

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIAS E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO “STRICTO SENSU” EM
ENGENHARIA QUÍMICA – NÍVEL DE MESTRADO

**USO DO TANINO VEGETAL COMO AGENTE FLOCULANTE DE MICROALGAS:
ESTUDO DE CASO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CERVEJARIA**

ALCIDES TONHATO JUNIOR

TOLEDO - PR - BRASIL

Fevereiro de 2015

ALCIDES TONHATO JUNIOR

**USO DO TANINO VEGETAL COMO AGENTE FLOCULANTE DE MICROALGAS:
ESTUDO DE CASO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CERVEJARIA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química em cumprimento parcial aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Desenvolvimento de Processos.

Orientador: Prof. Dr. Salah Din Mahmud Hasan

Co-orientador: Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien

TOLEDO - PR - BRASIL

Fevereiro de 2015

Catálogo na Publicação elaborada pela Biblioteca Universitária
UNIOESTE/Campus de Toledo.
Bibliotecária: Marilene de Fátima Donadel - CRB – 9/924

T665i Tonhato Junior, Alcides
 Usado do tanino vegetal como agente floculante de microalgas :
estudo de caso de tratamento de efluente de cervejaria / Alcides
Tonhato Junior.-- Toledo, PR : [s. n.], 2015.
 xvii; 103 f. : il. (algumas color.), figs., tabs.

 Orientador: Prof. Dr. Salah Din Mahmud Hasan
 Coorientador: Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien
 Dissertação (Mestre em Engenharia Química) - Universidade
Estadual do Oeste do Paraná. Campus de Toledo. Centro de
Engenharias e Ciências Exatas.

 1. Engenharia química - Dissertações 2. Cerveja - Indústria -
Efluentes - Tratamento 3. Coagulante vegetal tanino - Efluentes
industriais - Tratamento 4. Águas residuais - Purificação -
Coagulação/Floculação 5. Tanino vegetal como floculante orgânico
6. Microalga I. Hasan, Salah Din Mahmud, orient. II. Sebastien,
Nyamien Yahaut, orient. III. T.

 CDD 20. ed. 660.2842
 660.6

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ
CENTRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da dissertação de Mestrado apresentada por Alcides Tonhato Junior a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 25 de fevereiro de 2015

COMISSÃO JULGADORA



Prof. Dr. Salah Din Mahmud Hasan
Orientador



Prof. Dr. Nyamien Yahaut Sebastien
Coorientador



Prof. Dr. Camilo Freddy Mendoza Morejon
Membro



Prof. Dr. Karina Graziella Fiametti Colombo
Membro

Fé Racional

Sempre precisei ver para crer, ou mesmo não vendo, precisava de uma lógica coerente para tomar como verdade, basicamente um caminho seguro para apoiar a razão. Na ciência encontrei um grande caminho, estruturado a partir da lógica e da razão. Criado para quantificar e qualificar uma quantidade quase que infinita de fenômenos, dentre os quais nem sempre são observados, e muitas vezes empiricamente detalhados, mas não absolutamente explicados.

Com o avanço na ciência pude concluir, que por mais avançado que seja esse caminho ainda é uma pequena parcela do absoluto, acabamo-nos por tomar como verdade e nela se apoiar, e nossa existência explicar.

Com essa mesma lógica e razão, unidas na procura de um padrão, percebe-se a influência de todo um universo em conspiração, com inúmeras variáveis em atuação. Dentre as quais, até foge do campo da compreensão, indo para a abstração, mas em ti com o tempo, trazem inúmeras modificações na forma de pensar e atuar.

Pessoas, situações, fenômenos, momentos, felicidades, tristezas, sentimentos, intuições, emoções, pensamentos...

Você já parou para ponderar a quantidade de informação que essas variáveis podem lhe indicar, a ponto de um padrão te mostrar com absoluta certeza que tem algo a nos guiar?

Chamamos essa observação de fé, que é o ato de se ligar a uma verdade existencial que por mais ilusória e irreal, nunca vai deixar de em nós atuar. Não adianta tentar explicar, quantificar e qualificar, pois esse é o reflexo da nossa ignorância, tentar criar argumentos através de uma razão limitada, que não se cansa em buscar algo que a fé também pode te levar.

É nossa obrigação à razão explorar, mas nunca deixar ela te cegar, e fazer de ti mais uma máquina programada para se auto enganar.

Sabe o que é a fé? É o guia da razão, é o ato de se entregar a algo que não podemos explicar, mas que no fundo sabemos que está a nos atuar para nos guiar e nos ajudar a nossa essência encontrar.

AGRADECIMENTOS

Agradeço especialmente a minha Família pelo apoio que me deram ao longo da vida, fundamental para meu desenvolvimento.

Aos grandes amigos e colegas que me apoiaram e me incentivaram.

Aos Mestres pelos conhecimentos transmitidos no decorrer da vida. Pela dedicação dos meus orientadores Salah e Sebastien.

Aos integrantes do laboratório de limnologia da Unioeste, aos Membros da Pós graduação em engenharia química, a cervejaria Colônia.

A CAPES pela bolsa concedida.

A todos que de alguma maneira me ajudaram a estar nesta condição, se for mencionar cada um e associa-los a seus feitos sairá outra dissertação, pois foram muitos. Lembre-se que estarei “sempre” à disposição para retribuir o apoio prestado.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	ix
LISTA DE TABELAS	xiii
NOMENCLATURA	xvi
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Objetivos específicos	2
2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Microalgas	4
2.2 Aplicações da biomassa de microalgas	6
2.3 Tratamento de efluentes empregando-se microalgas.	7
2.4 Efluente de cervejaria como meio de cultura no cultivo de microalgas	11
2.4.1 Layout de uma estação de tratamento de efluente de uma indústria cervejeira que emprega microalgas no tratamento.	13
2.5 Mecanismo da coagulação/floculação.....	16
2.6 Tanino vegetal como agente floculante	18
3. MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1 Agente Floculante	22
3.2 Coagulação/floculação/sedimentação.....	22
3.3 Experimentos de coagulação/floculação/sedimentação de efluente de cervejaria bruto sem nenhum tratamento preliminar	23
3.4 Experimentos de separação de biomassa de microalgas produzidas com meio de cultura sintético.	27
3.4.1 Microrganismo utilizado no cultivo utilizando meio de cultura sintético	27
3.4.2 Planejamento Experimental Plackett e Burman (PB12)	29
3.5 Experimentos de coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas provenientes de uma lagoa de tratamento de efluente de cervejaria....	31
3.6 Análises químicas das etapas do processo de floculação do efluente	33
3.7 Estatísticas, gráficos e cálculos.....	34
3.8 Métodos Analíticos	34
3.8.1 Determinação da turbidez	34
3.8.2 Determinação de sólidos totais	35

3.8.3 Determinação da cor aparente	35
3.8.4 Determinação do volume de lodo sedimentado	35
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
4.1 Coagulação/floculação/sedimentação de efluente de cervejaria bruto sem nenhum tratamento preliminar	36
4.2 Coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas produzidas com meio de cultura sintético.....	53
4.3 Coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas provenientes de uma lagoa de tratamento de efluente de cervejaria.	59
4.4 Comportamentos dos parâmetros físico/químicos em relação ao processo de coagulação/floculação/sedimentação.....	65
4.4.1 Nitrogênio Total	66
4.4.2 Amônia (NH_3^-)	67
4.4.3 Nitrito (NO_2^-)	68
4.4.4 Nitrato (NO_3^-).....	69
4.4.5 Fósforo Total	70
4.4.6 Ortofosfato (PO_4^{-3}).....	72
4.4.7 Demanda química de oxigênio	73
4.4.8 Demanda bioquímica de oxigênio	75
4.4.9 Sólidos totais	76
4.4.10 Turbidez	79
4.4.11 Cor aparente	80
5. CONCLUSÕES	81
6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
Anexo 1 – Produção de microalga <i>Desmodesmus</i> utilizando meio de cultura sintético.....	95
Anexo 2 – Gráficos complementares planejamento fatorial completo 2^2 com quadruplicata no ponto central na floculação de efluente bruto.	100
Anexo 3 – Gráficos complementares DCCR na floculação de efluente bruto.	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Layout de uma ETE de uma cervejaria.	14
Figura 2. Esquema do ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em <i>Jar-Test</i> (adaptado de VAZ, 2009).	22
Figura 3. Ponto de coleta do efluente bruto na recepção da ETE.	24
Figura 4. Foto da microalga do gênero <i>Desmodesmus</i> utilizada nos estudos (ampliação de 40X).	27
Figura 5. Cultivo de microalga <i>Desmodesmus</i> no 1º e no 15º dia.	28
Figura 6. Ponto de coleta do efluente na etapa 10 da ETE.	31
Figura 7. Variação da turbidez em relação ao tempo de sedimentação para os ensaios do planejamento fatorial completo 2 ² para a floculação do efluente bruto. .	37
Figura 8. Variação da cor aparente (mgPtCo.L ⁻¹) em relação ao tempo de sedimentação para os ensaios do planejamento fatorial completo 2 ² para a floculação do efluente bruto utilizando tanino vegetal.	37
Figura 9. Gráfico de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2 ² na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.	38
Figura 10. Superfície de resposta pH versus concentração de floculante para a resposta remoção de turbidez e cor aparente para o planejamento fatorial completo 2 ² na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.	41
Figura 11. pH inicial e final para os ensaios do planejamento experimental 2 ² na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.	42
Figura 12. Gráficos de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.	45
Figura 13. Superfície de resposta pH versus concentração para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto.	48
Figura 14. Superfície de resposta bidimensional pH versus concentração para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto.	48
Figura 15. Superfície de resposta bidimensional pH versus concentração para a resposta turbidez final para o DCCR na floculação de efluente bruto.	49

Figura 16. Variação da turbidez em relação ao tempo de sedimentação no ponto ótimo do DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.....	51
Figura 17. Variação da cor aparente em relação ao tempo de sedimentação no ponto ótimo do DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.....	51
Figura 18. Volume do lodo no ponto ótimo do DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.....	52
Figura 19. pH inicial e final para os ensaios do DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.....	53
Figura 20. Gráficos de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento de Plackett e Burman na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.....	55
Figura 21. pH inicial e final para todos os ensaios de separação de biomassa de microalgas do planejamento Plackett e Burman.	57
Figura 22. Quintuplicata para o ensaio 3 com 56 segundos de sedimentação.	58
Figura 23. Variação da turbidez (NTU) em relação ao tempo de sedimentação na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria.....	61
Figura 24. Variação da cor aparente (mgPtCo.L^{-1}) em relação ao tempo de sedimentação na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal	61
Figura 25. Gráficos de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria.....	62
Figura 26. Superfície de resposta pH inicial versus concentração de tanino para a resposta remoção de cor aparente para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria.....	63
Figura 27. Influência nítida do pH na coagulação/floculação/sedimentação.	64
Figura 28. pH inicial e final para todos os ensaios para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal.	65
Figura 29. Comportamento do nitrogênio total em relação às etapas estudadas....	66
Figura 30. Comportamento da amônia em relação às etapas estudadas.	67
Figura 31. Comportamento da concentração de nitrito em relação às etapas estudadas.....	69
Figura 32. Comportamento do nitrato em relação às etapas estudadas.	70

Figura 33. Comportamento do fósforo total em relação às etapas estudadas.	71
Figura 34. Comportamento da concentração de Ortofosfato em relação às etapas estudadas.....	73
Figura 35. DQO em relação às etapas estudadas.	74
Figura 36. DBO em relação às etapas estudadas.....	75
Figura 37. Sólidos totais em relação às etapas estudadas.	77
Figura 38. Turbidez em relação às etapas estudadas.....	79
Figura 39. Cor aparente em relação às etapas estudadas.....	80
Figura 40. Concentração celular e massa seca versus tempo para a microalga <i>Desmodesmus</i> crescida em meio de cultura sintético.	95
Figura 41. Curva turbidez em relação ao tempo para a microalga crescida em meio sintético	96
Figura 42. Cultivo de microalga <i>Desmodesmus</i> no 1º e no 15º dia.....	97
Figura 43. Curva de absorvância (540 nm) para a diluição de 20% da solução de microalga em relação ao tempo de cultivo.	97
Figura 44. Curva de absorvância (540 nm) para a solução pura de microalga em relação ao tempo de cultivo.	97
Figura 45. Variação do pH em relação ao tempo de cultivo para a solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.....	98
Figura 46. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta remoção de turbidez do planejamento fatorial completo 2 ² na floculação de efluente bruto.....	100
Figura 47. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta remoção de turbidez do planejamento fatorial completo 2 ² na floculação de efluente bruto.	100
Figura 48. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta remoção de cor aparente do planejamento fatorial completo 2 ² na floculação de efluente bruto.....	101
Figura 49. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta remoção de cor aparente do planejamento fatorial completo 2 ² na floculação de efluente bruto.	101
Figura 50. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto.	102
Figura 51. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto.	102

Figura 52. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta cor aparente para o DCCR na floculação de efluente bruto..... 103

Figura 53. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta cor aparente para o DCCR na floculação de efluente bruto..... 103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Caracterização de efluentes promissores para o cultivo de microalgas.	9
Tabela 2. Composição qualitativa dos principais efluentes de cervejaria.	11
Tabela 3. Parâmetros físico-químicos do efluente cervejeiro.	12
Tabela 4. Parâmetros físico-químicos do efluente bruto.	24
Tabela 5. Níveis avaliados no planejamento fatorial completo 2^2 com quadruplicata no ponto central, na floculação de efluente de cervejaria bruto.	25
Tabela 6. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 com quadruplicata no ponto na floculação de efluente de cervejaria bruto.	25
Tabela 7. Níveis avaliados no DCCR com quadruplicata no ponto central na floculação de efluente de cervejaria bruto.	26
Tabela 8. Matriz do planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central na floculação de efluente de cervejaria bruto.	26
Tabela 9. Composição e quantidade do meio de cultura sintético para 100L de cultivo (adaptado de RICHMOND, 1986).	28
Tabela 10. Níveis avaliados no planejamento experimental Plackett e Burman.	30
Tabela 11. Matriz do planejamento saturado de Plackett e Burman (PB12) na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.	30
Tabela 12. Parâmetros físico-químicos da solução de microalgas proveniente da lagoa de tratamento de efluente de cervejaria.	32
Tabela 13. Níveis avaliados no planejamento fatorial completo 2^2 na floculação da solução de microalgas proveniente da lagoa de tratamento de efluente de cervejaria.	33
Tabela 14. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação da solução de microalgas proveniente da lagoa de tratamento de efluente de cervejaria onde é avaliado a concentração de tanino e o pH.	33
Tabela 15. Metodologias usadas na determinação dos parâmetros químicos.	34
Tabela 16. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente na floculação de efluente bruto.	36

Tabela 17. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto. $R^2=0,97002$	39
Tabela 18. Tabela de efeitos para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto. $R^2=0,98418$	39
Tabela 19. Tabela ANOVA para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto.	40
Tabela 20. Caminho de máxima inclinação para as variáveis concentração de tanino e pH para a floculação de efluente bruto.....	43
Tabela 21. Matriz do planejamento DCCR com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente para a floculação de efluente bruto.....	44
Tabela 22. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o DCCR na floculação do efluente bruto. $R^2=0,98571$	46
Tabela 23. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o DCCR na floculação de efluente bruto. $R^2=0,96944$	46
Tabela 24. Tabela ANOVA para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o DCCR na floculação de efluente bruto.	47
Tabela 25. Ponto ótimo ajustado matematicamente e pontos experimentais intermediários para o DCCR na floculação de efluente bruto.	49
Tabela 26. Validade do modelo ajustado no ponto ótimo para o DCCR na floculação de efluente bruto.	50
Tabela 27. Verificação do modelo ajustado para o DCCR na floculação de efluente bruto.....	52
Tabela 28. Matriz do planejamento Plackett e Burman (PB12) com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.....	54
Tabela 29. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o planejamento de Plackett e Burman na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.. $R^2=0,9356$	56

Tabela 30. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento de Plackett e Burman na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.. $R^2=0,8787$	56
Tabela 31. Quintuplicata para o ensaio 3 do planejamento Plackett e Burman avaliando coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas produzidas com meio de cultura sintético.	58
Tabela 32. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria.	60
Tabela 33. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria. $R^2=0,78$	63
Tabela 34. Tabela de efeitos para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria. $R^2=0,785$	63
Tabela 35. Estimativa de recuperação de biomassa e gasto com floculante para uma base de cálculo de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$	95

NOMENCLATURA

CEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente;

CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental;

Conc. – Concentração do floculante a base de tanino vegetal (TANFLOC);

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente;

DBO – Demanda bioquímica de oxigênio;

DCCR – Delineamento Composto Central Rotacional;

DQO – Demanda química de oxigênio;

ETE – Estação de tratamento de efluente;

Fcal – F calculado referente ao teste F;

Ftab – F tabelado referente ao teste F;

GL – Graus de liberdade;

IAP – Instituto Ambiental do Paraná;

InPAA – Instituto de Pesquisas Ambientais e Aquicultura;

L – Linear;

LEB – Laboratório de Ecotoxicologia e Biomanipulação;

MQreg – Média quadrática da regressão;

MQres – Média quadrática do resíduo;

NBR – Norma Brasileira;

NTU – Unidades Nefelométricas de Turbidez;

PB12 – Plackett e Burman, 12 ensaios;

PC – Ponto crítico;

Q – Quadrático;

R² – Coeficiente de determinação do modelo;

RSM – *Response Surface Methodology*;

SQreg – Soma quadrática da regressão;

SQres – Soma quadrática do resíduo;

SST – Sólidos suspensos totais;

TML – Tempo de mistura lenta;

TMR – Tempo de mistura rápida;

VML – Velocidade de mistura lenta;

VMR – Velocidade de mistura rápida;

x_1 – Concentração;

x_2 – pH;

α – Nível de significância.

USO DO TANINO VEGETAL COMO AGENTE FLOCULANTE DE MICROALGAS: ESTUDO DE CASO DE TRATAMENTO DE EFLUENTE DE CERVEJARIA

AUTOR: ALCIDES TONHATO JUNIOR

ORIENTADOR: PROF. DR. SALAH DIN MAHMUD HASAN

CO-ORIENTADOR: PROF. DR. NYAMIEN YAHAUT SEBASTIEN

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual do Oeste do Paraná; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brasil, 25 de fevereiro de 2015.

RESUMO

A indústria cervejeira é um setor de grande relevância na economia mundial, e seu processo produtivo gera grandes quantidades de efluentes líquidos, em torno de 4 a 11 litros de efluente para cada litro de bebida produzida. É imprescindível o correto tratamento destes resíduos e as microalgas estão sendo consideradas promissoras, por efetuarem o tratamento e, além disto, gerar biomassa rica em compostos de interesse. Uma quantidade significativa de biomassa é recuperada do efluente por meio do processo de coagulação/floculação/sedimentação. Ao utilizar o tanino vegetal como floculante orgânico pode-se destinar a biomassa para o preparo de fertilizantes orgânicos, diferente do que ocorreria se empregasse algum outro floculante a base de metal, visto que alguns são considerados tóxicos. Este trabalho objetivou estudar a utilização do tanino vegetal como agente floculante (Tanfloc SL[®]) no tratamento de efluente de cervejaria. Inicialmente testou-se a coagulação/floculação/sedimentação do efluente bruto obtido da cervejaria, sem nenhum tratamento preliminar e sem microalga. Posteriormente testou-se a separação dos microrganismos que são gerados no tratamento industrial, como a microalga e outros organismos em suspensão. Os ensaios foram realizados utilizando *Jar Test*. A melhor condição na floculação de efluente bruto foi empregando 0,28 mL.L⁻¹ de Tanfloc SL[®] no pH 5,3, obtendo 95,52% de remoção de turbidez e 93,3% de remoção de cor aparente, já para a floculação dos microrganismos em suspensão utilizou-se 0,12 mL.L⁻¹ em pH 4,5 resultando em 98,58% e 99,14% respectivamente. Também, após o processo de coagulação/floculação/sedimentação do efluente contendo microalgas foram analisados os níveis de remoção de alguns contaminantes, tais como nitrogênio amoniacal (64,1% de remoção), nitrito (80,0% de remoção), nitrato (88,0%), fósforo total (70,6%), DQO (85,7%), DBO (22,9%) e sólidos totais (31,7%).

Palavras chave: Coagulação-floculação, tratamento de efluentes, microalga, tanino vegetal.

USE OF VEGETABLE TANNIN AS FLOCCULANT AGENT OF MICROALGAE: CASE STUDY OF BREWERY WASTEWATER TREATMENT

AUTHOR: ALCIDES TONHATO JUNIOR

SUPERVISOR: PROF. DR. SALAH DIN MAHMUD HASAN

CO-SUPERVISOR: PROF. DR. NYAMIEN YAHAUT SEBASTIEN

Master Thesis; Chemical Engineering Graduate Program; Western Paraná State University; Rua da Faculdade, 645; CEP: 85903-000 – Toledo – PR, Brazil, to be presented on February, 25th 2015.

ABSTRACT

The brewing industry is a very important sector in the world's economy, and its production process generates a large amount of wastewater, around 4-11 liters of effluent per liter of beverage produced. It is essential the proper treatment of this wastewater and microalgae are being considered a promising way of effecting treatment and, in addition, generate biomass rich in compounds of interest. A significant amount of biomass from the wastewater is recovered by the process of coagulation/flocculation/sedimentation. When using vegetable tannin as an organic flocculant, biomass can be directed to the preparation of organic fertilizer, unlike what would occur if using a flocculant from some other metal base, since some are considered toxic. This work presents a study on the use of vegetable tannin as an organic flocculant (Tanfloc SL[®]) in the treatment of brewery wastewater. Initially it was tested the coagulation/flocculation/sedimentation of crude brewery wastewater without any pretreatment and without microalgae. Subsequently it was tested the separation of microorganisms that are generated in industrial treatment, such as microalgae and other organisms in suspension. Assays were performed using *Jar Test*. The data show that the best flocculation results in crude brewery wastewater was in the conditions: Tanfloc SL[®] (0.28 mL.L⁻¹) at pH 5.3, resulting in 95.52% removal of turbidity and 93.30% removal of apparent color, as for the flocculation of microorganisms in suspension was used 0.12 mL.L⁻¹ at pH 4.5, resulting in 98.58% and 99.14% respectively. Also, after the process of coagulation/flocculation/sedimentation of microorganisms in suspension it was analyzed the removal percentage of some contaminants such as ammonia (64.1% removal), nitrite (80.0% removal), nitrate (88.0%), total phosphorus (70.6%), COD (85.7%), BOD (22.9%) and total solids (31.7%).

Key words: Coagulation-flocculation, wastewater treatment, microalgae and tannin.

1. INTRODUÇÃO

Um dos maiores desafios no século atual dentro da engenharia química e limnologia consistem em fornecer bases para contribuir na solução dos problemas ecológicos relacionados aos recursos aquáticos. Conflito entre aspectos socioeconômicos e ambientais é também apresentado como um dos grandes desafios, focando-se de modo sistemático a questão da tecnologia apropriada ao desenvolvimento com conservação ambiental. O aumento de resíduos líquidos em processos industriais está diretamente relacionado ao crescente desenvolvimento econômico e industrial. Tem-se buscado contornar essa problemática de modo a evitar o seu descarte tóxico nos corpos hídricos.

A produção de biomassa de microalgas utilizando efluentes industriais como meio de cultura vem se tornando uma ótima alternativa no tratamento de efluentes e na geração de biomassa rica em compostos de interesse. Meios alternativos, como efluente de cervejaria, esterco, vinhaça, entre outros, são fontes importantes que podem servir como substituto dos meios tradicionais, além de contribuírem para a reciclagem de resíduos industriais (NYAMIEN, 1999; CHRISTENSON e SIMS, 2011).

O potencial biotecnológico das microalgas tem sido muito pesquisado, principalmente devido à identificação de diversas substâncias sintetizadas por estes organismos. Nesse sentido, cultivos de microalgas vêm sendo realizados visando à produção de biomassa tanto para uso na elaboração de alimentos quanto para a obtenção de compostos com alto valor no mercado mundial (CRUZ, 2011). Assim, a grande diversidade de microalgas e suas características fisiológicas tornam este grupo uma fonte potencialmente promissora para a aplicação em diversos setores da economia (OLAIZOLA, 2003).

Ultimamente tem-se dado muita atenção ao uso de microalga no tratamento de efluentes devido a sua capacidade de remover nitrogênio e fósforo (ABE *et al.*, 2008). Ainda são escassas tecnologias empregando-se microalgas no tratamento de efluentes em larga escala. A respeito da separação de biomassa de microalga, a floculação usando produtos naturais pode melhorar o desempenho e reduzir o uso de produtos químicos (CHRISTENSON e SIMS, 2011).

Simate *et al.*, (2011) descrevem inúmeras formas de se promover o tratamento e reutilização do efluente de cervejaria e salientam o tratamento aeróbio como um método altamente eficiente, com capacidade de remoção de carbono orgânico dissolvido de 90–98%. Os autores comentam que ao promover o tratamento de forma adequada é possível realizar a reciclagem da água, reduzindo demanda da mesma.

Uma vez que a biomassa de microalgas pode ser usada na produção de ração animal, alimento suplementar humano, tratamento de águas residuais ricas em nutrientes, indústria farmacêutica, biofertilizante, dentre inúmeras aplicações, faz-se necessário a utilização de flocculantes naturais e não tóxicos para efetuar a separação das microalgas, como é o caso do tanino vegetal.

A microalga além de promover o tratamento de efluentes, sintetiza uma grande quantidade de compostos com valor agregado, e através do tempo, estudos e tecnologia pode-se tornar uma importante fonte de lucro em contrapartida à hoje, onde a maioria dos tratamentos de efluentes geram gastos a indústria. Entretanto a separação da biomassa é uma das etapas que exige um aperfeiçoamento tecnológico a fim de tornar essa ideia mais eficiente, motivando o trabalho focado nesta área.

1.1 Objetivo

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a utilização do tanino vegetal como agente flocculante no tratamento de efluente de cervejaria, focando na separação da biomassa, principalmente a microalga presente na estação de tratamento de efluente (ETE), para fins de reaproveitamento da mesma como biofertilizante.

1.2 Objetivos específicos

Como objetivos específicos buscou-se:

- Estudar a coagulação/floculação/sedimentação de efluente bruto de cervejaria alimentado na ETE, sem nenhum tratamento preliminar e sem a presença de microalgas;

- Avaliar a separação da biomassa de microalgas (*Desmodesmus*) produzidas em meio de cultura sintético através dos mecanismos de coagulação/floculação/sedimentação utilizando tanino vegetal como agente floculante. Este estudo teve o intuito de definir condições ideais de velocidade e tempo de agitação nos ensaios em *Jar Test*, para auxiliar nos ensaios subsequentes;
- Realizar a coagulação/floculação/sedimentação da carga microbiana (majoritariamente composta de microalgas, zooplâncton, bactérias, fungos, dentre outros.) presente na segunda lagoa facultativa de tratamento de efluente de cervejaria, utilizando tanino vegetal como agente floculante;
- Avaliar a remoção de nutrientes para as etapas estudadas no tratamento do efluente com o uso do floculante a base de tanino vegetal.

2.REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Microalgas

As microalgas constituem uma das principais unidades básicas de produção de matéria orgânica nos ecossistemas aquáticos e realizam a absorção de matéria nutritiva através da parede celular. São organismos microscópicos, e formam a base da cadeia alimentar em ambientes aquáticos.

As microalgas são organismos em sua maioria fotoautotróficos que vivem suspensos todo seu ciclo e a fase vegetativa na coluna d'água. Em águas interiores a comunidade é muito diversa e podem ser encontrados representantes de praticamente todos os grupos algais. A predominância de um ou outro grupo em determinado ecossistema é função, principalmente, das características predominantes do meio. Os principais grupos com representantes no plâncton de água doce são: Cyanophyta, Chlorophyta, Charophyta, Euglenophyta, Heterokontas (onde se incluem as diatomáceas), Chryptophyta e dinoflagelados. O grupo Chlorophyta – ou algas verdes, apresentam clorofilas “a” e “b”, além das clorofilas, podem apresentar carotenos, luteína e algumas outras xantofilas, como a violaxantina e a neoxantina. Como produto de assimilação e substância de reserva, encontra-se especialmente amido, proteínas e, às vezes, também óleos graxos (WEBERLING e SCHWANTES, 1996).

De acordo com Esteves (2011) o metabolismo dos ecossistemas aquáticos pode ser definido como o movimento dos nutrientes entre os compartimentos bióticos e abióticos e o fluxo de energia, indicando a forma, eficiência e integridade ecológica do seu funcionamento. A produção de um ecossistema aquático é realizada por aqueles organismos capazes de sintetizar a própria matéria orgânica, ou seja, transformar a energia luminosa em energia química (fotossíntese). Estes organismos são chamados de produtores primários.

No ambiente natural, assim como nos cultivos, o crescimento de uma população microalgal é resultado da interação entre fatores biológicos, físicos e químicos (RAVEN, 1976). Os fatores biológicos estão relacionados às próprias taxas metabólicas da espécie cultivada, bem como com a possível influência de

outros organismos sobre o desenvolvimento algal. Quanto aos fatores físico-químicos, são principalmente reportados estudos sobre iluminação, temperatura, salinidade, pH e disponibilidade de nutrientes, entre outros (HELLENBUST, 1970). Fang *et al.* (2013) ressaltam que a iluminação, temperatura e pH influenciam diretamente na produtividade das microalgas.

Conclui-se a partir do trabalho de Lane e Burris (1981) que a microalga *Scenedesmus quadricauda* tem a capacidade de regular seu pH interno em relação ao meio que está inserida e requer gasto de energia para isso. A microalga apresenta uma tendência a elevar seu pH em meios ácidos, tendo seu crescimento fortemente inibido em pH ácido.

Um exemplo claro desta forma de adaptação em relação ao pH do meio é que algumas espécies de microalgas sob estresse oxidativo (pH elevado), como o caso da *Spirulina*, apresentam produção de anti-oxidantes. Os antioxidantes são compostos que atuam inibindo e/ou diminuindo efeitos desencadeados pelo estresse oxidativo. O controle do nível das enzimas antioxidantes nas células é extremamente importante para a sobrevivência no ambiente aeróbico (GUARIENTI, 2009).

Segundo Hodaifa *et al.* (2010) a quantidade de moléculas poliinsaturadas e ácidos graxos produzidos com a microalga *Scenedesmus obliquus* em efluente oriundo da produção de azeite de oliva foram maximizadas em pH 9.

Utilizando a metodologia estatística delineamento composto central rotacional Fang *et al.* (2013) propõe os seguintes parâmetros como ponto ótimo na produção de biomassa de microalga *Desmodesmus* sp. EJ 15-2: temperatura (30°C), intensidade de luz ($98 \mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$) e foto período 14:10 (claro: escuro), resultando em uma produção de $0,758 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Lurling *et al.* (2013) comenta que as maiores taxas de crescimento para várias espécies do gênero Chlorophyta se dão entre 25 e 35°C.

Vários são os nutrientes requeridos pelas microalgas. Uns são denominados macronutrientes ou nutrientes essenciais ao desenvolvimento, geralmente encontrados em quantidades significativas (oxigênio, nitrogênio, hidrogênio, fósforo, cálcio, magnésio, potássio e enxofre), outros são denominados de micronutrientes ou nutrientes requeridos em pequenas quantidades pelos organismos (ferro, boro, cobre, cobalto, zinco, vanádio, molibdênio e sódio) (ZHANG *et al.*, 2014).

2.2 Aplicações da biomassa de microalgas

O potencial biotecnológico das microalgas tem sido muito focado, principalmente devido à identificação de diversas substâncias sintetizadas por estes organismos. Nesse sentido, cultivos de microalgas têm sido realizados visando à produção de biomassa tanto para uso na elaboração de alimentos quanto para a obtenção de compostos naturais com alto valor no mercado mundial. Dentre os inúmeros compostos extraídos, ou com potencial de exploração comercial, podem ser relacionados ácidos graxos poliinsaturados, carotenóides, ficobilinas, polissacarídeos, vitaminas, esteróis e diversos compostos bioativos naturais (antioxidantes, redutores do colesterol, etc.), os quais podem ser empregados especialmente no desenvolvimento de alimentos funcionais, por suas propriedades nutricionais e farmacêuticas (DERNER *et al.*, 2006).

Armazenam dentro da célula alguns compostos, tais como carboidratos (principalmente amido), polímeros, celulose, hemicelulose, proteínas e reservas de energia na forma de lipídios, entre outros compostos de interesse comercial. Contribuem com o sequestro de dióxido de carbono, um dos principais responsáveis pelo efeito estufa (MATA *et al.*, 2012).

As microalgas apresentam uma grande quantidade de óleo que pode ser utilizada na produção de biocombustíveis, sua biomassa após fermentação anaeróbia gera metano e a biomassa residual pode ser reciclada como biofertilizante (BENEMANN *et al.*, 2003; XIN *et al.*, 2010).

Estudos afirmam que a biomassa de microalgas secas produzidas com efluente pode substituir fertilizantes comerciais, resultados afirmam que a aplicação da biomassa de microalga no cultivo de pepino e milho não apresentaram diferenças significativas em relação ao adubo comercial. Uma das vantagens na aplicação de biomassa de microalgas como adubo é que sua liberação de nutrientes ocorre de forma lenta. Ecologicamente o reuso de dejetos é vital para minimizar perdas de nutrientes, que podem ser aplicados em plantações, e evitar a contaminação com nutrientes nos corpos hídricos (MULBRY *et al.*, 2005; BENEMANN *et al.*, 2003).

O consumo global de fertilizantes aumentou como resultado, principalmente, da expansão da demanda nos países emergentes gerando um aumento crescente por fertilizantes, acarretando preços mais altos para estes produtos. A alta de preços dos fertilizantes no Brasil reflete o panorama do mercado internacional, provocando escassez do produto no país, uma vez que alguns compostos dos fertilizantes são em grande maioria importados, como o potássio. A produção de fertilizantes encontra dificuldades na logística de transporte por causa das distâncias a serem percorridas pelas matérias-primas, principalmente as rochas, até os complexos ou unidades industriais (CANTARELLA e MARCELINO, 2008). A produção de fertilizantes utilizando resíduos industriais podem minimizar problemas com a logística de transporte além de contribuir com o setor agroecológico sustentável.

A Itaipu e organizações parceiras do programa desenvolvimento rural sustentável investem no uso de fertilizantes orgânicos em municípios da Bacia Hidrográfica do Paraná 3 (conjunto de microbacias conectadas pelo reservatório da Itaipu) na região oeste do Paraná, onde se enquadra a cidade de Toledo, esta iniciativa constitui uma das principais iniciativas do projeto cultivando água boa (DE PAULA *et al.*, 2011).

Os elementos químicos presentes nos fertilizantes, conforme a quantidade ou proporção podem ser divididos em duas categorias: macronutrientes (carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio, fósforo, potássio, cálcio, magnésio e enxofre) e micronutrientes (boro, cloro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco, sódio, silício e cobalto) (CANTARELLA e MARCELINO, 2008). Estudos tem demonstrado que a microalga *Chlorella vulgaris* é capaz de absorver grandes quantidades de elementos químicos, principalmente N, P, K, Ca, S, Mg, Fe, Cu, Zn, Mn, B, Mo e Cl (SILVA, 2006).

2.3 Tratamento de efluentes empregando-se microalgas.

Muitas espécies de microalga são cultivadas em efluentes de modo eficiente, e apresentam a capacidade de assimilar carbono orgânico, nitrogênio e fosforo inorgânico. O tratamento de efluentes é necessário para remover altas

concentrações de nutrientes, em particular nitrogênio e fósforo, pois podem acumular em rios e lagos gerando eutrofização (PITTMAN *et al.*, 2011). Pode-se definir “eutrofização” como o aumento da concentração de nutrientes, especialmente fósforo e nitrogênio, em um dado ecossistema aquático, que tem como consequência o aumento da produtividade de organismos primários, promovendo alterações diversas sobre o funcionamento do ecossistema. A eutrofização artificial é um processo dinâmico, o qual resulta em profundas modificações qualitativas e quantitativas nas comunidades aquáticas, nas condições físicas e químicas do meio, podendo ser considerada uma forma de poluição (ESTEVES, 2011).

Estudos afirmam que a espécie *Scenedesmus sp* é uma das mais utilizadas no tratamento de efluentes (XIN *et al.*, 2010). Adaptam-se com robustez na presença de águas residuais e possuem alta eficiência no crescimento e na absorção de nutrientes (OLGUÍN, 2003).

Xin *et al.* (2010) afirmam que a espécie *Scenedesmus sp* produzidas com efluentes em condições de deficiência de nitrogênio chegam a apresentar teor de óleo que varia de 31-33 % em relação ao peso seco.

Segundo Albrecht *et al.* (2008) a soja apresenta um teor médio de 19% de óleo. Comparando as duas oleaginosas fica nítido o alto teor presente na microalga, tornando-a uma promissora fonte de matéria prima oleífera.

Há certa dificuldade em remover o fósforo de efluentes. As microalgas são potencialmente promissoras no tratamento final de efluentes. Tratamento utilizando algas tem-se mostrado eficiente na remoção de fósforo comparado a tratamentos químicos convencionais. O tratamento de efluente empregando este método é ecologicamente correto e sustentável, não gera poluentes adicionais e promove a oportunidade de reciclagem eficiente dos nutrientes. Podendo-se empregar os nutrientes da biomassa como fertilizantes ou como ração animal (HOFFMANN, 1998).

O departamento de energia dos Estados Unidos da América reconheceu o potencial da sinergia entre tratamento de efluente e a produção de biomassa de microalga com o intuito de gerar energia, salienta-se que a implantação de um sistema de produção de microalga é facilitada em estações de tratamento de efluente devido à infraestrutura já instalada. O uso de meio de cultura sintético nos

cultivos de microalgas tornam o processo caro, por essa razão o uso de efluentes como meio de cultura torna-se uma ideia atrativa (CHRISTENSON e SIMS, 2011).

A Tabela 1 apresenta alguns resíduos promissores para o cultivo de microalga e as respectivas concentrações de nitrogênio e fósforo. A produção teórica consiste na quantidade de biomassa de microalga que pode ser produzida utilizando um litro do resíduo líquido.

Tabela 1. Caracterização de efluentes promissores para o cultivo de microalgas.

Efluente	Nitrogênio (mg.L⁻¹)	Fósforo (mg.L⁻¹)	Produção teórica de biomassa (g)
Esgoto doméstico	40	8	0,6
Criação Bovinos	63	14	1,0
Criação suínos	2430	324	37,1
Destilaria	2700	680	42,8
Laticínio	185	30	2,9
Produção de papel	11	0,6	0,1
Curtume	273	21	2,4
Textil	90	18	1,4
Vinícola	110	52	1,7

Fonte: adaptado de Christenson e Sims, 2011.

O cultivo de microalga em efluentes depende de inúmeros fatores, dentre os quais pode-se citar como variáveis críticas: pH, temperatura, concentrações de nutrientes essenciais (nitrogênio, fósforo, carbono orgânico), luz, oxigênio, gás carbônico e contaminantes. Alguns fatores bióticos podem influenciar significativamente o cultivo, como a presença de bactérias patogênicas, predadores planctônicos como a rotífera, além da competitividade por nutrientes na presença de outros microrganismos, como a *Euglena* (PITTMAN *et al.*, 2011).

Pesquisas mencionam que a solução de microalga e microrganismos associados ao cultivo tem a capacidade de remover odor, pois metabolizam os compostos geradores de odor (MIKAMI, 2011, SOARES, 2006). A biodesodorização de gás mal odorante implica no contato da biomassa e do substrato a ser tratado. O tratamento biológico dos compostos gasosos é realizado através de microrganismos e enzimas que oxidam a matéria orgânica, parcialmente ou totalmente, até a produção de água e gás carbono. A biodegradação exige a presença de matéria carbonácea, do oxigênio, de derivados de nitrogênio, de enxofre e de fósforo (BELLI FILHO e LISBOA, 1999).

Lagoas facultativas de tratamento de efluentes são promissoras para o cultivo de microalgas, como exemplo, pode-se destacar a estação ETAR LOGAN, localizada no norte de Utah, a central é composta de 460 hectares de lagoas para o cultivo de algas objetivando o tratamento de efluentes e a produção adicional de biomassa (CAROLLO, 2013).

As microalgas produzem oxigênio através do seu metabolismo sendo utilizado na decomposição bacteriana de matéria orgânica, e pode desempenhar um papel importante na remoção de bactérias patogênicas através de sua ação bactericida. Além disso, a biomassa produzida pode ser usada como ração animal (peixes, crustáceos e moluscos, *Artemia* ou rotíferos), como fertilizante para enriquecer os solos com nutrientes, absorção de metais, ou mesmo para extrair compostos valiosos tais como pigmentos, enzimas ou antibióticos (RAPOSO *et al.*, 2010) .

Pode-se encontrar na literatura vários estudos onde microalgas e bactérias selecionadas têm sido utilizadas para o tratamento de águas residuais industriais, obtendo-se com esta combinação reduções mais significativas dos nutrientes da água do que com uma monocultura de um único organismo (DE-BASHAN *et al.*, 2004; SAFONOVA *et al.*, 2004; GODOS *et al.*, 2010).

Há um significativo interesse no uso de microalgas na remediação de efluentes industriais, na remoção de metais pesados (cromo, cádmio, zinco, etc.) e toxinas orgânicas (hidrocarbonetos, surfactantes) (AHLUWALIA e GOYAL, 2007; DE-BASHAN e BASHAN, 2010; MALLICK, 2002).

2.4 Efluente de cervejaria como meio de cultura no cultivo de microalgas

Na indústria de alimentos, o setor de fabricação de cerveja detém uma posição econômica bastante significativa no mundo. A cerveja é a quinta bebida mais consumida no mundo depois do chá, refrigerante, leite e café e continua a ser uma bebida popular com uma média de consumo de 23 litros por pessoa por ano. Cervejarias apresentam consumo específico de água em torno de 4 a 11 litros de água por litro de cerveja. Na fabricação o consumo médio de água é cerca de 5-6 litro de água a cada litro de cerveja. O consumo de água é dividido em 2/3 utilizados no processo e na limpeza 1/3 (FILLAUDEAU *et al.*, 2006).

A composição qualitativa do efluente oriundo das principais fontes no processamento de cerveja é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2. Composição qualitativa dos principais efluentes de cervejaria.

Etapa do processo	Origem	Composição
Maltaria	Impureza nas matérias primas	Restos de grãos, sólidos sedimentáveis, proteínas e açúcares
Cozimento do mosto	Resto do mosto e lavagem dos equipamentos	Açúcares, proteínas, taninos e resinas.
Fermentação	Lavagem das dornas	Álcool, ácidos, aldeídos, cetonas, ésteres, leveduras.
Maturação	Fundo das cubas	Proteínas e produtos da sua degradação.

Fonte: SANTOS e RIBEIRO, 2005.

Segundo a empresa AMBEV por meio de pesquisas realizadas em 2002 utiliza-se 5 litros de água para fabricar um litro de bebida, que posteriormente terá que passar por tratamento na ETE. Portanto salienta-se a importância de reduzir esse consumo além de propor novas tecnologias de reuso através de tratamentos de efluentes mais eficientes (JUCON, 2014).

A utilização de efluente cervejeiro torna-se uma opção viável como um meio alternativo para o cultivo das microalgas, pois oferecem alguns dos nutrientes necessários para seu crescimento, sendo possível seu cultivo e, conseqüentemente o tratamento e reciclagem do efluente.

Stumm e Morgan (1981) propuseram uma fórmula estrutural aproximada das microalgas, $C_{106}H_{181}O_{45}N_{16}P$, tais elementos presentes em grande quantidade neste tipo de efluente.

As microalgas podem crescer em um ritmo acelerado e em condições inóspitas, utilizando águas impróprias para o consumo humano.

Mata *et al.* (2012) empregando a microalga *Scenedesmus obliquus* obtiveram redução de 57,5% e 20,8% de carbono orgânico dissolvido e nitrogênio total em efluente de cervejaria, após 14 dias de cultivo. A máxima produção de massa seca de biomassa se deu no 9º dia, com 0,9 gramas por litro de cultura. Recomenda-se a utilização de microalgas no tratamento secundário e terciário, combinado com outros tratamentos e tecnologias.

Geralmente, os efluentes das indústrias cervejeiras são caracterizados por uma elevada demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e sólidos suspensos totais (SST) (SANTOS, 2013). A Tabela 3 apresenta alguns parâmetros físico-químicos do efluente cervejeiro.

Tabela 3. Parâmetros físico-químicos do efluente cervejeiro.

Parâmetro	Driessen et al. (2003)	Feng et al. (2008)	Brito et al. (2007)	Tam et al. (2005)
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	2000-6000	1340	520-2300	600-4000
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	1200-3600	2250	800-3500	-
SST (mg.L ⁻¹)	200-1000	480	-	200-2600
pH	4,5-12	6,5	6,5-7,9	4,5-11
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	25-80	54	12-31	19,2-69,2
Fósforo Total (mg.L ⁻¹)	10-50	50	9-15	2-60

Fonte: Adaptados de Santos, 2013.

Nos efluentes ou águas contaminadas, as dispersões coloidais estão presentes na forma de colóides hidrofílicos e colóides hidrofóbicos. Colóides hidrofílicos estão prontamente dispersos em água e não possuem tendência para aglomeração; são estáveis e eles possuem carga ligeiramente negativa. São exemplos de materiais coloidais hidrofílicos: sabões, amido solúvel, proteínas solúveis e detergentes sintéticos. Colóides hidrofóbicos não possuem nenhuma

afinidade com água e devem sua estabilidade às cargas elétricas que possuem. Uma taxa de íons positivos, vindos a partir da água, são adsorvidos sobre os colóides e a repulsão eletrostática entre as partículas coloidais carregadas produz uma dispersão coloidal estável (THEODORO, 2010).

A partir da análise do lodo residual do tratamento biológico aeróbio de efluente de cervejaria revelou-se que o resíduo contém nutrientes valiosos para o crescimento de plantas e apresenta alta capacidade de retenção de água, sendo uma fonte promissora de fertilizante orgânico, evitando seu descarte em aterros sanitários industriais (KANAGACHANDRAN e JAYARATNE, 2006).

De todos os resíduos sólidos gerados no processo produtivo da cerveja, a biomassa residual das ETE encontra-se em segundo lugar na quantidade de resíduos, ficando atrás apenas da massa de vidros quebrados (SANTOS e RIBEIRO, 2005).

O reuso da água neste tipo de efluente não é comum, devido à percepção sensorial pública e possíveis problemas de deterioração do produto. No entanto, a futura reutilização da água parece ser inevitável, com a questão da escassez de água (JANHOM *et al.*, 2009).

São grandes as possibilidades de otimização do uso da água em uma indústria cervejeira, atuando sobre os procedimentos operacionais, equipamento de limpeza, resfriamento, envase e eliminação de perdas no processo. Um exemplo onde é bem aplicada técnicas de produção mais eficiente encontra-se em uma cervejaria nos EUA, com uma produção de 680000 hl.ano⁻¹ gerando 25000 m³ efluente.mês⁻¹ (4,4 hl.hl⁻¹ cerveja) na qual trata sua água a um custo de 0,10 US\$.m⁻³ (SANTOS e RIBEIRO, 2005).

2.4.1 *Layout* de uma estação de tratamento de efluente (ETE) de uma indústria cervejeira que emprega microalgas no tratamento.

A Figura 1 apresenta o *Layout* com as etapas do tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira do município de Toledo-PR, desde a recepção na ETE até emissão do efluente já tratado no corpo hídrico. Cabe salientar a importância do tratamento usado nesta indústria, pois em suas últimas etapas é realizado o

tratamento empregando-se microalgas e outros microrganismos, que além de promoverem o tratamento, acumulam em sua biomassa muitos nutrientes que são reaproveitados através de um processo de coagulação/floculação/sedimentação secundário.

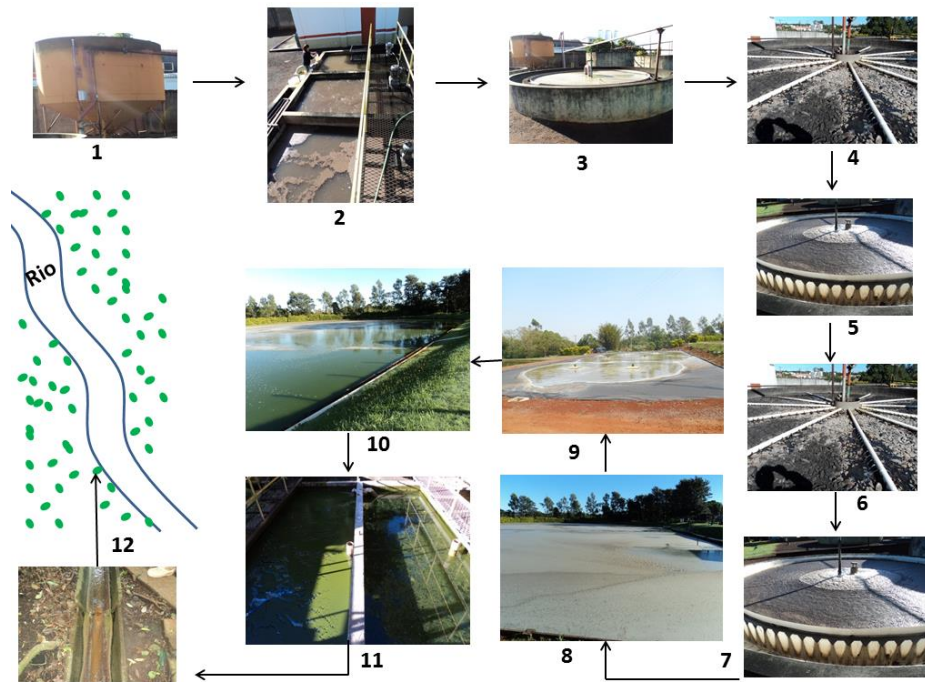


Figura 1. Layout de uma ETE de uma cervejaria.

1º Etapa: Os resíduos líquidos da indústria chegam por tubulações em um tanque, onde ficam armazenados até serem encaminhados à etapa 2;

2º Etapa: Esta etapa é responsável pela floculação/coagulação primária, onde são adicionados produtos para promoverem a coagulação e floculação das partículas em suspensão. Esta etapa é separada em 3 compartimentos principais, um em sequência do outro, o primeiro responsável pela dispersão do coagulante, outro para formação do floco e o último além de atuar na formação do floco faz uma pré separação do material flotado antes de encaminhar o resíduo líquido com os flocos para as próximas etapas. Esta etapa é amplamente estudada neste trabalho, onde são realizadas investigações acerca da concentração ótima de coagulante tanino vegetal e do pH ótimo para este processo.

3º Etapa: 1º decantador. Responsável pela separação dos flocos através do processo de sedimentação e também de uma pequena parcela do material que

flota. O lodo decantado é encaminhado para ser concentrado e reaproveitado como fertilizante e a parte líquida sobrenadante é encaminhada para a etapa 4;

4º Etapa: 1º Filtro biológico. Este filtro apresenta duas funções principais: Primeiramente efetua a filtração mecânica de alguns flocos arrastados do processo anterior, além de atuar no processo de transformação/dissimilação/assimilação do nitrogênio, uma vez que sua estrutura funciona como um reator de leito fixo com meio de suporte de biofilme de bactérias.

5º Etapa: 2º decantador. Apresenta as mesmas funções da etapa 3, o lodo decantado é encaminhado para ser concentrado e reaproveitado como fertilizante e a parte líquida sobrenadante é encaminhada para a etapa 6;

6º Etapa: 2º filtro biológico. Apresenta as mesmas funções da etapa 4;

7º Etapa: 3º decantador. Apresenta as mesmas funções da etapa 3 com a diferença que apresenta um aerador acoplado para promover a oxigenação e encaminhar o efluente para a próxima etapa, o lodo decantado é encaminhado para ser concentrado e reaproveitado como fertilizante;

8º Etapa: 1º lagoa facultativa. Microrganismos, como as bactérias, microalgas, fungos, protozoários, dentre outros, realizam a decomposição e conseqüentemente o tratamento do efluente. A seção de maior profundidade (afótica) realiza a decomposição anaeróbia, a seção superficial (fótica) a decomposição aeróbia e na zona intermediária ocorre uma simbiose entre esses dois processos.

9º Etapa: Lagoa aerada. Esta lagoa apresenta intensa aeração objetivando aumentar o oxigênio dissolvido, aumentando significativamente a oxidação biológica e a decomposição aeróbia, além de promover a difusão de gases benéficos ao tratamento, como o CO₂, que posteriormente é assimilado (fotossíntese) pelas microalgas na etapa 10;

10º Etapa: 2º lagoa facultativa. Cabe salientar a importância dessa etapa no tratamento devido à presença das microalgas além de outros microrganismos, que promovem o tratamento final e produzem biomassa rica em compostos de interesse. Esses microrganismos realizam a assimilação dos macros e micros nutrientes remanescentes, incorporando-os em sua estrutura, que posteriormente são separadas da solução aquosa (etapa 11) e aplicadas como biofertilizante.

11º Etapa: Floculação/coagulação/sedimentação secundária. Responsável pela separação da biomassa em suspensão antes de destinar o efluente para o rio. Este trabalho estuda a aplicação de tanino vegetal como agente floculante nesta etapa, otimizando alguns parâmetros para promoverem eficiência máxima de remoção de biomassa;

12º Etapa: Emissão do efluente no corpo hídrico receptor.

2.5 Mecanismo da coagulação/floculação

De acordo com Santos (2013) existem diversas maneiras de realizar a colheita da biomassa algal, pode-se citar algumas como: a centrifugação, a floculação usando compostos químicos ou polímeros para agregar a microalgas, a eletrocoagulação, o fracionamento por espuma, a filtração por membranas, a utilização de ultrassons, a flotação ou a combinação destes ou outros métodos.

A coagulação/floculação é um processo freqüentemente aplicado na etapa primária de tratamento das águas residuárias, mas, pode também ser aplicada nas etapas secundárias e terciárias. O processo de coagulação envolve a dispersão da substância empregada como coagulante, isso causa a desestabilização das partículas coloidais levando a formação de flocos, ou seja, consiste em transformar partículas insolúveis ou de matéria orgânica dissolvida em grandes agregados o que facilita a remoção dos mesmos seja através de sedimentação, flotação ou filtração (SCHMIT, 2011).

Coagulação e floculação são utilizados como sinônimos, uma vez que ambos significam o processo integral de aglomeração das partículas. Sendo a coagulação, o processo através do qual o agente coagulante adicionado à água, reduz as forças que tendem a manter separadas as superfícies em suspensão, e a floculação é a aglomeração dessas partículas por meio de transporte de fluido, formando partículas maiores que possam sedimentar (CARDOSO, 2007).

Segundo Vaz (2009), o mecanismo de coagulação/floculação é sensível a diversos fatores, como: tipo e dosagem de coagulante, pH da água residuária, natureza das substâncias produtoras de cor e turbidez, entre outros. Diversos

fatores interferem no processo de coagulação, destacando-se alcalinidade da água bruta, a natureza das partículas coloidais, o tamanho das partículas e o tipo e a dosagem dos produtos químicos aplicados. Também influem, em menor grau, a concentração e a idade da solução de coagulante, dependendo do mecanismo de coagulação predominante, o gradiente de velocidade e o tempo de agitação na unidade de mistura rápida (SANTOS *et al.*, 2007). Alguns fatores como a temperatura, concentração da biomassa de microalga e espécie de microalga também influenciam significativamente na coagulação/floculação/sedimentação.

A coagulação consiste no conjunto de ações físicas e reações químicas, geralmente apresenta-se em três fases: (i) formação das espécies hidrolisadas quando disperso na água, (ii) desestabilização das partículas coloidais e suspensas dispersas na massa líquida e (iii) agregação dessas partículas para formação dos flocos com massa e peso suficientes pra serem retirados por um simples processo de separação sólido-líquido, principalmente a decantação e a filtração (SANTOS *et al.*, 2007).

A desestabilização das partículas coloidais ocorre através da adição de íons de carga contrária. Segundo Di Bernardo e Dantas (2005) a desestabilização de um colóide por um eletrólito ocorre devido às interações eletrostáticas, ou seja, íons de mesma carga são repelidos e de carga contrária são atraídos pelos colóides.

O processo de coagulação é limitado pela presença do potencial zeta, a coagulação ocorre à medida que o potencial zeta é reduzido. O conceito de potencial zeta é derivado da teoria de camada dupla difusa aplicada aos colóides hidrofóbicos. Uma cobertura fixa de íons positivos é atraída para a partícula carregada negativamente pela atração eletrostática. Esta zona estacionária de íons positivos é referida como a camada compacta, que é cercada pela camada (móvel) difusa de íons contrários. A concentração destes íons na camada difusa diminui à medida que os íons passam para a superfície externa da partícula coloidal (THEODORO, 2010).

Segundo Di Bernado e Dantas (2005) para que o processo de coagulação seja eficiente, este deve ser realizado por meio de agitação intensa para que ocorram interações entre o coagulante e a solução. A mistura nas estações de tratamento é utilizada para duas finalidades: a mistura rápida é responsável pela

mistura de compostos químicos na água para a ocorrência da coagulação, e a mistura lenta é encarregada pela agregação das partículas desestabilizadas com o intuito da formação de flocos. A etapa de desestabilização para a neutralização da carga requer que ocorram colisões entre as partículas coloidais e os produtos de hidrólise do coagulante.

Após a coagulação, a água com partículas desestabilizadas é submetida ao processo de floculação. Nessa etapa, as partículas sólidas colidem entre si e formam agregados maiores e mais pesados passíveis de separação (MIERZWA *et al.*, 2005).

As superfícies celulares apresentam carga elétrica negativa devido à presença de grupos ionizáveis como: carboxilas, hidroxilas, fosfatos e sulfatos, que têm capacidade de interagir com os íons metálicos. A biossorção envolve mecanismos de troca iônica (grupos fosfato e carboxila) e ligação covalente (grupo amino e carboxila). Portanto, esse mecanismo pode ser considerado dependente da estrutura química e composição da parede celular. Devido à ampla variação morfológica e química entre as paredes celulares das diferentes espécies de algas, há também variação na biossorção de metais entre as espécies de algas (SILVA, 2011).

O uso de polímeros naturais como tanino vegetal, quitosana, amido catiônico, dentre outros, não apresentam problemas comparado a floculantes a base de metais, porém tais métodos ainda não foram amplamente estudados.

2.6 Tanino vegetal como agente floculante

Dentre os produtos químicos que podem ser utilizados como coagulantes no tratamento de água, os principais são: o sulfato de alumínio, cloreto férrico, sulfato ferroso clorado, sulfato férrico, hidroxicloreto de alumínio, policloreto de alumínio (PAC), dentre outros (VAZ, 2009).

O sulfato de alumínio é muito utilizado, entretanto em altas concentrações é tóxico e pode provocar algumas doenças como demência, danos ao sistema nervoso central, perda de memória, surdez, fortes tremores, dores musculares, cólicas, fraqueza ou inapetência. Tem-se sugerido que o alumínio possa estar

relacionado com a doença de Alzheimer, ainda que esta hipótese não tenha comprovação conclusiva (CLETO, 2008). Os problemas associados ao uso dos coagulantes inorgânicos a base de sais de ferro e alumínio, motivou o interesse de pesquisadores para buscar alternativas ao uso destes coagulantes.

O tanino vegetal é obtido de raízes, galhos, folhas, flores, frutos, casca e sementes da árvore. Ele constitui-se de carboidratos simples, goma hidroxicoloidais, fenóis e aminoácidos (MARTINEZ, 1996). O uso de tanino não é recente. Existem diversas pesquisas relacionadas com a utilização de taninos vegetais entre eles: tratamento de efluentes de indústrias que processam madeira (DUTRA, 1997); resinas de taninos vegetais para a remoção de metais e função e desempenho dos taninos (MARTINEZ, 1996); comparação da eficiência entre os floculantes taníferos e sulfato de alumínio em água de abastecimento da Siderúrgica Rio Grandense S.A. (LAMB, 1996 citado por SILVA, 1999) e no estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto (SILVA, 1999). Sua aplicação na sedimentação de biomassa de microalgas é praticamente inexistente.

Katayon *et al.* (2007) comentaram que o uso de coagulantes naturais, tais como o tanino vegetal, apresenta algumas vantagens perante o uso dos coagulantes químicos, tais como menor volume de lodo gerado, lodo facilmente biodegradável e baixo risco ao meio ambiente. Bhuptawat *et al.* (2007) ressaltaram que este tipo de lodo, após estabilização, pode ser utilizado como fertilizante ou condicionador de solos. Castro-Silva *et al.* (2004) afirmam que a biodegradabilidade dos floculantes orgânicos permitem um maior crescimento de microrganismos, fato este muito útil em tratamentos de efluentes.

Ao contrário do lodo gelatinoso e volumoso oriundo do uso do sulfato de alumínio, o lodo formado pelo uso de coagulantes poliméricos naturais é relativamente mais denso e fácil de ser desidratado, facilitando, assim, o manuseio e a disposição do mesmo (CORAL *et al.*, 2009).

Estudos afirmam que a toxicidade do alumínio se constitui como um dos maiores problemas para o crescimento de plantas em solos (VENTURA 2009; KOCHIAN, 1995) inviabilizando o seu uso como biofertilizante obtido através da aplicação de sulfato de alumínio na separação. Adverte-se ao uso de sais de metais

na floculação, uma vez que os mesmos inibem a ação de alguns microrganismos, como bactérias metanogênicas e acetogênicas, estes importantes na decomposição da biomassa e geração de metano (CHRISTENSON e SIMS, 2011).

Sabe-se que a grande maioria dos coloides naturais são hidrófilos, e portanto dotados de camada de solvatação, esse manto de água envolvendo as partículas coloidais tem grande importância em sua estabilidade, caso a micela seja destituída dessa camada protetora, iremos observar uma aglutinação de partículas acarretando a precipitação das mesmas, sabe-se que a interação química entre a proteína das partículas coloidais e os coagulantes promovem sua desestabilização e consequente coagulação (SILVA, 1999).

As características da biomassa tais como a dimensão, composição de amino ácidos, características do tanino, tamanho, estrutura e condições de reação, pH, temperatura, composição do solvente e tempo, influenciam a interação tanino-biomassa (LAMB *et al.*, 1996, citados por SILVA, 1999).

Já são conhecidas muitas propriedades do tanino como princípio ativo, dentre as quais pode-se citar as ações antitumorais e anticarcinogênica, taninos tem efeitos inibidores de tumores, pela formação de radicais livres estáveis, inibem a peroxidação de lípidios e outras substâncias. São usados como agentes antimicrobianos em geral (fungicidas e antibacterianos), como antitermitas, como reguladores de crescimento e germinação de plantas e funções relacionadas a estas (DUTRA, 1997).

O floculante orgânico a base de tanino “Tanfloc SL” apresenta estrutura coloidal e alto número de núcleos dihidricos fenólicos, não tóxicos, obtido da casca da acácia negra (*Acacia mearnsii*). O processo de extração consiste na lixiviação aquosa da casca. O tanino se faz presente em diferentes frutos e plantas, em variadas concentrações, e apresenta característica organoléptica marcante que é a adstringência. Quimicamente o tanino de *Acácia* é uma mistura de substâncias complexas, como polifenóis do tipo condensado, preferencialmente flavan-3-4-diol, além de outras substâncias como açúcares e gomas hidrolisáveis, o nome do grupo ativo segundo a IUPAC é Tanato Quaternário de Amônio. O tanino é um componente natural dos vinhos, principalmente dos tintos, onde proporciona o gosto adstringente característico. A Acácia Negra é uma árvore de porte médio, nativa da

Austrália e plantada comercialmente no Rio Grande do Sul desde 1928 através do incentivo da região. Inicialmente plantada em função da qualidade e do teor de tanino na casca, ganhou maior importância ao longo dos anos pela qualidade de sua madeira, tanto para geração de energia como para as indústrias de chapas e de celulose. A cultura tem relevante importância social no estado, além do aspecto socioeconômico a espécie é destacada como recuperadora ambiental por ser pioneira e de vida curta, recobrir rapidamente o solo, não ser invasora de áreas preservadas, favorecer a sucessão natural e enriquecer o solo pela fixação de nitrogênio atmosférico (TANAC S.A., 2014).

Um dos grandes obstáculos para o processamento de microalga em larga escala deve-se ao fato de que as mesmas apresentam um pequeno tamanho (3 a 30 μm) e, além disso, elas apresentam-se suspensas na água. Estima-se que o custo com a separação da biomassa chega a 20-30% do valor do custo total de produção, além de ser caro afeta as etapas posteriores do processo de tratamento (CHRISTENSON e SIMS, 2011). É comum em algumas plantas removerem algas através da coagulação/floculação/sedimentação utilizando produtos químicos, embora eficaz, a utilização de floculantes químicos transforma um produto de valor agregado em lama tóxica que deve ser eliminada em aterros industriais. O uso de coagulantes naturais não tóxicos, como o tanino vegetal, permite eliminar essa problemática e promover a separação da biomassa com baixos custos.

O Tanfloc SL líquido está em conformidade com a ABNT (NBR 15784) (TANAC S.A., 2014). Esta Norma estabelece os requisitos para o controle de qualidade dos produtos químicos utilizados em sistemas de tratamento de água para consumo humano e os limites das impurezas nas dosagens máximas de uso indicadas pelo fornecedor do produto, de forma a não causar prejuízo à saúde humana (ABNT, 2014).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Agente Floculante

Foi utilizado como agente floculante o TANFLOC SL líquido da marca comercial TANAC S.A. A faixa de pH que se encontra a solução de tanino (xarope) fornecida pela empresa varia de pH 1,3 a 2,3. Segundo informação do fabricante ele é efetivo na floculação em meios que variam de pH 4,5 a 8. A solução de xarope apresenta alta turbidez e cor aparente. De acordo com a empresa TANAC S.A., o TANFLOC SL é um polímero orgânico-catiônico de baixo peso molecular, de origem essencialmente vegetal. Foram realizadas análises de sólidos totais na amostra de floculante onde apresentou um resultado médio de $0,29756 \text{ g.L}^{-1}$.

3.2 Coagulação/floculação/sedimentação

Foram realizados ensaios de coagulação/floculação/sedimentação num equipamento *Jar-Test* Microcontrolado da marca Milan, Modelo JT – 103, visando avaliar a eficiência do tanino vegetal como floculante. A Figura 2 apresenta o experimento na forma esquematizada:

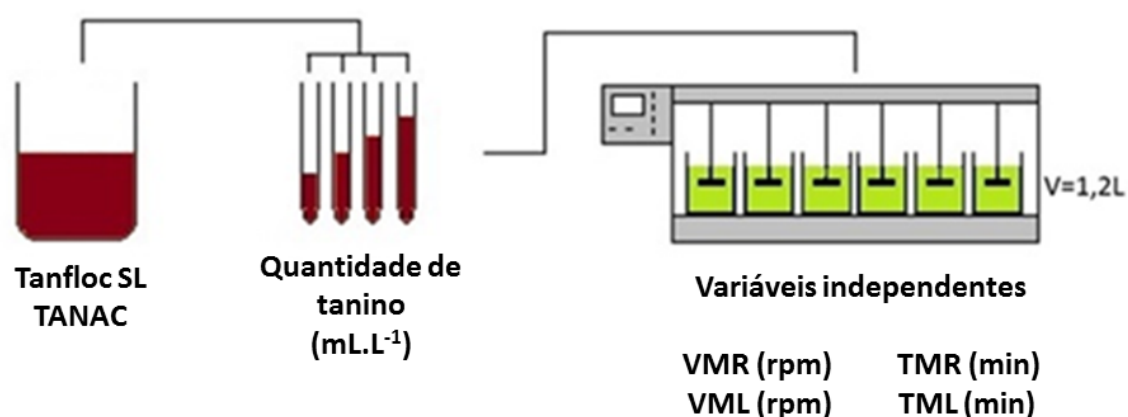


Figura 2. Esquema do ensaio de coagulação/floculação/sedimentação em *Jar-Test* (adaptado de VAZ, 2009).

Em cada cuba do Jar-Test foram adicionados 1,2L da solução testada, em seguida foram adicionadas quantidades pré-estabelecidas de tanino para promover a desestabilização das partículas e posterior sedimentação. Foram definidas como variáveis as concentrações de tanino, a velocidade de mistura rápida (VMR), a velocidade de mistura lenta (VML), o tempo de mistura rápida (TMR) e o tempo de mistura lenta (TML) para os ensaios subsequentes, em alguns experimentos o pH inicial do efluente também foi estudado.

Em todos os experimentos as variáveis medidas (dependentes) foram: porcentagem de remoção de cor aparente e de turbidez. O intervalo da amostragem na sedimentação foi no tempo de 10 minutos. Foram retirados 25 mL para as determinações de turbidez e cor aparente à uma altura de 3 cm de profundidade da superfície do líquido. O pH foi determinado no início e no final de cada ensaio. Para efetuar a regulagem do pH foi utilizado HCl à 1N ou NaOH à 1N. A temperatura para todos os ensaios manteve-se em torno de 25°C.

3.3 Experimentos de coagulação/floculação/sedimentação de efluente de cervejaria bruto sem nenhum tratamento preliminar

Para esse experimento foi utilizado o efluente bruto da indústria cervejeira localizada no município de Toledo-PR sem nenhum tratamento preliminar (recepção da ETE) e sem o tratamento com microalgas. O efluente foi coletado no começo da etapa 2, apresentado na Figura 1 do item 2.4.1, a coleta foi realizada de acordo com a NBR 9898. A data da coleta foi dia 07/07/2014 às 9h00.

A Figura 3 apresenta o ponto de coleta do efluente. A caracterização do efluente foi realizada mediante as determinações de nitrogênio total, amônia, nitrito, nitrato, fósforo total, ortofosfato, demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), sólidos totais, pH, turbidez e cor aparente. A Tabela 4 apresenta a caracterização do efluente bruto utilizado neste trabalho.



Figura 3. Ponto de coleta do efluente bruto na recepção da ETE.

Tabela 4. Parâmetros físico-químicos do efluente bruto.

Parâmetro	Quantificação
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	3203,6
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	3620,0
Sólidos Totais (mg.mL ⁻¹)	1,4
pH	5,4
Nitrato (µg.L ⁻¹)	338,1
Nitrito (µg.L ⁻¹)	327,0
Amônia (µg.L ⁻¹)	64,0
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	7,1
Ortofosfato (µg.L ⁻¹)	2953,3
Fósforo Total (µg.L ⁻¹)	6786,7
Turbidez (NTU)	256,0
Cor aparente (mg PtCo.L ⁻¹)	2420,0

Os ensaios foram realizados em *Jar Test*. Foram mantidos para os ensaios de coagulação/floculação/sedimentação os seguintes parâmetros fixos: VMR (120rpm), VML (30rpm), TMR (5 min) e TML (30min), de acordo com ensaios preliminares e através de pesquisas na literatura (VAZ, 2009; SCHMITT, 2011;

MACAGNAN, 2011). Foram avaliados a concentração de tanino e o pH, seguindo um planejamento fatorial completo 2^2 com 4 pontos centrais e um delineamento composto central rotacional (DCCR) com 4 pontos centrais, que foram os métodos estatísticos empregados nestes experimentos.

Na Tabela 5 são apresentados os níveis estudados para o planejamento fatorial completo 2^2 com quadruplicata no ponto central, onde é avaliado a concentração de tanino e o pH. A Tabela 6 apresenta a matriz do planejamento fatorial completo 2^2 com quadruplicata no ponto central.

Tabela 5. Níveis avaliados no planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente de cervejaria bruto com tanino vegetal.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
Concentração tanino (mL.L ⁻¹)	0,15	0,20	0,25
pH	4,5	6,25	8

Tabela 6. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente de cervejaria bruto com tanino vegetal.

Ensaio	Concentração	pH
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0

A otimização do processo é realizada por meio da metodologia de superfícies de resposta (ou RSM, de *Response Surface Methodology*), uma técnica de otimização baseada em planejamentos fatoriais. A metodologia de superfícies de resposta tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície. O Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) é um

planejamento que conduz ao ponto ótimo de trabalho com a realização de um planejamento completo, somado a um planejamento em estrela e mais repetições no ponto central. O delineamento composto central é um delineamento simétrico e de segunda ordem, constituído de duas partes: o fatorial 2^k , com dois ou mais pontos centrais, e a parte axial correspondente aos níveis (+1,414 e -1,414), para duas variáveis (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Na Tabela 7 são apresentados os níveis estudados para o planejamento DCCR, onde são avaliados a concentração de tanino e o pH. A Tabela 8 apresenta a matriz do planejamento DCCR com quadruplicata no ponto central onde foram analisadas 2 variáveis em 12 ensaios.

Tabela 7. Níveis avaliados no DCCR com quadruplicata no ponto central na floculação de efluente de cervejaria bruto com tanino vegetal.

Variável	Níveis				
	-1,414	-1	0	1	+1,414
Concentração tanino (mL.L ⁻¹)	0,20	0,22	0,25	0,28	0,3
pH	3	3,4	4,5	5,6	6,0

Tabela 8. Matriz do planejamento DCCR na floculação de efluente de cervejaria bruto com tanino vegetal.

Ensaio	Concentração	pH
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0
9	0	+1,414
10	0	-1,414
11	+1,414	0
12	-1,414	0

3.4 Experimentos de separação de biomassa de microalgas produzidas com meio de cultura sintético.

O estudo da floculação da microalga *Desmodesmus* produzida com meio de cultura sintético foi o ponto de partida nas investigações da floculação de biomassa de microalgas oriundas da lagoa de tratamento de efluentes da indústria cervejeira. Este estudo forneceu os parâmetros significativos na floculação de biomassa de microalgas, e estabeleceu outros parâmetros para serem fixados no decorrer dos estudos posteriores. Foi útil na definição de um padrão.

3.4.1 Microrganismo utilizado no cultivo utilizando meio de cultura sintético

Foi utilizada neste trabalho a microalga *Desmodesmus* isolada e cultivada no LEB (Laboratório de Ecotoxicologia e Biomanipulação) localizado no InPAA (Instituto de Pesquisas Ambientais e Aquicultura) da Unioeste, campus Toledo, PR. A microalga foi mantida em meio de cultura para o grupo *Chlorophyceae* conforme apresentado na Tabela 9. Na Figura 4 é possível observar a microalga empregada nos estudos.



Figura 4. Foto da microalga do gênero *Desmodesmus* utilizada nos estudos (ampliação de 40X).

Tabela 9. Composição e quantidade do meio de cultura sintético para 100L de cultivo (adaptado de RICHMOND, 1986).

Elemento	Quantidade (g)
KNO ₃	12,60
KH ₂ PO ₄	12,66
MgSO ₄ .7H ₂ O	10,00
CaCl ₂	9,90
H ₃ BO ₄	2,00
FeSO ₄ .7H ₂ O	0,67
ZnSO ₄ .7H ₂ O	1,45
MnCl ₂ .4H ₂ O	0,59
CuSO ₄ .5H ₂ O	0,16
C ₁₀ H ₁₄ O ₈ N ₂ Na ₂ .2H ₂ O	5,00

A produção foi realizada em aquário de 50L, no qual foi adicionado 460mL do meio de cultura sintético completado o volume até 46L com água destilada. Posteriormente, foi inoculado 1L de cultura de microalga com 361×10^4 cel.mL⁻¹, e realizou-se injeção de ar de 1,75L.min⁻¹. A Figura 5 apresenta o cultivo da microalga *Desmodesmus* no 1º e no 15º dia.

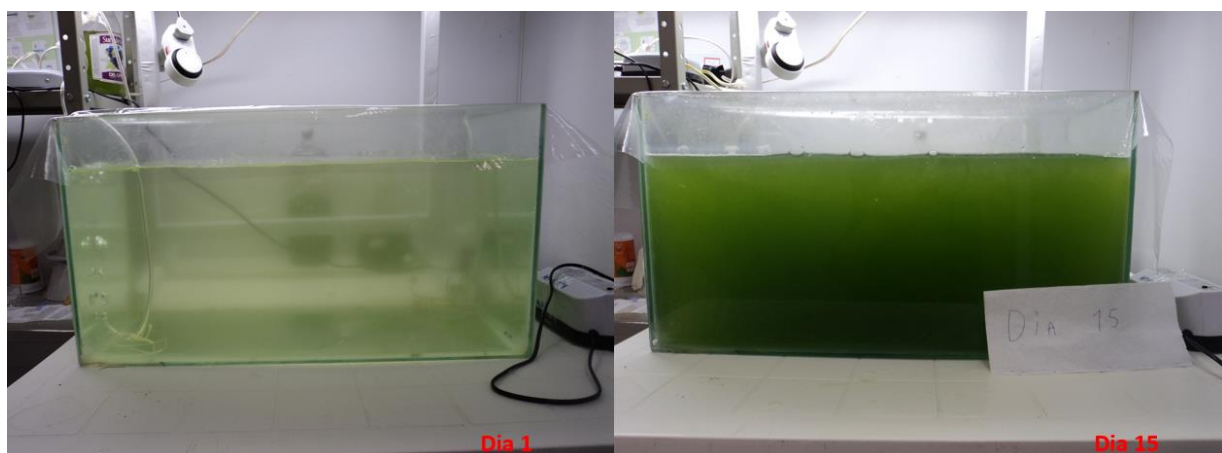


Figura 5. Cultivo da microalga *Desmodesmus* no 1º e no 15º dia.

A contagem das células foi realizada em câmara de Neubauer espelhada, da marca Marienfeld com fundo da câmara do campo central de 0,1mm e área de 0,0025mm² em microscópio óptico da marca Opton na aproximação 10x. A

contagem foi realizada em quadruplicata utilizando contador analógico da marca Tamaya seguindo a metodologia da empresa Blaubrand.

A temperatura média no decorrer do cultivo foi de 22 °C. A iluminação manteu-se ligada intermitentemente durante todo o experimento, a luz utilizada foi a fluorescente, com duas lâmpadas de potência 20 watts cada.

No decorrer do cultivo foi acompanhado a cada dois dias os seguintes parâmetros: pH, turbidez, concentração celular, absorvância em 540nm e massa seca. O comprimento de onda de 540 nm foi definido de acordo com a metodologia de Dzuman (2013). Os dados referentes ao cultivo encontram-se no Anexo 1.

3.4.2 Planejamento Experimental Plackett e Burman (PB12)

Para realizar experimentos com um grande número de fatores, inicia-se o estudo do processo com a seleção dos fatores realmente significativos, os quais merecem um estudo mais aprofundado em uma etapa posterior. Em uma primeira etapa o planejamento saturado de Plackett e Burman permite utilizar um número elevado de variáveis com um número reduzido de experimentos, com o intuito de se selecionar as variáveis mais significativas e, em seguida, elaborar uma estratégia de otimização com o uso de outros tipos de planejamento. É um planejamento que nos fornece informações quanto à importância dos efeitos sobre a(s) resposta(s) e se a faixa escolhida de estudo é a mais adequada, e ainda, em que direção deve-se seguir no próximo planejamento (BARROS NETO et al., 2007).

Para este experimento foi utilizado um volume fixo de 1,2 L de microalga *Desmodesmus* produzida com meio de cultura sintético, com $2,97 \times 10^6$ cel.mL⁻¹, correspondente a 100 NTU (turbidez) e 1209 mg PtCo.L⁻¹ (cor aparente). A quantidade de sólidos totais inicial média para todos os ensaios foi de 0,40 mg.L⁻¹. O pH para todos os ensaios foi mantido em 7,9. Objetivou-se fixar as mesmas condições (ex: turbidez e cor aparente) da solução de microalgas provenientes de uma lagoa de tratamento de efluente de cervejaria.

Na Tabela 10 são apresentados os níveis estudados para o planejamento experimental Plackett e Burman, onde são avaliados alguns fatores importantes na coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas.

Tabela 10. Níveis avaliados no planejamento experimental Plackett e Burman.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
Concentração Tanino (mL.L ⁻¹)	0,06	0,18	0,3
VMR (rpm)	80	100	120
VML (rpm)	10	20	30
TMR (min)	1	2	3
TML (min)	0	15	30

Os valores apresentados na Tabela 10 foram determinados com base em ensaios preliminares (TONHATO JUNIOR *et al.*, 2013) e através de pesquisas na literatura (VAZ, 2009; SCHMITT, 2011, MACAGNAN, 2011). A Tabela 11 apresenta a matriz do planejamento saturado de Plackett e Burman onde foram analisadas 5 variáveis em 12 ensaios, com 4 pontos centrais (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Tabela 11. Matriz do planejamento saturado de Plackett e Burman (PB12) na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.

Ensaio	Concentração	VMR	VML	TMR	TML
1	1	-1	1	-1	-1
2	1	1	-1	1	-1
3	-1	1	1	-1	1
4	1	-1	1	1	-1
5	1	1	-1	1	1
6	1	1	1	-1	1
7	-1	1	1	1	-1
8	-1	-1	1	1	1
9	-1	-1	-1	1	1
10	1	-1	-1	-1	1
11	-1	1	-1	-1	-1
12	-1	-1	-1	-1	-1
13	0	0	0	0	0
14	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0
16	0	0	0	0	0

Na análise estatística foram considerados os efeitos das variáveis, avaliados por meio do gráfico de Pareto e tabela de efeitos.

3.5 Experimentos de coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas provenientes de uma lagoa de tratamento de efluente de cervejaria.

A etapa 10 do item 2.4.1 foi o local onde se realizou a coleta do efluente. A Figura 6 apresenta o momento da coleta.



Figura 6. Ponto de coleta do efluente na etapa 10 da ETE.

Para estes experimentos foi utilizada uma solução com várias espécies de microalgas, sendo predominante a *Chlorella*. Essa solução foi proveniente de uma lagoa de tratamento de efluente de cervejaria com $6,92 \times 10^6$ cel.mL⁻¹ de *Chlorella*, 106,5 NTU (turbidez) e 1620 mg PtCo.L⁻¹ (cor aparente). O efluente foi coletado no dia 05/08/2014 as 9h00. Na solução também foi possível observar microrganismos do gênero *Euglena* além de muitos outros microrganismos associados à degradação aeróbia como bactérias e protozoários. Essa solução foi caracterizada e apresenta os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 12.

Tabela 12. Parâmetros físico-químicos da solução de microalgas proveniente da lagoa de tratamento de efluente de cervejaria.

Parâmetro	Quantificação
DBO (mg O ₂ .L ⁻¹)	1272,5
DQO (mg O ₂ .L ⁻¹)	880,0
Sólidos Totais (mg.mL ⁻¹)	1,2
pH	7,5
Nitrato (µg.L ⁻¹)	1219,0
Nitrito (µg.L ⁻¹)	268,7
Amônia (µg.L ⁻¹)	270,7
Nitrogênio Total (mg.L ⁻¹)	8,3
Ortofosfato (µg.L ⁻¹)	2711,7
Fósforo Total (µg.L ⁻¹)	4095,0
Turbidez (NTU)	106,5
Cor aparente (mg PtCo.L ⁻¹)	1620,0

Foi utilizado o planejamento fatorial completo 2² com quadruplicata no ponto central para estudar a floculação/coagulação/sedimentação de microalgas obtidas na lagoa de tratamento de efluentes de uma cervejaria local. Os fatores avaliados foram a concentração de floculante e pH.

Na Tabela 13 são apresentados os níveis estudados para o planejamento fatorial completo 2² onde foram avaliados a concentração de tanino e o pH. Os valores foram definidos por meio da interpretação do PB(12) e de alguns ensaios preliminares. Aplicou-se a mesma metodologia apresentada no item 3.2 e com o mesmo floculante citado no item 3.1 para a realização dos ensaios.

Foram fixadas a VMR (120 rpm), VML (30 rpm), TMR(5) e TML (30 min). Optou-se por fixar essas variáveis nos níveis superiores do planejamento saturado de Plackett e Burman, a fim de se realizar outras investigações. A Tabela 14 apresenta a matriz do planejamento fatorial completo 2² com quadruplicata no ponto central onde foram analisadas 2 variáveis em 4 ensaios, 4 pontos centrais foram realizados.

Tabela 13. Níveis avaliados no planejamento fatorial completo 2^2 na floculação da solução de microalgas proveniente da lagoa de tratamento de efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante.

Variável	Níveis		
	-1	0	1
Concentração Tanino (mL.L ⁻¹)	0,12	0,15	0,18
pH	4,5	6,25	8

Tabela 14. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação da solução de microalgas proveniente da lagoa de tratamento de efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante.

Ensaio	Concentração	pH
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1
5	0	0
6	0	0
7	0	0
8	0	0

3.6 Análises químicas das etapas do processo de floculação do efluente

Os estudos sobre a floculação/coagulação/sedimentação foram realizados seguindo as etapas do tratamento do efluente pesquisado, apresentadas no item 2.4.1, começando pelo efluente bruto (item 2) e posteriormente pela 2^o lagoa facultativa (item 10). As análises realizadas antes e após a floculação tiveram o intuito de investigar a influência do processo de floculação nas diferentes etapas. Cabe salientar que a coleta e a realização dos experimentos foram em períodos distintos, primeiramente foi realizado o estudo com o efluente bruto e em outro momento estudou-se a floculação de biomassa de microalgas, portanto ocorre uma distinção nas características físico-químicas para essas etapas devido à variações na produção da indústria.

A Tabela 15 apresenta as referências das metodologias usadas na determinação dos parâmetros químicos.

Tabela 15. Referências das metodologias usadas na determinação dos parâmetros químicos.

Parâmetro	Método
DQO	APHA, 1998
DBO	APHA, 1998
Nitrito	Strickland E Parson, 1960
Cloretos	APHA, 1998
pH	Método potenciométrico
Sólidos Totais	APHA, 1998
Ortofosfato	Mackereth <i>et al.</i> , 1979
Fósforo Total	Mackereth <i>et al.</i> , 1979
Nitrogênio Total	Mackereth <i>et al.</i> , 1979
Alcalinidade	ABNT/NBR 13736/11, 1996
Nitrato	Mackereth <i>et al.</i> , 1979
Amônia	Koroleff, F. <i>et al.</i> , 1976

3.7 Estatísticas, gráficos e cálculos

Utilizou-se o programa computacional STATISTICA™ (versão 8.0) da StatSoft Inc., para a análise dos planejamentos experimentais e cálculos estatísticos.

3.8 Métodos Analíticos

3.8.1 Determinação da turbidez

Para realizar a medida de turbidez utilizou-se turbidímetro digital da marca Quimis. A calibração é realizada segundo metodologia do *Standard Methods* (APHA, 1998). O valor da turbidez é dado em NTU (Unidades Nefelométricas de Turbidez).

3.8.2 Determinação de sólidos totais

As análises de sólidos totais foram determinadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1998). O método consiste basicamente em evaporar certa quantidade da solução analisada, posteriormente secar em estufa e medir a massa remanescente.

3.8.3 Determinação da cor aparente

Foi utilizado o espectrofotômetro da marca Hach modelo DR 2010, a calibração da curva padrão foi realizada de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1998). Este método permite realizar um comparativo entre a cor obtida na solução analisada em relação a uma curva conhecida obtida com Platina e Cobalto, a unidade para este parâmetro é mgPtCo.L^{-1} .

3.8.4 Determinação do volume de lodo sedimentado em cone de Imhoff

Foi utilizado o ensaio de sedimentação em cone de *Imhoff*, realizadas de acordo com o *Standard Methods* (APHA, 1998). O método consiste basicamente em deixar a solução analisada em repouso no cone de *Imhoff* por 60 minutos para o material em suspensão decantar, após este período é obtido o volume final do material sedimentado.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Coagulação/floculação/sedimentação de efluente de cervejaria bruto sem nenhum tratamento preliminar

Com o intuito de estudar o tratamento primário de uma indústria cervejeira realizaram-se alguns ensaios com o efluente bruto (recepção da ETE), sem nenhum tratamento preliminar e sem o tratamento com microalgas. No início de todos os experimentos a turbidez era de 256 NTU e a cor aparente 2420 mg.Pt.Co.L⁻¹.

Foi inicialmente realizado um planejamento fatorial completo 2² com quadruplicata no ponto central, onde foram fixadas algumas variáveis (VMR, VML TMR e TML) e realizou-se o estudo da influência das variáveis mais significativas. Na Tabela 16 são apresentados os resultados do planejamento experimental que avaliou os efeitos das seguintes variáveis: concentração de tanino e pH, com as seguintes variáveis respostas: porcentagens de remoção de cor e turbidez. Todas as respostas foram avaliadas no tempo de 10 min de sedimentação.

Tabela 16. Matriz do planejamento fatorial completo 2² com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente na floculação de efluente de cervejaria bruto com tanino vegetal.

Ensaio	Concentração (mL.L ⁻¹)	pH Inicial	% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
1	0,15	4,5	85,70	78,18
2	0,25	4,5	91,09	86,45
3	0,15	8	51,95	29,75
4	0,25	8	84,57	73,14
5	0,2	6,25	83,20	70,24
6	0,2	6,25	82,46	70,66
7	0,2	6,25	81,28	70,66
8	0,2	6,25	80,62	71,48

A partir dos resultados apresentados na Tabela 16, verifica-se que a melhor combinação de resultados de remoção de turbidez e cor aparente foi nas condições experimentais do ensaio 2 (em negrito). Onde se observa a alta eficiência do coagulante empregado. Coagulação e floculação são processos físico-químicos

comumente utilizados para a remoção de material coloidal e cor aparente em efluentes, e o método utilizado, o coagulante empregado e a eficiência na remoção interferem significativamente nas etapas posteriores de tratamento, além de serem coadjuvantes em alguns processos específicos de tratamento (SIMATE *et al*, 2011).

Simate *et al.* (2012) utilizando flocculante a base de nanotubos de carbono obtiveram eficiência na remoção de turbidez de até 60% na floculação de efluente de cervejaria com turbidez inicial de 85 NTU e sem nenhum tratamento preliminar. Comparando com esse estudo percebe-se a alta eficiência atingida nesse trabalho.

As Figuras 7 e 8 apresentam as variações da turbidez e cor aparente em relação ao tempo de sedimentação para os ensaios do planejamento.

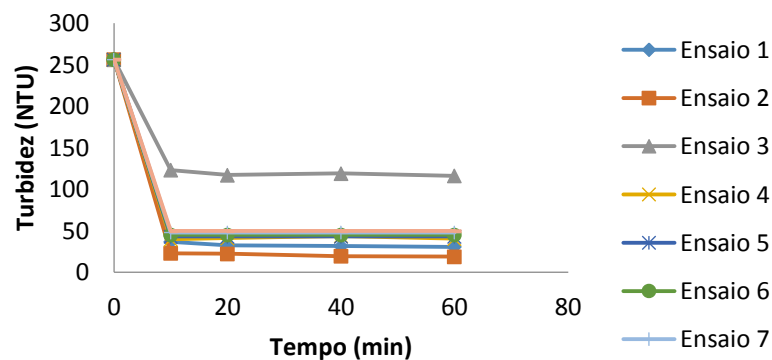


Figura 7. Variação da turbidez (NTU) em relação ao tempo de sedimentação para os ensaios do planejamento fatorial completo 2^2 para a floculação do efluente bruto com tanino vegetal.

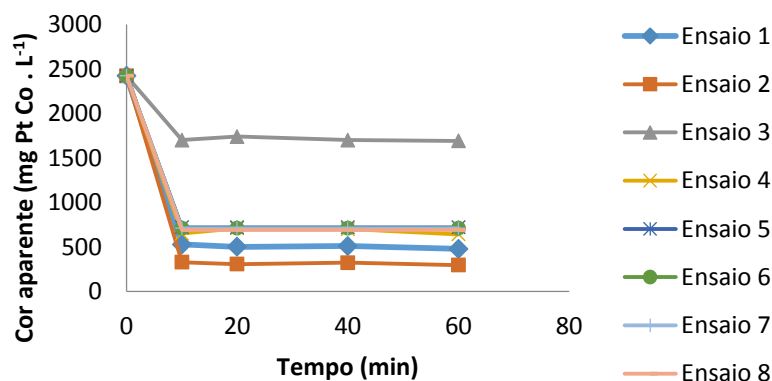


Figura 8. Variação da cor aparente (mgPtCo.L^{-1}) em relação ao tempo de sedimentação para os ensaios do planejamento fatorial completo 2^2 para a floculação do efluente bruto com tanino vegetal.

O ensaio 2 apresenta em todos os tempos os menores resultados de turbidez e cor aparente. Verifica-se que as condições ótimas de remoção de turbidez e cor aparente foram observadas nos primeiros 10 min de sedimentação, parâmetro este muito importante no dimensionamento de sedimentadores a fim de se reduzir o tempo de residência e otimizar os parâmetros relacionados.

Um dos intuitos da realização planejamento fatorial completo 2^2 com quadruplicata no ponto central foi definir o comportamento das variáveis estudadas, informando quanto à importância dos efeitos sobre as respostas e se a faixa escolhida de estudo é a mais adequada, e ainda, em que direção deve-se seguir no próximo planejamento. A Figura 9 apresenta os gráficos de Pareto e as Tabelas 17 e 18 apresentam as tabelas de efeitos e coeficientes, avaliados para as respostas porcentagem de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente.

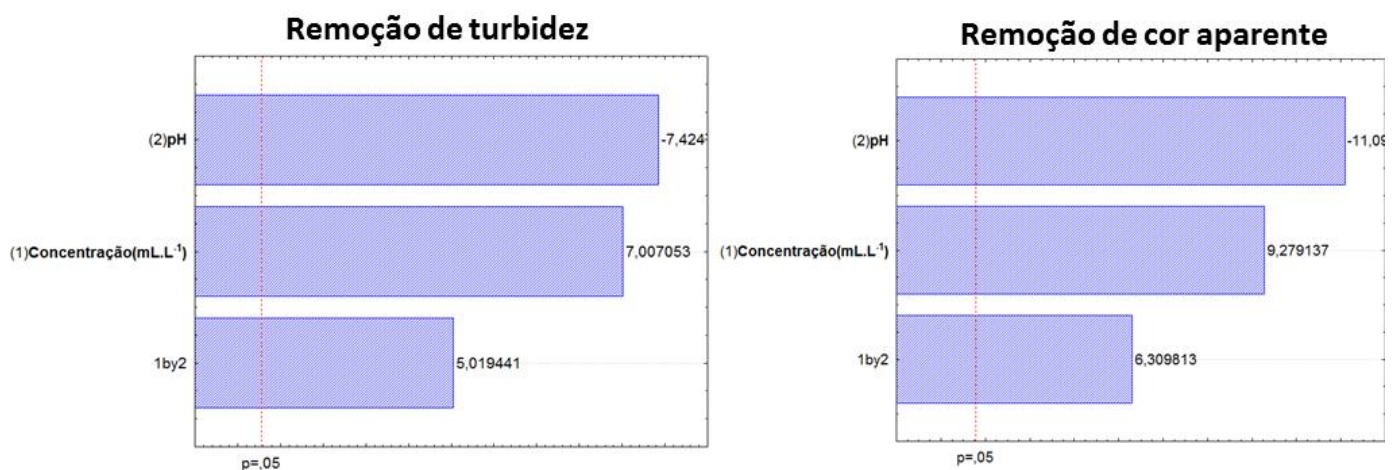


Figura 9. Gráficos de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

Conforme Figura 9 verifica-se que para o nível de significância de 5% que a concentração de floculante e o pH influenciaram na remoção de turbidez e cor aparente bem como a combinação dos mesmos (interação), indicando que a redução da variável pH resulta em um aumento nas taxas de remoção, já o aumento da concentração acarreta aumento na resposta.

Tabela 17. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2² na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal. R²=0,97002

Parâmetros	Efeitos	Coeficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	80,1123	175,301	0,958876	0,000000
(1)Concentração(mL.L ⁻¹)	19,0039	-296,150	2,712111	0,002184
(2)pH Inicial	-20,1367	-21,311	2,712111	0,001757
Interação 1 com 2	13,6133	77,790	2,712111	0,007388

Verifica-se pelo p-valor (<0,05) que todos os fatores são significativos. Pode-se observar pelo R² de 0,97002 que os pontos experimentais apresentam um bom ajuste matemático, sendo possível predizer o comportamento da resposta através de uma correlação entre os coeficientes dos fatores significativos, representado pela equação (1):

$$\%R.Turb = 175,301 - 296,150 * Conc. - 21,311 * pHinicial + 77,790 * Conc.* pHinicial \quad (1)$$

Tabela 18. Tabela de efeitos para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2² na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal. R²=0,98418

Parâmetros	Efeito	Coeficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	68,8223	197,733	0,984038	0
(1)Concentração(mL.L ⁻¹)	25,8264	-368,949	2,783281	0,000750
(2)pH Inicial	-30,8678	-28,890	2,783281	0,000376
Interação 1 com 2	17,5620	100,354	2,783281	0,003226

Verifica-se pelo p-valor (<0,05) que todos os fatores são significativos. Pode-se observar pelo R² de 0,98418 que os dados experimentais apresentam um bom ajuste matemático, sendo possível predizer o comportamento da resposta através de uma correlação entre os coeficientes dos fatores significativos, representado pela equação (2):

$$\%R. Cor = 197,733 - 368,949 * Conc. - 28,89 * pHinicial + 100,354 * Conc.* pHinicial \quad (2)$$

No anexo 2 são apresentados os gráficos dos resíduos versus valores preditos e o gráfico da probabilidade normal dos resíduos para as respostas

avaliadas, provando que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero, para os valores preditos e não há a presença de *outliers*, respectivamente. Por meio da análise de variância (ANOVA) é possível verificar a validade do modelo e utilizar as superfícies de respostas para prever o comportamento do processo. A Tabela 19 apresenta a ANOVA para as respostas e o F_{calc} e F_{tab} , se o valor de F_{calc} pela ANOVA for maior que o F_{tab} , a regressão obtida ajusta os pontos experimentais de forma satisfatória, validando o modelo no intervalo de confiança estudado.

Tabela 19. ANOVA para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

Remoção de turbidez						
	SQ	GL	MQ	Fcalc.	Ftab.	Fcal./Ftab.
Modelo	951,96	3,00	317,32	43,14	6,59	6,55
Resíduo	29,42	4,00	7,36			
Total	981,38	7,00				
Remoção de cor aparente						
Modelo	1928,25	3,00	642,75	82,97	6,59	12,59
Resíduo	30,99	4,00	7,75			
Total	1959,23	7,00				

Verifica-se que a razão F_{calc}/F_{tab} foi maior que quatro para as duas respostas, validando o modelo em questão (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

A Figura 10 apresenta as superfícies de respostas geradas para as variáveis porcentagem de remoção turbidez e cor aparente, respectivamente.

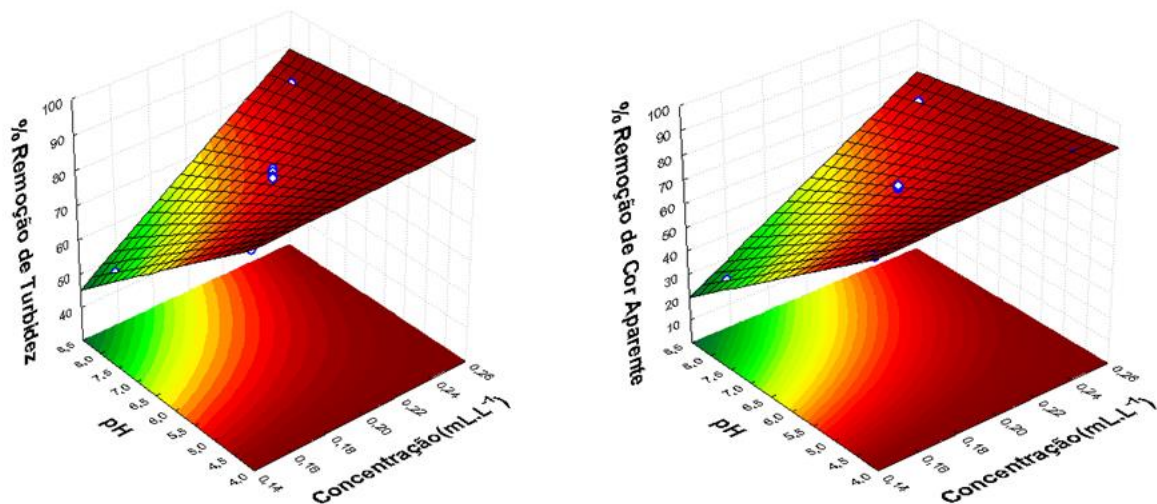


Figura 10. Superfície de resposta pH versus concentração de flocculante para a resposta remoção de turbidez e cor aparente para o planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

A partir da Figura 10 fica nítido, pela inclinação do plano, a influência da concentração e do pH. Verifica-se que o aumento da concentração e a redução do pH gera aumento nas respostas. Conclui-se que se promover o aumento na concentração e a redução do pH com base neste experimento, pode-se obter melhores resultados de remoção de turbidez e cor aparente, e encontrar um ponto ótimo para este estudo. Com este intuito foi realizado o caminho de máxima inclinação, que consiste em seguir matematicamente o comportamento deste modelo e ajudar na tomada de decisões para a realização do experimento subsequente, que é um delineamento composto central rotacional (DCCR) (BARROS NETO *et al.*, 2007).

A Figura 11 apresenta os valores da variação do pH para todos os ensaios.

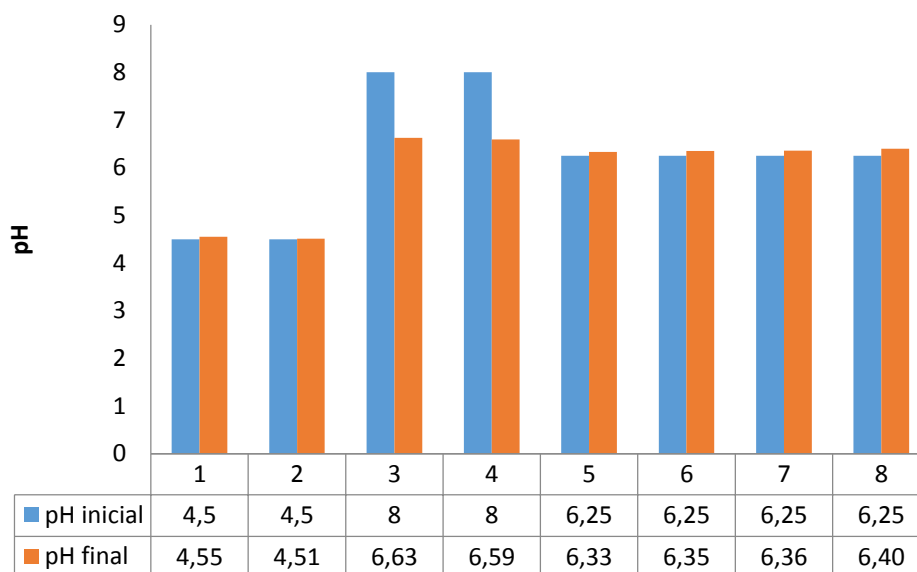


Figura 11. pH inicial e final para os ensaios do planejamento experimental 2² na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

Verifica-se que o Tanfloc SL praticamente não muda o pH final do efluente, fato este observado no ensaio 2 (Figura 11), onde a variação foi insignificante.

A metodologia de superfície de resposta tem duas etapas distintas, modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantos forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada, o caminho de máxima inclinação pode ser determinado algebricamente a partir dos coeficientes do planejamento. Para ter a máxima inclinação, deve-se fazer deslocamentos ao longo dos eixos x_1 e x_2 na proporção b_2/b_1 , sendo b_1 e b_2 os coeficientes de x_1 e x_2 na equação (BARROS NETO et al., 2007).

Optou-se por realizar o deslocamento a partir do melhor resultado, que é o ensaio 2, o qual será colocado como ponto central. Segue a equação (3) do modelo para a resposta remoção de turbidez, considerando as variáveis na sua forma codificada -1, +1 e 0.

$$\%R.Turb. = 80,11 + 9,5 * Conc. - 10,07 * pHinicial + 6,81 * Conc * pHinicial \quad (3)$$

Onde:

x_1 = Concentração;

x_2 = pH;

b_2 = -10,07;

b_1 = 9,5;

b_2/b_1 = -1,06;

b_1/b_2 = -0,94.

Ou seja, a redução de uma unidade de pH acarreta o aumento de 0,94 unidades de concentração (valores codificados). A Tabela 20 apresenta os resultados da extrapolação das variáveis bem como os resultados encontrados experimentalmente, após a floculação.

Para se efetivar o deslocamento na direção desejada, foi necessário ajustar o gradiente de concentração em $0,02 \text{ mL.L}^{-1}$ e o gradiente de pH em 0,9, diferente do planejamento inicial (Tabela 16), cujos gradientes eram de $0,05 \text{ mL.L}^{-1}$ e 1,75 para a concentração e pH, respectivamente.

Tabela 20. Caminho de máxima inclinação para as variáveis concentração de tanino e pH para a floculação de efluente bruto.

Etapa	Valores Codificados		Valores Reais		% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
	x_1	x_2	Concentração	pH		
Centro	0	0	0,25	4,5	91,09	86,45
Centro + Δ	0,94	-1	0,27	3,6	78,44	67,16
Centro + 2Δ	1,88	-2	0,29	2,7	51,56	40,28
Centro + 3Δ	2,82	-3	0,31	1,8	62,81	51,53

Verifica-se que partindo do ponto central, na direção indicada pelo planejamento 2^2 através do caminho de máxima inclinação, que ocorreu uma diminuição na remoção de turbidez e cor aparente. Portanto pode-se concluir que o ensaio 2 encontra-se próximo do ponto ótimo, uma vez que a extrapolação de -1 unidade de pH e 0,94 de concentração resulta em baixas respostas de remoção, indicando que o floculante foi adicionado em excesso gerando turbidez e cor aparente, ou a floculação é prejudicada neste valor de pH inicial, este último mais provável pois a empresa que produz o floculante indica trabalhar na faixa de 4,5 – 8.

Após definido um intervalo de confiança para os níveis estudados (concentração e pH), realizou-se o DCCR com o intuito de obter um ponto ótimo, que consiste no valor crítico que obtém os melhores resultados de remoção de turbidez e cor aparente. Passando-se dos valores críticos o excesso de floculante ou ineficiência do processo de floculação acarreta em um aumento de turbidez e cor aparente, portanto espera-se neste estudo encontrar um ponto ótimo, além de obter o ajuste matemático do modelo e as superfícies de respostas correspondentes.

Na Tabela 21 são apresentados os resultados do planejamento experimental que avaliou os efeitos das seguintes variáveis: concentração e pH, com as seguintes variáveis respostas: porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente. Todas as respostas foram avaliadas no tempo de 10 min de sedimentação.

Tabela 21. Matriz do planejamento DCCR com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente para a floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

Ensaio	Concentração (mL.L ⁻¹)	pH	% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
1	0,22	3,44	54,7	43,4
2	0,28	3,44	45,3	26,8
3	0,22	5,60	91,5	85,8
4	0,28	5,60	94,4	91,4
5	0,25	4,50	94,2	91,2
6	0,25	4,50	94,6	91,1
7	0,25	4,50	94,3	91,1
8	0,25	4,50	94,1	90,1
9	0,25	6,00	94,1	90,7
10	0,25	3,00	27,7	17,4
11	0,30	4,50	94,6	91,7
12	0,20	4,50	93,1	90,1

A partir dos resultados apresentados na Tabela 21, verifica-se que a melhor combinação de resultados de remoção de turbidez e cor aparente foi nas condições experimentais do ensaio 11. Por meio desta tabela verifica-se a alta eficiência do coagulante empregado na maioria dos ensaios.

Menkiti *et al.* (2012) obtiveram em seu trabalho uma remoção de 92,6 % de sólidos em suspensão na floculação de efluente de cervejaria empregando

floculante a base de $\text{Al}(\text{OH})_3$. A floculação empregando tanino vegetal além de obter resultados aproximados na remoção de partículas em suspensão não necessita empregar produtos a base de metais, que geralmente são empregados em tratamentos convencionais, possibilitando o reaproveitamento do lodo residual como biofertilizante, uma vez que o tanino vegetal é uma molécula orgânica e biodegradável.

A Figura 12 apresenta os gráficos de Pareto e as Tabelas 22 e 23 apresentam as tabelas de efeitos, avaliados para as respostas porcentagem de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente.

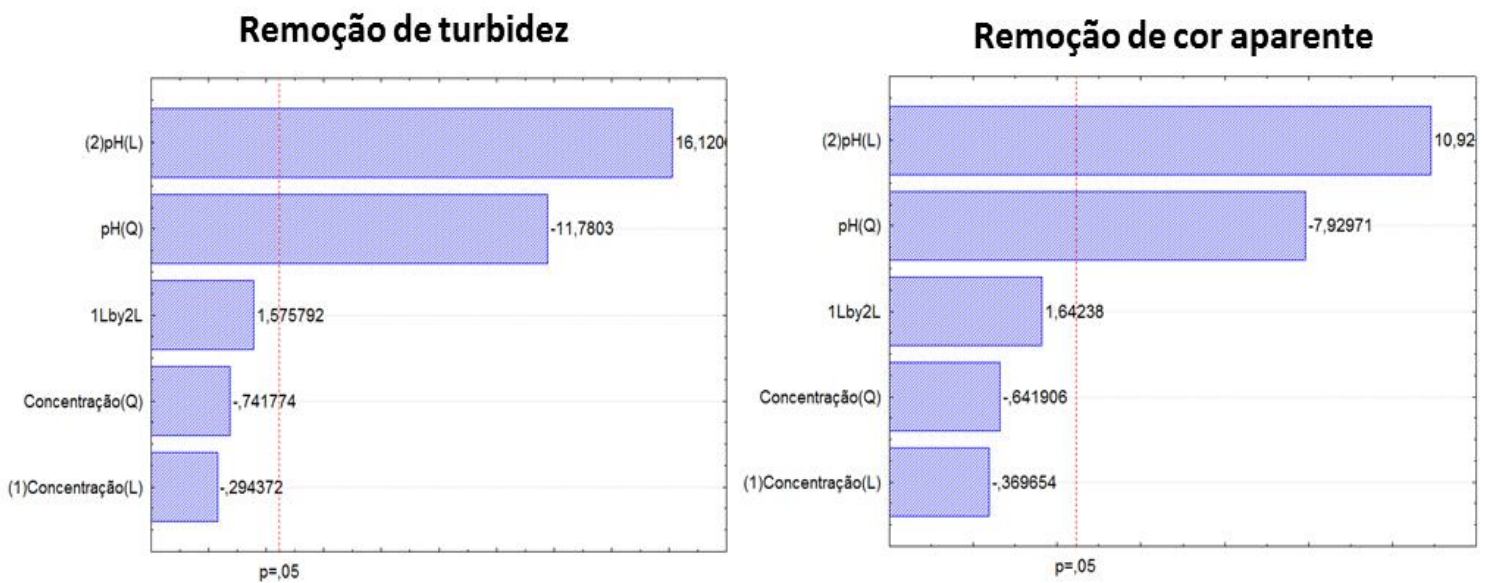


Figura 12. Gráficos de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

Na análise do gráfico de Pareto, as barras horizontais que ultrapassaram a linha tracejada possuem efeito significativo sobre a resposta. Conforme a Figura 12 verifica-se que para o nível de significância de 5%, apenas a variável pH influenciou na resposta, tanto o ajuste linear (L) como quadrático (Q). A variável concentração pouco influenciou nas respostas para a faixa testada.

Tabela 22. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o DCCR na floculação do efluente bruto utilizando tanino vegetal. $R^2=0,98571$

Parâmetros	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	94,3654	-279,625	1,929768	0,000000
(1)Concentração(mL.L ⁻¹)(L)	-0,7382	42,988	2,507767	0,778392
Concentração(mL.L ⁻¹)(Q)	-1,7324	-962,456	2,335508	0,486234
(2)pH(L)	44,5778	143,148	2,765255	0,000004
pH(Q)	-37,6933	-16,158	3,199689	0,000023
Interação 1(L) com 2(L)	6,1063	94,234	3,875089	0,166144

Verificam-se pelo p-valor que apenas o pH é significativo, e quanto mais próximos de zero, mais significativo é o fator. Pode-se observar pelo R^2 de 0,98571 que os pontos experimentais apresentam um bom ajuste matemático, sendo possível prever o comportamento da resposta através de uma correlação entre os coeficientes dos fatores, representado pela equação (4):

$$\%R. Turb = -279,625 + 42,988 * Conc. - 962,456 * Conc.^2 + 143,148 * pH - 16,158 * pH^2 + 94,234 * Conc.* pH \quad (4)$$

Tabela 23. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal. $R^2=0,96944$

Parâmetros	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	90,8629	-294,07	3,336283	0,000000
(1)Concentração(mL.L ⁻¹)(L)	-1,6027	-74,25	4,335556	0,724336
Concentração(mL.L ⁻¹)(Q)	-2,5919	-1439,92	4,037747	0,544663
(2)pH(L)	52,2399	151,72	4,780715	0,000035
pH(Q)	-43,8654	-18,80	5,531787	0,000214
Interação 1(L) com 2(L)	11,0030	169,80	6,699453	0,151618

Verificam-se pelo p-valor que apenas o pH é significativo. Pode-se observar pelo R^2 de 0,96944 que os pontos experimentais apresentam um bom ajuste matemático, sendo possível prever o comportamento da resposta através de uma correlação entre os coeficientes dos fatores, representado pela equação (5):

$$\%R. Cor = -294,07 - 74,25 * Conc. - 1439,92 * Conc.^2 + 151,72 * pH - 18,80 * pH^2 + 169,80 * Conc.* pH \quad (5)$$

No anexo 3 são apresentados os gráficos dos resíduos versus valores preditos e o gráfico da probabilidade normal dos resíduos para as respostas avaliadas, provando que os resíduos distribuem-se de forma aleatória em torno do zero, para os valores preditos, e não há a presença de *outliers*, respectivamente. Dessa forma, é possível verificar a validade do modelo e utilizar as superfícies de resposta para prever o comportamento do processo. Por meio da ANOVA é possível verificar a validade do modelo e utilizar as superfícies de resposta para prever o comportamento do processo.

A Tabela 24 apresenta a ANOVA para as respostas e o F_{calc} e F_{tab} .

Tabela 24. ANOVA para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o DCCR na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

Remoção de turbidez						
	SQ	GL	MQ	F_{calc.}	F_{tab.}	F_{calc./F_{tab.}}
Modelo	6214,3	5	1242,9	82,75	4,39	18,9
Resíduo	90,116	6	15,019			
Total	6304,4	11				
Remoção de cor aparente						
Modelo	8545,9	5	1709,2	38,07	4,39	8,7
Resíduo	269,35	6	44,892			
Total	8815,2	11				

Verifica-se que a razão F_{calc}/F_{tab} foi maior que quatro para as duas respostas, validando o modelo em questão.

A Figura 13 apresenta a superfície de resposta gerada para a variável porcentagem de remoção de turbidez, o gráfico avaliado para a resposta remoção de cor aparente apresenta a mesma forma.

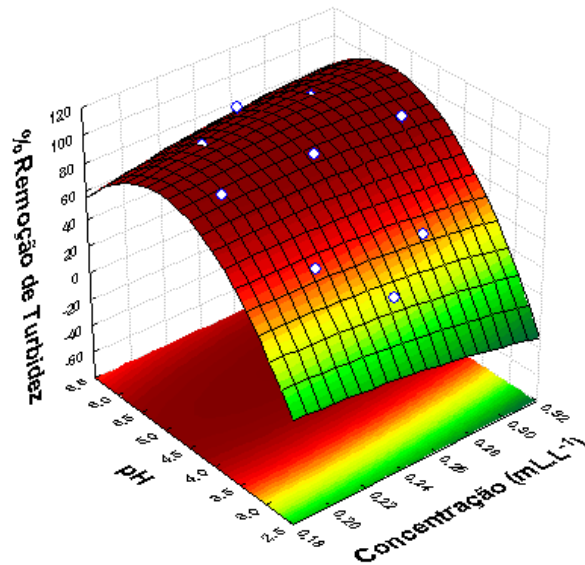


Figura 13. Superfície de resposta pH versus concentração para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

Observa-se que apenas o pH promove o aumento da remoção de turbidez para qualquer valor de concentração de tanino. A Figura 14 apresenta o comportamento das variáveis no DCCR na forma bidimensional, quanto mais escuro for o local no gráfico, maior é a resposta remoção de turbidez, observa-se que o ponto ótimo encontra-se dentro do intervalo de dados, fato este provado através da modelagem matemática que ajustou o ponto ótimo, apresentado na Tabela 25.

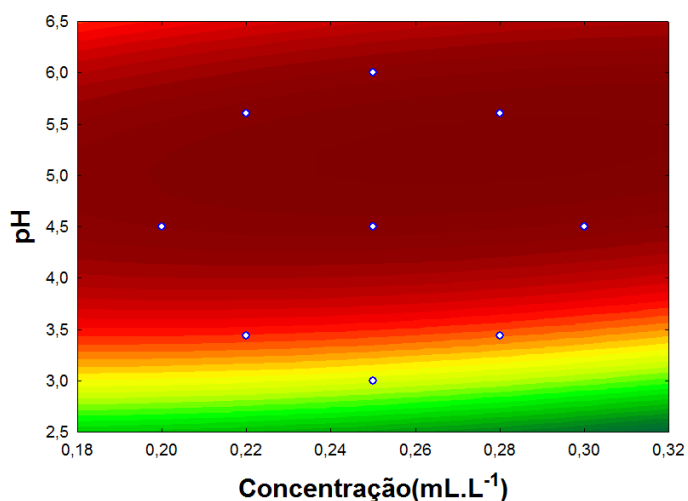


Figura 14. Superfície de resposta bidimensional pH versus concentração para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

Tabela 25. Ponto crítico ajustado matematicamente para o DCCR na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

Parâmetro	Ponto mínimo observado	Ponto crítico ajustado	Ponto máximo observado
Concentração (mL.L ⁻¹)	0,2	0,28	0,3
pH	3	5,30	6

Observa-se pela Figura 15 a superfície de resposta bidimensional avaliada para a resposta turbidez final, o gráfico avaliado para a resposta cor aparente é análogo.

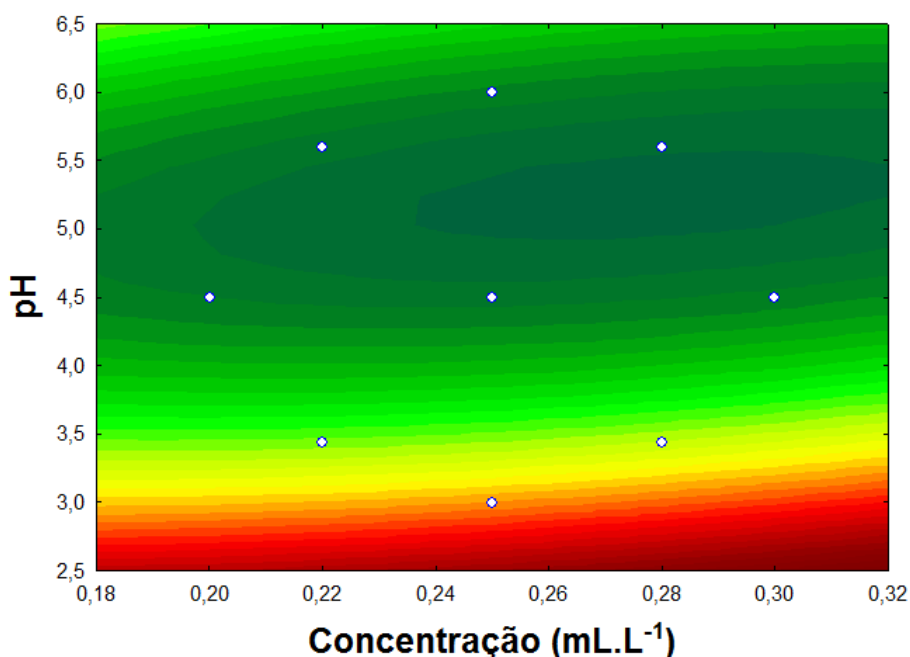


Figura 15. Superfície de resposta bidimensional pH versus concentração para a resposta turbidez final para o DCCR na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

A elipse formada no centro apresenta a região de menor turbidez final ajustada pelo modelo matemático. Para verificar a validade do estudo no ponto ótimo realizou-se um ensaio em triplicata. A Tabela 26 apresenta os resultados experimentais.

Tabela 26. Validação do modelo ajustado no ponto ótimo para o DCCR na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

Ensaio	Concentração (mL.L ⁻¹)	pH	Turbidez final (NTU)	Cor aparente final (mgPtCo.L ⁻¹)	% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
1	0,28	5,3	11,6	152	95,5	93,4
2	0,28	5,3	10,9	162	95,7	93,3
3	0,28	5,3	12,0	165	95,3	93,2
11(DCCR)	0,30	4,5	13,8	200	94,6	91,7

Comparando a triplicata do ponto crítico com o melhor ensaio do planejamento DCCR (ensaio 11) verifica-se que eles diferem entre si, ou seja, o ponto ótimo apresenta maior eficiência na remoção de cor aparente e turbidez, provando a eficácia do modelo matemático na otimização dos parâmetros.

Feng *et al.* (2008) obtiveram 66,64 % de remoção de sólidos em suspensão do efluente de cervejaria utilizando floculante a base de AlCl₃ e biofloculante MBF3-3 em 30 min de sedimentação. Neste estudo foi atingida uma remoção de 34,1% de remoção de sólidos totais, cabe salientar que a metodologia de análise de material em suspensão é diferente da análise de sólidos totais, uma vez que sólidos totais é o resíduo sólido remanescente da evaporação enquanto sólidos em suspensão é o material obtido através da filtração. Porém através dos resultados de turbidez e cor aparente verifica-se que há pouco material em suspensão na condição final desse estudo, uma vez que turbidez é uma medida indireta de sólidos em suspensão e nesse estudo sua remoção foi de 95,52%.

As Figuras 16 e 17 apresentam as variações da turbidez e cor aparente em relação ao tempo de sedimentação para as triplicatas do ponto ótimo, avaliadas no tempo de 0 a 10 min.

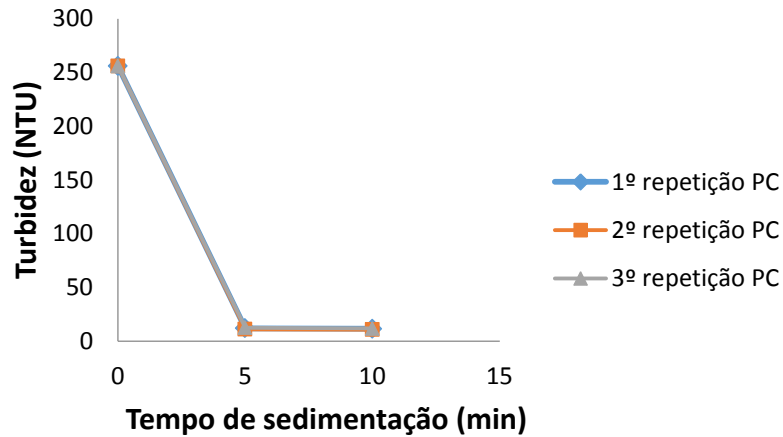


Figura 16. Variação da turbidez em relação ao tempo de sedimentação no ponto ótimo do DCCR na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

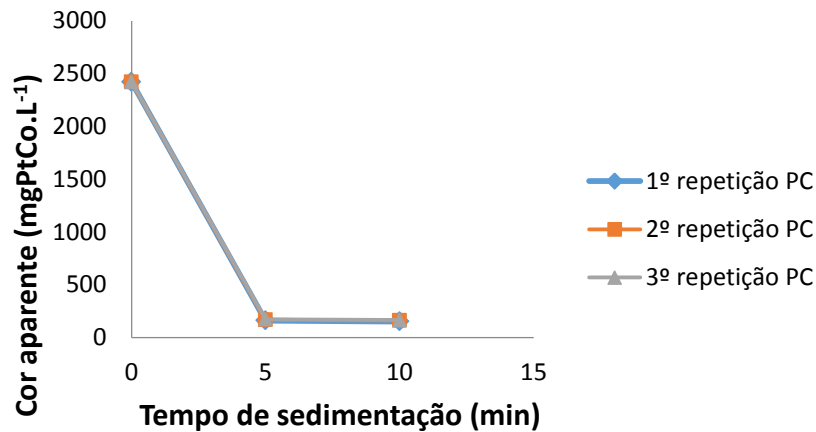


Figura 17. Variação da cor aparente em relação ao tempo de sedimentação no ponto ótimo do DCCR na floculação de efluente bruto com tanino vegetal.

Verifica-se que no intervalo de 5 a 10 min a variação dos parâmetros avaliados era pequena, demonstrando a eficácia do floculante a base de tanino vegetal.

A Figura 18 apresenta o volume do lodo formado para as triplicatas do ponto ótimo através do ensaio de sedimentação em cone de *Imhoff*, mostrando o volume que esse lodo residual apresenta no final do tempo de sedimentação de 60 min. Este parâmetro é útil no dimensionamento e operação de decantadores na separação do lodo residual.

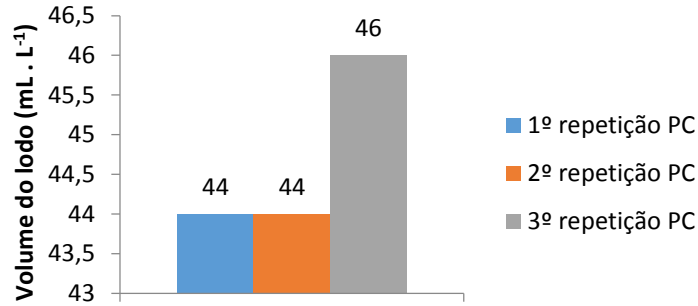


Figura 18. Volume do lodo no ponto crítico do DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

Foram realizados mais 2 ensaios em triplicata apresentados na Tabela 27 objetivando observar a eficácia do modelo, com o intuito de provar que o aumento na concentração de floculante gera aumento na turbidez e cor aparente final, e consequentemente diminui as respostas remoção de turbidez e cor aparente. O pH foi fixo no ponto central e variou-se a concentração de tanino vegetal.

Tabela 27. Verificação do modelo ajustado para o DCCR na floculação de efluente bruto utilizando tanino vegetal.

Ensaio	Concentração (mL.L ⁻¹)	pH	% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
1	0,35	4,5	91,9	89,0
2	0,35	4,5	91,2	88,0
3	0,35	4,5	90,7	87,4
4	0,4	4,5	87,0	83,8
5	0,4	4,5	84,8	81,3
6	0,4	4,5	84,9	81,0

Percebe-se pela Tabela 27 que ocorre um decréscimo na eficiência de remoção com o aumento da concentração de floculante, provando que o DCCR obteve êxito na otimização da floculação de efluente de cervejaria bruto. Observa-se que o caminho de máxima inclinação chegou a resultados parecidos, prevendo matematicamente o possível comportamento.

A Figura 19 apresenta os valores da variação do pH para todos os ensaios.

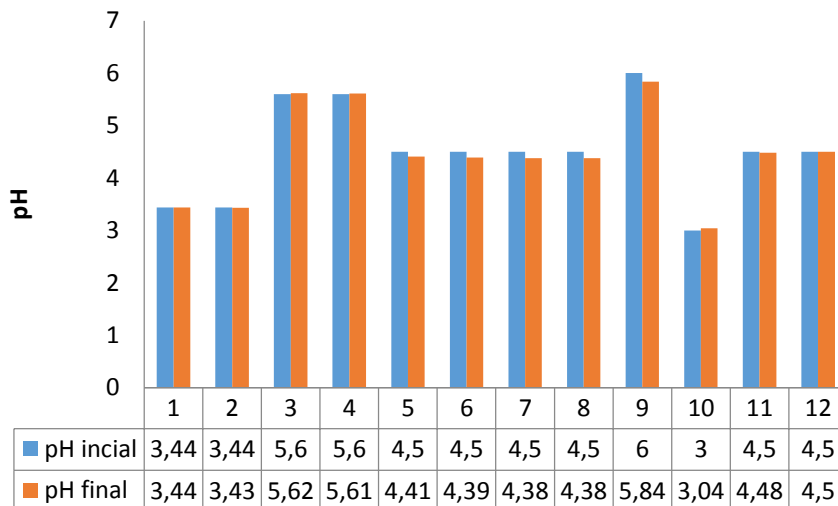


Figura 19. pH inicial e final para os ensaios do DCCR na floculação de efluente bruto.

Verifica-se que a adição de floculante na solução pouco interfere no parâmetro pH final.

4.2 Coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas produzidas com meio de cultura sintético.

O estudo de separação de biomassa de microalgas *Desmodesmus* produzidas com meio de cultura sintético foi útil para definir as melhores condições para a floculação utilizando o *Jar-Test*. Serviram de base para definir as variáveis significativas do processo, que merecerão um estudo aprofundado nos experimentos subsequentes. Este experimento priorizou avaliar a influência das variáveis físicas no processo, como a dispersão do floculante na solução.

Diversos fatores interferem no processo de coagulação/floculação/sedimentação e através do planejamento Plackett e Burman (PB12) pode-se investigar a influência de algumas dessas variáveis, e sua influência no processo.

Na Tabela 28 são apresentados os resultados do planejamento experimental que avaliou os efeitos das seguintes variáveis: concentração (C), velocidade de mistura rápida (VMR) e lenta (VML) e tempo de mistura rápida (TMR) e lenta (TML), com as seguintes variáveis respostas: porcentagens de remoção de turbidez e cor.

No início de todos os experimentos a solução contendo a microalga *Desmodesmus* crescida em meio de cultura sintético apresentava turbidez de 100 NTU e cor aparente 1209 mg.Pt.Co.L⁻¹. Todas as respostas foram avaliadas no tempo de 10 min de sedimentação. Os ensaios 13 a 16 correspondem a quadruplicata no ponto central.

Tabela 28. Matriz do planejamento Plackett e Burman (PB12) com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.

Ensaio	Concentração (mL.L ⁻¹)	VMR (rpm)	VML (rpm)	TMR (min)	TML (min)	% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
1	0,30	80	30	1	0	90,14	84,11
2	0,30	120	10	3	0	93,82	90,07
3	0,06	120	30	1	30	98,66	98,43
4	0,30	80	30	3	0	92,61	87,34
5	0,30	120	10	3	30	93,25	89,08
6	0,30	120	30	1	30	93,35	90,16
7	0,06	120	30	3	0	97,98	97,84
8	0,06	80	30	3	30	98,92	99,58
9	0,06	80	10	3	30	96,80	94,62
10	0,30	80	10	1	30	90,45	84,69
11	0,06	120	10	1	0	92,09	88,08
12	0,06	80	10	1	0	91,71	90,07
13	0,18	100	20	2	15	93,84	93,30
14	0,18	100	20	2	15	93,83	93,38
15	0,18	100	20	2	15	94,26	93,46
16	0,18	100	20	2	15	93,80	93,63

A partir dos resultados apresentados na Tabela 28, verifica-se que a melhor combinação de resultados de remoção de turbidez e cor aparente foi nas condições experimentais dos ensaios 3 e 8. Por meio desta tabela verifica-se a alta eficiência do coagulante empregado. Lemos (2012) realizou um comparativo entre três técnicas de separação de biomassa da microalga *Scenedesmus* sp., onde centrifugação apresentou remoção de 91,7 %, floculação com NaOH 93,5 % e floculação com FeCl₃ 96,8 %.

Um dos intuitos da realização do planejamento de Plackett e Burman foi o de reduzir o número de ensaios considerando o número elevado de fatores, assim selecionar as variáveis significativas, as quais merecem um estudo mais aprofundado, informando quanto à importância dos efeitos sobre as respostas e se a faixa escolhida de estudo é a mais adequada, e ainda, em que direção deve-se seguir no próximo planejamento. A Figura 20 apresenta os gráficos de Pareto e as Tabelas 29 e 30 apresentam as tabelas de efeitos e coeficientes, avaliado para as respostas porcentagem de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente.

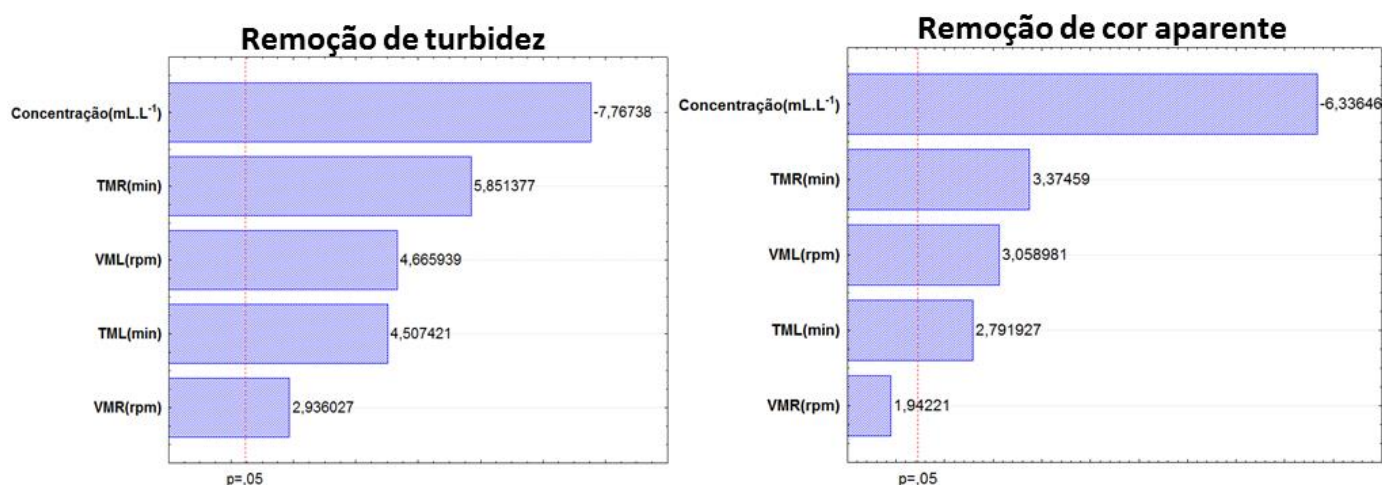


Figura 20. Gráficos de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento de Plackett e Burman na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.

Na análise do gráfico de Pareto, as barras horizontais que ultrapassaram a linha tracejada possuem efeito significativo sobre a resposta. Conforme a Figura 20 verifica-se que para o nível de significância de 5%, as variáveis tempo de mistura rápida (TMR), tempo de mistura lenta (TML), velocidade de mistura lenta (VML) e velocidade de mistura rápida (VMR) influenciam positivamente na remoção de turbidez, indicando que um aumento dessas variáveis resulta em um aumento nas taxas de remoção. A variável concentração foi a que se mostrou mais significativa e seu sinal negativo indica que sua diminuição em relação ao ponto central resulta em um aumento nas taxas de remoção de turbidez e cor aparente. Percebe-se que a variável VMR não é significativa, portanto sua variação não influencia na resposta porcentagem de remoção de cor aparente. Os fatores deram muito significativos, pois a faixa testada foi muito ampla, como exemplo a variável TML que variou de 0,

15 e 30min e a variável VML que variou de 10, 20 e 30rpm. Verificam-se pelo p-valor que todos os fatores são significativos, e quanto mais próximos de zero, mais significativo é o fator. Verifica-se pelo p-valor que apenas VMR não é significativo. A Figura 21 apresenta os valores da variação do pH para todos os ensaios do planejamento (PB12), o pH inicial de todos os ensaios foi fixado em 7,9.

Tabela 29. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o planejamento de Plackett e Burman na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético..

$$R^2=0,9356$$

Parâmetros	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	94,09438	87,1852	0,209425	0,000000
Concentração(mL.L ⁻¹)	-3,75667	-15,6528	0,483647	0,000015
VMR(rpm)	1,42000	0,0355	0,483647	0,014886
VML(rpm)	2,25667	0,1128	0,483647	0,000886
TMR(min)	2,8300	1,4150	0,483647	0,000161
TML(min)	2,18000	0,0727	0,483647	0,001130

Tabela 30. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento de Plackett e Burman na floculação da solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.. $R^2=0,8787$

Parâmetros	Efeito	Coefficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	91,74421	82,7354	0,491753	0,000000
Concentração(mL.L ⁻¹)	-7,19603	-29,9835	1,135654	0,000085
VMR(rpm)	2,20568	0,0551	1,135654	0,080785
VML(rpm)	3,47395	0,1737	1,135654	0,012065
TMR(min)	3,83237	1,9162	1,135654	0,007067
TML(min)	3,17066	0,1057	1,135654	0,019057

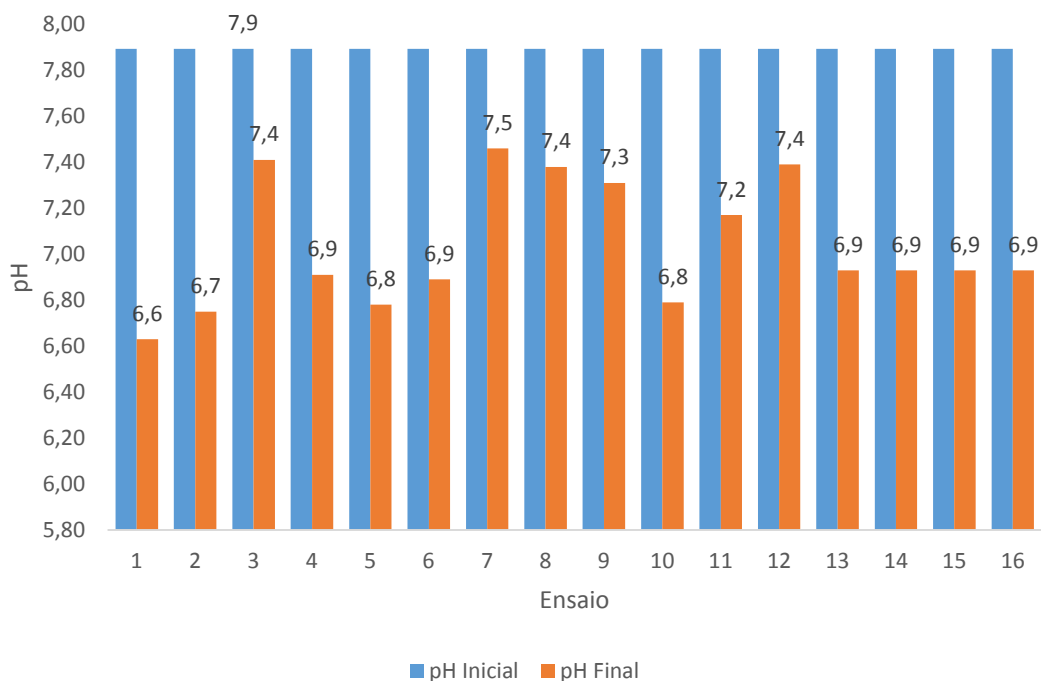


Figura 21. pH inicial e final para todos os ensaios de separação de biomassa de microalgas do planejamento Plackett e Burman utilizando tanino vegetal.

Percebe-se que o floculante acidifica a solução. Através do gráfico observa-se que os melhores ensaios (3 e 8) apresentaram pequena variação de pH devido a pequena quantidade de floculante empregado ($0,06 \text{ mL.L}^{-1}$), porém no ensaio 1 a variação se deu em maior intensidade pois foi utilizado mais tanino que o necessário.

O tanino não altera de forma significativa o pH da água comparado a outros floculantes pois não consome alcalinidade do meio (TANAC S.A., 2014).

Esse experimento priorizou a análise de variáveis físicas, cabe salientar a importância do pH no processo de floculação/coagulação que será investigado com maior rigor em experimentos subsequentes.

As características das microalgas e a concentração celular também são considerados parâmetros importantes, uma vez que o volume celular varia de espécie para espécie, além de outras particularidades que podem interferir significativamente no processo.

Com o intuito de confirmar o melhor resultado obtido no planejamento (PB12) realizou-se a quintuplicata para o ensaio 3. Segue na Tabela 31 os resultados

obtidos no tempo de 10 minutos para as replicatas e as porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente.

Tabela 31. Quintuplicata para o ensaio 3 do planejamento Plackett e Burman avaliando coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas produzidas com meio de cultura sintético.

Ensaio	Turbidez final (NTU)	Cor Aparente final (PtCo.L ⁻¹)	% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
Media quintuplicata	0,87±0,20	25,00±4,80	99,13±0,34	97,93±0,66
Planejamento Ensaio 3	0,61	17,00	99,39	98,59

Foi possível através da quintuplicata validar os resultados obtidos, atestando o grau de reprodutibilidade dos experimentos, percebe-se que as remoções encontram-se dentro do desvio padrão, já os parâmetros turbidez e cor aparente apresentam desvio significativo devido as variações das medidas, cabe salientar que a faixa de medição para esses parâmetros são bastante amplas, tornando a variação obtida insignificante. A Figura 22 apresenta a quintuplicata para o ensaio 3, observa-se que o ultimo frasco continha a cultura de microalgas sem o tratamento com o floculante para fins comparativos.



Figura 22. Quintuplicata para o ensaio 3 com 56 segundos de sedimentação.

Pode-se observar pela Figura 22 que em pouco tempo de sedimentação já eram observados ótimos resultados de remoção de turbidez e cor aparente, uma vez que foto foi tirada com 56 segundos de sedimentação.

Kim *et al.* (2011) utilizando em conjunto CaCl_2 , FeCl_3 e biofloculante derivado da cultura de bactéria *Paenibacillus polymyxa* AM49 obtiveram 95% de remoção da microalga *Scenedesmus* sp.

Estudos comprovam que polímeros catiônicos, como é o caso do Tanfloc SL, são potencialmente úteis na floculação de microalgas, e comparados a floculantes inorgânicos, necessitam de uma menor dosagem, além de não contaminarem a biomassa de microalgas, uma vez que o mesmo é aprovado para contato com alimentos e para uso em tratamento de água potável (KRENTZ *et al.*, 2006 citado por VANDAMME *et al.* 2010).

4.3 Coagulação/floculação/sedimentação de biomassa de microalgas provenientes de uma lagoa de tratamento de efluente de cervejaria.

Por meio do (PB12) realizado com solução contendo microalga crescida em meio sintético foi possível determinar alguns fatores importantes (VMR, VML, TMR e TML) na floculação utilizando o *Jar Test*, todos fixados nesse experimento com o intuito de se realizar novas investigações nos experimentos subsequentes, objetivando propor uma nova forma de efetuar a separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria. A separação de microalgas produzidas com meio de cultura sintético e com cepa de microalga conhecida foram úteis na definição de um padrão, e como estimativa para os experimentos posteriores. Inicialmente a solução de microalgas obtidas na 2^o lagoa facultativa (etapa 10 apresentada na Figura 1 do item 2.4.1) apresentavam uma turbidez de 106,5 NTU e a cor aparente 1620 mg.Pt.Co.L⁻¹

Para este experimento foram fixadas algumas variáveis (VMR, VML, TMR e TML) por meio da interpretação do PB(12) e de alguns ensaios preliminares, realizou-se o estudo da influência das variáveis mais significativas. Este experimento é o ponto de partida na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria, e relata a significativa variação em relação

ao (PB12) empregando microalgas *Desmodesmus* produzidas com meio de cultura sintético.

O intuito deste experimento foi definir as melhores condições dos fatores mais importantes (concentração de tanino e pH) na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria.

Na Tabela 32 são apresentados os resultados do planejamento experimental que avaliou os efeitos das seguintes variáveis: concentração de tanino e pH, com as seguintes variáveis respostas: porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente. Todas as respostas foram avaliadas no tempo de 10 min.

Tabela 32. Matriz do planejamento fatorial completo 2^2 com os resultados das porcentagens de remoção de turbidez e cor aparente na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante.

Ensaio	Concentração (mL.L ⁻¹)	pH Inicial	% Remoção de Turbidez	% Remoção de Cor Aparente
1	0,12	4,50	98,58	99,14
2	0,18	4,50	95,85	94,94
3	0,12	8,00	43,75	32,72
4	0,18	8,00	59,53	49,70
5	0,15	6,25	89,95	87,53
6	0,15	6,25	93,64	91,66
7	0,15	6,25	92,03	90,80
8	0,15	6,25	92,22	90,74

A partir dos resultados apresentados na Tabela 32, verifica-se que a melhor combinação de resultados de remoção de turbidez e cor aparente foi nas condições experimentais do ensaio 1. Fica nítido a interdependência desses fatores e que em pH menores a eficiência na remoção aumenta, além de promover menor gasto de floculante. Sabe-se que o aumento da concentração de biomassa de microalgas ou o aumento de sólidos em suspensão requerem uma maior quantidade de floculante para promover uma maior remoção de cor aparente e turbidez, portanto tais valores ajustados são especificados para esse caso específico, não sendo uma estimativa de um padrão, uma vez que na prática ocorrem bastante variações da biomassa em suspensão.

Vandamme *et al.* (2010) usando o floculante catiônico *Greenfloc 120*, que consiste em um biopolímero semelhante ao Tanfloc, obtiveram nos pontos ótimos remoções acima de 90 % da microalga *Parachlorella* e *Scenedesmus*, já para microalgas de água salgada (*Phaeodactylum* e *Nannochloropsis*) o floculante foi ineficiente.

As Figuras 23 e 24 apresentam as variações da turbidez e cor aparente em relação ao tempo de sedimentação para os ensaios.

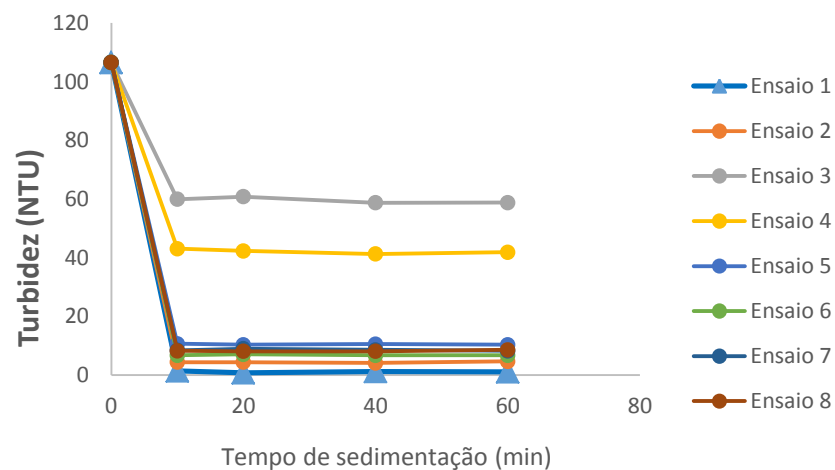


Figura 23. Variação da turbidez (NTU) em relação ao tempo de sedimentação na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante.

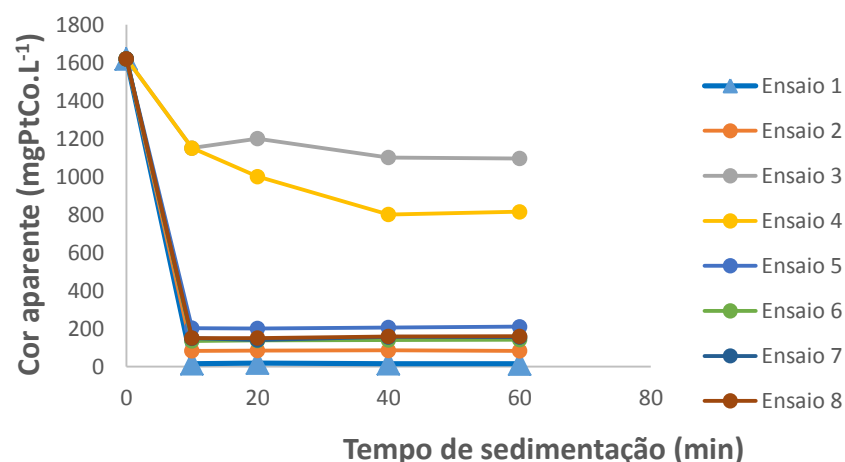


Figura 24. Variação da cor aparente (mgPtCo.L^{-1}) em relação ao tempo de sedimentação na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante.

Verifica-se que as condições ótimas de remoção de turbidez e cor aparente foram observadas nos primeiros 10 min de sedimentação. Este estudo foi muito importante, pois avaliou a diferença entre a floculação/coagulação/sedimentação de biomassa produzidas com meio de cultura sintético, requerendo $0,06 \text{ mL.L}^{-1}$ de floculante, em comparação a floculação de biomassa provenientes da lagoa de tratamento de efluentes de uma indústria cervejeira, onde foi requerido uma quantidade de $0,12 \text{ mL.L}^{-1}$ para obter as mesmas respostas.

Esta variação na quantidade requerida de floculante deve-se a diferenças nas características das soluções, espécies diferentes de micro-organismos, quantidade de material dissolvido, dentre outras inúmeras propriedades interferentes.

A Figura 25 apresenta os gráficos de Pareto e as Tabelas 33 e 34 apresentam a tabela de efeitos e coeficientes, avaliados para as respostas porcentagem de remoção de turbidez e cor aparente, respectivamente.

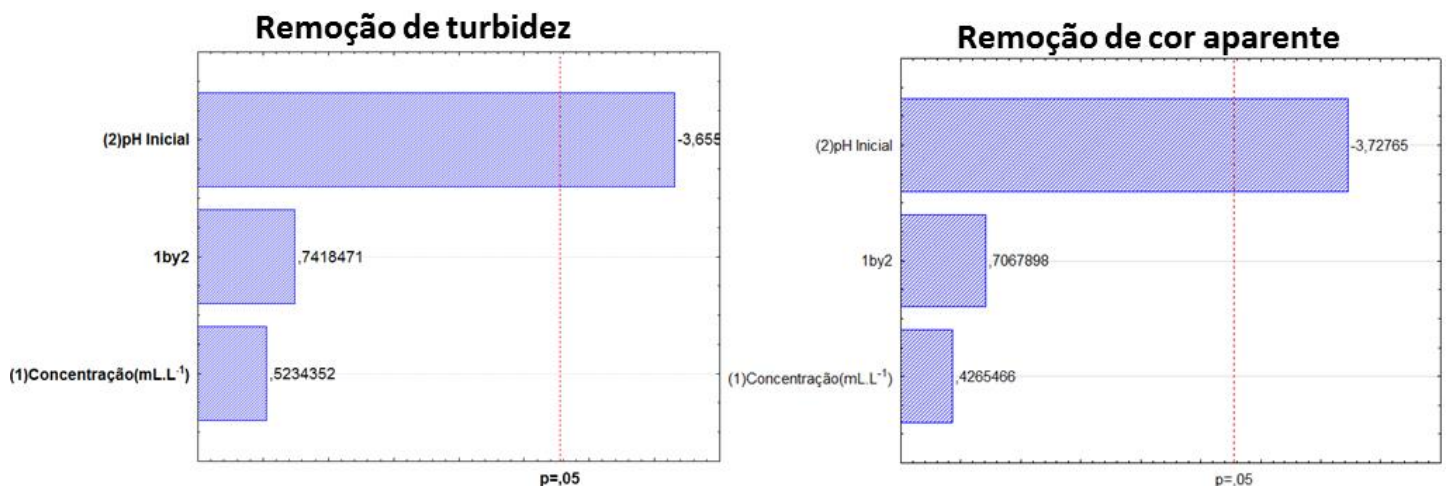


Figura 25. Gráficos de Pareto para a resposta remoção de turbidez e cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante.

Conforme a Figura 25 verificam-se que para o nível de significância de 5%, apenas o pH influencia na remoção de turbidez e cor aparente, indicando que uma redução dessa variável resulta em um aumento nas taxas de remoção. O fator concentração de tanino não se mostrou significativo para esta faixa de estudo.

Tabela 33. Tabela de efeitos e coeficientes para a resposta remoção de turbidez com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante. $R^2=0,78$

Parâmetros	Efeito	Coeficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	83,1937	230,829	4,40785	0,000046
(1)Concentração(mL.L ⁻¹)	6,5258	-441,762	12,46729	0,628330
(2) pH Inicial	-45,5681	-26,232	12,46729	0,021675
Interação (1) com (2)	9,2488	88,084	12,46729	0,499375

Tabela 34. Tabela de efeitos para a resposta remoção de cor aparente com nível de significância de 5% para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante. $R^2=0,785$

Parâmetros	Efeitos	Coeficiente	Erro Padrão	p-valor
Intercepto	79,6528	257,905	5,29558	0,000114
(1)Concentração(mL.L ⁻¹)	6,3889	-523,663	14,97817	0,691664
(2) pH Inicial	-55,8333	-31,076	14,97817	0,020339
Interação (1) com (2)	10,5864	100,823	14,97817	0,518696

Verificam-se pelo p-valor para a faixa testada que a concentração pouco influenciou nas respostas.

A Figura 26 apresenta a superfície de resposta gerada para a variável porcentagem de remoção de cor aparente.

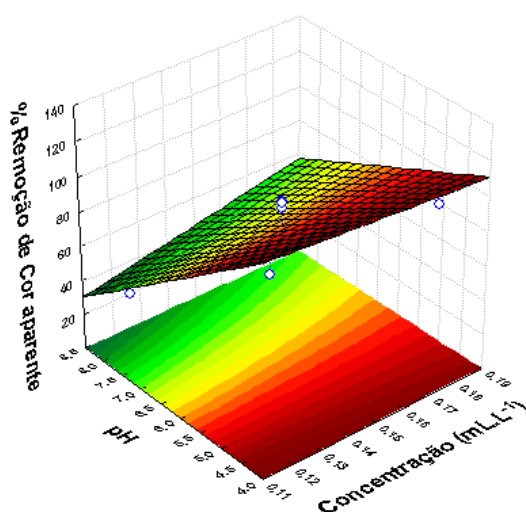


Figura 26. Superfície de resposta pH inicial versus concentração de tanino para a resposta remoção de cor aparente para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria utilizando tanino vegetal como agente floculante.

A partir da Figura 26 fica nítida a influência do pH na variável resposta, onde sua diminuição em relação ao ponto central gera aumento na resposta. Já a variável concentração pouco influenciou nas respostas. A Figura 27 apresenta a diferença no processo de coagulação/floculação/sedimentação para o ensaio 1, 2, 3 e 4.

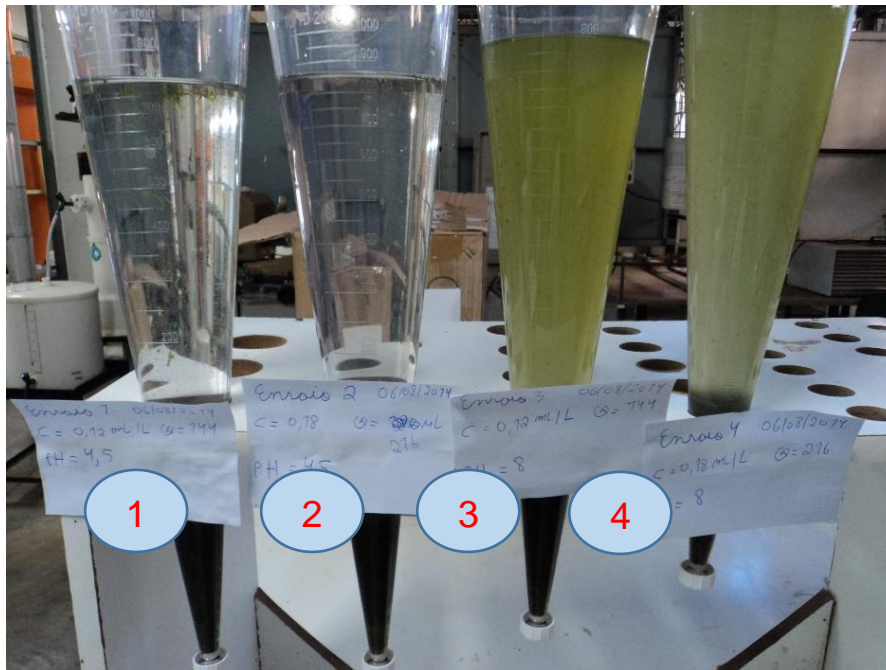


Figura 27. Influência nítida do pH na coagulação/floculação/sedimentação.

Nos ensaios 1 e 2 empregou-se $0,12 \text{ mL.L}^{-1}$ e $0,18 \text{ mL.L}^{-1}$ em pH 4,5 já para o 3 e 4 empregou-se as mesmas concentrações porém variando o pH para 8. Fica nítida a influência do pH e que a floculação em pH menores promove uma melhor floculação além de um menor gasto de floculante.

O TANFLOC SL mostrou-se promissor na floculação de biomassa de microalgas, e seu uso permite o reaproveitamento da biomassa. Sabe-se que separação da biomassa de microalgas e um dos motivos que dificultam sua produção e aplicação em grande escala, e este método apresenta-se como uma nova alternativa para efetuar a separação de biomassa de microalgas, tanto oriundas de meio de cultura sintético como a partir de resíduos líquidos industriais.

A Figura 28 apresenta os valores do pH no início e no final dos ensaios.

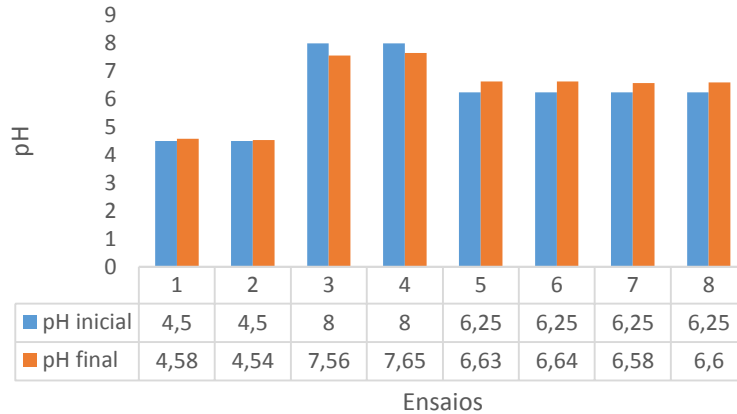


Figura 28. pH inicial e final para todos os ensaios para o planejamento fatorial completo 2^2 na separação de biomassa de microalgas produzidas com efluente de cervejaria.

Observa-se que os ensaios 3 e 4, que iniciam com pH maiores do que 7, a adição de floculante acarreta uma diminuição do pH, uma vez que o floculante empregado é ácido, já para os demais ensaios, em que o pH inicial é ácido, o processo inverso ocorre, ou seja, a adição de floculante acarreta um aumento do pH final.

As soluções de microalga unicelulares são estáveis devido a carga negativa na superfície da célula. Floculantes catiônicos, como o Tanfloc SL, podem induzir a floculação de partículas carregadas negativamente através da neutralização das cargas (VANDAMME *et al.*, 2010).

4.4 Comportamentos dos parâmetros físico/químicos em relação ao processo de coagulação/floculação/sedimentação

Com o intuito de avaliar a influência da coagulação/floculação/sedimentação empregando tanino vegetal como agente floculante, foram realizadas diversas análises antes da floculação (efluente bruto), e após a floculação do efluente bruto (sobrenadante do ponto crítico do item 4.1), e da solução de biomassa celular da 2^o lagoa facultativa e pós floculação da 2^o lagoa facultativa (sobrenadante do ensaio 1 do item 4.3). Nos tópicos a seguir são apresentados os resultados para os parâmetros, Nitrogênio total, Amônia, Nitrito, Nitrato, Fósforo total, Ortofosfato, DQO, DBO, sólidos totais, turbidez e cor aparente.

4.4.1 Nitrogênio Total

A Figura 29 apresenta o comportamento do nitrogênio total em relação às etapas estudadas.

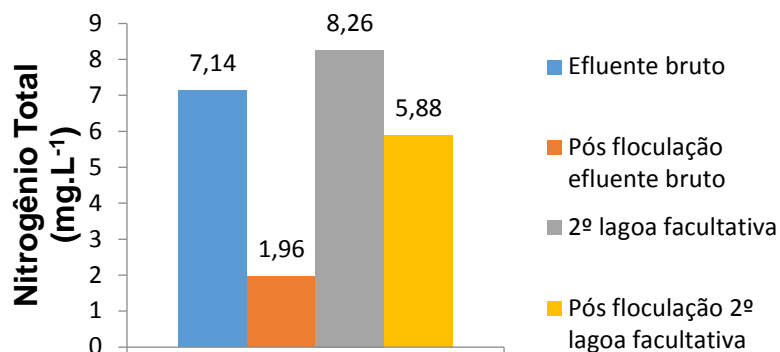


Figura 29. Comportamento do nitrogênio total em relação às etapas estudadas.

Percebe-se que a quantidade total de nitrogênio removido do efluente bruto apresenta bons valores, uma vez que foi obtida uma remoção de 72,5 %. Verifica-se a importância desta etapa no tratamento do efluente, e que a maximização na eficiência desta etapa trará benefícios ao tratamento como um todo.

O valor superior do parâmetro obtido para a 2ª lagoa facultativa em comparação ao efluente bruto deve-se ao fato de que a ETE operava com a lagoa aeróbia aerada em manutenção no período de coleta, além do fato de que a coleta foi realizada em um dia distinto, também deve-se a características particulares do processo de produção na indústria que acarretam grandes variações na carga orgânica do efluente.

Analisando a floculação para 2ª lagoa facultativa onde há a presença de biomassa celular, incluindo microalgas, observa-se que a mesma apresenta baixa eficiência de remoção de nitrogênio total comparada a floculação primária, uma vez que foi obtida uma remoção de 28,8%, cabe salientar que tais valores podem ser otimizados com o funcionamento da lagoa aeróbia, pois irá contribuir significativamente na bioacumulação deste nutriente. Outra possibilidade está no fato de que o efluente bruto tem a presença de muito material em suspensão sedimentável (rico em nitrogênio) comparado às etapas posteriores, onde a maior parte dos nutrientes encontram-se dissolvidos.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a quantidade de nitrogênio total em um corpo hídrico de água doce classe 3 não deve ultrapassar a quantidade de 13,3 mg.L⁻¹ para pH menor que 7,5. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução para todas as etapas estudadas, apresentando 5,88 mg.L⁻¹.

A nitrificação e desnitrificação são etapas importantes na diminuição do nitrogênio em águas residuais. A nitrificação exige um sistema aeróbio e a desnitrificação ocorre em sistema anaeróbio, a alternância aerobiose/anaerobiose constituem-se em processos eficientes de perdas de N para a atmosfera, sendo um mecanismo de tratamento de águas residuárias no qual um período aeróbico precede um período anaeróbico. À medida que o sistema se eutrofiza (excesso de microalgas e microrganismos primários), diminui a concentração de oxigênio, possibilitando a desnitrificação. A nitrificação é o processo pelo qual o NH₃ é transformado em NO₂ e NO₃, já a desnitrificação ocorre o processo inverso, onde as bactérias reduzem NO₃ a NO₂ e a nitrogênio gasoso N₂, o qual volta à atmosfera (TUNDISI *et al.*,2008).

4.4.2 Amônia (NH₃ ⁻)

A Figura 30 apresenta o comportamento da amônia em relação às etapas estudadas.

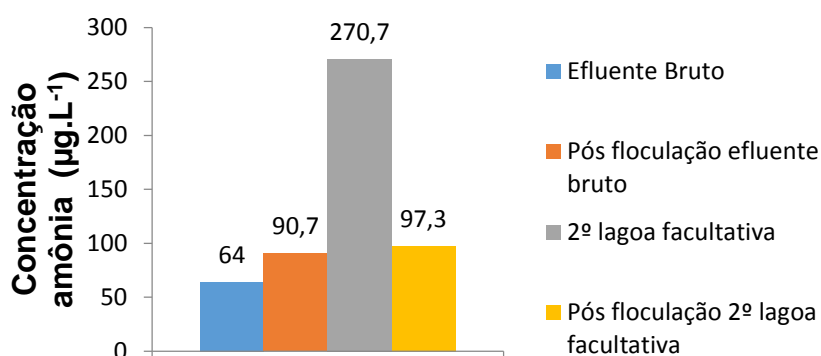


Figura 30. Comportamento da amônia em relação às etapas estudadas.

Observa-se que a maior concentração de amônia foi na 2ª lagoa facultativa, provavelmente este fato deve-se a uma combinação de fatores que faz com que a amônia atinja valores altos, como a elevada taxa de decomposição e excreção de organismos, altos valores de pH, temperaturas elevadas, acima de 26°C, e baixos valores de potencial de oxirredução. No interior das células, o nitrato é reduzido a nitrito pela ação das enzimas, enquanto que o nitrito é reduzido a amônio, explicando a elevada concentração deste parâmetro nesta etapa do tratamento, devido a intensa atividade microbiana (PEREIRA e MERCANTE, 2005).

Observa-se que a concentração de amônia não diminuiu na floculação do efluente bruto, mas para a floculação da 2ª lagoa facultativa a redução foi de 64,1%, indicando a eficácia deste método na redução deste parâmetro. Acredita-se que a variação observada do parâmetro no efluente bruto, antes e pós-floculação, deve-se a análise experimental, e não à floculação.

Segundo a resolução Nº 430, de 13 de Maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a quantidade de nitrogênio amoniacal não deve ultrapassar a quantidade de 20 mg.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução, apresentando 97,3 µg.L⁻¹ antes da emissão no corpo hídrico.

4.4.3 Nitrito (NO₂⁻)

A Figura 31 apresenta o comportamento da concentração de nitrito em relação às etapas estudadas.

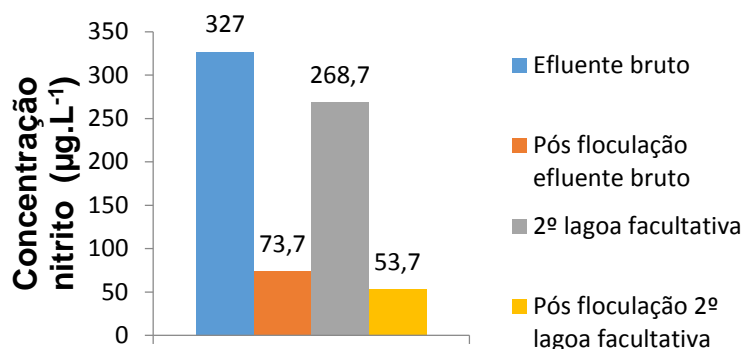


Figura 31. Comportamento da concentração de nitrito em relação às etapas estudadas.

A remoção de nitrito para a floculação do efluente bruto foi de 77,46%, já para a floculação da solução da 2ª lagoa facultativa ocorreu um aumento, apresentando remoção de 80%, indicando a eficácia deste método na redução deste parâmetro.

O nitrito apresenta suas maiores concentrações em anaerobiose e em concentrações muito reduzidas de oxigênio em condições aeróbias. Em altas concentrações, o nitrito pode ser tóxico aos organismos aquáticos e até mesmo ao homem, no caso de ingestão de água com concentrações elevadas de nitrito, superior a 10 mg.L⁻¹ (ESTEVES, 2011).

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a quantidade de nitrito em um corpo hídrico de água doce classe 1 não deve ultrapassar a quantidade de 1 mg.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução, apresentando 53,7 µg.L⁻¹ antes da emissão no corpo hídrico.

4.4.4 Nitrato (NO₃⁻)

A Figura 32 apresenta o comportamento da concentração de nitrato em relação às etapas estudadas.

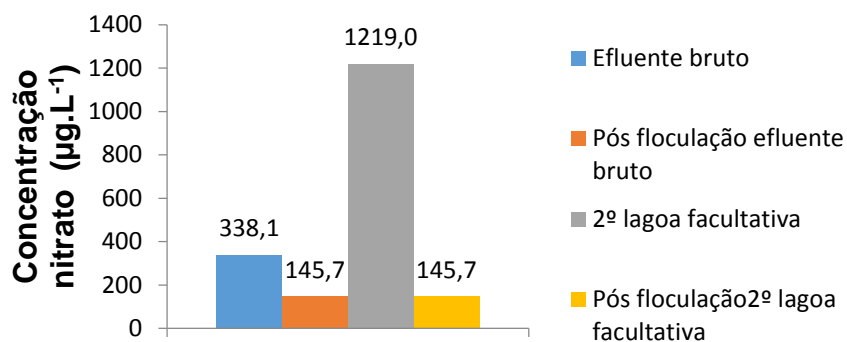


Figura 32. Comportamento do nitrato em relação às etapas estudadas.

A remoção de nitrato na floculação do efluente bruto foi de 56,9%, já na floculação da solução oriunda da 2ª lagoa facultativa a remoção foi de 88%, indicando a alta eficiência da floculação na remoção deste parâmetro.

Pode-se perceber uma complexa inter-relação entre as formas nitrogenadas presentes no efluente. Observa-se que a maior concentração de nitrato foi na 2ª lagoa facultativa, que apresenta alta atividade microbiana, e seu valor pode predizer algumas características importantes para o tratamento, como a alta produtividade dos organismos primários (fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, fungos, dentre outros) que estão intimamente relacionadas à alta concentração de nitrito, nitrato e amônia.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a quantidade de nitrato em um corpo hídrico de água doce classe 1 não deve ultrapassar a quantidade de 10 mg.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução, apresentando 145,7 µg.L⁻¹ antes da emissão no corpo hídrico.

4.4.5 Fósforo Total

Sabe-se atualmente que o nitrogênio, juntamente com o fósforo, pode regular a produtividade primária aquática. Em consequência de sua importância no controle da produção primária em ecossistemas aquáticos, o fósforo tem sido apontado como o principal responsável pela eutrofização artificial, fenômeno este responsável

pelo tratamento do efluente empregando microalgas, ocorrendo de forma controlada e intencional na lagoa de tratamento (PEREIRA *et al.*, 2013).

O fósforo total corresponde ao somatório de todas as formas de fósforo em uma amostra de água, é determinado convertendo-se todo o fósforo (dissolvido e particulado) presente, em uma forma inorgânica, o ortofosfato (ESTEVES, 2011).

A Figura 33 apresenta o comportamento da concentração total de fósforo em relação às etapas estudadas.

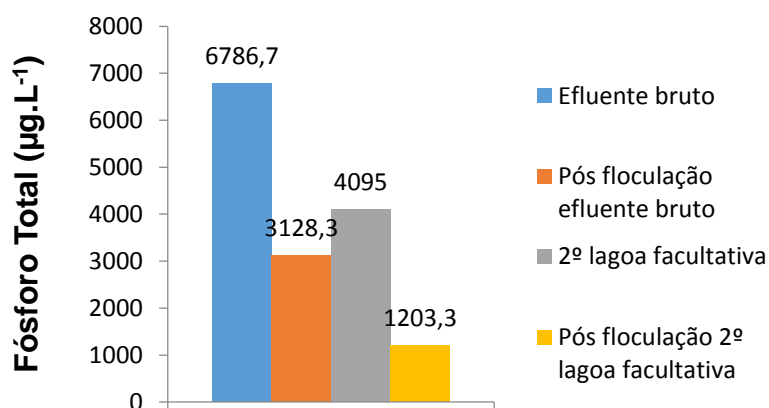


Figura 33. Comportamento do fósforo total em relação às etapas estudadas.

A remoção de fósforo total devido à floculação do efluente bruto foi de 53,9%, já na floculação da solução oriunda da 2ª lagoa facultativa a remoção foi de 70,6%, indicando que grande quantidade do elemento é separado do efluente por sedimentação, podendo o mesmo ser reaproveitado como biofertilizante após um pré-tratamento do lodo. Sabe-se que a biomassa de microalga apresenta certa quantidade de fósforo em sua composição, e sua remoção pode ter sido o responsável pelo aumento na eficiência na floculação da 2ª lagoa facultativa, em comparação a floculação do efluente bruto. Ambas as etapas de floculação mostraram-se eficientes na remoção deste parâmetro. Mostrando-nos a importância destas etapas no tratamento do efluente, e que a maximização na eficiência das mesmas trará benefícios ao tratamento como um todo.

O valor elevado deste parâmetro na 2ª lagoa facultativa deve-se ao fato de que a ETE operava com a lagoa aeróbia em manutenção no período de coleta do

efluente, visto que esta etapa é significativamente importante na remoção deste parâmetro. Cabe salientar as significativas melhoras que estão sendo efetuadas no tratamento, que visam não só o enquadramento dentro dos parâmetros como propor uma nova tecnologia no tratamento de efluentes industriais, onde a empresa apresenta-se como pioneira no Brasil nesta forma de tratamento.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 128, de 2006, do Conselho Estadual do Meio Ambiente-CONSEMA, define que a quantidade de emissão de fósforo total não deve ultrapassar a quantidade de 2 mg.L^{-1} ou eficiência mínima de remoção de 75%. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução antes da emissão no corpo hídrico.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a quantidade de fósforo total em um corpo hídrico de água doce classe 3 não deve ultrapassar a quantidade de $0,15 \text{ mg.L}^{-1}$. Os valores alcançados neste trabalho não estão em conformidade com esta resolução para todas as etapas estudadas.

4.4.6 Ortofosfato (PO_4^{-3})

O ortofosfato dissolvido é, evidentemente, a principal fonte de fósforo para as plantas aquáticas, sobretudo para o fitoplâncton (microalgas) (TUNDISI *et al.*, 2008).

Do ponto de vista limnológico, todas as formas de fósforo são importantes, no entanto, o P-Total e o ortofosfato assumem maior relevância. O primeiro por ser utilizado como estimativa do grau de fertilização (estado trófico) do ambiente aquático, e o ortofosfato por ser a principal forma de fosfato, assimilada pelos vegetais aquáticos, microalgas e bactérias (ESTEVES, 2011).

A Figura 34 apresenta o comportamento da concentração de ortofosfato em relação às etapas estudadas.

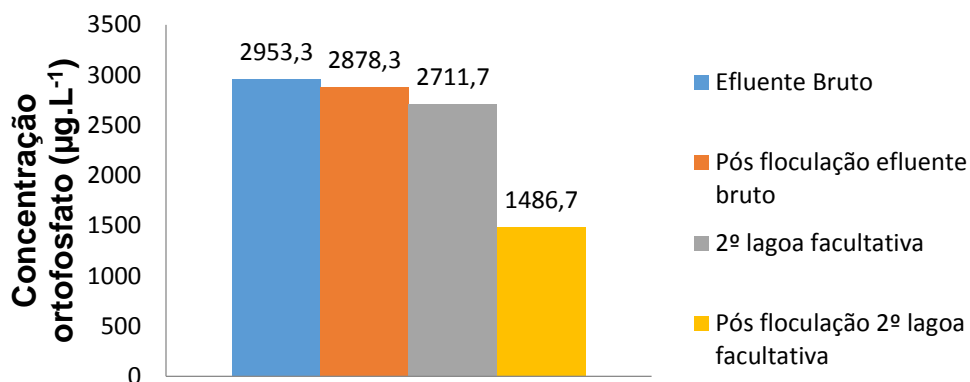


Figura 34. Comportamento da concentração de ortofosfato em relação às etapas estudadas.

A remoção de ortofosfato devido à floculação do efluente bruto apresentou 3,6%, acredita-se que esse baixo valor deve-se ao fato de que o ortofostato encontra-se dissolvido, uma vez que a floculação é eficiente na remoção de partículas em suspensão. Já na floculação da solução oriunda da 2ª lagoa facultativa com alta produtividade dos organismos primários (fitoplâncton, zooplâncton, bactérias, fungos, dentre outros) a remoção foi de 45,2%, indicando que os organismos em suspensão separados pela floculação/coagulação/sedimentação carregam consigo grande quantidade deste elemento, em comparação a floculação do efluente bruto. Percebe-se que a presença de microrganismos em solução ajuda a promover o aumento na eficiência de remoção deste parâmetro através da floculação.

4.4.7 Demanda química de oxigênio

A concentração de oxigênio dissolvido na água é um dos parâmetros mais importantes em Limnologia, pois é um gás de grande importância biológica e na água participa de inúmeras reações químicas. A atividade fotossintética é uma fonte importante de oxigênio dissolvido na água, essa produção é restrita à zona eufótica (região com luz) e acontece durante o dia. As respirações de microrganismos responsáveis pelo tratamento do efluente contribuem significativamente com a perda de oxigênio dissolvido da água, em razão da atividade bacteriana e da oxidação química (TUNDISI *et al.*, 2008).

A Figura 35 apresenta o comportamento da demanda química de oxigênio em relação às etapas estudadas.

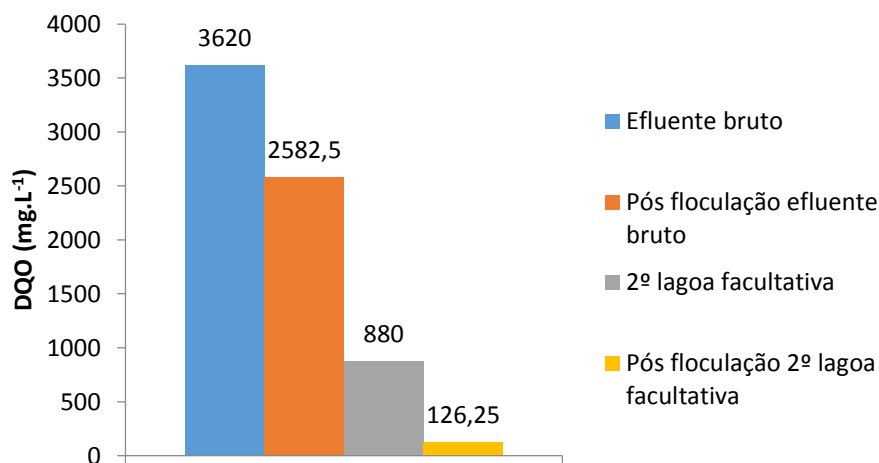


Figura 35. DQO em relação às etapas estudadas.

Percebe-se que o parâmetro DQO apresenta bons valores de remoção, uma vez que a floculação do efluente bruto apresentou remoção de 28,7% e a floculação da solução oriunda da 2ª lagoa facultativa apresentou 85,7%, respectivamente.

Segundo a resolução que dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos Industriais, nº 0070, de 2009, do Conselho Estadual do Meio Ambiente-CEMA, define que a quantidade de DQO para a indústria de bebidas e maltearia não deve ultrapassar a quantidade de 200 mg.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução antes da emissão no corpo hídrico. O Instituto Ambiental do Paraná (IAP) propõe uma resolução atribuindo os mesmos valores.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 128, de 2006, do Conselho Estadual do Meio Ambiente-CONSEMA, define que a quantidade de DQO não deve ultrapassar a quantidade de 150 mg.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução antes da emissão no corpo hídrico.

4.4.8 Demanda bioquímica de oxigênio

Uma das técnicas para medir a atividade no consumo de oxigênio é colocar amostras em frascos fechados e determinar periodicamente o oxigênio dissolvido. O consumo de oxigênio pode-se dar através de oxidação química (DQO) ou biológica (DBO) da carga orgânica presente.

A Figura 36 apresenta o comportamento da demanda bioquímica de oxigênio em relação às etapas estudadas.

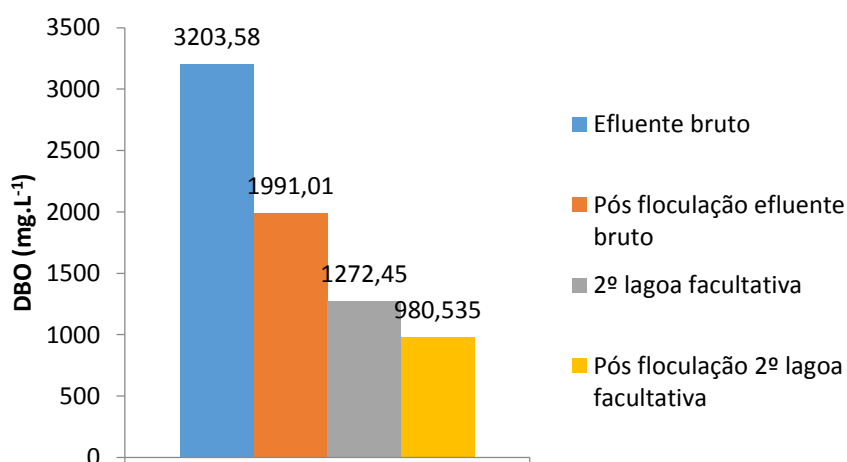


Figura 36. DBO em relação às etapas estudadas.

A floculação do efluente bruto apresentou remoção de DBO de 37,8% e a floculação da solução oriunda da 2ª lagoa facultativa apresentou 22,9%, respectivamente. Ambas as etapas de floculação mostraram-se eficientes na remoção deste parâmetro.

Segundo a resolução N° 430, de 13 de Maio de 2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA define que a Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO 5 dias a 20°C) deve apresentar uma remoção mínima de 60%. A porcentagem de remoção de DBO para este estudo apresentou 70% de remoção, estando em conformidade com esta resolução, sendo que este limite só poderá ser reduzido no caso de existência de estudo de autodepuração do corpo hídrico que comprove atendimento às metas do

enquadramento do corpo receptor. Alguns valores mantiveram-se elevados devido ao fato de que a ETE operava com a lagoa aeróbia em manutenção no período de coleta do efluente, visto que esta etapa é significativamente importante na remoção deste parâmetro. Cabe salientar as significativas melhoras que estão sendo efetuadas no tratamento tendo em vista a diminuição deste parâmetro e consequente otimização do tratamento.

Segundo a resolução que dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos Industriais, nº 0070, de 2009, do Conselho Estadual do Meio Ambiente-CEMA, define que a quantidade de DBO para a indústria de bebidas e maltearia não deve ultrapassar a quantidade de 50 mg.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho não estão em conformidade com esta resolução antes da emissão no corpo hídrico. O Instituto Ambiental do Paraná (IAP) propõe uma resolução atribuindo os mesmos valores.

4.4.9 Sólidos totais

Sólidos referem-se à matéria em suspensão ou dissolvidas em água. Os sólidos podem afetar a qualidade da água de diversas maneiras. A análise de sólidos é importante no controle dos processos de tratamento de efluentes biológicos e físicos, para avaliar a conformidade com as limitações impostas pela agência reguladora. Sólidos totais é o termo aplicado ao resíduo material que sobra no recipiente depois da evaporação de uma amostra e sua subsequente secagem em um forno a uma temperatura definida (APHA, 1998).

A Figura 37 apresenta o comportamento dos sólidos totais em relação às etapas estudadas.

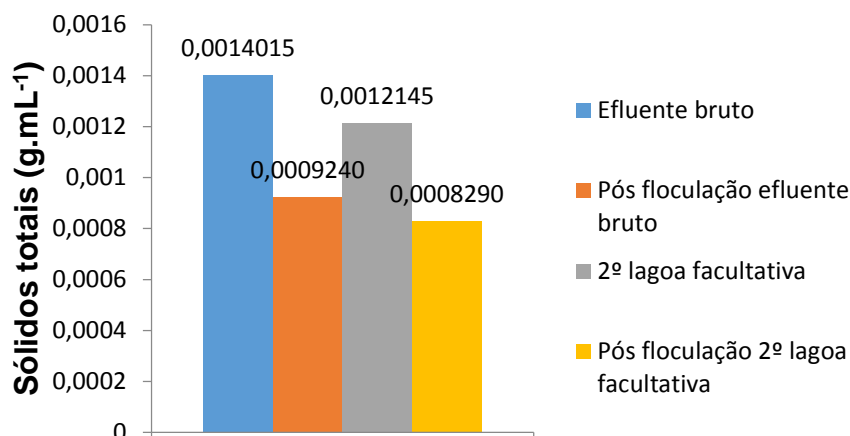


Figura 37. Sólidos totais em relação às etapas estudadas.

A floculação do efluente bruto apresentou remoção de ST de 34% e a floculação da solução oriunda da 2ª lagoa facultativa apresentou 31,7%, respectivamente. Toda essa biomassa retirada através da coagulação/floculação/sedimentação utilizando tanino vegetal como agente floculante pode ser reaproveitada como biofertilizante após um pré-tratamento adequado.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a quantidade de sólidos dissolvidos totais em um corpo hídrico de água doce classe 1 não deve ultrapassar a quantidade de 500 mg.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução para todas as etapas estudadas.

Utilizando essas informações e atribuindo como base de cálculo uma geração de efluente de 100 m³.h⁻¹, pode-se realizar uma estimativa da quantidade total de biomassa extraída do efluente através do processo de coagulação/floculação/sedimentação, e calcular a quantidade utilizada de floculante, podendo estimar o gasto em dinheiro com o floculante por quilograma de biomassa extraída do efluente. Para os cálculos foi obtido experimentalmente a densidade da solução que apresentou 1,12 g.mL⁻¹, foi atribuído à solução de floculante o valor comercial de 1,61 R\$.kg⁻¹. A Tabela 35 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 35. Estimativa de recuperação de biomassa e gasto com floculante para uma base de cálculo de $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$

Etapa	Quantidade de biomassa seca ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Gasto floculante Tanfloc SL ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)	Gasto floculante Tanfloc SL ($\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$)	Gasto de floculante ($\text{R}\$ \cdot \text{h}^{-1}$)
Biomassa 1 ^o floculação	47,75	30,00	33,49	53,93
Biomassa 2 ^o floculação	38,55	12,00	13,40	21,57
Total	86,30	42,00	46,89	75,50

O gasto com o floculante Tanfloc SL agrega o custo de $0,875 \text{ R}\$ \cdot \text{kg}^{-1}$ à biomassa seca recuperada. Considerando o gasto elevado com a destinação de resíduos tóxicos em aterros especializados, o custo atribuído à biomassa devido ao floculante orgânico tanino vegetal acaba sendo justificável, além do fato de que este subproduto pode ser comercializado gerando lucro. Usando outra metodologia, realizou-se a massa seca do material sedimentado em cone de *Imhoff* pós-floculação e foram obtidos resultados estatisticamente iguais na quantidade de biomassa recuperada, validando a estimativa e gerando confiabilidade.

A cada $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ de efluente é possível recuperar $86,30 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ de biomassa seca oriundas das duas etapas de floculação. É possível aumentar a produção de biomassa na 2^o lagoa facultativa melhorando alguns parâmetros, como exemplo a dispersão de CO_2 , fazendo com que aumente significativamente a quantidade de biomassa produzida e recuperada. O lodo gerado no processo de tratamento de efluente de cervejaria após passar por um pré-tratamento correto pode ser aplicado como biofertilizante, substituindo fertilizantes químicos convencionais, pois tem em sua composição quantidades elevadas de nitrato e fosfato. Estudos realizados comprovaram que sua aplicação no cultivo de tomate em comparação a adubos comerciais obtiveram bons resultados (STOCKS *et al.*, 2002).

4.4.10 Turbidez

A turbidez corresponde à redução da transparência da água, ocasionada pelo material em suspensão, que reflete a luz, dificultando a sua passagem pela solução. A quantificação de luz refletida pelas partículas suspensas dá uma ordem de grandeza de sólidos em suspensão na amostra (TOMAZONI *et al.*, 2005).

A Figura 38 apresenta o comportamento da turbidez em relação às etapas estudadas.

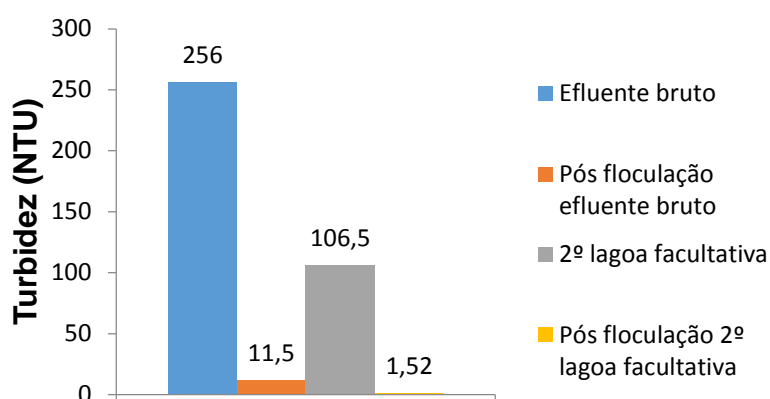


Figura 38. Turbidez em relação às etapas estudadas.

O aumento da turbidez para a 2ª lagoa facultativa deve-se aos microrganismos em suspensão, principalmente as microalgas, fato característico do processo conhecido como eutrofização artificial. Neste caso, a eutrofização na lagoa é benéfica, pois esses microrganismos promovem o tratamento.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a turbidez em um corpo hídrico de água doce classe 1 não deve ultrapassar 40 NTU. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução, apresentando 1,17 NTU antes da emissão no corpo hídrico.

4.4.11 Cor aparente

Cor de água pode resultar da presença de íons metálicos naturais, húmus ou turfa, materiais em suspensão, plâncton, resíduos industriais, dentre outros. É exigida a remoção de materiais que produzem cor em efluentes industriais, antes da descarga em cursos de água. O termo cor é usado para significar a cor verdadeira, já o termo cor aparente inclui não só a cor devido a substâncias em solução, mas também devido ao material em suspensão. Em efluentes industriais a coloração deve-se geralmente a presença de substâncias coloidais ou em suspensão (APHA, 1998).

A Figura 39 apresenta o comportamento da cor aparente em relação às etapas estudadas.

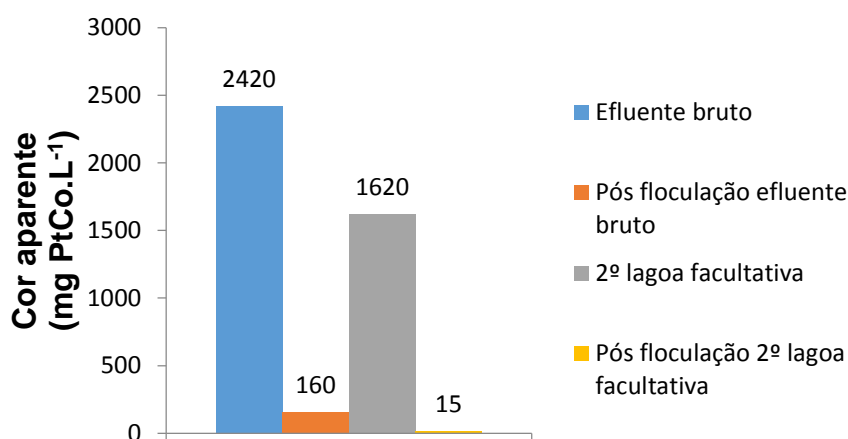


Figura 39. Cor aparente em relação às etapas estudadas.

Segundo a resolução que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA, define que a cor aparente em um corpo hídrico de água doce classe 2 não deve ultrapassar 75 mg PtCo.L⁻¹. Os valores alcançados neste trabalho estão em conformidade com esta resolução, apresentando 15 mg PtCo.L⁻¹ antes da emissão no corpo hídrico.

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto, verifica-se que a melhor combinação de resultados de remoção de turbidez e cor aparente foi no ensaio 2, empregando os seguintes fatores: concentração de Tanfloc SL ($0,25 \text{ mL.L}^{-1}$), VMR (120rpm), VML (30rpm), TMR (5 min), TML (30min) e pH 4,5 resultando em 91,09% de remoção de turbidez e 86,45% de remoção de cor aparente. A concentração de floculante e o pH mostraram-se significativos para este planejamento, onde a redução do pH em relação ao ponto central acarreta melhora nas respostas, já para a concentração de floculante seu aumento acarreta melhoras nas respostas. Com o intuito de otimizar a floculação de efluente bruto foi utilizado o planejamento DCCR investigando a concentração de floculante e o pH, verificou-se que a melhor combinação de resultados de remoção de turbidez e cor aparente foi empregando os seguintes fatores: concentração de Tanfloc SL ($0,28 \text{ mL.L}^{-1}$), VMR (120rpm), VML (30rpm), TMR (5 min), TML (30min) e pH 5,3 resultando em 95,52% de remoção de turbidez e 93,3% de remoção de cor aparente. Este estudo definiu a condição ótima de pH e concentração de Tanfloc SL objetivando maiores remoções de turbidez e cor aparente na floculação de efluente de cervejaria bruto.

Através do experimento de floculação de biomassa de microalgas *Desmodesmus* produzidas com meio de cultura sintético, utilizando o planejamento experimental de Plackett e Burman, observou-se a significativa influência dos fatores concentração de Tanfloc SL, TMR, VML, TML e VMR. O melhor resultado encontrado foi o ensaio oito, empregando os seguintes fatores: concentração ($0,06 \text{ mL.L}^{-1}$), VMR (80rpm), VML (30rpm), TMR (3min), TML (30min) e pH 7,9 resultando em 98,92% de remoção de turbidez e 99,58% de remoção de cor aparente.

Por meio do experimento de floculação de biomassa de microalgas oriundas de uma lagoa de tratamento de efluente de cervejaria, utilizando o planejamento fatorial 2^2 , foi observado a significativa influência do fator pH. Onde a redução do pH em relação ao ponto central acarreta melhora na porcentagem de remoção de cor aparente e turbidez. Já o fator concentração de tanino pouco influenciou nas respostas para a faixa testada. O melhor resultado encontrado foi o ensaio 1, empregando os seguintes fatores: concentração de Tanfloc SL ($0,12 \text{ mL.L}^{-1}$), VMR (120rpm), VML

(30rpm), TMR (5 min), TML (30min) e pH 4,5, resultando em 98,58% de remoção de turbidez e 99,14% de remoção de cor aparente. Este experimento provou a significativa influência do pH no processo de coagulação/floculação/sedimentação utilizando tanino vegetal como agente floculante, e que a redução do pH acarreta melhora na eficiência de remoção, além de promover menor gasto de floculante. Verifica-se uma grande diferença nas concentrações ótimas obtidas na floculação de microalga produzidas com meio de cultura sintético em comparação a floculação de microalgas oriundas de uma lagoa de tratamento de efluentes, onde foi empregado (0,06 mL.L⁻¹) e (0,12 mL.L⁻¹) respectivamente, tal fato deve-se as diferentes cepas de microalgas presentes na solução, além de características diferentes do efluente de cervejaria em comparação ao meio de cultura sintético. O Tanfloc SL mostrou-se promissor na floculação de biomassa de microalgas, e seu uso permite o reaproveitamento da biomassa, uma vez que ele não apresenta toxicidade na concentração utilizada. Sabe-se que a separação de biomassa de microalgas é um dos motivos que dificultam sua produção e aplicação em grande escala, e este método apresenta-se como uma nova alternativa para efetuar a separação, tanto oriundas de meio de cultura sintético como a partir de resíduos líquidos industriais.

Avaliando os parâmetros, Nitrogênio total, Amônia, Nitrito, Nitrato, Fósforo total, Ortofosfato, DQO, DBO, sólidos totais, turbidez e cor aparente verificou-se que todos os parâmetros enquadraram-se dentro das resoluções ambientais usualmente empregadas no Brasil.

Analisando os sólidos totais removidos pelo processo de coagulação/floculação/sedimentação pode-se estimar que o gasto com o floculante Tanfloc SL agrega o custo de 0,875 R\$.kg⁻¹ à biomassa seca recuperada do efluente, recuperando 86,30 kg de biomassa seca a cada 100 m³ de efluente tratado. Considerando o gasto elevado com a destinação de resíduos tóxicos em aterros especializados, o custo atribuído à biomassa devido ao floculante orgânico tanino vegetal acaba sendo justificável, uma vez que a biomassa oriunda deste processo pode ser reaproveitada e não apresenta metais tóxicos, além do fato de que este subproduto pode ser comercializado como fertilizante gerando lucro.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABE, K., TAKAHASHI E., HIRANO, M. **Development of laboratory-scale photobioreactor for water purification by use of a biofilter composed of the aerial microalga *Trentepohlia aurea* (Chlorophyta).** *Journal of Applied Phycology*, 283–288p. 2008.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 15784 - Produtos químicos utilizados no tratamento de água para consumo humano — Efeitos à saúde — Requisitos.** p. 33. 2014.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 13736: Água – determinação de alcalinidade – Métodos potenciométrico e titulométrico.** Rio de Janeiro, 1996.

ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas). **NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluentes líquidos e corpos receptores,** Rio de Janeiro, 1987.

AHLUWALIA, S.S., GOYAL, D. **Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater.** *Bioresource Technology*. n.98, p.2243–2257, 2007.

ALBRECHT, L. P., EBRACCINI, A.L., ÁVILA, M.R., SUZUKI, L.S., SCAPIM, C.A., BARBOSA, M.C. **Teores de óleo, proteínas e produtividade de soja em função da antecipação da semeadura na região oeste do Paraná.** *Bragantia*, v. 67, n. 04, p. 865-873, 2008.

APHA. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater,** New York: *American Public Health Association*, 1998.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. v. 3, Campinas: Editora da Unicamp, 480 p. 2007.

BELLI FILHO, P. E LISBOA, H.M. **Odor e desodorização de estações de tratamento de efluentes líquidos**. In: 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Saniária Ambiental. p.694-701. 1999.

BENEMANN, J.R., OLST, J.C.V., MASSINGILL, M.J., WEISSMAN, J.C., BRUNE, D.E. **The controlled eutrophication process: using microalgae for CO₂ utilization and agricultural fertilizer recycling**. Disponível: Proceedings of Conference on Greenhouse Gas Technologies, Kyoto, Japan. 2003.

BHUPTAWAT, H.; FOLKARD, G.K.; CHAUDHARI, S. **Innovative physico-chemical treatment of wastewater incorporating *Moringa oleifera* seed coagulant**. *Journal of Hazardous Materials*, n. 142, p. 477–482, 2007.

BRITO, A., PEIXOTO, J., OLIVEIRA, J., OLIVEIRA, J., COSTA, C., NOGUEIRA, R., RODRIGUES, A. **Utilization of By-Products and Treatment of Waste in the Food Industry – Brewery and Winery Wastewater Treatment**, Editores Vasso Oreopoulou e Winfried Russ, 2007.

CANTARELLA, H., e MARCELINO, R. **Fontes alternativas de nitrogênio para a cultura do milho**. *Livro Informações Agronômicas*, n.122, p.12-14, 2008.

CARDOSO, V. C. **Estudo do processo de coagulação/floculação por meio da *Moringa oleifera* Lam para obtenção de água potável**. Dissertação de mestrado UEM, 2007.

CAROLLO ENGINEERS. **Wastewater treatment master plan update 2013 - City of Logan**. 2013. Disponível: <http://www.loganutah.org/Environmental/Waste%20Water%20Treatment/pdf/Logan%20City%20Wastewater%20Treatment%20Master%20Plan.pdf> Acesso: 17/12/2014.

CASTRO-SILVA, M. A.; RORIG, L.R.; LAMB, L.H. HECK, C.A; DECUSATI, O.G. **Microrganismos associados ao tratamento de águas de abastecimento com coagulante orgânico vegetal (tanato quaternário de amônio) – I. microrganismos filamentosos.** *Estudos de Biologia*, v. 26, n. 54, p. 21-27, 2004.

CHRISTENSON, L., SIMS, R. **Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts.** *Journal Elsevier*, 687p, 2011.

CLETO, C.I.T.P. **O alumínio na água de consumo humano.** Dissertação de mestrado apresentada à Universidade da Beira Interior, Covilhã 2008.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução nº 357 de 17 de março de 2005.

CONAMA. **Conselho Nacional do Meio Ambiente.** Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011.

CONSEMA. **Conselho Estadual do Meio Ambiente.** Resolução nº128 de 2006.

CORAL, L.A.; BERGAMASCO, R.; BASSETTI, F.J. **Estudo da viabilidade de utilização do polímero natural (TANFLOC) em substituição ao sulfato de alumínio no tratamento de águas para consumo.** in: *International workshop advances in cleaner production*, 2009.

CRUZ, R.V.A. **Estudo da utilização de microalga e cianobactérias para a captura de dióxido de carbono e produção de matérias primas de interesse industrial,** Tese (Doutorado) - USP. São Paulo, p. 160. 2011.

DE-BASHAN, L.E., BASHAN, Y. **Immobilized microalgae for removing pollutants: review of practical aspects.** *Journal Bioresource Technology*, n.101, p.1611–1627, 2010.

DE-BASHAN, L.E.,HERNANDEZ, J.P.,MOREY, T., BASHAN, Y. **Microalgae growth-promoting bacteria as “helpers” for microalgae: a novel approach for removing ammonium and phosphorus from municipal wastewater.** *Water Res.* V.38 (2), p.466–474. 2004.

DERNER, R.B; OHSE, S.; VILLELA, M.; CARVALHO, S.M; FETT, R. **Microalgas, produtos e aplicações.** *Revista Ciência Rural*, vol.36, n.6, p. 1959-1967. 2006.

DE PAULA, G. PEROSA, J. M. Y., RECHZIEGEL, W., e BUENO, O. D. C. **Suinocultores da agricultura familiar do município de Marechal Cândido Rondon (PR).** *Revista ADMpg Gestão estratégica*, vol.4, n.1, p. 19-26. 2011.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A. D. B. **Métodos e Técnicas de Tratamento de Água.** 2ª ed., v. 1. São Carlos: Rima. 2005.

DUTRA, C. **Avaliação do potencial de actinomicetos no tratamento de efluentes de indústrias que processam madeira.** Dissertação (Mestrado) - UFRJ, Rio de Janeiro. 1997.

DRIESSEN, W., VEREIJKEN, T. **Recent developments in biological treatment of brewery effluent,** The Institute of Guild of Brewing Convention, Livingston, Zambia. 2003.

DZUMAN, M.J. **Efeito da reciclagem repetida do meio de cultivo da microalga *Scenedesmus sp* para a produção de biodiesel.** Dissertação de mestrado UFPR. 2013.

ESTEVES, F. A. **Fundamentos de Limnologia.** Rio de Janeiro, editora Interciência, 2011.

FANG, J.; RUI, H.; YING, L; GANG, L.; YUGUANG, Z.; RENJIE, D. **Isolation of a novel microalgae strain *Desmodesmus sp.* and optimization of environmental factors for its biomass production.** *Journal Bioresource Technology.* v.148 p.249-254. 2013.

FENG, D. L., XU, S. H. **Characterization of bioflocculant MBF3-3 produced by an isolated Bacillus sp.** *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 24, n. 9, p. 1627-1632, 2008.

FENG, Y., WANG, X., LOGAN, B. E., LEE, H. **Brewery wastewater treatment using aircathode microbial fuel cells**, *Journal Microbiol Biotechnol.*, v.78: p.873–880, 2008.

FILLAUDEAU, L., BLANPAIN-AVET, P., e DAUFIN, G. **Water, wastewater and waste management in brewing industries.** *Journal of cleaner production*, v.14(5), p.463-471. 2006.

GODOS, I.D., VARGAS, V.A., BLANCO, S., GONZÁLEZ, M.C.G., SOTO, R., GARCÍA-ENCINA, P.A., BECARES, E., MUÑOZ, R. **A comparative evaluation of microalgae for the degradation of piggery wastewater under photosynthetic oxygenation.** *Bioresour. Technol.* V.101 (14), p. 5150–5158. 2010

GUARIENTI, C. **Potencial antioxidante da microalga *Spirulina* frente a condições de estresse oxidativo.** Dissertação de mestrado - FURG. 2009.

HELLENBUST, J.A., KINNE, O. **Marine ecology. A comprehensive integrated treatise on life in oceans and coastal waters.** London: *Wiley Interscience*, p.124-158. 1970.

HODAIFA, G., MARTÍNEZ, M. E., SÁNCHEZ, S. **Influence of pH on the culture of *Scenedesmus obliquus* in olive-mill wastewater.** *Journal Biotechnology and Bioprocess Engineering*. v.14, p. 854-860, 2010.

HOFFMANN, J.P. **Wastewater treatment with suspended and nonsuspended algae.** *Phycol.* n.34, p.757–763, 1998.

IAP/CEMA. **Instituto Ambiental do Paraná/Conselho Estadual do Meio Ambiente.** Resolução nº0070 de 2009.

JANHOM, T., WATTANACHIRA, S., e PAVASANT, P. **Characterization of brewery wastewater with spectrofluorometry analysis.** *Journal of environmental management*, v.90(2), p.1184-1190. 2009.

JUCON, S. **Gestão eficiente e monitoramento constante são alternativas para conservação dos recursos hídricos no país.** *Revista Meio Ambiente Industrial*. v.18. n.108. 2014.

KANAGACHANDRAN, K., e JAYARATNE, R. **Utilization potential of brewery waste water sludge as an organic fertilizer.** *Journal of the Institute of Brewing*, v.112(2), p.92-96. 2006.

KATAYON, S.; NOOR, M. J. M. M.; TAT, W. K.; HALIM, G. A.; THAMER, A. M.; BADRONISA, Y. **Effect of natural coagulant application on microfiltration performance in treatment of secondary oxidation pond effluent.** *Desalination*, n. 204, p. 204-212, 2007.

KIM, D.G; LA, H.J; AHN, C.Y; PARK, Y.H; OH, H.M. **Harvest of *Scenedesmus* sp. with biofloculant and reuse of culture medium for subsequent high-density cultures.** *Journal Bioresource Technology*. v.102.p.3163-3168. 2011.

KOCHIAN, L.V. **Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants.** *Plant Physiol*. v.46, p. 237-260, 1995.

KOROLEFF, F. **Determination of nutrients.** In: Grasshoff, K. **Methods of seawater analysis.** *Verlag Chemie Weinheim*, New York, p. 117-181. 1976.

LANE, A.E, BURRIS, J.E. **Effects of Environmental pH on the Internal pH of *Chlorella pyrenoidosa*, *Scenedesmus quadricauda*, and *Euglena mutabilis*.** *Plant Physion*, v. 68. p.439-442. 1981.

LEMOS, J.S. **Desenvolvimento de sistema de tratamento e reciclagem de meio de cultivo de microalgas para produção de biodiesel**. Dissertação de Mestrado – UFPR, p. 64. 2012.

LURLING, M.; ESHETU, F.; FAASSEN, E.J.; KOSTEN, S.; HUSZAR, V.L.M. **Comparison of cyanobacterial and green algae growth rates at different temperatures**. *Journal Freshwater Biology*. v.58. p552-559. 2013.

MACAGNAN, D.C. **Tecnologia no tratamento de águas residuárias**. Dissertação de mestrado UNIOESTE. p. 28. 2011.

MACKERETH, F. J. H., HERON, J., e TALLING, J. F. **Water analysis: some revised methods for limnologists**. 1978.

MALLICK, N. - **Biotechnological potential of immobilized algae for wastewater N, P and metal removal: a review**. *BioMetals*, n.15, p.377–390, 2002.

MARTINEZ, F. L. **Taninos Vegetais e suas aplicações**. Universidade de Havana/Cuba. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 1996.

MATA, T. M., MELO, A. C., SIMÕES, M., e CAETANO, N. S. **Parametric study of a brewery effluent treatment by microalgae *Scenedesmus obliquus***. *Bioresource technology*, v.107, p.151-158. 2012.

MENKITI, M. C., ANEKE, M. C., OGBUENE, E. B., ONUKWULI, O. D., EKUMANKAMA, E. O. **Optimal evaluation of coag-flocculation factors for alum-brewery effluent system by Response Surface Methodology**. *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, v. 11, n. 05, p. 543, 2012.

MIERZWA, J. C.; SILVA, M. C. C. DA; RODRIGUES, L. DI B.; HESPANHOL, I. - **Tratamento de água para abastecimento público por Ultrafiltração: avaliação comparativa através dos custos diretos de implantação e operação com os sistemas convencional e convencional com carvão ativado**. *Engenharia Sanitária Ambiental*, v. 13, n. 1, p. 78-87, 2008.

MIKAMI, W.R. **Avaliação da eficiência de um sistema biológico para tratamento de emissões atmosféricas.** Trabalho de conclusão do curso Tecnologia em Processos Ambientais, UTFPR. Curitiba, PR. p.60. 2011.

MULBRY W.; WESTHEAD, E.K.; PIZARRO, C. e SIKORA, L. **Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer.** *Bioresource Technology*. v. 96. p.451-458. 2005.

NYAMIEN, Y.S. **Biotechnologia de cultivo de microalga: pré-requisito para um desenvolvimento sustentável.** Dissertação de mestrado em Engenharia de Pesca - UFC, 105p, 1999.

OLAIZOLA, M. **Commercial development of microalgal biotechnology: from the test tube to the marketplace.** *Biomolecular Engineering*, v. 20, p. 459-466, 2003.

OLGUÍN, E.J. **Phycoremediation: key issues for cost-effective nutrient removal processes.** *Revista Bioresource Technology*.: v. 22 p. 81–91. 2003.

OUELLET, C., BENSON, A. **The Path of Carbon in Photosynthesis.** *Cellular and Molecular Life Sciences*, v. 8, n. 12, p. 445-457, 1952.

PEREIRA, L. P. F., e MERCANTE, C. T. J. **A amônia nos sistemas de criação de peixes e seus efeitos sobre a qualidade da água. Uma revisão.** *Boletim do Instituto de Pesca*, v.31, n.1, p. 81-88. 2005.

PEREIRA, P. S., VEIGA, B. V., e DZIEDZIC, M. **Avaliação da influência do fósforo e do nitrogênio no processo de eutrofização de grandes reservatórios. Estudo de caso: Usina Hidrelétrica Foz do Areia.** *RBRH–Revista Brasileira de Recursos Hídricos*, nº 18(1), p.43-52. 2013.

PITTMAN, J.K., DEAN, A.P., OSUNDEKO, O. **The potential of sustainable algal biofuel production using wastewater resources.** *Bioresource Technology*. n.102. p.17-25. 2011.

RAPOSO, M. F. D. J., OLIVEIRA, S. E., CASTRO, P. M., BANDARRA, N. M., e MORAIS, R. M. **On the utilization of microalgae for brewery effluent treatment and possible applications of the produced biomass.** *Journal of the Institute of Brewing*, v.116(3), p.285-292. 2010.

RAVEN. **Biologia Vegetal**, 2º Edição, Janeiro de 1976.

RICHMOND, A. **Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology.** *Oxford: Blackwell Science*, 2004. 566 p.

RODRIGUES, M.I. e IEMMA, A.F. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos: uma estratégia sequencial de planejamentos.** 1º Edição – Campinas, SP. Editora Casa do Pão, 2005.

SAFONOVA, E., KVIKTO, K.V., IANKEVITCH, M.I., SURGKO, L.F., AFTI, I.A., REISSER, W. **Biotreatment of industrial wastewater by selected algal-bacterial consortia.** *Eng. Life Sci.* v.4 (4), p.347–353. 2004.

SANTOS, E.P.C.C., TEIXEIRA, A.R., ALMEIDA, C.P., LIBÂNIO, M., PÁDUA, V.L. **Estudo da coagulação aplicada à filtração direta descendente,** *Engenharia Sanitária Ambiental*, vol.12, nº.4, p.361-370, 2007.

SANTOS, J.M.R. **Utilização de efluente cervejeiro no cultivo de microalgas para obtenção de óleo para biodiesel.** Dissertação de mestrado ISEP, 2013.

SANTOS, M.S., RIBEIRO, F.M. **Cervejas e refrigerantes.** CETESB - COMPANHIA DE TECNOLOGIA DE SANEAMENTO AMBIENTAL. nº S236b, São Paulo, 58p, 2005.

SCHMITT, D.M.F. **Tratamento de águas residuárias da indústria de laticínios pelos processos combinados coagulação/ floculação/ adsorção/ ultrafiltração utilizando semente de *moringa oleífera* como coagulante.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química, UNIOESTE, 2011.

SILVA, F., **Biorremocão de nitrogênio, fósforo e metais pesados (Fe, Mn, Cu, Zn) do efluente hidropônico, através do uso de *chlorella vulgaris*.** Dissertação de mestrado UFSC. 2006.

SILVA, M.V. **Avaliação do potencial de uma microalga acidofílica quanto a biorremocão de metais traço em diferentes compartimentos ambientais.** Dissertação de mestrado apresentada à Universidade do Vale do Itajaí. p75. 2011.

SILVA, T. S. S. **Estudo de tratabilidade físico-química com uso de taninos vegetais em água de abastecimento e de esgoto.** Dissertação (Mestrado em Saúde Pública) – Escola Nacional de Saúde Pública, Fundação Oswaldo Cruz. 1999.

SIMATE, G. S., CLUETT, J., IYUKE, S. E., MUSAPATIKA, E. T., NDLOVU, S., WALUBITA, L. F., e ALVAREZ, A. E. **The treatment of brewery wastewater for reuse: State of the art.** *Desalination*, v. 273, n. 2, p. 235-247, 2011.

SIMATE, G. S., IYUKE, S. E., NDLOVU, S., HEYDENRYCH, M. **The heterogeneous coagulation and flocculation of brewery wastewater using carbon nanotubes.** *Water research*, v. 46, n. 4, p. 1185-1197, 2012.

SOARES, M. **Aplicação da biofiltração no tratamento de vapores de gasolina.** Tese de doutorado do curso de Pós-Graduação em Processos Biotecnológicos. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, PR. 2006.

STOCKS, C., BARKER, A. J., GUY, S. **The composting of brewery sludge.** *Journal of the Institute of Brewing*, v. 108, n. 4, p. 452-458, 2002.

STRICKLAND, J. D., e PARSONS, T. R. **A manual of sea water analysis.** 1960.

STUMM, W., e MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry: an introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. John Wiley. 1981.

TAM, K., YANG, C.H., MATSUMOTO, M. R., CROWLEY, D.E., SHEPPARD, J.D. **Comparison of PCR-DGGE and selective plating methods for monitoring the dynamics of a mixed culture population in synthetic brewery wastewater**, *Biotechnol. Prog.*, v.21, l.(3): p.712-719, 2005.

TANAC S.A. **Representante do floculante Tanfloc SL líquido**. Disponível em: www.tanac.com.br. Acesso: 21/08/2014.

THEODORO, P.S. **Utilização da eletrocoagulação no tratamento de efluentes da indústria galvânica**. Dissertação de mestrado em Engenharia Química UNIOESTE, 2010.

TOMAZONI, J.C.; MANTOVANI, L.E.; BITTENCOURT, L.V.L.; FILHO, E.F.R. **Utilização de medidas de turbidez na quantificação da movimentação de sólidos por veiculação hídrica nas bacias dos rios anta gorda, brinco, coxilha rica e jirau - sudoeste do estado do paraná**. *Boletim Paranense de Geociências*, n.57. p.49-56. 2005.

TONHATO JUNIOR, A.; FIORESE, M.L; HASAN, S.D.M; NYAMIEN, Y.S. **Separação por floculação e sedimentação de biomassa de microalgas utilizando tanino vegetal**. *in: III EPEC UNIOESTE*, 2013.

TUNDISI, J. G.; MATSUMURA-TUNDISI, T. **Limnologia**, ISBN – 978-85-86238-66-6, São Paulo, 2008.

VANDAMME, D., FOUBERT, I., MEESSCHAERT, B., MUYLAERT, K. **Flocculation of microalgae using cationic starch**. *Journal of applied phycology*, v.22, p.525-530. 2010.

VAZ, L.G.L. **Performance do processo de coagulação/floculação no tratamento do efluente líquido gerado na galvanoplastia.** Dissertação de mestrado em Engenharia Química UNIOESTE, 2009.

VENTURA, S.I. **Efeito da toxicidade de sulfato de alumínio no crescimento e morfologia de duas variedades locais de feijão.** Trabalho de conclusão de curso, 2009.

WEBERLING, F. SCHWANTES H.O. **Taxionomia Vegetal.** São Paulo, editora pedagógica e universitária, 1996.

XIN, LI; HONG-YING, HU; JIA, YANG. **Lipid accumulation and nutrient removal properties of a newly isolated freshwater microalga, *Scenedesmus* sp. LX1, growing in secondary effluent.** *Revista Bioresource Technology*, v. 27, n. 1, p. 59-63, 2010.

ZHANG, C.; ZHANG, Y.; ZHUANG, B.; ZHOU, X. **Strategic enhancement of algal biomass, nutrient uptake and lipid through statistical optimization of nutrient supplementation in coupling *Scenedesmus obliquus*-like microalgae cultivation and municipal wastewater treatment.** *Bioresource Technology*, v.171, p.71-79, 2014.

Anexos

Anexo 1 – Produção de microalga *Desmodesmus* utilizando meio de cultura sintético

Foi realizado esse cultivo com o intuito de produzir biomassa de microalgas *Desmodesmus* crescidas em meio de cultura sintético, para serem utilizadas na coagulação/floculação/sedimentação através do planejamento de Plackett-Burman.

A Figura 40 apresenta concentração celular (cel.mL^{-1}) e massa seca (mg.L^{-1}) em relação ao tempo.

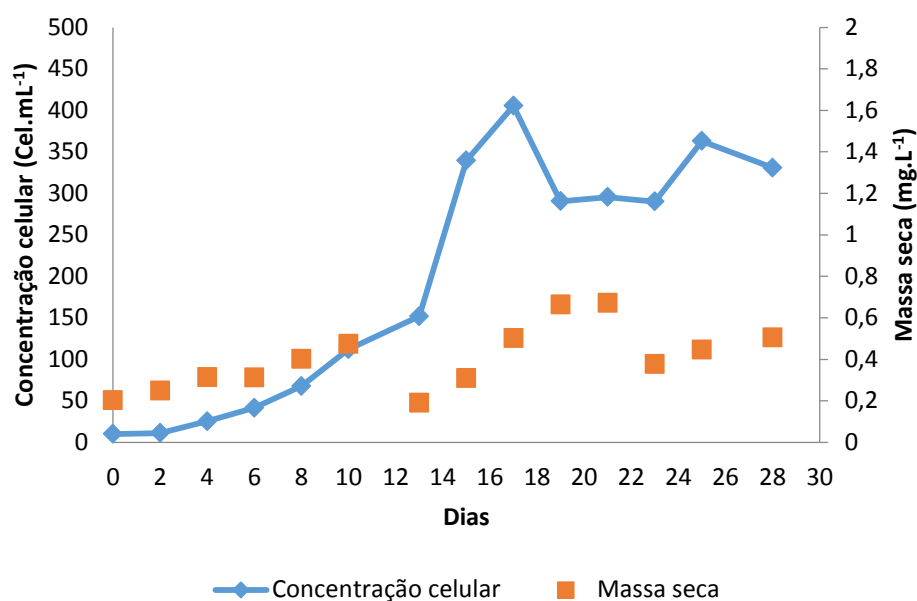


Figura 40. Concentração celular e massa seca versus tempo para a microalga *Desmodesmus* crescida em meio de cultura sintético.

A maior taxa de crescimento, foi o intervalo do dia 13 ao 15, com uma taxa de crescimento de $93,875 \text{ cel. mL}^{-1}\text{dia}^{-1}$, nesse mesmo período o valor médio da massa seca foi de $0,25 \text{ mg.L}^{-1}$, bastante abaixo da média total que foi de $0,40 \text{ mg.L}^{-1}$. No dia 23 também ocorreu uma diminuição brusca na massa seca, seguido de um aumento no crescimento celular. Verifica-se que a massa seca aumenta com o crescimento celular, com exceção dos pontos do dia 13 e 23. Salienta-se o

comportamento não homogêneo da curva de massa seca em relação a concentração celular, e sua possível causa exige um aprofundamento específico no tema.

A Figura 41 apresenta a variação da turbidez em relação ao tempo.

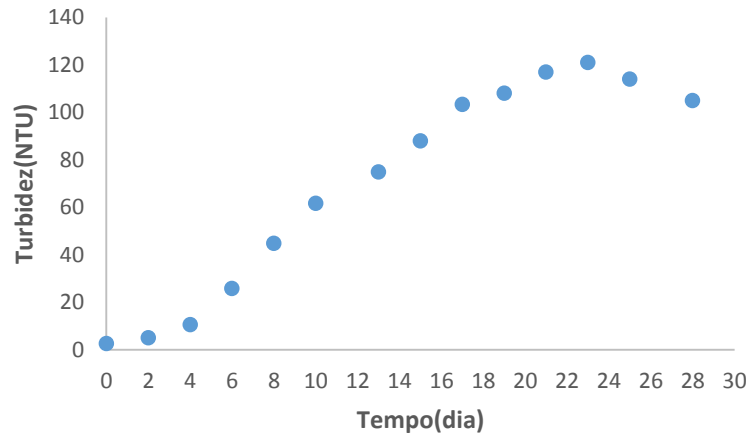


Figura 41. Curva turbidez em relação ao tempo para a microalga crescida em meio sintético

Neste caso, como o meio de cultura sintético sem microalgas não apresenta valores elevados de turbidez e cor, a turbidez é um parâmetro que está intimamente relacionado ao crescimento celular, podendo ser utilizada na determinação indireta do crescimento. Mesmo que não se tenha obtido um ajuste da turbidez com o número de células este parâmetro dá uma boa noção a respeito do cultivo. Através da Figura 42 pode-se observar esta diferença.

A turbidez corresponde à redução da transparência da água, ocasionada pelo material em suspensão, que reflete a luz, dificultando a sua passagem pela solução. A quantificação de luz refletida pelas partículas suspensas dá uma ordem de grandeza de sólidos em suspensão na amostra (TOMAZONI *et al.*, 2005).

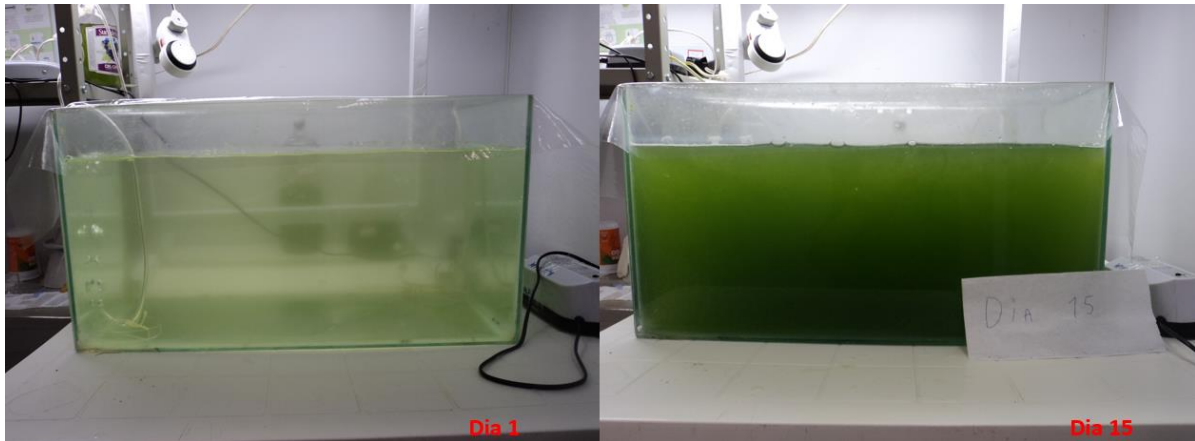


Figura 42. Cultivo de microalga *Desmodesmus* no 1º e no 15º dia.

De forma análoga a absorvância em 540 nm é uma boa estimativa indireta do crescimento celular. As Figuras 43 e 44 apresentam a absorvância da solução de microalga diluída a 20% e pura, respectivamente.

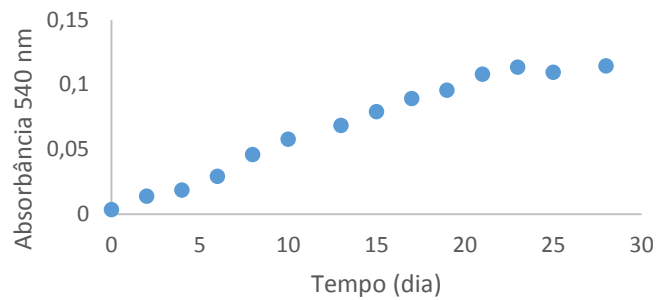


Figura 43. Curva de absorvância (540 nm) para a diluição de 20% da solução de microalga em relação ao tempo de cultivo.

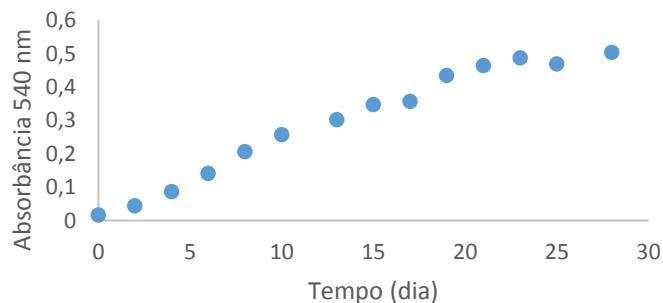


Figura 44. Curva de absorvância (540 nm) para a solução pura de microalga em relação ao tempo de cultivo.

Optou-se por fazer a leitura com diluição para evitar ter que realizar a leitura com valores de absorvância maiores do que 1.

Analisando a Figura 45 observa-se o comportamento do pH no decorrer do cultivo. Nenhuma solução foi adicionada após o início do experimento com o intuito de controlar este parâmetro, sendo a variação do mesmo, consequência da reação de fotossíntese e aeração, com a possibilidade de variações devido a reações paralelas entre os elementos do meio de cultivo. Sabe-se que a microalga tem a capacidade de modificar o pH, como pode ser observado no item 2.1.

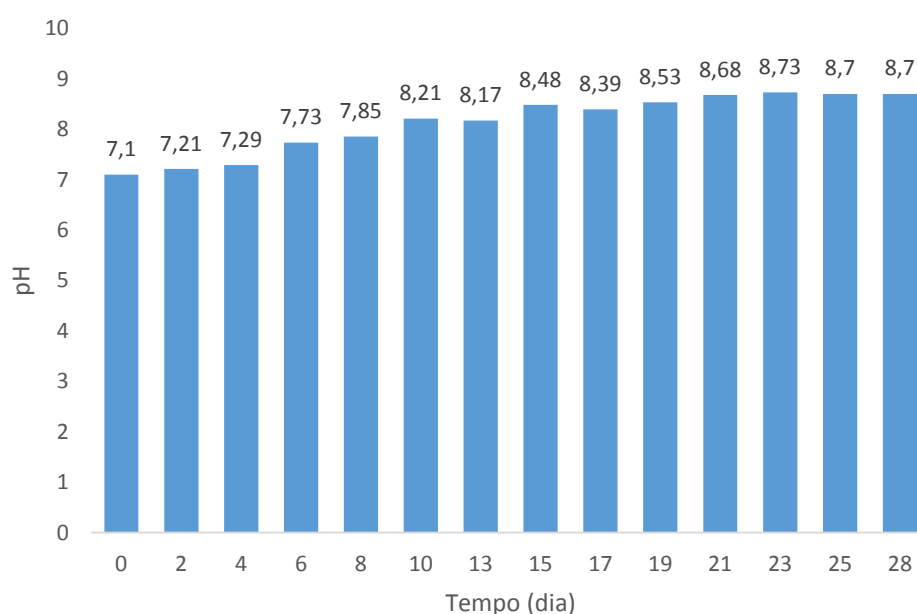


Figura 45. Variação do pH em relação ao tempo de cultivo para a solução de microalga crescida em meio de cultura sintético.

A maior taxa de crescimento, foi o intervalo do dia 13 ao 15, com uma inclinação/taxa de crescimento de $93,875 \text{ cel. mL}^{-1}\text{dia}^{-1}$, nesse mesmo período o pH médio para os dois dias foi de 8,325, conclui-se que é aconselhável realizar o cultivo para esta microalga em torno desta faixa. Nessa faixa de pH possivelmente a forma de carbono com maior disponibilidade para assimilação da microalga é o bicarbonato (HCO_3^-). Porém este fato somente pode ser confirmado a partir de uma quantificação e qualificação precisa.

Ouellet e Benson (1952) em seu trabalho intitulado “O mecanismo do carbono na fotossíntese” chegaram à conclusão que a maior fixação do carbono ocorre em

pH alcalino utilizando *Scenedesmus* como organismo fotossintetizante (OUELLET e BENSON, 1952).

Anexo 2 – Gráficos complementares planejamento fatorial completo 2^2 com quadruplicata no ponto central na floculação de efluente bruto.

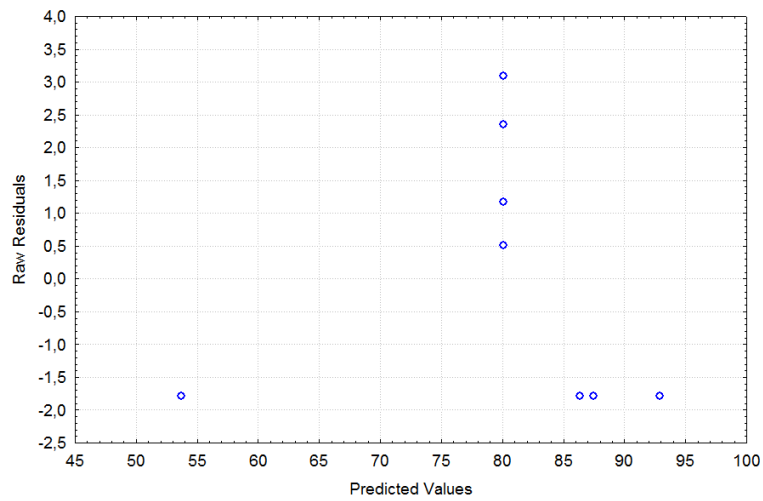


Figura 46. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta remoção de turbidez do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto.

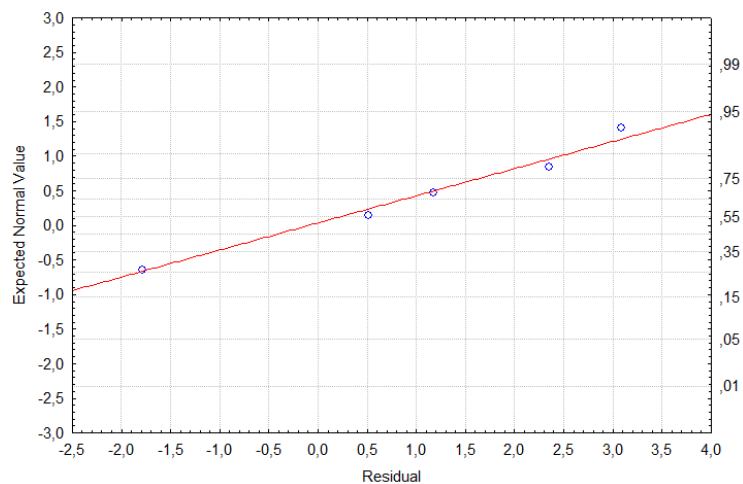


Figura 47. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta remoção de turbidez do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto.

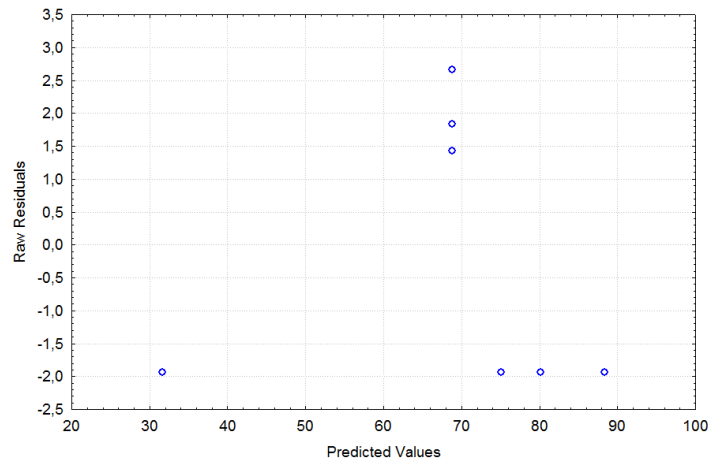


Figura 48. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta remoção de cor aparente do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto.

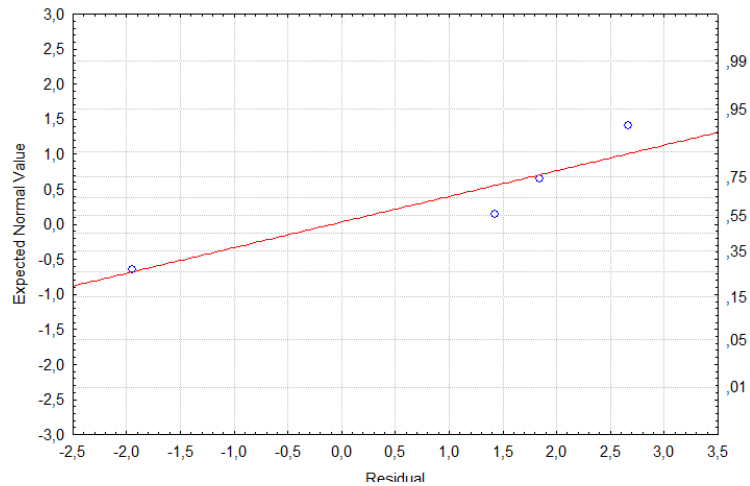


Figura 49. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta remoção de cor aparente do planejamento fatorial completo 2^2 na floculação de efluente bruto.

Anexo 3 – Gráficos complementares DCCR na floculação de efluente bruto.

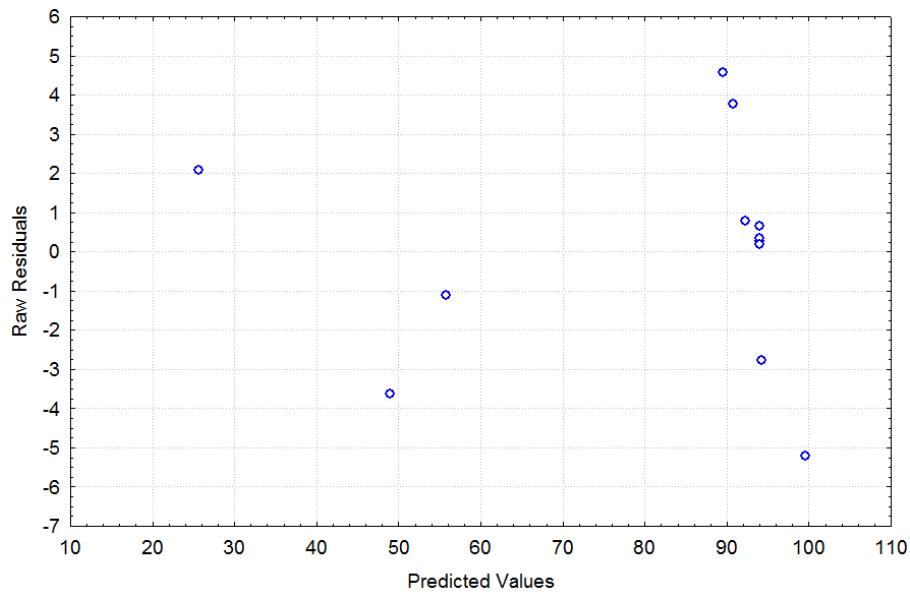


Figura 50. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto.

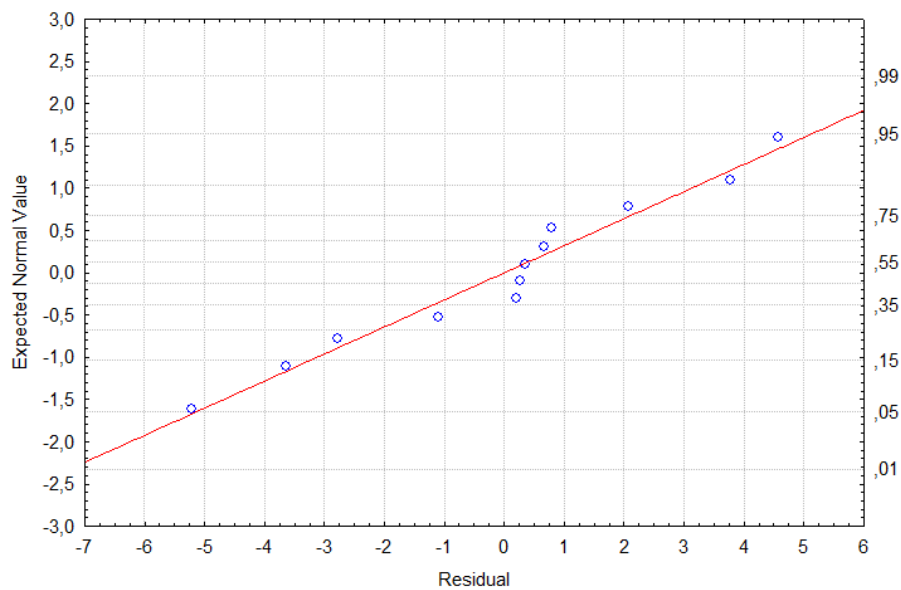


Figura 51. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta remoção de turbidez para o DCCR na floculação de efluente bruto.

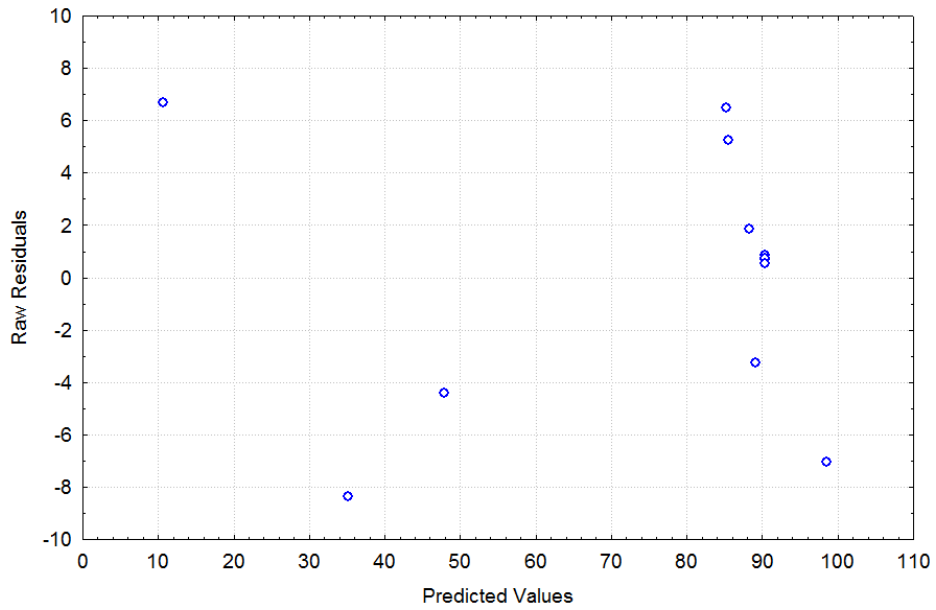


Figura 52. Gráfico dos valores preditos versus resíduos para a resposta cor aparente para o DCCR na floculação de efluente bruto.

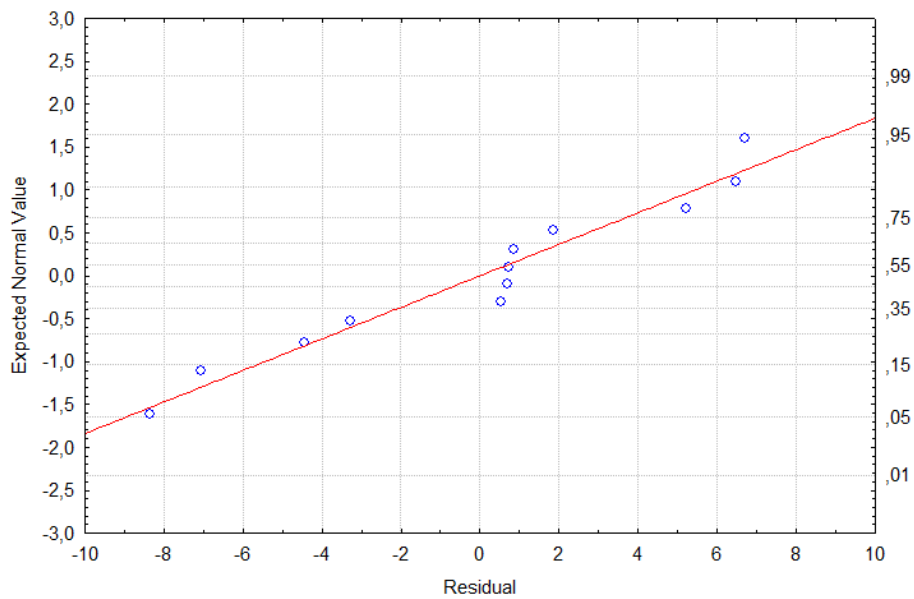


Figura 53. Gráfico da probabilidade normal dos resíduos para a resposta cor aparente para o DCCR na floculação de efluente bruto.