

**II-532 - ELETROFLOTAÇÃO POR CORRENTE ALTERNADA COMO
METODOLOGIA DE SEPARAÇÃO E RUPTURA CELULAR SIMULTÂNEAS DE
MICROALGAS: ELUCIDAÇÃO MECANISMOS ENVOLVIDOS NO PROCESSO**

Riamburgo Gomes de Carvalho Neto⁽¹⁾

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará, Mestre e Doutorando em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará

Eliezer Fares Abdala Neto

Engenheiro Mecânico pela Universidade Federal do Ceará. Mestre e Doutor em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará.

José Gilmar da Silva do Nascimento

Engenheiro Químico pela Universidade Federal do Ceará. Mestre e Doutorando em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará

Mayara Carantino Costa

Engenheira Civil pela Universidade Federal do Ceará. Mestre e Doutora em Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará. Professora do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará – Campus Sobral

Andre Bezerra dos Santos

Engenheiro Civil pela Universidade Federal do Ceará. Mestre Engenharia Civil (Saneamento Ambiental) pela Universidade Federal do Ceará. PhD em Saneamento Ambiental na Agricultural University – Wageningen - Holanda. Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Universidade Federal do Ceará,

Endereço⁽¹⁾: Rua José Alves Cavalcante, n° 700, Casa 1C – Bairro Cidade dos Funcionários - Fortaleza - Ceará - CEP: 60822-570 - Brasil - Tel: +55 (85) 3021-6220 - e-mail: riamcarvalho@hotmail.com

RESUMO

Dentre as diversas etapas para a transformação de microalgas em biodiesel, os processos de separação e a ruptura celular dessa biomassa são particularmente importantes, uma vez que as tecnologias disponíveis para este fim apresentam elevados custos, comprometendo a viabilidade do aproveitamento energético. Este trabalho teve como objetivo geral elucidar alguns mecanismos envolvidos no processo de separação e ruptura celular simultâneas de microalgas provenientes de efluentes de lagoas de estabilização utilizando a tecnologia de eletroflotação por corrente alternada (EFCA), especialmente no que diz respeito à formação de espécies oxidantes, produção de hidrogênio e o efeito da frequência de operação do processo eletrolítico. Foram desenvolvidos três reatores de EFCA para operar em batelada, utilizando-se eletrodos não consumíveis e de baixa potência elétrica. Em um deles testou-se o efeito da frequência na ruptura celular, no outro estudou-se o efeito do tempo de batelada e mediu-se a concentração de agentes oxidantes e no terceiro, hermeticamente fechado, comprovou-se a formação de hidrogênio gasoso pelo processo. A EFCA mostrou-se capaz de promover com eficiência o rompimento celular das microalgas e fazer com que os lipídeos liberados aderissem à biomassa algal separada pelo processo. Foi possível alcançar um rendimento lipídico de até 14% em peso de massa seca, mesmo os estudos tendo sido realizados com uma matriz diversa de microalgas proveniente das lagoas de estabilização. O estudo dos mecanismos envolvidos revelou a boa capacidade do sistema em gerar gás hidrogênio, o qual além de ajudar na separação das microalgas pode tornar futuramente o processo energeticamente sustentável. Além disso, foi verificada a geração de espécies oxidantes que ajudam tanto o processo de separação quanto possivelmente de ruptura celular. O efeito de diferentes frequências de vibração nos rendimentos lipídicos encontrados não foi aparente. A EFCA mostrou-se uma alternativa em potencial aos processos de obtenção de biomassa algal e ruptura celular, podendo ainda ser estudada no intuito de tornar-se energeticamente sustentável pela utilização do gás hidrogênio como combustível de alimentação do processo.

PALAVRAS-CHAVE: Eletroflotação, lagoas de estabilização, lipídios, microalgas, ruptura celular

INTRODUÇÃO

A preocupação do homem com o meio ambiente, especialmente em relação às emissões gasosas do setor de transportes, a escassez do petróleo e o consequente aumento do preço dos combustíveis convencionais levaram, ao longo das últimas décadas, os pesquisadores ao redor do mundo a se voltarem para a descoberta e desenvolvimento de fontes alternativas de energia, como biocombustíveis, capazes de suprir as deficiências da matriz energética atual (GREENWELL *et al.*, 2010). Apontado como possível saída para tais problemas, o biodiesel tem recebido muita atenção devido a características como elevada biodegradabilidade e baixa toxicidade (AHMAD *et al.*, 2011; DEMIRBAS, 2010).

Recentes pesquisas apontam as microalgas como matéria-prima de extrema viabilidade para produção de biodiesel (HALIM, DANQUAH E WEBLEY, 2012). A biomassa microalgal possui características como o crescimento rápido, até mesmo em sistemas de tratamento de esgotos, alta demanda de fixação fotossintética de CO₂ (CHISTI, 2007) e propriedades como densidade, viscosidade e ponto de fulgor semelhantes às do diesel de petróleo (AHMAD *et al.*, 2011). Além disso, seu cultivo não compromete a segurança alimentar e para ele não há a necessidade de utilização de produtos químicos, como herbicidas, ou pesticidas, reduzindo assim os custos e os impactos ambientais (RAWAT *et al.*, 2011).

No entanto, a utilização das microalgas como matéria-prima para a produção de biodiesel está condicionada a redução de custos nos processos de cultivo, separação e extração de óleo, para que assim possa competir com as demais culturas de oleaginosas e com o próprio petróleo e seus derivados (BRENNAN; OWENDE, 2010).

Os processos pós-separação da biomassa, que incluem a secagem, a ruptura celular e a extração dos lipídios, representam o maior gargalo econômico e de processos para viabilização do aproveitamento energético da biomassa algal. Por este motivo, algumas pesquisas vêm sendo realizadas na tentativa de desenvolver metodologias adequadas e economicamente viáveis (BRENNAN; OWENDE, 2010; LEE *et al.*, 2010; MATA; MARTINS; CAETANO, 2010; MCMILLAN *et al.*, 2013; MOLINA GRIMA *et al.*, 2003; PEREIRA NETO *et al.*, 2013; PRABAKARAN; RAVINDRAN, 2011; SHOW; LEE; CHANG, 2012).

A extração de lipídios da biomassa microalgal separada é um dos processos largamente debatidos na produção de biodiesel. Os mesmos, no entanto, são acumulados de forma intracelular, que requerem o uso de técnicas específicas de rompimento da parede celular para exposição desse conteúdo lipídico, ou seja, um pré-tratamento para posterior extração (MOLINA GRIMA *et al.*, 2003). Diferentes técnicas de rompimento celular são utilizadas para este fim, tais como autoclavagem, microondas, ultra-sons e choque osmótico, aumentando assim a eficiência da extração de lipídios (LEE *et al.*, 2010). Técnicas eletrolíticas não vem sendo reportadas quanto ao objetivo de rompimento celular de microalgas, porém, para Sugizaki, Iwata e Takeuchi (2000), em um processo eletrolítico a presença de íons cloreto no meio provoca a formação de oxidantes que se tornam os principais agentes para a ruptura das células algais.

A EFCA é um processo eletrolítico baseado na geração de campo elétrico e magnético uniformemente variado, compreendendo à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do infravermelho e das micro-ondas e que por meio de uma fonte de tensão elétrica externa, emite elétrons por corrente alternada aos eletrodos metálicos (inertes) submersos no efluente, diferenciando-se assim da eletrólise convencional. Aqui também serão propostas hipóteses para elucidação dos mecanismos envolvidos no processo.

Neste artigo avaliou-se esta eletroflotação não-convencional, diferenciando-se, principalmente, pela aplicação de corrente alternada, como método de separação e rompimento da parede celular de microalgas provenientes de efluentes de lagoas de estabilização, com objetivo de extrair o óleo derivado destas microalgas.

METODOLOGIA

O efluente rico em microalgas foi coletado na saída da última lagoa de maturação do sistema de lagoas de estabilização em série da ETE Tupã-Mirim, localizada em Fortaleza, de propriedade da Companhia de Água e Esgoto do Ceará (CAGECE).

Os experimentos foram feitos em dois reatores em escala laboratorial que funcionavam em batelada. O reator 1 (R1) foi feito em acrílico, em formato prismático retangular (volume útil de 2,9 L) e possuía um conjunto de

eletrodos. O reator 2 (R2) foi construído em fibra, em formato tubular (volume útil de 40 L) e possuía três conjuntos de eletrodos idênticos aos utilizados em R1.

O processo eletrolítico do tipo corrente alternada, consistia de uma fonte de tensão externa (HY 125 Hobby, Hayama), sendo aplicada tensão de 12 V e intensidade de corrente de 5A, resultando em um reator de 2,7 W.dm³ de potência. O reator R1 possuía um conjunto de eletrodos composto de cátodos e ânodos feitos de dez chapas de aço inox, não consumíveis no processo eletrolítico. Cada chapa media 15x5 cm e espessura de 0,2 mm, devidamente espaçadas por 5 mm.

Amostras de 0,5 g de biomassa algal separadas no processo passaram por secagem por liofilização (Liotop, L202, Brasil) e, em seguida, pelo método *Bligh and Dyer* de extração de lipídios totais (Bligh e Dyer, 1959).

O conjunto de eletrodos que promove a eletroflotação por corrente alternada funciona de acordo com uma determinada faixa de frequência. Assim, para o reator R1, foi definido um tempo de batelada de 20 minutos e testado cinco faixas de frequência (Freq 1: 0 - 0,206 KHz; Freq 2: 0 - 1,56 KHz; Freq 3: 0 - 1,78 KHz; Freq 4: 0 - 30 KHz; Freq 5: 0 - 50 KHz) medidas através de osciloscópio digital (MO-2100, MINIPA, Brasil).

O R2 foi operado em quatro bateladas distintas pelo tempo de operação, que foram: 40, 70, 120 e 140 minutos. Foi empregada uma frequência máxima de operação de 1,56 KHz.

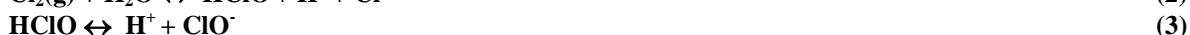
Foram realizados ainda ensaios a partir dos quais ocorreu o monitoramento da formação de agentes oxidantes através do potencial ORP (Oxidation Reduction Potential) da solução durante o processo, por meio de sonda multiparamétrica HI 9828 (HANNA, Brasil). Avaliou-se qualitativamente a presença de cloro residual total (cloro residual livre e cloro residual combinado) pelo Método DPD (Procedimento Titulométrico Palin), utilizando fotocolorímetro (AT 100P, Alfakit, Brasil).

Para comprovação de que o processo eletrolítico que ocorre na eletroflotação por corrente alternada é realmente capaz de produzir hidrogênio, foi desenvolvido um reator de eletroflotação de 0,9 L de volume (R3), contendo um conjunto de eletrodos funcionando a uma frequência máxima de 1,56 KHz, hermeticamente fechado, de modo que os gases produzidos no processo se acumulassem no headspace e fossem encaminhados, por meio de uma tubulação, a um frasco de vidro de armazenamento, também hermeticamente fechado e previamente desgaseificado. Utilizou-se no ensaio amostras de efluente das lagoas de estabilização e água potável. Os ensaios foram conduzidos em batelada, com duração de quinze minutos. Foram realizadas análises de cromatografia gasosa para quantificação do percentual de hidrogênio presente no gás produzido no processo pelo uso de cromatógrafo gasoso (450CG, Varian).

RESULTADOS: PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO

Em 15 minutos de operação do reator houve um acréscimo contínuo da pressão no recipiente de vidro que acumulava o gás, atingindo cerca de 0,7 bar, tanto quando utilizou-se água potável quanto testou-se o efluente de lagoas de estabilização. A composição do gás hidrogênio foi de 36,2%, para o efluente de lagoa de estabilização, e de 45,7% para a água potável, em uma média de duas amostras. Esses valores demonstram a boa capacidade de geração de gás hidrogênio pelo processo, bem como a importância do próprio gás para a separação microalgal.

A geração de gás hidrogênio pelo processo EFCA ocorre devido a uma série de mecanismos químicos sequenciais. Por exemplo, a presença de íons cloreto nos efluentes de lagoas de estabilização, que possibilita a formação de Cl₂ no ânodo, que, na presença de água, pode formar íons hipoclorito (CHEN *et al.*, 2000). Quando a corrente elétrica é estabelecida entre os eletrodos inicia-se o processo eletrolítico, com a oxidação dos íons cloreto a cloro gasoso na superfície anódica (Equação 1). Através da reação química do cloro gasoso, formado anteriormente, com a água presente é gerado o ácido hipocloroso, que pode dissociar-se, dependendo do pH do meio (Equações 2 e 3).



Na superfície catódica a água é, inicialmente, reduzida com a produção de gás hidrogênio e íons hidroxilas, conforme apresenta a Equação 4.



Os resultados apresentados não só comprovam o mecanismo de reações químicas proposto para a EFCA, como traz à tona o potencial desta tecnologia como metodologia de produção de hidrogênio, o que pode tornar esta técnica ainda mais atrativa, considerando que a mesma pode aliar a separação da biomassa algal, potencial matéria-prima para o biodiesel ou outra reutilização, mitigar os efeitos do lançamento nos corpos receptores de efluentes contendo algas, e ainda gerar energia através do próprio hidrogênio, que pode retroalimentar o sistema tornando-o sustentável energeticamente.

Uduman *et al.* (2011), por exemplo, também citam a possibilidade de aumento da eficiência energética do sistema empregado por eles, caso o hidrogênio produzido durante o processo não fosse desperdiçado sem o uso adequado.

RESULTADOS: FORMAÇÃO DE ESPÉCIES OXIDANTES

Na Figura 1 é possível observar o perfil do parâmetro ORP, que indica formação de agentes oxidantes, com o aumento do tempo de ensaio de EFCA no R2, buscando-se comprovar a hipótese da geração de tais espécies.

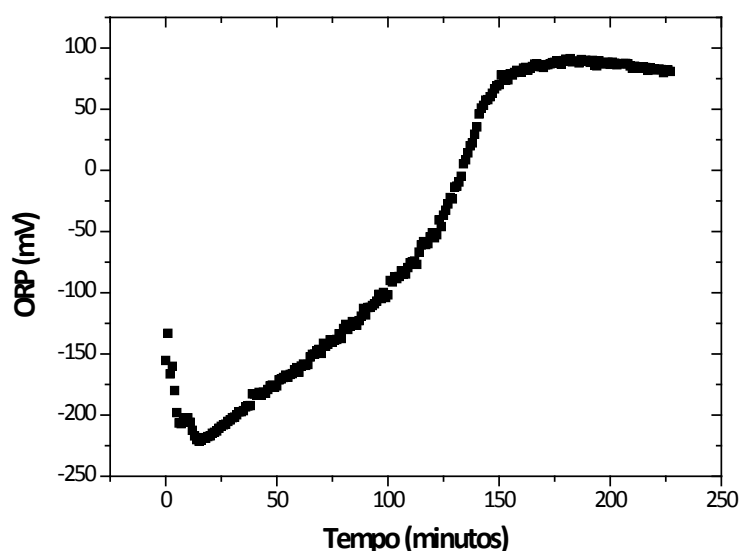


Figura 1: Perfil do potencial de oxi-redução (ORP) do efluente durante a EFCA

Percebe-se que há uma alteração do potencial de oxi-redução do efluente no decorrer do processo de EFCA. Nota-se que, primeiramente, há uma queda no valor de ORP, mas em seguida este passa a subir até atingir um patamar de estabilidade por volta de 150 minutos de batelada. A formação de compostos como, por exemplo, o ozônio, peróxido de hidrogênio, radicais hidroxila, ácido hipocloroso, íon hipoclorito e mono, di e tricloraminas explicam tal comportamento da curva.

O ácido hipocloroso gerado através do processo, aliado a presença de nitrogênio amoniacal no meio pode gerar as mono, di e tricloraminas, também reconhecidas como responsáveis pela quebra da parede celular de micro-organismos, como se pode observar nas equações 5 a 7 (CHERNICHARO *et al.*, 2001):



A concentração de cloro residual total saltou de 1,37 mg.L⁻¹, em 10 minutos de batelada, para 3mg.L⁻¹, em 70 minutos de operação do reator. Nota-se, portanto, que é possível afirmar que o processo é capaz de gerar as espécies que compõem o cloro residual total. A formação desses compostos corrobora o resultado mostrado na Figura 1, que demonstra o aumento do potencial ORP, atribuído a geração de compostos oxidantes pelo processo de EFCA e ainda comprova a validade das equações químicas sugeridas para o processo.

O experimento foi interrompido aos 70 minutos uma vez que atingiu o limite de detecção do método de análise empregado. Este trabalho não foi capaz de comprovar, mas é possível que esses níveis de cloro residual total atinjam níveis bem mais elevados, se for levado em consideração o gráfico do ORP do processo, que atinge um patamar de estabilização somente em 150 minutos de batelada.

RESULTADOS: EFEITO DA VARIAÇÃO DA FREQUÊNCIA

Objetivou-se nesta etapa do trabalho avaliar a EFCA como metodologia de pré-tratamento da biomassa algal para a extração de lipídios da mesma, ou seja, procurou-se quantificar o potencial desta metodologia quanto ao rompimento da parede celular das microalgas, para que assim, este fenômeno auxilie na extração dos lipídios através da exposição do conteúdo intracelular.

O rendimento lipídico percentual da biomassa algal separada no R1 atingiu patamares de um pouco mais de 10% para quatro das cinco frequências testadas, não havendo diferenças evidentes entre elas, como pode ser visto na Figura 2. O grupo controle representa o valor de rendimento lipídico obtido da biomassa algal que não foi submetida à EFCA. No intervalo de frequência entre 0 – 0,206 KHz, foram obtidos resultados inferiores em relação aos demais intervalos aplicados.

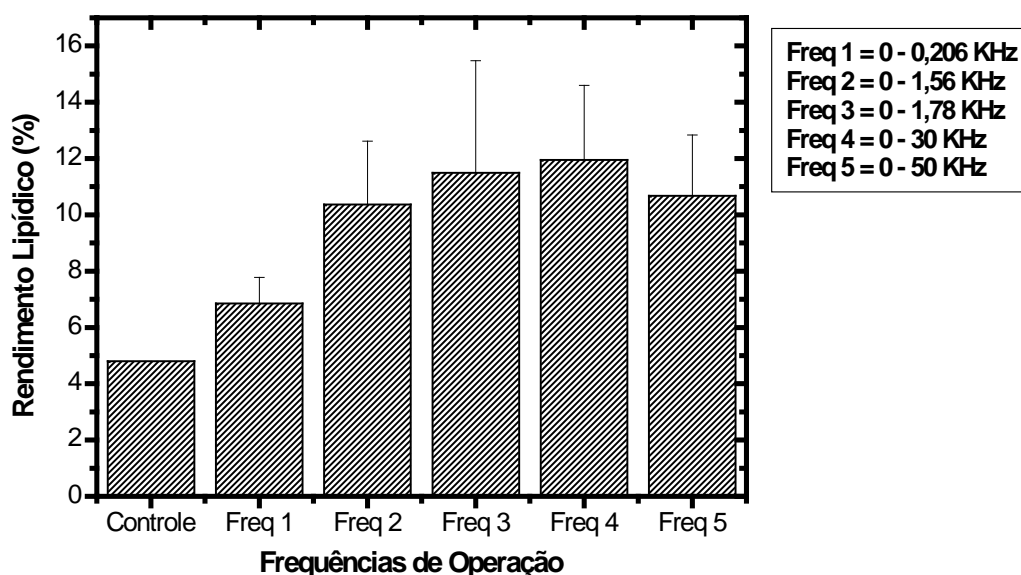


Figura 2: Efeito de diferentes faixas de frequências de operação no rendimento lipídico da biomassa algal

Segundo Once et. al (2013) o rendimento lipídico ou produtividade de lipídios é considerado um indicador do potencial da biomassa algal para produção de biodiesel. O rendimento lipídico foi, de acordo com a Figura 40, superior ao encontrado para biomassa sem aplicação de pré-tratamento, o que comprova o potencial da EFCA no rompimento celular e liberação dos lipídeos, os quais ascendem e ficam aderidos à biomassa algal flotada.

Koberg et al. (2011) compararam a eficiência do micro-ondas e do ultrassom na ruptura celular de microalgas do gênero *Nannochloropsis* com extração lipídios pelos solventes metanol e clorofórmio na proporção 1:2 (v/v). O pré-tratamento foi realizado utilizando um ultrassonicador com uma frequência de 20 KHz por 5 minutos e um aparelho de micro-ondas operando a 2,45 GHz de frequência por 5 minutos a 70% da sua potência. Os autores reportaram um rendimento (em biodiesel) de 10,7% no grupo controle, de 18,9% no grupo tratado com ultrassom e de 32,8% no grupo submetido à radiação de micro-ondas. Os autores justificam

o resultado obtido pelo incremento da temperatura, já sob radiação de micro-ondas o aumento da temperatura é mais elevado que o proporcionado pelo processo de sonicação, o que acarreta a maior ruptura das células e, consequentemente, maior liberação de lipídios para conversão a biodiesel por transesterificação.

Prabakaran e Ravindran (2011) realizaram ensaios de ruptura celular com *Chlorella sp.*, *Nostoc sp.* e *Tolypothrix sp.* que foram isoladas a partir de lagoas de água doce do entorno da cidade de Gandhigram, Distrito de Dindigul, Tamil Nadu, na Índia. Metodologias diferentes, incluindo autoclave, micro-ondas, ultrassom e tratamento de solução de NaCl a 10%, foram testadas para identificar o método mais eficaz de rompimento celular. Os lipídios totais das três espécies de microalgas foram extraídos utilizando uma mistura de clorofórmio e metanol. Para os autores o método de ultrassom apresentou-se como o mais eficiente e de mais fácil aplicação para extração de lipídios de microalgas e a espécie *Chlorella sp.* foi a que apresentou os melhores resultados.

Pereira Neto *et al.* (2013) estudaram pré-tratamento por ultrassom de culturas de *C. minutissima*, *T. pseudonana* e *T. fluviatilis*, obtidas do banco de micro-organismos Marinhos (BMM) do Instituto Oceanográfico da Universidade de São Paulo, Brasil. Segundo os autores, os resultados mostraram um teor de lipídios de 15,5% (% peso seco) para *C. minutissima*, 40,3% para *T. fluviatilis* e 39,5% para *T. pseudonana*.

Uma vez que no presente estudo as análises foram conduzidas em matrizes ambientais, muitas espécies de microalgas interagem, de forma que o rendimento lipídico encontrado neste trabalho deve ter uma alta influência de espécies que naturalmente possuem maior ou menor conteúdo lipídico percentual.

Para elucidação do mecanismo de ruptura celular, três rotas são sugeridas: mecânica, química e o efeito de ambas. A primeira sugere que a parede celular das microalgas seja rompida devido às altas vibrações derivadas do aumento da frequência, motivo pelo qual foram selecionadas faixas de frequência próximas as do ultrassom (45 KHz), método que se utiliza deste mecanismo para provocar o rompimento celular (LEE *et al.*, 2010; WAHLEN; WILLIS; SEEFELDT, 2011).

Já o mecanismo químico propõe que as espécies oxidantes H_2O_2 , O_3 , radical hidroxila, íon hipoclorito e as mono, di e tricloraminas formadas durante o processo, promovam a exposição do conteúdo lipídico das células. Middelberg (1995) reporta a ruptura celular de micro-organismos e cita os íons hidróxido e hipoclorito como possíveis responsáveis por quebras na estrutura da sua parede celular. Sugizaki, Iwata e Takeuchi (2000) apud Azarian (2007), afirmam também que a presença de íons cloreto provoca formação de oxidantes que se tornam os principais agentes para a ruptura das células algais.

A partir dos resultados obtidos e mostrados na Figura 2 não se pode precisar se o mecanismo de rompimento celular é mecânico, químico ou uma mistura dos dois, já que a mudança de frequência da primeira para a segunda faixa alterou a eficiência de extração dos lipídios, o que abre espaço para a hipótese de ruptura por mecanismo mecânico. Sugere-se, porém, que para a menor faixa de frequência estudada, a amplitude de vibrações não atingiu os mesmos patamares alcançados para os outros intervalos analisados, resultando em uma diminuição da eficiência de rompimento molecular da água, que pode levar a uma menor geração de agentes oxidantes que porventura provocariam a ruptura, ou pode diminuir o efeito mecânico das vibrações sobre as microalgas.

RESULTADOS: EFEITO DA VARIAÇÃO DO TEMPO DE BATELADA

Na Figura 3 são mostrados os valores de rendimento lipídico percentual conforme o aumento dos tempos de batelada no R2. Percebe-se que o tempo de 140 minutos foi o mais adequado ao rompimento, atingindo cerca de 14% de rendimento lipídico percentual. Tal rendimento foi também obtido por Wahlen, Willis e Seefeldt (2011), em cerca de 14,4%, a 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.

Lee *et al.* (2010), utilizando clorofórmio/metanol (1:1, v / v) como solventes para extração de lipídios, também estudaram diversas metodologias de pré-tratamento para extração lipídios totais de outras três espécies de microalgas: *Botryococcus sp.*, *Chlorella vulgaris*, e *Scenedesmus sp.* Para *Botryococcus sp.*, por exemplo, micro-ondas e homogeneização do tipo bead beater foram os métodos mais eficazes dentre os experimentados,

chegando a atingir 28,6% e 28,1%, respectivamente. Já o ultrassom atingiu apenas 8,8% de eficiência de extração de lipídios. Para *Chlorella vulgaris*, no entanto, autoclavagem e micro-ondas foram os melhores métodos, enquanto a homogeneização mostrou-se a metodologia menos eficaz com cerca de 7,9% de eficiência de extração.

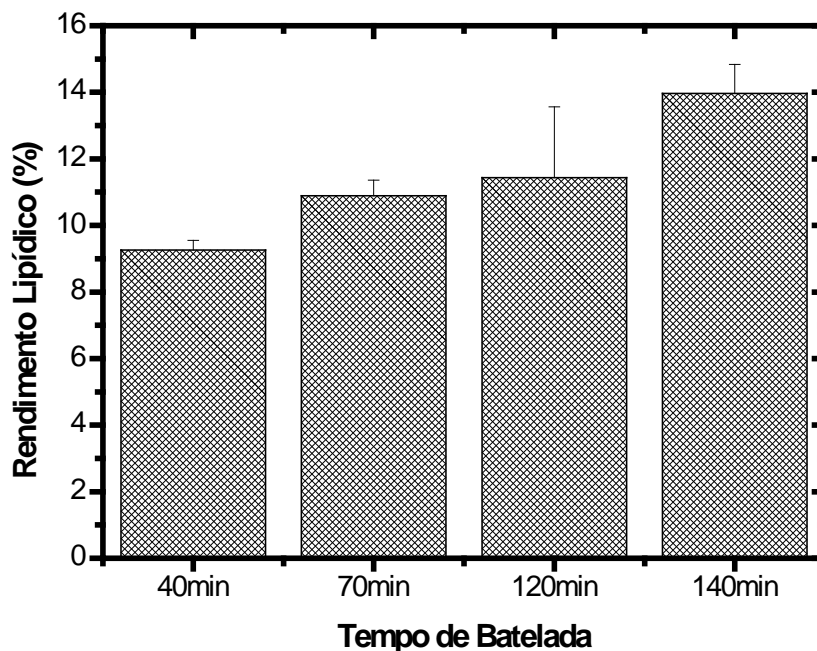


Figura 3: Efeito de diferentes tempos de operação do R2 no rendimento lipídico da biomassa algal sem o uso de coagulantes

Ainda segundo Lee et. al (2010) o processo de homogeneização do tipo *bead beater*, por exemplo, que foi um dos mais eficazes para o pré-tratamento de *Chlorella vulgaris*, não é uma metodologia de fácil ampliação de escala. Já a eletroflotação por corrente alternada, neste trabalho apresentada, mostrou-se eficaz na extração de lipídios tanto em escala de bancada quanto em escala piloto.

Silva (2013) testou a mesma metodologia que a empregada neste trabalho. A autora comparou a eletroflotação por corrente alternada com métodos tradicionais no pré-tratamento de biomassa algal oriunda de lagoas de estabilização. Entre as metodologias tradicionais testadas, o micro-ondas foi a que apresentou maior rendimento lipídico ($33,7 \pm 5,30\%$), diferente estatisticamente da autoclave ($15,4 \pm 2,26\%$) e ultrassom ($13,3 \pm 2,96\%$). Para a EFCA, o rendimento lipídico foi de $24,8 \pm 7,05\%$. A diferença entre os resultados do trabalho de Silva (2013) e os desta pesquisa devem ter ocorrido devido à diversidade fitoplanctônica das lagoas de estabilização, a época do ano em que foram feitas as coletas e a operação e manutenção das próprias lagoas, fatores que podem mudar sensivelmente a concentração de microalgas e as características do efluente.

O incremento do potencial de rompimento celular conforme foram acrescidos os tempos de batelada é um indício de que o mecanismo de ruptura se dá através das espécies oxidantes geradas no processo, já que ao passo que os intervalos de tempo aumentam, mais agentes oxidantes são gerados no processo, aumentando assim a probabilidade de contato entre as células algais e os compostos químicos, prováveis responsáveis pelo pré-tratamento.

Nota-se que o aumento do rendimento lipídico com o incremento do tempo de operação do reator, possivelmente é mais um indício de que o mecanismo de rompimento celular é o químico, uma vez que com o aumento do tempo de batelada mais agentes oxidantes foram gerados, logo, havendo uma concentração maior destas espécies, há uma intensificação do rompimento celular, porém não é possível cravar com certeza tal informação. Experimentos posteriores a este trabalho poderão estabelecer de forma mais clara o tipo de mecanismo ou até comprovar a possibilidade de haver um efeito conjunto entre as duas rotas propostas.

CONCLUSÃO

A EFCA mostrou-se ainda capaz de promover com eficiência o rompimento celular das microalgas e fazer com que os lipídeos liberados se aderissem à biomassa algal separada pelo processo. Foi possível alcançar um rendimento lipídico de até 14% em peso de massa seca, mesmo os estudos tendo sido realizados com matriz diversa de microalgas proveniente das lagoas de estabilização.

O estudo dos mecanismos envolvidos revelou a boa capacidade do sistema em gerar gás hidrogênio, o qual além de ajudar na separação das microalgas pode tornar futuramente o processo energeticamente sustentável. Além disso, foi verificada a geração de espécies oxidantes que ajudam tanto o processo de separação quanto possivelmente de ruptura celular. O efeito de diferentes frequências de vibração nos rendimentos lipídicos encontrados não foi aparente.

Não foi possível, no entanto, cravar qual o mecanismo mais significativo de rompimento celular, apesar de haverem muitos indícios de que ambos, químico e mecânico, são hipóteses válidas e importantes.

A utilização de microalgas diretamente de lagoas de estabilização mostrou-se uma potencial alternativa aos processos de obtenção de biomassa tradicionalmente utilizados (fotobiorreator e lagoas do tipo raceway), sendo que a tecnologia proposta se confirma atrativa para todos processos que demandem separação algal.

Como perspectivas futuras para este trabalho pode-se fazer o aproveitamento energético do hidrogênio gerado pelo processo, buscar a melhor elucidação do mecanismo de rompimento celular através da adição gradual de agentes redutores com o objetivo de mensurar a ação do mecanismo mecânico estando inibidos os agentes oxidantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AHMAD 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, 2011
2. AZARIAN, G. H. *et al.* Algae removal by electro-coagulation process, application for treatment of the effluent from a industrial wastewater treatment plant. **Iranian J Publ Health**, v. 36, n. 4, p. 8, 2007.
3. BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method of total lipid extraction and purification. **Canadian Journal of Biochemistry and Physiology**, v. 37, n. 8, 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. CHEN, X.; CHEN, C.; YUE, P. I. Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation, **Sep. Purif. Technol.**, v. 19, p. 65, 2000.
6. CHERNICHARO, C. *et al.* Pós-tratamento de Efluentes Anaeróbios por Sistemas de Desinfecção. Projeto PROSAB, 544p, Belo Horizonte, 2001.
7. CHISTI. Biodiesel from microalgae. **Biotechnology Advances**, v. 25, n. 3, p. 294–306, maio. 2007.
8. DEMIRBAS; FATIH DEMIRBAS, M. Importance of algae oil as a source of biodiesel. **Energy Conversion and Management**, v. 52, n. 1, p. 163–170, jan. 2011.
9. GREENWELL, H. C. *et al.* Placing microalgae on the biofuels priority list: A review of the technological challenges. **J R Soc Interface**, v. 7, n. 46, p. 703–726, May 6 2010.
10. HALIM; 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.
11. KOBBERG, M. *et al.* Bio-diesel production directly from the microalgae biomass of *Nannochloropsis* by microwave and ultrasound radiation. **Bioresour. Technol.**, v. 102, n. 5, p. 4265–4269, 2011.
12. LEE *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.
13. MATA; 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.
14. McMILLAN *et al.* Evaluation and comparison of algal cell disruption methods: Microwave, waterbath, blender, ultrasonic and laser treatment. **Applied Energy**. v. 103, p. 128–134, 2013.

15. MOLINA GRIMA *et al.* Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnology Advances**, v. 20, n. 7–8, p. 491–515, 2003.
16. ONCE S. S. Microalgae for a macroenergy world. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V. 26, p. 241-264, 2013.
17. PEREIRA NETO A. M. *et al.* Improvement in microalgae lipid extraction using a sonication-assisted method. **Renewable Energy**. v. 55, p. 525-531, 2013.
18. PRABAKARAN, P.; RAVINDRAN, A. D. A comparative study on effective cell disruption methods for lipid extraction from microalgae. **Letters in Applied Microbiology**, v. 53, n. 2, p. 150-154, 2011.
19. RAWAT *et al.* Dual role of microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. **Special Issue of Energy from algae: Current status and future trends**, v. 88, n. 10, p. 3411–3424, out. 2011.
20. SHOW, K.; LEE D.; CHANG J. Algal biomass dehydration. **Bioresource Technology**. v. 135, p. 720–729, 2013.
21. SILVA, A. P. F. S. **Eletroflotação por corrente alternada aplicada à separação e ruptura celular de microalgas: um avanço na viabilidade da geração de biodiesel**. 2013. 120 (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil/Saneamento Ambiental, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
22. UDUMAN *et al.* A parametric study of electrocoagulation as a recovery process of marine microalgae for biodiesel production. **Chemical Engineering Journal**, v. 174, n. 1, p. 249–257, 15 out. 2011.
23. WAHLEN; 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, 2011.