

II-192 – ELETROFLOTAÇÃO NÃO-CONVENCIONAL COMO MÉTODO DE SEPARAÇÃO E PRÉ-TRATAMENTO PARA EXTRAÇÃO DE LIPÍDIOS DE MICROALGAS

Riamburgo Gomes de Carvalho Neto

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestrando em Saneamento Ambiental pela UFC.

Mayara Carantino Costa

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela UFC. Doutora em Saneamento Ambiental pela UFC. Pesquisadora pós-doc (Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - UFC).

Eliezer Fares Abdala Neto

Engenheiro Mecânico pela Universidade de Fortaleza. Mestre em Saneamento Ambiental pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Doutor em Saneamento Ambiental pela UFC.

Alexandre Colzi Lopes

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Doutor em Engenharia Química e Tecnologia do Meio ambiente pela Universidad de Valladolid. Pesquisador pós-doc (Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental - UFC).

André Bezerra dos Santos⁽¹⁾

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará (UFC). Mestre em Saneamento Ambiental pela UFC. Doutor em Saneamento Ambiental pela Wageningen University. Professor Adjunto IV do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental na UFC.

Endereço⁽¹⁾: Avenida Mister Hull S/N - Campus do Pici - Bloco 713 - Pici.- Fortaleza – Ceará – CEP: 60455-900 – Brasil - Tel: (85) 3366-9490 - e-mail: andre23@ufc.br

RESUMO

Algumas espécies de microalgas apresentam elevada produtividade e teor lipídico (chegando a 77% da biomassa seca), o que as tornam promissoras substitutas das plantas oleaginosas largamente utilizadas para produção de biodiesel. Para a produção do biodiesel de microalgas, são de extrema importância as etapas de separação da biomassa algal do meio e a ruptura da sua parede celular, que pode ser conseguida pela aplicação de pré-tratamento, aumentando assim a eficiência de extração. Este trabalho avaliou a eletroflotação não-convencional como método de separação e pré-tratamento simultâneos para extração do conteúdo lipídico de microalgas provenientes de efluentes de sistemas de lagoas de estabilização. Um reator de eletroflotação não-convencional de 45 L foi operado em diferentes tempos de batelada: 15, 30, 40, 50, 60 e 70 minutos. Avaliou-se a eficiência de remoção de clorofila-a, que atingiu cerca de 97%, e a de turbidez, que atingiu 84%, ambos no tempo de 70 minutos. A extração de lipídios mostrou-se mais eficiente também no tempo máximo testado, obtendo cerca de 10,4% de rendimento lipídico. Portanto, a eletroflotação não-convencional mostrou-se bastante eficiente na separação da biomassa algal dos efluentes de sistemas de lagoas de estabilização enquanto simultaneamente foi capaz de promover o rompimento da parede celular das microalgas.

PALAVRAS-CHAVE: Microalgas, Lagoas de Estabilização, Pré-tratamento, Lipídios, Biodiesel.

INTRODUÇÃO

Diversas são as vantagens das microalgas sobre outras culturas para produção do biodiesel. As microalgas têm produtividades de biomassa muito mais elevadas do que as plantas terrestres e não compromete a produção de alimentos. Apesar do seu crescimento em meio aquoso, as microalgas não necessitam de água para irrigação, podendo ser cultivadas inclusive em sistemas de tratamento de esgotos (AHMAD *et al.*, 2011). Além disso, em termos de percentual lipídico, que varia significativamente entre espécies diferentes de microalgas, pode atingir até 77%, logo possuem um potencial lipídico superior à maioria das oleaginosas tradicionalmente empregadas na produção de biodiesel (CHISTI, 2007; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

Em sistemas de lagoas de estabilização, microalgas fornecem o oxigênio requerido pelas bactérias aeróbias para degradação da matéria orgânica, além de ajudarem na remoção de nutrientes por meio da assimilação nos mesmos na biomassa algal. Entretanto, existem problemas relacionados à alta concentração de algas nos efluentes de lagoas de estabilização, que podem ocasionar diversos prejuízos aos corpos receptores, entre eles o consumo de oxigênio, cor e turbidez, além da elevada toxicidade de algumas espécies de algas, o que valoriza ainda mais o aproveitamento da biomassa encontrada em efluentes.

Tem sido argumentado ainda que a produção de biocombustíveis em conjunto com o tratamento de águas residuárias é a área com a mais plausível aplicação comercial em curto prazo, já que fornece uma via para a remoção de contaminantes de efluentes, enquanto promovem o acúmulo de biomassa para a produção de biocombustíveis (BRENNAN; OWENDE, 2010).

Para que ocorra o aproveitamento da biomassa algal, é necessária a sua separação do meio, que pode ser feita através de processos eletrolíticos, centrifugação, filtração e flotação ou decantação quimicamente assistida. Em relação aos processos eletrolíticos de separação, a eletrocoagulação combinada com eletroflotação tem atraído atenção considerável principalmente nos processos de separação de microalgas e tratamentos de águas de abastecimento e águas residuais (GAO *et al.*, 2010). Normalmente, os seguintes processos ocorrem no sistema: íons metálicos, que são considerados coagulantes eficazes, são libertados no ânodo através de oxidação eletrolítica; ao mesmo tempo, as microbolhas de oxigênio e hidrogênio são geradas no ânodo e no cátodo, respectivamente; os íons metálicos neutralizam as cargas das microalgas e flocos maiores são formados e as partículas floculadas são arrastadas para a superfície pelas microbolhas (EMAMJOMEH; SIVAKUMAR, 2009).

Em relação aos métodos de pré-tratamento, estes se diferem em mecânicos e não-mecânicos. Os métodos mecânicos mais estudados são a autoclavagem, ultrassonicação e o micro-ondas, enquanto os não-mecânicos incluem geralmente a lise celular com uso de ácidos, bases, enzimas ou choques osmóticos (HALIM, DANQUAH ; WEBLEY, 2012). Segundo Lee *et al.* (2010), apesar da pouca investigação científica ao redor deste assunto, esta etapa do processo não pode ser negligenciada, uma vez que a eficiência da extração aumenta com o grau de ruptura celular.

Este trabalho teve como objetivo avaliar a eletroflotação não-convencional por corrente alternada como método de separação e pré-tratamento simultâneos para extração do conteúdo lipídico de microalgas provenientes de efluentes de sistemas de lagoas de estabilização.

METODOLOGIA

Os efluentes foram provenientes de lagoa de maturação do sistema de lagoas de estabilização da Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) Tupã-Mirim, situada no município de Fortaleza, Ceará. A ETE era constituída por uma lagoa aerada facultativa seguida de uma lagoa facultativa secundária e duas lagoas de maturação em série. As amostras foram coletadas na última lagoa de maturação, na saída do efluente.

Os experimentos foram realizados em batelada em um reator eletrolítico de 45 L de volume, que possuía 3 conjuntos de eletrodos não consumíveis localizados no fundo do mesmo (Figura 1). O cátodo e o ânodo foram feitos de cinco barras de aço medindo 15 x 5 cm, espessura 0,2 mm, e espaçadas em 5 mm. Três fontes de corrente externa alternada (HY Hobby 125, Hayama) foram ajustadas para operar com frequência máxima de 1,5 MHz e uma tensão de 12 V foi aplicada em cada uma delas, bem como uma corrente máxima de 5 A.

Os ensaios foram divididos em seis bateladas diferenciadas apenas pelo tempo em que o efluente foi submetido à eletroflotação. Os tempos de batelada foram: 15, 30, 40, 50, 60 e 70 minutos.

Ao final de cada batelada, foi coletada de uma saída de drenagem localizada na base do reator uma amostra de cerca de 500 mL do efluente para análise e o flotado, composto principalmente por microalgas, foi recolhido, armazenado em tubos falcon de 50 mL, devidamente identificados e mantidos em um congelador comum para posterior processo de secagem por liofilização.

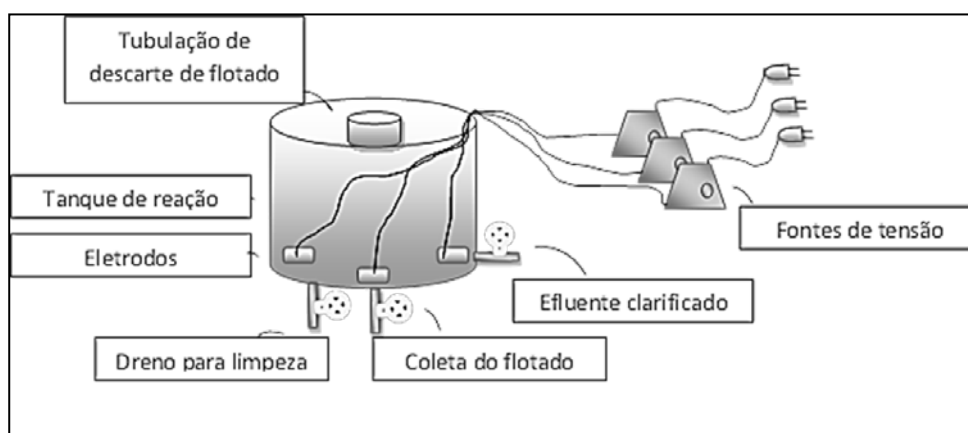


Figura 1 : Representação esquemática do reator de eletroflotação não-convencional

Para verificação da separação das microalgas do efluente em reator eletrolítico, foram avaliadas as eficiências de remoção de três parâmetros em cada tempo de residência: Demanda Química de Oxigênio (DQO) total, turbidez e clorofila-a. As análises de turbidez foram feitas em um turbidímetro (HACH 2100P), enquanto as de DQO total e clorofila-a foram feitas segundo *Standard Methods* (APHA, 2005).

Para verificação da eletroflotação não-convencional como método de pré-tratamento para ruptura celular, foi realizada a extração dos lipídios totais da biomassa algal, aplicando-se a metodologia Bligh e Dyer (BLIGH; DYER, 1959). A biomassa seca (500 mg) foi diluída em 2,5 mL de metanol, 1,25 mL de clorofórmio e 1 mL de água deionizada. A solução foi homogeneizada numa mesa agitadora por 20 minutos. Em seguida, foram acrescentados 1,25 mL de clorofórmio e 1,25 mL de sulfato de sódio 1,5% e a solução foi homogeneizada novamente por 2 minutos. A amostra homogeneizada foi centrifugada a 1000 rpm por 2 minutos (Excelsa II 206 BL, Famen, Brasil) e o *pellet* formado foi filtrado a vácuo. O filtrado foi levado à estufa a 100°C até atingir peso constante. A extração de lipídios da biomassa algal coletada no tempo de 15 minutos não foi realizada, pois a biomassa foi insuficiente para realização dos testes em triplicata, como foram feitos para os demais tempos.

RESULTADOS

Separação de microalgas do efluente

As eficiências de remoção de turbidez, DQO e clorofila-a em diferentes tempos de batelada são apresentadas na Figura 2.

De acordo com a Figura 2, quanto maior o tempo em que o efluente foi submetido à eletroflotação não-convencional, maior foi a eficiência de remoção de turbidez do efluente. Em 70 minutos houve 84% de eficiência de remoção de turbidez, tendo mantido uma evolução homogênea de separação com o incremento do tempo desde o primeiro teste (15 minutos). Esta redução de turbidez está diretamente relacionada à separação do conteúdo microalgal, já que, segundo estudos de Divakaran e Sivasankara (2002), a turbidez pode ser relacionada diretamente com a presença de microalgas em um determinado meio.

Em relação aos valores de clorofila-a, observou-se o mesmo comportamento obtido em termos de turbidez, sendo a maior eficiência de 97% obtida em 70 minutos de operação do reator. Isto intensifica a comprovação de que a EFNC foi capaz de promover separação de biomassa algal de efluente, haja vista que a clorofila-a é uma medida direta da presença de microalgas no meio.

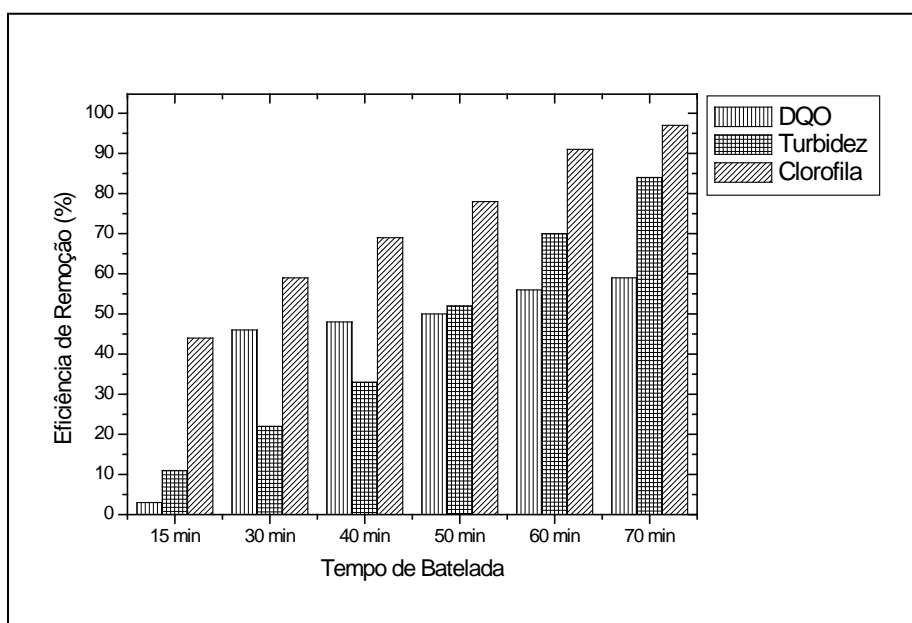


Figura 2 : Eficiência de remoção de turbidez para diferentes tempos de operação do reator de eletroflotação não-convencional

Observa-se ainda na Figura 2 que a eletroflotação não-convencional não apresentou boa capacidade de remoção de matéria orgânica, quando comparado aos outros parâmetros, apresentando eficiências menores que 60% para todos os tempos de batelada. Provavelmente, isso se deva ao fato de que boa parte da matéria orgânica presente estava dissolvida no meio, e as espécies oxidantes formadas não foram capazes de promover a remoção da DQO efluente ao sistema. Ademais, a biomassa algal é pobre em carbono e rica em nutrientes, logo a boa taxa de remoção de microalgas, evidenciada pela alta eficiência de remoção de clorofila-a, não deve estar associada à eficiência de remoção de matéria orgânica.

EFNC como metodologia de pré-tratamento para ruptura celular

A biomassa algal separada e posteriormente seca por liofilização foi submetida à extração de lipídios pelo método Bligh e Dyer. Os resultados estão expressos em termos de rendimento lipídico percentual de acordo com a Figura 3.

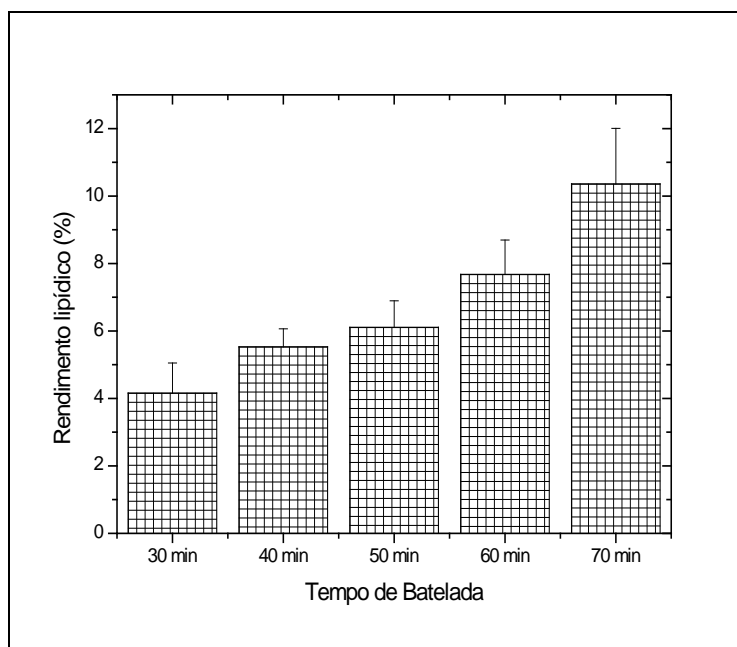


Figura 3 : Rendimentos lipídicos

Na Figura 3 observam-se os valores de rendimento lipídico percentual em diferentes tempos de batelada. O maior valor foi obtido em 70 minutos de batelada, atingindo cerca de 10,4% de rendimento lipídico percentual.

Wahlen, Willis e Seefeldt (2011) obtiveram resultado semelhante. Utilizando ultrassom por 30 segundos e extração de lipídios pelos solventes clorofórmio e metanol na proporção de 2:1 (v/v), conseguiram um rendimento lipídico de 14,4% à partir de microalgas separadas por centrifugação, coletadas de um sistema de lagoas de estabilização localizado na cidade de Logan, no estado de Utah, Estados Unidos.

Portanto, a eletroflotação não-convencional, apesar de ter obtido resultado um pouco inferior em relação ao trabalho citado acima, possui a vantagem de ser um método extremamente eficaz na separação da biomassa algal, mesmo sem o uso de coagulantes, enquanto simultaneamente promove o rompimento celular.

CONCLUSÕES

Comprovou-se a eficiência de separação da biomassa algal dos efluentes de sistemas de lagoas de estabilização e rompimento da parede celular simultâneos aplicando a tecnologia desenvolvida de eletroflotação não-convencional.

O sistema apresentado foi de simples operação e baixo custo, uma vez que foram utilizados eletrodos não-consumíveis e foi aplicada baixa tensão.

AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer à Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE), pelo financiamento da pesquisa e/ou bolsas de estudos. Gostaríamos também de agradecer à EMBRAPA Agroindústria Tropical pela realização da liofilização das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD, A. L. et al. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 15, n. 1, p. 584–593, jan. 2011.
2. APHA. Standard Methods for the examination of water and wastewater. 21^a ed. Washington: American Public Health Association, 2005.
3. BLIGH E.G., DYER W.J. A rapid method of total lipid extraction and purification. *Can J Biochem Physiol.*, v. 37, p. 911-917, 1959.
4. BRENNAN, L.; OWENDE, P. Biofuels from microalgae—A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 2, p. 557–577, fev. 2010.
5. CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, v. 25, n. 3, p. 294–306, maio. 2007.
6. DIVAKARAN R.; SIVASANKARA P. V. N. Flocculation of algae using chitosan. *Journal of Applied Phycology* v. 14, p. 419–422, 2002.
7. EMAMJOMEH, M. M.; SIVAKUMAR, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *Journal of Environmental Management*, v. 90, n. 5, p. 1663–1679, abr. 2009.
8. GAO, S. et al. Electro-coagulation–flotation process for algae removal. *Journal of Hazardous Materials*, v. 177, n. 1–3, p. 336–343, 15 maio. 2010.
9. HALIM, R.; DANQUAH, M. K.; WEBLEY, P. A. Extraction of oil from microalgae for biodiesel production: A review. *Biotechnology Advances*, v. 30, n. 3, p. 709–732, maio. 2012.
10. LEE, J.-Y. *et al.* Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae. *Supplement Issue on Recent Developments of Biomass Conversion Technologies*, v. 101, n. 1, Supplement, p. S75–S77, jan. 2010.
11. MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 1, p. 217–232, jan. 2010.
12. WAHLEN, B. D.; WILLIS, R. M.; SEEFELDT, L. C. Biodiesel production by simultaneous extraction and conversion of total lipids from microalgae, cyanobacteria, and wild mixed-cultures. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 3, p. 2724–2730, fev. 2011.