

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

RODRIGO NUNES OSS

PRODUÇÃO DE BIOMASSA COM MICROALGAS EM LAGOA
DE ALTA TAXA APLICADA AO PÓS-TRATAMENTO DE UM
REATOR UASB TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO VISANDO
A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

VITÓRIA, ES
2019

RODRIGO NUNES OSS

PRODUÇÃO DE BIOMASSA COM MICROALGAS EM LAGOA
DE ALTA TAXA APLICADA AO PÓS-TRATAMENTO DE UM
REATOR UASB TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO VISANDO
A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para obtenção do título de Doutor em Engenharia Ambiental, na área de concentração Saneamento Ambiental.

Orientador: Sérgio Túlio Alves Cassini

Co-orientador: Ricardo Franci Gonçalves

Co-orientador: Miguel Ângelo Schettino Júnior

VITÓRIA, ES
2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

O84p Oss, Rodrigo Nunes, 1985-
Produção de biomassa com microalgas em lagoa de alta taxa aplicada ao pós-tratamento de um reator UASB tratando esgoto sanitário visando a produção de carvão ativado. / Rodrigo Nunes Oss. - 2019.
150 f. : il.

Orientador: Sérgio Túlio Alves Cassini.
Coorientadores: Ricardo Franci Gonçalves, Miguel Ângelo Schettino Junior.
Tese (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico.

1. Tratamento de esgoto. 2. Microalgas. 3. Carvão ativado. 4. Ativação física. I. Cassini, Sérgio Túlio Alves. II. Gonçalves, Ricardo Franci. III. Schettino Junior, Miguel Ângelo. IV. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro Tecnológico. V. Título.

CDU: 628



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

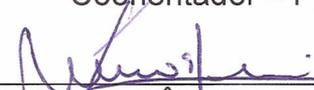
PRODUÇÃO DE BIOMASSA COM MICROALGAS APLICADA AO PÓS-TRATAMENTO DE UM REATOR UASB TRATANDO ESGOTO SANITÁRIO VISANDO A PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO

Rodrigo Nunes Oss

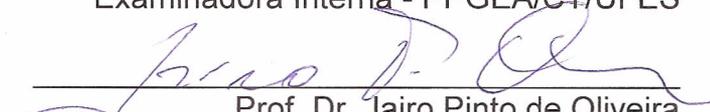
Banca Examinadora:

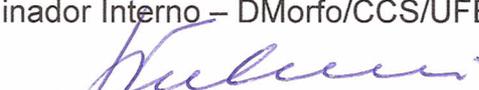

Prof. Dr. Sérgio Túlio Alves Cassini
Orientador - PPGEA/CT/UFES


Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves
Coorientador - PPGEA/UFES


Prof. Dr. Miguel Ângelo Schettino Junior
Coorientador - DFis/CCE/UFES


Prof.ª Dr.ª Edumar Ramos Cabral Coelho
Examinadora Interna - PPGEA/CT/UFES


Prof. Dr. Jairo Pinto de Oliveira
Examinador Interno - DMorfo/CCS/UFES


p/ Prof.ª Dr.ª Alice Costa Kiperstok
Examinadora Externa - LABEC/UFBA


Prof.ª Dr.ª Raquel Machado Borges
Examinadora Externa - DESA/UFES

Diogo Costa Buarque
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
Vitória-ES, 12 de julho de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço ao único, soberano e eterno Deus (Pai, Filho e Espírito Santo), pois me sustentaste em todo esse período, como sempre o fez e certamente continuará fazendo. A Ele toda honra, toda glória e todo louvor eternamente!

À minha amada esposa, a minha Princesa, Sarah Silveira Azoury Oss, pelo amor, carinho, cuidado, zelo, cumplicidade, incentivo e compreensão em todos os momentos. Eu te amo muito, hoje e sempre!

Aos meus pais, Luiz Valentin Oss e Ivone Maria Nunes Oss, por todo amor, ajuda e por nunca se furtarem em me dar o que de mais valor os pais podem dar a um filho, educação e caráter. Por nunca medirem esforços e sacrifícios para me fazer feliz. Obrigado por tudo, vocês são meus exemplos. Eu amo vocês!

À minha sogra, Herminia Maria Silveira Azoury, por não medir esforços para sempre nos ajudar, mesmo que isso significasse fazer mais por nós do que a ela mesma, sempre nos incentivando, sendo mais uma mãe que Deus me deu. Eu amo a senhora! Também ao meu sogro, Erasbe Barcellos Azoury, meu cunhado Fabrício Silveira Azoury, à minha cunhada Thaís Campolina Cohen Azoury e aos meus sobrinhos Levi Cohen Azoury e Gabriel Cohen Azoury.

Aos “queridos”, às “queridas” e aos “queridinhos e queridinha”, Nina Pazolini Gumz, Benjamin Caetano Guerra e “~~Pedro Otto Levi Pazolini Gumz~~”, André Norte Guerra (Portuga), Jaqueline Arrigoni Cossuol, Manoel Almeida Junior (Junior Jodima), Nany Poliny Caetano, Pollyanna Pazolini Gumz e Wagner Gumz Segundo os quais estiveram comigo nessa jornada, pelos momentos de alegria que sempre existem ao lado de vocês. De uma forma especial, agradeço ao querido Wagner Gumz Segundo, por me ajudar em momentos difíceis e por sempre fazer a diferença. Amo todos vocês!

Ao Prof^o Sérgio Túlio Alves Cassini, por me abrir a porta em 2011, confiando-me a oportunidade de fazer parte desse seleto grupo de pesquisadores, por toda ajuda, orientação, correção, incentivo e compreensão. Serei sempre muito grato ao senhor por tudo o que o senhor fez por mim!

Ao Prof^o Ricardo Franci Gonçalves, não apenas pela orientação e apoio, mas por ter me dado a oportunidade de trabalhar neste projeto e confiar a mim responsabilidades tão grandes, as quais espero sempre dar conta. Pela preocupação manifesta sempre

que passei por momentos difíceis. O senhor é parte importantíssima deste trabalho, muitíssimo obrigado!

Ao Prof^o Miguel Ângelo Schettino Junior, por toda ajuda e apoio, abrindo as portas para o desenvolvimento do trabalho, metendo a mão na “massa”, tirando sempre as dúvidas e sendo de grande importância para o desenvolvimento final do trabalho.

À Alice Costa Kiperstok, à Prof^a Raquel Machado Borges, à Prof^a Edumar Ramos Cabral Coelho e ao Prof^o Jairo Pinto de Oliveira por aceitarem participarem desta banca e pelas importantíssimas contribuições.

Ao meu amigo Paulo Wagner Pereira Antunes, pelo companheirismo desde o início, por toda a ajuda, apoio e solução de dúvidas. A esse cara que é uma “enciclopédia ambulante”, sempre disposto a ajudar de verdade. Você é um cara diferenciado e merece tudo de bom que uma pessoa possa ter. Você faz parte disto!

Aos colegas do Parque Experimental em Araçás, começando pelo pessoal quando tudo era apenas um projeto, Gustavo Ferreira e Gisele Gavazza, era sempre uma aventura as viagens e a estada em Vale Encantado, mas valeu. A galera do início, em especial à Nattália Lopes, que muito me ajudou (esse trabalho também é seu), à Larissa Miranda, Caio Rebuli, Tatiana Izato e Maria Butron. À equipe que passou, em especial à Gabriela Boechat, à Karina Sampaio e Carolina Garcia (essa ainda continua...vamos sair, Carol). À equipe atual, em especial à Larissa Paulino, por toda disposição em ajudar, à Ludimila Azeredo, Lorenzo Gomes, Rodolfo Agostini e Constansa Valadares. Também aos colegas da CESAN e Vila Velha Ambiental.

Ao Renan Barroso pela ajuda no Parque Experimental e ao trabalho, fornecendo a biomassa no momento mais crítico. Muito obrigado, Renan!

Ao Mário Perez por toda ajuda no trabalho, principalmente na parte estatística, e companheirismo de sala. Ficando um pedido para que ele volte a fazer pão de queijo. Muito obrigado, Mário!

Ao Gilberto Brito por me apresentar no LMC, pela atenção e dúvidas tiradas.

Aos colegas do Labsan, já pendido desculpas pelo esquecimento de alguns, mas vai lá: Sara Aparecida, Rodrigo Barcellos, Yohanna (não precisa de sobrenome para identificá-la), Marcos Lavagnoli, Aline Dassoler, Cristina Curti, aos colegas técnicos,

Paulo Rosa, Larissa Roldi pela ajuda neste trabalho, Lucas Bonine, Rodrigo Pratte, parceria antiga, e Christiano Oliveira.

À Prof^a Kelly que sempre esteve disposta a ajudar e incentivando.

À Prof^a Edumar Coelho por fornecer o 2,4-D e sempre estar disposta a sanar as dúvidas.

Aos colegas do Núcleo Água, sempre dispostos a ajudar e sempre incentivando, Solaine Sampaio, Janaína Simões, Natanael Blanco, Thaís Ayres, Regiane Roque, Gabriel Bouez, Izabel Perin e aos demais que possa ter esquecido.

Ao Prof^o Jair Carlos Checon de Freitas, por toda atenção, ajuda, apoio, dúvidas tiradas e por abrir as portas do LMC.

Ao técnico do LMC, Daniel Fernandes Cipriano pela grande ajuda, apoio e incentivo. Que Deus te abençoe sempre.

À Mariana Santoro que me ajudou bastante no LMC. Espero retribuir toda a sua ajuda.

Aos demais colegas do LMC que sempre estiveram à disposição para ajudar.

À Universidade Federal do Espírito Santo, em especial ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental pela oportunidade de estudar e realizar este trabalho. Aqui quero agradecer às secretárias Rose Leão e Shanna Pavan pelo suporte, ajuda e paciência.

À Companhia Espírito-santense de Saneamento, CESAN, pela parceria no desenvolvimento da pesquisa.

À ANP, através do PRH-29 pelo apoio financeiro, concedendo-me a bolsa de estudos.

A todos os demais que de uma forma ou outra foram importantes na realização desta pesquisa.

Porque d'Ele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas; glória, pois, a Ele eternamente. Amém.

Romanos 11.36

RESUMO

Considerando a degradação dos recursos hídricos, a crise hídrica e energética, faz-se necessário o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis, com base no conceito NEXUS. O objetivo deste trabalho foi avaliar as condições ideais para o pós-tratamento de efluente de um reator UASB tratando esgoto doméstico e a produção de biomassa com microalgas em lagoas de alta taxa (LAT) visando a síntese de carvão ativado. O trabalho foi dividido em 3 artigos. No primeiro, avaliou-se a influência da profundidade útil ($H_{\text{útil}}$), 30, 45 e 60 cm, e o tempo de detenção hidráulico (TDH), 3 e 6 dias, da lagoa de alta taxa (LAT) no pós-tratamento do efluente de um UASB tratando esgoto sanitário e na produtividade de biomassa com microalgas. Também foi avaliada a suplementação de carbono inorgânico em uma LAT a partir do biogás produzido pelo UASB. O biogás foi injetado diretamente na LAT. Verificou-se que em todos os tratamentos houve eficiência no pós-tratamento do efluente do UASB de até 67% de DQO, 49% de fósforo (P), 83% de nitrogênio total de Kjeldhal (NTK), 87% de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$) e até 99,8% de *E. coli*. As maiores produtividades de biomassa com microalgas foram observadas nas etapas com menor TDH. A inserção de baixas concentrações de CO_2 elevou a produtividade em até 32% em relação aos sólidos suspensos voláteis (SSV). O segundo artigo avaliou a influência da temperatura e a razão da massa de água em relação à massa da amostra na carbonização e ativação de carvão ativado (CA) de biomassa com microalgas e tanfloc (BMT) e biomassa com microalgas (BM). Foram preparados carvões a 650°C e 800°C, com diferentes proporções de água. Apesar dos maiores rendimentos dos carvões preparados a 650°C, até 41%, a maior área superficial específica (ASE) foi de 177 ± 19 m²/g, enquanto que os CAs preparados a 800°C apresentaram ASE de até 630 ± 18 m²/g. No terceiro artigo avaliou-se a adsorção do herbicida 2,4-D por dois CAs sintetizados, BM e BMT. Foram testadas 6 concentrações do 2,4-D, 5, 10, 25, 50, 100 e 150 mg/L. O CA de BMT apresentou maior remoção, chegando à 100% nas concentrações de 5, 10 e 25 mg/L. O modelo de isoterma de Langmuir foi o que melhor se adaptou aos dados experimentais, com R^2 de até 0,998. Em relação a cinética, o modelo de pseudo-segunda ordem se adaptou bem às duas amostras de CA.

Palavras-chave: Tratamento de esgoto. Microalgas. Carvão ativado. Ativação física. Herbicida 2,4-D.

ABSTRACT

Considering the water resources pollution, the water and energy scarcity, it is necessary to develop sustainable Technologies based on NEXUS concept. The aim of this research was to evaluate the ideal condition for the post-treatment of an UASB reactor, treating domestic wastewater, and production of microalgae biomass in High Rate Algal Ponds (HRAP) to generate activated carbon. This study was divided into three papers. In the first paper, the influence of the depth (30, 45 and 60 cm) and the hydraulic retention time (3 and 6 days) of the HRAP for the post-treatment of an UASB reactor, treating domestic wastewater, and production of microalgae biomass. The injection of biogas for supplementation of inorganic carbon in HRAP was also evaluated. The findings of this study showed that the efficiency of the post-treatment of an UASB effluente was satisfactory, achieving a reduction of 67% for COD, 49% for total phosphorous (P), 83% of total Kjeldhal nitrogen (TKN), 87% of ammoniacal nitrogen and 99.8% of *E. coli*. The microalgae biomass production was highest for the lower retention time. The supplementation of low concentration of CO₂ increased the productivity (32%) with regards to volatile suspended solids. The second paper investigated the influence of temperature and the ratio between the mass of water and the mass of sample during the carbonization and activation of raw microalgae biomass as well as microalgae biomass with the addition of tanfloc. Activated carbon was prepared at 650°C and 800°C, using different proportion of water. Although a higher amount of activated carbon was produced at 650°C (41% more), the largest specific surface area (SSA) was 177±19 m²/g, whereas the activated carbon prepared at 800°C presented an SSA of 630±18 m²/g. In the last paper, two of the activated carbon, previously produced (BM and BMT), was tested to adsorb 2,4-D herbicide at six different concentration (5, 10, 25, 50, 100, 150 mg/L). The AC of BMT presented higher removal of 2,4-D, achieving 100% for the concentrations of 5, 10 and 25 mg/L. The Langmuir isotherm model was the one that best fitted to the experimental data, presenting R² of 0,998. The pseudo second order kinetics presented good fit for both samples of activated carbon.

Key-words: Treatment wastewater. Microalgae. Activated Carbon. Physical activation. 2,4-D Herbicide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Equilíbrio químico das formas do carbono inorgânico em ambientes aquáticos.....	28
Figura 2: Esquema da atividade fotossintética em microalgas.....	29
Figura 3: Formas e mecanismos de assimilação de carbono inorgânico por microalgas.	31
Figura 4: Lagoa de Alta Taxa	35
Figura 5: Exemplos de tipos de sistemas fechados de cultivo de microalgas.	38
Figura 6: Sistema de consorcio entre microalgas e bactérias no tratamento de águas residuárias.....	42
Figura 7: Processo gradual de ativação e formação dos poros durante o tratamento térmico.	50
Figura 8: Representação esquemática da porosidade de carvão ativado.....	51
Figura 9: Esquema dos processos do Parque Experimental no conceito NEXUS. ...	53
Figura 10: Localização do Parque Experimental e ETE Araçás.	56
Figura 11: Sistema de tratamento de esgoto sanitário composto por UASB associado a LATs.....	57
Figura 12: Concentrações de DQO no afluente e efluente das LATs nos diferentes tratamentos (a. THD=3 dias; b. TDH=6 dias)	67
Figura 13: Concentrações de Fósforo total no afluente e no efluente das LATs nos diferentes tratamentos (a. THD=3 dias; b. TDH=6 dias)	69
Figura 14: Concentrações de NTK e N-NH ₄ no afluente e efluente das LATs nas diferentes etapas (a. NTK - THD=3 dias; b. NTK - TDH=6 dias; c. N-NH ₄ ⁺ - THD=3 dias; d. N-NH ₄ ⁺ - TDH=6 dias;)	71
Figura 15: Equilíbrio das espécies de carbono inorgânico dissolvido em água doce e salgada a 25°C. Água doce é representada pela linha sólida com pK _{a1} = 6,35 e pK _{a2} = 10,33. Água salgada é representada pela linha tracejada com pK _{a1} = 6,00 e pK _{a2} = 9,10. A cor azul representa dCO ₂ ; vermelho HCO ₃ ⁻ ; e verde CO ₃ ²⁻	77
Figura 16: Concentração de SST nas LATs nas diferentes etapas.....	79
Figura 17: Produtividade superficial nas LATs nas diferentes etapas.	81
Figura 18: Valores de pH das LATs em 3 horários do dia.	83
Figura 19: Valores de OD das LATs em 3 horários do dia.	84
Figura 20: Concentração de SST e SSV nas LATs. (A: SST; B: SSV).....	85
Figura 21: Porta amostra de Inox 304 e biomassa pesada para carbonização e ativação.....	92
Figura 22: Forno tubular industrial da Jung.....	92
Figura 23: Análise termogravimétrica da BM, BMT e Tanfloc.	96
Figura 24: Avaliação do potencial de carbonização da BM e BMT em TGA.	97
Figura 25: a) Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 196°C dos CAs produzidos a partir da BM b) Distribuição de poros dos CAs produzidos a partir da BM.....	104
Figura 26: a) Isoterma de adsorção e dessorção de N ₂ a 196°C dos CAs produzidos a partir da BMT b) Distribuição de poros dos CAs produzidos a partir da BMT	105

Figura 27: MEV das biomassas cruas, carbonizadas e ativadas a 800°C (A: BM; B: BMT; C: CV_BM; D: CV_BMT_2; E: CA_BM_1; F: CA_BM_2; G: CA_BMT_9; H: CA_BMT_10; I: CA_BMT_11)	108
Figura 28: Análise termogravimétrica da BM, BMT e Tanfloc.	122
Figura 29: Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ a 196°C dos CAs produzidos:	125
Figura 30: Distribuição de poros e área acumulada dos CAs produzidos	125
Figura 31: MEV das biomassas cruas, carbonizadas e ativadas a 800°C (A: BM; B: BMT; C: CV_BM; D: CV_BMT; E: CA_BM; F: CA_BMT)	128
Figura 32: Relação da concentração inicial de 2, 4-D e o tempo de reação de adsorção.	130
Figura 33: Modelo linearizado da Isoterma de Langmuir na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos.	131
Figura 34: Modelo linearizado da Isoterma de Freundlich na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos.	132
Figura 35: Modelo linearizado da Isoterma de Temkin na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos.	132
Figura 36: Modelo de Cinética Pseudo-primeira ordem na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos:	134
Figura 37: Modelo de Cinética Pseudo-segunda ordem na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos:	136

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Grupos de algas e suas características.....	22
Tabela 2: Composição bioquímica de diversas espécies de microalgas.....	24
Tabela 3: Produção de diferentes espécies de microalgas com suplementação de CO ₂	34
Tabela 4: Características físico-químicas de esgoto doméstico bruto em países em desenvolvimento.	40
Tabela 5: Características físicas e parâmetros de operação do sistema	57
Tabela 6: Etapas realizados nas LATs com diferentes H _{útil} , TDH, vazão e volume total.	59
Tabela 7: Caracterização físico-química do esgoto doméstico.	64
Tabela 8: Caracterização físico-química e microbiológica do efluente do UASB.	65
Tabela 9: Eficiência do tratamento secundário de esgoto doméstico pelo UASB	65
Tabela 10: Valores médios de pH e oxigênio dissolvido nos diferentes tratamentos	66
Tabela 11: Eficiências de remoção de DQO nas diferentes etapas.	67
Tabela 12: Eficiência de remoção de Fósforo total nas diferentes etapas.	68
Tabela 13: Eficiência de remoção de NTK nas diferentes etapas.	72
Tabela 14: Eficiência de remoção de N-NH ₄ ⁺ nas diferentes etapas.	73
Tabela 15: Eficiência de remoção de E. coli nas diferentes etapas.	74
Tabela 16: Eficiência do tratamento associado entre UASB e LAT nas diferentes etapas.	75
Tabela 17: Relação entre N e P nas diferentes etapas.	76
Tabela 18: Concentrações celular de N e P na biomassa das diferentes etapas.....	77
Tabela 18: Resultados de SSV, biomassa algácea (BA) e a relação entre eles nas diversas etapas.	80
Tabela 19: Formas de alcalinidade e CO ₂ e suas concentrações na LAT1 e LAT2 em diferentes momentos do dia.	82
Tabela 21: Tratamentos realizados para a produção de carvão ativado a partir da biomassa com algas produzida em LAT.	93
Tabela 22: Teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas na BM, BMT e Tanfloc.	96
Tabela 23: Rendimento e “Burn-off” da BM e BMT nos diferentes tratamentos de carbonização e ativação.....	98
Tabela 24: ASE da BM e BMT nos diferentes tratamentos de carbonização e ativação.	101
Tabela 25: Resultados de área superficial acumulada e volume total, de micro e mesoporos nos CAs carbonizados a 800°C.....	106
Tabela 26: Teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas na BM, BMT e Tanfloc.	122
Tabela 27: Rendimentos e “burn off” da BM e BMT carbonizadas e ativadas.	123
Tabela 28: Resultados de área superficial acumulada e volume total, de micro e mesoporos nos CAs produzidos.....	126

Tabela 29: Eficiência máxima de remoção do 2,4-D e a porosidade de cada CA... 131	
Tabela 30: Parâmetros de adsorção do 2,4-D dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin dos CAs 133	
Tabela 31: Parâmetros da cinética de adsorção do 2,4-D dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem. 135	

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
2.1. Objetivo geral	21
2.2. Objetivos específicos	21
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Microalgas.....	22
3.2. Cultivo de Microalgas	24
3.2.1. Suplementação de Carbono Inorgânico	30
3.2.2. Sistemas de cultivo de microalgas.....	34
3.2.2.1. Sistemas abertos.....	35
3.2.2.2. Sistemas Fechados.....	37
3.2.2.3. Sistemas híbridos.....	39
3.3. Tratamento de Esgoto.....	39
3.4. Tratamento de água residuárias em processos com microalgas	41
3.5. Biocombustíveis	44
3.6. Carvão ativado	47
3.7. Conceito NEXUS.....	51
4. ARTIGO 1: EFICIÊNCIA DO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UASB E PRODUTIVIDADE DE BIOMASSA COM MICROALGAS EM LAGOA DE ALTA TAXA OPERADA EM DIFERENTES PROFUNDIDADES E TEMPOS DE DETENÇÃO HIDRÁULICO.	54
4.1. INTRODUÇÃO	54
4.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	56
4.2.1. Área de Estudo	56
4.2.2. Reator UASB e Lagoas de Alta Taxa	57
4.2.3. Inoculação das LATs	58
4.2.4. Caracterização físico-química e microbiológica.....	58
4.2.5. Etapas com diferentes $H_{útil}$ e TDH	58
4.2.6. Avaliação do pós-tratamento do efluente do UASB pelas LATs.....	59
4.2.7. Produção de microalgas:	59
4.2.8. Inserção de biogás	61
4.2.9. Análise Estatística	63

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	63
4.3.1. Esgoto Sanitário	63
4.3.2. Efluente UASB.....	64
4.3.3. Pós-tratamento do efluente do UASB.....	66
4.3.3.1. pH e Oxigênio dissolvido	66
4.3.3.2. Matéria Orgânica	67
4.3.3.3. Fósforo	68
4.3.3.4. Nitrogênio	70
4.3.3.5. Remoção de Coliformes	73
4.3.4. Eficiência do tratamento do esgoto sanitário pelo sistema UASB+LAT ..	74
4.3.5. Produtividade de biomassa com microalgas	76
4.3.5.1. Condições nutricionais dos cultivos.....	76
4.3.6. Produtividade de biomassa nas LATs em diferentes TDH e H _{útil}	78
4.3.7. Inserção de carbono inorgânico.....	82
4.4. Conclusões	86
5. ARTIGO 3: PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM ETAPA ÚNICA A PARTIR DE BIOMASSA COM MICROALGAS DE LAGOA DE ALTA TAXA ASSOCIADA A TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO.....	87
5.1. INTRODUÇÃO	87
5.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	89
5.2.1. Cultivo e obtenção da biomassa com microalgas.....	90
5.2.2. Caracterização Termogravimétrica.....	91
5.2.3. Carbonização e ativação	91
5.2.4. Determinação da Área Superficial, distribuição e volume de poros.....	94
5.2.5. Avaliação da estrutura superficial	94
5.2.6. Análise dos dados	95
5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	95
5.3.1. Termogravimetria dos precursores de CA	95
5.3.2. Rendimento da Carbonização e Ativação.....	97
5.3.3. Área Superficial Específica (ASE)	100
5.3.4. Distribuição e tamanho dos poros	103
5.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	107
5.4. Conclusões	111

6. ARTIGO 4: ADSORÇÃO DE 2, 4-D POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA COM MICROALGAS.	112
6.1. INTRODUÇÃO	112
6.2. MATERIAL E MÉTODOS.....	114
6.2.1. Cultivo e obtenção da biomassa com microalgas.....	114
6.2.2. Caracterização Termogravimétrica.....	115
6.2.3. Carbonização e ativação	115
6.2.4. Determinação da Área Superficial, distribuição e volume de poros.....	116
6.2.5. Avaliação da estrutura superficial	117
6.2.6. Adsorção do herbicida 2, 4-D	117
6.2.6.1. Modelo Isoterma de Langmuir.....	119
6.2.6.2. Modelo Isoterma de Freundlich	119
6.2.6.3. Modelo isoterma de Temkin	120
6.2.6.4. Modelo de cinética de pseudo primeira ordem.....	120
6.2.6.5. Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem.....	121
6.2.7. Análise dos dados	121
6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	121
6.3.1. Termogravimetria dos precursores de CA	121
6.3.2. Rendimento dos CAs.....	122
6.3.3. Área Superficial Específica (ASE), distribuição e tamanho dos poros.....	124
6.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	127
6.3.5. Adsorção do herbicida 2, 4-D	129
6.3.5.1. Remoção de 2,4-D	129
6.3.5.2. Isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin	131
6.3.5.3. Cinética de adsorção.....	134
6.4. Conclusões	136
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES:	137
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	140

1. INTRODUÇÃO

Um dos temas ambientais mais discutidos atualmente está relacionado a água. Esse recurso indispensável à manutenção da vida de uma forma geral está se tornando cada vez mais escasso em todo o mundo (MEENA et al., 2019; WEE; KIM; HANIF, 2016). Tal problemática está associada ao desequilíbrio crescente entre disponibilidade e demanda por água doce, tornando o acesso à água limpa e segura um dos maiores desafios da sociedade atual (WEE; KIM; HANIF, 2016).

Destaca-se que a demanda por água, apesar de já desequilibrada, continua aumentando devido ao crescimento da população mundial, urbanização, desenvolvimento industrial, aumento do uso de água per capita e alterações climáticas que provocam mudanças nos padrões climáticos (MEENA et al., 2019; WEE; KIM; HANIF, 2016). Estima-se que até 2050, o setor industrial aumentará a demanda por água doce em até 55% (MEENA et al., 2019).

Neste contexto, um dos principais fatores que têm impactado a oferta de água doce de qualidade é a contaminação das águas, principalmente as superficiais doces. O lançamento de efluentes, tanto domésticos quanto industriais, *in natura* ou sem tratamento adequado é o principal responsável pela degradação dos recursos hídricos. O aporte anormal ou em concentrações elevadas de nutrientes como nitrogênio (N) e fósforo (P) em corpos d'água é o gatilho para o processo de eutrofização desses ambientes (GOODDY et al., 2016).

Como supracitado, não apenas a falta de tratamento como também o tratamento inadequado ou insuficiente dos efluentes são os grandes responsáveis pela contaminação das águas. Efluentes ricos em nutrientes como o N e P são típicos de sistemas com inexistência ou ineficiência do tratamento terciário do esgoto. O tratamento terciário de águas residuais consiste na remoção, por processos físicos, químicos ou biológicos, dos nutrientes presentes nos efluentes.

Geralmente, a escolha de um tipo de tratamento terciário é feita pelo custo do mesmo, tendo em vista o emprego de equipamentos, construções, energia e produtos a serem utilizados no processo (THEREGOWDA et al., 2016). Processos físicos e químicos podem requerer o uso de energia e consumíveis que elevam os custos no tratamento ou até mesmo inviabilizando o mesmo. Desta forma, os tratamentos biológicos

mostram-se mais econômicos, por terem menor demanda por energia, construções simples e baixo custo operacional (BAI et al., 2014).

A importância de um sistema viável e eficiente de remoção de nutrientes de efluentes não está apenas na conservação dos corpos d'água pelo seu não lançamento, mas também na oportunidade de ser ter um efluente de qualidade para possível reuso. A possibilidade de reutilização de águas residuais tem se tornado cada vez mais notória, mostrando-se uma opção em potencial para minimizar os impactos da crise hídrica em muitas regiões e, até mesmo, diminuir o crescente consumo de água (JAMWAL; MITTAL, 2010). Um efluente de qualidade, oriundo de um tratamento terciário eficaz, pode ter várias aplicações, tais como irrigação, uso em sanitários, lavagem de vias e, ainda, em vários processos industriais (JAMWAL; MITTAL, 2010).

Ainda, as preocupações com a mudança climática e a crise energética desenhada atualmente vêm aumentando, principalmente pela crescente demanda de energia e a aceitação de que o ciclo de vida dos combustíveis fósseis, principal fonte de energia mundial, está chegando ao fim (JEBALI et al., 2015; RAS et al., 2011; RAZZAK et al., 2013; RIBEIRO et al., 2015; ZHU et al., 2014). Tais preocupações são agravadas quando se considera o déficit de produção de energia em face ao crescente consumo, tendo em vista o crescimento da população mundial, que se mostra contínuo nos últimos 50 anos (MILANO et al., 2016; RIBEIRO et al., 2015). Há ainda que se ressaltar que no ano de 2010 o consumo mundial de energia cresceu mais de 5%, sendo o maior crescimento percentual em quase 40 anos (MILANO et al., 2016).

Neste cenário há também que se considerar os impactos ambientais oriundos pela exploração e utilização dos combustíveis fósseis, contribuindo significativamente para os atuais e globais problemas ambientais (RAZZAK et al., 2013; RIBEIRO et al., 2015). O uso extensivo desses tipos de combustíveis, tanto para a geração de energia como para transporte, gerou emissão atmosférica de altas concentrações de dióxido de carbono (CO₂) (MILANO et al., 2016).

Assim, os problemas citados podem ser resumidos em: crise hídrica, crise energética e aquecimento global. Essas questões despertaram para a busca de tecnologias ambientais que versem sobre esses temas. Nessa temática, a utilização de microalgas em sistemas de tratamento de águas residuárias, como também o uso de sua

biomassa para a geração de produtos de alto valor agregado, como os biocombustíveis e bioprodutos, tem ganhado cada vez mais destaque (DISCART et al., 2014; JEBALI et al., 2015; MAITY et al., 2014; MENGER-KRUG et al., 2012; RIBEIRO et al., 2015).

Nos últimos anos, o conceito de integrar água, alimento e energia como elementos indissociáveis foi promovido como uma ferramenta para se alcançar o desenvolvimento sustentável (GARCIA; YOU, 2017). A esse conceito nomeou-se NEXUS. Do ponto de vista do NEXUS, biorrefinarias integradas, principalmente as que envolvem matérias-primas de segunda e terceira geração, como a biomassa de microalgas, podem ajudar a resolver problemas relacionados à água, aos alimentos e à energia (MARTÍN; GROSSMANN, 2017).

Além dos biocombustíveis, a biomassa de microalgas tem despertado interesse na síntese de outros bioprodutos em diversos setores (RIBEIRO et al., 2015; YU et al., 2017). Um desses bioprodutos que podem ser produzidos a partir de biomassa lignocelulósica (formadas principalmente por celulose, hemicelulose e lignina) são os carvões ativados (RODRIGUEZ CORREA; OTTO; KRUSE, 2017; WANG et al., 2017). Inicialmente as pesquisas visando a produção do chamado “carvões verdes” ou biocarvão se desenvolveram utilizando biomassa de segunda geração, que corresponde a resíduos agrícolas e florestais, como o bagaço da cana de açúcar, casca do coco, casca de arroz, palha do café, babaçu, sabugo de milho entre outros (BRITO, 2018; SANNA, 2014).

As microalgas são constituídas de aproximadamente 50% de carbono, que está principalmente na forma de celulose e hemicelulose, e baixas ou inexistentes concentrações de lignina (ZHAO; SU, 2014). Essas formas estão associadas em forma de polímeros (celulose e hemicelulose), recobertos por uma molécula aromática de lignina, formando a microfibrila celulósica. Desta forma, apesar das baixas concentrações de lignina, as microalgas podem ser aproveitados como precursores de materiais carbonosos porosos (ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009; CHANG et al., 2015; DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2018; WU et al., 2018; ZOU et al., 2019). Esses materiais, conhecidos como carvões ativados, possuem potencial de remover contaminantes e microcontaminantes presentes em água e gases (BRITO, 2018; MARSH, Harry; HEINTZ; RODRÍGUEZ-REINOSO, 1997).

No entanto, a produção de biomassa de microalgas em larga escala e a sua colheita, ainda oferece desafios no que diz respeito à aplicação de uma produção integrada de biocombustíveis e tratamento de águas residuais (RAZZAK et al., 2013). Diante disso, este trabalho enfoca a produção de microalgas em sistema de tratamento esgoto sanitário, visando um impacto positivo sobre os recursos hídricos, o setor energético e, por consequência, o meio ambiente como um todo, baseando-se no conceito NEXUS. Tal aplicação possibilita a geração de biomassa valiosa, que pode ser utilizada como matéria prima para geração de biocombustíveis e biocarvão, além de sequestro de CO₂, eficiente remoção de nutrientes como o N e P do efluente e recuperação de nutrientes.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar as condições ideais para a produção de biomassa com microalgas em lagoas de alta taxa empregadas no pós-tratamento de efluente de reator UASB tratando esgoto doméstico visando a síntese de carvão ativado.

2.2. Objetivos específicos

- Avaliar a influência da profundidade útil e do tempo de detenção hidráulico da lagoa de alta taxa na produtividade de biomassa com microalgas e no pós-tratamento do efluente de esgoto sanitário.
- Investigar a influência do aporte de carbono inorgânico na produtividade de biomassa com microalgas em lagoa de alta taxa;
- Avaliar a influência da temperatura e ativação física na produção de carvão ativado a partir de biomassa com microalgas;
- Caracterizar fisicamente o carvão ativado produzido a partir de biomassa com microalgas;
- Avaliar a capacidade de adsorção do herbicida 2,4-D pelos CAs produzidos a partir de biomassa com microalgas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Microalgas

As microalgas têm sido descritas como uma das matérias-primas mais promissoras de fonte de bioenergia pela comunidade científica e econômica (DISCART et al., 2014; JEBALI et al., 2015; MAITY et al., 2014; MENGER-KRUG et al., 2012; RIBEIRO et al., 2015). Esses microrganismos compreendem um vasto e diversificado grupo de organismos, com cerca de 35.000 espécies identificadas, mas estima-se a existência de entre 200.000 e 800.000 espécies (Tabela 1) (BIRIS-DORHOI et al., 2016). Esses organismos estão distribuídos em toda a biosfera, sendo encontradas em lugares úmidos ou corpos d'água, podendo se desenvolver em ambientes de água doce, salobra e salina, crescem em rochas, em solos e/ou em relações simbióticas com outros organismos (JIA; YUAN, 2016). Mais comumente, no entanto, microalgas crescem em sistemas aquáticos frescos e marinhos, bem como em fluxos de águas residuais de uma variedade de fontes (RIBEIRO et al., 2015; SINGH; SHARMA, 2012; SLADE; BAUEN, 2013).

Tabela 1: Grupos de algas e suas características.

Grupos de algas	Nome comum	Características
Chlorophyceae	Algas verdes	Estima-se 6000 – 8000 espécies 90% vivem em água doce Microrganismos unicelulares e/ou coloniais e algas macroscópicas Grupo monofilético dos vegetais terrestres
Rhodophyceae	Algas vermelhas	Estima-se 4000 – 5000 espécies 90% são marinhas Algas unicelulares e macroscópicas, frequentemente encontradas na costa rochosa Grupo monofilético dos vegetais terrestres
Phaeophyceae	Algas marrons	Estima-se 1500 – 2000 espécies 90% vivem em água doce Macroscópicas
Cyanophyceae	Algas azuis	Células procariontes Presente em quase todos os habitats viáveis Fixadores de CO ₂ e nitrogênio
Bacillariophyceae	Diatomáceas	12.000 espécies conhecidas Unicelulares com dimensões microscópicas Crescem em mares, lagos e solos úmidos

Fonte: Adaptado de Yan et al.(2015)

Estimam-se que as microalgas produzem aproximadamente metade do oxigênio atmosférico da Terra, enquanto consome grandes quantidades do CO₂ gerados pela aerobiose e demais atividades antrópicas (BIRIS-DORHOI et al., 2016). Além disso, essas desempenham várias funções nos ecossistemas aquáticos, entre elas a produção primária, fornecimento de oxigênio e bioindicador de qualidade da água.

São uns dos organismos mais robustos na Terra, capazes de crescer numa grande gama de condições, adversas para muitos outros. São fotoautotróficos, ou seja, possuem aparato celular para converter energia luminosa em energia química, através do processo de fotossíntese (SLADE; BAUEN, 2013). Daí vem a sua singularidade que os separa dos outros organismos, pois a presença de clorofila e, logo, a sua capacidade fotossintética em uma única célula, permite uma operação fácil para a produção de biomassa num período de tempo muito mais curto do que as plantas convencionais (ARBIB et al., 2014; SINGH; SHARMA, 2012).

As microalgas não possuem as várias estruturas que caracterizam as plantas terrestres, como folhas, raízes e outros órgãos que são encontrados em plantas vasculares. As principais características citológicas das microalgas são: parede celular, cloroplastos contendo a clorofila e outros pigmentos, uma região densa contendo grânulos de amido em sua superfície, e, em algumas espécies, estruturas de locomoção. Colônias filamentosas de cianobactérias têm a capacidade de se diferenciar em vários tipos de células, como em células vegetativas, acinetos e heterocistos. As funções gerais das células vegetativas, acinetos e heterocistos são, respectivamente, realizar a fotossíntese, resistir às condições adversas do clima e fixação de nitrogênio (SINGH, R. N.; SHARMA, 2012).

As microalgas são cultivadas para diversos fins, entre eles a suplementação alimentar de humanos e animais, rações, sequestro de carbono, tratamento de águas residuárias, bem como a produção de energia (MEYER; WEISS, 2014; QUINN; DAVIS, 2015a). O grande interesse pelas microalgas no contexto de bioenergias considera sua elevada eficiência fotossintética, rápida taxa de crescimento, podendo dobrar a sua biomassa a cada 24h, resistente a vários tipos de contaminação, não requerer grandes extensões de terras, poderem ser desenvolvidas em áreas impróprias para outras culturas, possuírem capacidade de produzir uma grande variedade de matérias-primas para produção de biocombustíveis e outros

bioprodutos, capazes de prosperar em ecossistemas diversos, distinta biorremediação ambiental, tais como fixação de CO₂ da atmosfera e outros gases de combustão, depuração da água e tratamento de esgoto (JIA; YUAN, 2016; MEYER; WEISS, 2014; RAS et al., 2011; RAZZAK et al., 2013; THIANATHIT; KEENER; KHANG, 2015; ZENG et al., 2011).

Esses organismos podem produzir uma ampla quantidade de metabólitos valiosos, incluindo gorduras, açúcares e compostos bioativos (Tabela 2) (JIA; YUAN, 2016; RAZZAK et al., 2013). Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas com microalgas, utilizando-as em diversas aplicações em biotecnologia. Já há algum tempo as microalgas foram implementadas na indústria para diferentes propósitos, como a síntese de suplementos, aditivos alimentares e outros compostos bioativos para as indústrias cosmética e farmacêutica (JIA; YUAN, 2016). Entretanto, outras aplicações têm sido pesquisadas na área de tratamento de efluentes, biocombustíveis e geração de material carbonoso.

Tabela 2: Composição bioquímica de diversas espécies de microalgas.

Espécies de microalgas	Proteínas (%)	Carboidratos (%)	Lipídios (%)
<i>Anabaena cylindrica</i>	43 – 56	25 – 30	4 – 7
<i>Aphanizomenon flosaquae</i>	62	23	3
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>	48	17	21
<i>Chlorella pyrenoidosa</i>	57	26	2
<i>Chlorella vulgaris</i>	51 – 68	12 – 17	14 – 22
<i>Dunaliella salina</i>	57	32	6
<i>Euglena gracilis</i>	39 – 61	14 – 18	14 – 20
<i>Porphyridium cruentum</i>	28 – 39	40 – 57	9 -14
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50 – 56	10 – 17	12 – 14
<i>Spirogyra</i> sp.	6 - 20	33 – 64	11 – 21
<i>Arthrospira maxima</i>	60 – 71	13 – 16	6 – 7
<i>Spirulina platensis</i>	46 – 63	8 – 14	4 – 9
<i>Synechococcus</i> sp.	63	15	11

Fonte: Adaptado de Razzak et al.(2013)

3.2. Cultivo de Microalgas

Os requisitos essenciais de cultivo de microalgas são pequenos, necessitando, basicamente de água, nutrientes, tais como carbono inorgânico, nitrogênio e fósforo, e luz (QUINN; DAVIS, 2015b; RIBEIRO et al., 2015; SUGANYA et al., 2016). Outros fatores também são essenciais para o cultivo de microalgas, como o pH e a temperatura. Em condições naturais, o carbono pode ser obtido a partir de trocas atmosféricas (SINGH; TIWARI; DAS, 2016). Já o nitrogênio e o fósforo são

disponibilizados no ambiente pelos ciclos biogeoquímicos. Em meios de cultura, o nitrogênio é disponibilizado nas formas de nitrato (NO_3^-), nitrito (NO_2^-), e amônio (NH_4^+), geralmente disposto por algum sal composto por uréia, e o fósforo em formas de fosfatos (PO_4^-) (ZHAO; SU, 2014).

Em relação aos nutrientes para o cultivo de microalgas, o princípio básico é a razão de Redfield (GEIDER; LA ROCHE, 2002). Este conceito está baseado na composição das microalgas e a química da água e determinou a concentração de 106:16:1 de C:N:P na biomassa do fitoplâncton. Assim, assume-se que a relação ótima desses macronutrientes para a produção de microalgas é a razão de Redfield (CHOI; LEE, 2015; GEIDER; LA ROCHE, 2002; SUGANYA et al., 2016). Essa razão é comumente utilizada para cálculos de produtividade de produtores primários em ambientes aquáticos, levando com base os nutrientes presentes no meio (GEIDER; LA ROCHE, 2002).

Além disso, essa relação também é utilizada para determinar as limitações do meio em relação a carbono, nitrogênio e fósforo. Assim, supõe-se que em ambientes em que a razão de nitrogênio em relação ao fósforo é menor que 16, esse nutriente é o limitante. Como também, o fósforo pode ser limitante se estiver em concentrações abaixo de 0,0625 na razão N:P (GEIDER; LA ROCHE, 2002). Outros macronutrientes também importantes nos cultivos de microalgas são o enxofre e potássio, além dos micronutrientes como o Co, Mo e Mn, e vitaminas, como cianocobalamina e tiamina (CHOI; LEE, 2015).

As microalgas assimilam o carbono inorgânico no processo da fotossíntese. A energia solar é convertida em energia química, gerando O_2 como subproduto e, numa segunda etapa, a energia química é usada para assimilar o dióxido de carbono e convertê-lo em carboidratos (LARSDOTTER, 2006; RAVEN; COCKELL; DE LA ROCHA, 2008). A fórmula geral estequiométrica para a fotossíntese é:



As formas de carbono inorgânico normalmente utilizadas pelas microalgas são CO_2 e HCO_3^- , sendo que esta última forma exige a enzima anidrase carbônica para convertê-lo em CO_2 , conforme se descreve no item de suplementação de carbono. Mas também há espécies de algas capazes de executar a heterotrofia e usar o carbono na sua

forma orgânica, como os ácidos orgânicos, açúcares, acetato ou glicerol (LARSDOTTER, 2006). Alguns estudos indicam que cerca de 25 a 50% do consumo de carbono orgânico em lagoa de alta taxa é atribuído a algas heterotróficas (LARSDOTTER, 2006).

A assimilação dessa forma de carbono pode ser realizada pelos metabolismo quimioheterotrófico ou fotoheterotrófico (LARSDOTTER, 2006). No primeiro caso, o substrato orgânico é usado tanto como fonte de energia, através do processo de respiração, como fonte de carbono, enquanto que no segundo caso, a luz é a fonte de energia (LARSDOTTER, 2006). Em várias espécies de algas, o modo de nutrição de carbono pode ser deslocado da autotrofia à heterotrofia quando a fonte de carbono é alterada, como as microalgas do gênero *Chlorella* e *Scenedesmus* (LARSDOTTER, 2006)

A fixação do carbono e, logo, a produção de biomassa pelas microalgas pode ser atribuída principalmente às formas de nitrogênio presentes no meio (ZHAO; SU, 2014). Os compostos nitrogenados contribuem com mais 10% da biomassa produzida a partir de cultivos de microalgas (LARSDOTTER, 2006; RAZZAK et al., 2013). As formas mais biodisponíveis para assimilação pelas microalgas, e, portanto, importantes no seu cultivo, são o NH_4^+ e NO_3^- (RAZZAK et al., 2013; ZHAO; SU, 2014). Porém, o nitrato em altas concentrações pode ser tóxico à cultura. Desta forma, o íon amônio é a forma preferida pelas microalgas (RAZZAK et al., 2013; ZHAO; SU, 2014). Entretanto, mesmo essa forma em concentração maior que 20 mg/L NH_4^+ pode causar toxicidade em ambientes aquáticos devido a formação da amônia (NH_3) (LARSDOTTER, 2006; RAZZAK et al., 2013).

Uma escolha adequada da fonte de nitrogênio é essencial para o cultivo de microalgas. Nos casos de aporte de nutrientes por águas residuárias, o controle das formas de N pode ser uma tarefa difícil (RAZZAK et al., 2013). As microalgas podem metabolizar e converter compostos inorgânicos de nitrogênio, como o amônio, o nitrato, o nitrito e a amônia a compostos orgânicos contendo nitrogênio, tais como proteínas, enzimas e clorofilas (RAZZAK et al., 2013). Esse processo se dá através da assimilação, que é a absorção de nutrientes para a execução de atividades metabólicas e fisiológicas. Algumas cianobactérias também são capazes de assimilar os aminoácidos arginina, glutamina e asparagina e algumas espécies podem fixar gás

nitrogênio (N₂). Porém, a assimilação de nitrogênio através dessas fontes é a de maior custo energético, o que é desfavorável para a produção de biomassa (LARSDOTTER, 2006).

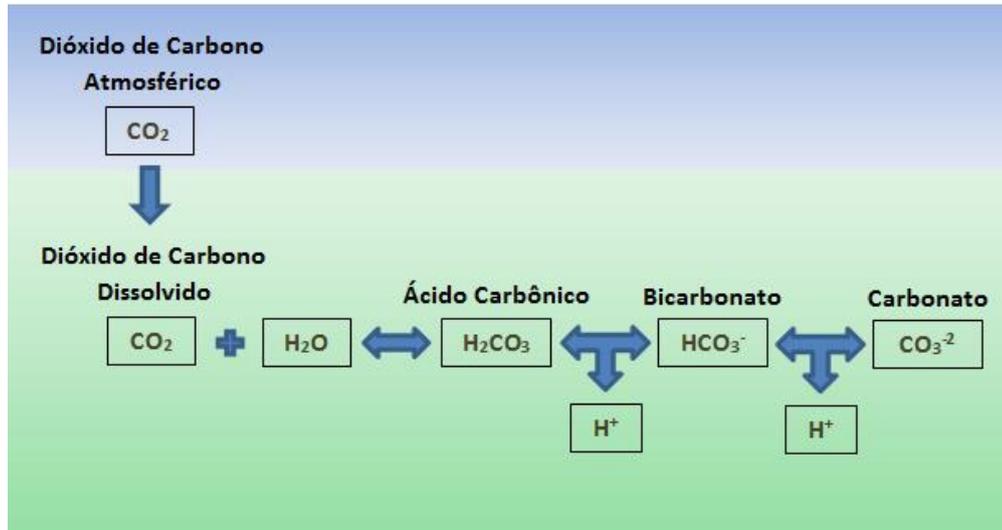
O fósforo também tem papel fundamental na produção de biomassa pelas microalgas (LARSDOTTER, 2006). Esse elemento pode ser incorporado pelas microalgas através dos seus compostos na forma de fosfato inorgânico, como os fosfatos hidrogenados (H₂PO₄⁻ e HPO₄⁻²), formando espécies orgânicas via fosforilação (RAZZAK et al., 2013). Esse é um processo ativo, ou seja, requer energia. No metabolismo das microalgas o P participa na formação de proteínas, lipídios e carboidratos intermediários (RAZZAK et al., 2013). Além disso, algumas microalgas são capazes de utilizar o fósforo, formando ésteres orgânicos que são valiosos para o crescimento celular. Fosfatos orgânicos também podem ser convertidos em ortofosfatos por fosfatases presentes na superfície da célula, e isso ocorre especialmente quando o fosfato inorgânico é escasso (LARSDOTTER, 2006).

Em meios com pH elevado os fosfatos podem sedimentar sob a forma de sais fosfóricos e matéria orgânica (RAZZAK et al., 2013). Em ambientes com excesso de fósforo, as microalgas tendem a armazenar as quantidades excessivas em forma de grânulos de polifosfato. Assim, elas podem utilizar esse armazenamento em condições de limitação ou ausência do fósforo para o crescimento celular. A redução de fosfatos no meio pode afetar o processo de fotossíntese e a produção de lipídios, logo, impactar negativamente o crescimento das microalgas. A elevada relação de N/P é positiva para elevar a taxa de crescimento e produção de biomassa quando a fonte de carbono da cultura é exclusivamente o CO₂ atmosférico (ZHAO; SU, 2014).

O pH também é um fator de grande importância em cultivos de microalgas, sendo também preponderantes para o desenvolvimento desses organismos (ZHAO; SU, 2014). Alta concentração de carbono inorgânico, pode resultar numa diminuição do pH, o que pode ter um efeito adverso na fisiologia das microalgas (BARTLEY et al., 2014). Existe uma relação complexa entre a concentração de CO₂ e o pH do cultivo, devido ao equilíbrio químico entre CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻ e CO₃⁻² (Figura 1), logo, o pH pode ser controlado pela inserção de carbono inorgânico no sistema, na faixa desejada de pH (BARTLEY et al., 2014). Considerando uma baixa dissolução do CO₂ atmosférico na água, devido a sua baixa concentração no ar, o consumo do CO₂

dissolvido pelas microalgas pode causar o aumento do pH para valores maiores que 10, impactando na produção de biomassa (ZHAO; SU, 2014).

Figura 1: Equilíbrio químico das formas do carbono inorgânico em ambientes aquáticos.



Fonte: Autoria própria

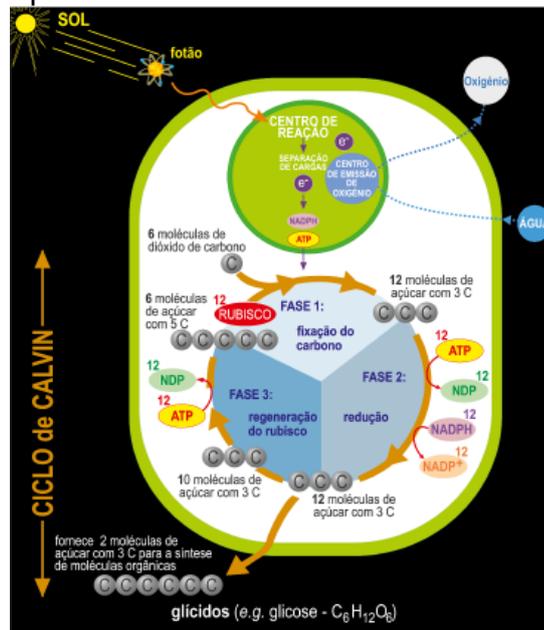
O pH desempenha papel de grande importância em muitos processos celulares, incluindo o metabolismo energético, estrutura e função de organelas, enzimas e proteínas (JIA; YUAN, 2016). As microalgas crescem bem em intervalos ideais de pH, podendo diferenciar de espécie para espécie. *Synechococcus sp.* e *Spirulina platensis* tem seu crescimento ótimo em pH 6,8 e 9,0 respectivamente, enquanto a *Chlorella sp.* pode se adaptar ao meio e tolerar um pH mais ácido, abaixo de 4,0 e pH mais alto, em torno de 10 (GAO et al., 2014; JIA; YUAN, 2016; ZENG et al., 2011; ZHAO; SU, 2014). O pH nos extremos da faixa ideal pode causar o desequilíbrio de muitos processos celulares que podem levar ao colapso da cultura (JIA; YUAN, 2016). Por isso, manter o pH estável em culturas de microalgas é um dos fatores preponderantes.

O pH também pode afetar a absorção de nutrientes. Segundo Zhou et al., (2017) as faixas ótimas de pH para *Chlorella vulgaris* para a remoção de compostos nitrogenados é de 7 a 8. Em um sistema de cultivo de *Bacillus licheniformis* e *C. vulgaris*, em pH 7,0 verificou-se a melhor remoção de compostos nitrogenados, enquanto que nesse valor de pH não se observou impacto significativo na remoção de fósforo (JIA; YUAN, 2016). Em relação aos compostos nitrogenados, o pH pode ter um efeito sobre nitrogênio amoniacal, aumentando as concentrações de amônia livre

no cultivo em pH básico. Também, o pH mais alto pode estar relacionado a precipitação de fósforo na forma de fosfato de cálcio (CAI; PARK; LI, 2013).

Valores baixos de pH também podem impactar na produção de microalgas, tendo um efeito inibidor na atividade da enzima Ribulose Carboxilase Oxigenase (RuBisCo) (Figura 2), impactando na absorção de carbono inorgânico no sistema fotossintético das microalgas (ZHAO & SU, 2014). Nessa condição o cultivo entra em colapso, pois não há geração de energia para o funcionamento do metabolismo, levando a cultura à morte.

Figura 2: Esquema da atividade fotossintética em microalgas.



Como se pode observar, as microalgas são sensíveis ao seu meio, sendo também os fatores físicos como a temperatura e intensidade luminosa importantíssimos nos seus cultivos. Portanto, para a otimização da produção de microalgas é necessário levá-los em consideração, buscando atender as demandas desses organismos (JIA; YUAN, 2016).

A faixa de temperatura ótima para o crescimento desses microrganismos varia de 15 a 36°C (ZHAO; SU, 2014). Baixas temperaturas são desfavoráveis à cultura, impactando os processos fisiológicos, o que inclui a atividade da enzima RuBisCo, levando a redução na taxa de fotossíntese e, conseqüentemente, na produção de biomassa de microalgas. Altas temperaturas também são prejudiciais às culturas de microalgas, pois inibem a taxa metabólica e reduz a solubilidade do CO₂ (ZHAO; SU,

2014). Essa redução de solubilidade do CO₂ pode interferir na atividade da RuBisCo, fazendo-a se ligar em O₂, em vez de CO₂, reduzindo a taxa de conversão do carbono em biomassa de 20 a 30% (ZENG et al., 2011). Porém, há algumas espécies capazes de se adaptarem a temperaturas altas, entre 35 a 42°C (ZHAO; SU, 2014).

A luz é um dos fatores essenciais e obrigatórios para a realização da fotossíntese. Neste processo, as microalgas, convertem a energia luminosa em energia química e, conseqüentemente, execução das funções metabólicas (JIA; YUAN, 2016). A intensidade da luz deve ser suficiente para que todo ambiente da cultura esteja recebendo luz (CHEAH et al., 2015). Altas intensidades de luz permitem a penetração da quantidade ideal ou suficiente de luz em culturas muito densas, permitindo alta taxa fotossintética e produtividade (ZENG et al., 2011).

Culturas muito densas podem influenciar a incidência da luz, deixando gerando zonas afóticas, o que impede a realização da fotossíntese e, logo, a produção e sobrevivência da cultura (QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015). Desta forma, os sistemas de cultivo de microalgas devem ser adequadamente projetados com uma ampla razão de superfície-volume, visando à captura de luz, mistura apropriada para homogeneidade da cultura, a fim de proporcionar a transferência de fótons para todo o cultivo e evitando o auto sombreamento (JIA; YUAN, 2016; LI et al., 2014). Por outro lado, a intensidade da luz muito excessiva, principalmente em culturas pouco densas, pode acarretar na fotoinibição e a produção ser afetada (CHEAH et al., 2015).

3.2.1. Suplementação de Carbono Inorgânico

Apesar das águas residuárias possuírem altas concentrações de N e P, a quantidade de carbono inorgânico não é o suficiente para atender a razão ideal (106:16:1 – C:N:P) (GEIDER; LA ROCHE, 2002; SUGANYA et al., 2016). Além disso, as trocas gasosas com a atmosfera, ou seja, o sequestro de dióxido de carbono (CO₂), não são suficientes para o crescimento máximo de um cultivo de microalgas (QUINN; DAVIS, 2015b; SINGH; TIWARI; DAS, 2016; VADLAMANI et al., 2017). Desta forma, faz-se necessária a inserção de carbono, para atender os requisitos nutricionais requeridos pelas microalgas, visando a maior produtividade de biomassa.

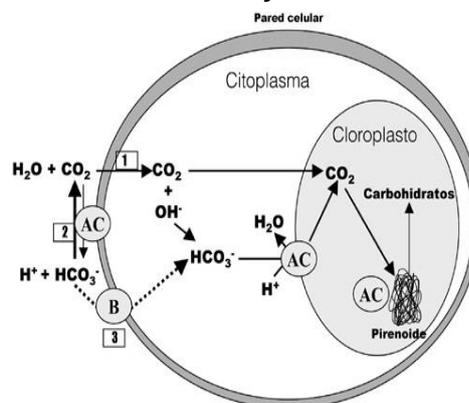
A suplementação de carbono inorgânico biodisponível é realizada, comumente, utilizando-se CO₂. A produção de biomassa de microalgas pode ser elevada com a

suplementação de diferentes proporções de CO_2 , além de se apresentar como uma das alternativas mais eficazes para reduzir a concentração desse gás na atmosfera (ROSA et al., 2011). Desta forma, há redução do impacto ambiental gerado pelo lançamento de CO_2 na atmosfera e, concomitantemente, pode atuar na geração de biocombustíveis (PRANDINI et al., 2016; ROSA et al., 2011; ZENG et al., 2011).

As formas assimiláveis de carbono inorgânico pelas microalgas são o CO_2 e o HCO_3^- (Figura 3). As microalgas podem assimilar o carbono inorgânico por três diferentes vias de assimilação: direta do dióxido de carbono através da parede celular e membrana plasmática; e/ou pela utilização de bicarbonato através da ação da enzima anidrase carbônica (AC), convertendo os íons HCO_3^- em CO_2 ; ou ainda pelo transporte ativo do bicarbonato diretamente através da parede celular e membrana plasmática (LOPES, 2007; RAVEN; COCKELL; DE LA ROCHA, 2008). Essas duas últimas formas de assimilação ocorrem ao custo de gasto energético.

A AC e a ribulose 1,5 bifsosfato carboxilase/desidrogenase (RuBisCo) são as responsáveis pela biocatálise das reações para a assimilação de carbono inorgânico pelas microalgas (RAVEN; COCKELL; DE LA ROCHA, 2008; VADLAMANI et al., 2017). A AC converte o bicarbonato em dióxido de carbono, suprindo a RuBisCo com CO_2 necessário. Essa enzima possui elevada eficiência na reação, sendo capaz de elevar os níveis de CO_2 intracelulares em concentrações superiores a 1000 vezes a concentração do meio externo (LOPES, 2007; RAVEN; COCKELL; DE LA ROCHA, 2008). A RuBisCo, por sua vez, fixa o CO_2 celular em carbono orgânico (VADLAMANI et al., 2017).

Figura 3: Formas e mecanismos de assimilação de carbono inorgânico por microalgas.



A suplementação de carbono inorgânico em cultivos de microalgas pode ser por injeção de CO₂ ou adição de carbonatos. Têm-se estudado a inserção de carbono a partir de gases de combustão, os quais são boas fontes de carbono por possuírem em sua composição altas concentrações de CO₂ (SINGH; TIWARI; DAS, 2016). Considerando esses gases, há de avaliar a utilização do gás da combustão do biogás gerado nos sistemas de tratamento anaeróbico de esgoto como fonte de carbono em sistemas de produção de biomassa de microalgas.

Comumente se utiliza o CO₂ para a suplementação de carbono em cultivos de microalgas, visando a minimização ou eliminação da emissão de CO₂ na atmosfera. Estudos vêm relatando o uso de gases de combustão derivado de sistemas de combustão como a sua principal fonte de suplementação do carbono inorgânico em cultivos de microalgas (THIANSATHIT; KEENER; KHANG, 2015). Estes gases são ricos em CO₂ e podem ser obtidos a baixo custo, dependendo da logística do transporte e a distância da origem do gás (PRANDINI et al., 2016). A fração de volume de CO₂ nos gases de combustão é geralmente entre 10-15% (CHEAH et al., 2015; THIANSATHIT; KEENER; KHANG, 2015). Porém há de se avaliar os efeitos dos componentes dos gases de combustão, os quais podem ser tóxicos e influenciar negativamente culturas de microalgas (CHEAH et al., 2015).

Além do uso do gás de combustão, há uma nova tendência da utilização da integração entre o cultivo de microalgas e a produção de biogás (HADIYANTO; HENDROKO, 2014). Considerando a composição do biogás, 65 a 70% de CH₄, 25 a 35% de CO₂ e traços de H₂S e NO_x, o dióxido de carbono pode ser oferecido a cultivo de microalgas (HADIYANTO; HENDROKO, 2014; MEIER et al., 2017). Portanto, a integração de microalgas-biogás em águas residuárias pode ser uma das opções para as potenciais fontes de biorrefinarias (HADIYANTO; HENDROKO, 2014; MEIER et al., 2017). O uso do biogás para ser utilizado na geração de energia requer etapas de purificação visando a obtenção do biometano. A grande parte dos protocolos atuais estabelecem que o biometano deve ter uma concentração máxima de 2 a 6% de CO₂ (MEIER et al., 2017).

Desta forma o consorcio de cultivo de microalgas com unidades produtoras de biogás é altamente possível, gerando benefícios para o sistema como um todo. Porém, a injeção direta de biogás em cultivo de microalgas usando fotobiorreatores fechados

não é viável, pois as microalgas liberam O_2 durante a fotossíntese, adicionando ao meio 1 mol de O_2 é por cada mol de CO_2 capturado (MEIER et al., 2017). Desta forma, o processo pode se tornar altamente perigoso, devido à mistura de CH_4 e O_2 . Por isso, a maioria dos padrões para uso de biometano normatiza que as concentrações máximas de O_2 estejam abaixo de 1% (MEIER et al., 2017).

Nesses sistemas a injeção do biogás deve ocorrer no período claro da fotossíntese, pois durante a fase escura as microalgas realizam a respiração, ou seja, liberam CO_2 no meio (MEIER et al., 2017). Dessa forma, sistemas de produção de biogás integrados a cultivo de microalgas não são capazes de operar continuamente, sendo necessário o armazenamento do biogás produzido durante a noite para a injeção no cultivo durante o dia (MEIER et al., 2017). Yan e Zheng (2013), testaram 3 fotoperíodos diferentes em um sistema integrado de biogás e cultivo de microalgas, observando diferenças na produção de biomassa e capacidade de captura de CO_2 .

Em estudos e produções comerciais de biomassa de microalgas, geralmente, são utilizados fontes ambientais de CO_2 , como o CO_2 puro ou misturado com o ar (CUELLAR-BERMUDEZ et al., 2020; PRANDINI et al., 2016; THIANATHIT; KEENER; KHANG, 2015). Um cultivo de *Chlorella* sp. obteve crescimento com suplementação de 40% (v/v) de CO_2 (SYUKRI et al., 2011). Porém, Lam, Lee e Mohamed (2012), afirmaram que *Chlorella* sp. só são capazes de crescer em meio com injeção de menos de 2% (v/v) de CO_2 , e que em concentração maiores que essa ocorre a inibição do crescimento. Já Jiang et al. (2011), verificaram que com a injeção de CO_2 em concentração de 15% (v/v) aumentou em 58% a produção de biomassa de *Nannochloropsis* sp.

Estes estudos revelam que mesmas espécies e espécies diferentes de microalgas podem ter respostas diferentes em relação à suplementação de CO_2 , como corrobora a Tabela 3, inferindo que existem condições do cultivo que podem determinar o consumo desse gás pelas microalgas. Apesar de ser requerido, o crescimento de microalgas pode ser inibido por injeção contínua e de altas concentrações de CO_2 (CHEAH et al., 2015).

Tabela 3: Produção de diferentes espécies de microalgas com suplementação de CO₂.

Espécie de Microalga	Suplementação de CO ₂ (%)	Produção de Biomassa (mg L ⁻¹ d ⁻¹)
<i>Aphanothece microscopica</i>	15	770
<i>Chlorella kessleri</i>	18	87
<i>Chlorella vulgaris</i>	Ar	40
<i>Chlorella vulgaris</i>	15	228
<i>Dunaliella</i>	3	170
<i>Haematococcus pluvialis</i>	34	76
<i>Microcystis aeruginosa</i>	15	243
<i>Microcystis ichthyoblade</i>	15	258
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Ar	16
<i>Scenedesmus obliquus</i>	6	160
<i>Scenedesmus obliquus</i>	10	155
<i>Scenedesmus obliquus</i>	18	140
<i>Scenedesmus obliquus</i>	20	134
<i>Scenedesmus obliquus</i>	30	81
<i>Scenedesmus obliquus</i>	50	56
<i>Scenedesmus obliquus</i>	60	293
<i>Scenedesmus sp.</i>	15	304
<i>Spirulina platensis</i>	3	820
<i>Spirulina platensis</i>	2,5	995
<i>Spirulina sp.</i>	12	220
<i>Thermosynechococcus elongatus</i>	20	90

Adaptado de THIANATHIT *et al.*, 2015; MILANO *et al.*, 2016

Desta forma, a resposta quanto a suplementação de CO₂ em cultivos de microalgas ainda é muito incerta, podendo haver menor desempenho de crescimento em concentrações maior que 1% (v/v). Por outro lado, algumas microalgas são eficientes na biofixação do carbono oriundo do CO₂, aumentando a produção de biomassa com maiores concentrações de dióxido de carbono. Porém, a maioria das microalgas cresce apenas em baixas concentrações de CO₂, e são inibidas com injeção de concentrações superiores a 5% (v/v) de CO₂ (THIANATHIT; KEENER; KHANG, 2015).

3.2.2. Sistemas de cultivo de microalgas

A seleção do sistema de cultivo de microalgas é a chave para remoção eficiente de nutrientes e produção efetiva de biomassa. Os sistemas de produção são divididos, basicamente, em sistemas abertos, tais como as lagoas de alta taxa, e os sistemas fechados, dos quais se encontra na literatura várias formas e materiais (CUELLAR-BERMUDEZ *et al.*, 2020; KOSINKOVA *et al.*, 2015; RAZZAK *et al.*, 2013).

Também têm-se desenvolvido sistemas híbridos, que combinam sistema aberto e fechado, tendo potencial para alta produtividade de biomassa com alta remoção de nutrientes (RAZZAK et al., 2013). Três aspectos têm sido apontados como os principais na produção de biomassa de microalgas em fotobiorreatores, a mistura, a incidência de luz e a injeção de gás (QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015).

3.2.2.1. Sistemas abertos

Os sistemas abertos são comumente aplicados para o cultivo de microalgas em grande escala devido ao seu baixo custo e facilidade de operação e manutenção (CHEAH et al., 2015; RAZZAK et al., 2013). Esses sistemas possuem elevada área superficial, permitindo o sequestro do CO₂ atmosférico e, logo, a sua utilização pelas microalgas. Existem vários tipos de sistemas abertos de produção de biomassa de microalgas, como o canal adutor, lagoas rasas ou lagos circulares (MILANO et al., 2016). O sistema aberto mais comum são as lagoas de alta taxa, chamadas em inglês de *raceway ponds* ou *High Rate Algal Ponds* (HRAP) (Figura 4). Sua escolha se dá ao seu grande potencial de produção de biomassa de microalgas com aplicação comercial, principalmente para fins de produção de biocombustíveis (MILANO et al., 2016; QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015).

Figura 4: Lagoa de Alta Taxa



Fonte: Autoria própria

Uma seleção adequada da localização da lagoa é necessária para garantir irradiação de luz adequada. A localização também é relevante no que diz respeito ao tipo de espécie de alga a ser cultivada. Esses sistemas abertos podem ser semelhantes a

uma pista de corrida ou um canal oval, geralmente rasa, de 15 a 80 cm de profundidade, permitindo a entrada da luz solar, fazendo com que toda coluna d'água seja eufótica, propiciando, assim, a fotossíntese em todo o sistema (CHEAH et al., 2015; MILANO et al., 2016).

Eles geralmente são construídos usando concreto, mas também podem ser desenvolvidas em outros tipos de materiais, como a fibra de vidro e outros tipos de plásticos (RAZZAK et al., 2013). O líquido e a biomassa são misturados por um propulsor com pás, viabilizando uma maior e melhor distribuição dos nutrientes, suspensão das microalgas na coluna d'água e trocas gasosas (MILANO et al., 2016). Aeradores também podem ser usados para aumentar o aporte de dióxido de carbono.

Os sistemas abertos de cultivo de microalgas estão expostos às variações das condições climáticas (CHEAH et al., 2015; RAZZAK et al., 2013). Essas flutuações sazonais podem afetar a intensidade luminosa e a temperatura. Além disso, para a construção desses sistemas é necessária uma área significativa de terra, o cultivo corre alto risco de contaminação de outras espécies, competindo por recursos com a cultura e até mesmo predadores, além da evaporação da água, ocasionando perdas significativas de volume (BELL et al., 2016; CHEAH et al., 2015). O controle das condições ambientais nesses sistemas são difíceis, havendo impacto direto na produtividade e na qualidade da biomassa (MILANO et al., 2016).

Em sistemas abertos as microalgas podem crescer sob condições desfavoráveis, resultando em menores produções. Desta forma, há a necessidade de maior controle quanto ao carbono inorgânico disponível, espécies predadoras, parasitas e competidoras, biofloculação e a estabilidade da cultura (QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015). Mesmo assim, as lagoas de alta taxa são comumente utilizadas no cultivo de *Chlorella sp.*, *Spirulina platensis*, *Haematococcus sp.* e *Dunaliella salina*, alcançando alta produtividade (MILANO et al., 2016).

Devido a limitação de carbono, uma vez que apenas 5% é diretamente transferido da atmosfera, as lagoas de alta taxa possuem menor produtividade de *Chlorella sp.* e *Spirulina sp.* quando comparado com sistemas fechados com suplementação de CO₂ (GODOS et al., 2014). Visando melhores produções de biomassa de microalgas, sistemas de injeção de CO₂ atmosférico ou oriundo de gás de combustão, tem sido

desenvolvidos para aplicação em lagoas de alta taxa (CHEAH et al., 2015). São relatadas, em lagoas de alta taxa, produtividades acima de 40 g/m²/dia de biomassa com microalgas, no entanto, essas produtividades não são mantidas ao longo do ano devido às variações climáticas, observando-se produtividades médias de 10 a 15 g/m²/dia (EUSTANCE et al., 2016a).

3.2.2.2. Sistemas Fechados

Os sistemas fechados foram concebidos para superar os problemas associados com os sistemas abertos (MILANO et al., 2016). Normalmente, necessitam de menos espaço para a sua instalação, apresenta menor perda de líquido por evaporação e possuem maior eficiência de captura de CO₂, porém, pode ser necessária a adoção de sistema controle de temperatura do sistema, o que eleva ainda mais os custos (CUELLAR-BERMUDEZ et al., 2020; RAZZAK et al., 2013).

Os fotobiorreatores fechados suscitaram muito interesse de pesquisadores devido ao melhor controle dos parâmetros de cultivo e pela capacidade maior de satisfazer a exigência de carbono pelas microalgas (CHEAH et al., 2015; RAZZAK et al., 2013). Esses sistemas alcançam alta eficiência fotossintética e elevadas produções de biomassa em comparação com os sistemas abertos (CHEAH et al., 2015). Os fotobiorreatores fechados são projetados para maximizar a eficiência fotossintética e a eficiência de fixação do CO₂, minimizar as zonas escuras e o consumo de energia.

As pesquisas têm focado em projetar grandes fotobiorreatores para maiores produções de biomassa de microalgas (BELL et al., 2016; RAZZAK et al., 2013). Geralmente, esses reatores são projetados para permitir a mistura completa, garantindo a homogeneização dos nutrientes e células, elevando a eficiência de produção.

Os fotobiorreatores podem ser agrupados com base em sua geometria ou dependendo do material usado para sua construção. Existem várias formas de fotobiorreatores fechados (FBR), buscando a melhor eficiência de absorção da luz, tais como os de coluna, tubulares e a placa plana, sendo todos construídos de material transparente, geralmente vidro ou algum tipo de plástico (Figura 5) (MILANO et al., 2016; RAZZAK et al., 2013). Eles permitem o cultivo de uma única espécie de microalga e são capazes de produzir grande quantidade de biomassa. Esses sistemas

são mais práticos e produtivos, devido aos controles que podem ser aplicados nas culturas, tais como pH, temperatura, concentração de CO₂, entre outros, além de reduzir o risco de contaminação com outros microrganismos.

Figura 5: Exemplos de tipos de sistemas fechados de cultivo de microalgas.



Fonte: Autoria própria; Bioneer; Greenenergy e Novagreen

Essas vantagens são ainda mais importantes quando se deseja cultivar espécies específicas de microalgas com algum tipo de potencial desejado, como para fins farmacêuticos, alimentares e até de biocombustíveis (CHEAH et al., 2015). No entanto, os custos de implantação e operação dos sistemas fechados são muito mais elevados do que os sistemas abertos (MILANO et al., 2016).

As formas tubulares têm se apresentado como uma boa opção para a produção de microalgas. Esses fotobiorreatores podem ser dispostos verticalmente, horizontalmente ou inclinados. Devido a sua superfície e geometria, eles possibilitam grande entrada de luminosidade, conferindo maior contato do CO₂ com o meio líquido, aumentando a transferência de massa (CUELLAR-BERMUDEZ et al., 2020). Eles

permitem a suplementação mais eficiente de CO₂, adição de nutrientes e remoção do O₂ produzido na fotossíntese.

Os FBRs tubulares, geralmente, possuem diâmetro de 5 a 20 cm, a fim de permitir a entrada da luz solar num todo, gerando, assim, maiores produtividades de biomassa de microalgas (ZHAO; SU, 2014). Embora resultem em altas taxas de crescimento de microalgas, esses sistemas tem o fator limitante de tamanho, o que impacta diretamente no volume do cultivo e, conseqüentemente, na quantidade de biomassa produzida. Comumente encontram-se reatores de capacidade máxima de 20L, sendo necessárias várias unidades, interligadas ou individuais, para se alcançar uma produção mais significativa (CHEAH et al., 2015).

Como existem diferentes tipos de fotobiorreatores fechados, eles assim diferem em seu custo e em outros requisitos operacionais, sendo difícil compará-los. Outra desvantagem desse tipo de sistema é a dificuldade no aumento do reator e a incrustação biológica que impacta do fornecimento de luz para o cultivo (RAZZAK et al., 2013). Em relação à bioincrustação, esforços consideráveis têm sido direcionados gerar sistemas autolimpantes.

3.2.2.3. Sistemas híbridos

Os sistemas híbridos superam as limitações de produtividade dos sistemas abertos e o alto custo inicial e operacional associado aos sistemas fechados. Os FBR híbridos podem ser a solução para o aumento das produções de biomassa de microalgas em grande escala e economicamente mais viável (RAZZAK et al., 2013). Nesses sistemas, as microalgas são primeiramente cultivadas em um sistema fechado, a fim de alcançar alta concentração ou densidade celular. Atingindo a densidade desejada, a cultura é colocada em um sistema aberto. Esse processo reduz a contaminação e a competição com outros organismos, pois as microalgas tornam-se, imediatamente, a espécie dominante, competindo de forma muito eficaz com outros microorganismos (RAZZAK et al., 2013).

3.3. Tratamento de Esgoto

O esgoto doméstico é um tipo de água residuária constituído em 99% de água, o 1% restante é formado por compostos orgânicos, tais como proteínas, carboidratos, óleos

e graxas, sólidos suspensos, sedimentáveis e dissolvidos, nutrientes como o N e P, sais, metais, microrganismos em geral, dos quais alguns são patogênicos (ABDEL-RAOUF; AL-HOMAIDAN; IBRAHEEM, 2012). Pode-se observar também contaminantes decorrentes de atividades industriais. As características físico-químicas gerais dos esgotos sanitários são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Características físico-químicas de esgoto doméstico bruto em países em desenvolvimento.

PARÂMETROS	UNIDADE	FAIXA	TÍPICO
pH	-	6,7 – 8,0	7,0
DBO ₅	mg O ₂ /L	250 – 400	300
DQO	mg O ₂ /L	450 – 800	600
Nitrogênio Total	mg/L	35 – 60	45
Nitrogênio Orgânico	mg/L	15 – 25	20
N-NH ₃	mg/L	20 – 35	25
Fósforo Total	mg/L	4 – 15	7,0
ST	g/L	700 – 1350	1100
SSV	g/L	165 – 350	320
SDT	g/L	500 – 900	700
SDV	g/L	200 – 350	300

Fonte: Von Sperling e Chernicharo, 2005

O principal objetivo dos processos de tratamento de águas residuárias é reduzir as concentrações de poluentes para níveis abaixo dos padrões específicos regulamentados pelas legislações ambientais. O tratamento também visa acelerar os processos naturais de auto-purificação da água. Podem ser adotados processos físicos, químicos e biológicos, ou a combinação desses processos, para o tratamento de águas residuárias. Dependendo do tipo de tratamento e suas combinações, os efluentes podem ser categorizados como águas residuárias primárias, secundárias e terciárias (RAZZAK et al., 2013).

As tecnologias de tratamento de águas residuárias mais utilizadas têm como fundamento processos físico-químicos e biológicos. Como exemplo pode-se destacar os filtros biológicos, lagoas de estabilização, lagoas de alta taxa, sistemas de lodos ativados, reatores anaeróbios, dentre outros (GIACOBBO, 2011). A escolha do tipo de tratamento deve ser baseada no nível de tratamento que se deseja obter, tendo em vista as normas de lançamentos de efluentes, investimento financeiro de instalação e operação e outras questões locais. Os sistemas biológicos podem ser baseados em microrganismos de metabolismo aeróbio e anaeróbio. Dentre os aeróbios, mundialmente se destaca o tratamento por lodos ativados. Mas em regiões

de clima tropical, como é o caso Brasil, o tratamento anaeróbio é uma opção viável para tratamento de esgoto doméstico.

Neste contexto, destacam-se reatores anaeróbios de manta de lodo e fluxo ascendente, chamado de UASB, sigla de *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (AL., 2014; FRANCI GONÇALVES et al., 2002; OLIVEIRA; VON SPERLING, 2011). Esses sistemas agregam vantagens ao tratamento biológico em relação aos processos aeróbios convencionais, devido à sua baixa produção de lodo, baixo consumo de energia, baixo custo de implantação e operação, além de gerar biogás com altas concentrações de metano, ou seja, pode ser um sistema gerador de energia (AL., 2014; FRANCI GONÇALVES et al., 2002; MEENA et al., 2019; OLIVEIRA; VON SPERLING, 2011).

3.4. Tratamento de água residuárias em processos com microalgas

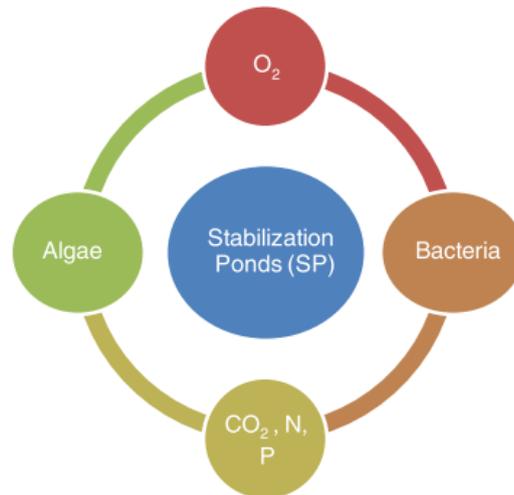
A utilização de microalgas para tratamento de águas residuárias, utilizando lagoas de estabilização, ocorre há mais de 3000 anos no mundo e foi empregado em larga escala nos EUA no ano de 1901 (JIA; YUAN, 2016; QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015). Mas foi, em particular, nos últimos 50 anos que a aplicação de microalgas para tratamento de esgoto começou a ganhar importância, sendo, atualmente, amplamente aceito que esse sistema pode ser tão eficaz quanto os sistemas de tratamento convencionais (BIRIS-DORHOI et al., 2016).

Este conceito baseia-se no metabolismo das microalgas e seus requisitos nutricionais e nas características das águas residuárias (BIRIS-DORHOI et al., 2016). As águas residuárias possuem altas concentrações de nutrientes, tais como o nitrogênio e fósforo, podendo causar a eutrofização de ambientes aquáticos e, conseqüentemente, desencadear vários outros problemas ecológicos (JEBALI et al., 2015; RAZZAK et al., 2013).

Assim, nos sistemas de tratamento de esgoto com microalgas, os nutrientes como o nitrogênio e fósforo são incorporados por elas, as quais também consomem o CO₂ e liberam o O₂ que será utilizado por bactérias aeróbias na degradação da matéria orgânica (Figura 6) (JIA; YUAN, 2016; QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015). As microalgas, ao assimilarem os nutrientes conseguem incorporá-los à sua biomassa, gerando então constituintes biológicos, como proteínas, carboidratos,

lipídios, entre outros, que podem ser utilizados para a geração de bioprodutos (RAZZAK et al., 2013).

Figura 6: Sistema de consorcio entre microalgas e bactérias no tratamento de águas residuárias.



Fonte: Arita (2015)

É importante destacar que o aumento de biomassa em sistema com microalgas é bem diferente dos tratamentos biológicos tradicionais, que usam microrganismos, como as bactérias e arqueas, para decompor compostos orgânicos. Enquanto nos tratamentos convencionais, o aumento da biomassa é um problema, tendo em vista os seus usos ainda insipientes e não viáveis na maioria dos casos, pois gera custos para a sua disposição (RAZZAK et al., 2013). Já os sistemas com microalgas geram uma biomassa de grande valor, que pode ser utilizada para a produção de biocombustíveis e outros bioprodutos de alto valor agregado.

São vários gêneros de microalgas e algas encontrados em lagoas de estabilização, tais como *Chlorella*, *Ankistrodesmus*, *Scenedesmus*, *Euglena*, *Chlamydomonas*, *Oscillatoria*, *Miicractiniu* e *Golenkinia* (ABDEL-RAOUF; AL-HOMAIDAN; IBRAHEEM, 2012). Entretanto, *Chorella* e *Scenedesmus*, são as que apresentam maior tolerância em águas residuárias municipais e com alta eficiência de remoção de nutrientes (ARITA et al., 2015; JEBALI et al., 2015). Essas espécies possuem alto potencial para remover os nutrientes do esgoto sanitário, podendo alcançar remoções acima de 60% de nitrogênio e fósforo, além de considerável remoção de DBO e DQO (RAZZAK et al., 2013). Wang e Lan (2011) investigaram a remoção de nitrogênio e fósforo utilizando uma espécie de microalgas chamada *Neochloris oleoabundans* cultivada em esgoto sanitário tratado em nível secundário. Os resultados mostraram que a

remoção de compostos nitrogenados variou de 78% a 99% dependendo da relação N/P. Já a remoção do fósforo chegou a 100%.

Estão sendo realizados esforços significativos de pesquisa para se alcançar a viabilidade de uso de microalgas para remover nitrogênio e fósforo de forma ainda mais eficiente (RAZZAK et al., 2013). Entretanto, os processos atuais que utilizam microalgas no tratamento de águas residuárias já são recomendados em vez dos tratamentos terciários convencionais.

Destaca-se que os custos para modernização de plantas de tratamento de esgoto com potencial para remoção de N e P é muito alto, o que em muitos casos é inviável para muitas empresas de saneamento (QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015). Desta forma, a aplicação de microalgas nesses sistemas diminui os custos operacionais, é mais eficiente que outros processos de tratamento avançado de efluentes, além de produzir uma biomassa de valor econômico (CHOI; LEE, 2015; ZHU et al., 2014).

Além da remoção de nutrientes, as microalgas possuem capacidade de remoção de micropoluentes e microcontaminantes, tais como os metais pesados, corantes, fármacos, substâncias radioativas e outros microorganismos (BIRIS-DORHOI et al., 2016). Microcontaminantes em efluentes de águas residuárias podem causar sérios problemas se entrarem no processo de tratamento de água superficial para consumo humano e gerar impactos aos ecossistemas (RAZZAK et al., 2013).

O cultivo de microalgas associado ao tratamento de águas residuárias proporciona uma produção de biomassa com valor econômico e também garante o descarte seguro de efluentes removendo nutrientes inorgânicos (nitrogênio e fósforo) (JIA; YUAN, 2016). Assim, a utilização desse processo oferece vantagens interessantes em relação aos tratamentos convencionais, tais como ser economicamente viáveis, baixa demanda de energia, menor formação de lodo, redução de emissões de gases de efeito estufa (GEE) e, principalmente, produção de biomassa (OILGAE, 2009)

Vários tipos de águas residuárias têm sido testadas como meio de cultivo de microalgas, tais como efluentes de tratamento biológico aeróbios e anaeróbios de esgotos, centrifugados de esgotos e até mesmo o próprio esgoto bruto (QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015). O uso de águas residuárias em sistemas de

produção de microalgas é de grande importância, não apenas pela diminuição dos custos do seu cultivo, mas também por remover nutrientes como o N e P, apresentando-se como uma opção viável de tratamento terciário ou avançado do esgoto e, logo, minimizando o lançamento de efluentes ricos em nutrientes, evitando a eutrofização de corpos d'água (PERAZZOLI et al., 2016). Além disso, esse nível de tratamento de esgoto pode gerar um efluente de alta qualidade para reuso em atividades que não requerem água potável. Arita et al., (2015), Jebali et al., (2015) e Perazzoli et al., (2016) consideraram as águas residuárias como alternativa viável para o cultivo de microalgas.

O interesse do crescimento de microalgas em águas residuárias não está relacionado apenas ao tratamento terciário de efluentes, mas também no que tange a produção de biomassa para aplicação no setor de bioenergias (QUIROZ ARITA; PEEBLES; BRADLEY, 2015). Há de se destacar que o interesse pela utilização de águas residuárias, como meio de cultivo de microalgas se deu pelos custos dos meios de cultura sintéticos, à base de fertilizantes, o que também poderia gerar uma competição por nutrientes entre os setores agrícolas e de saneamento (ERKELENS et al., 2014). Apesar de águas residuárias serem ricas em nutrientes e poderem ser utilizadas como meio de cultivo viável de microalgas, os desafios ainda estão presentes, incluindo o estabelecimento da relação ótima de C:N:P, principalmente pela baixa concentração de carbono inorgânico no esgoto (CHEAH et al., 2015).

3.5. Biocombustíveis

Os biocombustíveis se mostram como fontes potenciais de geração de energia para atender a uma parte importante da demanda presente e futura de energia no planeta (MILANO et al., 2016). Nas últimas décadas, houve uma busca e um rápido crescimento global da produção de biocombustíveis líquidos. Os primeiros foram os biocombustíveis derivados, principalmente, de culturas alimentares e do próprio petróleo, incluindo-se a cana-de-açúcar, beterraba, óleos vegetais e gorduras animais. Estes combustíveis atingiram o nível comercial e são utilizados em vários lugares, como nos EUA, Brasil e União Europeia. Porém, existem alguns gargalos quanto ao uso extensivo desses combustíveis, pois ainda são menos competitivos economicamente que outros não renováveis, principalmente para o setor de

transportes, além de utilizarem terras agricultáveis, competindo diretamente com a produção de alimentos (MILANO et al., 2016).

Também surgiram os biocombustíveis de segunda geração, produzidos a partir de resíduos, principalmente, agrícolas, como fibras e bagaços, assim como de tratamento de madeira, ou seja, utilizam componentes não-comestíveis de culturas alimentares e também de culturas não-alimentares. No entanto, apesar de não competir diretamente com terras agricultáveis destinadas a produção de alimentos, essa geração de biocombustíveis esbarrou nas baixas taxas de conversão, tornando-os, economicamente, inviáveis (MILANO et al., 2016).

Frente a isso, iniciou-se uma busca por novas fontes de biomassa com potencial de geração viável de combustíveis renováveis. Neste contexto, as microalgas têm sido descritas como uma das matérias-primas mais promissoras de fonte de bioenergia pela comunidade científica e setores econômicos (MENGER-KRUG et al., 2012; DISCART et al., 2014; MAITY et al., 2014; JEBALI et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015). Os biocombustíveis derivados de biomassa de microalgas foram denominados de terceira geração e possuem potencial para produção em larga escala (MILANO et al., 2016). As vantagens dos biocombustíveis de terceira geração em relação aos de primeira e segunda são dadas por várias características do cultivo das microalgas, entre elas: utilização de terras não aráveis, crescimento rápido e em condições adversas a outros cultivos, além de utilização de áreas menores (RIBEIRO et al., 2015).

Dentre os biocombustíveis produzidos a partir da biomassa de microalgas, destaca-se o biodiesel, o bioetanol e o biogás (também chamado de biometano) (JACOB; XIA; MURPHY, 2015). Inicialmente, o foco das pesquisas era o biodiesel, mas os custos envolvidos no processo, tais como secagem, extração de lipídios e o processo de esterificação, tornaram-se um obstáculo na viabilidade econômica dessa opção tecnológica (JACOB; XIA; MURPHY, 2015). O bioetanol, obtido pela fermentação dos carboidratos constituintes da biomassa de microalgas também tem sido investigado e os resultados são promissores, mas ainda não mostram viabilidade econômica (LEE et al., 2015). Esses biocombustíveis são produzidos a partir de compostos específicos da biomassa de microalgas, os lipídios e carboidratos para biodiesel e bioetanol,

respectivamente, e dependem, então, de espécies com altas concentrações desses compostos.

O biogás é considerado como uma fonte de energia renovável, sendo os sistemas de produção de biogás uma importante contribuição para a conversão global de combustíveis fósseis para sistemas de energia renováveis (OLSSON et al., 2014). A produção do biometano, a partir de microalgas, tem sido apontada como mais viável que a de biodiesel e bioetanol (PERAZZOLI et al., 2016). Sua vantagem em relação a esses outros biocombustíveis se dá pela grande quantidade de compostos biodegradáveis presentes na biomassa de microalgas, tais como lipídios, carboidratos e proteínas, os quais podem ser digeridos em sistemas anaeróbios e, conseqüentemente, produzir metano (PERAZZOLI et al., 2016). Desta forma, a produção de biometano não depende de compostos ou espécies específicas, podendo ser convertida nesse biocombustível qualquer substância biodegradável.

A geração de biogás resulta de um processo da degradação anaeróbia da matéria orgânica (MILANO et al., 2016; TONGPRAWHAN; SRINUANPAN; CHEIRSILP, 2014). Esse processo é amplamente utilizado para tratamento de efluentes com altas concentrações de matéria orgânica. Em sistema integrado de tratamento de esgoto por processo anaeróbio e produção de microalgas, a co-digestão da biomassa e da matéria orgânica presente no esgoto é muito interessante, pois elimina a necessidade de se ter dois reatores, diminuindo os custos envolvidos no processo (OLSSON et al., 2014).

Apesar dos combustíveis de terceira geração serem muito promissores, há ainda alguns gargalos tecnológicos a serem superados. Os principais deles estão no cultivo das microalgas, principalmente em relação aos custos dos insumos, dos sistemas de produção e colheita. Pode-se destacar o primeiro deles o uso de água potável, o qual é inviável num cenário em que há a escassez de água para o consumo em praticamente todo o mundo (GONÇALVES, et al., 2016; JEBALI et al., 2015). Assim, a utilização de água residuárias como meio de cultivo é uma opção vantajosa nos cultivos de biomassa com microalgas.

3.6. Carvão ativado

As biomassas, de uma forma geral, têm sido estudadas em várias aplicações, mas principalmente na área de bioenergias (CHANG et al., 2015; DHYANI; BHASKAR, 2018). Dentro disso, processos termoquímicos como a pirólise ou gaseificação têm sido amplamente utilizados para na recuperação de energia, com o potencial de gerar carvão, óleo e gás (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). O tratamento térmico remove a umidade e material volátil, resultando em carvão sólido que apresenta propriedades diferentes dos materiais da biomassa de origem. As principais diferenças estão na porosidade, na área superficial, nas estruturas de poros (microporos, mesoporos e macroporos) e nas propriedades físico-químicas (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

As propriedades do carvão geralmente levam a alta reatividade e, portanto, o carvão pode ser uma alternativa para ser usado como material adsorvente (ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Assim, o carvão resultante de processos térmicos tornou-se um subproduto atrativo, com aplicações que incluem a produção de carvão ativado (CA), podendo ser aplicado como adsorvente no tratamento de águas e efluentes, para a remoção de compostos orgânicos, e também no controle da poluição do ar (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

Os principais fatores para a geração de carvão são a temperatura da pirólise, a taxa de aquecimento, o tempo de permanência da pirólise e o tamanho das partículas. Geralmente, temperaturas mais elevadas influenciam no rendimento de carvão, entretanto podem produzir carvão de maior qualidade. Isso se dá porque à medida que a temperatura é elevada, há um aumento na porcentagem de cinzas e de carbono fixo, ocasionado pela perda de umidade e material volátil (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

O teor de umidade representa a quantidade de água na biomassa, expressa como uma porcentagem da massa do material. O teor de cinzas representa a quantidade de resíduo sólido que resta após a queima total da amostra de biomassa e é composto por compostos recalcitrantes, na grande maioria, não orgânicos, como metais e óxidos. A caracterização da cinza é importante visando a manutenção dos equipamentos envolvidos nos processos térmicos. O material volátil da biomassa é o

vapor condensável e os gases permanentes liberados da biomassa durante o aquecimento. O carbono fixo é o resíduo combustível sólido que permanece depois que a biomassa é aquecida e a matéria volátil é expelida (CAI et al., 2017).

Qualquer material com alto teor de carbono pode ser usado como matéria-prima para a produção de CA (JIN; YU; WU, 2012). Os materiais lignocelulósicos têm sido utilizado comumente para a produção de CA. Esses materiais são compostos principalmente por celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é o polímero orgânico mais abundante e está presente na parede celular das células vegetais. Ela possui unidades repetidas de β -D-glicopiranosose ligadas via ligações glicosídicas β -(1,4), um anel de seis carbonos, também conhecido como piranosose (CAI et al., 2017; DHYANI; BHASKAR, 2018). Os grupamentos de OH⁻ em cada anel de piranosose podem interagir entre si formando ligações de hidrogênio intra e intermoleculares que dão à celulose uma estrutura cristalina e suas propriedades únicas de resistência mecânica e estabilidade química (DHYANI; BHASKAR, 2018).

A hemicelulose é um polímero que consiste em cadeias ramificadas de açúcares, como os monômeros glicose, galactose, manose, xilose, arabinose e o ácido glucurônico. Essas cadeias envolvem as fibras de celulose e são um elo de ligação entre a celulose e a lignina. Diferente da celulose, a hemicelulose é amorfa, com pouca força física. A lignina é uma estrutura molecular complexa e grande contendo polímeros fenólicos aromáticos reticulados e tridimensionais associados entre si. Ela está presente principalmente na camada externa das fibras e é responsável pela rigidez estrutural, mantendo as fibras dos polissacarídeos juntas (CAI et al., 2017; DHYANI; BHASKAR, 2018).

Basicamente, existem duas etapas principais para a preparação e fabricação de CA: a carbonização da biomassa na ausência de oxigênio, e a ativação do produto carbonizado, que pode ser físico ou químico (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). A temperatura de carbonização pode ser realizada na faixa de 400 a 850°C, podendo atingir até 1000°C, e a ativação é realizada, geralmente na faixa de temperatura entre 600 e 900°C e pode influenciar na geração inicial de área superficial no carvão (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Entretanto, hoje há indicações que esses dois processos podem ser realizados em uma única etapa, reduzindo o consumo de energia e tempo (BRITO, et al., 2019; BRITO, 2018).

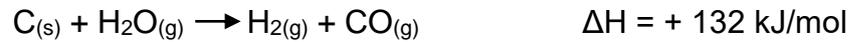
O carvão resultante apenas da carbonização do precursor tem uma área superficial baixa e não é um produto ativo e tem o objetivo de reduzir o conteúdo volátil da matéria-prima, aumentando o teor de carbono fixo para fins de ativação (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Durante a carbonização os átomos de carbono são rearranjados em estrutura turbostrática, semelhante ao grafite (LI, et al., 2007; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

A ativação é um processo que visa aumentar a porosidade de um material carbonoso, que pode ser realizada de forma física ou química, variando as formas e os tamanhos dos poros (MARSH; HEINTZ; RODRIGUEZ-REINOSO, 1997; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). A ativação física geralmente envolve duas etapas, a carbonização de precursor e a ativação do carvão na presença de gases oxidantes adequados, como o dióxido de carbono, vapor, ar ou suas misturas, enquanto a química pode ser realizada em apenas uma etapa (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

Muitos CAs produzidos pelo processo físico de ativação podem não apresentar características satisfatórias para serem usados com adsorvente, podendo ter menor rendimento, área superficial e microporos quando comparado à ativação química (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). No entanto, a ativação química é um processo que necessita de lavagem para a remoção do regeante químico, o que envolve alto consumo de água, sendo um dos fatores desfavoráveis, principalmente do ponto de vista ambiental (SCHETTINO JUNIOR, 2004; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015).

A ativação física refere-se basicamente à oxidação a seco, que envolve a reação entre as amostras e o gás, vapor ou mistura de gases e vapor a uma temperatura superior a 700°C (SCHETTINO JUNIOR, 2004; WU et al., 2018; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). O uso de CO₂ tem sido preferido devido a sua pureza, facilidade de manuseio e ativação a uma temperatura em torno de 800°C, além de uma maior uniformidade de poros (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Porém, o uso de CO₂ vai de encontro aos esforços para conter os gases de efeito estufa. A ativação física, por vapor d'água ou CO₂, produz poros com diâmetros diferentes na estrutura do carvão, o que ocorre pela separação física dos átomos de C, gerando espaços vazios (BRITO, 2018).

Ativação física por vapor d'água é uma reação endotérmica que necessita de energia para ser realizada e é dada pela equação (BRITO, 2018):



No processo de ativação, existem formações de poros e vasos devido à entrada dos gases oxidantes no carvão e remoção dos produtos da reação da carbonização. O processo de ativação primeiro elimina os átomos de carbono mais reativos, gerando assim a porosidade. O desenvolvimento dos poros no processo de ativação pode ser dividido em três fases: abertura de poros anteriormente inacessíveis, desenvolvimento de novos poros por ativação seletiva e alargamento dos poros existentes (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). O processo de ativação é gradual durante o tratamento térmico e pode ser representada pela Figura 7.

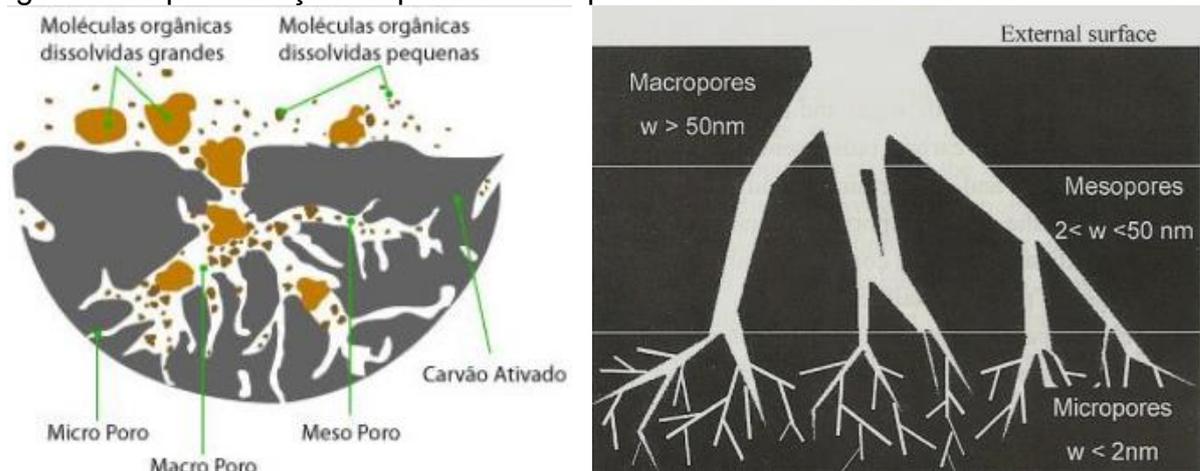
Figura 7: Processo gradual de ativação e formação dos poros durante o tratamento térmico.



Fonte: ANSARI; MOHAMMAD-KHAH, 2009

A área superficial específica (ASE) do carvão é importante porque, como outras características físico-químicas, pode afetar fortemente a reatividade e o comportamento de queima do carvão (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). O tamanho e volume de poros são outras medidas importantes e determinam as propriedades de adsorção do CA. Pode-se classificar os poros em relação aos seus tamanhos, de acordo com a União de Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) - IUPAC em 3 grupos: microporos, mesoporos e macroporos (MARSH; HEINTZ; RODRIGUEZ-REINOSO, 1997; BRITO, 2018; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Segundo a IUPAC os microporos possuem tamanho inferior a 2 nm, os mesoporos de 2 a 50 nm e os macroporos maior do que 50 nm (Figura 8).

Figura 8: Representação esquemática da porosidade de carvão ativado.



Fonte: BRITO (2018)

Os tamanhos dos poros determinam as propriedades de adsorção dos CAs. Poros menores não retêm grandes moléculas de adsorvato e os grandes poros podem não ser capazes de reter pequenos adsorvato (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; THOMMES et al., 2015). Materiais com maior teor de lignina tendem a desenvolver CAs macroporosos, enquanto biomassas com maior teor de celulose produzem CAs com estrutura predominantemente microporosa (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

A natureza química dos CAs influencia significativamente suas propriedades de adsorção, eletroquímicas, catalíticas e outras. De forma geral, CAs com superfícies ácidas são aplicáveis à adsorção adsorvatos básicos, como a amônia, enquanto CAs de superfície básicas são mais adequados para adsorção de adsorvatos ácidos, como o dióxido de enxofre (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Desta forma, os CAs podem ser aplicados como catalisadores para purificação, separação e desodorização de gases industriais e ar interno de ambientes (TSAI; CHANG; LEE, 1998). Os CAs também são aplicados no tratamento de água e efluentes, podendo remover, pesticidas, fenóis, compostos fenólicos, metais pesados, corantes entre outros poluentes orgânicos e inorgânicos (BRITO, 2018; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007).

3.7. Conceito NEXUS

Nos últimos anos, o conceito de integrar água, alimento e energia como elementos indissociáveis em ambientes construídos foi promovido como uma ferramenta para alcançar o desenvolvimento sustentável (MARTÍN; GROSSMANN, 2017). A esse conceito nomeou-se NEXUS, o qual foi apresentado na Conferência de Bonn 2011

como uma alternativa para se alcançar os objetivos de desenvolvimento sustentável da Organização das Nações Unidas (ONU) (MARTINEZ-HERNANDEZ; SAMSATLI, 2017). O princípio básico está na concepção de que para produzir, distribuir e consumir qualquer um desses recursos, água, energia ou alimento, se faz, obrigatoriamente necessário o consumo dos outros dois recursos (GARCIA; YOU, 2017). Assim, preservar um dos recursos gera impacto positivo nos demais (FENG; CHEN, 2016; GARCIA; YOU, 2017).

Dessa forma, água, energia e alimentos estão intimamente ligados e são significativas para o desenvolvimento humano. No que tange o saneamento, sistemas de tratamento de águas residuárias tem alta dependência água-energia, pois consomem energia elétrica nos seus processos. Estima-se que o tratamento de águas residuais é responsável por cerca de 3% da carga de energia elétrica nos países desenvolvidos (FENG; CHEN, 2016). Além disso, há nas águas residuárias nutrientes que podem ser recuperados, visando a aplicação na agricultura, como também, o tratamento eficiente pode gerar água de reúso, impactando positivamente os recursos hídricos.

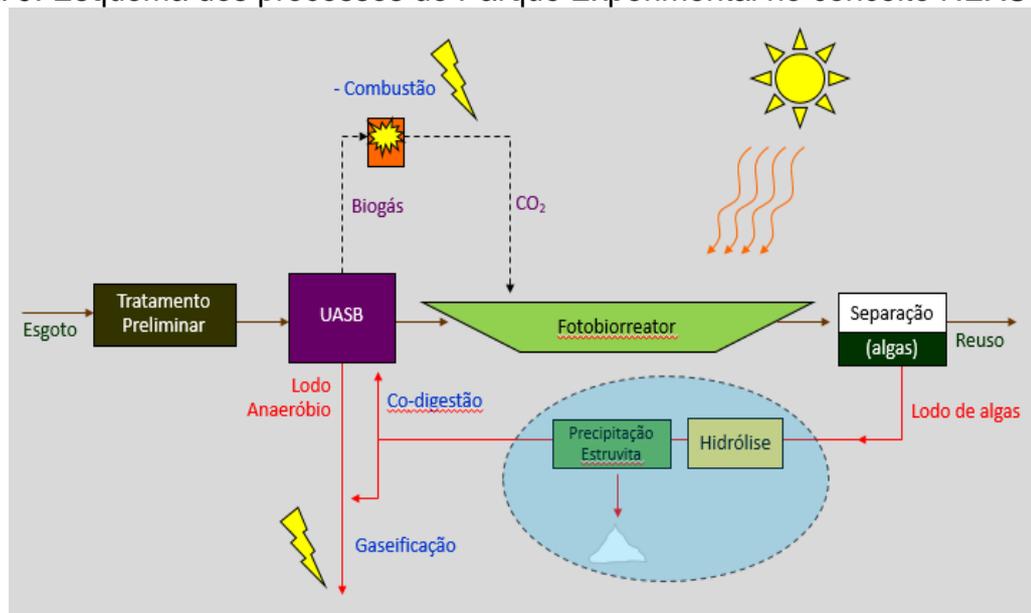
Alguns processos de produção de biocombustíveis ainda tem a sua sustentabilidade contestada, o que se deve, em parte, à utilização de sistemas lineares, sendo muitas das vezes ineficiente o aporte de insumos, energia e água (MARTINEZ-HERNANDEZ; SAMSATLI, 2017). Diante disso, têm surgido tecnologias com processos integrados de gerenciamento de resíduos, visando a conversão deles em energia ou produtos de valor agregado (GARCIA; YOU, 2017). As biorrefinarias são exemplos desse tipo de tecnologia. Elas possuem instalações que têm como objetivo a conversão de biomassa em múltiplos produtos, incluindo produtos químicos, alimentos, ração animal e produtos energéticos através de um processamento integrado, sustentável, eficiente e flexível (MARTINEZ-HERNANDEZ; SAMSATLI, 2017).

As biorrefinarias podem ser classificadas conforme o tipo de biomassa processada, como também é o caso dos biocombustíveis, ou pela tecnologia da plataforma, podendo ser bioquímica ou termoquímica. Ainda, esses processos podem ser classificados de acordo com o grau de complexidade, sendo do tipo I quando se produz apenas um produto final, tipo II quando se tem a geração de mais de um produto, porém com base em uma única matéria prima, e do tipo III as que utilizam múltiplas matérias-primas e produzem vários produtos (MARTINEZ-HERNANDEZ;

SAMSATLI, 2017). Entretanto, aplicação desse tipo de tecnologia no âmbito das água residuárias ainda é incipiente (GARCIA; YOU, 2017).

Nesse sentido, a integração de tratamento de esgoto sanitário por sistema anaeróbio, com pós-tratamento em sistema com microalgas pode se encaixar ao conceito NEXUS. Como o sistema apresentado na Figura 9, que demonstra os processos do Parque Experimental utilizado nesta pesquisa, pode-se observar a integração dos processo de tratamento de esgoto sanitário, produção de biomassa com microalgas, geração de água de reúso, recuperação de nutrientes, os quais podem ser utilizados na agricultura, e geração de energia. Dessa forma, pode-se classificar o sistema como uma biorrefinaria do tipo III, pois utiliza mais de uma matéria-prima, gerando vários produtos, impactando positivamente os recursos água, energia e alimentos.

Figura 9: Esquema dos processos do Parque Experimental no conceito NEXUS.



Fonte: Gonçalves, 2007.

4. ARTIGO 1: EFICIÊNCIA DO PÓS-TRATAMENTO DE EFLUENTE DE UASB E PRODUTIVIDADE DE BIOMASSA COM MICROALGAS EM LAGOA DE ALTA TAXA OPERADA EM DIFERENTES PROFUNDIDADES E TEMPOS DE DETENÇÃO HIDRÁULICO.

4.1. INTRODUÇÃO

Atualmente, os recursos hídricos estão entre os temas ambientais mais discutidos. Esses recursos, indispensáveis à manutenção da vida de uma forma geral, estão se tornando cada vez mais escassos em todo o mundo (MEENA et al., 2019; WEE; KIM; HANIF, 2016). Tal problemática está associada ao desequilíbrio crescente entre disponibilidade e demanda por água doce, tornando o acesso à água limpa e segura um dos maiores desafios da sociedade atual (WEE; KIM; HANIF, 2016).

Outro problema de nível mundial é a crise energética, a qual decorre da crescente demanda de energia e a aceitação de que o ciclo de vida dos combustíveis fósseis está chegando ao fim (RAS et al., 2011; ZHU et al., 2014; JEBALI et al., 2015; RIBEIRO et al., 2015). Assim, pesquisas com intuito de produzir matéria-prima energética com base biológica vêm sendo desenvolvidas (DISCART et al., 2014; ZHU et al., 2014). A biomassa de microalgas têm sido considerada como uma alternativa promissora para a produção de bioenergia e outros bioprodutos (MENGER-KRUG et al., 2012; SUALI; SARBATLY, 2012). Os biocombustíveis derivados dessa biomassa, denominados de terceira geração, possuem potencial para produção em larga escala (MILANO et al., 2016).

A produção comercial de microalgas ainda enfrenta gargalos quanto à viabilidade econômica devido ao seu alto custo operacional, sobretudo em relação ao meio de cultivo, com a necessidade da utilização de recursos hídricos e aporte de nutrientes, fatores que reduzem a atratividade de largas produções de microalgas de forma sustentável (CHEN; ZHAO; QI, 2015). Desta forma, associar a produção de biomassa de microalgas com o tratamento de águas residuárias, que são ricas em nutrientes, torna-se uma solução viável, minimizando os custos com insumos e o uso de água potável, resultando em benefícios econômicos e ambientais.

A utilização de sistema que associa o tratamento de águas residuárias com a produção de microalgas gera uma biomassa valiosa que pode ser utilizada para a produção de inúmeros bioprodutos, tem-se o tratamento terciário de efluentes e a possibilidade do seu reuso, além da possibilidade da recuperação de nutrientes, visando a sua aplicação na agricultura, estando dentro do conceito NEXUS (BEAL et al., 2012). O conceito NEXUS surgiu nos últimos anos como uma ferramenta para alcançar o desenvolvimento sustentável e econômico entre água, alimento e energia (GARCIA; YOU, 2017). Nesse conceito, biorrefinarias que utilizam cultivos de microalgas tem perspectivas promissoras para solucionar problemas de água, alimentos e energia (GARCÍA PRIETO et al., 2018; MARTÍN; GROSSMANN, 2017; MARTINEZ-HERNANDEZ; SAMSATLI, 2017)

Os sistemas mais utilizados para o tratamento de efluentes e produção de microalgas em larga escala são os abertos do tipo lagoa de alta taxa (LAT) (CRAGGS; SUTHERLAND; CAMPBELL, 2012; ENERGY, 1998; HERNÁNDEZ et al., 2016; JUNIOR, 2015; PARK; CRAGGS, 2010, 2011; POSADAS et al., 2015; QUIROZ; PEEBLES; BRADLEY, 2015; SANTIAGO, 2013; SUTHERLAND; TURNBULL; CRAGGS, 2014; SUTHERLAND et al., 2015). Essa consiste em uma lagoa rasa de mistura contínua do meio através de propulsores (MILANO et al., 2016; RAZZAK et al., 2013). São comumente utilizados devido ao seu baixo custo e facilidade de operação e manutenção (CHEAH et al., 2015; RAZZAK et al., 2013).

As LATs representam tecnologia avançada no tratamento de águas residuárias se comparadas aos sistemas convencionais de lagoa de estabilização, superando estas com uma maior produtividade de microalgas e melhor eficiência do tratamento de efluentes (FALESCHINI et al., 2012). Entretanto, as configurações de operação, como o tempo de detenção hidráulico (TDH) e a profundidade útil ($H_{\text{útil}}$) são parâmetros que podem afetar tanto o tratamento quanto a produção de microalgas (CRAGGS; SUTHERLAND; CAMPBELL, 2012; ENERGY, 1998; HERNÁNDEZ et al., 2016; JUNIOR, 2015; PARK; CRAGGS, 2010, 2011; POSADAS et al., 2015; QUIROZ; PEEBLES; BRADLEY, 2015; SANTIAGO, 2013; SUTHERLAND; TURNBULL; CRAGGS, 2014; SUTHERLAND et al., 2015). Entretanto, essas pesquisas, em sua maioria, utilizam $H_{\text{útil}}$ abaixo de 40 cm e TDH acima de 3 dias, resultando em menores vazões e maiores tempos para o tratamento. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência da $H_{\text{útil}}$ de 30, 45 e 60 cm e do TDH de 3 e 6 dias no

pós tratamento do efluente de um UASB e na produção de biomassa com microalgas em lagoas de alta taxa.

4.2. MATERIAL E MÉTODOS

4.2.1. Área de Estudo

A pesquisa foi desenvolvida no Parque Experimental (PE), situado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia Espírito-santense de Saneamento (CESAN), no bairro Araçás, Município de Vila Velha, no Estado do Espírito Santo ($20^{\circ}22'48''\text{S}$; $40^{\circ}19'31''\text{W}$) (Figura 10). A ETE Araçás é responsável pelo tratamento de aproximadamente 58% do esgoto sanitário gerado em Vila Velha, atendendo a uma população de cerca de 300.000 habitantes.

Figura 10: Localização do Parque Experimental e ETE Araçás.



Fonte: Google Earth

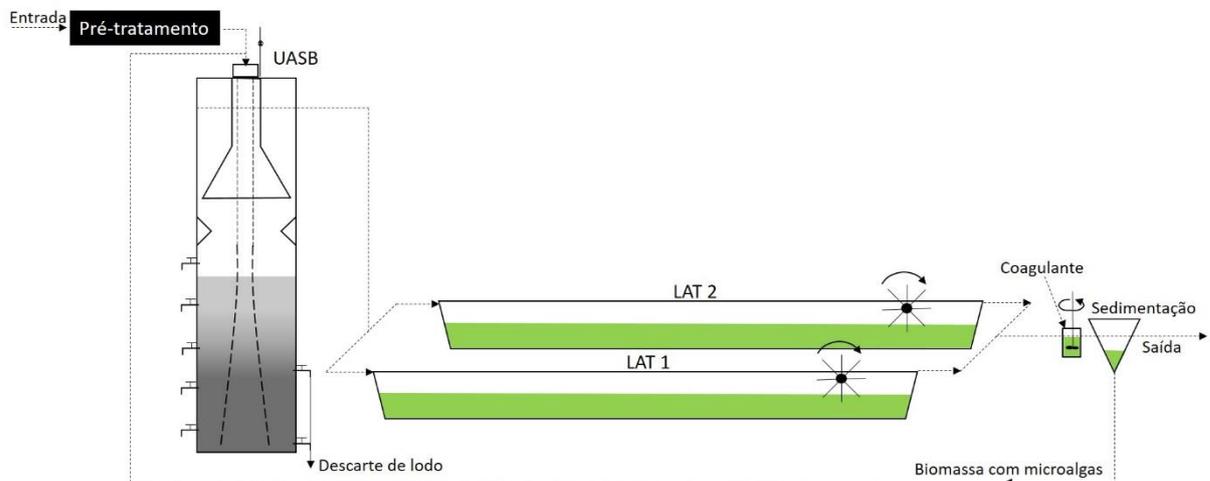
O Parque Experimental é baseado no conceito NEXUS, visando desenvolver tecnologias para tratamento de esgoto sanitário superavitárias em energia, gerando, assim, um ciclo que envolve energia, água de reuso e recuperação de nutrientes. Ele é composto por dois tipos de sistemas de tratamento anaeróbico de esgoto doméstico, o *Upflow Anaerobic Sludge Blanket* (UASB) e o Reator Anaeróbico Compartimentado (RAC), duas Lagoas de Alta Taxa (LAT), três sistemas de separação sólido-líquido e

dois sistemas de pré-tratamento de biomassa. Neste trabalho foi utilizado um UASB e as duas LATs do piloto.

4.2.2. Reator UASB e Lagoas de Alta Taxa

O reator UASB é alimentado com esgoto doméstico pré-tratado (remoção de sólidos grosseiros), oriundo da entrada da ETE Araçás. No tanque de recepção do PE é realizado mais um pré-tratamento do efluente para retenção de sólidos menos grosseiros e areia. A capacidade de tratamento é de 0,15 L/s, o que corresponde ao atendimento à, aproximadamente, 80 pessoas. O UASB foi construído em plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV) e dotado com um separador trifásico, mesmo material utilizado para a construção das lagoas de alta taxa. As características físicas e condição de operação do UASB e LATs são descritas na Tabela 5. As lagoas foram alimentadas com efluente do UASB em diferentes vazões, conforme os tratamentos estabelecidos (Figura 11).

Figura 11: Sistema de tratamento de esgoto sanitário composto por UASB associado a LATs.



Fonte: Adaptado de Gonçalves et al., (2019)

Tabela 5: Características físicas e parâmetros de operação do sistema

Processo	Dimensões	Condições de operação
UASB	Volume útil: 3,8 m ³ Diâmetro: 1 m Altura útil: 4,8 m	Vazão: 0,15 L/s TDH: 8,8 h Velocidade ascensional: 0,55 m/h
LATs	Volume útil: 13,7 m ³ Comprimento: 10 m Largura: 2,4 m Profundidade: 0,60 m Área: 22,8 m ²	Vazão: 0,13 – 0,52 L/s Profundidade útil: 0,30, 0,45 e 0,60 m TDH: 3 e 6 dias

Fonte: Adaptado de Gonçalves et al., (2019)

4.2.3. Inoculação das LATs

Para a inoculação inicial das LATs foi utilizada uma cepa de *Chlorella* sp., denominada pelo Laboratório de Saneamento da UFES (LABSAN) de L06, a qual foi isolada de efluente de reator UASB. As LATs foram alimentadas com efluente do UASB até a altura de 10 cm da lâmina d'água, o que equivale a 2,3 m³, e foi inoculado um volume de 5L de um cultivo da L06. Para maior eficiência do crescimento das microalgas, as LATs foram mantidas em regime de batelada por 10 dias, quando as concentrações de SST se mantiveram mais estáveis. Após esse período a alimentação iniciou-se de forma contínua, mantendo a profundidade útil ($H_{\text{útil}}$) em 30 cm, sendo essa configuração alterada conforme os tratamentos seguidos.

4.2.4. Caracterização físico-química e microbiológica

Visando a caracterização dos afluentes e efluentes do sistema, uma vez por semana foram realizadas análises físico-químicas do esgoto pré-tratado, efluente do UASB e das LATs. As coletas eram realizadas no período da manhã, entre 10 e 11h, sendo uma vez por semana do esgoto e efluente do UASB e duas vezes por semana do efluente das LATs. Os parâmetros avaliados foram: pH, turbidez, demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total de Kjeldhal, nitrogênio amoniacal, nitrato, fósforo total e série de sólidos, conforme o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* – 22^a Edição (APHA, 2012). Para manter maior controle dos cultivos, diariamente media-se pH, oxigênio dissolvido, temperatura e turbidez das lagoas, sempre no mesmo período do dia, entre 10 e 11h. Microbiologicamente, as amostras foram caracterizadas a partir da quantificação de *Escherichia coli* pelo método Colilert da IDEXX®.

4.2.5. Etapas com diferentes $H_{\text{útil}}$ e TDH

Visando avaliar as condições ideais para a operação das LATs em relação ao pós tratamento do efluente do UASB e produtividade de biomassa com microalgas, foram determinados seis etapas, levando em consideração a $H_{\text{útil}}$ e o TDH, variando assim também a vazão de alimentação e o volume total, conforme Tabela 6:

Tabela 6: Etapas realizadas nas LATs com diferentes $H_{\text{útil}}$, TDH, vazão e volume total.

Etapas	$H_{\text{útil}}$ (cm)	TDH (dias)	Vazão (L/s)	Volume total (m ³)
1	30	3	0,26	6,8
2	45		0,40	10,3
3	60		0,52	13,7
4	30	6	0,13	6,8
5	45		0,20	10,3
6	60		0,26	13,7

As lagoas foram operadas em cada etapa por 40 dias, em regime contínuo. A vazão foi verificada duas vezes ao dia e o monitoramento foi realizado conforme supracitado.

4.2.6. Avaliação do pós-tratamento do efluente do UASB pelas LATs

Como ainda o sistema de separação sólido-líquido não estava operante, quando da realização dos tratamentos descritos acima, para a caracterização do efluente final pós LAT, foi realizada uma pré-filtração com microfiltro de fibra de vidro de retenção de partícula >1,6 μm . Desta forma, foi simulado a separação sólido-líquido, retendo a biomassa gerada nas LATs e obtendo o efluente final composto dos sólidos dissolvidos e partículas menores que 1,6 μm . O efluente resultante dessa separação sólido-líquido foi caracterizado conforme os métodos já citados. A fórmula para o cálculo da eficiência de remoção utilizada foi:

$$Eficiência(\%) = \frac{(C_i - C_f)}{C_i} \times 100 \quad (1)$$

Onde,
 Eficiência (%): Porcentagem de remoção
 C_i : Concentração inicial
 C_f : Concentração final

4.2.7. Produção de microalgas:

A produtividade de microalgas nas LATs foi avaliada através dos parâmetros de SST e SSV, associados à determinação da concentração de clorofila-a, de acordo com APHA (2012). Os cálculos foram determinados usando a equação de Lorenze (1967):

$$[Cl a] = \frac{A \times K \times [(ABS_{664b} - ABS_{750b}) - (ABS_{664a} - ABS_{750a})] \times V_1}{V_2 \times L} \quad (2)$$

Onde:

Cl a: Concentração de clorofila a (mg. L^{-1});

ABS664b = absorvância do extrato sem acidificação no $\lambda = 664 \text{ nm}$

ABS665b = absorvância do extrato sem acidificação no $\lambda = 665 \text{ nm}$

ABS750b = absorvância do extrato sem acidificação no $\lambda = 750 \text{ nm}$

ABS664a = absorvância do extrato com acidificação no $\lambda = 664 \text{ nm}$

ABS665a = absorvância do extrato com acidificação no $\lambda = 665 \text{ nm}$

ABS750a = absorvância do extrato com acidificação no $\lambda = 750 \text{ nm}$

A = fator para equiparar a redução da absorvância na concentração inicial de clorofila-a: 2,43)

K = coeficiente de absorção para clorofila-a em $\lambda = 664 \text{ nm}$: 11,0

V1 = volume de acetona 90% utilizado na extração: 5 mL

V2 = volume de amostra utilizada para saturar o filtro (mL)

L = comprimento do caminho óptico: 1,0 cm

Como o sistema foi operado em regime contínuo, a produção volumétrica foi calculada levando em consideração a vazão de saídas de cada tratamento, conforme a equação 3.

$$P (\text{g. dia}^{-1}) = SST \times V \quad (3)$$

Onde:

P: Produtividade de biomassa seca (g.dia^{-1});

SST: Concentração de sólidos suspensos totais (g.L^{-1});

V: Vazão de saída da LAT (L.dia^{-1}).

Para o cálculo de produtividade por área superficial, tendo em vista que a produção é volumétrica, utilizou-se a produtividade em g/dia, conforme a fórmula abaixo:

$$P_{AS} (\text{g. m}^{-2}. \text{dia}^{-1}) = \frac{P}{A} \quad (4)$$

Onde:

P_{AS} : Produtividade por área superficial em $\text{g.m}^{-2}.\text{dia}^{-1}$

P: Produtividade (g.dia^{-1})

A: Área superficial da LAT (m^2)

Sabendo-se que as microalgas não são os únicos organismos a colonizarem sistemas abertos de tratamento de efluentes, a biomassa específica de microalgas foi calculada de acordo com Raschke (1993):

$$\text{Biomassa algácea} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) = \left(\frac{\text{Clorofila a}}{1,5} \right) \times 100 \quad (5)$$

Onde:

Biomassa algácea: Concentração de biomassa especificamente de algas (mg. L^{-1});

Clorofila a: Concentração de clorofila a (mg. L^{-1});

Para estimar a concentração de N e P na biomassa, utilizou-se as equações 6 e 7, as quais foram propostas por Choi e Lee (2015):

$$\%N = \left(\frac{NTK - NH_x}{SSV} \right) \times 100 \quad (6)$$

$$\%P = \left(\frac{Pt - Pd}{SSV} \right) \times 100 \quad (7)$$

Onde,

%N: Concentração celular de nitrogênio (%);

NTK: Concentração de nitrogênio total de Kjeldahl (NTK) do cultivo (mg. L⁻¹);

NH_x: Concentração de nitrogênio amoniacal (NH₄⁺) do cultivo (mg. L⁻¹);

SSV: Sólidos suspensos voláteis (mg. L⁻¹);

%P: Concentração celular de fósforo (%);

Pt: Concentração de fósforo total no cultivo (mg. L⁻¹);

Pd: Concentração de fósforo dissolvido no cultivo (mg. L⁻¹);

4.2.8. Inserção de biogás

Considerou-se a concentração teórica de 25% de CO₂ no biogás produzido no UASB. Para efeito de teste, sem considerar o aproveitamento do biometano, foi utilizado o biogás do UASB para fornecer o carbono inorgânico no cultivo das LATs. Para avaliar a influência dessa inserção, o biogás coletado do UASB e armazenado em um gasômetro, foi bombeado diretamente na LAT2. Foi utilizado um difusor de bolhas pequenas, do tipo aerador de aquário e mantida uma vazão de 0,75 L/min, Essa vazão foi calculada para não ultrapassar 90% da produção diária de biogás, a fim de ter uma margem de segurança e garantir que a injeção seria sempre de biogás. A inserção foi realizada no fotoperíodo, considerando 12:12 horas e durou 27 dias.

Para esse teste, com base na produtividade, no pós-tratamento do efluente do UASB, produtividade e na experiência no monitoramento das LATS, foi selecionada configuração com TDH de 3 dias e 45 cm de H_{útil}. O monitoramento para a determinação da produção de microalgas nessa etapa, além de se basear nos SST e SSV, utilizou também as medidas de densidade óptica no comprimento de onda de 750 nm em espectrofotômetro HACH 2500. Além disso, também foi monitorada alcalinidade da LATs a fim de se observar a dissolução de formas de carbono inorgânico.

Para a determinação teórica de CO₂ transferido do biogás para a LAT, considerando a H_{útil} de 45 cm, baseou-se na Lei de Dalton, utilizando-se a equação 8.

$$P_{pCO_2} = P_T * x_{CO_2} \quad (8)$$

Onde,

P_{pCO_2} : Pressão parcial de CO_2 (atm);

P_T : Pressão total (1 atm);

X_{CO_2} : Fração molar do CO_2 no biogás (0,25);

Através da lei de Henry, a 25°C, estimou-se a concentração molar de saturação do CO_2 ($mol.m^{-3}$) (Equação 9).

$$C_s = P_{pCO_2} k_{H,CO_2} \quad (9)$$

Onde,

C_s : Concentração de saturação ($mol.m^{-3}$);

P_{pCO_2} : Pressão total (1 atm);

$k_{(H,CO_2)}$ é a constante de Henry para o CO_2 a 25°C ($0,033848318 \text{ mol.atm}^{-1}.m^{-3}$).

A taxa de transferência de CO_2 da fase gasosa para a fase líquida, em termos da taxa de variação da pressão parcial de CO_2 na bolha de gás, foi definida pela equação 10:

$$N = VV_m \frac{dP_{pCO_2}}{dt} \quad (10)$$

Onde,

N : Taxa de transferência do CO_2 ($mol.m^{-3}.s$);

V : Volume da bolha de gás (m^3);

V_m : Volume molar do gás ideal ($40,89 \text{ mol}.m^{-3}.atm$), a 25°C;

dP_{pCO_2}/dt : Derivada da pressão parcial do CO_2 em relação ao tempo ($atm.s^{-1}$)

A taxa de transporte de CO_2 da superfície da bolha foi feita utilizando a equação 11:

$$N = K_L A (C^* - C) \quad (11)$$

Onde,

N : Taxa de transferência do CO_2 ($mol.m^{-3}.s^{-1}$);

K_L : Coeficiente de transferência de massa do CO_2 ($m.s^{-1}$), calculado pela relação de Akita e Yoshida (1974).

A : Área superficial da bolha (m^2);

C^* : Concentração de saturação do CO_2 ($mol.L^{-1}$);

C : Concentração do CO_2 em determinado tempo ($mol.L^{-1}$);

Igualando a equação de transferência de massa $N=K_L A (C^*-C)$ com a taxa de variação da pressão parcial do CO_2 em relação ao tempo, obtêm-se a equação 12:

$$40,89V \frac{dP_{pCO_2}}{dt} = 0,00028 \times 33,85 \times P_{pCO_2} \times A \quad (12)$$

Para o cálculo da velocidade da bolha utilizou-se o método de Clift (SHAH; KELKAR; GODBOLE, 1982).

4.2.9. Análise Estatística

Inicialmente, foram desenvolvidos histogramas dos dados para avaliar a normalidade de forma visual. Devido à não normalidade da maioria dos dados, optou-se pela utilização de métodos não paramétricos para a análise estatística. A estatística descritiva dos parâmetros analisados foi efetuada utilizando o software RStudio (versão 1.1.463). Realizou-se ainda os testes de hipóteses de Wilcoxon e Kruskal-Wallis bem como o post-hoc teste Dunn, considerando o ajuste de significância do teste pelo método de Bonferroni. Todos os testes foram realizados considerando significância de 95%, utilizando o pacote PMCMR da linguagem R. Os gráficos foram criados utilizando o pacote ggplot2 e Origin Pro 2015 e as tabelas pelo software Microsoft Office Excel®, versão 2013.

4.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1. Esgoto Sanitário

As concentrações de DQO, $N_{\text{orgânico}}$ e SSV do esgoto sanitário apresentaram valores abaixo da faixa típica de esgoto doméstico bruto encontrado em países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil (Tabela 7). Isso mostra que trata-se de um esgoto diluído. As concentrações de $N\text{-NH}_4$ e SDT, por sua vez apresentaram valores acima das faixas típicas.

A concentração média do NTK está dentro da faixa estabelecida para N_{total} , 35 a 60 mg/L (VON SPERLING; CHERNICHARO, 2005). Assim como o fósforo total, que apresentou valor médio de $5,9 \pm 1,8$ mg/L neste trabalho, variando na faixa estabelecida de 4 a 15 mg P/L. A concentração média de SST encontrada, $0,18 \pm 0,18$ g/L, está próximo do que foi encontrado por Borges et al., (2016) e Gonçalves, de Araújo e Bof (1999), 0,17 g/L e 0,16 g/L. As demais frações de sólidos monitoradas, ST e SDV, também apresentaram valores dentro das respectivas faixas típicas.

Tabela 7: Caracterização físico-química do esgoto doméstico.

Parâmetros	Unidade	Média (DP)	CV	Faixa típica (Von Sperling e Chernicharo, 2005)
pH	-	7,20±0,2	0,03	6,7 – 8,0
Temperatura	°C	25,3±2,6	0,10	-
Turbidez	NTU	105,9±16,6	0,16	-
DQO	mg O ₂ /L	342,5±95,8	0,28	450 – 800
NTK	mg/L	55,62±14,5	0,26	35 – 60*
N _{Orgânico}	mg/L	8,32±1,37	0,26	15 – 25
N-NH ₄	mg/L	47,3±12,5	0,26	20 – 35
Fósforo Total	mg/L	5,9±1,8	0,31	4 – 15
ST	g/L	1,25±0,075	0,60	0,70 – 1,35
SV	g/L	0,34±0,17	0,51	-
SST	g/L	0,18±0,18	0,66	-
SSV	g/L	0,14±0,11	0,77	0,16 – 0,35
SDT	g/L	1,07±0,75	0,70	0,50 – 0,90
SDV	g/L	0,20±0,14	0,74	0,20 – 0,35
<i>E. coli</i>	NMP 100mL	1,47x10 ⁷ ±7,64x10 ⁶	-	-

*valores referente a Nitrogênio Total

4.3.2. Efluente UASB

O efluente do UASB, apresentou concentração média da DQO consideravelmente abaixo do mínimo esperado (Tabela 8). Cassini et al., (2017), também encontraram valores mais baixos de DQO, observando 110 mg O₂/L em efluente de UASB operado com esgoto doméstico. O mesmo foi observado por Borges et al., (2016) e Gonçalves, de Araújo e Bof (1999), que encontraram valores de 101 mg O₂/L neste e 127 mg O₂/L nos efluentes anaeróbios. Destaca-se que o resultado encontrado no presente estudo não está relacionado exclusivamente com a eficiência de remoção pelo reator, mas sim pela concentração de entrada desse parâmetro, que também estava abaixo da faixa e valores típicos.

Em relação aos nutrientes, N e P, observaram-se valores dentro da faixa de valores típicos, que é >20 mg N/L e >15 mg N-NH₃/L. Oliveira e Von Sperling(2011), encontraram 48 g N/L e Cassini et al., (2017) 37,2, ambos os trabalhos com UASB alimentado com esgoto doméstico, valores próximos ao encontrado neste estudo. O P também ficou dentro da faixa de valores esperados, que é >4 mg P/L. Oliveira e Von Sperling (2011), observaram 6,0 mg P/L, enquanto Cassini et al., (2017) encontraram em seu efluente valor médio de 9,8 mg P/L.

Tabela 8: Caracterização físico-química e microbiológica do efluente do UASB.

PARÂMETROS	UNIDADE	MÉDIA (DP)	CV
pH	-	7,00±0,1	0,01
Temperatura	°C	25,9±2,2	0,08
Turbidez	NTU	62±6	0,10
DQO	mg O ₂ /L	141±48	0,34
NTK	mg/L	41,1±12,0	0,29
N-NH ₄ ⁺	mg/L	39,7±11,6	0,29
Fósforo Total	mg/L	4,4±0,8	0,19
ST	mg/L	769±137	0,18
SV	mg/L	132±24	0,18
SST	mg/L	49±8	0,16
SSV	mg/L	33±3	0,10
SDT	mg/L	721±119	0,17
SDV	mg/L	99±17	0,18
<i>Escherichia coli</i>	NMP 100mL	2,9x10 ⁶ ±1,4x10 ⁶	-

Outro parâmetro importante a ser observado nesta etapa do tratamento são os SS, pois a sua remoção é um dos objetivos desse processo. Os valores que estão dentro da normalidade em tratamento por UASB estão na faixa de 60 e 100 mg SS/L e semelhantes às concentrações encontradas por Borges et al., (2016) e Gonçalves, de Araújo e Bof (1999), 43 mg SS/L e 37 mg SS/L, respectivamente.

Em relação à remoção de DQO, verificou-se eficiência semelhante ao encontrado por Oliveira e Von Sperling (2011), 59% e dentro da faixa de 55 – 70% preconizada por Von Sperling e Chernicharo (2005) (Tabela 9). Já Borges et al., (2016) e Gonçalves, de Araújo e Bof (1999), conseguiram alcançar eficiências acima de 70%. Em relação à remoção de sólido suspensos, verificou-se eficiências semelhantes aos autores supracitados.

Tabela 9: Eficiência do tratamento secundário de esgoto doméstico pelo UASB

PARÂMETROS	EFICIÊNCIA DE REMOÇÃO (%)
Turbidez	40,98
DQO	58,86
NTK	26,03
N-NH ₄ ⁺	16,07
N-orgânico	82,69
Fósforo Total	25,93
ST	38,44
SV	61,06

SST	72,94
SSV	76,29
SDT	32,64
SDV	50,40

4.3.3. Pós-tratamento do efluente do UASB

4.3.3.1. pH e Oxigênio dissolvido

O pH do afluente apresentou média dentro das faixas típicas para águas residuárias oriundas de tratamento anaeróbio (Tabela 10). Há de se esperar valores muito baixos ou ausência de oxigênio dissolvido no efluente de reatores anaeróbios, tendo em vista que baseia-se num processo biológico que ocorre na ausência de O₂.

Tabela 10: Valores médios de pH e oxigênio dissolvido nos diferentes tratamentos

Etapas	H _{útil} (cm)	TDH (dias)	Afluente		LAT	
			pH	OD (mg O ₂ /L)	pH	OD (mg O ₂ /L)
1	30		7,2	0,19	8,9	17,2
2	45	3	7,2	0,19	8,4	14,6
3	60		7,0	0,10	7,8	10,3
4	30		7,0	0,08	8,0	11,2
5	45	6	7,0	0,08	7,8	10,0
6	60		7,1	0,09	7,7	8,5

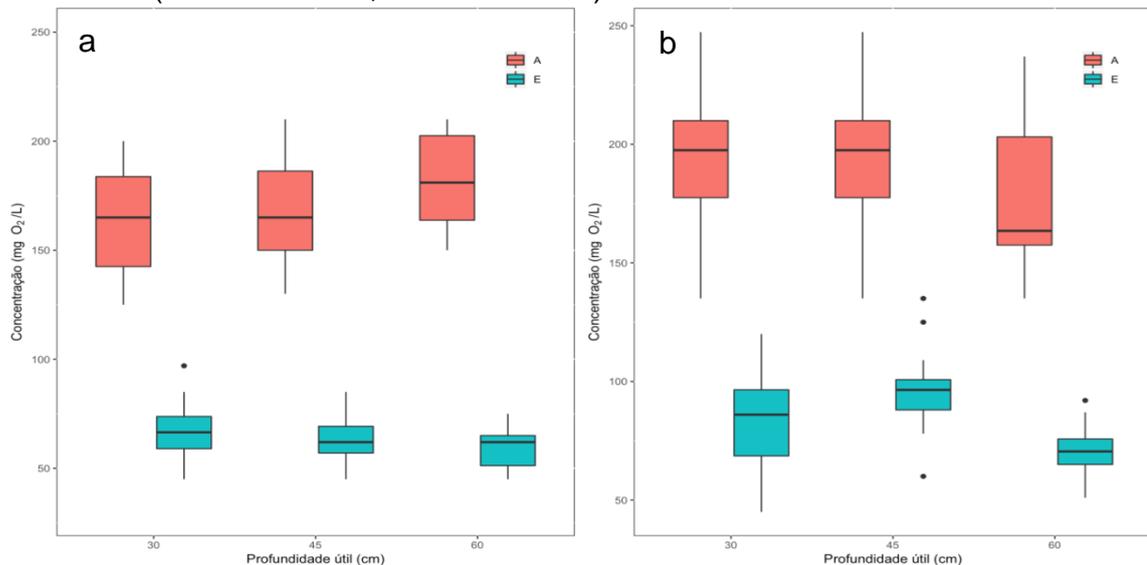
Já nas etapas nas LATs são esperados maiores valores de pH, tendo em vista o consumo de CO₂ intenso pelas microalgas, deslocando o equilíbrio das formas de carbono inorgânico no meio, elevando o pH. Cassini et al., (2017) verificaram no cultivo de microalgas em sistema aberto valores flutuantes de pH entre 8,0 e 11,0, variando de acordo com horário do dia. Já Leite, Hoffmann e Daniel (2019), em cultivo de microalgas em efluente de UASB observaram valores de pH entre 8,8 e 9,4. Craggs, Sutherland e Campbell, (2012) encontraram valores médios de pH de 9,1 em LAT alimentada com águas residuárias.

Em relação ao oxigênio dissolvido, as etapas com menores profundidades úteis e tempo de detenção hidráulico de 3 dias obtiveram maiores registros, chegando a 17,2 mg O₂/L na LAT operada com H_{útil} de 30 cm e TDH de 3 dias. As concentrações de OD estão relacionadas com a concentração de microalgas no meio e a sua atividade fotossintética, liberando O₂ no meio. Assim, valores maiores de OD em LATs mostram atividade fotossintética por consequência de maior produtividade de microalgas.

4.3.3.2. Matéria Orgânica

Verificou-se uma remoção significativa da DQO nas LATs em todas as etapas (Figura 12). Tanto no TDH de 3 e 6 dias a LAT operada com profundidade útil de 60 cm apresentou menor valor médio de DQO, 59 ± 10 mg O₂/L e 71 ± 12 mg O₂/L, respectivamente. Esses tratamentos também resultaram numa maior eficiência de remoção de DQO, 67% no TDH de 3 dias e 60% no TDH de 6 dias, quando comparados com as profundidades de 30 cm e 45 cm, em cada THD (Tabela 11). Entretanto, observou-se diferença significativa da eficiência de remoção apenas entre as etapas 3 e 5.

Figura 12: Concentrações de DQO no afluente e efluente das LATs nos diferentes tratamentos (a. THD=3 dias; b. THD=6 dias)



A maior eficiência de remoção de DQO nas LATs operadas com 60 cm de H_{útil} em cada etapa pode estar relacionada com menor concentração de SST encontrada nelas, que é o parâmetro para determinar a produtividade de microalgas. Com menor concentração de células de microalgas na lagoa, pode ter ocorrido maior crescimento de bactérias, e, por consequência, a degradação pela via aeróbia da material orgânica biodegradável. Também, há de se considerar que essas mesmas etapas apresentaram valores mais baixos de OD, quando comparados com os outros tratamentos.

Tabela 11: Eficiências de remoção de DQO nas diferentes etapas.

Etapas	H _{útil} (cm)	TDH (dias)	Afluente (mg O ₂ /L)	Efluente (mg O ₂ /L)	Eficiência de remoção (%)
1	30	3	165,3±24,9	68,2±15,0	58,7

2	45		169,1±34,6	63,7±11,3	62,3
3	60		181,7±23,2	59,4±10,3	67,3
4	30		193,6±29,4	83,7±23,3	56,8
5	45	6	193,6±29,4	96,5±20,1	50,2
6	60		177,8±32,3	71,5±11,9	59,8

Leite, Hoffmann e Daniel (2019) observaram eficiência de remoção de DQO de até 34% e Santiago et. al., (2013) até 30%. Por sua vez, Pereira (2018), observou remoção de 52% a 90%, quando selecionava cepas de microalgas com potencial de produção de biomassa. Os resultados encontrados neste trabalho se aproximam ao encontrados por Pereira (2018), muito embora essa pesquisa tenha sido realizada em fotobiorreator de bancada fechado, sob condições mais controladas.

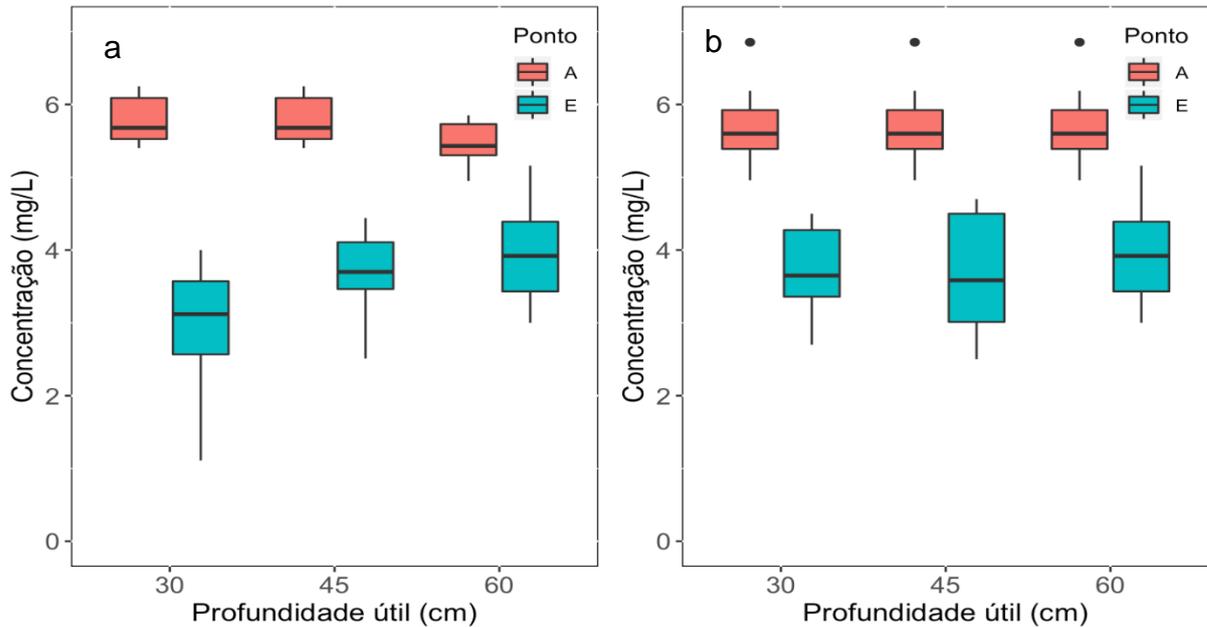
4.3.3.3. Fósforo

O efluente de aporte às lagoas em todos os tratamentos tiveram concentrações acima de 4 mg P/L, variando de 4,95 mg P/L a 6,86 mg P/L. Não houve diferença significativa dos afluentes dos diferentes tratamentos (Figura 13). Em todas as etapas observou-se diferença significativa nas concentrações de P de entrada e saída das LATs. As lagoas operadas com 30 e 45 cm nos dois tempos de detenção hidráulica alcançaram eficiência de remoção de 49% e 34% na $H_{\text{útil}}$ de 30 cm e 36% e 35% nas de 45 cm (Tabela 12). Entretanto a análise estatística não apresentou diferença significativa na eficiência de remoção de P entre as etapas.

Tabela 12: Eficiência de remoção de Fósforo total nas diferentes etapas.

Etapas	$H_{\text{útil}}$ (cm)	TDH (dias)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Eficiência de remoção (%)
1	30		5,8±0,3	2,9±0,9	49,2
2	45	3	5,8±0,3	3,7±0,6	36,5
3	60		5,4±0,3	3,9±0,7	28,0
4	30		5,7±0,6	3,7±0,6	34,6
5	45	6	5,7±0,6	3,7±0,8	35,0
6	60		5,5±0,5	3,9±0,7	30,8

Figura 13: Concentrações de Fósforo total no afluente e no efluente das LATs nos diferentes tratamentos (a. THD=3 dias; b. TDH=6 dias)



A absorção de fósforo pelas microalgas nem sempre é estequiométrica e pode ser afetada pela fisiologia desses organismos, assim como pela concentração de P no meio, suas formas químicas, intensidade de luz, pH e temperatura. Há observações que mostram que a absorção de fósforo pode estar inversamente relacionada às concentrações internas de fósforo na célula, sendo verificado que microalgas com baixas concentrações internas de fósforo apresentam maiores taxas de absorção de fósforo em comparação com algas com altas concentrações internas de fósforo (CHOI; LEE, 2015). Portanto, a concentração de fósforo intracelular é um importante fator que controla a cinética de absorção de fósforo.

O tratamento que apresentou a maior percentual de remoção também foi o que teve maiores concentrações de SST. Isso se deve à assimilação de fósforo pelas microalgas, resultando numa maior concentração de biomassa. Entretanto, não se pode assegurar que esse foi o único fator responsável pela remoção do P. Os tratamentos que obtiveram maiores eficiências de remoção também apresentaram os valores mais altos de pH. Assim, possivelmente houve também a precipitação do fósforo nos momentos de picos do pH em determinado período do dia, como observado por Cassini et al., (2017). Essa condição não é exclusiva apenas dos tratamentos que foi observado maior remoção de fósforo, pois a variação do pH, por certo, ocorreu em todos.

Em estudo realizado por Craggs et al (2012), operando LATs com 35 cm de $H_{\text{útil}}$ e com suplementação de carbono inorgânico, alcançou-se remoção média de P de 19%. Santiago et. al., (2013), observaram remoção média de 17% de fósforo em LAT com 30 cm de profundidade útil e TDH 4 dias. As remoções de P observadas neste trabalho são maiores que as alcançadas por esses autores. Entretanto, os resultados deste são semelhantes aos observados por Posadas et al., (2015). Eles observaram que LAT com $H_{\text{útil}}$ de 10 cm em TDH de 3 dias alcançou remoções entre 33% e 56% com THD de 6 dias. Porém, o presente trabalho operou as LATs com maior $H_{\text{útil}}$, o que corresponde ao potencial deste sistema de remoção, tratando um volume maior de efluente por m^2 .

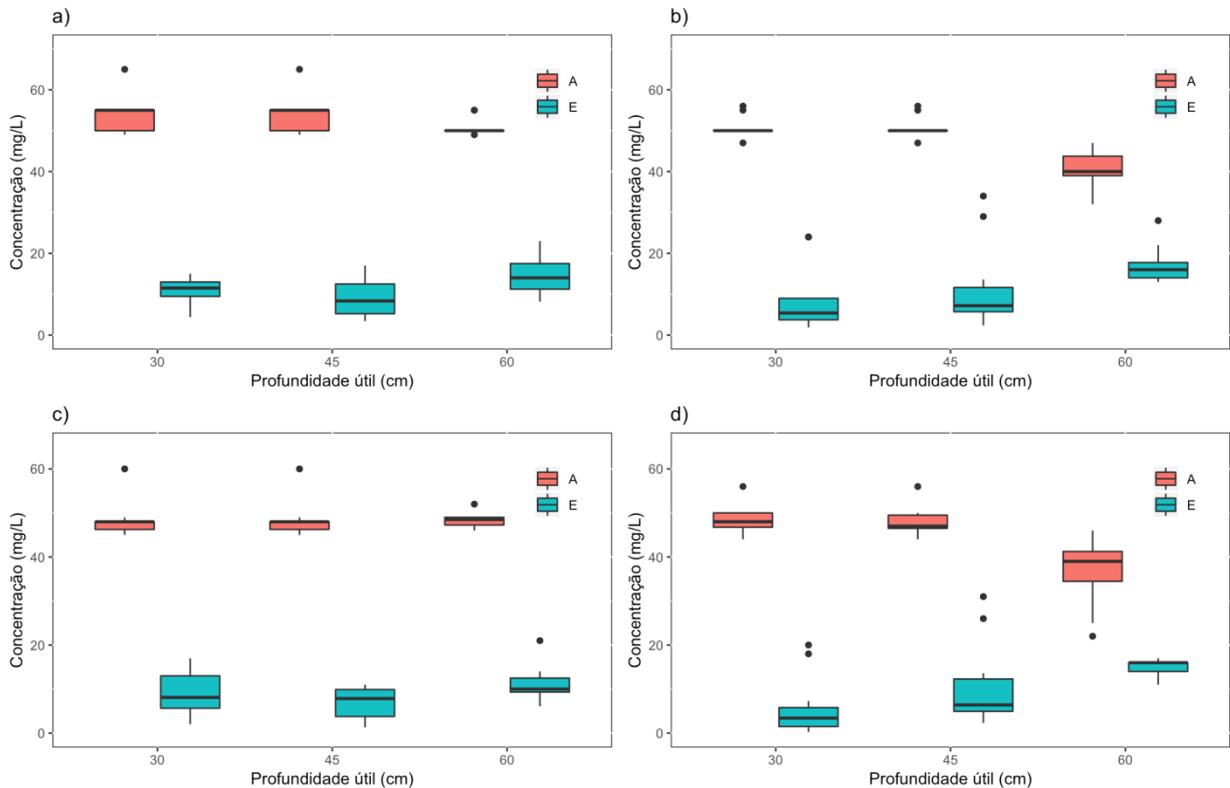
As remoções de P observadas nesta pesquisa também se aproximam das encontradas por Leite, Hoffmann e Daniel, (2019), os quais alcançaram, em cultivo de *C. sorokiniana*, eficiência de 40 a 60%, porém em fotobiorreator fechado e em batelada. Em condições de batelada e sistemas fechados, Pereira (2018), alcançou remoções de fósforo maiores que 80%. Entretanto, há de se destacar que os sistemas fechados possuem maior controle operacional, alcançando maior eficiência na produção de biomassa e remoção de nutrientes (CHEAH *et al.*, 2015).

4.3.3.4. Nitrogênio

Em relação ao nitrogênio, tanto nas formas de NTK e $N-NH_4$, os afluentes das lagoas não apresentaram diferença significativa entre si (Figura 14). Entretanto, foram significativamente diferentes dos efluentes das LATs. As frações do NTK na forma de $N-NH_4^+$, variaram de 89% a 95%, demonstrando que os compostos nitrogenados aportados nas LATs, em todos os tratamentos, foram preponderantemente de nitrogênio amoniacal.

Altas concentrações de nitrogênio amoniacal em efluentes anaeróbios são esperadas, pois durante o processo de digestão compostos orgânicos são hidrolisados, gerando formas menos complexas que serão utilizadas nas etapas seguintes. Entretanto, os sistemas anaeróbios não possuem capacidade de nitrificação, pois suas condições de operação impedem a presença de bactérias responsáveis por esse processo.

Figura 14: Concentrações de NTK e N-NH₄ no afluente e efluente das LATs nas diferentes etapas (a. NTK - THD=3 dias; b. NTK - TDH=6 dias; c. N-NH₄⁺ - THD=3 dias; d. N-NH₄⁺ - TDH=6 dias;)



Nas LATs, onde o ambiente é aeróbio o processo de nitrificação e desnitrificação pode ocorrer (JIA; YUAN, 2016). Assim, nesses sistemas, pode ocorrer a oxidação da NH₄⁺ a NO₂⁻, que por ser muito instável é rapidamente oxidado, formando o NO₃⁻. Desta forma, é possível verificar aumento das espécies de nitrato em lagoas de alta taxa.

Nas etapas com tempo de detenção hidráulico de 3 dias, observaram-se valores médios de concentração de nitrato de 7,4 mg/L, 11,9 mg/L e 12,2 mg/L, para H_{útil} de 30, 45 e 60 cm, respectivamente. Já sob o TDH de 6 dias, os valores médios foram de 21,3 mg/L, 22,6mg/L e 13,6 mg/L nas LATs operadas com 30, 45 e 60 cm de lâmina d'água, respectivamente. Esses resultados mostram que o TDH é um fator de grande influência no processo de nitrificação nas LATs. Isso é explicado porque o maior tempo de residência do efluente no ambiente aeróbio com bactérias nitrificantes, proporcionam maior tempo de contato e possibilidade maior conversão do NH₄⁺ em NO₃⁻. Santiago (2013) encontrou concentração de nitrato em LAT com H_{útil} de 30 cm e TDH de 4 dias de 16,6 mg/L, resultado semelhante aos encontrados nos tratamentos de maior TDH.

Devido à demanda energética, o N-NH_4^+ é a forma do nitrogênio inorgânico de preferência para ser assimilada pelas microalgas. Desta forma, espera-se a remoção de nitrogênio amoniacal das águas residuária, convertendo o N-NH_4^+ em $\text{N}_{\text{orgânico}}$ via assimilação (LEITE; HOFFMANN; DANIEL, 2019). Logo, sabendo que a forma mais abundante de nitrogênio nas LATs foi o N-NH_4^+ , a remoção desse também impactou nos valores apresentados de remoção de NTK nas diferentes etapas.

Em relação a eficiência de remoção de NTK foi observada diferença significativa apenas entre os tratamentos 4 e 6, mostrando que a menor lâmina de água em TDH de 6 dias possui maior eficiência de remoção de NTK em relação a maior profundidade útil (Tabela 13). Isso pode estar relacionado ao fato da etapa 6 ter menor concentração de microalgas, consumindo menos nitrogênio ou ainda, pelo fato de haver menores concentrações O_2 , limitando a oxidação do N-NH_4^+ .

Tabela 13: Eficiência de remoção de NTK nas diferentes etapas.

Etapas	$H_{\text{útil}}$ (cm)	TDH (dias)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Eficiência de remoção (%)
1	30		53,9±4,7	10,8±3,4	80,0
2	45	3	53,9±4,7	9,0±4,2	83,3
3	60		50,9±3,8	14,6±4,7	71,3
4	30		50,2±2,4	8,6±7,7	82,8
5	45	6	50,2±2,4	11,3±9,9	77,4
6	60		40,4±4,4	17,2±4,6	57,5

Pelo exposto, a eficiência de remoção de nitrogênio não está relacionada apenas com a assimilação pelas microalgas, mas também pela nitrificação e volatilização da NH_3 . A formas iônica (NH_4^+) prevalece no meio em pH abaixo de 9,0, entretanto, em pH acima de 9,25 (pKa) a amônia (NH_3) alcança maiores concentrações no meio, sendo volatilizada (JEBALI et al., 2015; LEITE; HOFFMANN; DANIEL, 2019). Dessa forma, considerando as flutuações do pH em cultivo de microalgas e os valores médios encontrados nas etapas, pode-se se dizer que houve também esse processo em todos os TDH e $H_{\text{útil}}$.

A etapa que apresentou maior eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal foi com $H_{\text{útil}}$ de 30cm e TDH de 6 dias (Tabela 14). Isso pode estar relacionado com o tempo de residência do efluente na LAT, que resultou na oxidação do NH_4^+ em NO_3^- , tendo em vista que esse tratamento apresentou valores maiores de nitrato em relação aos demais tratamentos. Porém, apesar das diferenças da eficiência, apenas as etapas 3

e 6 apresentaram diferença significativa entre si. Isso pode ser explicado pela diferença também observada nas concentrações de nitrato entre essas duas etapas e o pH. Sutherland, Turnbull e Craggs, (2014) não encontraram diferença significativa de remoção de NH_4^+ em LAT em diversas condições operacionais, onde eles variaram a $H_{\text{útil}}$ em 20, 30 e 40 cm e TDH de 9, 6 e 4 dias.

Tabela 14: Eficiência de remoção de N-NH_4^+ nas diferentes etapas.

Etapas	$H_{\text{útil}}$ (cm)	TDH (dias)	Afluente (mg/L)	Efluente (mg/L)	Eficiência de remoção (%)
1	30		48,5±4,2	9,0±5,0	81,5
2	45	3	48,5±4,2	7,0±3,8	85,7
3	60		48,4±1,6	11,2±4,1	77,1
4	30		47,8±3,1	5,9±6,7	87,7
5	45	6	47,8±3,1	10,7±9,4	77,1
6	60		36,6±7,7	15,3±2,4	58,2

Os resultados obtidos neste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura. Operando uma LAT com 35 cm de profundidade útil e TDH de 4 dias, Craggs, Sutherland e Campbell, (2012), encontraram remoção de nitrogênio amoniacal de 64 a 67%. Em outro trabalho, Park e Craggs, (2011), com $H_{\text{útil}}$ de 30 cm, alcançaram remoção 36% de NTK e 77% de N-NH_4^+ , com TDH de 8 dias, 69% de NTK e 84% de N-NH_4^+ com o mesmo TDH, mas com suplementação de CO_2 , e 67% de NTK e 83% de N-NH_4^+ com o TDH de 4 dias. Santiago (2013) obteve remoção de NTK e N-NH_4^+ de 52 e 74%, respectivamente, em LAT com profundidade útil de 30 cm e tempo de detenção hidráulico de 4 dias. Posadas et al., (2015), conseguiram remover 65% do NTK em uma LAT com $H_{\text{útil}}$ de 10 cm e TDH de 3 dias, e 97% com TDH de 6 dias. Pereira (2018), em fotobiorreator fechado de bancada, verificou remoção variando de 66 a mais que 90%.

4.3.3.5. Remoção de Coliformes

Lagoas de alta taxa alimentadas com águas residuárias são eficazes na remoção desses microrganismos, em relação aos sistemas convencionais de tratamento de esgoto (ABDEL-RAOUF; AL-HOMAIDAN; IBRAHEEM, 2012; GONÇALVES et al., 2003). O afluente das LATs apresentou valores de 10^6 NMP/100 mL em todas as etapas da pesquisa. As LATs apresentaram eficiência maior que 99,8%, reduzindo em até 2 unidades Log nas etapas com 6 dias de TDH e 10^5 nos de 3 dias (Tabela 15).

Tabela 15: Eficiência de remoção de *E. coli* nas diferentes etapas.

Etapas	H _{útil} (cm)	TDH (dias)	Afluente (NMP/100mL)	Efluente (NMP/100mL)	Eficiência de remoção (Log)
1	30		2,75x10 ⁶	3,85x10 ⁵	1
2	45	3	2,75x10 ⁶	3,97x10 ⁵	1
3	60		2,01x10 ⁶	6,50x10 ⁵	1
4	30		3,31x10 ⁶	3,48x10 ⁴	2
5	45	6	3,31x10 ⁶	5,39x10 ⁴	2
6	60		7,09x10 ⁶	4,00x10 ⁴	2

Houve diferença significativa em todos os tratamentos em relação ao afluente das LATs. Também foi observada diferença significativa entre os tratamentos de 6 dias de TDH em relação aos de 3 dias de TDH. Como também observado nas LATs operadas com TDH de 6 dias, Posadas et al., (2015) observaram redução de *E. coli* de 10⁶ para 10⁴ em LAT operada com TDH de 3 dias e H_{útil} de 10 cm. O mesmo foi observado por Craggs, Sutherland e Campbell, (2012), reduzindo em 2 unidades logarítmicas em LAT operada com profundidade útil de 35 cm e TDH de 4 dias. Santiago (2013), também observou reduções de até 2 unidades logarítmicas, trabalhando com 30 cm de H_{útil} e 4 dias de TDH.

Os principais fatores naturais que podem influenciar na desinfecção em lagoas são: radiação solar, temperatura, pH, escassez de alimento, organismos predadores, competição, compostos tóxicos e elevada concentração de oxigênio dissolvido (GONÇALVES et al., 2003). Assim, a inativação encontrada em todas as etapas está relacionada com a associação desses fatores, principalmente, radiação solar, pH e elevada concentração de oxigênio dissolvido. Assim, quanto maior a exposição do meio líquido a esses fatores, maior é a ação da inativação de patógenos, pois a inativação segue uma cinética de primeira ordem (GONÇALVES et al., 2003). Craggs et al. (2003) e demonstraram maiores TDH são mais eficazes na inativação de coliformes, o que vai ao encontro do que foi encontrado neste estudo. Isso se dá pelo maior tempo de exposição à radiação do efluente das LATs operadas com maior TDH.

4.3.4. Eficiência do tratamento do esgoto sanitário pelo sistema UASB+LAT

A avaliação da eficiência do tratamento global, envolvendo o UASB e a LAT, em cada tratamento de H_{útil} e TDH é demonstrada na Tabela 16. Os resultados demonstraram diferença significativa entre afluente e o efluente do sistema, mostrando que o tratamento associado entre UASB e LAT é eficaz na remoção de matéria orgânica,

nutrientes e coliformes. Entre os tratamentos não foi observado diferença significativa em nenhum dos tratamentos.

Tabela 16: Eficiência do tratamento associado entre UASB e LAT nas diferentes etapas.

Parâmetros	Unidade	Eficiência de Remoção (%)					
		Etapas					
		1	2	3	4	5	6
DQO	mg O ₂ /L	81,3	82,5	86,4	80,8	77,9	79,4
NTK	mg/L	82,0	85,0	73,7	84,5	79,6	69,1
N-NH ₄	mg/L	82,2	86,2	76,3	87,6	77,3	67,6
P _{total}	mg/L	57,6	47,0	33,5	37,1	37,4	33,5
<i>E. coli</i>	NPM/100 mL	97,4	97,3	95,6	99,8	99,6	99,7

Sistemas de tratamento associando UASB com lodos ativados e UASB com biofiltro aerado submerso, visando o pós tratamento do efluente secundário, apresentam, caracteristicamente, eficiência na faixa de 75 a 88% de DQO, 50 a 85% de N-NH₄⁺, <60% de NTK, <35% de P e remoção de até 2 unidades logarítmicas de *E. coli* (FLORENCIO; BASTOS; AISSE, 2006). O presente trabalho ficou dentro da faixa típica de sistema de tratamento convencional até o nível terciário no que se refere a DQO, N-NH₄⁺ e *E. coli*, porém, obteve remoções de P, na maioria dos tratamentos, e N, em todos os tratamentos, acima do que é tipicamente alcançado por esses sistemas.

Também, associando UASB a lodos ativados no tratamento de esgoto doméstico, Oliveira e Von Sperling (2011) observaram remoção de até 93% de DQO. Entretanto, há de se destacar que sistemas do tipo lodos ativados demandam consideravelmente de energia, consumindo potência na faixa de 14 a 20 kWh/hab.ano, diferente do sistema apresentando neste trabalho (FLORENCIO; BASTOS; AISSE, 2006).

Licciardello et al.,(2018), utilizaram *wetland* para o tratamento terciário de águas residuárias e alcançaram remoção de 76% de DQO, 45% de N-NH₄, 8% de P e >99% de *E. coli*. Os *wetlands* são baseados no mesmo conceito da aplicação das microalgas em tratamento de efluentes, que é a absorção de nutrientes do efluente pelos vegetais. Entretanto, os resultados obtidos neste trabalho com LATs foram melhores que os alcançados por Licciardello et al.,(2018), o que mostra a grande eficiência do sistema.

Arias et al., (2018), acoplaram uma LAT a lodos ativados e verificaram a remoção de até 70% de DQO, resultado próximo ao encontrado neste trabalho. Desta forma,

sistemas de tratamento de águas residuárias com base em microalgas são uma alternativa viável para a remoção de nutrientes e matéria orgânica (ARIAS et al., 2018).

4.3.5. Produtividade de biomassa com microalgas

4.3.5.1. Condições nutricionais dos cultivos

Em relação aos nutrientes, no presente trabalho o efluente do UASB apresentou uma razão N:P de 9:1 (Tabela 17). Essa razão, apesar de abaixo pela preconizada por Redfield, é semelhante a observada por Park e Craggs, (2011). Esses autores estudaram uma LAT visando a produção de microalgas com afluente com razão N:P de 7:1. Posadas et al., (2015) também cultivaram microalgas em LAT com a razão de N:P de 7:1, enquanto Sutherland, Turnbull e Craggs, (2014) tiveram 8:1. Já Santiago (2013) aportou nas LATs efluente com essa razão em 12:1.

Esses valores encontrados na literatura mostram que o efluente deste trabalho tem padrão semelhante aos descritos por esses autores. Entretanto, é fato que a produtividade de biomassa por microalgas não deverá alcançar faixas ótimas por ter menor razão N:P que as requeridas. Outro ponto necessário a ser destacado é que as LATs operadas com TDH de 6 dias e $H_{\text{útil}}$ de 60 cm tiveram essa razão menor que os demais tratamentos. Essa condição pode ter influenciado na produtividade dessa etapa.

Tabela 17: Relação entre N e P nas diferentes etapas.

Etapas	$H_{\text{útil}}$ (cm)	TDH (dias)	Afluente (mg/L)		Razão N:P
			N	P	
1	30		53,9±4,7	5,8±0,3	9:1
2	45	3	53,9±4,7	5,8±0,3	9:1
3	60		50,9±3,8	5,4±0,3	9:1
4	30		50,2±2,4	5,7±0,6	9:1
5	45	6	50,2±2,4	5,7±0,6	9:1
6	60		40,4±4,4	5,5±0,5	7:1

Pelo cálculo proposto por Choi e Lee (2015) para a determinação do conteúdo celular de N e P nas microalgas, verifica-se que nas etapas 1, 2 e 4 as microalgas apresentaram maiores concentrações desses nutrientes. Já as etapas com 60 cm de $H_{\text{útil}}$ apresentaram menores concentrações (Tabela 18). No caso do tratamento 6 era esperado menores concentrações de N e P nas células devido também a menor razão

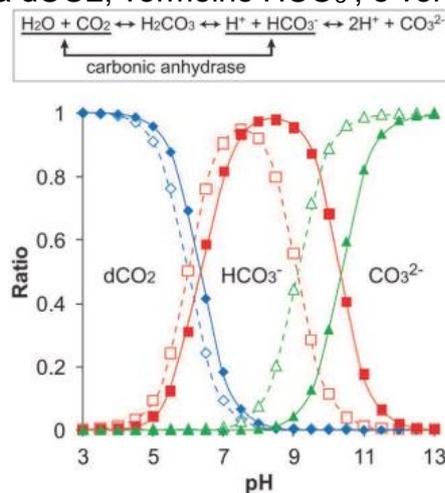
entre esse dois nutrientes em relação ao demais tratamentos (GEIDER; LA ROCHE, 2002).

Tabela 18: Concentrações celular de N e P na biomassa das diferentes etapas.

Etapas	H _{útil} (cm)	TDH (dias)	Efluente (%)	
			N	P
1	30		7,2	1,1
2	45	3	7,2	0,8
3	60		4,2	0,7
4	30		6,8	1,2
5	45	6	5,2	1,2
6	60		3,4	0,8

O carbono inorgânico é um nutriente necessário para o crescimento das microalgas. O pH tem ação direta nas concentrações das diferentes formas de C_{inorgânico}, estando relacionado às reações no meio. Em ambientes aquáticos há um importante equilíbrio entre as espécies do carbono inorgânico, a saber, dióxido de carbono (CO₂), bicarbonato (HCO₃⁻) e carbonato (CO₃²⁻), o qual depende, dentro de sistemas aquáticos com organismos fotoautotróficos, do consumo das formas de CO₂ e HCO₃⁻ (Figura 15).

Figura 15: Equilíbrio das espécies de carbono inorgânico dissolvido em água doce e salgada a 25°C. Água doce é representada pela linha sólida com pK_{a1}= 6,35 e pK_{a2} = 10,33. Água salgada é representada pela linha tracejada com pK_{a1} = 6,00 e pK_{a2} = 9,10. A cor azul representa dCO₂; vermelho HCO₃⁻; e verde CO₃²⁻.



Fonte: BABA e SHIRAIWA (2007)

Nos picos da fotossíntese, que ocorre nos momentos de maiores intensidades luminosas, o pH pode alcançar valores altos. Isso ocorre porque o consumo intenso de CO₂ resulta na reação dos íons bicarbonato com os íons H⁺ livres, formando CO₂ e OH⁻. O aumento de hidroxilas no meio elevam o pH, podendo alcançar valores

básicos. Assim, pode-se relacionar que valores de pH maiores estão relacionados com maior produção de microalgas.

Considerando os valores médios de pH em todas as etapas, pode-se concluir que a forma de carbono inorgânico mais predominante no meio foi o bicarbonato (LEITE; HOFFMANN; DANIEL, 2019). O HCO_3^- é uma das formas preferidas do carbono pelas microalgas, entretanto, diferente da assimilação direta pelo CO_2 , esse processo é realizado com custo energético, resultando numa menor incorporação da energia química produzida em forma de biomassa.

4.3.6. Produtividade de biomassa nas LATs em diferentes TDH e $H_{\text{útil}}$:

Inicialmente, foi realizada uma análise qualitativa e quantitativa das microalgas presentes nos sistemas. Do gênero Bacillariophyceae foi identificada as espécies *Gomphonema* sp2 e *Navicula* sp, do Chlorophyceae, *Chlamydomonas* sp, *Chlorella vulgaris*, *Desmodesmus communis*, *Desmodesmus quadricauda*, *Desmodesmus* sp, *Dictyosphaerium ehrenbergianum*, *Kirchneiriela obesa*, *Scenedesmus dimorphus*, *Senedesmus* sp2, do gênero Chrsophyceae identificou-se a *Synura* sp 1, do Cyanophyceae, *Oscillatoria nigra*, *Planktothrix* sp, *Pseudanabaena* sp, *Raphidiopsis* sp, *Synechocystis* sp, do Euglenophyceae, *Lepocinclis* sp e *Trachelomonas* sp, e do gênero dos Fitoflagelados, o Fitoflagelado sp1. Essa análise não foi possível ser realizada nos demais tratamentos por questões técnicas, entretanto pode-se verificar a biodiversidade encontrada no sistema, mesmo havendo uma inoculação inicial de *Chlorella* sp (L06). Destaca-se ainda que a *Chlorella vulgaris* foi a mais abundante, chegando até a 53.730 cel/mL, como também foi observado por Assis et al., (2019), operando LAT com $H_{\text{útil}}$ de 30 cm e TDH variando de 5 a 8 dias.

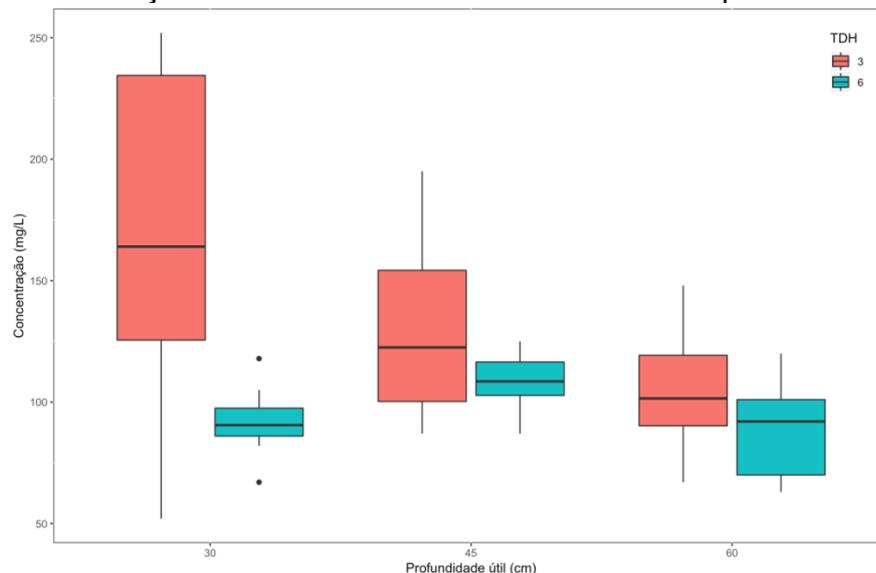
A maior produção absoluta, sem considerar o volume das LATs, ocorreu na etapa 1, no qual a LAT foi operada com TDH de 3 dias e $H_{\text{útil}}$ de 30 cm, alcançando 167 ± 70 mg SST/L (Figura 16). Nesse TDH pode-se aferir que a $H_{\text{útil}}$ influenciou a na concentração de biomassa. Isso deve estar relacionado à maior incidência de luminosidade em toda lâmina d'água da lagoa, o que resulta numa maior atividade fotossintética e, conseqüentemente, na produtividade das microalgas.

Sutherland, Turnbull e Craggs (2014) também observaram maior produção em LAT operada com 20 cm de $H_{\text{útil}}$ quando comparada a 40 cm. Santiago (2013) operando

LAT com $H_{\text{útil}}$ de 30 cm e TDH de 4 dias alimentadas com efluente de tratamento anaeróbio obteve 200 mg SST/L. Craggs, Sutherland e Campbell (2012) também operando LAT tratando águas residuárias observou valores de SST entre 121,9 e 156,0 mg/L, com suplementação de carbono inorgânico. Tais resultados corroboram os encontrados nesta pesquisa.

O TDH mostra influenciar a produtividade absoluta também, conforme também concluiu Posadas et al., (2015). Verifica-se que as etapas com 6 dias de TDH obtiveram menores concentrações de SST, variando de 89 ± 11 a 109 ± 13 mg SST/L, enquanto os com 3 dias de TDH variaram de 105 ± 24 a 167 ± 70 mg SST/L. No TDH de 6 dias a $H_{\text{útil}}$ não exerce a influência observada nos tratamentos com TDH de 3 dias. Isso porque, para se manter maior TDH se faz necessário diminuir a vazão de afluente, logo, menor aporte de nutrientes, levando a um colapso na população por desnutrição. Assim, mesmo com maior entrada de luminosidade, como ocorre nas menores $H_{\text{útil}}$, as microalgas não conseguem aumentar a sua biomassa por não ter os demais requisitos necessários.

Figura 16: Concentração de SST nas LATs nas diferentes etapas.



A clorofila nos diversos tratamentos também foi avaliada, apresentando concentrações médias no THD de 3 dias de 1,1, 0,88 e 0,69 mg/L nas etapas com $H_{\text{útil}}$ de 30, 45 e 60 cm, respectivamente. Já com 6 dias de TDH as concentrações médias de clorofila foram 0,57, 0,64 e 0,43 para $H_{\text{útil}}$ de 30, 45 e 60 cm, respectivamente. Esses resultados corroboram o que foi verificado com as análises de SST, mostrando que as LATs operadas no TDH de 3 dias tem maior produtividade.

Como já citado, sistemas como as LATs são susceptíveis a colonização por outros microrganismos, como as bactérias, fungos e macroinvertebrados, principalmente considerando que o meio de cultivo, efluente do UASB, não passa por qualquer processo de esterilização ou inativação de organismos oriundos do esgoto sanitário. Desta forma, a biomassa produzida em LATs não é composta exclusivamente por microalgas. Por isso, foi realizado o cálculo para determinação de biomassa de microalgas, que é realizado a partir dos SSV e clorofila-a (Tabela 18).

Tabela 19: Resultados de SSV, biomassa algácea (BA) e a relação entre eles nas diversas etapas.

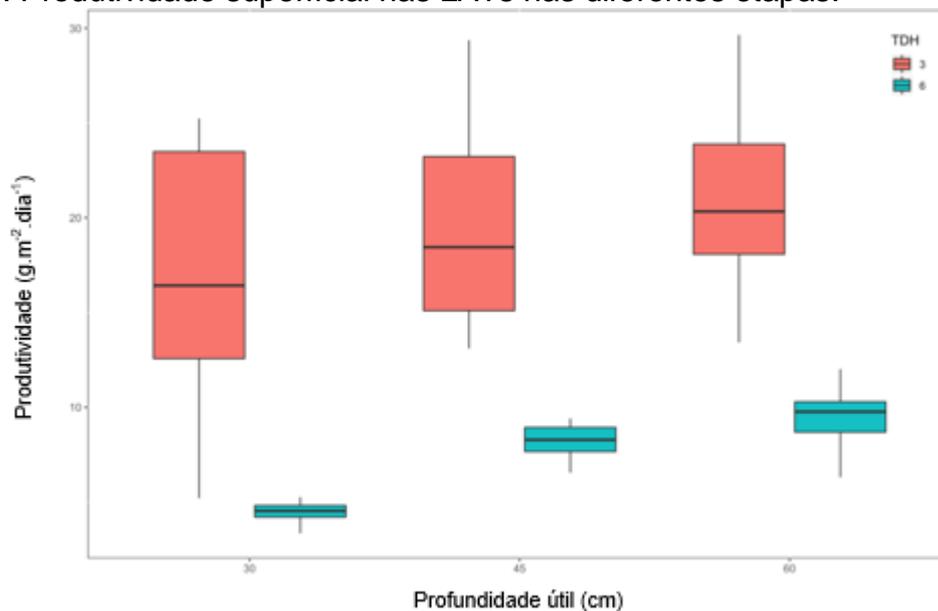
Etapas	H _{útil} (cm)	TDH (dias)	SSV (mg/L)	Biomassa algácea (mg/L)	Relação BA/SSV (%)
1	30		132	73,3	83,6
2	45	3	120	58,7	48,8
3	60		92	46,0	52,3
4	30		72	38,0	41,2
5	45	6	86	42,6	24,7
6	60		74	29,0	20,1

Pode-se verificar que a etapa 1 apresentou maior porcentagem de biomassa de microalgas por SSV. Isso mostra que grande parte da biomassa oriunda desse sistema é de organismos que possuem clorofila-a, neste caso, microalgas. As demais etapas do TDH de 3 dias apresentaram valores próximo a 50%. Já com 6 dias de TDH, a LAT operada com 30 cm de H_{útil}, foi a que a obteve maior concentração de biomassa de microalgas. Isso mostra, como já discutido acima, que o TDH e a profundidade influenciaram a produtividade de biomassa das LATs e a sua composição.

Assim, pode-se inferir que com maior zona eufótica, que ocorre com menor profundidade, as microalgas tendem a prevalecer sobre os demais organismos. Entretanto, com maiores H_{útil}, por haver menor atividade fotossintética e menor densidade de microalgas, o nicho pode ser ocupado por outros organismos. Assim, fatores que afetam a produtividade de microalgas podem facilitar o crescimento de outros organismos. Park e Craggs (2010) também verificaram diferença na composição no efluente de LAT alimentada com efluente de reator anaeróbico com 30 cm de profundidade útil. No TDH de 4 dias eles observaram que 80,5% da biomassa produzida era de microalgas e no TDH de 8 dias essa concentração caiu para 55,6%. Esses resultados confirmam os encontrados nesta pesquisa.

A produtividade superficial é dada pela produção de biomassa por dia em relação a área superficial da LAT. Desta forma, nos dois tempos de detenção hidráulica, as LATs que tiveram maior volume de saída apresentaram maior produção média (Figura 17). A etapa 3 apresentou maior média de produtividade, apesar de não ter, estatisticamente, diferença significativa com as etapas 1 e 2. As etapas com TDH de 3 dias mostraram valores médios maiores de produção, conforme o que já fora discutido acima em relação a influência do TDH e $H_{\text{útil}}$.

Figura 17: Produtividade superficial nas LATs nas diferentes etapas.



Santiago (2003) também observou produtividade superficial maior em LAT operada com 30 cm de $H_{\text{útil}}$ no TDH de 4 dias, $14,8 \pm 7,9$ g/m²/dia, em relação ao TDH de 7 dias, $12,7 \pm 6,1$ g/m²/dia. Park e Craggs (2010) também encontraram valores próximos a esses em LAT com $H_{\text{útil}}$ de 30 cm com TDH de 4 dias e suplementação de CO₂, $16,7$ g/m²/dia, e 8 dias de TDH, $9,0$ g/m²/dia, porém os cálculos foram realizados com base nos SSV. Os resultados por eles obtidos também fica próximo aos resultados encontrados neste trabalho quando levando em consideração os SSV, onde encontrou-se no TDH de 3 dias valores médios de $13,7$ g/m²/dia, $18,02$ g/m²/dia e $18,50$ g/m²/dia, para 30, 45 e 60 cm de $H_{\text{útil}}$, respectivamente. Já no TDH de 6 dias os valores médios foram $3,64$ g/m²/dia, $6,48$ g/m²/dia e $7,46$ g/m²/dia, para 30, 45 e 60 cm de $H_{\text{útil}}$, respectivamente. Junior (2015) encontrou para LAT alimentada com efluente de UASB com $H_{\text{útil}}$ de 30 cm e TDH de 3 dias produtividade de $9,1$ gSSV/m²/dia.

4.3.7. Inserção de carbono inorgânico

Para esse teste, considerando-se a associação da produtividade, a eficiência do tratamento do efluente do UASB (trabalho realizado anteriormente) e as condições de operação, foi escolhida a configuração de TDH de 3 dias e $H_{\text{útil}}$ de 45 cm. Considerando-se um gás de inserção com 25% de CO_2 e uma vazão de gás de 0,75 L/min por 12h/dia, a inserção do CO_2 foi de, aproximadamente, 0,2L/min, o que significa uma relação volume por volume muito baixa, 0,002%. Teoricamente, a transferência do CO_2 no líquido resultou num aporte de 0,00686 mol/min ou 0,302 g/min, totalizando a transferência total de 4,94 mols ou 217,44 g por dia.

A inserção de CO_2 foi muito baixa se comparada aos trabalhos na literatura, entretanto, era a disponibilidade que se tinha do gás na planta em questão (CRAGGS; SUTHERLAND; CAMPBELL, 2012; ENERGY, 1998; PARK; CRAGGS, 2011; POSADAS et al., 2015; SUTHERLAND et al., 2015b; SUTHERLAND; TURNBULL; CRAGGS, 2014). Não obstante, as medidas de alcalinidade mostram que a LAT que recebeu suplementação de CO_2 apresentou valores médio de alcalinidade maiores, inclusive das suas frações (Tabela 19). A LAT que recebeu a suplementação foi a LAT2.

Tabela 20: Formas de alcalinidade e CO_2 e suas concentrações na LAT1 e LAT2 em diferentes momentos do dia.

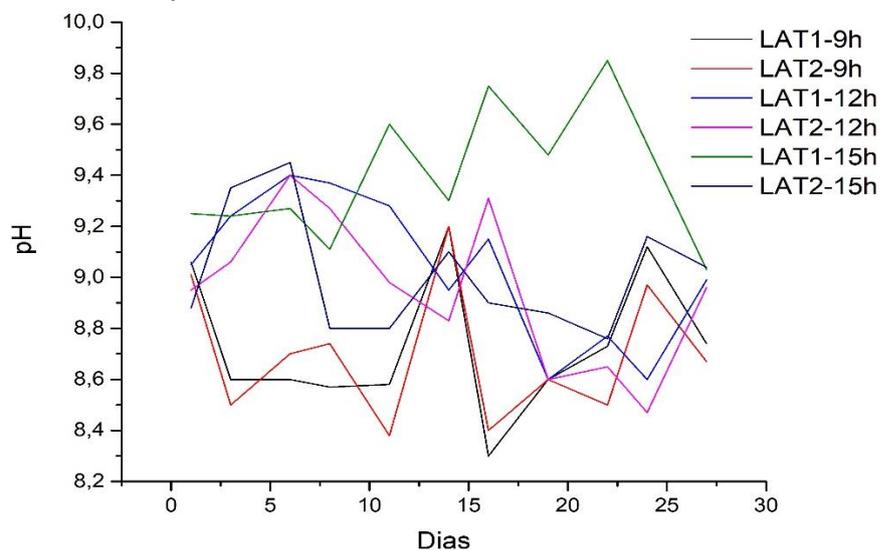
Parâmetros	09h		12h		15h	
	LAT1	LAT2	LAT1	LAT2	LAT1	LAT2
Alc. Total (mg CaCO_3/L)	146,8±29,3	165,6±20,1	162,5±50,0	180,6±51,2	155,9±27,1	179,0±20,4
Alc - HCO_3^- (mg CaCO_3/L)	74,0±14,8	84,0±11,0	81,2±25,8	90,5±26,4	70,52±15,3	85,1±11,9
Alc. - CO_3^{2-} (mg CaCO_3/L)	4,6±3,4	4,6±2,9	10,1±4,2	9,8±4,1	15,2±10,5	12,5±6,7
CO_2 livre (mg CO_2/L)	0,32±0,20	0,40±0,23	0,17±0,1	0,22±0,4	0,10±0,17	0,15±0,10
CO_2 total (mg CO_2/L)	67,5±13,4	76,3±9,5	76,0±23,0	84,2±23,6	68,8±12,5	80,5±5,67

Não foi observada diferença significativa entre as formas químicas responsáveis pela alcalinidade entre 9h e 12h. Entretanto, às 15h foram observadas concentrações significativamente maiores de HCO_3^- e CO_2 total na LAT2. Isso está relacionado com a suplementação de CO_2 ao longo do dia, culminado no incremento dessa formas na LAT2. De forma geral, com base nos valores médios, verifica-se que a lagoa que

recebeu a suplementação de carbono apresentou médias maiores de HCO_3^- e CO_2 total, que são as formas mais assimiláveis pelas microalgas. Observa-se também que a alcalinidade tem uma pequena flutuação durante o dia, o que está relacionado ao consumo pelas microalgas, o que interfere no equilíbrio das formas presentes do carbono inorgânico.

O pH foi medido como forma de se avaliar a influência da suplementação de CO_2 nos cultivos (Figura 18). Não houve diferença significativa entre os valores de pH em 9h e 12h, entretanto às 15h foi observada diferença significativa, estando a LAT1 sem suplementação de CO_2 , com maiores valores de pH. Isso pode ser relacionado à menor disponibilidade de carbono inorgânico e às suas formas, como verificou-se nos valores de alcalinidade, fazendo com o que o equilíbrio químico desloque na direção do CO_2 , liberando OH^- no meio, o que gera maior valor de pH. Também, esse resultado pode estar relacionado ao fato de maior atividade fotossintética na LAT1, como se pode observar também nos resultados de oxigênio dissolvido, o que pode estar relacionado ao fato da LAT2 ficar com parte sombreada no início da tarde, após às 13h.

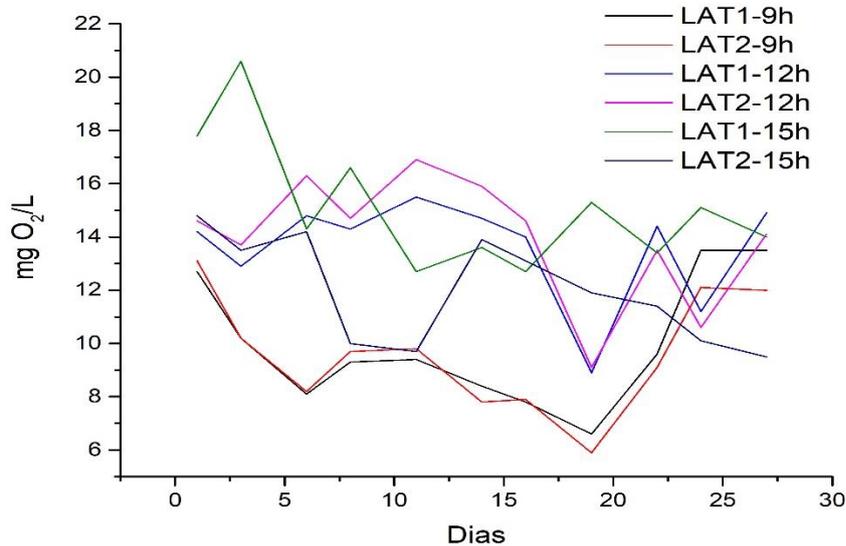
Figura 18: Valores de pH das LATs em 3 horários do dia.



Em relação ao OD, pode-se observar também uma tendência de maiores concentrações de O_2 nas medidas realizadas às 15h (Figura 19). Neste período a intensidade luminosa é alta, favorecendo a atividade fotossintética, e, por consequência, a liberação de O_2 no meio. Nas medidas realizadas às 15h pode-se verificar diferença significativa, sendo na LAT2 mensuradas menores concentrações

de OD, o que pode estar relacionado ao já citado sombreamento parcial da LAT2 na parte da tarde.

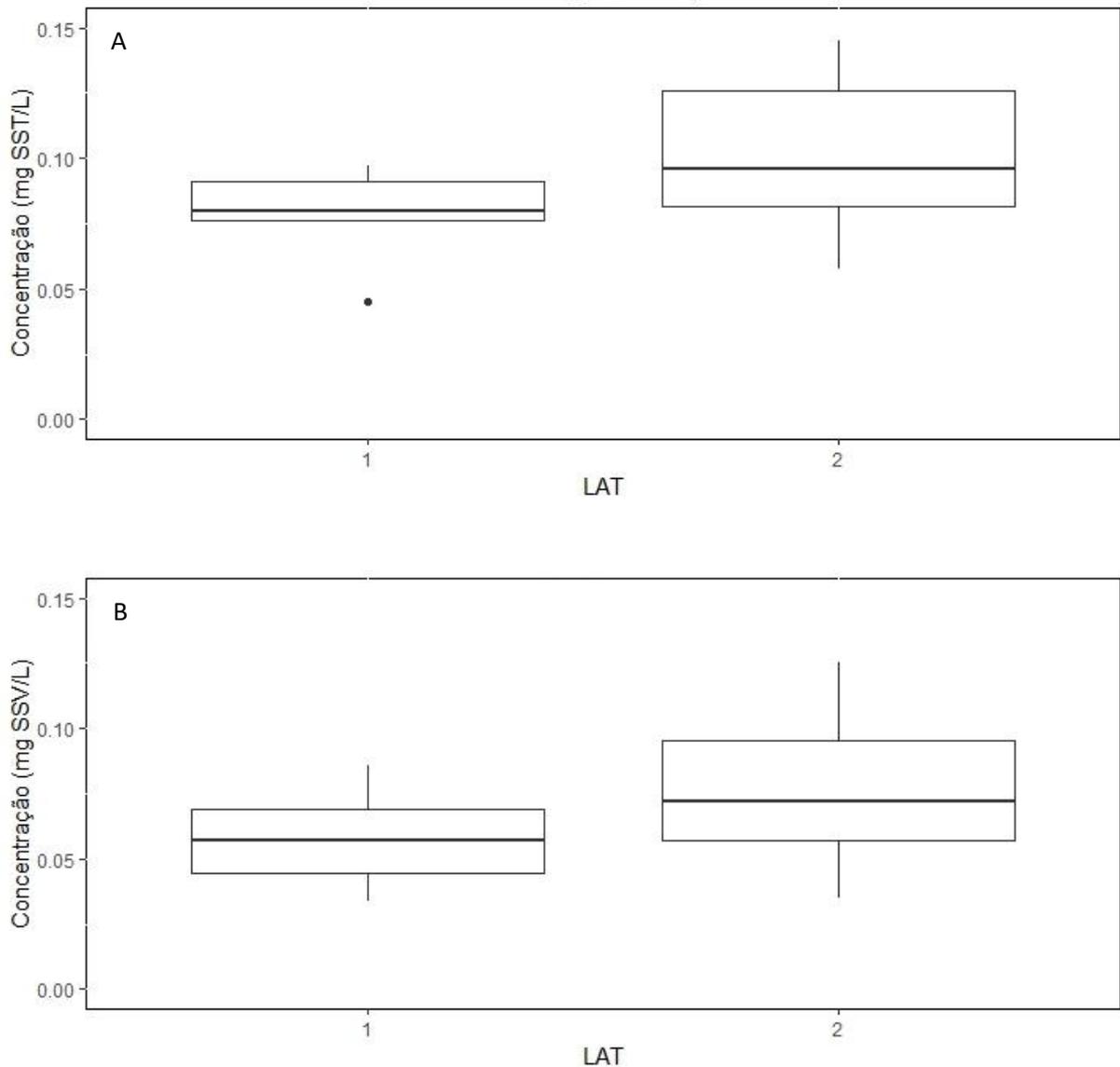
Figura 19: Valores de OD das LATs em 3 horários do dia.



Em relação aos SST, verificou-se um aumento médio de até 28,5% na LAT2, com inserção de CO₂, alcançando 347,1 gSST/dia e produtividade superficial de 15,2 g.m⁻².dia⁻¹, enquanto a LAT1 apresentou 11,8 g.m⁻².dia⁻¹ (Figura 20). Já em relação aos SSV a eficiência na produtividade da LAT2 foi 32,6% superior a LAT1. Isso mostra que o maior fornecimento de carbono inorgânico, mesmo em baixas concentrações, contribui positivamente para a produtividade de biomassa das LATs. Entretanto, destaca-se que no conjunto de amostra não foi identificada diferença estatística entre os resultados de produção, exceto para densidade óptica medida em 750 nm.

Esses resultados são corroborados por Craggs, Sutherland e Campbell, (2012), que encontraram produtividade em LATs sem CO₂ de 11,5 g.m⁻².dia⁻¹ e com suplementação de CO₂ na faixa de 12 a 20 g.m⁻².dia⁻¹. Posadas et. al (2015) observou produção de 13,1 a 17,1 g.m⁻².dia⁻¹ em LAT com inserção de CO₂ e gás de combustão. Já Assis et. al (2019), operando LAT com H_{útil} de 30 cm e TDH de 5 e 8 dias, com suplementação de CO₂ de 1L/min, mas utilizando coluna de transferência, encontraram produtividade que variou de 6,00 a 6,12 g.m⁻².dia⁻¹, resultado bem abaixo dos encontrados neste trabalho, inclusive na LAT sem suplementação de carbono inorgânico.

Figura 20: Concentração de SST e SSV nas LATs. (A: SST; B: SSV).



A densidade ótica (DO) em absorbância no comprimento de onda de 750 nm foi medida também em três horários do dia, sendo que a LAT1 apresentou valores médios de absorbância de $0,078 \pm 0,014$ para 9h, $0,081 \pm 0,009$ em 12h e $0,091 \pm 0,013$ às 15h. Já na LAT2 foi observado valores médios de absorbância de $0,088 \pm 0,012$, $0,092 \pm 0,010$ e $0,100 \pm 0,012$. Os valores de DO_{750} da LAT2 foram significativamente diferentes às 09 e 12h, o que mostra uma maior produção de microalgas nesses horários. Entretanto, às 15h, apesar da média da LAT2 ser ainda maior que a da LAT1, a diferença estatística não foi observada. Isso pode estar relacionado com a questão já levantada sobre o pH e o OD. O sombreamento parcial da LAT2 resultou em menor atividade fotossintética e, conseqüentemente, a produção dessa lagoa não seguiu o

aumento que mostrou nos outros horários (diferença entre 9h e 12h), ficando mais próximo dos valores verificados na LAT1.

4.4. Conclusões

Avaliando os resultados obtidos no monitoramento e produtividade, tanto nos diferentes TDH e $H_{\text{útil}}$, quanto com a inserção de carbono inorgânico, pode-se concluir:

1. LATs têm altas eficiências na remoção de matéria orgânica, nutrientes e *E. coli* do efluente de UASB;
2. A eficiência de remoção de NTK, no TDH de 6 dias, é influenciada pela $H_{\text{útil}}$.
3. A eficiência de remoção de $N-NH_4^+$, na $H_{\text{útil}}$ de 60 cm é influenciada pelo TDH.
4. As diferentes etapas não apresentaram diferença significativa entre si na remoção de DQO, P_{total} e *E. coli*.
5. A associação de UASB e LAT é um sistema eficiente no tratamento de esgoto doméstico com alta eficiência na remoção de matéria orgânica, nutrientes e *E. coli* do efluente de UASB.
6. O efluente de UASB apresentou requisitos nutricionais para cultivo de microalgas;
7. O TDH de 3 dias apresenta produções de biomassa maiores que o TDH de 6 dias;
8. A $H_{\text{útil}}$ influencia a produtividade de biomassa no TDH de 3 dias, sendo a etapa com 30 cm de $H_{\text{útil}}$ com maior produtividade e concentração de biomassa de microalgas;
9. Maiores $H_{\text{útil}}$ com TDH de 3 dias mesmo com menores concentrações de SST e SSV, apresentam valores médio de produtividade maior;
10. A inserção de baixas concentrações de CO_2 mostrou elevar a produção de biomassa em até 32%, em relação aos SSV e 28,5% em relação aos SST.
11. A suplementação de CO_2 pode elevar as concentrações das formas de carbono inorgânico no meio, o que pode ser realizado com os gases resultantes da queima do biogás produzido pelo UASB.

5. ARTIGO 3: PRODUÇÃO DE CARVÃO ATIVADO EM ETAPA ÚNICA A PARTIR DE BIOMASSA COM MICROALGAS DE LAGOA DE ALTA TAXA ASSOCIADA A TRATAMENTO DE ESGOTO SANITÁRIO.

5.1. INTRODUÇÃO

Materiais carbonosos sólidos desempenham, há séculos, um importante papel na sociedade. Dentre esses materiais destacam-se os carvões vegetais e minerais, turfas, coques, grafites, diamante, fibras de carbono e o carvão ativado (CA), os quais são usados como insumos energéticos, estruturais, físicos e químicos em diversos processos industriais e no dia a dia da sociedade (GONTIJO, 1996). Esses materiais possuem uma estrutura típica, onde a organização dos átomos de carbono são unidades hexagonais regulares justapostas em planos paralelos ligadas fortemente por ligações do tipo σ e π (SCHETTINO, 2004).

Dentre os materiais carbonosos pode se destacar os carvões ativados, que são materiais porosos bem reconhecidos devido à alta área superficial específica e ao volume de poros, usados amplamente como adsorventes na separação de fases gasosas e líquidas (BRITO et al., 2019). Os usos mais comuns são na purificação de gases, por exemplo em sistemas de lançamento de gases e no tratamento de água e efluentes (ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009; EL-SIKAILY et al., 2007; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Nessas últimas aplicações, fazem-se necessários carvões ativados que apresentem grandes áreas superficiais específica (ASE), o que eleva o potencial de adsorção dos mesmos (ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009).

Existem diversos métodos para a preparação de carvão ativado, tendo como principais variáveis de controle as temperaturas de carbonização, a taxa de aquecimento e o tempo de permanência da pirólise, além dos processos de ativação que podem ser químicos, físicos ou uma combinação dos dois métodos (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007; WU et al., 2018). Os processos escolhidos podem impactar mais ou menos o custo do processo, como por exemplo, o uso de temperaturas maiores e maior tempo de permanência na pirólise consome mais energia, elevando o custo da operação.

A ativação química utiliza agentes químicos alcalinos ou ácidos, os quais não podem ser reutilizados. Destaca-se que CAs provenientes de ativação química necessitam ser exaustivamente lavados para retiradas dos produtos usados na ativação, o que gera impacto ambiental devido ao consumo excessivo de água (ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009; WU et al., 2018; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Já a ativação física é comumente realizada em duas etapas: a carbonização do precursor em atmosfera inerte, e a ativação, que é, basicamente à oxidação a seco. Essa última etapa envolve a reação entre o material carbonizado e o gás, geralmente CO₂, vapor d'água ou a mistura de gases e vapor a uma temperatura superior a 700°C (CHANG et al., 2015; WU et al., 2018; YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Entretanto, a produção de carvão ativado fisicamente em um único processo pode trazer benefícios econômicos e ambientais (BRITO et al., 2019; BRITO, 2018).

A produção de carvão ativado comercial ainda é um processo caro, por isso a busca por matérias primas alternativas, visando a diminuição dos custos de produção dos CAs (EL-SIKAILY; EL NEMR; KHALED, 2011). Nesse contexto, têm-se pesquisado crescentemente o uso de produtos residuais de processos industriais ou agrícolas como insumos na produção de CA (ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009). Os CAs produzidos a partir de biomassa tem recebido grande atenção devido ao baixo custo, ampla disponibilidade, seqüestro de CO₂ e por serem um tipo de recurso renovável (CHANG; TSAI; LI, 2015; SCHETTINO, 2004; WU et al., 2018).

Recentemente, resíduos de biomassa agrícola, como bagaço de cana, casca de coco, casca de arroz, palha de café, cascas de coco e babaçu, sabugo de milho, casca de macadâmia, entre outros, têm atraído grande atenção como precursores lignocelulósicos baratos e renováveis para a produção de CA (BRITO et al., 2019). Entretanto, a sua obtenção está atrelada a outros processos e baseia-se em culturas alimentares, ou seja, estão relacionadas à disponibilidade e sucesso das safras.

Neste contexto, as microalgas têm recebido grande atenção na geração de biocombustíveis e bioprodutos pelas suas vantagens em relação às culturas terrestres (CHANG et al., 2015; DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2018; PLÁCIDO et al., 2019; WU et al., 2018). As microalgas têm elevada eficiência fotossintética, rápida taxa de crescimento (duplicação da biomassa a cada 24h), resistência a vários tipos de contaminação, não requererem grandes extensões de terras, podem ser cultivadas

em áreas impróprias para outras culturas, são capazes de prosperar em ecossistemas diversos e são eficientes na biorremediação ambiental, em ações tais como a fixação de CO₂ e outros gases de combustão, depuração da água e tratamento de esgoto (CHANG et al., 2015; MEYER; WEISS, 2014; RAS et al., 2011; RIBEIRO et al., 2015; THIANATHIT; KEENER; KHANG, 2015; ZENG et al., 2011).

As microalgas têm uma rica composição bioquímica, como proteínas, lipídios, carboidratos e minerais, tendo alto teor de carbono e nitrogênio, compreendendo uma grande porcentagem de matéria volátil e menor quantidade de cinzas (ALTENOR et al., 2012; CHANG et al., 2015; RATHINAM; RAO; NAIR, 2011). A razão molar de carbono:hidrogênio na biomassa de microalgas é de aproximadamente 1,63, o que é um indicativo de sua composição lignocelulósica, apesar das baixas concentrações de lignina (CHANG et al., 2015; DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2018). Todas essas características supracitadas condicionam as microalgas como matéria prima importante e potencial como precursor de CA (ALTENOR et al., 2012; CHANG et al., 2015; RATHINAM; RAO; NAIR, 2011).

Há alguns estudos com a utilização de macroalgas, principalmente marinhas na produção de CA com ativação química (ALTENOR et al., 2012; ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009; EL-SIKAILY et al., 2007; EL-SIKAILY; EL NEMR; KHALED, 2011; RATHINAM; RAO; NAIR, 2011; SALIMA et al., 2013; ZHANG et al., 2010). Entretanto, são escassas as pesquisas utilizando microalgas como biomassa para a produção de CA (DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2018; WU et al., 2018; ZOU et al., 2019).

Desta forma, permanecem significativos desafios na utilização de microalgas para o preparo de carvão ativado com alta área superficial específica, associando carbonização e ativação (WU et al., 2018). Por isso, o presente trabalho enfocou a produção de CA em etapa única, tendo como precursor biomassa com microalgas produzida em lagoa de alta taxa aplicada ao tratamento de esgoto.

5.2. MATERIAL E MÉTODOS

A biomassa com microalgas foi produzida no Parque Experimental situado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia Espírito-santense de Saneamento (CESAN), no bairro Araçás, Município de Vila Velha, no Estado do Espírito Santo

(20°22'48"S; 40°19'31" W). O Parque tem como objetivo desenvolver pesquisas e tecnologias no âmbito do tratamento de águas residuárias, produção de biomassa com microalgas, geração de energia, recuperação de nutrientes e produção de água de reuso, pontos que estão dentro do conceito NEXUS.

5.2.1. Cultivo e obtenção da biomassa com microalgas

O cultivo da biomassa utilizada neste trabalho foi realizado em duas lagoas de alta taxa (LAT), que possuem 10,0 m de comprimento e 2,4 m de largura, totalizando 22,8 m² cada. Essas foram operadas com profundidade útil ($H_{\text{útil}}$) de 45 cm e tempo de detenção hidráulico (TDH) de 3 dias, com volume de 10,3 m³. As LATs foram alimentadas (meio de cultivo) com efluente de tratamento anaeróbio do tipo UASB, obtendo produções diárias que variam de 11 a 18 gSST.m⁻².dia⁻¹. O efluente das LATs, contendo a biomassa produzida, é enviado a um sistema físico-químico de separação de sólido-líquido, o qual utiliza como coagulante o Tanfloc® da TANAC na concentração de 50 mg/L.

Esse coagulante é obtido a partir do tanino extraído de árvores da espécie *Acacia mearnsii*. Os taninos são compostos polifenólicos, resultando em um polímero catiônico ramificado e largamente utilizado com coagulante/floculante no tratamento de água e efluentes (BOECHAT, 2019). O tanfloc possui em sua composição cerca de 32% de carbono, 11% de nitrogênio e 41% de oxigênio, mostrando um composto orgânico com altos teores de carbono (HAMEED et al., 2016).

O concentrado de biomassa foi recolhido do tanque de sedimentação e colocado sobre um tecido do tipo voil, visando à remoção da água ainda em excesso. Após esse processo, a biomassa, ainda com conteúdo de líquido, foi levada para o Núcleo Água da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), onde uma pré secagem foi realizada em estufa a 80°C e finalizada em estufa a 103°C por 24h. Para efeito de comparação, foi obtida também a biomassa sem passar pelo sistema de separação, ou seja, sem conter o Tanfloc. Para obter essa biomassa, o efluente das LATs foi coletado e acondicionado em um reservatório de 200L para a decantação natural, que se deu em torno de 7 dias. O sobrenadante foi drenado e a biomassa concentrada foi coletada em reservatórios de 20L e levado para a secagem, conforme descrito acima.

A título de identificação das biomassas usadas, denominou-se BMT para a biomassa com tanfloc e BM para a biomassa sem o coagulante. Ambas as biomassas, após secagem foram moídas em moedor comercial a fim de reduzir o tamanho das suas partículas constituintes e depois foram peneiradas em peneira de 20 mesh. O material foi levado para o Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da UFES, onde todos os demais processos de caracterização térmica da biomassa e a produção do carvão foram realizados.

5.2.2. Caracterização Termogravimétrica

A termogravimetria do material foi realizada para a determinação de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas de cada biomassa e do tanfloc como controle. Para isso, utilizou-se o equipamento analisador térmico TGA-50 da Shimadzu. Foi utilizado um cadinho de ouro com capacidade para até 60 mg de amostra. A massa de amostra utilizada foi de, aproximadamente, 40 mg. Os parâmetros aplicados na TG foram: 20°C/min até 110° com patamar de 60 min, 40°C/min até 950°C por 10 min, ambas as etapas com ambiente inerte, saturado com gás argônio. Depois o ambiente foi trocado para ar sintético e a temperatura foi reduzida para 750°C, numa taxa de resfriamento de -20°C/min (GARCÍA et al., 2013a; KARATEPE; KÜÇÜKBAYRAK, 1993).

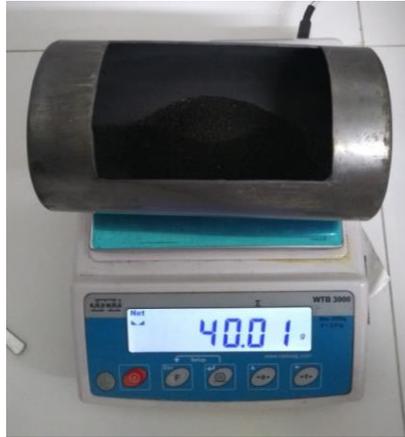
Foi realizada análise para verificação do potencial de carbonização das biomassas, a qual foi procedida também na TGA, com taxa de aquecimento de 5°C/min até 800°C, temperatura mantida por 1h. Desta forma, pode-se avaliar o rendimento e “*burn off*” que as biomassas apresentariam na carbonização.

5.2.3. Carbonização e ativação

Com base nos resultados da análise termogravimétrica, foi definida a temperatura de carbonização. Pela TG verificou-se que à 600°C a massa correspondente ao carbono fixo se manteve estável, optando-se por iniciar a carbonização na temperatura de 650°C. Com a dificuldade maior de obtenção da BM, definiu-se que a carbonização dessa biomassa seria realizada com os parâmetros do melhor carvão obtido da BMT, levando-se em consideração a área superficial e rendimento. Uma fração de, aproximadamente, 40g da amostra foi pesada e colocada em porta amostra de aço inox 304, de aproximadamente 18 cm de comprimento, 75 mm de diâmetro e 514 g (Figura 21). O porta amostra é dotado de um furo na parte inferior, pelo qual era

introduzido o tubo de 4 mm diâmetro para a entrada da água, a qual seria vaporizada pela alta temperatura, visando a ativação.

Figura 21: Porta amostra de Inox 304 e biomassa pesada para carbonização e ativação.



Fonte: Autoria própria

Para a carbonização e ativação foi utilizado forno tubular industrial da marca Jung (Figura 22). Antes de cada tratamento foi realizado o procedimento de fluxo de argônio seguindo de vácuo por três vezes, visando retirar o O_2 . A taxa de aquecimento utilizada em todos os tratamentos foi de $5^\circ C/min$ até a temperatura de tratamento, a qual era mantida no patamar por 60 min em atmosfera inerte com fluxo de argônio. O gás produzido na carbonização era passado por coluna d'água, a fim de reter parte da fuligem e criar um selo hídrico para impedir a entrada de O_2 no interior do forno.

Figura 22: Forno tubular industrial da Jung.



Fonte: Autoria própria

Como citado acima, inicialmente foi definida a temperatura de 650°C para a carbonização, com a ativação física por vapor d'água. A ativação foi testada durante rampa de aquecimento, a partir de 300°C até o final do patamar, totalizando 130 min. A quantidade de água injetada para formação do vapor foi de 16, 8 e 4 g_{água}/g_{amostra}. Entretanto, nas análises de área superficial específica (ASE), verificou-se que o material carbonizado e os ativados com 16 e 8 g_{água}/g_{amostra} não apresentavam ASE ou eram insignificantes, sendo observadas nas amostras carbonizadas e ativadas apenas no patamar áreas ainda menores. Desta forma, foi realizada também ativações com 1 e 2 g_{água}/g_{amostra} durante a rampa e patamar.

Foi realizada também a avaliação da carbonização e ativação a 800°C, com ativação física por vapor d'água durante a rampa de aquecimento e patamar, iniciando também em 300°C, totalizando 160 min de ativação, com 2, 4 e 8 g_{água}/g_{amostra}. Com base nesses resultados, considerando área superficial e rendimento, a BM foi carbonizada a 800°C e ativada com vapor d'água na taxa de 2 e 4 g_{água}/g_{amostra}. Dessa forma, totalizaram 16 tratamentos (Tabela 21).

Tabela 21: Tratamentos realizados para a produção de carvão ativado a partir da biomassa com algas produzida em LAT.

Tratamentos	Temperatura Carbonização (°C)	Ativação	Proporção de água (g _{água} /g _{amostra})
CV_BMT_1	650	-	-
CV_BMT_2	800	-	-
CA_BMT_1	650	Rampa/Patamar	16
CA_BMT_2	650	Patamar	16
CA_BMT_3	650	Rampa/Patamar	4
CA_BMT_4	650	Patamar	4
CA_BMT_5	650	Rampa/Patamar	8
CA_BMT_6	650	Patamar	8
CA_BMT_7	650	Rampa/Patamar	1
CA_BMT_8	650	Rampa/Patamar	2
CA_BMT_9	800	Rampa/Patamar	4
CA_BMT_10	800	Rampa/Patamar	2
CA_BMT_11	800	Rampa/Patamar	8
CV_BM_1	800	-	-
CA_BM_1	800	Rampa/Patamar	2
CA_BM_2	800	Rampa/Patamar	4

Após cada processo de carbonização e ativação, o conteúdo resultante era pesado para a determinação do rendimento. O rendimento foi calculado segundo a equação 13.

$$R (\%) = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (13)$$

Onde,

R (%): Rendimento da biomassa na produção do carvão (%);

m_f : massa final do carvão (g);

m_i : massa inicial da biomassa colocada no forno (g);

5.2.4. Determinação da Área Superficial, distribuição e volume de poros

A determinação da área superficial específica (ASE) é de suma importância na caracterização do carvão, pois direcionará os possíveis usos do mesmo. A avaliação da ASE foi realizada para todos os carvões produzidos, tanto os oriundos apenas da carbonização, quanto os ativados. Para essa análise utilizou-se o equipamento Autosorb-1 da Quantachrome com gás nitrogênio N_2 a 77 K, o que corresponde a, aproximadamente, $-196 \text{ }^\circ\text{C}$. Essa temperatura foi alcançada utilizando nitrogênio líquido. Antes das medidas dos carvões preparados, foi utilizado um padrão SARMS e um carvão padrão Merck para verificação do aparelho. Essa verificação também foi realizada no meio dos procedimentos de determinação de ASE.

Para o procedimento da medida da ASE, a amostra foi pesada, aproximadamente, 80 mg, em um tubo específico do equipamento e realizado um processo de purga de gases e umidade, denominado *outgases* em vácuo e a 150°C por cerca de 1h30min ou necessário para que a amostra passasse no teste do aparelho. Concluída a purga, iniciava-se a medida da ASE. Os valores de ASE foram obtidos por meio do modelo matemático de Brunauer, Emmett e Teller, denominado BET, com pressões relativas variando entre 0,05 e 0,35. Esse modelo é utilizado pelo software do equipamento.

Nos carvões que apresentaram ASE maior que 300 m^2 , foi realizada a avaliação do tamanho, volume e distribuição dos poros por meio da isoterma de adsorção e dessorção com o gás N_2 . A análise durou, aproximadamente, 12h para cada carvão e era precedida pelos mesmos procedimentos realizados na amostra para a determinação da ASE. Finalizando a corrida, os dados foram comparados em diferentes modelos presente no software do equipamento, sendo escolhido a Teoria da Densidade Funcional, cuja a sigla em inglês é DFT pelo melhor ajuste aos dados.

5.2.5. Avaliação da estrutura superficial

Para a avaliação da estrutura superficial das biomassas, material carbonizado e carvões ativados com área maior que 300m², foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens do MEV foram feitas no Laboratório de Ultra Estrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), do Centro de Ciências da Saúde da UFES. O equipamento utilizado foi o Jeol JSM-6610. As amostras foram metalizadas com átomos de ouro durante 2 minutos para permitir a condução elétrica. As amostras foram analisadas utilizando “*Working Distance*” (WD) de 10 mm e 20kV. Foram realizadas magnificações de 500 e 2500x.

5.2.6. Análise dos dados

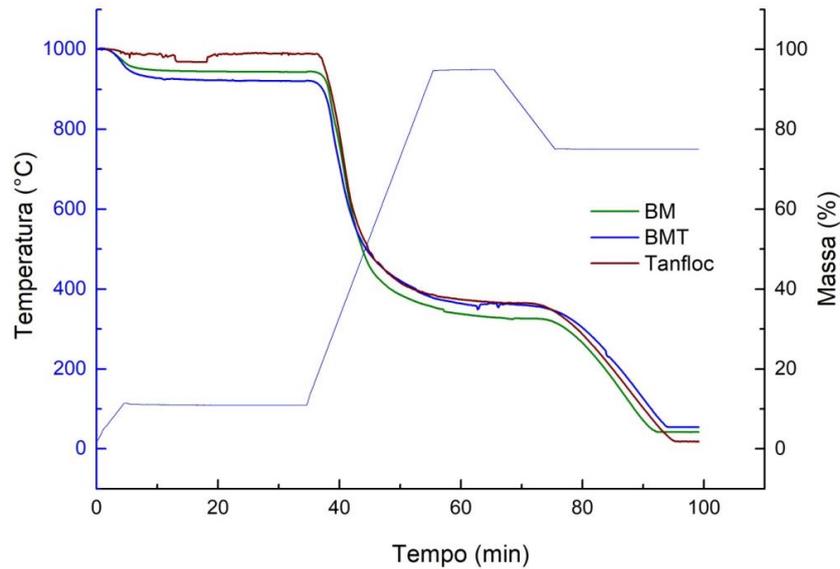
Os gráficos foram construídos no software OriginPro 2015, com base nos resultados obtidos pelo software Autosorb, utilizado na operação do equipamento Autosorb-1 da Quantachrome. Foi realizada estatística descritiva, com a determinação da média, desvio padrão e coeficiente de variação no software Microsoft Office Excel 2013, no qual também foram realizados os cálculos apresentados no trabalho.

5.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1. Termogravimetria dos precursores de CA

A avaliação inicial dos precursores de CA deste trabalho foi baseada na termogravimetria (TGA), sendo avaliada a composição das biomassas quanto a umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas (Figura 23). Essas análises mostraram pouca diferença em relação a esses teores, tendo a BMT apresentado maior teor de carbono fixo, 34% (Tabela 22).

Figura 23: Análise termogravimétrica da BM, BMT e Tanfloc.



Com base nos resultados da TGA, observou-se a estabilização da massa em temperatura próxima a 600°C. Dessa forma, optou-se, inicialmente, em preparar os CAs com a temperatura de 650°C, tendo em vista que quanto menor a temperatura, maior é o rendimento e menor é consumo de energia, o que tem impacto econômico e ambiental.

Tabela 22: Teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas na BM, BMT e Tanfloc.

	BM	BMT	Tanfloc
Umidade	5,3%	7,5%	1,1%
Voláteis	60,5%	54,1%	62,0%
Carbono Fixo	30,0%	34,1%	35,2%
Cinzas	4,2%	4,3%	1,7%

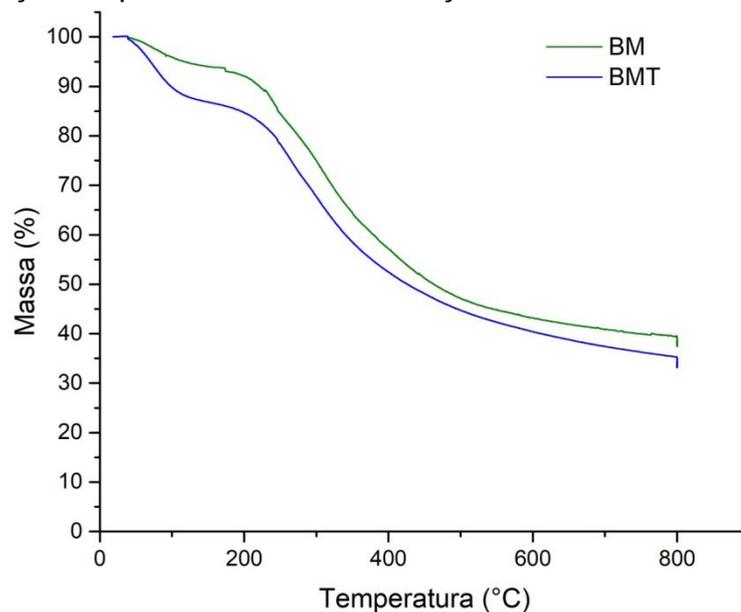
Utilizando bagaço de cana, casca de coco e endocarpo de babaçu como precursores de CA, Brito et al. (2019) observaram teores de carbono fixo de 27, 23 e 22% e de cinzas de 34, 25 e 5%, respectivamente. Os teores de carbono fixo encontrados por eles foram menores que os observados neste trabalho, mostrando o potencial das biomassas estudadas para a carbonização. É importante destacar que quanto maior teor de carbono fixo, maior é o potencial do material para o preparo de carvão, pois é este carbono que irá formar, em sua maioria, o carvão. Salienta-se também que o teor de cinzas é outro indicativo importante, pois estará relacionado ao rendimento da carbonização.

Aravindhnan, Raghava Rao e Unni Nair (2009), estudando o preparo de CA a partir de macroalgas marinhas, verificaram 34,35% de carbono fixo, 51,65% de voláteis, 5,15%

de cinzas e 8,75% de umidade. Esses resultados são semelhantes aos encontrados na presente pesquisa, tanto para BM quanto para BMT. Assim, verifica-se o pequeno incremento do tanfloc na composição geral da biomassa BMT em relação à BM, o que já era esperado, tendo em vista a baixa dosagem desse coagulante utilizada na fase de separação sólido-líquido.

Também foi realizada uma avaliação na TGA para verificar o potencial de carbonização da BM e BMT (Figura 24). Utilizando-se um aquecimento de 5°C/min e temperatura máxima de 800°C, onde foram constatados os rendimentos de 39,3 e 37,3%, BM e BMT, respectivamente. Aqui, observa-se que a presença do tanfloc na BMT não apresentou incremento de rendimento. Entretanto, por se tratar de uma avaliação utilizando uma pequena amostra das biomassas, 40 mg, a diferença entre o rendimento das biomassas pode ser considerada desprezível.

Figura 24: Avaliação do potencial de carbonização da BM e BMT em TGA.



5.3.2. Rendimento da Carbonização e Ativação

A temperatura de pirólise e o tipo de ativação influenciam no rendimento da carbonização da biomassa. Maiores temperaturas resultam em menores rendimentos, pois ocorre uma maior perda de material volátil e umidade (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). A ativação física com vapor d'água também é um fator que tem impacto na produtividade, pois acaba sendo um acesso de O₂ no tubo de reação, ocorrendo também, em menores taxas, a combustão do material. Desta forma,

conhecer a temperatura e a taxa ótima de inserção de água na ativação é preponderante no preparo de CA.

Como já discutido, inicialmente as carbonizações e ativações foram realizadas na temperatura máxima de 650°C. Entretanto, com base nos resultados de ASE, foram realizadas carbonizações e ativações a 800°C. Desta forma, verificou-se que na temperatura menor, o rendimento foi maior, chegando até 41,8% no carvão sem qualquer ativação (Tabela 23). Já com a injeção de água visando a ativação, pode-se observar rendimentos de até 40,4%.

Tabela 23: Rendimento e “*Burn-off*” da BM e BMT nos diferentes tratamentos de carbonização e ativação.

Tratamentos	Temperatura Carbonização (°C)	Ativação	Taxa de água (g _{água} /g _{amostra})	Rendimento (%)	<i>Burn-off</i> (%)
CV_BMT_1	650	-	-	41,8	58,2
CA_BMT_1	650	R/P	16	37,8	62,2
CA_BMT_2	650	P	16	40,1	59,9
CA_BMT_3	650	R/P	4	35,0	65,0
CA_BMT_4	650	P	4	38,0	62,0
CA_BMT_5	650	R/P	8	37,8	62,2
CA_BMT_6	650	P	8	40,4	59,6
CA_BMT_7	650	R/P	1	36,0	64,0
CA_BMT_8	650	R/P	2	37,1	62,9
CV_BMT_2	800	-	-	39,0	61,0
CA_BMT_9	800	R/P	4	21,8	78,2
CA_BMT_10	800	R/P	2	26,2	73,8
CA_BMT_11	800	R/P	8	18,9	81,1
CV_BM	800	-	-	31,6	68,4
CA_BM_1	800	R/P	2	17,1	82,9
CA_BM_2	800	R/P	4	11,0	89,0

R: Rampa

P: Patamar

R/P: Rampa e Patamar

Considerando a carbonização da BMT, ainda sem a ativação, comparando os rendimentos entre os carvões preparados a 650°C e 800°C, comprova-se a influência da temperatura, apesar de ser ainda uma pequena diferença, de apenas 2,85%. Quando se avaliam os rendimentos da carbonização a 800°C da BM e BMT, verifica-se o maior rendimento da BMT. Isso possivelmente está relacionado à presença do tanfloc, como será discutido adiante. Em biomassas com maiores concentrações de lignina, a degradação térmica é retardada pela presença desse composto. A lignina, devido ao seu conteúdo aromático, se degrada mais lentamente que a celulose e

hemicelulose, tendo em vista que sua degradação térmica inicia-se em temperaturas próximas a 500°C, contribuindo significativamente para o rendimento do carvão (CHANG et al., 2015).

No caso das microalgas, as concentrações de lignina são baixas ou inexistentes (ARAVINDHAN; RAGHAVA RAO; UNNI NAIR, 2009). Entretanto, no caso dessa pesquisa, a biomassa BMT tem em sua composição o tanfloc, utilizado na colheita da biomassa. Como supracitado, o tanfloc é um tanino modificado e tal como a lignina, é um composto polifenólico e possui alta resistência a degradação térmica devido a essa estrutura molecular (SEBESTYÉN et al., 2019). Alguns taninos podem retardar a perda de até 50% da massa em temperaturas em torno dos 800°C (PINTO et al., 2018). Desta forma, a possível diferença verificada pelo rendimento da carbonização da BMT em relação a BM, assim como as respectivas ativações devem estar relacionadas a presença do tanfloc, que conferiu a BMT uma maior proteção à degradação térmica.

De uma forma geral, os tratamentos a 800°C com ativação obtiveram rendimentos menores que os seus controles, carbonização sem ativação. No caso da BM, a ativação resultou em aproximadamente 20% de perda de rendimento na ativação com a razão 4g_{água}/g_{amostra}. A mesma perda foi verificada também na BMT durante a ativação com razão água:amostra de 8. Nesses tratamentos, com maior temperatura e com base nos resultados obtidos, não deve ter ocorrido a não vaporização da água, ocorrendo assim a oxidação esperada e, logo, a perda de massa. Como o objetivo era a produção de uma CA com maior rendimento e maior área superficial específica, considerando os resultados a carbonização da BM com 4g_{água}/g_{amostra}, optou-se por não ativá-lo com a razão 8g_{água}/g_{amostra}.

Os resultados de rendimento e “*burn off*” mostram bons rendimentos de CAs, principalmente utilizando como precursor a BMT, demonstrando que o processo de carbonização e ativação em uma única etapa é eficaz, tendo em vista que em um processo convencional de produção de carvão ativado baseado em biomassa, o rendimento, geralmente, pode variar entre 12 e 15% (DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2018).

Chang et al.(2015), utilizando resíduo de microalgas oriundo da extração de lipídios e

carboidratos, obtiveram rendimento de 29,4% com temperatura de pirólise de 950°C sem ativação. Já com ativação por 30 min com CO₂ o rendimento reduziu para 23,6%. Quando eles elevaram a temperatura para 1000°C, sem qualquer processo de ativação, o rendimento foi de 13,8%. Esses resultados, apesar de terem sido obtidos apenas em testes em TGA, condizem com o comportamento observado na presente pesquisa, no qual a ativação reduz consideravelmente o rendimento do carvão.

Vale destacar que o rendimento observado neste trabalho, principalmente da BMT é semelhante ou superior a CAs obtidos de precursores de biomassa lignocelulósicas como o bagaço de cana, casca de coco e endocarpo de babaçu carbonizados e ativados em condições semelhantes às desta pesquisa. Brito et al. (2019) trabalhando com esses precursores e ativação por vapor d'água por 3h na razão 20g_{água}/g_{amostra} iniciando o processo de ativação em 200°C e chegando ao patamar de 800°C, no qual permaneceu 1h, obtiveram rendimento de 26% com bagaço de cana, 23% com casca de coco e 22% com endocarpo de babaçu. Considerando que neste trabalho o uso de água foi menor que no de Brito et al. (2019), têm se um potencial de produção de carvão e com o benefício de preservação do recurso hídrico.

5.3.3. Área Superficial Específica (ASE)

Com base nos resultados mostrados na Tabela 24, pode-se verificar que o material carbonizado, sem ativação, não apresentaram áreas significativas. As amostras de BMT carbonizadas a 650°C e a 800°C apresentaram área menor que 10 m²/g, mostrando que a temperatura não influenciou no surgimento dos poros iniciais. Já a BM apenas carbonizada mostrou ASE média de 50 m²/g. Desta forma, pode-se entender que a presença do tanfloc, agindo como um protetor térmico, impediu o surgimento dos poros iniciais na BMT.

Utilizando a temperatura de 650°C para carbonização e ativação, os CAs de BMT ativados com 2 e 4 g_{água}/g_{amostra} mostraram maior ASE média, 177 m²/g e 138 m²/g, respectivamente, porém ainda valores baixos. Os tratamentos com maior razão de massa água:amostra não desenvolveram poros, sendo mais um fator que subsidia a hipótese de que a maior vazão de água não tenha sido vaporizada rapidamente, ficando ainda por um pouco de tempo no estado líquido, impedindo a ação do vapor na oxidação do material e, por consequência no surgimento de poros.

Tabela 24: ASE da BM e BMT nos diferentes tratamentos de carbonização e ativação.

Tratamentos	Temperatura Carbonização (°C)	Ativação	Taxa de água (g _{água} /g _{amostra})	BET (m ² /g)
CV_BMT_1	650	-	-	<10
CA_BMT_1	650	Rampa/Patamar	16	<10
CA_BMT_2	650	Patamar	16	<10
CA_BMT_3	650	Rampa/Patamar	4	138±3
CA_BMT_4	650	Patamar	4	35±4
CA_BMT_5	650	Rampa/Patamar	8	76±30
CA_BMT_6	650	Patamar	8	<10
CA_BMT_7	650	Rampa/Patamar	1	72±23
CA_BMT_8	650	Rampa/Patamar	2	177±19
CV_BMT_2	800	-	-	<10
CA_BMT_9	800	Rampa/Patamar	4	628±31
CA_BMT_10	800	Rampa/Patamar	2	602±40
CA_BMT_11	800	Rampa/Patamar	8	630±18
CV_BM	800	-	-	50±13
CA_BM_1	800	Rampa/Patamar	2	386±13
CA_BM_2	800	Rampa/Patamar	4	165±47

Já os tratamentos de carbonização e ativação a 800°C mostraram, em geral, CAs com ASE consideravelmente maiores. O CA_BMT_11, com razão de 8g_{água}/g_{amostra} apresentou a maior área superficial média, por BET, de 630 m²/g. Neste caso, como a temperatura era mais elevada, possivelmente, não ocorreu a hipótese levantada da não vaporização imediata da água. Observa-se que os 3 tratamentos com BMT apresentaram ASE semelhantes, maiores que 600 m²/g, o que é uma área considerável para aplicações do CA como adsorvente. Assim, pode-se concluir que a ativação por vapor d'água é eficiente na formação de ASE, principalmente em maiores temperaturas, podendo ser utilizada como agente ativador físico em processos de etapa única, como foi o caso dessa pesquisa.

O CA de BM apresentou valores médios de ASE menores, sendo o maior deles apresentado pela CA_BM_1, que utilizou 2g_{água}/g_{amostra} para ativação. Aqui, pode-se perceber que o tanfloc pode ter impactado positivamente na formação dos poros na BMT. Possivelmente isso se deu porque como um coagulante ele forma uma espécie de película sobre as células para a formação dos flocos e na oxidação desse material pelo vapor d'água surgiram espaços vazios, formando os poros.

Wu et al.(2018) também observaram na carbonização de *Chlorella* e *Isochrysis* áreas menores que 100 m²/g tanto em 650°C quanto em 800°C, sem tendência de aumento da ASE com a elevação da temperatura, como também foi visto nesta pesquisa nas

biomassas apenas carbonizadas. Já para *Platymonas* eles alcançaram ASE de 284 m²/g a 650°C e 627 m²/g a 800°C, ou seja, a espécie influenciou a formação dos poros. Nesta pesquisa utilizou-se uma biomassa produzida em lagoa de alta taxa, composta de microalgas diversas e outros microrganismos. Entretanto em estudos anteriores nas lagoas de alta taxa, verificou-se que *Chorella vulgaris* era a espécie mais abundante, como é comum em sistemas alimentados com efluentes. Desta forma, as pequenas ASE encontradas nas biomassas carbonizadas podem estar relacionadas à composição biológica da biomassa.

Matos et al.(2019), observaram em CA padrão da Merck uma ASE de 762 m²/g, valor não tão distante dos encontrados no CAs produzidos a partir da BMT à 800°C. Chang et al.(2015), utilizaram como precursores de CA um resíduo de alga gerado na extração de lipídios e carboidratos de biomassa de microalgas. Em temperatura de pirólise de 800°C, sem ativação, eles observaram ASE de 0,45m²/g, uma área bem baixa, como também encontrada em alguns tratamentos desta pesquisa. Já com ativação com CO₂ por 30 min eles alcançaram um aumento de ASE, chegando a 310 m²/g e de 555 m²/g quando elevaram a temperatura para 900°C e mantiveram os 30 min de ativação. Esses resultados, apesar de serem obtidos utilizando-se um resíduo de microalgas, corroboram com os encontrados nesta pesquisa, onde com temperaturas maiores associada a ativação apresentam ASE maiores. Também Zou et al. (2019) encontraram ASE baixos com a carbonização de *Spirulina platensis* com compostos químicos, chegando a 93,4 m²/g com temperatura de pirólise de 500°C.

Já Aravindhana, Raghava Rao e Unni Nair (2009), trabalharam com macroalgas marinhas como biomassa para a produção de CA. A 800°C eles alcançaram ASE de 802 m²/g, entretanto a ativação realizada foi a química, na qual se espera maiores ASE. Altendorfer et al.(2012) também usaram macroalgas marinhas como precursor de CA e obtiveram ASE de 166 m²/g na carbonização a 800°C por 1h sem ativação e 328 m²/g no carvão ativado com vapor d'água por 8h, sendo adotada duas etapas, a uma de carbonização e outra de ativação. Tais resultados mostram que o processo aplicado nesta pesquisa, mesmo sendo em apenas uma etapa e utilizando tempos bem menores de ativação, 150 min, foram mais eficazes em termos de ASE do CA produzido.

5.3.4. Distribuição e tamanho dos poros

O tamanho e volume de poros determinam as propriedades de adsorção do CA e suas aplicações. Os poros de um CA podem ser classificados em relação aos seus tamanhos, de acordo com a União de Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) - IUPAC em 3 grupos: microporos, mesoporos e macroporos (BRITO, 2018; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Segundo a IUPAC os microporos possuem tamanho inferior a 2 nm, os mesoporos de 2 a 50 nm e os macroporos maior do que 50 nm (BRITO, 2018; THOMMES et al., 2015).

A avaliação da distribuição e tamanho dos poros é baseada na adsorção e dessorção, formando uma isoterma. Neste caso, utilizou-se o equipamento Autosorb para avaliar a adsorção e dessorção de N₂ em diferentes pressões e em temperatura de aproximadamente -196°C. Pode-se definir adsorção como a agregação de moléculas, átomos ou íons na superfície de um material. No caso de sistemas gás-sólido, a adsorção ocorre no entorno da superfície sólida e externa à estrutura do material. O composto no estado adsorvido é conhecido como o adsorvato ou adsorbato, enquanto o adsorvente é o material sólido no qual o composto é adsorvido. O espaço de adsorção de um material é o espaço que será ocupado pelo adsorbato. Já o processo inverso é conhecido como dessorção, no qual o adsorvato se desagrega da superfície da sólido (THOMMES et al., 2015).

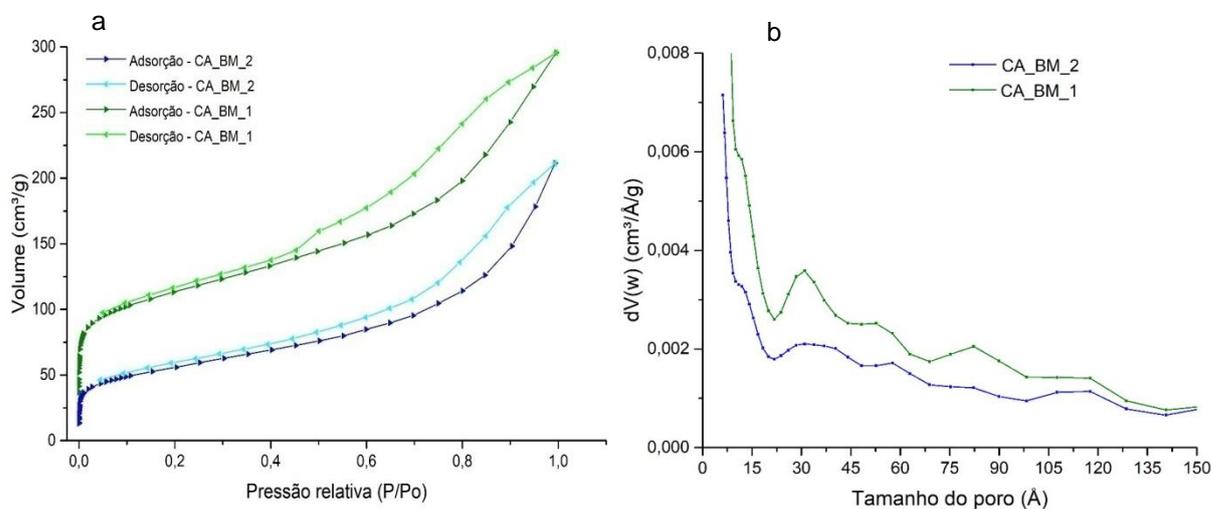
Para as análises de isoterma de adsorção e dessorção de N₂ a -196°C e, conseqüentemente, a determinação da distribuição de poros, foram selecionados os CAs que apresentaram áreas maiores que 300m²/g e o CA_BM_2, que apresentou ASE de 165 m²/g a título de comparação com o outro CA produzido a partir da BM. Desta forma, foram submetidas para essas análises as amostras CA_BM_1, CA_BM_2, CA_BMT_9, CA_BMT_10 e CA_BMT_11. Utilizou-se o modelo da Teoria da Densidade Funcional (DFT), o qual mostrou-se mais adequado às curvas encontradas em todas as amostras.

Nos CAs preparados tendo como precursor a BM, observa-se na Figura 25a que ambas as isotermas apresentaram o mesmo comportamento, com características mistas de isotermas dos tipos I e IV, indicando que esses materiais contêm uma

distribuição de micro e mesoporos. As isotermas de tipo I são comuns de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas, como por exemplo alguns carvões ativados e zeólitas. Ela é côncava ao eixo P/P_0 e a quantidade adsorvida se aproxima de um valor limite, que é governado pelo volume de microporos acessível, e não pela área de superfície interna. Já as do tipo IV são encontradas em materiais que apresentam mesoporos. Uma característica típica das isotermas do tipo IV é o platô de saturação final, de comprimento variável, as vezes, com um ponto de inflexão (THOMMES et al., 2015).

Essa característica dos poros pode ser verificada na Figura 25b, onde se visualiza o volume de poros na faixa de micro ($<20\text{\AA}$) e mesoporos (20\AA a 500\AA). Pela faixa de pressão medida, não foi verificada a presença de macroporos. É importante destacar que a aplicação do CA está relacionada com a distribuição e volume dos poros, porque a acessibilidade aos poros depende do tamanho e da forma das moléculas do adsorvato (THOMMES et al., 2015).

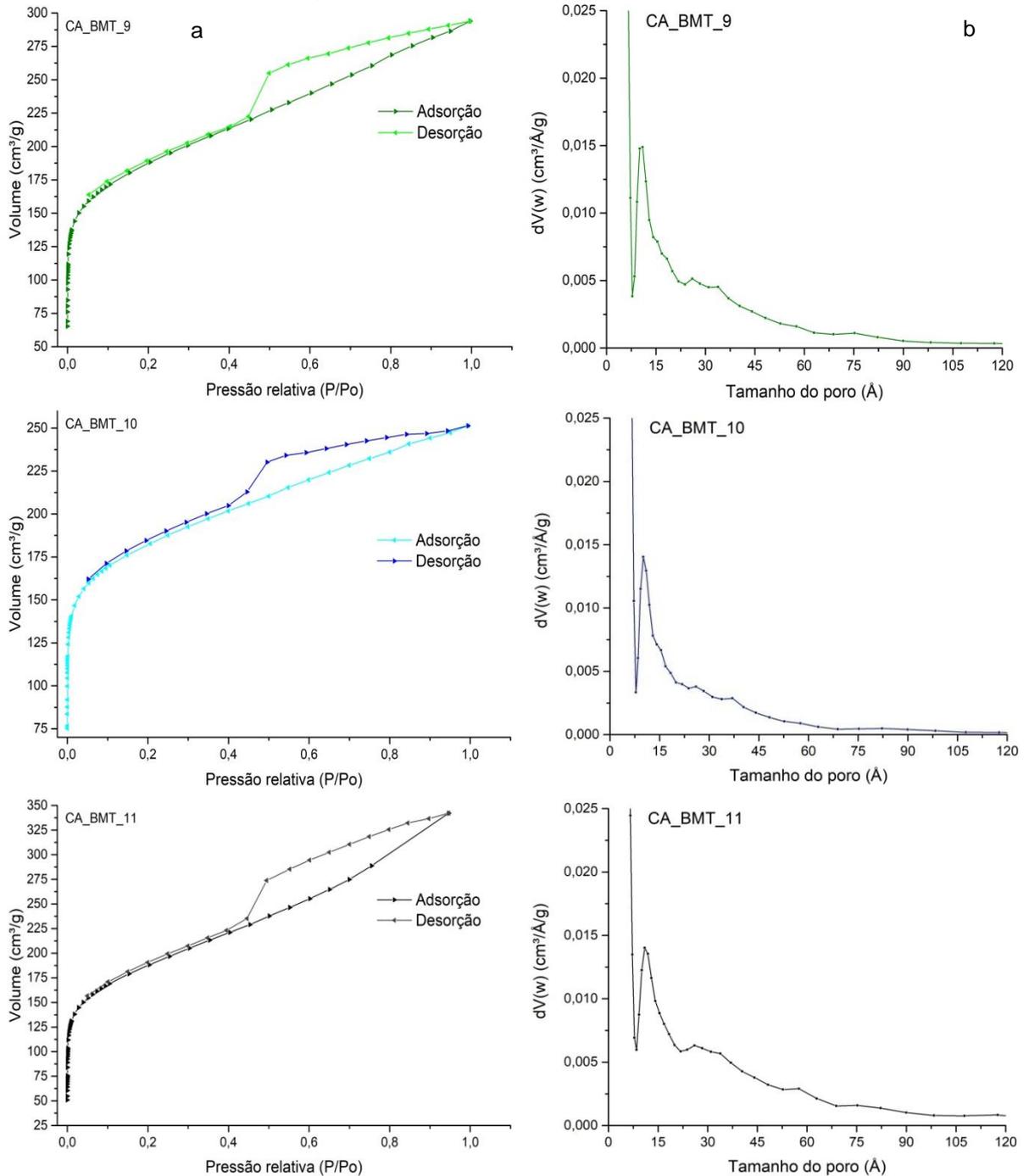
Figura 25: a) Isotherma de adsorção e dessorção de N_2 a 196°C dos CAs produzidos a partir da BM b) Distribuição de poros dos CAs produzidos a partir da BM



Os loops de histerese são relacionados a determinadas características da estrutura porosa e mecanismo de adsorção do material poroso. Podem-se classificar os loops observados na isoterma do CA_BM_1 e CA_BM_2 como de histereses do tipo H4, que, geralmente, estão associados às isotermas do tipo I e são frequentemente achados em matérias mesoporos. De igual forma apresentaram as isotermas dos CAs produzidos a partir da BMT a 800°C , podendo classificar as isotermas desses do tipo I e IV e loop de histerese do tipo H4 (Figuras 26a) (THOMMES et al., 2015). Essa

classificação é alicerçada também no que apresenta as Figuras 26b, onde, pela distribuição dos poros, pode-se afirmar que esses CAs são micro e mesoporos.

Figura 26: a) Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ a 196°C dos CAs produzidos a partir da BMT b) Distribuição de poros dos CAs produzidos a partir da BMT



Considerando os resultados das isothermas acima, aplicado o modelo DFT, pode-se observar que CA_BMT_10 tem a maior porcentagem de microporos, 92,6%, enquanto CA_BMT_11 possui maior área superficial de mesoporos, com 117,6 m²/g, apresentando também o maior volume total, com 0,50 cm³/g (Tabela 25). É importante

destacar que o volume de macro e mesoporos são maiores que os de microporos, influenciando as medidas de volume total. Por isso, pode-se verificar que CA_BMT_11, com base na isoterma, apresentou uma área superficial total menor que CA_BMT_10, entretanto, mostrou maior volume total, o que está relacionado a sua maior quantidade de mesoporos.

Tabela 25: Resultados de área superficial acumulada e volume total, de micro e mesoporos nos CAs carbonizados a 800°C.

Amostra	AS _{total} (m ² /g)	AS _{micro} (m ² /g)	AS _{meso} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
CA_BM_1	434,3	344,7	89,6	0,41	0,13	0,28
CA_BM_2	193,3	130,4	62,9	0,27	0,06	0,21
CA_BMT_9	760,7	675,6	85,1	0,42	0,24	0,18
CA_BMT_10	785,8	728,0	57,8	0,36	0,24	0,12
CA_BMT_11	717,6	600,0	117,6	0,50	0,23	0,27

AS_{total}: Área superficial acumulada total

AS_{micro}: Área superficial acumulada de microporos

AS_{meso}: Área superficial acumulada de mesoporos

V_{total}: Volume acumulado total

V_{micro}: Volume acumulado de microporos

V_{meso}: Volume acumulado de mesoporos

Entre os CAs produzidos a partir da BM, o ativado com 2g_{água}/g_{amostra} alcançou maior AS_{total} e V_{total}, mostrando que a menor quantidade de água na ativação é mais eficaz na formação de poros para esta biomassa. A CA_BM_1 também apresentou maior porcentagem de microporos, 79,4%, quando comparada com a CA_BM_2, 67,5%. Já em relação aos CAs preparados utilizando a BMT como precursor, observa-se que a ativada também com 2g_{água}/g_{amostra} apresentou maior AS_{total} e AS_{micro}. Desta forma, pode-se concluir que 2g_{água}/g_{amostra} com pirólise a 800°C foi a condição ótima em relação aos tratamentos realizados nesta pesquisa.

Matos et al. (2019) verificou em CA comercial padrão da Merck volume total de poros igual a 0,48 cm³/g, 0,30 cm³/g de microporos e 0,18 cm³/g de mesoporos, resultados próximos aos encontrados nos CAs obtidos a partir da BMT. A distribuição dos poros verificada neste trabalho, em todos os tratamentos, é bem semelhante às encontradas por Wu et al. (2018), onde também obteve um CA micro e mesoporoso a partir de um composto entre microalgas e alginato de sódio e quimicamente ativado. Eles encontraram, em média, 84% de microporos nos CAs obtidos. Chang et al. (2015), utilizando como precursor de CA resíduo de microalgas encontram também uma distribuição de poros com o mesmo padrão desta pesquisa, obtendo em pirólise de

800°C e ativação por CO₂ por 30 min um volume total de 0,16 cm³/g e de microporos de 0,14 cm³/g, valores menores dos que encontrados nesta pesquisa. Tais comparações mostra a eficiência dos CAs produzidos pela metodologia proposta, inclusive se assemelhando às características de CA padrão Merck.

Aravindhyan, Raghava Rao e Unni Nair (2009) e Altenor et al.(2012), produziram CA a partir de macroalgas marinhas e ativação química alcançaram ASE 140 m²/g e 363 m²/g de microporos, respectivamente, em seus tratamentos. Já com vapor d'água, Altenor et al. (2012) encontraram ASE de microporos de 156 m²/g. Isso mostra que CAs produzidos a partir de microalgas tendem a ter maiores ASE total e de microporos que os produzidos a partir de macroalgas.

5.3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de investigar a estrutura superficial, foi realizada MEV nas amostras da BM e BMT cruas (secas), carbonizadas a 800°C (CV_BM e CV_BMT_2) e ativadas que apresentaram ASE maior que 300m²/g e da amostra CA_BM_2, afim de compará-la com a CA_BM_1. É possível observar nas Figuras 27A1, A2, B1 e B2 a presença de células de microalgas, da classe das Diatomophyceae.

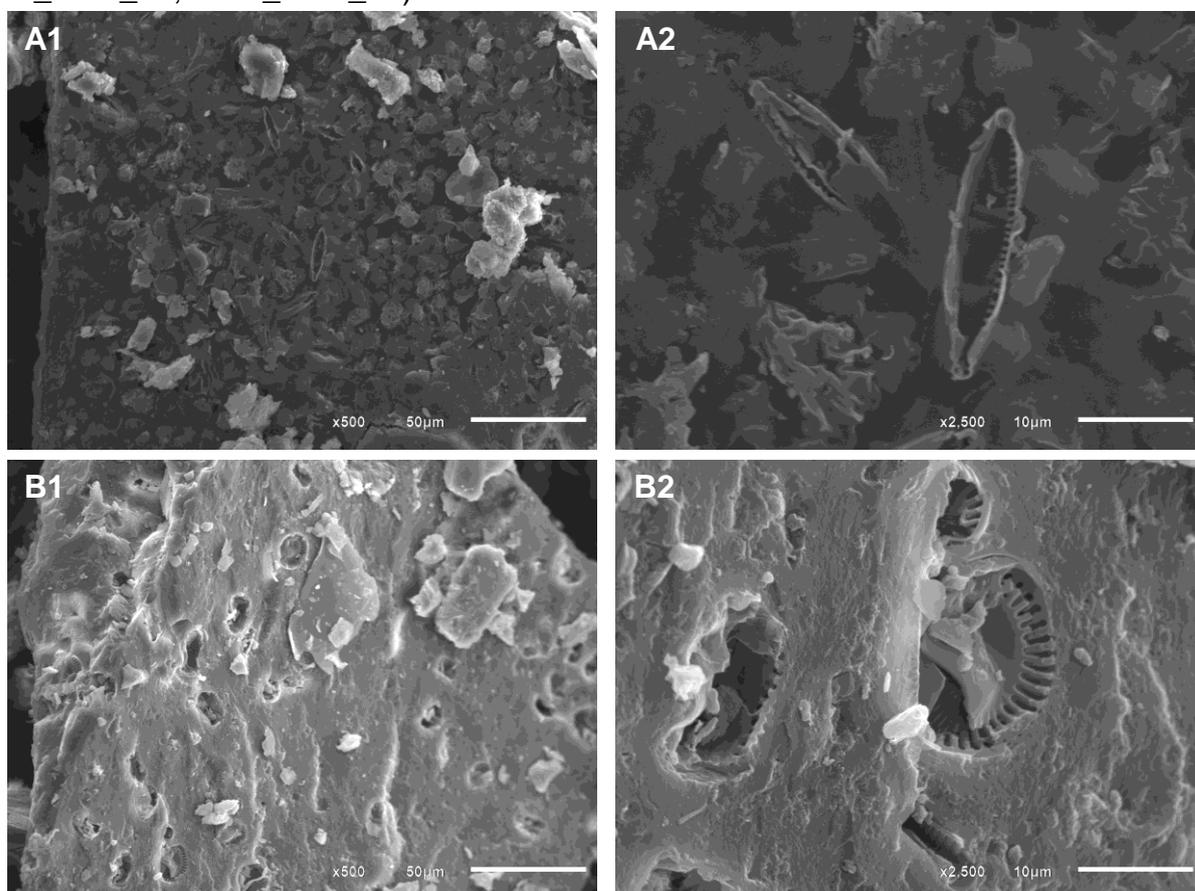
As micrografias das biomassas apenas carbonizadas mostram maior quantidade de cavidades na CV_BM (Figuras 27C1 e C2) do que na amostra CV_BMT_2 (Figuras 27D1 e D2). Aqui não se pode falar exatamente de poros, tendo em vista que a maior resolução da MEV foi 10 µm, que seria 10.000 nm ou 100.000 Å, o que significa dizer que, no caso de poros, seriam macroporos, mas numa classe de tamanho não medida na análise de distribuição dos poros. Entretanto, essas cavidades podem ser quantificadas na análise de ASE, já que contribuirá com aumento da área superficial.

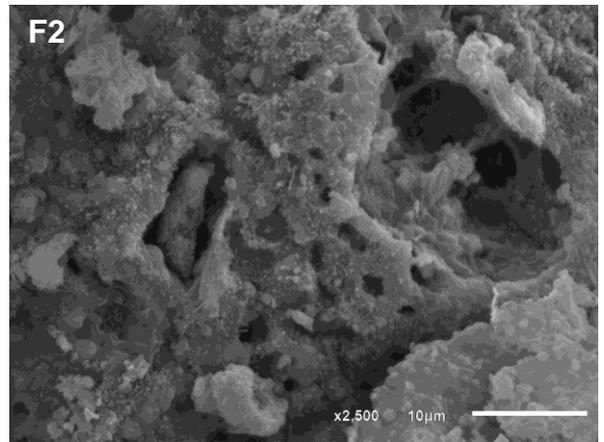
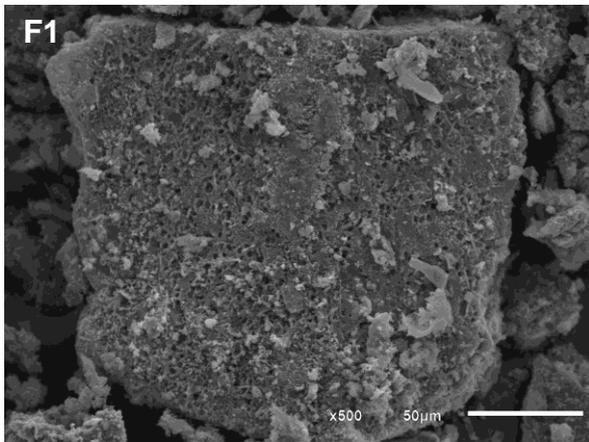
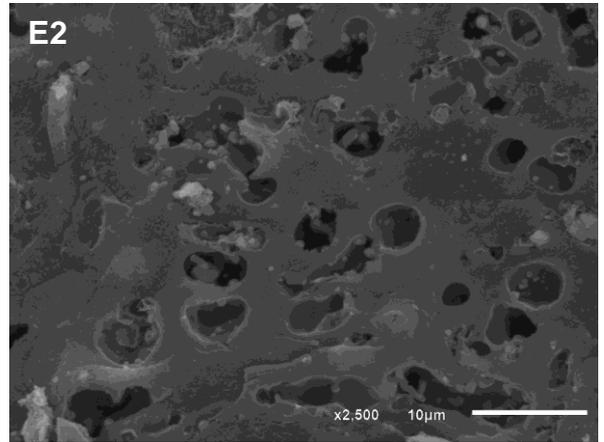
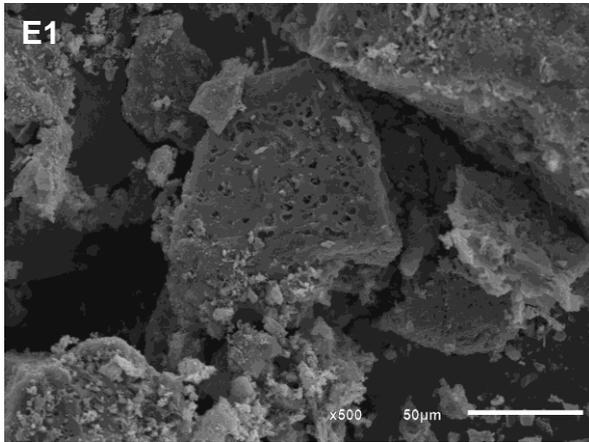
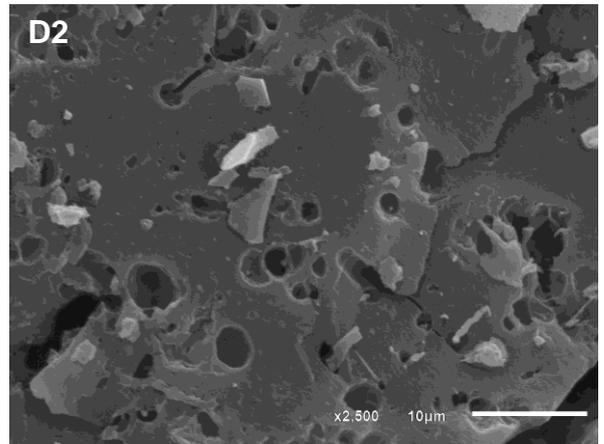
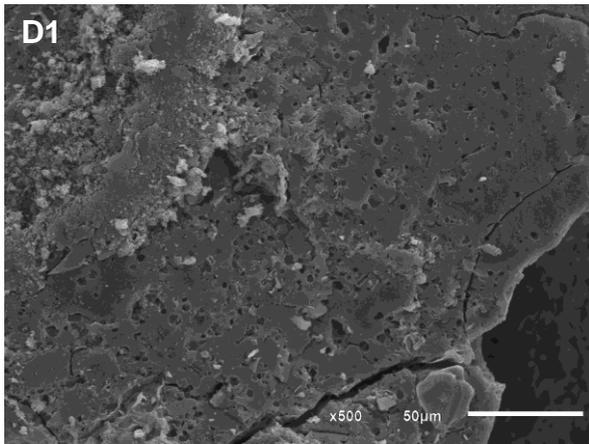
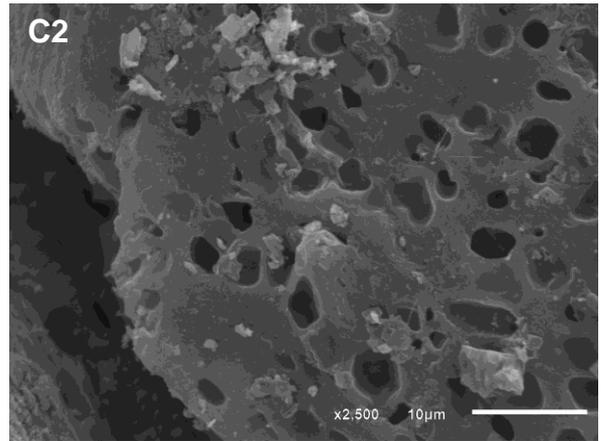
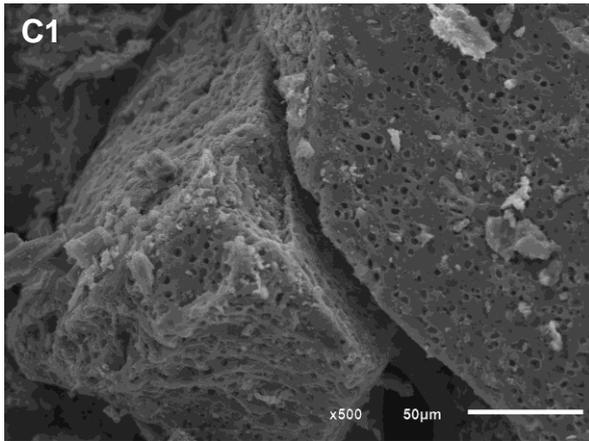
Em relação à BM carbonizada e ativada a 800°C, é possível verificar maior presença de cavidades na CA_BM_1, que apresentou maior ASE que a CA_BM_2 (Figuras 27E1, E2, F1 e F2). Além disso, essas cavidades formadas em CA_BM_1 apresentam-se mais regulares. Nos CAs obtidos a partir da BMT, não se pode observar grande diferença entre a formação de cavidades nos diferentes tratamentos (Figuras 27G1, G2, H1, H2, I1 e I2).

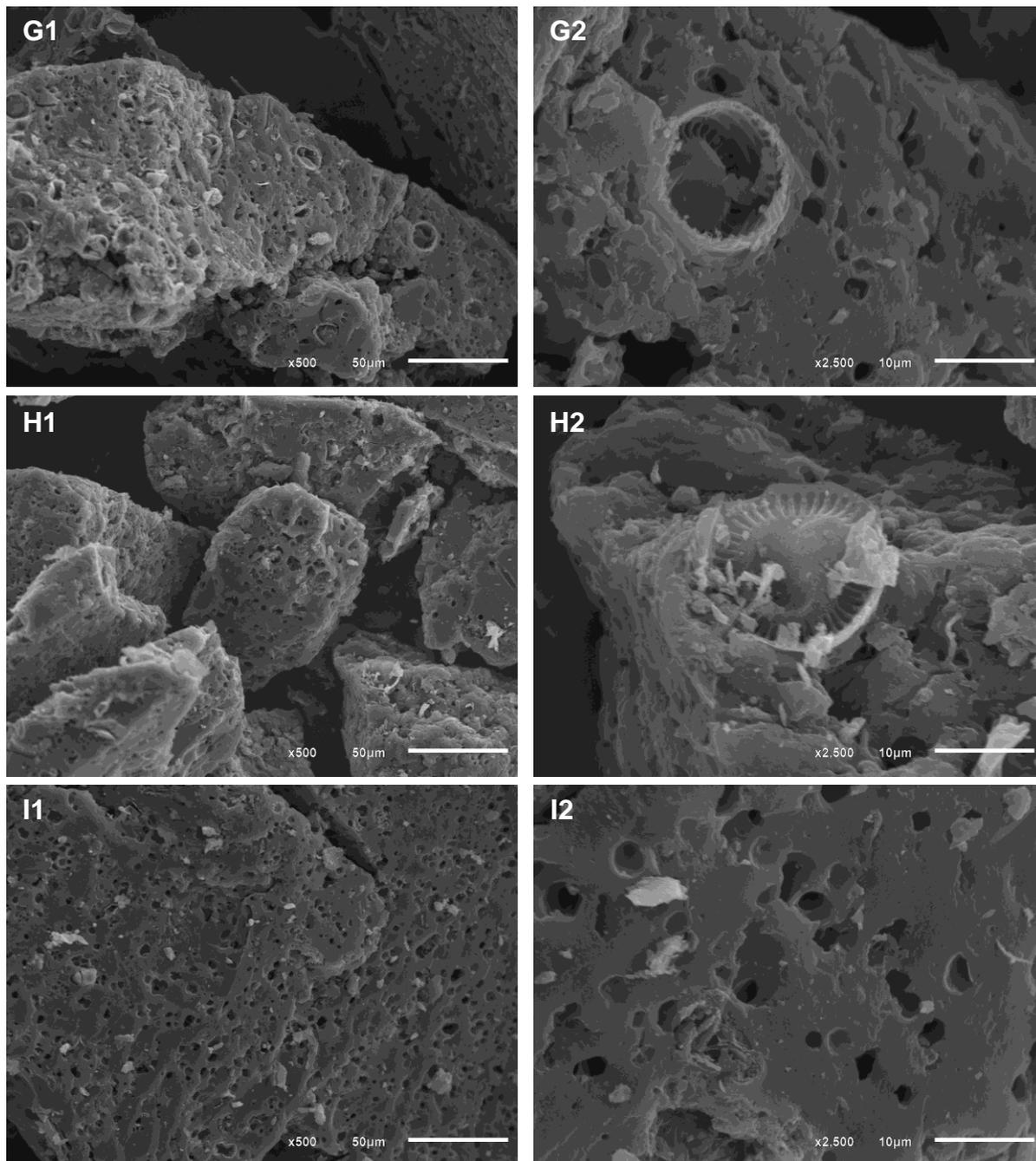
Entretanto, foi encontrada em CA_BMT_9 e CA_BMT_10 estrutura de microalgas, da

classe das Diatomophyceae não degradadas totalmente (Figuras 27G2 e H2). O que se observa são as tecas que formam a parede celular dessa microalga. Destaca-se que as tecas das diatomáceas são impregnadas de silício, o que confere essa resistência à degradação térmica, ficando ainda no material mesmo após pirólise a 800°C. Wu et al.(2018), também visualizaram a partir do MEV estruturas celulares também em CA. Da mesma forma Chang, Tsai e Li (2015), carbonizando e ativando resíduo de microalgas a 900°C, observaram partículas originais do resíduo

Figura 27: MEV das biomássas cruas, carbonizadas e ativadas a 800°C (A: BM; B: BMT; C: CV_BM; D: CV_BMT_2; E: CA_BM_1; F: CA_BM_2; G: CA_BMT_9; H: CA_BMT_10; I: CA_BMT_11)







Quando se compara as biomassa cruas com as carbonizadas e ativadas, pode-se observar uma mudança da estrutura superficial. Claramente se vê nos carvões uma superfície mais irregular, rugosa e com cavidades, o que não era visto nos precursores. Entretanto, não se visualiza grandes mudanças na superfície dos CAs em relação às biomassa carbonizadas.

5.4. Conclusões

Mediante os resultados obtidos na produção de carvão ativado usando como precursor biomassa com microalgas e biomassa com microalgas e tanfloc, nos diferentes tratamentos realizados, pode-se concluir que:

- 1) Biomassa com microalgas, com ou sem tanfloc, pode ser utilizada como precursor de carvão ativado;
- 2) A biomassa com microalgas e tanfloc produz carvão ativado com maior área superficial e rendimento comparado com a biomassa com microalgas sem o tanfloc;
- 3) A temperatura tem pouca influência no rendimento da carbonização da BMT;
- 4) A ativação com vapor d'água a 650°C é ineficiente;
- 5) O processo de ativação apenas no patamar da pirólise a 650°C é menos eficiente que o processo na rampa e patamar;
- 6) Maiores razões de água:amostra são menos eficientes na ativação nos processos conduzidos a 650°C para BMT e a 800°C para BM;
- 7) Temperatura de 800°C melhora consideravelmente o processo de ativação de carvão gerado com BMT;
- 8) A ativação física com vapor d'água é eficiente na ativação de carvão de BM e BMT;
- 9) A ativação física por vapor d'água reduz o rendimento do CA;
- 10) O processo de carbonização e ativação com vapor d'água pode ser realizado em etapa única;
- 11) Considerando ASE e rendimento, CA utilizando BMT como precursor e ativação com $2g_{\text{água}}/g_{\text{amostra}}$ mostra-se como a melhor opção para produção de CA;
- 12) Os CAs, utilizando BM e BMT, produzidos a 800°C e com ativação física por vapor d'água são essencialmente microporos.

6. ARTIGO 4: ADSORÇÃO DE 2, 4-D POR CARVÃO ATIVADO PRODUZIDO A PARTIR DE BIOMASSA COM MICROALGAS.

6.1. INTRODUÇÃO

Os carvões ativados (CA) são materiais carbonosos com alta área superficial específica e volume de poros, usados amplamente como adsorventes de compostos nas fases gasosas e líquidas (BRITO, 2019). Assim as aplicações mais comuns são em sistemas de emissão de gases e em sistemas de tratamento de água e efluentes (ARAVINDHAN; RAGHAVARAO; UNNI NAIR, 2009; EL-SIKAILY et al., 2007; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Principalmente no tratamento de água, fazem-se necessários CAs grandes áreas superficiais específica, visando o maior potencial de adsorção de compostos que degradam a qualidade da água (ARAVINDHAN; RAGHAVARAO; UNNI NAIR, 2009).

É notório que a poluição das águas é uma das questões mais importantes em todo o mundo, pois diminui a disponibilidade desse importante recurso. Poluentes como pesticidas, metais pesados, corantes e outros compostos tóxicos, inorgânico e orgânico são os principais contaminantes dos corpos d'água com potencial risco à saúde humana (KIRBIYIK; PÜTÜN; PÜTÜN, 2017). Em todo o mundo as águas superficiais são, em grande parte, contaminadas com agrotóxicos, e uma tendência no aumento das suas concentrações nos sistemas aquáticos é observada (DERYLO-MARCZEWSKA et al., 2019). Como outros contaminantes, os pesticidas exercem efeito nocivo sobre os organismos vivos devido à atividade carcinogênica, doenças imunogênicas e neurológicas, e ao processo muito lento de degradação biológica (DERYLO-MARCZEWSKA et al., 2019; KIRBIYIK; PÜTÜN; PÜTÜN, 2017).

O ácido 2,4-diclorofenoxiacético (2,4-D) é o herbicida mais utilizado atualmente devido ao seu baixo custo e seletividade, sendo amplamente aplicado no controle de ervas daninhas de folhas largas (BRITO, 2018; KEARNS et al., 2014; KIRBIYIK; PÜTÜN; PÜTÜN, 2017; LIU et al., 2016). O 2,4-D é uma molécula polar com um pKa de 2,7, ocorrendo predominantemente na forma aniônica, tendo alta solubilidade em água. Em comparação com outros micropoluentes orgânicos (pesticidas, produtos farmacêuticos, combustíveis, compostos industriais e seus resíduos e os respectivos

produtos da degradação), o 2,4-D é mais difícil de remover da água por adsorventes de carbono (KEARNS et al., 2014).

O coeficiente de adsorção no solo do 2,4-D é baixo, 1,24, o que indica a sua não persistência no solo e, logo, pode ser lixiviado para as águas superficiais e/ou subterrâneas. Além disso, o 2,4-D não é volátil e é altamente solúvel em água (NJOKU et al., 2015). Por isso, é um dos pesticidas mais detectados em corpos d'água (KEARNS et al., 2014; LIU et al., 2016). Essa exposição e, conseqüentemente, contaminação das águas superficiais e subterrâneas por 2,4-D representa uma séria ameaça aos seres humanos e organismos aquáticos, pois é um composto carcinogênico, genotóxico, desruptor endócrino, tóxico para os rins, fígado e sistemas reprodutivos e de desenvolvimento (KEARNS et al., 2014; LIU et al., 2016; NJOKU et al., 2015). Desta forma, a remoção do 2,4-D do ambiente tornou-se uma questão urgente (LIU et al., 2016).

As técnicas mais comuns para a remoção de poluentes tóxicos no tratamento de água e efluentes incluem técnicas de adsorção, coagulação, flotação, filtração, precipitação química, extração por solvente e processos de membrana (KIRBIYIK; PÜTÜN; PÜTÜN, 2017). Entre essas, o processo de adsorção é uma técnica promissora para purificação de água e o carvão ativado é um dos adsorventes mais utilizados por essa técnica, devido a sua extensa área superficial específica (DERYLO-MARCZEWSKA et al., 2019; KIRBIYIK; PÜTÜN; PÜTÜN, 2017). Entretanto, ainda é relativamente caro fabricar CA, por isso, estudos recentes concentraram-se na utilização de matérias-primas de baixo custo a partir de recursos alternativos para produção em larga escala de CA (EL-SIKAILY; EL NEMR; KHALED, 2011; KIRBIYIK; PÜTÜN; PÜTÜN, 2017; LIU et al., 2016; NJOKU et al., 2015).

Neste contexto, as microalgas têm uma rica composição bioquímica, como proteínas, lipídios, carboidratos e minerais, tendo alto teor de carbono e nitrogênio, compreendendo uma grande porcentagem de matéria volátil e menor quantidade de cinzas (ALTENOR et al., 2012; CHANG et al., 2015; RATHINAM; RAO; NAIR, 2011). A razão molar de carbono:hidrogênio na biomassa de microalgas é de aproximadamente 1,63, o que é um indicativo de sua composição lignocelulósica, apesar das baixas concentrações de lignina (CHANG et al., 2015; DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2018). Todas essas características supracitadas comissionam as microalgas

como matéria prima importante e potencial como precursor de CA (ALTENOR et al., 2012; CHANG et al., 2015; RATHINAM; RAO; NAIR, 2011). Entretanto, permanecem os desafios na utilização de microalgas para o preparo de carvão ativado com alta área superficial específica e processo simples, associando carbonização e ativação (WU et al., 2018).

Desta forma, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar a adsorção de 2,4-D em fase líquida por CA produzido em etapa única a partir de biomassa com microalgas produzida em lagoa de alta taxa associada ao tratamento de esgoto sanitário.

6.2. MATERIAL E MÉTODOS

A biomassa com microalgas utilizada como precursor para a síntese do carvão ativado foi produzida no Parque Experimental situado na Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) da Companhia Espírito-santense de Saneamento (CESAN), no bairro Araçás, Município de Vila Velha, no Estado do Espírito Santo (20°22'48"S; 40°19'31" W). O Parque tem como objetivo desenvolver pesquisas e tecnologias no âmbito do tratamento de águas residuárias, produção de biomassa com microalgas, geração de energia, recuperação de nutrientes e produção de água de reuso, pontos que estão dentro do conceito NEXUS.

6.2.1. Cultivo e obtenção da biomassa com microalgas

O cultivo da biomassa utilizada neste trabalho foi realizado em duas lagoas de alta taxa (LAT), que possuem 10,0 m de comprimento e 2,4 m de largura, totalizando 22,8 m² cada. Essas foram operadas com profundidade útil ($H_{\text{útil}}$) de 45 cm e tempo de detenção hidráulico (TDH) de 3 dias, com volume de 10,3 m³. As LATs foram alimentadas (meio de cultivo) com efluente de tratamento anaeróbio do tipo UASB, obtendo produções diárias que variam de 11 a 18 g.m⁻².dia⁻¹. O efluente das LATs, contendo a biomassa produzido foi colhido em sistema físico-químico de separação de sólido-líquido, com adição do coagulante o Tanfloc® da TANAC na concentração de 50 mg/L.

A biomassa colhida ainda possuía alto teor de líquido, desta forma, ela foi colocada sobre um material percolante, visando à remoção desse líquido em excesso. Após esse processo, a biomassa foi pré-secada em estufa a 80°C e a 103°C por 24h.

Também foi coletada biomassa antes da entrada do sistema de separação sólido-líquido, ou seja, ausente do coagulante. Os efluentes das LATs foram acondicionados em reservatórios de 200L para a decantação natural, que se deu em torno de 7 dias. O sobrenadante foi drenado e a biomassa mais concentrada foi coletada em reservatórios de 20L e levado para a secagem, conforme supracitado.

A título de identificação das biomassas usadas, denominou-se BMT para a biomassa com microalgas e tanfloc e BM para a biomassa com microalgas sem o coagulante. Ambas as biomassas, após secas foram moídas em moedor comercial a fim de reduzir as partículas e depois peneiradas em peneira de 20 mesh. O material foi levado para o Laboratório de Materiais Carbonosos (LMC) da UFES, onde todos os demais processos de caracterização térmica da biomassa e a produção do carvão foram realizados.

6.2.2. Caracterização Termogravimétrica

A termogravimetria do material foi realizada para determinar os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas. Utilizou-se o equipamento analisador térmico TGA-50 da Shimadzu. Foi utilizado cadinho de ouro com capacidade para até 60 mg. A massa de amostra utilizada para a análise termogravimétrica foi de, aproximadamente, 40 mg. Os parâmetros aplicados na TG foram: 20°C/min até 110° com patamar de 60 min, 40°C/min até 950°C por 10 min, ambas as etapas com ambiente inerte, com gás argônio. Depois o ambiente foi trocado para ar sintético e a temperatura foi reduzida para 750°C, numa taxa de resfriamento de -20°C/min (GARCÍA et al., 2013b; KARATEPE; KÜÇÜKBAYRAK, 1993).

6.2.3. Carbonização e ativação

Foi adotada a carbonização e ativação física por vapor d'água em etapa única. Utilizou-se um forno tubular industrial da marca Jung e os seguintes parâmetros: taxa de aquecimento do forno de 5°C/min, temperatura de pirólise a 800°C, mantida por 60 min. A ativação iniciou-se quando a temperatura no interior do forno alcançou 300°C e permaneceu até o final do processo, totalizando 160 min de ativação. Utilizou-se a razão massa de água:amostra de $2g_{\text{água}}/g_{\text{amostra}}$. Para a síntese do carvão foi utilizada uma amostra de aproximadamente 40g da biomassa. Utilizou-se um porta amostra de aço inox 304, de aproximadamente 18 cm de comprimento, 75 mm de diâmetro e 514

g. O porta amostra possui um orifício em uma extremidade inferior, pelo qual era introduzido o tubo de 4 mm diâmetro também de inox para a injeção da água para formação do vapor. Antes de cada processo de carbonização e ativação foi realizado o procedimento de fluxo de argônio seguindo de vácuo por três vezes, visando a retirada de O₂, a fim de impedir a combustão do material. A atmosfera no interior do tubo do forno foi mantida inerte com fluxo de argônio.

Após o processo de carbonização e ativação, o sólido resultante foi pesado a fim de determinar o rendimento de cada carvão. Denominou-se CA_BM o carvão ativado produzido a partir da biomassa com microalgas e CA_BMT o sintetizado a partir da biomassa e tanfloc. O rendimento foi calculado segundo a equação 13:

$$R (\%) = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (13)$$

Onde,

R (%): Rendimento da biomassa na produção do carvão;

m_f: massa final do carvão (g);

m_i: massa inicial da biomassa colocada no forno (g);

6.2.4. Determinação da Área Superficial, distribuição e volume de poros

A área superficial específica (ASE) e as isotermas de adsorção e dessorção para a determinação da distribuição e volume de poros dos CAs produzidos, CA_BM e CA_BMT, foram realizadas em equipamento Autosorb-1 da Quantachrome com gás nitrogênio N₂ a 77 K, o que corresponde a, aproximadamente, -196 °C. Essa temperatura foi alcançada utilizando nitrogênio líquido. Foi utilizado, aproximadamente, 80 mg de cada CA para as medidas. Antes da medida foi realizado o processo de purga de gases e umidade, denominado *outgases* em vácuo e à 150°C até que a amostra passasse no teste realizado pelo equipamento. Os valores de ASE foram obtidos por meio do modelo matemático de Brunauer, Emmett e Teller, denominado BET, com pressões relativas variando entre 0,05 e 0,35. Esse modelo é utilizado pelo software do equipamento. Já para a determinação da distribuição e volume dos poros foi realizada pelo Modelo da Teoria da Densidade Funcional (DFT).

6.2.5. Avaliação da estrutura superficial

Para a avaliação a estrutura superficial das biomassas, material carbonizado e carvões ativados com área maior que 300m², foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens do MEV foram feitas no Laboratório de Ultra Estrutura Celular Carlos Alberto Redins (LUCCAR), do Centro de Ciências da Saúde da UFES. O equipamento utilizado foi o Jeol JSM-6610. As amostras foram metalizadas com átomos de ouro durante 2 minutos para permitir a condução elétrica. As amostras foram analisadas utilizando “*Working Distance*” (WD) de 10 mm e 20kV. Foram realizadas magnificações de 500 e 2500x.

6.2.6. Adsorção do herbicida 2, 4-D

Para os ensaios de adsorção do herbicida 2, 4-D utilizou-se o padrão da Sigma Aldrich com grau de pureza 99,9%. Desse padrão preparou-se uma solução de 500 mg/L com água destilada e o pH foi ajustado para 6,86 pela adição de tampão-fosfato (BRITO, 2018). Os ensaios de adsorção foram conduzidos de acordo com a Norma D3860-98 (ASTM, 2003) com pequenas adaptações. A quantificação do herbicida 2,4-D se deu por espectrofotometria na região do ultravioleta (UV) com comprimento de onda de máxima absorção em 284 nm em espectrofotômetro UV-1100 da Pró-Análise (BRITO, 2018).

A partir da solução inicial, foram preparadas 6 diluições de 2,4-D com as seguintes concentrações: 5, 10, 25, 50, 100, 150 mg/L. Os experimentos foram realizados em erlenmeyers de 250 mL, nos quais foi adicionado 75 mL de cada diluição e 50 mg de cada CA preparado, exceto nos controles positivos, nos quais continham apenas as soluções. Esses testes foram realizados em duplicata. Para promover o contato do CA e solução de forma mais eficiente, utilizou-se um agitador de bancada com rotação de 125 rpm. Antes da adição do CA foram realizadas medidas das concentrações iniciais do 2,4-D em cada frasco, pelas quais determinou-se a curva de calibração. As concentrações foram monitoradas por 48 horas, sendo realizadas medidas em intervalos de tempo, quando a agitação era suspensa, aguardava-se alguns poucos instantes e coletava-se 3 mL com pipetador automático. Essa alíquota era lida e retornada para o frasco de reação. Entretanto, verificou-se tempos diferentes na

concentração de equilíbrio para CA_BM e CA_BMT, definindo-se, considerando todas as concentrações, 10 e 29h, respectivamente.

Para a determinação da concentração remanescente de 2,4-D em solução utilizou-se a curva de calibração que apresentou a seguinte equação 14:

$$C_{2,4-D} = \frac{nm-0,014}{0,07} \quad R^2: 0,99 \quad (14)$$

Onde,

$C_{2,4-D}$: Concentração remanescente de 2, 4-D na fase líquida (mg.L^{-1});

nm: Absorbância em nm no comprimento de onda em 284 nm;

Já os valores da quantidade de 2,4-D adsorvido pela massa do CA foram dados pela equação 15 (BRITO, 2018):

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} \times V \quad (15)$$

Onde,

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA no equilíbrio (mg.g^{-1});

C_0 : Concentração inicial do adsorvato na solução (mg.L^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

m: Massa de CA utilizado (g);

V: Volume da solução (L).

As porcentagens de remoção do 2,4-D da solução foram calculadas de acordo com a equação 16 (BRITO, 2018):

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (16)$$

Onde,

R(%): Porcentagem de remoção do adsorvato do meio líquido;

C_0 : Concentração inicial do adsorvato na solução (mg.L^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

Com base na determinação da concentração no equilíbrio (C_e) e a quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA (q_e), foram aplicados os modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin, para descrever e determinar a capacidade de adsorção dos CAs na remoção do 2,4-D na fase aquosa (HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009). O comportamento cinético da adsorção de 2,4-D nos CAs sintetizados foi investigado por dois modelos comuns, a saber, o modelo de pseudo-primeira ordem de Lagergren e o modelo de pseudo-segunda ordem (HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009; HO; MCKAY, 1998).

6.2.6.1. Modelo Isoterma de Langmuir

O modelo de adsorção de Langmuir baseia-se no pressuposto de que a adsorção máxima de um determinado adsorvato corresponde a formação de uma monocamada saturada de moléculas do soluto na superfície do adsorvente, sem interação lateral entre as moléculas sorvidas (BRITO, 2018; HAMEED, B. H.; SALMAN; AHMAD, 2009). A expressão linear do modelo de Langmuir é dada pela seguinte equação 17:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot q_m} + \left(\frac{1}{q_m}\right) \cdot C_e \quad (17)$$

Onde,

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg/L);

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA no equilíbrio (mg.g⁻¹);

b : É a constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir (L.mg⁻¹);

q_m : É a quantidade máxima adsorvida por unidade de massa de adsorvente para formar uma monocamada completa na superfície (mg.g⁻¹);

Foi plotado um gráfico de adsorção específica (C_e/q_e) em função da concentração de equilíbrio (C_e) (HAMEED, B. H.; SALMAN; AHMAD, 2009). Desta forma, encontram-se as constantes de Langmuir b e q_m com base no coeficiente angular e linear da reta, respectivamente. As características essenciais da isoterma de Langmuir podem ser expressas em termos de um fator de separação chamado R_L que é encontrado pela equação 18:

$$R_L = \frac{1}{1 + (b \cdot C_0)} \quad (18)$$

Onde,

R_L : É o fator de separação de Langmuir;

C_0 : Maior concentração inicial do adsorvato (mg.L⁻¹);

b : É a constante de adsorção de equilíbrio de Langmuir (L.mg⁻¹);

O valor de R_L indica a forma da isoterma como sendo desfavorável se $R_L > 1$, linear quando $R_L = 1$, favorável se $0 < R_L < 1$ ou irreversível se $R_L = 0$.

6.2.6.2. Modelo Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é uma equação empírica empregada para descrever sistemas heterogêneos, onde se determina a intensidade da adsorção de um adsorvato numa superfície não homogênea de um adsorvente e com energia não uniforme. A forma linear da equação de Freundlich é expressa pela equação 19 (HAMEED, B. H.; SALMAN; AHMAD, 2009):

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \cdot \ln C_e \quad (19)$$

Onde,

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA no equilíbrio (mg.g^{-1});

K_F : Constante de Freundlich relacionada com a capacidade de sorção (L.mg^{-1});

n : Constante de Freundlich relacionada com a intensidade da adsorção;

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

Os valores de K_F e n foram obtidos a partir do coeficiente angular e linear do gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$. Valores de $n > 1$ representam condições favoráveis de adsorção (HAMEED; SALMAN; AHMAD, 2009).

6.2.6.3. Modelo isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin é usada para determinar energia de ligação/interação do processo de adsorção. Ela pode ser aplicada na forma linear conforme a equação 20 (BRITO, 2018; HAMEED, B. H.; SALMAN; AHMAD, 2009):

$$q_e = B \cdot \ln K_T + B \cdot \ln C_e \quad (20)$$

Onde,

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA no equilíbrio (mg.g^{-1});

B : Constante de Temkin relacionada ao calor de sorção (J.mol^{-1});

K_T : Constante isotérmica de Temkin (L.g^{-1});

C_e : Concentração do adsorvato no equilíbrio (mg.L^{-1});

Os valores de B e K_T foram obtidos pelo gráfico de q_e em função de $\ln C_e$ (HAMEED, B. H.; SALMAN; AHMAD, 2009). Esse modelo indica se o processo de adsorção ocorreu por meio da fisiosorção ou da quimiosorção.

6.2.6.4. Modelo de cinética de pseudo primeira ordem

O método para análise da cinética de adsorção pelo modelo de pseudo-primeira ordem é dada pela forma linear pela seguinte equação 21:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) \cdot t \quad (21)$$

Onde,

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA em determinado tempo (mg.g^{-1});

K_1 : Constante de velocidade de pseudo-primeira ordem ($1.\text{h}^{-1}$);

t : Tempo em horas.

Um gráfico linear de $\log (q_e - q_t)$ em função do tempo permitiu obter a constante de velocidade (HAMEED, B. H.; SALMAN; AHMAD, 2009).

6.2.6.5. Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem

A cinética de pseudo-segunda ordem pode ser expressa na forma linear pela equação 22:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) \cdot t \quad (22)$$

Onde,

q_e : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA no equilíbrio (mg.g^{-1});

q_t : Quantidade de adsorvato adsorvido por massa do CA em determinado tempo (mg.g^{-1});

K_2 : Constante de velocidade de pseudo-segunda ordem ($\text{g.mg}^{-1}.\text{h}$);

t : Tempo em horas.

A constante de segunda ordem K_2 foi determinada a partir do gráfico construído de t/q_t em função do tempo (HAMEED, B. H.; SALMAN; AHMAD, 2009).

6.2.7. Análise dos dados

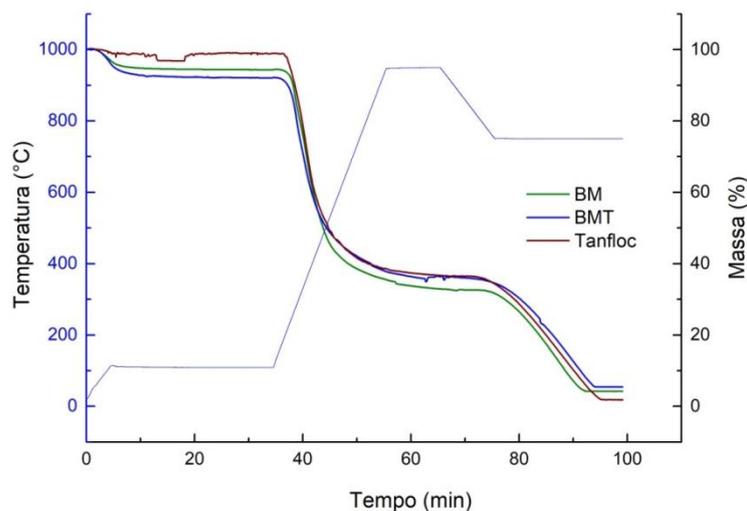
Os gráficos foram construídos no software OriginPro 2015, no qual também foi calculada a linha de tendência linear, gerando a equação da reta e o coeficiente de determinação R^2 . Já os cálculos de eficiência e remoção foram realizados no software Microsoft Office Excel 2013.

6.3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1. Termogravimetria dos precursores de CA

Inicialmente os precursores BM e BMT foram avaliados por termogravimetria (TGA), onde determinou-se os teores de umidade, material volátil, carbono fixo e cinzas (Figura 28). Essas análises mostraram pouca diferença em relação a esses teores, tendo a BMT apresentado maior teor de carbono fixo, 34% da biomassa (Tabela 26).

Figura 28: Análise termogravimétrica da BM, BMT e Tanfloc.



Foi realizada a termogravimetria do coagulante utilizado para colheita da biomassa, o qual compõe a BMT, verificando-se teores semelhantes de carbono fixo, maiores de voláteis e menores de cinza. Assim, pode-se observar um pequeno incremento do tanfloc no teor de carbono fixo da biomassa BMT em relação à BM.

Tabela 26: Teores de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas na BM, BMT e Tanfloc.

	BM	BMT	Tanfloc
Umidade	5,3%	7,5%	1,1%
Voláteis	60,5%	54,1%	62,0%
Carbono Fixo	30,0%	34,1%	35,2%
Cinzas	4,2%	4,3%	1,7%

Esses resultados são semelhantes aos encontrados por Aravindhana, Raghava Rao e Unni Nair (2009), os quais utilizaram macroalgas marinhas como precursores de CA e verificaram 34,3% de carbono fixo, 51,6% de voláteis, 5,1% de cinzas e 8,7% de umidade.

6.3.2. Rendimento dos CAs

Os CAs foram preparados em temperatura de pirólise 800°C e com ativação por vapor d'água com relação massa de água/massa de biomassa de 2g_{água}/g_{amostra}. Para comparação do rendimento, preparou-se também carvão a partir das mesmas biomassas, porém sem ativação. Os carvões sem ativação apresentaram perda de material, "burn off", de 68,4 e 61,0% utilizando como precursor BM e BMT, respectivamente (Tabela 27). Já os ativados apresentaram diminuição do rendimento

em relação aos controles, tendo o CA preparado a partir da BM apresentado rendimento de 17,1% e a BMT de 26,2%.

Tabela 27: Rendimentos e “burn off” da BM e BMT carbonizadas e ativadas.

Tratamentos	Temperatura Carbonização (°C)	Ativação	Taxa de água (g _{água} /g _{amostra})	Rendimento (%)	Burn-off (%)
CV_BM	800	-	-	31,6	68,4
CA_BM	800	160 min	2	17,1	82,9
CV_BMT	800	-	-	39,0	61,0
CA_BMT	800	160 min	2	26,2	73,8

Essa diferença encontrada nos rendimentos das duas biomassas está relacionado à presença do tanfloc. Esse coagulante é obtido a partir do tanino extraído de árvores da espécie *Acacia mearnsii*. São compostos polifenólicos, resultando em um polímero catiônico ramificado (BOECHAT, 2019). Os taninos, em geral, possuem alta resistência a degradação térmica devido a essa estrutura molecular (SEBESTYÉN et al., 2019). Alguns taninos podem retardar a perda de até 50% da massa em temperaturas em torno dos 800°C (PINTO et al., 2018). Desta forma, a diferença observada no rendimento dos carvões preparados de BM e BMT ocorreu devido a maior proteção à degradação térmica conferida pelo tanfloc a BMT.

Considerando o processo de ativação, observa-se que a ativação física com vapor d’água impacta a produtividade, o que já esperado, tendo em vista que o processo de formação de poros está relacionado com a oxidação dos carbonos mais reativos. O desenvolvimento dos poros no processo de ativação pode ser dividido em três fases: abertura de poros anteriormente inacessíveis, desenvolvimento de novos poros por ativação seletiva e alargamento dos poros existentes (YAHYA; AL-QODAH; NGAH, 2015). Além disso, a injeção de vapor d’água é um acesso de O₂ no tubo de reação, ocorrendo também, em menores taxas, a combustão do material.

Entretanto, os resultados de rendimento, principalmente em relação a BMT, podem ser considerados bons. Isso mostra que o processo de carbonização e ativação em etapa única, tendo em vista que em um processo convencional de produção de carvão ativado baseado em biomassa, o rendimento, geralmente, pode variar entre 12 e 15% (DURÁN; RUBIERA; PEVIDA, 2018). Chang et al.(2015), utilizando resíduo de microalgas, após a extração de lipídios e carboidratos, obtiveram rendimento de 29,4% com temperatura de pirólise de 950°C sem ativação, rendimentos menores que

os apresentados nos carvões sem ativação desta pesquisa. Já com ativação por 30 min com CO₂ eles obtiveram rendimento de 23,6%. Esses resultados, apesar de terem sido obtidos apenas em testes em TGA, condizem com o comportamento observado na presente pesquisa, no qual a ativação reduz consideravelmente o rendimento do carvão.

Vale destacar que o rendimento observado na BMT é semelhante ou superior a CAs obtidos de precursores de biomassa lignocelulósicas como o bagaço de cana, casca de coco e endocarpo de babaçu carbonizados e ativados em condições semelhantes às desta pesquisa. Brito et al. (2019) trabalhando com esses precursores e ativação por vapor d'água por 3h na razão 20g_{água}/g_{amostra} e temperatura de pirólise de 800°C por 1h, obteve rendimento de 26% com bagaço de cana, 23% com casca de coco e 22% com endocarpo de babaçu. Considerando que nesta pesquisa o uso de água foi menor o utilizado por Brito (2018), pode-se considerar o grande potencial de produção de carvão a partir da BMT e com o benefício do menor consumo de água. Além disso, a produção de biomassa de microalgas não depende de terras aráveis e grandes extensões de terra como as biomassas lignocelulósicas.

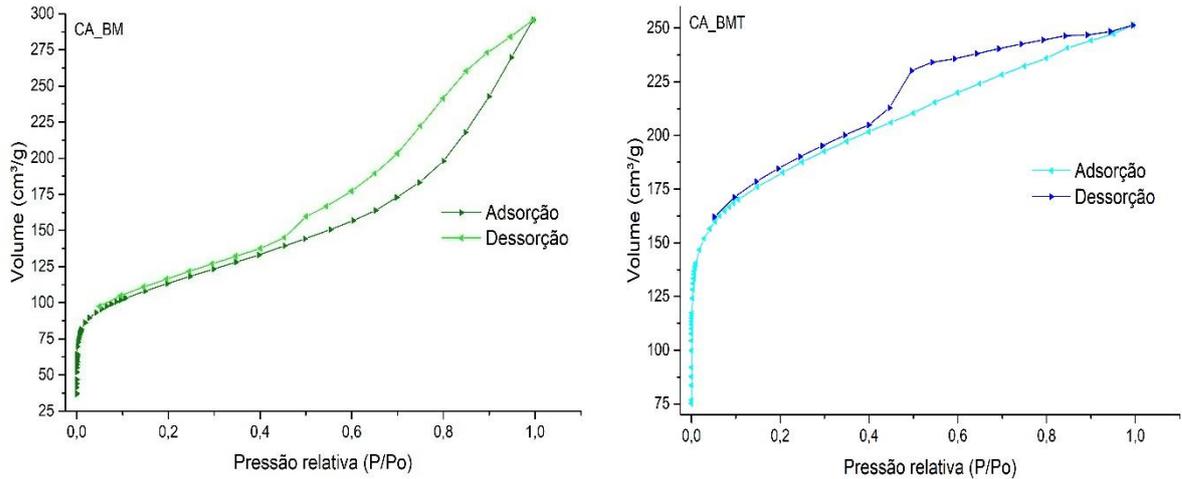
6.3.3. Área Superficial Específica (ASE), distribuição e tamanho dos poros

O tamanho e volume de poros determinam as propriedades de adsorção do CA e suas aplicações. Os poros de um CA podem ser classificados em relação aos seus tamanhos, de acordo com a União de Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) - IUPAC em 3 grupos: microporos, mesoporos e macroporos (BRITO, 2018; IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007). Segundo a IUPAC os microporos possuem tamanho inferior a 2 nm, os mesoporos de 2 a 50 nm e os macroporos maior do que 50 nm (BRITO, 2018; THOMMES et al., 2015).

Os CAs preparados, tanto tendo como precursor a BM quanto a BMT, apresentaram isotermas mistas dos tipos I e IV, indicando que esses materiais contêm uma distribuição de micro e mesoporos (Figura 29). Entretanto, pode-se averiguar que o CA_BMT possui maior volume de poros em menores P/P₀, o que significa a presença de maior volume de microporos, até 20 Å. Essa característica dos poros pode-se observar também na Figura 2, onde se pode ver a distribuição dos poros e área

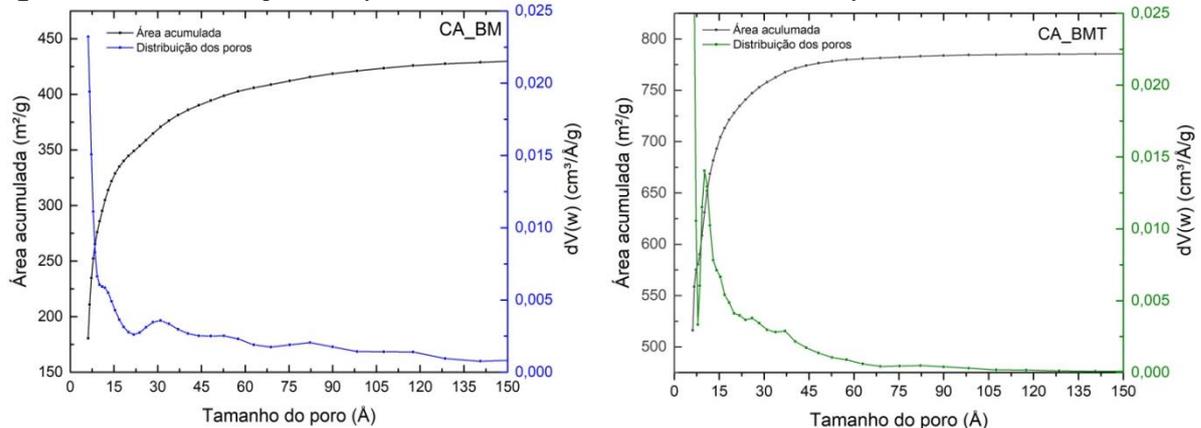
acumulada. Pela faixa de pressão medida, não foi verificada a presença de macroporos em nenhum dos dois CAs. É importante destacar que a aplicação do CA está relacionada com a distribuição e volume dos poros, porque a acessibilidade aos poros depende do tamanho e da forma das moléculas do adsorvato (THOMMES et al., 2015).

Figura 29: Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ a 196°C dos CAs produzidos:



Os loops de histerese são relacionados a determinadas características da estrutura porosa e mecanismo de adsorção do material poroso. Podem-se classificar os loops observados na isoterma do CA_BM e CA_BMT como de histereses do tipo H4, que, geralmente, estão associados às isotermas do tipo I e são frequentemente achados em matérias mesoporos. A histerese do CA_BM é mais proeminente, o que a caracteriza como maior volume de mesoporos como também pode se observar na Figura 31. Desta forma, CA_BMT tem a maior porcentagem de microporos, 92,6%, enquanto CA_BM tem maior ASE de mesoporos.

Figura 30: Distribuição de poros e área acumulada dos CAs produzidos



Pelas medidas de ASE, pode-se observar que a BMT apenas carbonizada não apresentou área superficial (Tabela 28). Já a BM carbonizada mostrou ASE média de 50 m²/g. Pode-se entender que a presença do tanfloc, agindo como um protetor térmico, impediu a oxidação de compostos mais reativos e, logo, o surgimento dos poros iniciais na BMT quando na condição de carbonização apenas. Para essas amostras só foi realizada a medida de ASE e não as isotermas de adsorção e dessorção de N₂, tendo em vista que o objetivo era avaliar as amostras ativadas. Em relação aos

Tabela 28: Resultados de área superficial acumulada e volume total, de micro e mesoporos nos CAs produzidos

Amostra	ASE _{total} (m ² /g)	ASE _{micro} (m ² /g)	ASE _{meso} (m ² /g)	V _{total} (cm ³ /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)
CV_BM	50±13	-	-	-	-	-
CA_BM	434,3	344,7	89,6	0,41	0,13	0,28
CV_BMT	<10	-	-	-	-	-
CA_BMT	785,8	728,0	57,8	0,36	0,24	0,12

AS_{total}: Área superficial acumulada total

AS_{micro}: Área superficial acumulada de microporos

AS_{meso}: Área superficial acumulada de mesoporos

V_{total}: Volume acumulado total

V_{micro}: Volume acumulado de microporos

V_{meso}: Volume acumulado de mesoporos

Wu et al.(2018) também observaram na carbonização de *Chlorella* e *Isochrysis* áreas menores que 100 m²/g tanto em 650°C quanto em 800°C, sem tendência de aumento da ASE com a elevação da temperatura, como também foi visto nesta pesquisa nas biomassas apenas carbonizadas. Entretanto, na composição que eles fizeram da biomassa de *Chlorella* com alginato de sódio, alcançaram ASE de 684 m²/g, sendo 579 m²/g formado por microporos, com o volume total de 0,39 cm³/g e 0,27 cm³/g de microporos. E com a composição com biomassa de *Isochrysis* alcançaram ASE de 736 m²/g e 621 m²/g de microporos, com volume total de 0,42 cm³/g e 0,29 cm³/g de microporos. Resultados semelhantes ao encontrados no CA_BMT.

Chang et al.(2015), utilizaram como precursores de CA resíduo de microalgas gerado na extração de lipídios e carboidratos e encontraram ASE de 0,45m², em temperatura de pirólise de 800°C, sem ativação, como também observou-se no CV_BMT. Já com ativação com CO₂ por 30 min eles alcançaram um aumento de ASE, chegando a 310 m²/g e volume total de 0,16 cm³/g e de microporos de 0,14 cm³/g, valores abaixo dos encontrados nesta pesquisa para os dois CAs. Matos et al. (2019) observaram em CA

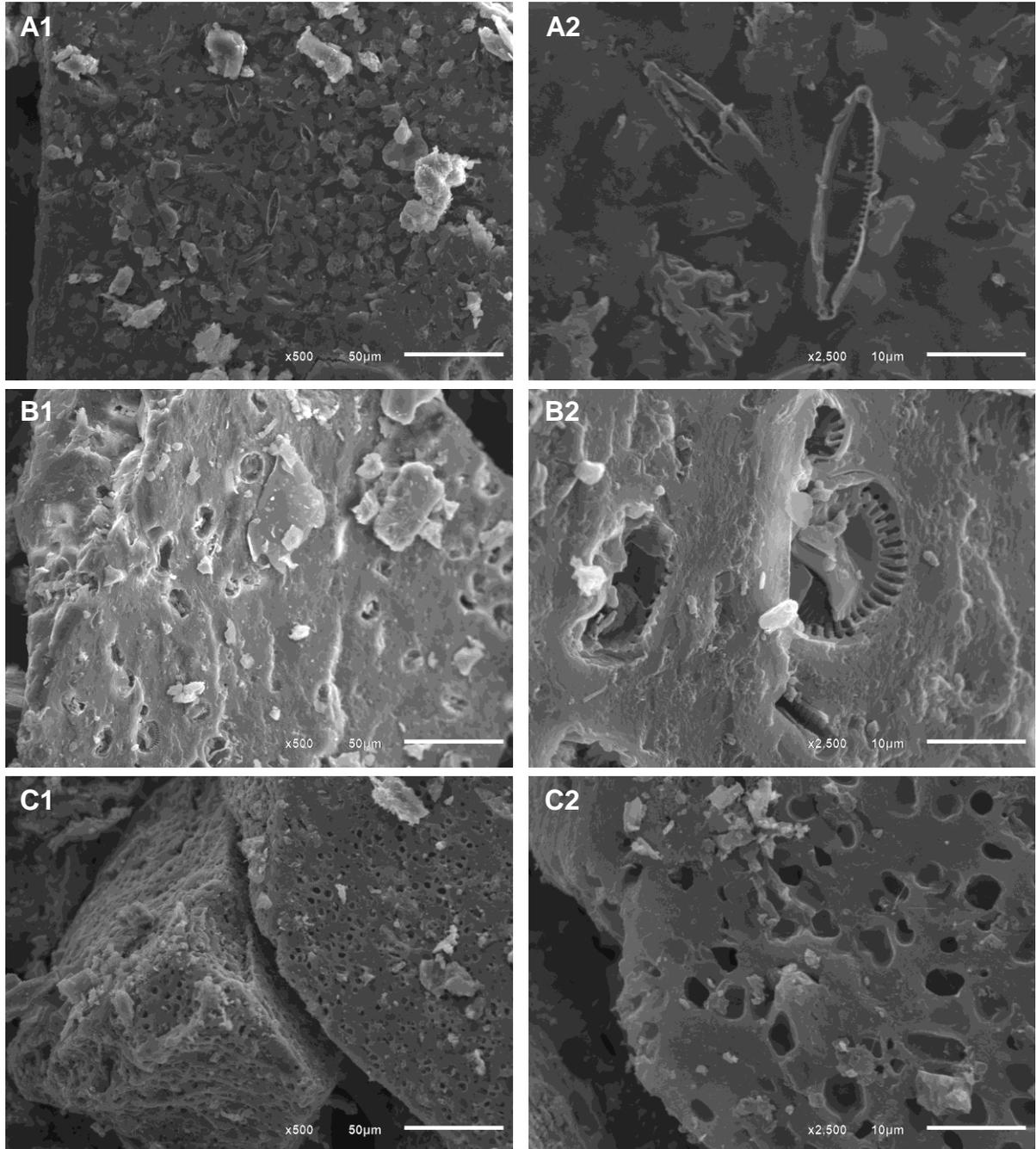
padrão da Merck ASE de 762 m²/g, volume total de poros igual a 0,48 cm³/g, 0,30 cm³/g de microporos e 0,18 cm³/g de mesoporos, resultados próximos aos encontrados nos CAs obtidos a partir da BMT.

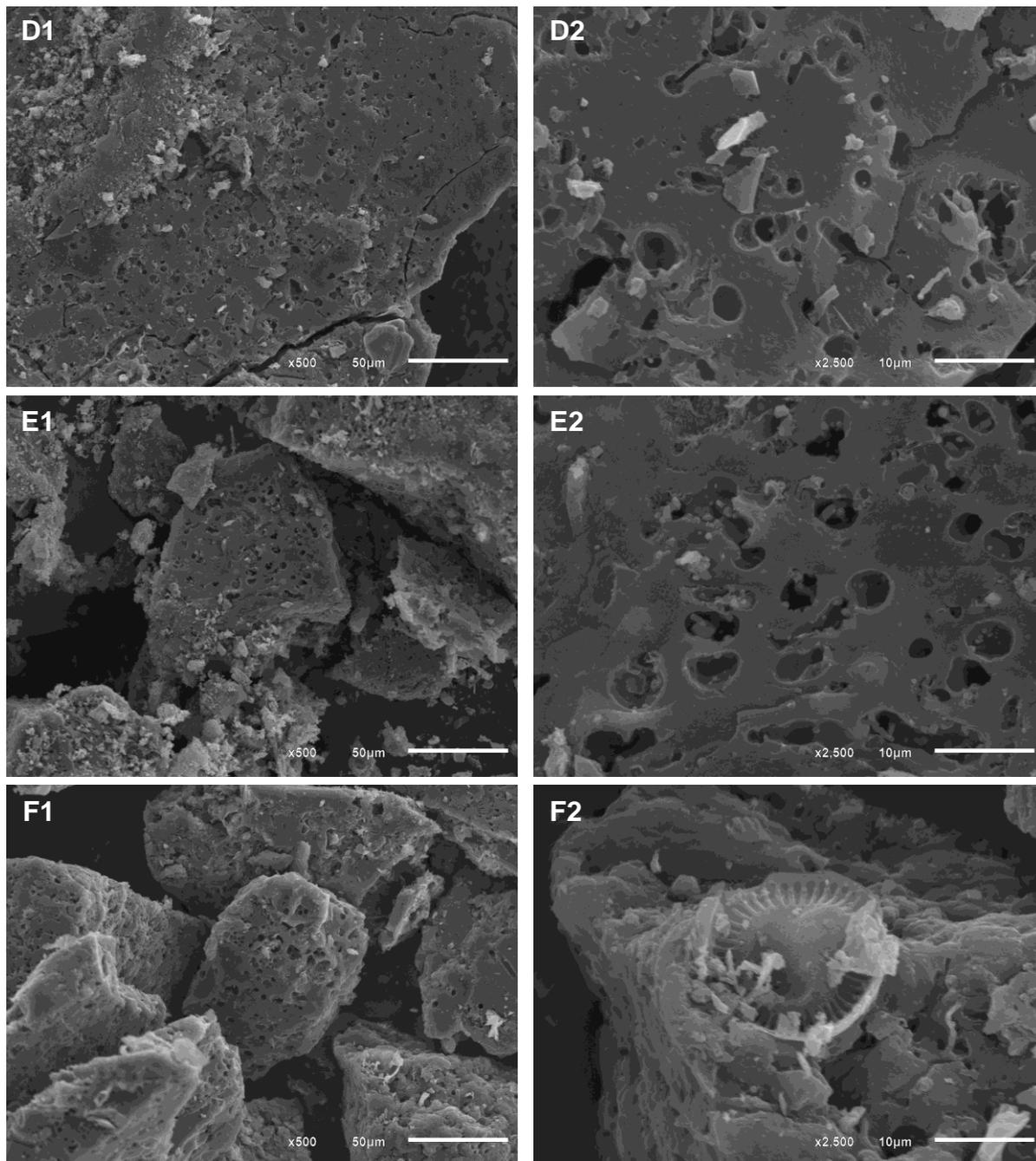
6.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o intuito de investigar a estrutura superficial, foi realizada MEV nas amostras da BM e BMT cruas (secas), carbonizadas, CV_BM e CV_BMT, e ativadas, CA_BM e CA_BMT. Observa-se nas amostras cruas a presença de células de microalgas, da classe das Diatomophyceae (Figura 31A1, 31A2, 31B1 e 31B2). As micrografias das biomassas apenas carbonizadas mostram maior quantidade de cavidades na CV_BM (Figuras 31C1 e 31C2) do que na amostra CV_BMT (Figuras 31D1 e 31D2). Aqui não se pode falar exatamente de poros, tendo em vista que a maior resolução da MEV foi 10 µm, que seria 10.000 nm ou 100.000 Å, o que significa dizer que, no caso de poros, seriam macroporos, mas numa classe de tamanho não medida na análise de distribuição dos poros.

Em relação às amostras apenas carbonizadas não se pode observar grandes diferenças na estrutura superficial, apesar do CV_BM parecer apresentar mais cavidades (Figuras 31C1, 31C2, 31D1 e 31D2). Entretanto, foi encontrada em CA_BMT estrutura de microalgas, da classe das Diatomophyceae não degradadas totalmente (Figuras 31F2). O que se observa são as tecas que formam a parede celular dessa microalga. Destaca-se que as tecas das diatomáceas são impregnadas de silício, o que confere essa resistência à degradação térmica, ficando ainda no material mesmo após pirólise a 800°C. Wu et al. (2018), também visualizaram a partir do MEV estruturas celulares também em CA. Da mesma forma Chang, Tsai e Li (2015), carbonizando e ativando resíduo de microalgas a 900°C, observaram partículas originais do resíduo celular de microalgas pela MEV.

Figura 31: MEV das biomassas cruas, carbonizadas e ativadas a 800°C (A: BM; B: BMT; C: CV_BM; D: CV_BMT; E: CA_BM; F: CA_BMT)





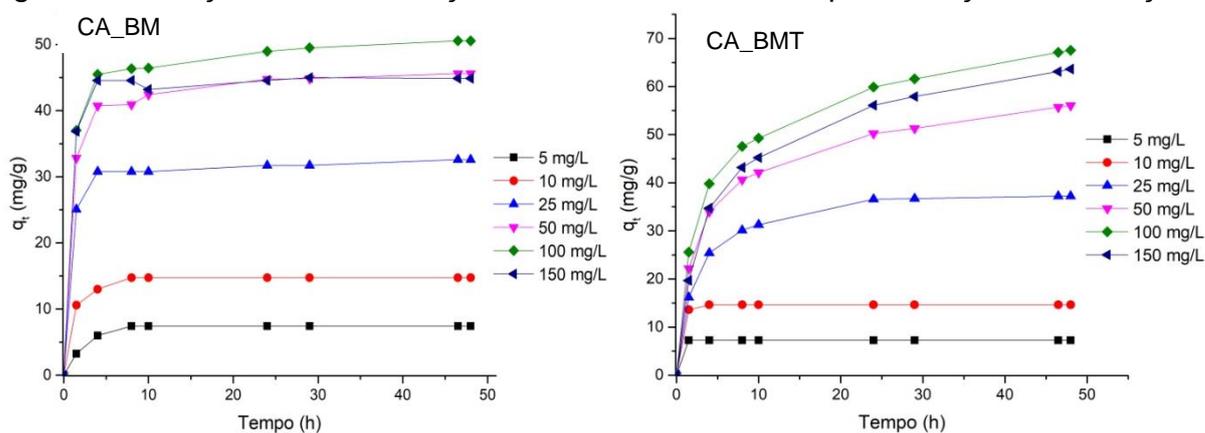
6.3.5. Adsorção do herbicida 2, 4-D

6.3.5.1. Remoção de 2,4-D

A concentração inicial do adsorvato representa a força motriz que governa a transferência de sua massa para os sítios de interação presentes na superfície do CA (BRITO, 2018). O processo de adsorção do herbicida 2, 4-D foi avaliada em diferentes concentrações iniciais, 5, 10, 25, 50, 100 e 150 mg/L. Pode-se verificar na Figura 32 o resultado do efeito da concentração inicial na adsorção de 2, 4-D nos CAs. Como

pode se observar, as menores concentrações de 2,4-D são adsorvidas mais rapidamente atingindo o equilíbrio de adsorção em aproximadamente 4h, enquanto as altas concentrações iniciais precisaram de um tempo maior para atingir o equilíbrio, sendo para CA_BM com aproximadamente 10h e CA_BMT com aproximadamente 29h, entretanto, as medidas só foram finalizadas com 48h de reação. Desta forma, pode-se concluir que maiores concentrações necessitam de maiores tempos para alcançarem o equilíbrio.

Figura 32: Relação da concentração inicial de 2, 4-D e o tempo de reação de adsorção.



Verifica-se também que as concentrações de 150 mg/L, tanto com CA_BM quanto com CA_BMT, obtiveram menores adsorções quando avaliado por concentração por massa de carvão, apresentando resultados menores que na concentração de 100 mg/L de 2,4-D. Isso mostra que, possivelmente, concentrações acima de 100 mg/L saturam os sítios ativos dos CAs, diminuindo a eficiência de remoção.

A partir da Tabela 29 verifica-se a máxima eficiência de remoção de cada CA e concentração inicial depois de 48h de contato entre solução e adsorvente. Pode-se observar que ambos os CAs removeram por completo as concentrações de 5 e 10 mg/L. Entretanto, o CA_BMT apresentou maiores remoções do herbicida nas maiores concentrações, tendo, em média, uma eficiência 10% maior que o CA_BM. Isso está relacionado ao fato desse CA ter maior ASE, o que faz com que se tenha mais sítios de ligações no adsorvente. Desta forma, pode-se concluir que os CAs produzidos em etapa única a partir de biomassa com microalgas possui potencial de remoção de 2,4-D na fase aquosa.

Tabela 29: Eficiência máxima de remoção do 2,4-D e a porosidade de cada CA

CA	ASE (m ² /g)	Remoção máxima					
		5 mg/L	10 mg/L	25 mg/L	50 mg/L	100 mg/L	150 mg/L
CA_BM	434,3	100%	100%	90,8%	63,6%	35,3%	20,3%
CA_BMT	785,8	100%	100%	100%	75,8%	45,5%	28,6%

6.3.5.2. Isoterma de Langmuir, Freundlich e Temkin

Nesta pesquisa, três modelos de isotermas foram testadas quanto à capacidade de descrever os resultados experimentais, a Isoterma de Langmuir, a de Freundlich e a de Temkin. Como as menores concentrações apresentaram remoção total no tempo de equilíbrio de cada CA, ou seja, C_e igual a 0 mg/L, e pela construção de cada isoterma, pode-se observar 4 pontos em cada reta, pois os resultados de C_e/q_e para a construção da Isoterma de Langmuir, $\ln C_e$ requeridas para Freundlich e Temkin é zero ou valores inválidos, não sendo apresentados nos respectivos gráficos (Figuras 33, 34 e 35).

Figura 33: Modelo linearizado da Isoterma de Langmuir na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos.

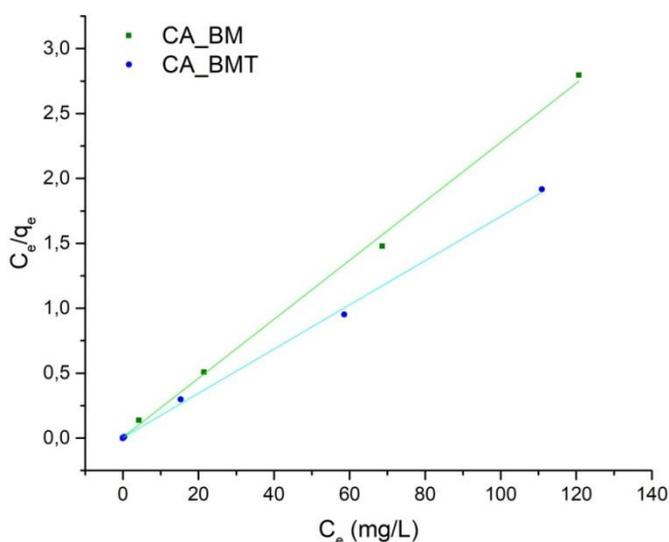


Figura 34: Modelo linearizado da Isoterma de Freundlich na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos.

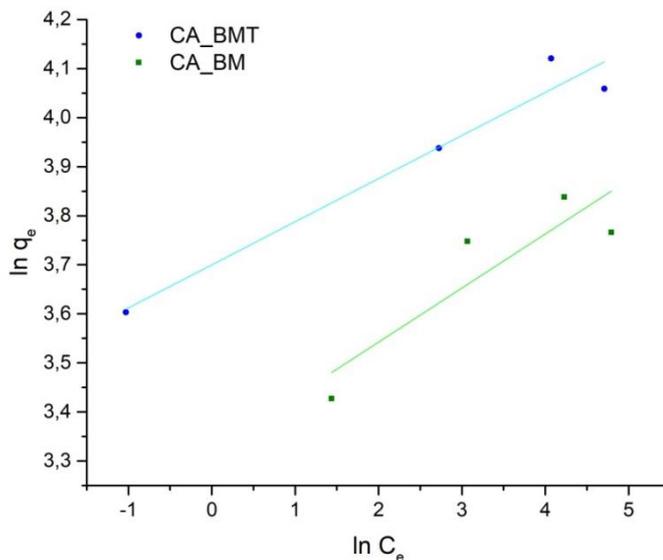
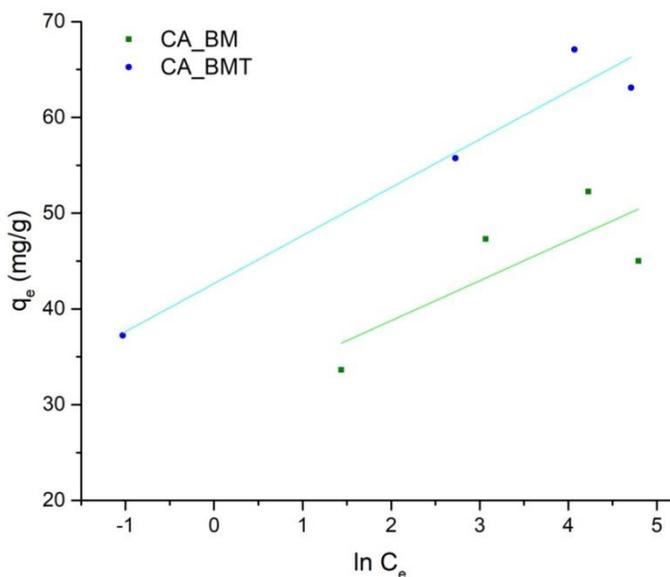


Figura 35: Modelo linearizado da Isoterma de Temkin na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos.



Pode-se observar nos gráficos, para os dois CAs testados o modelo de Langmuir se ajustou melhor aos dados experimentais, alcançando R^2 de 0,997 e 0,998 para CA_BM e CA_BMT respectivamente, na adsorção de 2,4-D (Tabela 30). Enquanto que nos modelos de Freundlich e Temkin obteve-se R^2 menores, principalmente utilizando os dados experimentais de CA_BM.

Desta forma, considerando que a Isoterma de Langmuir tem maior capacidade de descrever os eventos testados, sendo que a capacidade de adsorção máxima, q_m , na

forma de monocamada foi maior com CA_BMT, alcançando, pelo modelo, 58,82 mg/g de 2,4-D, ficando próximo ao encontrado experimentalmente no equilíbrio, 61,6 mg/g. O fato da isoterma de Langmuir se encaixar bem nos dados experimentais nos dois CAs pode ser devido à distribuição homogênea de sítios ativos nas suas superfícies. O que é corroborado pelo ajuste não ter sido tão adequado à Freundlich, principalmente para CA_BM, que pressupõe sistemas heterogêneos. Destaca-se que resultados semelhantes na adsorção de 2,4-D, tendo o modelo de Langmuir se adequando melhor aos dados experimentais foram encontrados por Brito (2018), Hameed, Salman e Ahmad (2009), Kirbiyik, Pütün e Pütün (2017), Liu e colaboradores (2016) e por Salman e Hameed (2010).

Tabela 30: Parâmetros de adsorção do 2,4-D dos modelos de Langmuir, Freundlich e Temkin dos CAs

Isoterma	Parâmetros	CA_BM	CA_BMT
Langmuir	b	3,66 L/mg	3,95 L/mg
	q_m	44,05 mg/g	58,82 mg/g
	R^2	0,997	0,998
	R_L	0,002	0,002
Freundlich	K_F	27,70 L/mg	40,43 L/mg
	n	9,07	11,37
	R^2	0,798	0,956
Temkin	B	4,17 J/mol	5,02 J/mol
	K_T	$1,46 \times 10^3$ L/g	$4,90 \times 10^3$ L/g
	R^2	0,616	0,949

O fator de separação adimensional de Langmuir, R_L determina a característica de adsorção e viabilidade. Valores de $R_L = 0$ mostra que o processo é irreversível, mas se R_L está entre 0 e 1 significa que a adsorção é favorável e $R_L = 1$ demonstra que o processo é linear. Já valor de $R_L > 1$ o processo de adsorção é desfavorável. Desta forma, considerando que ambos os CAs apresentaram $R_L = 0,002$ na adsorção de 2,4-D, tem-se que há um processo altamente favorável na adsorção desse herbicida pelos CAs produzidos.

Considerando os parâmetros adquiridos pela aplicação do modelo de isoterma de Freundlich, o valor de n foi superior a 1,0 na adsorção de 2,4-D por CA_BM e CA_BMT, mostrando a existência de uma adsorção espontânea e com elevada magnitude de interação adsorvato-adsorvente, sendo favorável à adsorção (BRITO, 2018). Pode-se verificar que o CA que apresentou maior ASE, assim como no modelo de Langmuir, também apresentou maior K_F , demonstrando que o herbicida 2,4-D

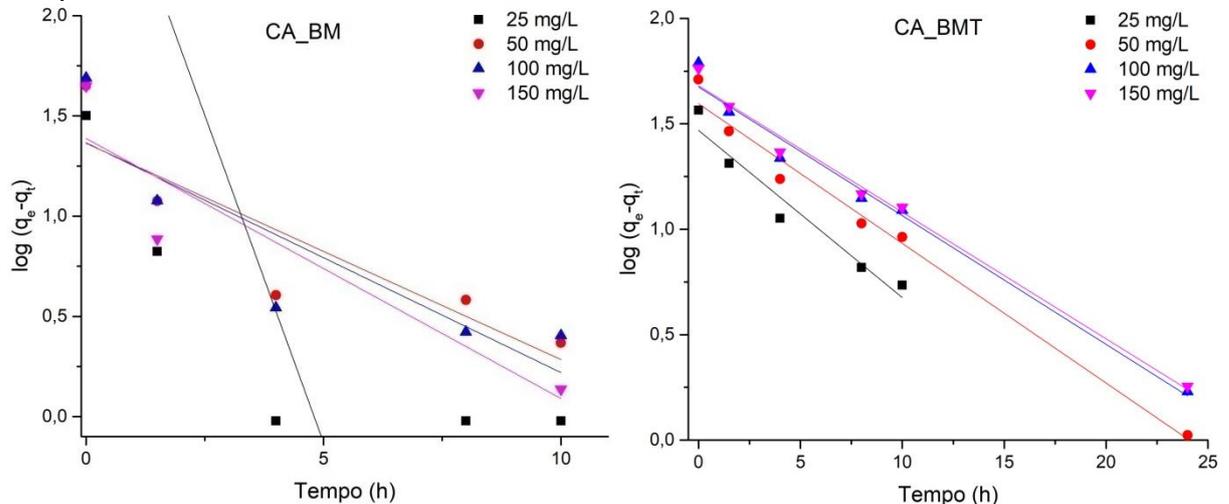
adsorveu de forma mais intensa na superfície do CA_BMT.

Avaliando os parâmetros calculados pelo modelo de isoterma de Temkin, observa-se que CA_BMT também apresentou maior valor de B, o qual está relacionado com o efeito da energia/calor durante o processo da adsorção do adsorvato no adsorvente. De forma geral, pode-se dizer que quanto mais moléculas de 2,4-D são adsorvidas, numa distribuição uniforme, na superfície do CA, mais a energia/calor total de adsorção diminuirá de maneira linear (BRITO, 2018). Sendo assim, a adsorção do 2,4-D na amostra do CA_BMT, promoveu a maior redução na energia/calor total da adsorção do 2,4-D, o que é comprovado pelos resultados experimentais, nos quais esse CA apresentou maior q_m , ou seja, maior adsorção do herbicida.

6.3.5.3. Cinética de adsorção

Para os cálculos da cinética, utilizou-se as concentrações de 25, 50, 100 e 150 mg/L nos intervalos de tempo de até 24h. Entretanto, para CA_BM, os cálculos dos tempos acima de 10h apresentaram resultados inválidos, não sendo possíveis de serem plotados no gráfico. Também, com esse CA, a concentração 150 mg/L apresentou valores inválidos em alguns tempos no intervalo até 10h. Para CA_BMT, a concentração de 25 mg/L apresentou um valor negativo, o qual também não foi plotado. Assim, pode-se verificar na Figura 36, pela reta traçada de ajuste linear, que CA_BM não obteve um bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, porém, CA_BMT apresentou um ajuste satisfatório.

Figura 36: Modelo de Cinética Pseudo-primeira ordem na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos:



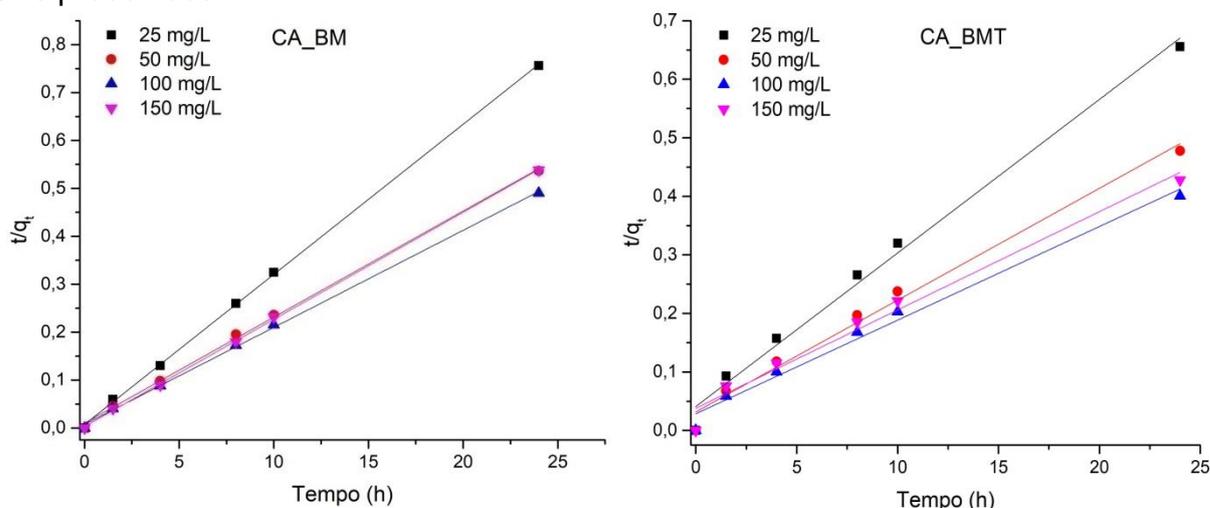
Essa condição do ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem verificado nos referidos gráficos é comprovado quando se avalia o resultado de R^2 de cada reta (Tabela 31). CA_BM teve o melhor ajuste em 50 mg/L, apresentando R^2 de 0,628, nas demais concentrações esses valores foram abaixo de 0,600. O R^2 de CA_BMT variou de 0,949 a 0,989, ou seja, um bom ajuste ao modelo. Quando se avalia com base nos resultados experimentais, observa-se a mesma condição de ajuste ao modelo, com CA_BM com resultados bem diferentes dos experimentais e CA_BMT com resultados mais próximos. Desta forma, pode-se inferir que a adsorção do 2,4-D por CA_BM não depende apenas do tempo e da capacidade de adsorção do carvão como parece ser a adsorção pelo CA_BMT. Ou seja, para CA_BM a adsorção não está relacionada apenas a ASE, mas também por outros fatores, como químicos, por exemplo.

Tabela 31: Parâmetros da cinética de adsorção do 2,4-D dos modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

Conc.	Pseudo-primeira ordem			Pseudo-segunda ordem		
		CA_BM	CA_BMT		CA_BM	CA_BMT
25 mg/L	q_e	9,78 mg/g	29,44 mg/g	q_e	32,25 mg/g	38,46 mg/g
	K_1	0,193 h ⁻¹	0,182 h ⁻¹	K_2	0,137 g/mg.h	0,017 g/mg.h
	R^2	0,069	0,949	R^2	0,999	0,989
50 mg/L	q_e	9,44 mg/g	39,35 mg/g	q_e	45,45 mg/g	52,63 mg/g
	K_1	0,064 h ⁻¹	0,152 h ⁻¹	K_2	0,048 g/mg.h	0,012 g/mg.h
	R^2	0,628	0,985	R^2	0,998	0,988
100 mg/L	q_e	8,85 mg/g	47,31 mg/g	q_e	50,00 mg/g	62,50 mg/g
	K_1	0,064 h ⁻¹	0,140 h ⁻¹	K_2	0,057 g/mg.h	0,010 g/mg.h
	R^2	0,583	0,987	R^2	0,999	0,985
150 mg/L	q_e	4,17 mg/g	47,97 mg/g	q_e	45,45 mg/g	62,50 mg/g
	K_1	0,039 h ⁻¹	0,138 h ⁻¹	K_2	0,161 g/mg.h	0,007 g/mg.h
	R^2	0,300	0,989	R^2	0,999	0,975

O modelo cinético de adsorção pseudo-segunda ordem se ajustou bem tanto a CA_BM e CA_BMT em todas as concentrações, como se pode ver na Figura 37. O que é corroborado pelos valores de R^2 apresentado por cada reta (Tabela 34). A adsorção de 2,4-D por CA_BM demonstrou R^2 na faixa de 0,998 a 0,999, enquanto por CA_BMT o R^2 variou de 0,975 a 0,989. Isso também quando se avalia os resultados de q_e calculados pelo modelo com o q_e experimental, sendo valores semelhantes.

Figura 37: Modelo de Cinética Pseudo-segunda ordem na adsorção de 2,4-D pelos CAs produzidos:



Desta forma, considerando a adsorção de 2,4-D por CA_BM, verifica-se, como teve melhor ajuste a cinética de pseudo-segunda ordem, que os fatores que regem essa cinética não são apenas o tempo e a capacidade de adsorção, mas também outros fatores químicos, por exemplo. Apesar de que a adsorção de CA_BMT ter tido bom ajuste ao modelo de pseudo-primeira ordem, ele também demonstrou bom ajuste ao modelo cinético de pseudo-segunda ordem, apresentando R^2 maior nas concentrações de 25 e 50 mg/L, podendo também ter sua cinética de adsorção regida por esse modelo.

6.4. Conclusões

Mediante os resultados obtidos na produção de CA_BM e CA_BMT e a adsorção do herbicida de 2,4-D, pode-se concluir que:

- 1) Biomassa com microalgas e tanfloc é melhor precursor de CA do que CA_BM;
- 2) CAs produzidos nesta pesquisa são bons adsorventes do herbicida 2,4D;
- 3) CA_BMT apresentou maior ASE, o que resultou numa maior eficiência de remoção de 2,4-D;
- 4) A adsorção de 2,4-D por CA_BM e CA_BMT é melhor representada pelo modelo de isoterma de Langmuir;
- 5) A adsorção de 2,4-D por CA_BM e CA_BMT é realizada em monocamada e a superfície dos CAs são homogêneas;
- 6) De forma geral, a cinética de adsorção de 2,4-D por CA_BM e CA_BMT é melhor explicada pelo modelo de Pseudo-segunda ordem;

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS E RECOMENDAÇÕES:

Diante do que foi apresentado neste trabalho, demonstra-se a importância da aplicação das microalgas para diversos usos, como no tratamento de efluentes, produção de biomassa e seus usos no setor energético e de bioprodutos de alto valor agregado. Destaca-se que o sistema utilizado nesta pesquisa na produção da biomassa com microalgas vem ao encontro do conceito NEXUS, integrado água, energia e alimentos, podendo ser classificado como uma biorrefinaria do tipo III, pois utiliza como matéria-prima o esgoto sanitário e a biomassa com microalgas para a geração de biocombustível (biometano), efluente tratado, biomassa com microalgas, recuperação de nutrientes e precursor de carvão ativado.

No tratamento do efluente do UASB, as LATs apresentaram altas eficiências de remoção de matéria orgânica, nutrientes (N e P) e *E. coli*. Além disso, obtiveram-se produções de biomassa com microalgas de acordo com a literatura, entretanto utilizando TDH menores e maiores profundidades úteis. Desta forma, a aplicação de LATs em sistemas de tratamento de esgoto sanitário é uma ótima opção não apenas pelo tratamento, mas também pela produção de uma valiosa biomassa.

Nas condições operacionais das LATs testadas, verificou-se que o tratamento visando a remoção de matéria orgânica, nutrientes e *E. coli*, não é significativamente influenciado pelo TDH e $H_{\text{útil}}$. Entretanto, foram observadas maiores médias de remoção de matéria orgânica e nutrientes no TDH de 3 dias e $H_{\text{útil}}$ de 30 e 45 cm. O que também foi observado quanto a produtividade de biomassa com microalgas, tendo a configuração com 3 dias de TDH e 30 cm de $H_{\text{útil}}$ apresentado maior concentração de biomassa especificamente de microalgas.

Ainda, na avaliação da influência da inserção de baixas concentrações de CO_2 via biogás, verificou-se uma elevação da produtividade de biomassa com microalgas de até 32% na LAT que recebeu a suplementação do carbono inorgânico. Desta forma, pode-se adotar processos para tal suplementação, que podem ser a partir da inserção do gás da combustão do biogás produzido no UASB, ou ainda por transferência do CO_2 desse biogás em coluna de transferência gás-líquido.

No sistema utilizado nesta pesquisa, recomenda-se a aplicação de coluna de transferência sólido-líquido, tendo em vista não apenas a suplementação de carbono inorgânico a partir do biogás gerado pelo UASB, mas também a purificação do mesmo, deixando-o com maiores concentrações de metano, o que aumenta a sua eficiência energética. Aqui, cabe ressaltar o desafio de se obter uma mistura com baixas concentrações de O_2 , pois misturas de CH_4 e O_2 apresentam alto risco de explosão.

A biomassa com microalgas produzida nas LATs apresentou bons rendimentos na carbonização e ativação, o que a condiciona como um precursor de carvão ativado. A temperatura de carbonização foi um fator que influenciou na formação de poros nos CAs, obtendo-se maiores áreas superficiais específicas nos CAs preparados a $800^\circ C$, apesar de menores rendimentos. A razão entre a massa de água e amostra utilizada na ativação também foi um fator que influenciou na geração de poros e rendimento, sendo as razões de 2 e 4 $g_{\text{água}}/g_{\text{amostra}}$ as que apresentaram maiores ASE tanto a $650^\circ C$ quanto a $800^\circ C$.

Recomenda-se a aplicação de sistema com pré-aquecimento da água de inserção para ativação, visando evitar que a mesma chegue a amostra ainda, mesmo que em parte, no estado líquido. Além disso, a título de comparação, é recomendado a ativação com outros agentes, tais como o CO_2 e até mesmo quimicamente, a fim de ter uma apanhado ainda maior da capacidade de formação de poros deste material. É sugerida avaliação por cromatografia gasosa acoplado a massas do gás resultante da carbonização, visando a caracterização do mesmo e verificando o seu potencial como gás de síntese (singás), podendo ser utilizado também na geração de energia. Outro subproduto que recomenda-se a caracterização é o bio-óleo gerado na carbonização, a fim de verificar o seu potencial também como um biocombustível.

Verificou-se que a biomassa com microalgas oriunda do sistema de separação sólido-líquido, contendo o coagulante tanfloc, apresenta melhor rendimento e maior área superficial específica em carbonização e ativação. Isso se deve à proteção à degradação térmica que esse coagulante confere a biomassa. Os CAs produzidos com ASE maior que $300 \text{ m}^2/\text{g}$ apresentaram distribuição maior de microporos, mas também com mesoporos. Ainda, destaca-se a eficiência do preparo dos CAs em etapa única, com a carbonização e ativação ocorrendo concomitantemente.

Os CAs produzidos a partir da biomassa com microalgas e tanfloc e da biomassa com microalgas foram avaliados quanto a adsorção do herbicida 2,4-D. Os dois CAs apresentaram boas eficiências de remoção, sendo o CA_BMT, com maior ASE, o mais eficiente em todas as concentrações de 2,4-D, alcançando remoção de até 12% maior que o CA_BM. Pela aplicação dos modelos de isotermas, o modelo de Langmuir foi o que apresentou melhor ajuste, podendo se concluir que a adsorção do 2,4-D se dá em monocamada e a superfície do CA_BMT e CA_BM são homogêneas. Em relação a cinética de adsorção, o modelo de pseudo-segunda ordem se ajustou bem aos dois CAs testados, podendo-se concluir que não são apenas o tempo e a capacidade de adsorção os fatores principais na cinética de adsorção, mas também outros fatores, como químicos, por exemplo.

Sugere-se a aplicação dos CAs na adsorção de corantes, como o azul de metileno, como também outros compostos, tais como outros agrotóxicos e fármacos em geral em concentrações menores e utilizando para a análise equipamentos ainda mais sensíveis, como a cromatografia líquida. Desta forma, poderá se avaliar o potencial de adsorção desses CAs de forma mais ampla. Também, recomenda-se a aplicação dos CAs produzidos com maiores ASE no próprio Parque Experimental, visando alcançar um tratamento ainda melhor no efluente das LATs pós separação sólido-líquido.

Desta forma, conclui-se que os objetivos da pesquisa foram alcançados, obtendo-se um pós-tratamento de efluente de UASB eficiente, produzindo-se biomassa com microalgas, a qual pode-se utilizada na síntese de CA com ativação física por vapor d'água em uma única etapa de carbonização e ativação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDEL-RAOUF, N.; AL-HOMAIDAN, A. A.; IBRAHEEM, I. B. M. Microalgae and wastewater treatment. **Saudi Journal of Biological Sciences**, v. 19, n. 3, p. 257–275, 2012.
- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, DC: American Public Health Association, 2012.
- AKITA, K.; YOSHIDA, F. Bubble Size, Interfacial Area, and Liquid-Phase Mass Transfer Coefficient in Bubble Columns. **Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 13, n. 1, p. 84–91, 1974.
- AL., C. C. ET. Performance evaluation of a USB — Activated sludge system treating municipal wastewater Performance evaluation of a UASB – activated sludge system treating municipal wastewater. n. February 2001, p. 323–328, 2014.
- ALTENOR, S. et al. Textural characteristics, physiochemical properties and adsorption efficiencies of Caribbean alga *Turbinaria turbinata* and its derived carbonaceous materials for water treatment application. **Biochemical Engineering Journal**, 2012.
- ANSARI, R.; MOHAMMAD-KHAH, A. Activated Charcoal: Preparation , characterization and Applications: A review article. **International Journal of ChemTech Research**, v. 1, n. 4, p. 859–864, 2009.
- ARAVINDHAN, R.; RAGHAVA RAO, J.; UNNI NAIR, B. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.
- ARBIB, Z. et al. Capability of different microalgae species for phytoremediation processes: Wastewater tertiary treatment, CO₂ bio-fixation and low cost biofuels production. **Water Research**, 2014.
- ARIAS, D. M. et al. Integrating microalgae tertiary treatment into activated sludge systems for energy and nutrients recovery from wastewater. **Bioresource Technology**, 2018.
- ASSIS, T. C. DE et al. Using atmospheric emissions as CO₂ source in the cultivation of microalgae: Productivity and economic viability. **Journal of Cleaner Production**, 2019.
- BABA, M.; SHIRAIWA, Y. High-CO₂ Response Mechanisms in Microalgae. v. 2, 2007.
- BAI, L. et al. Reuse of drinking water treatment residuals as a substrate in constructed wetlands for sewage tertiary treatment. **Ecological Engineering**, v. 70, p. 295–303, 2014.
- BARTLEY, M. L. et al. pH effects on growth and lipid accumulation of the biofuel microalgae *Nannochloropsis salina* and invading organisms. **Journal of Applied**

Phycology, v. 26, n. 3, p. 1431–1437, 2014.

BELL, T. A. S. et al. A lipid-accumulating alga maintains growth in outdoor, alkaliphilic raceway pond with mixed microbial communities. **Frontiers in Microbiology**, v. 6, n. JAN, p. 1–12, 2016.

BIRIS-DORHOI, E. et al. Applications of microalgae in wastewater treatments: a review. **ProEnvironment**, v. 9, p. 459–463, 2016.

BRITO, G. M. **Síntese e caracterização de biocarvões ativados a partir de resíduos de biomassas agrícolas aplicados na remoção do herbicida 2,4-D em amostra de água contaminada**. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal Espírito Santo, 2018.

BRITO, G. M. et al. One-step methodology for preparing physically activated biocarbons from agricultural biomass waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103113, 2019.

CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, n. March, p. 309–322, 2017.

CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. **Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects** **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2013.

CASSINI, S. T. et al. Harvesting microalgal biomass grown in anaerobic sewage treatment effluent by the coagulation-flocculation method: Effect of pH. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 60, 2017.

CHANG, Y. M. et al. Preparation and characterization of porous carbon material from post-extracted algal residue by a thermogravimetric system. **Algal Research**, v. 9, p. 8–13, 2015.

CHANG, Y. M.; TSAI, W. T.; LI, M. H. Chemical characterization of char derived from slow pyrolysis of microalgal residue. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 111, p. 88–93, 2015.

CHEAH, W. Y. et al. **Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae** **Bioresource Technology**, 2015.

CHEN, G.; ZHAO, L.; QI, Y. Enhancing the productivity of microalgae cultivated in wastewater toward biofuel production: A critical review. **Applied Energy**, v. 137, p. 282–291, 2015.

CHOI, H. J.; LEE, S. M. Effect of the N/P ratio on biomass productivity and nutrient removal from municipal wastewater. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n. 4, p. 761–766, 2015.

CRAGGS, R.; SUTHERLAND, D.; CAMPBELL, H. Hectare-scale demonstration of high rate algal ponds for enhanced wastewater treatment and biofuel production. **Journal of Applied Phycology**, v. 24, n. 3, p. 329–337, 2012.

CUELLAR-BERMUDEZ, S. P. et al. Photosynthetic bioenergy utilizing CO₂: an approach on flue gases utilization for third generation biofuels. **Journal of Cleaner Production**, v. 98, n. 2015, p. 53–65, 2020.

DERYLO-MARCZEWSKA, A. et al. Phenoxycid pesticide adsorption on activated carbon – Equilibrium and kinetics. **Chemosphere**, 2019.

DHYANI, V.; BHASKAR, T. A comprehensive review on the pyrolysis of lignocellulosic biomass. **Renewable Energy**, 2018.

DISCART, V. et al. Impact of changes in broth composition on *Chlorella vulgaris* cultivation in a membrane photobioreactor (MPBR) with permeate recycle. **Bioresource Technology**, v. 152, p. 321–328, 2014.

DURÁN, I.; RUBIERA, F.; PEVIDA, C. Microalgae: Potential precursors of CO₂ adsorbents. **Journal of CO₂ Utilization**, 2018.

EL-SIKAILY, A. et al. Removal of toxic chromium from wastewater using green alga *Ulva lactuca* and its activated carbon. **Journal of Hazardous Materials**, 2007.

EL-SIKAILY, A.; EL NEMR, A.; KHALED, A. Copper sorption onto dried red alga *Pterocladia capillacea* and its activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, 2011.

ENERGY, N. R. Wastewater Treatment Options for the Process Presented to : By : n. 19013104, 1998.

ERKELENS, M. et al. Bioresource Technology Microalgae digestate effluent as a growth medium for *Tetraselmis* sp. in the production of biofuels. **BIORESOURCETECHNOLOGY**, v. 167, p. 81–86, 2014.

EUSTANCE, E. et al. The effects of cultivation depth, areal density, and nutrient level on lipid accumulation of *Scenedesmus acutus* in outdoor raceway ponds. **Journal of Applied Phycology**, v. 28, n. 3, p. 1459–1469, 2016a.

EUSTANCE, E. et al. Biomass productivity of two *Scenedesmus* strains cultivated semi-continuously in outdoor raceway ponds and flat-panel photobioreactors. **Journal of Applied Phycology**, v. 28, n. 3, p. 1471–1483, 2016b.

FENG, L.; CHEN, B. **Energy-water Nexus of Wastewater Treatment System: Conceptual Model and Framework**. Energy Procedia. **Anais...**2016

FLORENCIO, L.; BASTOS, R. K. X. B.; AISSE, M. M. **Tratamento e utilização de esgotos sanitários**. [s.l: s.n.].

FRANCI GONÇALVES, R. et al. Using a UASB reactor for thickening and digestion of discharged sludge from submerged aerated biofilters. **Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research**, v. 45, n. 10, p. 299–304, 2002.

GAO, F. et al. Bioresource Technology Concentrated microalgae cultivation in treated sewage by membrane photobioreactor operated in batch flow mode. **Bioresource Technology**, v. 167, p. 441–446, 2014.

GARCIA, D.; YOU, F. Systems engineering opportunities for agricultural and organic waste management in the food–water–energy nexus. **Current Opinion in Chemical Engineering**, 2017.

GARCÍA PRIETO, C. V. et al. **Nutraceuticals Production Under a Water-Food-Energy-Waste Integration Concept**. [s.l.] Elsevier Masson SAS, 2018. v. 44

GARCÍA, R. et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 1–4, 2013a.

GARCÍA, R. et al. Biomass proximate analysis using thermogravimetry. **Bioresource Technology**, v. 139, p. 1–4, 2013b.

GEIDER, R. J.; LA ROCHE, J. Redfield revisited: Variability of C:N:P in marine microalgae and its biochemical basis. **European Journal of Phycology**, v. 37, n. 1, p. 1–17, 2002.

GODOS, I. DE et al. Bioresource Technology Evaluation of carbon dioxide mass transfer in raceway reactors for microalgae culture using flue gases. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 153, p. 307–314, 2014.

GONÇALVES, A. L. et al. The effect of increasing CO₂ concentrations on its capture, biomass production and wastewater bioremediation by microalgae and cyanobacteria. **Algal**, v. 14, p. 127–136, 2016.

GONÇALVES, R. F. et al. **Desinfecção De Efluentes Sanitários, remoção de organismos patogênicos e substâncias nocivas. Aplicações para fins produtivos como agricultura, aquicultura e hidroponia**. Rio de Janeiro. 2003.

GONÇALVES, R. F. et al. Co-digestion of sewage and biomass with microalgae in a Upflow Anaerobic Sludge Blanket reactor. In press. 2019.

GOODDY, D. C. et al. A multi-stable isotope framework to understand eutrophication in aquatic ecosystems. **Water Research**, v. 88, p. 623–633, 2016.

HADIYANTO, H.; HENDROKO, R. Integrated Biogas-Microalgae from Waste Waters as the Potential Biorefinery Sources in Indonesia. **Energy Procedia**, v. 47, p. 143–148, 2014.

HAMEED, B. H.; SALMAN, J. M.; AHMAD, A. L. Adsorption isotherm and kinetic

modeling of 2,4-D pesticide on activated carbon derived from date stones. **Journal of Hazardous Materials**, 2009.

HAMEED, Y. T. et al. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, 2016.

HERNÁNDEZ, D. et al. Microalgae cultivation in high rate algal ponds using slaughterhouse wastewater for biofuel applications. v. 285, p. 449–458, 2016.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Sorption of dye from aqueous solution by peat. **Chemical Engineering Journal**, 1998.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2007.

JACOB, A.; XIA, A.; MURPHY, J. D. A perspective on gaseous biofuel production from micro-algae generated from CO₂ from a coal-fired power plant. **Applied Energy**, 2015.

JAMWAL, P.; MITTAL, A. K. Resources , Conservation and Recycling Reuse of treated sewage in Delhi city : Microbial evaluation of STPs and reuse options. v. 54, p. 211–221, 2010.

JEBALI, A. et al. Bioresource Technology Selection of native Tunisian microalgae for simultaneous wastewater treatment and biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 198, p. 424–430, 2015.

JIA, H.; YUAN, Q. Removal of nitrogen from wastewater using microalgae and microalgae bacteria consortia. **Cogent Environmental Science**, v. 2, n. 1, p. 1–15, 2016.

JIANG, L. et al. Biomass and lipid production of marine microalgae using municipal wastewater and high concentration of CO₂. **Applied Energy**, v. 88, n. 10, p. 3336–3341, 2011.

JIN, X.-J.; YU, Z.-M.; WU, Y. Preparation of Activated Carbon From Lignin Obtained By Straw Pulping By KOH and K₂CO₃ Chemical Activation. **Cellulose Chemistry Technology**, v. 46, n. 12, p. 79–85, 2012.

KARATEPE, N.; KÜÇÜKBAYRAK, S. Proximate analysis of some Turkish lignites by thermogravimetry. **Thermochimica Acta**, v. 213, n. C, p. 147–150, 1993.

KEARNS, J. P. et al. 2,4-D adsorption to biochars: Effect of preparation conditions on equilibrium adsorption capacity and comparison with commercial activated carbon literature data. **Water Research**, 2014.

KIRBIYIK, Ç.; PÜTÜN, A. E.; PÜTÜN, E. Equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies of the adsorption of Fe(III) metal ions and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto

- biomass-based activated carbon by ZnCl₂ activation. **Surfaces and Interfaces**, 2017.
- KOSINKOVA, J. et al. Measuring the regional availability of biomass for biofuels and the potential for microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 49, p. 1271–1285, 2015.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; MOHAMED, A. R. International Journal of Greenhouse Gas Control Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 10, p. 456–469, 2012.
- LARSDOTTER, K. Wastewater Treatment with Microalgae – a literature review. **Solar Energy**, v. 62, n. 1, p. 31–38, 2006.
- LEE, O. K. et al. Sustainable production of liquid biofuels from renewable microalgae biomass. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 2015.
- LEITE, L. DE S.; HOFFMANN, M. T.; DANIEL, L. A. Microalgae cultivation for municipal and piggy wastewater treatment in Brazil. **Journal of Water Process Engineering**, 2019.
- LI, T. et al. Mixotrophic cultivation of a *Chlorella sorokiniana* strain for enhanced biomass and lipid production. **Biomass and Bioenergy**, 2014.
- LI, Z. Q. et al. X-ray diffraction patterns of graphite and turbostratic carbon. **Carbon**, 2007.
- LICCIARDELLO, F. et al. Wastewater tertiary treatment options to match reuse standards in agriculture. **Agricultural Water Management**, 2018.
- LIU, W. et al. Adsorption of 2,4-D on magnetic graphene and mechanism study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 2016.
- LOPES, E. J. **Sequestro de dióxido de carbono e fotobiorreatores**. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 2007.
- MAITY, J. P. et al. Microalgae for third generation biofuel production, mitigation of greenhouse gas emissions and wastewater treatment: Present and future perspectives - A mini review. **Energy**, 2014.
- MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRIGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to carbon technologies**. 1. ed. [s.l.: s.n.].
- MARSH, H.; HEINTZ, E. A.; RODRÍGUEZ-REINOSO, F. **Introduction to carbon technologies**. 1ª ed. Alicante: [s.n.].
- MARTÍN, M.; GROSSMANN, I. E. Optimal integration of a self sustained algae based facility with solar and/or wind energy. **Journal of Cleaner Production**, 2017.
- MARTINEZ-HERNANDEZ, E.; SAMSATLI, S. Biorefineries and the food, energy, water nexus — towards a whole systems approach to design and planning. **Current**

Opinion in Chemical Engineering, 2017.

MATOS, J. et al. Photocatalytic activity of P-Fe/activated carbon nanocomposites under artificial solar irradiation. **Catalysis Today**, 2019.

MEENA, R. A. A. et al. Trends and resource recovery in biological wastewater treatment system. **Bioresource Technology Reports**, 2019.

MEIER, L. et al. Photosynthetic biogas upgrading using microalgae : Effect of light / dark photoperiod. v. 106, p. 17–23, 2017.

MENGER-KRUG, E. et al. Integration of Microalgae Systems at Municipal Wastewater Treatment Plants: Implications for Energy and Emission Balances. n. October, 2012.

MEYER, M. A.; WEISS, A. Life cycle costs for the optimized production of hydrogen and biogas from microalgae. **Energy**, v. 78, p. 84–93, 2014.

MILANO, J. et al. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 180–197, 2016.

NJOKU, V. O. et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by mesoporous activated carbon prepared from H₃PO₄-activated langsat empty fruit bunch. **Journal of Environmental Management**, 2015.

OILGAE. **Oilgae Guide to Algae-based Wastewater Treatment**. [s.l.: s.n.].

OLIVEIRA, S. C.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of different wastewater treatment technologies operating in a developing country. **Journal of Water, Sanitation and Hygiene for Development**, v. 1, n. 1, p. 37–56, 2011.

OLSSON, J. et al. Bioresource Technology Co-digestion of cultivated microalgae and sewage sludge from municipal waste water treatment. **BIORESOURCE TECHNOLOGY**, v. 171, p. 203–210, 2014.

PARK, J. B. K.; CRAGGS, R. J. Wastewater treatment and algal production in high rate algal ponds with carbon dioxide addition. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 3, p. 633–639, 2010.

PARK, J. B. K.; CRAGGS, R. J. Nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds with carbon dioxide addition. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 8, p. 1758–1764, 2011.

PERAZZOLI, S. et al. International Biodeterioration & Biodegradation Optimizing biomethane production from anaerobic degradation of *Scenedesmus* spp . biomass harvested from algae-based swine digestate treatment. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 109, p. 23–28, 2016.

PEREIRA, M. V. N. L. **Cultivo de microalgas autóctones em efluente de Reator Anaeróbio: Prospecção de cepas e efeito da taxa de diluição na produtividade**

de Biomassa e Tratamento Terciário. Tese de Doutorado. Programa de Pós Graduação em Engenharia Ambiental. Universidade Federal do Espírito Santo, 2018.

PINTO, O. et al. Fast pyrolysis of tannins from pine bark as a renewable source of catechols. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2018.

PLÁCIDO, J. et al. Microalgae biochar-derived carbon dots and their application in heavy metal sensing in aqueous systems. **Science of the Total Environment**, 2019.

POSADAS, E. et al. Influence of pH and CO₂ source on the performance of microalgae-based secondary domestic wastewater treatment in outdoors pilot raceways. **Chemical Engineering Journal**, 2015.

PRANDINI, J. M. et al. Enhancement of nutrient removal from swine wastewater digestate coupled to biogas purification by microalgae *Scenedesmus* spp. **Bioresource Technology**, 2016.

QUINN, J. C.; DAVIS, R. Bioresource Technology The potentials and challenges of algae based biofuels: A review of the techno-economic, life cycle, and resource assessment modeling. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 444–452, 2015a.

QUINN, J. C.; DAVIS, R. The potentials and challenges of algae based biofuels: A review of the techno-economic, life cycle, and resource assessment modeling. **Bioresource Technology**, 2015b.

QUIROZ ARITA, C. E.; PEEBLES, C.; BRADLEY, T. H. Scalability of combining microalgae-based biofuels with wastewater facilities: A review. **Algal Research**, 2015.

QUIROZ, C. E.; PEEBLES, C.; BRADLEY, T. H. Scalability of combining microalgae-based biofuels with wastewater facilities: A review. **ALGAL**, v. 9, p. 160–169, 2015.

RAS, M. et al. Experimental study on a coupled process of production and anaerobic digestion of *Chlorella vulgaris*. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 200–206, 2011.

RASCHKE, R. L. Diatom (Bacillariophyta) community response to phosphorus in the Everglades National Park, v. 32, p. 48–58, 1993.

RATHINAM, A.; RAO, J. R.; NAIR, B. U. Adsorption of phenol onto activated carbon from seaweed: Determination of the optimal experimental parameters using factorial design. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, 2011.

RAVEN, J. A.; COCKELL, C. S.; DE LA ROCHA, C. L. The evolution of inorganic carbon concentrating mechanisms in photosynthesis. **Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences**, v. 363, n. 1504, p. 2641–2650, 2008.

RAZZAK, S. A. et al. Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing — A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 622–653, 2013.

- RIBEIRO, L. A. et al. Prospects of using microalgae for biofuels production: Results of a Delphi study. **Renewable Energy**, 2015.
- RODRIGUEZ CORREA, C.; OTTO, T.; KRUSE, A. Influence of the biomass components on the pore formation of activated carbon. **Biomass and Bioenergy**, 2017.
- ROSA, A. P. C. DA et al. Carbon dioxide fixation by microalgae cultivated in open bioreactors. **Energy Conversion and Management**, 2011.
- SALIMA, A. et al. Application of *Ulva lactuca* and *Systoceira stricta* algae-based activated carbons to hazardous cationic dyes removal from industrial effluents. **Water Research**, 2013.
- SALMAN, J. M.; HAMEED, B. H. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid and carbofuran pesticides onto granular activated carbon. **Desalination**, 2010.
- SANNA, A. Advanced Biofuels from Thermochemical Processing of Sustainable Biomass in Europe. **Bioenergy Research**, v. 7, n. 1, p. 36–47, 2014.
- SANTIAGO, A. DA F. Avaliação Do Desempenho De Lagoas De Alta Taxa No Tratamento De Esgoto Pré-Desinfectado Submetidas a Diferentes Níveis De Radiação Solar. p. 158, 2013.
- SCHETTINO JUNIOR, M. Â. Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz Utilizando NaOH Miguel Angelo Schettino Junior Ativação Química do Carvão de Casca de Arroz. p. 79, 2004.
- SEBESTYÉN, Z. et al. Thermal degradation study of vegetable tannins and vegetable tanned leathers. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, 2019.
- SINGH, R. N.; SHARMA, S. Development of suitable photobioreactor for algae production - A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2012.
- SINGH, V.; TIWARI, A.; DAS, M. Phyco-remediation of industrial waste-water and flue gases with algal-diesel engenderment from micro-algae : A review. **Fuel**, v. 173, p. 90–97, 2016.
- SLADE, R.; BAUEN, A. Micro-algae cultivation for biofuels: Cost, energy balance, environmental impacts and future prospects. **Biomass and Bioenergy**, 2013.
- SUALI, E.; SARBATLY, R. Conversion of microalgae to biofuel. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 6, p. 4316–4342, 2012.
- SUGANYA, T. et al. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production : A biore fi nery approach. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 909–941, 2016.
- SUTHERLAND, D. L. et al. Bioresource Technology Enhancing microalgal

photosynthesis and productivity in wastewater treatment high rate algal ponds for biofuel production. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 222–229, 2015a.

SUTHERLAND, D. L. et al. Frequency of CO₂ supply affects wastewater microalgal photosynthesis, productivity and nutrient removal efficiency in mesocosms: implications for full-scale high rate algal ponds. **Journal of Applied Phycology**, v. 27, n. 5, p. 1901–1911, 2015b.

SUTHERLAND, D. L.; TURNBULL, M. H.; CRAGGS, R. J. Increased pond depth improves algal productivity and nutrient removal in wastewater treatment high rate algal ponds. **Water Research**, v. 53, p. 271–281, 2014.

SYUKRI, M. et al. A review of carbon dioxide capture and utilization by membrane integrated microalgal cultivation processes. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 8, p. 4002–4012, 2011.

THEREGOWDA, R. B. et al. Integrating external costs with life cycle costs of emissions from tertiary treatment of municipal wastewater for reuse in cooling systems. **Journal of Cleaner Production**, 2016.

THIANSATHIT, W.; KEENER, T. C.; KHANG, S. ScienceDirect The kinetics of *Scenedesmus obliquus* microalgae growth utilizing carbon dioxide gas from biogas. **Biomass and Bioenergy**, v. 76, p. 79–85, 2015.

THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 2015.

THORIN, E. et al. Biogas from Co-digestion of Sewage Sludge and Microalgae. **Energy Procedia**, v. 105, p. 1037–1042, 2017.

TONGPRAWHAN, W.; SRINUANPAN, S.; CHEIRSILP, B. Bioresource Technology Biocapture of CO₂ from biogas by oleaginous microalgae for improving methane content and simultaneously producing lipid. **Bioresource Technology**, v. 170, p. 90–99, 2014.

TSAI, W. T.; CHANG, C. Y.; LEE, S. L. a Low Cost a D S O R B E N T From a G R I C U L T U R a L Waste Corn Cob By Zinc Chloride Activation. v. 64, p. 211–217, 1998.

VADLAMANI, A. et al. Cultivation of Microalgae at Extreme Alkaline pH Conditions: A Novel Approach for Biofuel Production. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 8, p. 7284–7294, 2017.

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

WANG, S. et al. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art

review. **Progress in Energy and Combustion Science**, 2017.

WEE, T.; KIM, C.; HANIF, M. Review on Wastewater Treatment Technologies. v. 11, n. 1, p. 111–126, 2016.

WU, Y. et al. One step synthesis of N-doped activated carbons derived from sustainable microalgae-NaAlg composites for CO₂ and CH₄ adsorption. **Fuel**, 2018.

YAHYA, M. A.; AL-QODAH, Z.; NGAH, C. W. Z. Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2015.

YAN, C.; ZHENG, Z. Performance of photoperiod and light intensity on biogas upgrade and biogas effluent nutrient reduction by the microalgae *Chlorella* sp. **Bioresource Technology**, 2013.

YAN, W. et al. Bioresource Technology Biosequestration of atmospheric CO₂ and flue gas-containing CO₂ by microalgae. **Bioresource Technology**, v. 184, p. 190–201, 2015.

YU, K. L. et al. Recent developments on algal biochar production and characterization. **Bioresource Technology**, v. 246, n. August, p. 2–11, 2017.

ZENG, X. et al. Microalgae bioengineering : From CO₂ fixation to biofuel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 15, n. 6, p. 3252–3260, 2011.

ZHANG, H. et al. Hexavalent chromium removal from aqueous solution by algal bloom residue derived activated carbon: Equilibrium and kinetic studies. **Journal of Hazardous Materials**, 2010.

ZHAO, B.; SU, Y. Process effect of microalgal-carbon dioxide fixation and biomass production : A review. v. 31, p. 121–132, 2014.

ZHU, L. et al. Biodiesel production from algae cultivated in winter with artificial wastewater through pH regulation by acetic acid. **Applied Energy**, 2014.

ZOU, Y. et al. Activation of peroxymonosulfate by sp²-hybridized microalgae-derived carbon for ciprofloxacin degradation: Importance of pyrolysis temperature. **Chemical Engineering Journal**, 2019.