



PRODUÇÃO DE BIOMASSA MICROALGAL EM EFLUENTE SUCROALCOOLEIRO CLARIFICADO POR COAGULAÇÃO ELETROQUÍMICA

Mauricio Daniel Montaña Saavedra⁽¹⁾

Estudante de mestrado no Programa de Pós-graduação em Produção Vegetal e Bioprocessos Associados da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Araras-SP, Brasil. Engenheiro Químico pela Universidade Mayor de San Andrés (UMSA), La Paz, Bolívia (2016). Tem experiência no tratamento e reutilização de água e efluentes por membranas, métodos eletroquímicos e biotecnológicos.

Flávia Paschino Bissoto⁽²⁾

Estudante de bacharel em Biotecnologia e parte do programa de iniciação científica (2018) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Araras-SP, Brasil. Tem experiência em biotecnologia e cultivo de microalgas.

Roniel Augusto de Souza⁽³⁾

Estudante de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP, Brasil. Engenheiro Químico pela Universidade Metodista de Piracicaba (UNIMEP), Piracicaba-SP, Brasil (2015). Tem experiência na simulação de processos, eletrofloculação e produção de biopolímeros.

Viktor Oswaldo Cárdenas Concha⁽⁴⁾

Professor da Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Diadema-SP, Brasil. Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, Brasil (2001), Mestre (2004) e Doutor (2010) em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP, Brasil. Tem experiência em simulação de processos, energia elétrica e desenvolvimento de equipamentos.

Reinaldo Gaspar Bastos⁽⁵⁾

Professor da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), Araras-SP, Brasil. Engenheiro de Alimentos (1999) e Mestre em engenharia de Alimentos (2002) pela Universidade Federal do Rio Grande (FURG), Rio Grande-RS, Brasil. Doutor em Engenharia Química pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), Campinas-SP, Brasil (2006). Tem experiência em cultivo de microalgas e cianobactérias, fermentação em estado sólido e tratamento e reuso de resíduos agroindustriais por métodos biotecnológicos.

Endereço⁽¹⁾: Rodovia Anhanguera, km 174 SP-330, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) – Araras – São Paulo - CEP: 13600-970 – Brasil – Tel: +55 (19) 3543-2582 – e-mail: mauriciomontano2@gmail.com

RESUMO

O Brasil é o maior produtor mundial de etanol a partir de cana-de-açúcar, sendo que este processo gera quantidades consideráveis de vinhaça, sua principal água residuária. Devido aos grandes volumes gerados por safra, o cultivo de microalgas surge como alternativa visando a remoção de carbono e nutrientes, obtendo biomassa passível de aproveitamento comercial. Como o efluente sucroalcooleiro apresenta elevados teores de matéria orgânica e turbidez, faz-se necessário um pré-tratamento de forma a adequar a vinhaça como meio de cultivo. Neste contexto, a presente pesquisa teve como objetivo avaliar o processo integrado de eletrocoagulação (EC) da vinhaça de cana-de-açúcar com eletrodos de alumínio ou ferro e posterior cultivo da microalga clorofícea *Desmodesmus subspicatus*. Os resultados indicaram elevada eficiência de remoção da turbidez pela EC, além de adequação do pH do efluente inicialmente ácido. Atingiu-se a remoção de 66% do TOC e 75% do TN inicial com o processo integrado de EC com eletrodos de alumínio e posterior cultivo, com produtividade de biomassa microalgal de 1,45 g L⁻¹dia⁻¹ e velocidade específica de crescimento máxima de 0,095 h⁻¹. Os resultados obtidos a partir da vinhaça após EC com eletrodos de ferro foram inferiores, sugerindo uma possível interferência do metal remanescente no desenvolvimento da microalga.

PALAVRAS-CHAVE: *Desmodesmus subspicatus*, Eletrocoagulação, Vinhaça

INTRODUÇÃO

O Brasil é o maior produtor de cana-de-açúcar do mundo. Anualmente produz mais de 700 milhões de toneladas, quantidade que representa ao redor de 40% da produção mundial, seguido apenas pela Índia e pela China com o 18 e 7% respectivamente (FAO, 2014). No Brasil, grande parte da cana cultivada é destinada à



produção de etanol, o que gera vendas por um valor perto de 40 bilhões de reais anuais e o coloca dentro dos 10 produtos mais importantes para a economia brasileira (IBGE, 2015). Só no 2015 foram produzidos 27,5 bilhões de litros de etanol no Brasil, com destaque especial para o estado de São Paulo, por produzir 50% desta quantidade (IBGE, 2015).

Estima-se que por cada litro de etanol se gera entre 9 a 14 litros de vinhaça, a principal água residuária deste setor industrial. Por conta dos grandes volumes gerados, a sua disposição e destino é um dos maiores desafios envolvidos na produção de etanol. Atualmente, o principal destino da vinhaça é na fertirrigação da cultura de cana-de-açúcar, como substituição de parte da adubação química. No entanto, sua aplicação em altas doses, pode acarretar em salinização do solo (FUSS, *et al.*, 2017) e poluição de águas superficiais e/ou subterrâneas (DA SILVA, GRIEBELER e BORGES, 2007).

Diversas pesquisas têm se concentrado em obter opções para o tratamento da vinhaça. Entre elas se encontra o cultivo de microalgas, alternativa interessante devido à possibilidade de reaproveitamento da biomassa microalgal produzida durante o tratamento. Entre as espécies de microalgas estudadas para este fim destaca-se a clorofícea *Desmodesmus subspicatus* pela elevada produtividade observada no efluente sucroalcooleiro (DE MATOS e BASTOS, 2015). O seu cultivo pode ser potencializado mediante a diminuição da turbidez característica da vinhaça, o que permitiria uma adequada incidência de luminosidade às células fotossintetizantes, promovendo o metabolismo mixotrófico (ZHAN, RONG e WANG, 2016).

Uma opção promissora para clarificar a vinhaça pode ser a coagulação eletroquímica ou eletrocoagulação (EC), devido a sua eficiência na remoção de material suspenso de águas residuárias com elevado teor de sais dissolvidos, como é o caso da vinhaça, em uma ampla faixa de pH, sem diluição previa nem adição de reagentes químicos (MOUSSA, *et al.*, 2016). A eletrocoagulação baseia-se na geração *in situ* simultânea de espécies químicas coagulantes, hidrogênio gasoso e íons hidroxilo pela oxidação eletrolítica de um ânodo de sacrifício e pela decomposição da água na superfície do cátodo, desencadeada pela aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre os eletrodos (HAKIZIMANA, *et al.*, 2017).

OBJETIVO

Avaliar o cultivo da microalga clorofícea *Desmodesmus subspicatus* em vinhaça de cana-de-açúcar previamente clarificada por coagulação eletroquímica, visando simultaneamente à redução da carga poluidora do efluente e à produção de biomassa microalgal.

MATERIAL E MÉTODOS

• Vinhaça

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

• Coagulação eletroquímica

Usou-se um reator eletrolítico de bancada tipo batelada (Figura 1), composto por: (1) fonte elétrica de corrente contínua (0-30 V; 0-15 A); (2) cuba eletrolítica de material plástico de 3 L, contendo 2,8 L de vinhaça; (3) eletrodos metálicos em arranjo paralelo, 3 cátodos e 3 ânodos, com uma área anódica total de 300 cm² e distancia cátodo-ânodo de 2 cm; (4) agitador magnético. A eletrocoagulação foi feita em triplicata com eletrodos de alumínio ou ferro por 5 horas, corrente constante de 6 A (densidade de corrente = 20 mA cm⁻²; relação área anódica : volume = 0,107 cm⁻¹), inversão de polaridade automática em intervalos de 15 min e agitação magnética de 450 RPM.

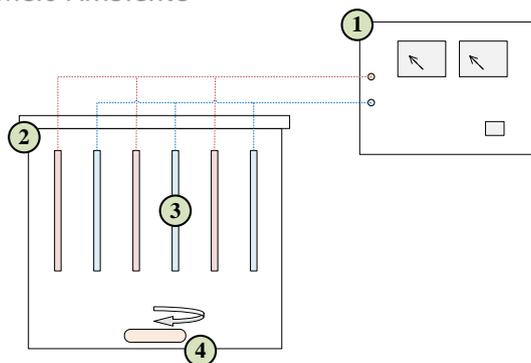


Figura 1: Reator eletrolítico de bancada

O monitoramento ocorreu em intervalos de uma hora, para posterior sedimentação por 24 horas e determinação de turbidez, pH, carbono orgânico total (TOC) e nitrogênio total (TN) do sobrenadante. A porcentagem de remoção e remanescente de cada parâmetro conforme o tempo foi calculada a partir do valor da turbidez, TOC e TN da vinhaça bruta. Calculou-se o consumo teórico de eletrodos por volume tratado, equivalente à dosagem de Al^{+3} ou Fe^{+2} segundo o caso, com a Equação 1. O gasto de energia elétrica foi calculado com a Equação 2. O custo aproximado da coagulação eletroquímica foi calculado com a Equação 3, considerando somente o custo da energia elétrica e o consumo dos eletrodos.

$$\text{Consumo de eletrodo (g L}^{-1}\text{)} = \frac{i \times t \times M}{3600 \times n \times F \times Vol} \quad \text{Equação 1}$$

$$\text{Gasto de energia elétrica (kWh m}^{-3}\text{)} = \frac{\int_0^t V_{(t)} i dt}{Vol} \quad \text{Equação 2}$$

$$\text{Custo (R\$ m}^{-3}\text{)} = \text{Consumo de eletrodo} \times a + \text{Gasto de energia elétrica} \times b \quad \text{Equação 3}$$

Onde: i = corrente aplicada nos eletrodos expresso em A; t = tempo de eletrólise expresso em h; M = massa molar da espécie química (27 g mol^{-1} para alumínio e $55,8 \text{ g mol}^{-1}$ para ferro); n = carga elétrica da espécie química (3 para alumínio e 2 para ferro); F = constante de Faraday (96500 C); $V_{(t)}$ = voltagem a cada tempo t ; Vol = volume do efluente, expresso em L; a = custo do metal, expresso em $\text{R\$ kg}^{-1}$; b = custo da energia elétrica, expresso em $\text{R\$ kWh}^{-1}$.

Após a seleção de um tempo de eletrocoagulação ótimo usando como critério a remoção de turbidez da vinhaça para o processo com eletrodos de alumínio e ferro, usou-se os sobrenadantes como meios de cultivo para a microalga *D. subspicatus*, sem nenhum tratamento posterior, diluição ou autoclavagem.

Os resultados do processo de eletrocoagulação foram comparados com o seguinte tratamento controle: Ajuste de pH de 2 L de vinhaça bruta com NaOH 10 M até pH 7,5 e posterior centrifugação por 5 minutos a 1.844xg e 25°C. O sobrenadante foi caracterizado e usado sem diluição ou autoclavagem como meio de cultivo para *D. subspicatus* (cultivo controle).

- **Cultivo da microalga**

As cepas da microalga *D. subspicatus* foram obtidas do banco de microalgas do LABMAC-UFSCar e propagadas em meio BG11 modificado segundo Rippka, *et al.* (1979) até biomassa seca aproximada de $0,5 \text{ g L}^{-1}$. Logo após, um volume suficiente de inóculo foi centrifugado a 1.844xg por 20 minutos, o sobrenadante descartado e o sedimentado resuspenso em vinhaça pré-tratada por eletrocoagulação com eletrodos de ferro ou alumínio, ou em vinhaça centrifugada (controle) para começar o cultivo com biomassa seca de $0,3 \text{ g L}^{-1}$. Os cultivos em cada meio ocorreram em triplicata em agitador orbital (100 RPM, 25°C) por 48 horas, com fotoperíodo de 12 horas e intensidade luminosa aproximada de 2 klux. Foram retiradas amostras em intervalos de 3, 6, 12, 18, 14 e 48 horas para determinação de TOC, TN, pH e biomassa seca.



Calculou-se a velocidade específica de crescimento máxima ($\mu_{\text{máx}}$) mediante regressão linear da fase de crescimento exponencial (Equação 4). A produtividade de biomassa foi calculada segundo a Equação 5, considerando o tempo total do experimento.

$$\mu_{\text{máx}} (\text{h}^{-1}) = \frac{\ln \left(\frac{X_1}{X_2} \right)}{t_2 - t_1} \quad \text{Equação 4}$$

$$\text{Produtividade de biomassa (g L}^{-1}\text{d}^{-1}) = \frac{24 \times (X_o - X_f)}{t_f} \quad \text{Equação 5}$$

Onde: X_1 e X_2 correspondem respectivamente à biomassa seca no início e no fim da fase exponencial, expressa em g L^{-1} ; t_1 e t_2 correspondem ao tempo inicial e final da fase exponencial, respectivamente, expresso em h; X_o e X_f correspondem respectivamente à biomassa seca no início e no fim do experimento, expressa em g L^{-1} ; t_f = tempo total do experimento, expresso em h.

- **Análises**

A caracterização físico-química da vinhaça bruta e nas diferentes etapas dos tratamentos foi feita no Laboratório de Microbiologia Aplicada e Controle (LABMAC) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) *Campus Araras*, conforme a metodologia do *Standard Methods* (APHA, 2005). Na Tabela 1 são apresentadas as técnicas analíticas utilizadas para a determinação de cada parâmetro. Os resultados são apresentados como o valor médio \pm desvio padrão. As análises estatísticas (ANOVA e teste Tukey $p < 0,05$) foram feitas usando o *software* R versão 3.4.0. As porcentagens de remoção de cada parâmetro físico-químico foram calculadas considerando como valor inicial aos parâmetros da vinhaça bruta.

Tabela 1: Parâmetros e técnicas analíticas utilizadas

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

RESULTADOS E DISCUSSÃO

- **Processo global**

A caracterização físico-química da vinhaça bruta e após cada etapa dos diferentes tratamentos é apresentada na Tabela 2. Observa-se que o processo de EC com eletrodos de alumínio e posterior cultivo de *D. subspicatus* remove maior quantidade de TOC e TN do efluente sucroalcooleiro (66% e 75%, respectivamente) quando comparado ao processo com eletrodos de ferro (remoção de 55% de TOC e 63% de TN). Ambos processos atingem maiores remoções de TOC e TN quando comparado ao controle de centrifugação e cultivo (remoção de 49% e 56%, respectivamente).

Segundo a Figura 2, o processo controle e de EC com eletrodos de alumínio obtiveram produtividades de biomassa microalgal similares (ao redor de $1,5 \text{ g L}^{-1}\text{dia}^{-1}$). Estes resultados são interessantes principalmente em termos de *scale-up* do processo, levando em conta que a clarificação da vinhaça por centrifugação é uma etapa mais limitada à escala laboratorial, enquanto a eletrocoagulação é um processo escalável para tratar volumes maiores (HAKIZIMANA, *et al.*, 2017).

Os resultados dos processos de EC com posterior cultivo de *D. subspicatus* são similares aos obtidos por Liu e Liu (2016), no seu estudo integrando o cultivo da microalga *Chlorella vulgaris* com o pré-tratamento de eletrocoagulação com eletrodos de ferro. Os autores reportaram a remoção global de 77% da demanda química de oxigênio (DQO) e 88% do TN do digerido anaeróbico diluído de uma mistura de esterco de gado leiteiro e



resíduos orgânicos. Os resultados do presente estudo são promissores, uma vez que mostram a possibilidade de replicar o método de EC e cultivo de microalgas no efluente sucroalcooleiro. A discussão detalhada dos resultados de cada etapa do tratamento é abordada nos seguintes itens.

Tabela 2: Caracterização físico-química da vinhaça nas diferentes etapas dos tratamentos

TRATAMENTO	PARÂMETRO				
	Turbidez (NTU)	Sólidos suspensos (mg L ⁻¹)	pH	TOC (mg L ⁻¹)	TN (mg L ⁻¹)
Vinhaça bruta	1.314 ± 26	5.451 ± 155	4,3 ± 0,1	10.205 ± 530	584 ± 19
Centrifugação ¹	142 ± 8	1.120 ± 40	² 7,3 ± 0,1	9.763 ± 62	533 ± 7
Centrifugação e cultivo de <i>D. subspicatus</i> ¹	n.d.	n.d.	8,3 ± 0,1	5.172 ± 46	255 ± 4
EC eletrodos de alumínio	27 ± 16	247 ± 36	6,4 ± 0,3	5.676 ± 290	251 ± 17
EC eletrodos de alumínio e cultivo de <i>D. subspicatus</i>	n.d.	n.d.	8,1 ± 0,1	3.459 ± 382	141 ± 9
EC eletrodos de ferro	25 ± 16	253 ± 15	6,2 ± 0,1	6.848 ± 514	305 ± 34
EC eletrodos de ferro e cultivo de <i>D. subspicatus</i>	n.d.	n.d.	5,0 ± 0,1	4.648 ± 87	214 ± 14

Valor médio ± desvio padrão (n = 3).

¹ Controle

² Corrigido com adição de NaOH

n.d. não determinado

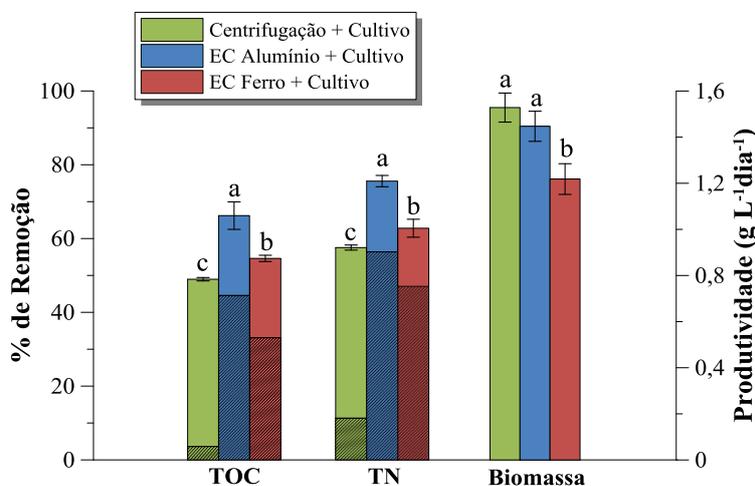


Figura 2: Eficiência de remoção de TOC e TN e produtividade de biomassa nas diferentes condições experimentais

A porção de barra sombreada indica o aporte do pré-tratamento à porcentagem de remoção. Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$)

• Coagulação eletroquímica

A Figura 3 apresenta a remoção da turbidez, sólidos suspensos, TOC e TN da vinhaça bruta segundo tratamentos. Observa-se que a eletrocoagulação com ambos materiais de eletrodos remove porcentagens maiores dos parâmetros citados quando comparado à centrifugação.

Na Figura 4(a) se apresentam os perfis de turbidez remanescente no sobrenadante após cada hora de EC. Verifica-se uma remoção superior a 98% da turbidez, atingindo valores menores de 30 NTU após 4 horas de EC com eletrodos de alumínio e após 5 horas com eletrodos de ferro. Tal resultado confirma o observado por Kannan, *et al.* (2006) no mesmo efluente usando eletrodos de alumínio. Elevados graus de clarificação podem se observar também com ambos materiais em outros efluentes, por exemplo: no efluente de produção de levedura (KOBAYASHI e DELIPINAR, 2008) ou em água residuária da produção de vinho (KARA, *et al.*, 2013).

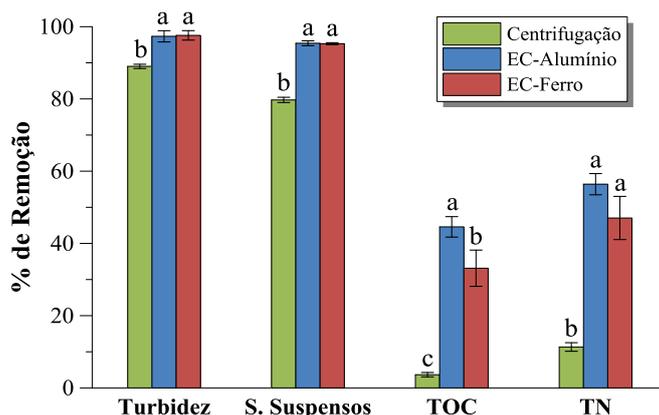
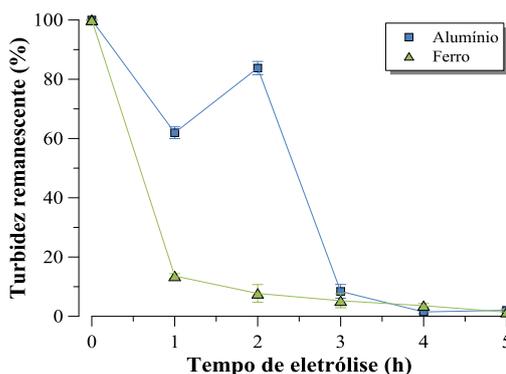


Figura 3: Eficiência de remoção de Turbidez, Sólidos suspensos, TOC e TN segundo tratamentos
Letras diferentes indicam diferenças significativas ($p < 0,05$)

No caso do alumínio, observa-se um incremento da turbidez na segunda hora de EC, para depois atingir o valor mínimo após a 4 horas. Esse comportamento foi analisado por Chou, Wang e Chang (2009) sendo atribuído à mudança no mecanismo de sedimentação dos coágulos formados durante a EC segundo o pH e a concentração das espécies coagulantes. No entanto, esse comportamento não foi observado na EC com eletrodos de ferro nos intervalos de tempo analisados. Nesse caso, a turbidez diminuiu gradualmente até atingir um valor similar à EC com alumínio após 5 horas. Na Figura 4(b) pode-se observar a aparência dos sobrenadantes a cada hora de EC. Observa-se uma intensa coloração nas duas primeiras horas de EC com eletrodos de ferro, provavelmente pela oxidação dos íons Fe (II) gerados na EC, a Fe (III), favorecida pelo pH ácido inicial da vinhaça (KHANDEGAR e SAROHA, 2012).

(a)



(b)

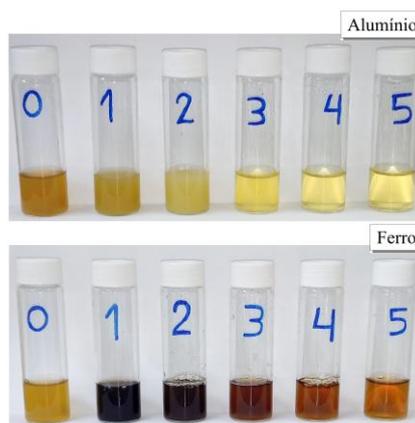


Figura 4: Turbidez (a) e aparência (b) do sobrenadante segundo tempo de EC com eletrodos de alumínio ou ferro

As Figuras 5(a) e 5(b) apresentam a porcentagem de TOC e TN remanescente no sobrenadante e consumo elétrico acumulado a cada hora de EC com eletrodos de alumínio e ferro, respectivamente. Pode-se observar uma tendência à estabilidade na porcentagem de TOC e TN restante no sobrenadante a partir das 3 horas de EC com ambos materiais. O processo de EC com eletrodos de alumínio se mostrou mais eficiente na remoção de TOC e TN do efluente sucroalcooleiro quando comparado à EC com eletrodos de ferro. O resultado confirma o observado por Khandegar e Saroha (2012) com o mesmo efluente e o reportado por Ryan, *et al.* (2008) com o efluente biodigerido da fermentação de melaço. No entanto, observam-se resultados contrários em outras águas residuais, como no efluente de produção de levedura (KOBAYA e DELIPINAR, 2008). A diferença pode ser atribuída à diferente natureza físico-química dos efluentes anteriormente citados (MOHAMMAD e MUTTUCUMARU, 2009). O perfil de consumo elétrico conforme o tempo mostrou-se linear nas 5 horas de EC com ambos materiais uma vez que não se registrou variação considerável na voltagem nos eletrodos conforme o tempo ($4,0 \pm 0,3$ V para EC com eletrodos de alumínio e $4,9 \pm 0,5$ V para EC com



eletrodos de ferro). Estes resultados sugerem passivação desprezível dos eletrodos conforme o tempo de eletrolise.

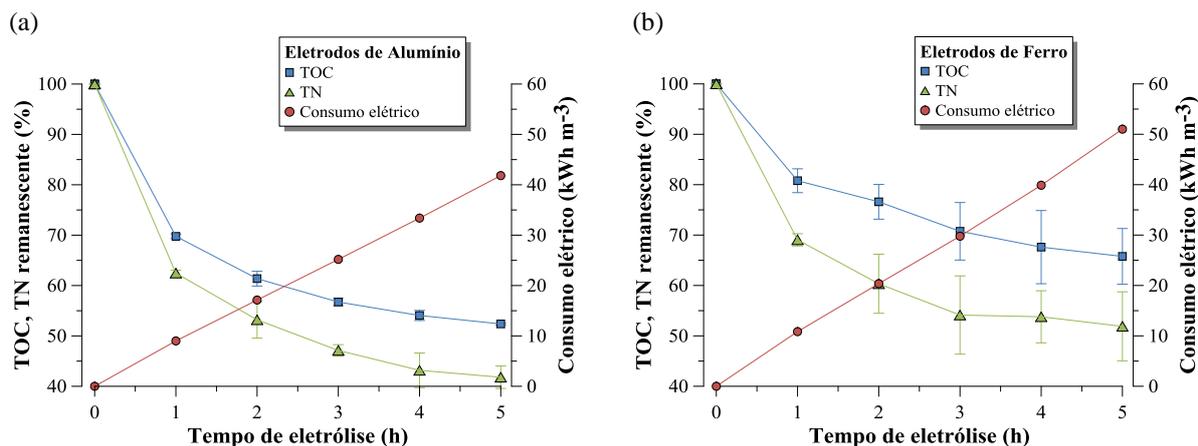


Figura 5: Valores percentuais de TOC e TN remanescentes no sobrenadante e consumo elétrico segundo tempo de EC com eletrodos de alumínio (a) ou ferro (b)

No estudo, a remoção máxima de TOC do efluente sucroalcooleiro foi em torno a 45 e 30% para eletrodos de alumínio e ferro, respectivamente. Apesar do valor inferior ao citado na literatura para vinhaça bruta (KANNAN, *et al.*, 2006; KHANDEGAR E SAROHA, 2012), o resultado é promissor levando em conta que após 4-5 horas de tratamento com EC se tem um efluente altamente clarificado contendo em torno a 5500-6500 mg L⁻¹ de TOC passível a reaproveitamento via cultivo da microalga. Ainda observa-se um 40-50% de TN remanescente na vinhaça, o que conserva a relação carbono:nitrogênio (C/N) em torno de 20, valor original da água residuária.

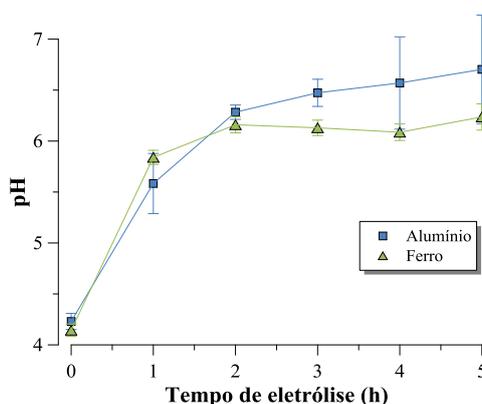


Figura 6: pH do sobrenadante segundo tempo de EC com eletrodos de alumínio ou ferro

O valor do pH do sobrenadante conforme o tempo de EC tende a se estabilizar em torno de 6,0-6,5 para ambos materiais (Figura 6). De forma geral, a coagulação eletroquímica tende a neutralizar o pH de efluentes ácidos conforme o tempo devido à produção de íons OH⁻¹ no cátodo (CHEN, 2004), sendo esta uma vantagem do processo de EC quando comparado à coagulação química (CAÑIZARES, *et al.*, 2009). Cabe destacar que a neutralização da vinhaça após EC possibilita o cultivo de *D. Subspicatus* sem a necessidade de correção do pH do meio, uma vez que o pH observado se aproxima ao pH do meio padrão BG11 (RIPPKA, *et al.*, 1979).

Levando em conta os anteriores resultados, o cultivo de *D. subspicatus* foi feito no sobrenadante da EC após 4 horas com eletrodos de alumínio e após 5 horas com eletrodos de ferro. Na Tabela 3 é apresentada uma estimativa do custo dos tratamentos de EC no estudo e do consumo teórico de eletrodos, equivalente à dosagem de Al⁺³ ou Fe⁺² segundo o caso. Até o conhecimento dos autores, não se reportam valores de custo estimado, consumo de eletrodos nem gasto de energia por volume para o tratamento de EC de vinhaça de cana-de-açúcar bruta. De acordo com Guerreiro, *et al.* (2016), o custo estimado da coagulação química de vinhaça biodigerida é de 5,70 R\$ m⁻³, considerando somente o custo do coagulante (2,00 R\$ kg⁻¹ de FeCl₃ 38% m/m). A eletrocoagulação pode se apresentar como uma alternativa de menor custo quando comparada ao processo



oxidativo avançado Fenton (86,60 R\$ m⁻³ segundo Guerreiro, *et al.* (2016)), considerando que a eficiência na remoção de TOC do biodigerido foi similar.

Tabela 3: Custo estimado da EC da vinhaça segundo material de eletrodos

Material dos eletrodos	Alumínio	Ferro
Tempo de eletrolise (h)	4	5
Consumo de eletrodos por volume (g L ⁻¹)	2,9	11,2
Gasto de energia por volume (kWh m ⁻³)	33,4	51,0
Custo estimado ^{1,2} (R\$ m ⁻³)	35,90	63,50

¹ Tarifa de energia elétrica: 0,54 R\$ kWh⁻¹ (ANEEL, 2018)

² Preço do alumínio: 6,28 R\$ kg⁻¹; Preço do ferro: 3,28 R\$ kg⁻¹ (DEMIRBAS e KOBYA, 2017)

- **Cultivo da microalga**

As Figuras 7 e 8(a) e 8(b) apresentam as curvas de crescimento da microalga clorofícea de *D. subspicatus* em vinhaça pré-tratada por centrifugação (controle) e por EC com alumínio e ferro, respectivamente. Os resultados indicam perfis de crescimento similares, com velocidade específica máxima em torno de 0,09 h⁻¹ para ambos materiais e o controle (Tabela 4). No entanto, a produtividade de biomassa microalgal foi menor em vinhaça eletrocoagulada com eletrodos de ferro (1,22 g L⁻¹dia⁻¹) ao respeito dos outros pré-tratamentos (ao redor de 1,5 g L⁻¹dia⁻¹), resultado que indica uma possível interferência do ferro remanescente no meio, limitando o desenvolvimento da microalga nas primeiras horas de cultivo.

Os dados cinéticos para ambos pré-tratamentos e o controle são superiores aos obtidos por Liu e Liu (2016) com *C. vulgaris* (0,04 h⁻¹ e 0,22 g L⁻¹dia⁻¹) em efluente orgânico biodigerido pré-tratado por EC com eletrodos de ferro. Os resultados indicam o potencial da vinhaça como meio de cultivo de microalgas, associado à razão C/N equilibrada do efluente sucroalcooleiro (em torno de 20), mesmo depois do pré-tratamento, a qual é adequada para o desenvolvimento destes microrganismos (DE MATTOS e BASTOS, 2015).

Tabela 4: Dados cinéticos e produtividade no cultivo de *D. subspicatus* em vinhaça após pré-tratamento

	PRÉ-TRATAMENTO		
	Centrifugação (Controle)	EC eletrodos de alumínio	EC eletrodos de ferro
Velocidade específica de crescimento $\mu_{m\acute{a}x}$ (h ⁻¹)	0,085 (R ² = 0,96)	0,095 (R ² = 0,98)	0,103 (R ² = 0,76)
Produtividade de biomassa (g L ⁻¹ dia ⁻¹)	1,53 ± 0,06	1,45 ± 0,07	1,22 ± 0,07

Dos Santos, *et al.* (2016) registraram a velocidade específica de crescimento máxima de 0,04 h⁻¹ para cultivo heterotrófico de *Spirulina máxima* em vinhaça filtrada 1% v/v. Santana, *et al.* (2017) valores de produtividade de 0,16 e 0,22 g L⁻¹dia⁻¹ para cultivo mixotrófico de *Micractinium* sp. e *Chlamydomonas biconvexa*, respectivamente, em vinhaça clarificada com Ca(OH)₂ sem diluição. Candido e Lombardi (2018) obtiveram velocidades específicas de crescimento máximas de 0,06 h⁻¹ no cultivo mixotrófico de *C. vulgaris* em vinhaça filtrada 60% v/v e biodigerida 80% v/v. Engin, *et al.* (2018) reporta velocidade máxima de 0,04 h⁻¹ e produtividade de biomassa de 0,13 g L⁻¹dia⁻¹ no cultivo mixotrófico de *Micractinium* sp. no efluente sucroalcooleiro diluído 10% v/v. Os resultados anteriores indicam o potencial de *D. subspicatus*, uma vez que os parâmetros cinéticos do seu cultivo em vinhaça clarificada pelos métodos apresentados no presente estudo foram maiores.

Após 48 horas de cultivo, atingiu-se remoções máximas de 39 e 44% do TOC e TN do efluente pré-tratado por EC com eletrodos de alumínio e 32 e 30% do TOC e TN do pré-tratado com EC com eletrodos de ferro. Resultados inferiores ao controle (remoção máxima de 47 e 52% de TOC e TN) e ao reportado por de Mattos e Bastos, (2015) (remoção máxima de 36 e 52% de DQO e TN) no cultivo heterotrófico de *D. subspicatus* no mesmo efluente, também centrifugado. Os valores indicam uma promoção do metabolismo mixotrófico nos efluentes clarificados por eletrocoagulação, devido à maior incidência de luz no meio (menor turbidez).

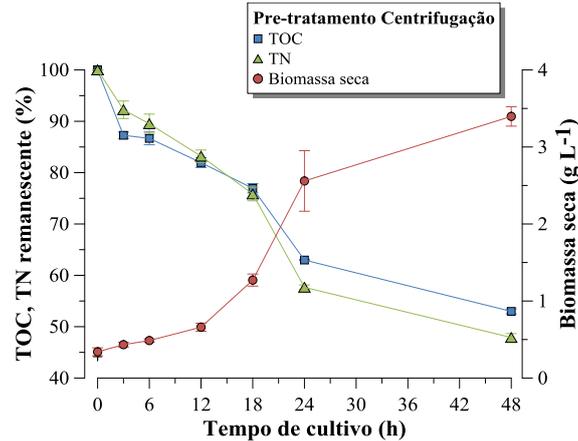


Figura 7: Valores percentuais de TOC e TN remanescentes e biomassa seca segundo tempo de cultivo em vinhaça pré-tratada por centrifugação (Controle)

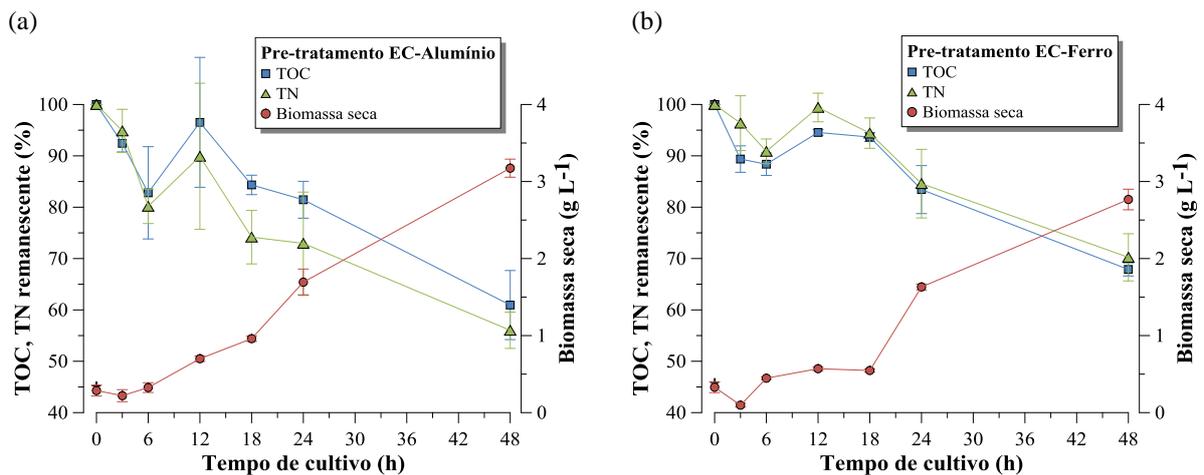


Figura 8: Valores percentuais de TOC e TN remanescentes e biomassa seca segundo tempo de cultivo em vinhaça pré-tratada por EC com eletrodos de alumínio (a) ou ferro (b)

Na Figura 9 observa-se uma tendência à alcalinização do meio durante todo o tempo de cultivo de *D. subspicatus* em vinhaça centrifugada (controle) e pré-tratada por EC com eletrodos de alumínio. Essa tendência ocorre a partir de 24 horas no caso do meio pré-tratado com eletrodos de ferro. Sabe-se que a alcalinização do meio líquido está relacionada com a fotossíntese (CHI, O'FALLON e CHEN, 2011), pelo que nos três casos anteriores pode se concluir metabolismo autotrófico com consumo de fontes de carbono orgânico (metabolismo mixotrófico).

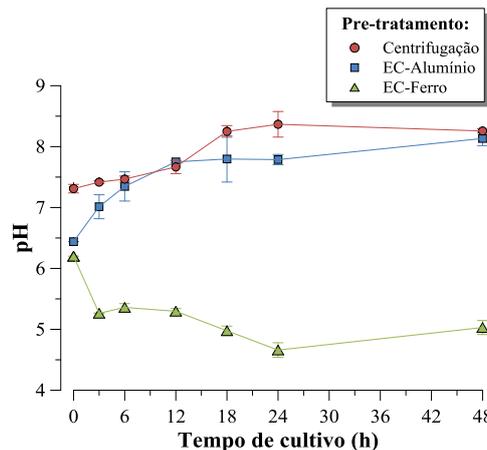


Figura 9: Perfis de pH durante o cultivo de *D. Subspicatus* em vinhaça pré-tratada



A queda no pH nas primeiras horas de cultivo em vinhaça pré-tratada por EC com eletrodos de ferro (Figura 9) pode estar relacionada à oxidação de Fe (II) remanescente no meio a espécies de Fe (III) pela presença de oxigênio dissolvido e possivelmente catalisada pela luz durante o experimento. O estudo de tal fenômeno será aprofundado em seguintes trabalhos.

CONCLUSÕES

Os resultados apresentados indicam a viabilidade do processo integrado de eletrocoagulação e posterior cultivo da microalga clorofícea *D. subspicatus*, obtendo simultaneamente produção de biomassa microalgal e elevado grau de remediação da vinhaça. A eletrocoagulação levou a uma remoção da turbidez do efluente bruto superior a 98% na fase de pré-tratamento com eletrodos de alumínio e ferro, sem diluição nem correção prévia de pH. O pré-tratamento permitiu o cultivo subsequente da microalga, uma vez que a eletrocoagulação elevou o pH ácido do efluente até valores próximos ao pH do meio padrão BG11. Remoções de 66% do TOC e 75% do TN inicial foram atingidas com o processo integrado de EC com eletrodos de alumínio e posterior cultivo, com produtividade de biomassa microalgal de 1,45 g L⁻¹dia⁻¹ e velocidade específica de crescimento máxima de 0,095 h⁻¹. Os resultados com eletrodos de ferro foram inferiores, indicando uma possível interferência do metal remanescente no desenvolvimento da microalga. Estudos posteriores devem buscar minimizar o gasto de energia no tratamento e a maximizar a remoção global da carga poluente do efluente e a produtividade de biomassa passível de reaproveitamento, a fim de oferecer uma nova alternativa sustentável para o tratamento da principal água residuária do processo de obtenção de álcool a partir de cana-de-açúcar.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANEEL. Ranking das tarifas, 2018. Disponível em: < <http://www.aneel.gov.br/ranking-das-tarifas>>. Acesso em: 9 Abril 2018.
2. APHA – American Public Health Association. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21 ed. Washington, D.C., 2005.
3. CANDIDO, C.; LOMBARDI, A. T. *The physiology of Chlorella vulgaris grown in conventional and biodegraded treated vinasses*. *Algal Research*, v. 30, p. 79-85, 2018.
4. CAÑIZARES, P. *et al.* *The pH as a key parameter in the choice between coagulation and electrocoagulation for the treatment of wastewaters*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 163, p. 158-164, 2009.
5. CHEN, G. *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. *Separation and Purification Technology*, v. 38, p. 11-41, 2004.
6. CHI, Z.; O'FALLON, J. V.; CHEN, S. *Bicarbonate produced from carbon capture for algae culture*. *Trends in Biotechnology*, v. 29, n. 11, p. 537-541, 2011.
7. CHOU, W. -L.; WANG, C. -T.; CHANG, S. -Y.; *Study of COD and turbidity removal from real oxide-CMP wastewater by iron electrocoagulation and the evaluation of specific energy consumption*. *Journal of Hazardous Materials*, v. 168, p. 1200-1207, 2009.
8. DA SILVA, M. A. S.; GRIEBELER, N. P.; BORGES, L. C. *Uso de vinhaça e impactos nas propriedades do solo e lençol freático*. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, v. 11, n. 1, p. 108-114, 2007.
9. DEMIRBAS, E.; KOBYA, M. *Operating cost and treatment of metalworking fluid wastewater by chemical coagulation and electrocoagulation processes*. *Process Safety and Environmental Protection*, v. 105, p. 79-90, 2017.
10. DE MATTOS, L. F. A.; BASTOS, R. G. *COD and nitrogen removal from sugarcane vinasse by heterotrophic green algae Desmodesmus sp.* *Desalination and Water Treatment*, v. 57, p. 9465-9473, 2015.
11. DOS SANTOS, R. R. *et al.* *Cultivation of Spirulina maxima in medium supplemented with sugarcane vinasse*. *Bioresource Technology*, v. 204, p. 38-48, 2016.
12. ENGIN, I. K. *et al.* *Evaluation of heterotrophic and mixotrophic cultivation of novel Micractinium sp. ME05 on vinasse and its scale up for biodiesel production*. *Bioresource Technology*, v. 251, p. 128-134, 2018.



13. FAO. Food and Agriculture data, 2014. Disponível em: <<http://www.fao.org/faostat/en/?#data/QC>>. Acesso em: 1 Agosto 2017.
14. FUESS, L. T.; RODRIGUES, I. J.; GARCIA, M. L. *Fertirrigation with sugarcane vinasse: Foreseeing potential impacts on soil and water resources through vinasse characterization*. **Journal of Environmental Science and Health**, v. 52, n. 11, p. 1063-1072, 2017.
15. GUERREIRO, L. F. *et al.* *Treatment of sugarcane vinasse by combination of coagulation/flocculation and Fenton's oxidation*. **Journal of Environmental Management**, v. 181, p. 237-248, 2016.
16. HAKIZIMANA, J. N. *et al.* *Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches*. **Desalination**, v. 404, p. 1–21, 2017.
17. IBGE. Pesquisa Industrial - Produto 2015, 2015. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/home/estatistica/economia/industria/pia/produtos/produto2015/defaultproduto.shtm>>. Acesso em: 1 Agosto 2017.
18. KARA, S. *et al.* *Treatment of winery wastewater by electrocoagulation process*. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, p. 5421–5429, 2013.
19. KANNAN, N.; KARTHIKEYAN, G.; TAMILSELVAN, N. *Comparison of treatment potential of electrocoagulation of distillery effluent with and without activated Areca catechu nut carbon*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 137, p. 1803–1809, 2006.
20. KHANDEGAR, V.; SAROHA, A. K. *Electrochemical treatment of distillery spent wash using aluminum and iron electrodes*. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 20, n. 3, p. 439-443, 2012.
21. KOBYA, M.; DELIPINAR, S. *Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation*. **Journal of Hazardous Materials**, v. 154, p. 1133–1140, 2008.
22. LIU, Z.; LIU, Y. *Synergistic integration of electrocoagulation and algal cultivation to treat liquid anaerobic digestion effluent and accumulate algal biomass*. **Process Biochemistry**, v. 51, p. 89–94, 2016.
23. MOUSSA, D. T. *et al.* *A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges*. **Journal of Environmental Management**, v. 186, n. 1, p. 24-41, 2017.
24. MOHAMMAD, M. E.; MUTTUCUMARU, S. *Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes*. **Journal of Environmental Management**, v. 90, p. 1663–1679, 2009.
25. RYAN, D. *et al.* *A comparison of coagulant dosing options for the remediation of molasses process water*. **Separation and Purification Technology**, v. 58, p. 347-352, 2008.
26. RIPPKA, R. *et al.* *Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria*. **Journal of General Microbiology**, v. 111, p. 1–61, 1979.
27. SANTANA, H. *et al.* *Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: Selection, growth and biochemical characterization*. **Bioresource Technology**, v. 228, p. 133-140, 2017.
28. ZHAN, J.; RONG, J.; WANG, Q. *Mixotrophic cultivation, a preferable microalgae cultivation mode for biomass/bioenergy production, and bioremediation, advances and prospect*. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, n. 12, p. 8505-8517, 2016.