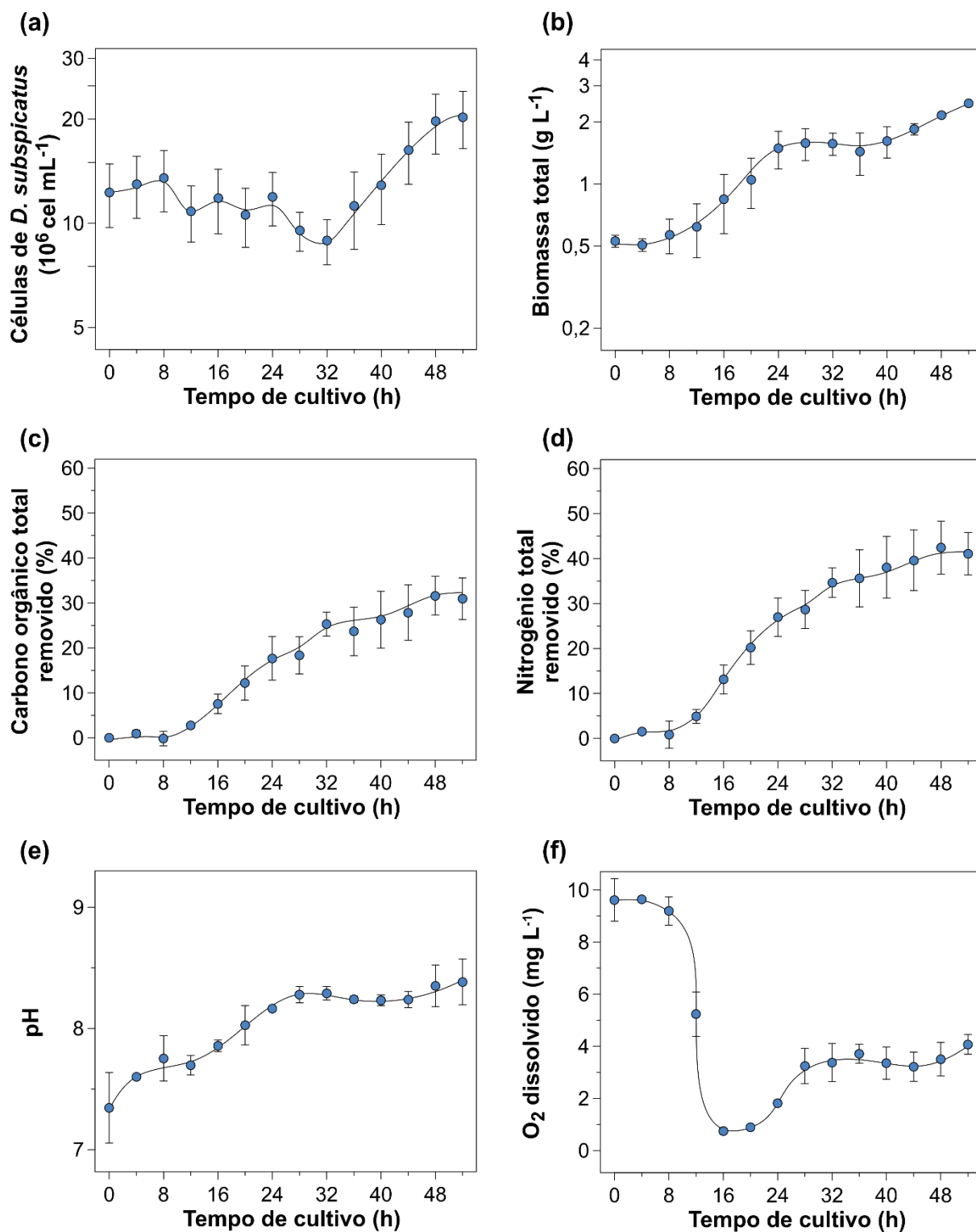


Figura 7. Contagem de células de *D. subspicatus* (a), biomassa total (b); remoção de carbono orgânico (c) e nitrogênio total (d); pH (e) e oxigênio dissolvido (e) no meio segundo tempo de cultivo em biorreator.

As barras de erro representam o desvio padrão ($n = 2$).

Estas alterações nos períodos das fases de adaptação e de crescimento exponencial são esperadas na medida que ocorre uma variação na escala do cultivo. Apesar disto, obteve-se uma velocidade específica de crescimento máxima similar ($\mu_{m\acute{a}x\ c\acute{e}lulas = 1,05 \pm 0,10\ dia^{-1}}$) e um perfil de pH semelhante durante o cultivo (Figura 7e). As produtividades de células ($P_{c\acute{e}lulas}$) e de biomassa ($P_{biomassa}$) atingiram $3,7 \pm 1,9 \times 10^6\ cel\ mL^{-1}\ dia^{-1}$ e $0,90 \pm 0,03\ g\ L^{-1}\ dia^{-1}$, respectivamente, valores inferiores aos mostrados na Tabela 5 em agitador orbital. As curvas de remoção de carbono orgânico e nitrogênio total do meio (Figuras 7c-d), embora apresentando a mesma tendência, atingiram valores inferiores aos mostrados nas Figuras 6c-d.

A diferença entre resultados obtidos pode estar relacionada ao perfil de oxigênio dissolvido observado no cultivo em biorreator (Figura 7e) e sua relação com o fotoperíodo de 12 horas empregado no experimento, pois a queda de O_2 dissolvido observada entre 8 a 20 horas coincidiu com o primeiro período de cultivo no escuro. Na presença de adequada luminosidade, as microalgas liberam O_2 como produto da fotossíntese e, por consequência, é frequente a ocorrência de valores acima da saturação no meio de cultivo (O_2 dissolvido $> 8,2\ mg\ L^{-1}$) quando o balanço entre fotossíntese/respiração é positivo (RICHMOND, 2004). Por outro lado, sem o fornecimento de luz (período no escuro), as células microalgais consomem O_2 pela respiração celular. Nesse sentido, a taxa de aeração usada no experimento (1 VVM) não foi suficiente para suprir a demanda de oxigênio da biomassa no primeiro período no escuro (8-20 horas), o que levou a uma queda de O_2 dissolvido que conduziu a um período maior de adaptação de *D. subspicatus* do que o observado na Figura 6a. Tal resultado não se repetiu no segundo período no escuro (32-44 horas), provavelmente pelo maior grau de adaptação da biomassa microalgal ao meio de cultivo.

O observado no cultivo em biorreator não teria sucedido nos cultivos em agitador orbital (Figura 6), já que foram conduzidos em frascos agitados, com um reduzido volume (25 mL) e uma elevada área interfacial (gás-líquido), facilitando a difusão de O_2 no meio e, conseqüentemente, minimizando qualquer limitação de crescimento pela transferência de oxigênio (DORAN, 2012). Resultados do nosso grupo de pesquisa não revelaram limitação de oxigênio no cultivo heterotrófico das cianobactérias *Aphanocapsa* e *Geitlerinema* em biorreator de bancada empregando vinhaça com razão C/N ajustada e aeração 1VVM (FONTE, 2016). A diferença entre

resultados pode ser atribuída a que *D. subspicatus* é um micro-organismo eucarioto, sendo que sua via metabólica pode diferir das algas verde-azuis procarióticas (entre elas *Aphanocapsa* e *Geitlerinema*), levando a uma demanda de oxigênio maior.

Sabe-se que a capacidade de transferir oxigênio da fase gasosa à fase líquida de um biorreator determina em grande medida a produtividade atingida em um cultivo aeróbio (DORAN, 2012). Nesse sentido, futuras pesquisas devem avaliar os parâmetros do cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* em biorreator (dimensões, tipo de agitador, velocidade de agitação, taxa de aeração) a fim de manter o adequado fornecimento de O₂ dos testes em agitador orbital e, dessa forma, conseguir replicar os resultados obtidos em uma escala maior (*scale-up*).

4.6 Caracterização da biomassa obtida

Na Tabela 7, apresenta-se a caracterização da biomassa inicial (inóculo de *D. subspicatus*) e após cultivo mixotrófico em biorreator por 52 horas. Registrou-se uma diminuição no teor de lipídios (%*lipídios*) e proteínas (%*proteína*) da biomassa ocasionada provavelmente pelas características físico-químicas diferentes dos meios de cultivo (o inóculo foi preparado em meio padrão BG11) ou pela mudança do regime de cultivo (autotrófico no preparo do inóculo) conforme mencionado por Hu (2004). No entanto, tal resultado também poderia estar relacionado à presença de outros micro-organismos contaminantes na biomassa obtida após cultivo, como foi discutido anteriormente.

Tabela 7. Caracterização da biomassa inicial e obtida após cultivo em biorreator.

	BIOMASSA	
	Inicial (Inóculo de <i>D. subspicatus</i>)	Após 52 horas de cultivo
Biomassa (g L ⁻¹)	0,52 ± 0,07 b	2,46 ± 0,01 a
Teor de lipídios (% <i>lipídios</i>)	9,2 ± 0,1 a	8,6 ± 0,4 b
Teor de proteína (% <i>proteína</i>)	33,4 ± 2,2 a	25,3 ± 0,2 b
Produtividade lipídica (mg L ⁻¹ dia ⁻¹)	-	75,3 ± 7,7
Produtividade proteica (mg L ⁻¹ dia ⁻¹)	-	208,2 ± 4,1

Letras diferentes indicam diferenças significativas entre valores do início e após cultivo pelo teste *F* (*p* < 0,05).

Contudo, o teor de lipídios da biomassa após cultivo foi superior ao reportado por Engin *et al.* (2018) no cultivo mixotrófico de *Micractinium* sp. em meio padrão BBM

suplementado com vinhaça de cana-de-açúcar (%_{lipídios} entre 5 a 7%) e similar ao obtido por Santos *et al.* (2016) no cultivo da cianobactéria *Spirulina máxima* em meio padrão AO suplementado também com vinhaça (%_{lipídios} entre 6 a 8%). Por outro lado, o resultado obtido foi inferior ao apresentado por Marques *et al.* (2013), empregando vinhaça biodigerida diluída com esgoto doméstico como meio de cultivo para *Chlorella vulgaris* (%_{lipídios} entre 20 a 26%) e ao reportado por Olguín *et al.* (2015) no cultivo de uma cepa oleaginosa de *Neochloris oleoabundans* em meio mineral BBM com adição de vinhaça biodigerida (%_{lipídios} entre 17 e 38%).

Por outro lado, o teor de proteína da biomassa registrado após cultivo foi inferior ao obtido por Santos *et al.* (2016) (%_{proteína} de *S. máxima* em torno de 75%) e inferior ao obtido por Santana *et al.* (2017) no cultivo mixotrófico de *Micractinium* sp. e *Chlamydomonas biconvexa* em vinhaça clarificada com Ca(OH)₂ (%_{proteína} entre 39 a 41% para ambos cultivos).

Embora os teores de lipídios e proteína da biomassa não tenham sido elevados em relação aos obtidos no cultivo de outras microalgas, a elevada produtividade de biomassa registrada mesmo no cultivo em biorreator ($P_{biomassa} = 0,90 \text{ g L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) possibilitou produtividades lipídica e proteica promissoras ($P_{lipídica} = 75,3 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ e $P_{proteica} = 208,2 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$). Tal resultado foi maior à produtividade lipídica apresentada por Marques *et al.* (2013) ($P_{lipídica} \approx 0,5-17 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$) e maior à produtividade proteica registrada por Santana *et al.* (2017) ($P_{proteica} \approx 65-90 \text{ mg L}^{-1} \text{ dia}^{-1}$ para o cultivo de *Micractinium* sp. e *C. biconvexa*).

5 Conclusões

Os resultados do presente capítulo mostraram que a separação do lodo gerado após eletrocoagulação mediante filtração permitiu conduzir a eletrólise até uma menor dosagem de Al⁺³, atingindo um menor custo do processo, um maior grau de clarificação do efluente e a mesma adequação do pH observada nos capítulos anteriores. Além do anterior, o lodo gerado apresentou alta filtrabilidade (baixa resistência específica da torta), pelo que se sugere o emprego da filtração como técnica de separação do lodo gerado por eletrocoagulação com eletrodos de alumínio.

Por outro lado, a avaliação do cultivo mixotrófico de *D. subspicatus* na vinhaça pré-tratada mostrou que o processo prévio de clarificação potencializa o desenvolvimento da microalga, diminuindo o tempo necessário para sua adaptação ao meio de cultivo e conduzindo a uma maior produtividade celular em relação ao cultivo no escuro (heterotrófico).

O cultivo em biorreator sugeriu possível limitação do crescimento de *D. subspicatus* pela transferência de oxigênio, o que demandaria estudos posteriores sobre parâmetros de cultivo, como dimensões, tipo de agitador, velocidade de agitação e taxa de aeração.

A caracterização da biomassa obtida mostrou um teor de lipídios similar e um teor de proteína inferior em relação aos reportados no cultivo de outras microalgas em vinhaça. No entanto, devido à elevada produtividade de biomassa no cultivo, a produtividade lipídica e proteica após cultivo resultou em valores elevados, sugerindo que o cultivo de *D. subspicatus* em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação seria uma alternativa promissora para a produção de lipídios e proteínas microalgais.

6 Literatura citada

ANEEL – AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. Resultados Leilões de Geração, 2014-2019. Disponível em: <<http://www.aneel.gov.br/leiloes>>. Acesso em: 3 julho 2019.

BEN-SASSON, M.; ADIN, A. Fouling mechanisms and energy appraisal in microfiltration pretreated by aluminum-based electroflocculation. **Journal of Membrane Science**, v. 352, p. 86-94, 2010.

BEN-SASSON, M.; ZIDON, Y.; CALVO, R.; ADIN, A. Enhanced removal of natural organic matter by hybrid process of electrocoagulation and dead-end microfiltration. **Chemical Engineering Journal**, v. 232, p. 338-345, 2013.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method for total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, p. 911-917, 1959.

BRASIL, B. S. A. F.; SILVA, F. C. P.; SIQUEIRA, F. G. Microalgae biorefineries: The Brazilian scenario in perspective. **New Biotechnology**, 2016.

BRATBY, J. Coagulation and Flocculation in Water and Wastewater Treatment, IWA Publishing, 2016.

CANDIDO, C.; LOMBARDI, A. T. Growth of *Chlorella vulgaris* in treated conventional and biodigested vinasses. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, p. 45-53, 2017.

CANDIDO, C.; LOMBARDI, A. T. The physiology of *Chlorella vulgaris* grown in conventional and biodigested treated vinasses. **Algal Research**, v. 30, p. 79-85, 2018.

CETESB - COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Vinhaça - Critérios e procedimentos para aplicação no solo agrícola, 2015. Disponível em: <<https://cetesb.sp.gov.br/normas-tecnicas-cetesb/normas-tecnicas-vigentes/>>. Acesso em: 15 de maio de 2019.

CHAUDHARI, P. K.; MISHRA, I. M.; CHAND, S. Decolourization and removal of chemical oxygen demand (COD) with energy recovery: Treatment of biodigester effluent of a molasses-based alcohol distillery using inorganic coagulants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 296, p. 238-247, 2007.

DE MATTOS, L. F. A.; BASTOS, R. G. COD and nitrogen removal from sugarcane vinasse by heterotrophic green algae *Desmodesmus* sp. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, p. 9465-9473, 2015.

DIAS, M. O. S.; FILHO R. M.; MANTELATTO P. E.; CAVALETT O.; ROSSELL C. E. V.; BONOMI A.; LEAL M. R. L. V. Sugarcane processing for ethanol and sugar in Brazil. **Environmental Development**, v. 15, p. 35-51, 2015.

DORAN, P. M. Bioprocess Engineering Principles. Elsevier, 2012.

ENGIN, I. K.; CEKMECELIOGLU, D.; YÜCEL, A. M.; OKTEM H. A. Evaluation of heterotrophic and mixotrophic cultivation of novel *Micractinium* sp. ME05 on vinasse and its scale up for biodiesel production. **Bioresource Technology**, v. 251, p. 128-134, 2018.

FONTE, J. C. Efeito da razão carbono: nitrogênio no cultivo heterotrófico de cianobactérias unicelulares e filamentosas em vinhaça de cana-de-açúcar, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Araras-SP, Brasil, 2016.

FUESS, L. T.; GARCIA, M. L.; ZAIAT, M. Seasonal characterization of sugarcane vinasse: Assessing environmental impacts from fertirrigation and the bioenergy recovery potential through biodigestion. **Science of the Total Environment**, v. 634, p. 29-40, 2018.

FUESS, L. T.; RODRIGUES, I. J.; GARCIA, M. L. Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 52, n. 11, p. 1063-1072, 2017.

GAMAGE, N. P.; CHELLAM, S. Aluminum electrocoagulation pretreatment reduces fouling during surface water microfiltration. **Journal of Membrane Science**, v. 379, p. 97-105, 2011.

GUERREIRO, L. F.; RODRIGUES, C. S. D.; DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; MADEIRA, L. M. Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 237-248, 2016.

GULDHE, A.; KUMARI, S.; RAMANNA, L.; RAMSUNDAR, P.; SINHG, P.; RAWAT, I.; BUX, F. Prospects, recent advancements and challenges of different wastewater streams for microalgal cultivation. **Journal of Environmental Management**, v. 203, p. 299-315, 2017.

HU, Q. Environmental Effects on Cell Composition. In: RICHMOND, A. Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. Blackwell Science, 2004. Cap. 5, p. 83-93.

KHORRAM, A. G.; FALLAH, N. Comparison of sludge settling velocity and filtration time after electrocoagulation process in treating industrial textile dyeing wastewater: RSM optimization. **International Journal of Environmental Science and Technology**, p. 1-10, 2018.

LOURENÇO, S. O.; BARBARINO, E.; LAVÍN, P. L.; LANFER M. U. M.; AIDAR, E. Distribution of intracellular nitrogen in marine microalgae: calculation of new nitrogen-to-protein conversion factors. **European Journal of Phycology**, v. 39, p. 17-32, 2004.

MAHESH, S.; PRASAD, B.; MALL, I. D.; MISHRA, I. M. Electrochemical Degradation of Pulp and Paper Mill Wastewater. Part 2. Characterization and Analysis of Sludge. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, p. 5766-5774, 2006.

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

MARQUES, S. S. I.; NASCIMENTO, I. A.; ALMEIDA, P. F.; CHINALIA, F. A. Growth of *Chlorella vulgaris* on Sugarcane Vinasse: The Effect of Anaerobic Digestion Pretreatment. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 171, p. 1933–1943, 2013.

MAZUMDAR, B.; CHAUDHARI P. K. Electrochemical treatment of biodigester effluent of maize-based starch industry: COD and color removal. **Desalination and Water Treatment**, v. 54, p. 1872-1880, 2015.

MCCABE, W. L.; JULIAN, C. S.; PETER, H. Operations of Chemical Engineering, McGraw-Hill, 2001.

MDIC – MINISTÉRIO DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO EXTERIOR E SERVIÇOS. COMEX-STAT, Estatísticas de comércio exterior do Brasil, Exportação e Importação Geral 2018, item NCM 76011000. Disponível em: <<http://comexstat.mdic.gov.br/pt/geral>>. Acesso em: 3 julho 2019.

MORAIS, D. V. Produção de ficocianina por *Aphanothece microscopica Nägeli* a partir de vinhaça de cana-de-açúcar, Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, Araras-SP, Brasil, 2018.

OLGUÍN, E. J.; DORANTES, E.; CASTILLO, O. S.; HERNÁNDEZ-LANDA, V. J. Anaerobic digestates from vinasse promote growth and lipid enrichment in *Neochloris oleoabundans* cultures. **Journal of Applied Phycology**, v. 27, p. 1813-1822, 2015.

PEREZ-GARCIA, O.; ESCALANTE, F. M. E.; DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Heterotrophic cultures of microalgae: Metabolism and potential products. **Water Research**, v. 45, p. 11-36, 2011.

PRAJAPATI, A. K.; CHAUDHARI, P. K. Electrochemical treatment of rice grain-based distillery biodigester effluent. **Chemical Engineering & Technology**, v. 37, p. 65-72, 2014.

RICHMOND, A. Biological Principles of Mass Cultivation. In: RICHMOND, A. Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. Blackwell Science, 2004. Cap. 8, p. 125-177.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER R. G. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**, v. 111, p. 1-61, 1979.

SAHU, O.; RAO, D. G.; THANGAVEL, A.; PONNAPPAN, S. Treatment of sugar industry wastewater using a combination of thermal and electrocoagulation processes. **International Journal of Sustainable Engineering**, v. 11, p. 16-25, 2018.

SANTANA, H.; CEREIJO, C.; TELES, V.C.; NASCIMENTO, R.; FERNANDES, M.; BRUNALE, P.; CAMPANHA, R.; SOARES, I.P.; SILVA, F.; SABAINI, P.S.; SIQUEIRA, F.G.; BRASIL, B. Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 133-140, 2017.

SANTOS, R. R. D.; ARAÚJO, O. Q. F.; MEDEIROS, J. L.; CHALOUB, R. M. Cultivation of *Spirulina maxima* in medium supplemented with sugarcane vinasse. **Bioresource Technology**, v. 204, p. 38-48, 2016.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Através da avaliação do processo integrado de eletrocoagulação (EC) com posterior cultivo mixotrófico da microalga *D. subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar, nas condições estudadas no presente trabalho, foi possível concluir:

- 1) O processo de EC permitiu o subsequente cultivo mixotrófico da microalga na vinhaça, já que a EC foi um método eficiente para a clarificação do efluente e adequação do seu pH inicialmente ácido ($\text{pH}_{\text{vinhaça}} \approx 4$) até valores similares ao meio padrão BG11 ($\text{pH}_{\text{BG11}} \approx 7,4$).
- 2) O cultivo de *D. subspicatus* obteve melhores resultados usando eletrodos de alumínio no pré-tratamento, em relação ao uso de eletrodos de ferro.
- 3) A corrente elétrica, agitação, espaçamento das placas metálicas (eletrodos) influenciaram significativamente o processo de EC. O maior grau de clarificação da vinhaça, com o menor custo calculado do processo, porém com um tempo de eletrólise razoável foi obtido usando $6,1 \text{ mA cm}^{-2}$, 430 rpm e eletrodos de alumínio espaçados 1 cm.
- 4) O lodo obtido após EC da vinhaça com eletrodos de alumínio mostrou uma baixa velocidade de sedimentação e elevado volume final. Por outro lado, os testes de filtração realizados concluíram que o lodo teria elevada filtrabilidade

(baixa resistência específica da torta), pelo que se sugeriu o emprego dessa técnica para separação do lodo gerado após EC.

- 5) O processo de clarificação prévia por EC potencializou o crescimento de *D. subspicatus* na vinhaça, permitindo um menor tempo de adaptação da microalga ao meio e uma maior produtividade em relação ao cultivo no escuro (heterotrófico).
- 6) A caracterização da biomassa obtida após cultivo mostrou um teor de lipídios similar e um teor de proteína inferior em relação aos reportados no cultivo de outras microalgas em vinhaça. No entanto, a elevada produtividade de biomassa do cultivo permitiu obter uma elevada produtividade lipídica e proteica.
- 7) Os resultados indicaram elevadas remoções de matéria orgânica e nitrogênio total do efluente mediante o processo integrado de EC e cultivo mixotrófico de *D. subspicatus*.

Portanto, o processo integrado de eletrocoagulação com posterior cultivo mixotrófico da microalga *D. subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar é viável tecnicamente e permitiria obter produção de biomassa, lipídios e proteínas microalgais e, paralelamente, elevado grau de tratamento do efluente.

Sugestões para trabalhos futuros:

- Avaliar as características físico-químicas do lodo gerado após EC, a fim de sugerir seus possíveis usos.
- Estudar outras configurações do reator eletrolítico, tais como: batelada alimentada, fluxo contínuo tubular, reator tipo prensa e leito fluidizado.
- Avaliar o efeito do pH inicial da vinhaça sobre o processo de EC.
- Estudar o efeito das variações das características físico-químicas sazonais da vinhaça na demanda de coagulante dosado (Fe^{+2} ou Al^{+3}) pela EC.
- Avaliar o efeito da concentração de inóculo inicial de *D. subspicatus* no cultivo, luminosidade, fotoperíodo e outros parâmetros de cultivo na produtividade de biomassa, nas características físico-químicas da biomassa obtida e no grau de remoção de poluentes.
- Propor os parâmetros de escalonamento do cultivo a partir de ensaios em biorreator de bancada, avaliando dimensões, tipo de agitador, velocidade de agitação, taxa de aeração, entre outros parâmetros.
- Simular a implementação do processo de EC e cultivo de *D. subspicatus* em uma usina de produção de etanol combustível de escala real, avaliando seus efeitos econômicos e ambientais.

APÊNDICE

Tabela 1. Composição do meio padrão BG11

SUBSTÂNCIA	VALOR	UNIDADES
NaNO ₃	1,5	g L ⁻¹
K ₂ HPO ₄ ·3H ₂ O	0,040	g L ⁻¹
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,075	g L ⁻¹
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,036	g L ⁻¹
Ácido cítrico	0,006	g L ⁻¹
Fe-NH ₄ citrato	0,006	g L ⁻¹
EDTA, sal 2Na-Mg	0,001	g L ⁻¹
Na ₂ CO ₃	0,02	g L ⁻¹
H ₃ BO ₄	2,86	µg L ⁻¹
MnCl ₂ ·4H ₂ O	1,81	µg L ⁻¹
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	0,222	µg L ⁻¹
Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	0,391	µg L ⁻¹
CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,079	µg L ⁻¹
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,0494	µg L ⁻¹
pH final	Ajustar a 7,4	-

Fonte: GROBBELAAR, J. U. Algal nutrition. In: RICHMOND, A. Handbook of Microalgal Culture: Biotechnology and Applied Phycology. Blackwell Science, 2004. Cap. 6, p. 97-115.



Figura 1. Reator eletrolítico de bancada.

Fonte: Acervo do autor

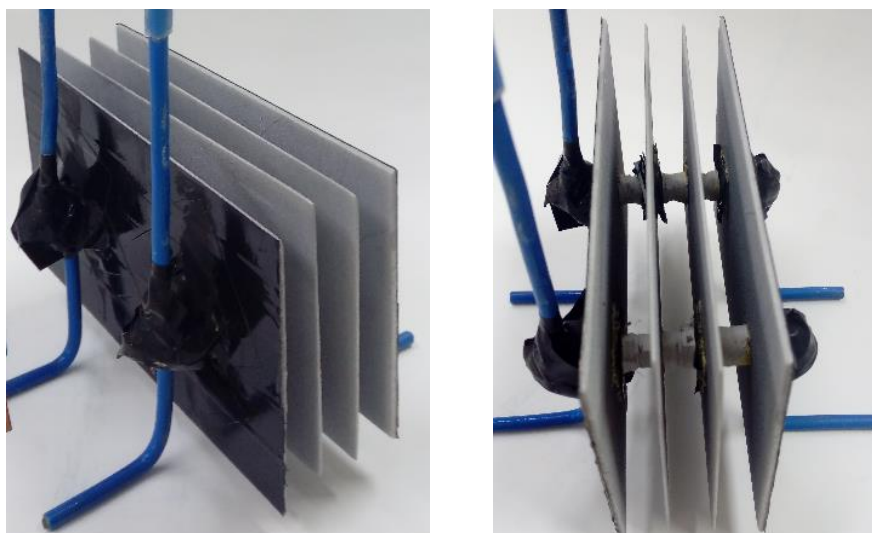


Figura 2. Detalhe dos eletrodos de alumínio arranjo paralelo.

Fonte: Acervo do autor

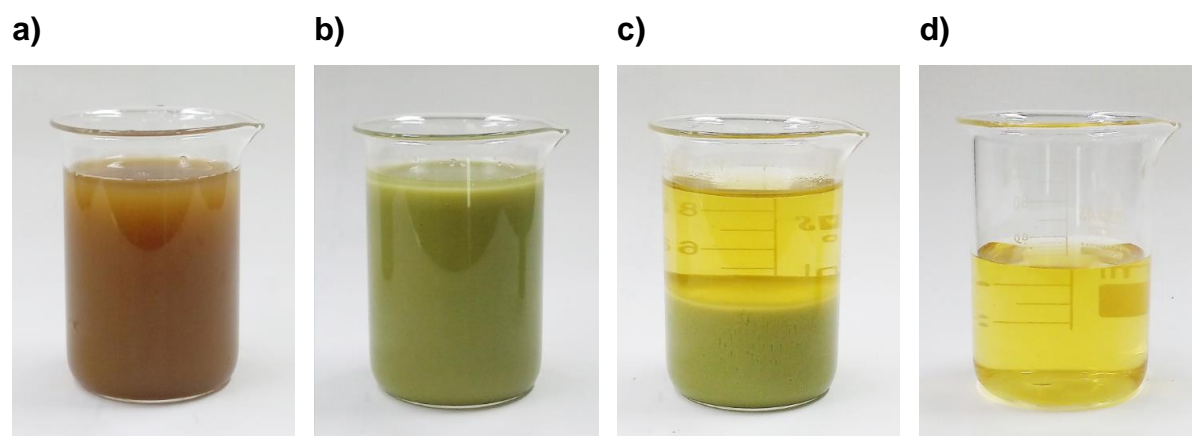


Figura 3. Vinhaça de cana-de-açúcar *in natura* (a), após eletrocoagulação com eletrodos de alumínio (b) após sedimentação (c) e sobrenadante coletado (d).

Fonte: Acervo do autor

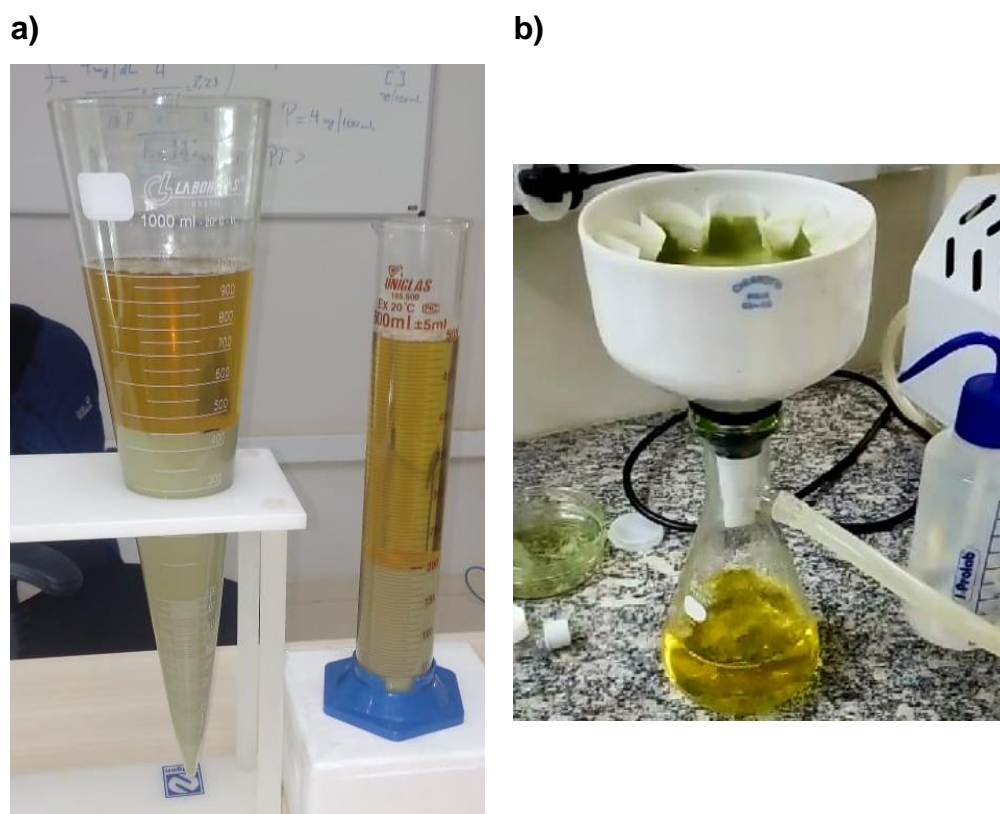


Figura 4. Sedimentação (a) e filtração (b) da vinhaça de cana-de-açúcar eletrocoagulada com eletrodos de alumínio.

Fonte: Acervo do autor



Figura 5. Cultivo de *D. subspicatus* em agitador orbital.

Fonte: Acervo do autor



Figura 6. Biorreator de bancada usado para cultivo mixotrófico de *D. subspicatus*.

Fonte: Acervo do autor

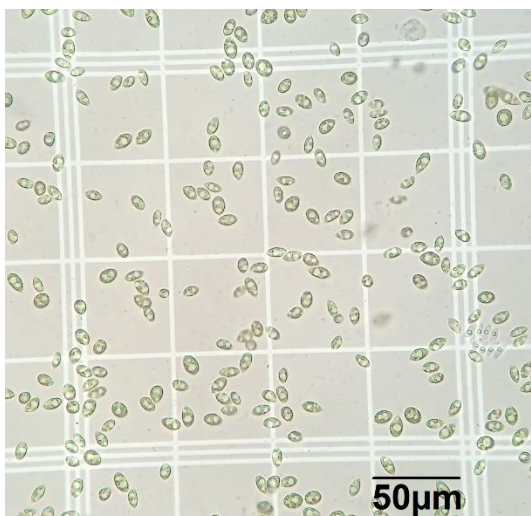


Figura 7. Células de *D. subspicatus* após cultivo mixotrófico em biorreator.

Fonte: Acervo do autor