

II-307 - RECUPERAÇÃO DE MICROALGAS CULTIVADAS EM ÁGUA NEGRA APLICANDO SEMENTES DE *MORINGA OLEIFERA* LAM COMO COAGULANTE NATURAL

Débora Fernanda Santos da Silva⁽¹⁾

Engenheira Ambiental e Sanitarista pelo Centro Universitário de Lins (EEL/UNILINS). Mestranda em Engenharia Civil e Ambiental pela Universidade Estadual “Júlio de Mesquita Filho” (FEB/UNESP).

Larissa Quartaroli⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO). Mestre em Ciências Florestais pela Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná (UNICENTRO). Doutora em Engenharia Civil pela Universidade Federal de Viçosa (UFV). Especialista de Projetos e Pesquisa I do Laboratório de Microbiologia Ambiental Aplicada (UFV).

Gustavo Henrique Ribeiro da Silva⁽³⁾

Engenheiro Civil e Mestre em Saneamento e Ambiente pela Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Doutor em Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo (EESC/USP). Pós-doutorado pelo Instituto Holandês de Ecologia - Universidade de Wageningen. Professor da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (FEB/UNESP).

Endereço⁽¹⁾: Avenida Engenheiro Edmundo Carrijo Coube, 14-01 - Bauru - SP - CEP: 17033-360 - Brasil - Tel: (14) 3103-6000 - e-mail: deborafernandavzt2015@gmail.com.

RESUMO

As microalgas apresentam um alto potencial para a recuperação de macro e micronutrientes presentes nas águas residuárias. Entretanto, há um desafio enfrentado no cultivo de microalgas em fotobiorreatores, direcionado à etapa de separação. Muitos métodos de separação têm apresentado vantagens e desvantagens que variam em quesitos de energia e produtos aplicados durante o tratamento. A coagulação, floculação e sedimentação são etapas que regem a separação das microalgas, e que apresentam grandes vantagens quando aplicados coagulantes naturais. Dentre os vários coagulantes naturais existentes a *Moringa Oleifera* Lam apresenta ser uma alternativa atraente por ser um produto biodegradável, de baixo custo e que garante uma biomassa com baixa toxicidade. O objetivo da pesquisa foi avaliar a separação de microalgas cultivadas em água negra simulada digerida anaerobicamente, por meio de ensaios de coagulação/floculação seguido pela etapa de sedimentação utilizando sementes de *Moringa Oleifera* Lam como coagulante natural. Para tal, foram realizados ensaios, em escala de bancada, variando as dosagens de *Moringa Oleifera* Lam (425 a 550 mg.L⁻¹) e os tempos de sedimentação (35 e 45 minutos). Com intenção de proporcionar economia e sustentabilidade para o sistema, a melhor concentração de coagulante estudada foi 425 mg.L⁻¹, promovendo remoção de 88% da turbidez e reduções de 81%, 84% e 81% das densidades ópticas em 540, 682 e 750 nm.

PALAVRAS-CHAVE: Microalgas, Água negra, Nutrientes, Coagulantes naturais, *Moringa Oleifera* Lam.

INTRODUÇÃO

O aumento da população global e a grande exploração de recursos finitos têm sido alvo de muitas pesquisas que buscam alternativas para garantir o desenvolvimento sustentável. Muitos recursos essenciais estão sendo esgotados, e outras fontes não têm sido devidamente exploradas. Caso comum apresentado pelo fósforo, elemento químico incluído na lista de materiais críticos pela União Europeia, devido à dificuldade de exploração e o perigo de sua dispersão como poluente no meio ambiente. Por um lado, ocorre a exploração excessiva das fontes de recursos limitados, e por outro a falta de tecnologias que recupere nutrientes em fontes mais acessíveis, tais como os nutrientes que são liberados todos os dias nos nossos banheiros (SECO, et al., 2018; FERNANDES et al., 2017).

Os resíduos humanos (urina e fezes) contribuem com 68% de fósforo total (P) presente na água negra, que se recuperados podem suprir 22% da demanda global de fósforo (P), além de nitrogênio, potássio, cálcio e magnésio, que podem ser aplicados para melhorar a qualidade de fertilizantes (FERNANDES et al., 2017). Dentre as tecnologias aplicadas para a recuperação de macro e micronutrientes nas águas residuárias, os usos de microalgas cultivadas em fotobiorreatores se destacam, visto sua capacidade de fixar o dióxido de carbono, por meio da fotossíntese, e utilizar as águas residuárias como fonte de nutrientes para seu crescimento (UDOM et al., 2013).

Após assimilação de nutrientes e crescimento em ambientes artificiais outras tecnologias devem ser utilizadas para o desprendimento das células algais do seu meio de cultivo (RAWAT et al., 2011). Em pequena escala, a separação não apresenta problemas ao sistema produtivo de microalgas. Entretanto, o cultivo realizado em grande escala, contribui com o elevado volume e o aumento significativo no custo de produção e recuperação da biomassa, no qual apresenta cerca de 20 a 60% dos custos direcionados à etapa de separação (GRIMA et al., 2003). Por tais motivos, a separação das microalgas pode influenciar tanto na produção quanto na qualidade dos produtos finais, apresentando a necessidade de se aplicar um método que seja eficiente, econômico e sustentável (SINGH e PATIDAR, 2018).

Atualmente, vários métodos convencionais têm sido aplicados para a separação das microalgas, tais como: a centrifugação, filtração, flotação, eletrocoagulação/eletrofloculação e coagulação/floculação seguido pela etapa de sedimentação (GRIMA et al., 2003; SINGH e PATIDAR, 2018). A centrifugação é um método rápido e universal, porém necessita de uma grande demanda energética, o qual torna o processo oneroso (TEXEIRA et al., 2012). A filtração é eficaz para células relativamente grandes, mas limita o tipo de espécie a ser cultivada por apresentar eficiência reduzida para células pequenas (TEXEIRA et al., 2012). A flotação por ar dissolvido utiliza de bolhas de tamanhos de 10 a 100 μm , porém bolhas superdimensionadas quebram facilmente os flocos e diminuiu drasticamente a eficiência (SINGH e PATIDAR, 2018). O processo de eletrocoagulação/eletrofloculação baseia-se na eletrólise do soluto por eletrodos a base de ferro e alumínio, mas a necessidade constante de regular o aparelho pode levar a contaminação da biomassa de microalgas (VANDAMME et al., 2011).

O processo de coagulação/floculação seguido pela etapa de sedimentação é uma opção eficiente e de fácil operação, porém limitado se aplicados coagulantes químicos, devido à contaminação da biomassa por sais metálicos. Neste sentido, para manter as vantagens deste método quanto na separação de microalgas a melhor alternativa seria a aplicação de coagulantes naturais, pois não causam danos as células algais e garante uma biomassa de microalgas com boas características para utilização (VANDAMME et al., 2011; SINGH e PATIDAR, 2018).

Diversos coagulantes naturais estão sendo utilizados para o tratamento de águas residuárias, tais como a quitosana, tanino, amido catiônico e a *Moringa Oleifera* Lam. Dentre os coagulantes naturais as sementes de *Moringa Oleifera* Lam, têm se destacado na literatura por ser um produto de fonte renovável e de baixo custo, além de gerar uma biomassa com baixa toxicidade, sem causar impacto negativo ao meio ambiente (VALVERDE, 2014; HAMID et al., 2016).

A *Moringa Oleifera* Lam é uma das 14 espécies de plantas tropicais pertencente à família *Moringaceae* e que vem se destacando como uma alternativa sustentável para a coagulação de microalgas. A *Moringa Oleifera* Lam é amplamente cultivada em regiões da África, Ásia e América, estudos afirmam que as sementes da *Moringa Oleifera* Lam possuem certa quantidade de proteínas que se assemelham a atuação dos polieletrólitos catiônicos, que adicionados à água garante uma boa redução da turbidez (GALLÃO et al., 2006).

O objetivo da pesquisa foi avaliar a separação de microalgas cultivadas em água negra simulada digerida anaerobicamente, por meio da coagulação/floculação e sedimentação utilizando a *Moringa Oleifera* Lam como coagulante natural, para fins de utilização.

MATERIAIS E MÉTODOS

EFLUENTE DE ESTUDO

Os testes experimentais foram realizados no Laboratório de Águas Residuais, do Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” (UNESP), Campus Bauru, São Paulo. No Brasil, não se realiza a segregação da água negra, portanto foi utilizada para o estudo uma água negra simulada, realizada pela mistura de dejetos suínos e esgoto doméstico.

A água negra simulada foi digerida anaerobicamente em reator UASB, em escala piloto. Em seguida, a água negra previamente tratada foi encaminhada para fotobiorreator do tipo *Flat Panel* (Figura 1) operado em regime batelada com capacidade de 50L. A espécie utilizada como inóculo foi a *Chlorella sorokiniana* 211/8k, adquiridas pela *Culture Collection of Algae and Protozoa* – CCAP (Oban, Escócia). As microalgas foram cultivadas em fotobiorreator por um período de 7 dias, sendo realizado o monitoramento das fases de crescimento.

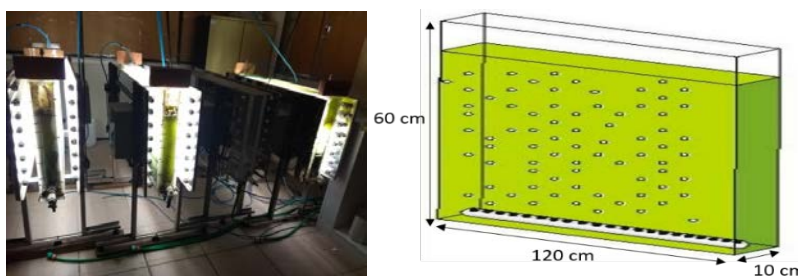


Figura 1: Fotobiorreatores *flat panel*. Fonte: Sueitt, 2016.

Após batelada, 45 L do efluente eram armazenados para a realização dos testes de separação das microalgas. Com finalidade de realizar um novo ciclo de crescimento das microalgas em fotobiorreator, 5L do efluente da batelada anterior eram utilizados como inóculo e o restante completado com efluente anaerobicamente tratado para início de um novo ciclo (SLOMPO, 2018).

AGENTE COAGULANTE

O preparo do coagulante natural em pó integral com granulometria específica foi realizado conforme metodologia proposta por Valverde (2014). Foram separadas em média 150 sementes de *Moringa Oleifera* Lam dos lotes adquiridos. As sementes foram previamente descascadas, trituradas em liquidificador industrial (Bermar/modelo BM47 800W) durante 3 minutos e homogeneizada em peneira (Bertel /Tyler 35 mesh) com abertura de 425 μm . Em seguida o pó foi levado para estufa de recirculação de ar (Nova Ética) em temperatura de 60°C por um período de 10 minutos.

PROCEDIMENTO DE ENSAIO

Os ensaios que simularam o processo de coagulação/floculação, em escala de bancada, foram realizados no equipamento *Jar-Test* (PoliControl/FlocControl IV). Para a realização dos ensaios alguns parâmetros operacionais foram fixados conforme valores encontrados na literatura (Teixeira et al. 2012; Hamid et al. 2016): velocidade de mistura rápida (VMR) de 150 rpm, tempo de mistura rápida (TMR) de 3 min, velocidade de mistura lenta (VML) de 30 rpm, tempo de mistura lenta (TML) de 20 min. A etapa de sedimentação foi avaliada pelo tempo de sedimentação (TS) de 35 e 45 minutos.

Para os testes foram adicionados 2L do efluente nos jarros e o pH mantido em ambiente neutro. Foi separado um jarro chamado como “branco”, no qual o efluente foi submetido apenas às rotações por um intervalo de tempo, sem realizar a aplicação do coagulante de *Moringa Oleifera* Lam (0 mg.L^{-1}). Nos demais jarros foram

testados diferentes dosagens do coagulante (425, 450, 475, 500, 525 e 550 mg.L⁻¹). Os tempos de sedimentação (35 e 45 minutos) foram avaliados tanto para o branco quanto para as dosagens aplicadas.

O efluente de estudo foi caracterizado pelos seguintes parâmetros: pH, temperatura, turbidez, densidade óptica (540, 682 e 750 nm), demanda química de oxigênio (DQO), nitrogênio total (N) e fósforo total (P). A fim de avaliar o desempenho do sistema, após aplicação do coagulante e sedimentação das microalgas, foi retirado uma alíquota de 500 mL de cada jarro e analisados pH, turbidez e densidades ópticas. A leitura da demanda química de oxigênio (DQO), das densidades ópticas, do nitrogênio total e do fósforo total foram realizadas em espectrofotômetro (2500/HACH), e a turbidez realizada em turbidímetro (2100N/HACH). Todas as análises foram realizadas em triplicata e de acordo com os procedimentos recomendados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, AWWA, WEF 2005).

ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os resultados foram avaliados pelo teste de comparação de médias, teste *t de Student*, com 95% de confiança, a fim de verificar as diferenças significativas entre os parâmetros de controle (MILLER e MILLER, 1993).

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Tabela 1 estão apresentadas as características da água residuária utilizada para a realização dos ensaios.

Tabela 1 Caracterização do efluente proveniente de fotobiorreatores.

PARÂMETROS	EFLUENTE
pH	7,2 ± 0,1
Temperatura (°C)	24 ± 1
Turbidez (NTU)	168 ± 1
DO 540 nm	2,6 ± 0,1
DO 682 nm	3,2 ± 0,1
DO 750 nm	2,2 ± 0,1
DQO (mg.L ⁻¹)	823 ± 93
N total (mg.L ⁻¹)	190 ± 9
P total (mg.L ⁻¹)	55 ± 14

A partir da Tabela 1 é possível verificar os elevados valores de turbidez e das densidades ópticas, indicativos da existência de microalgas no efluente de estudo. Segundo Kliphuis et al., (2010) apresentam uma razão entre a densidade óptica em 682 nm e 540 nm como uma medida relativa da quantidade de clorofila-a presente nas células. Para tal, nesta pesquisa a razão entre a densidade óptica em (682 nm) e em (540 nm) foi de 1,23 apresentando células algais saudáveis mesmo após armazenamento e garantindo estabilidade na concentração de microalgas para a etapa de separação. Os elevados valores de nitrogênio e fósforo apresentam alta concentração de nutrientes presentes no efluente e assimilado pelas microalgas.

Os resultados da remoção da turbidez e das reduções das densidades ópticas obtidas após coagulação/floculação, para os tempos de sedimentação de 35 e 45 minutos estão apresentados nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Nas Figuras 2 e 3, é possível observar que as concentrações da *Moringa Oleifera* Lam analisadas apresentaram eficiências de remoção de turbidez entre 70 a 90%, para os dois tempos de sedimentação estudados. Os ensaios em “branco” apresentaram redução dos parâmetros entre 14 a 24%.

Os resultados avaliados no tempo de sedimentação de 35 minutos, após aplicação do coagulante natural nas dosagens de 425 e 450 mg.L⁻¹, apresentaram menores eficiências se comparadas às demais concentrações da faixa de estudo, sendo alcançadas cerca de 80% de remoção da turbidez. As dosagens de 475, 500, 525 e 550 mg.L⁻¹ apresentaram a remoção deste mesmo parâmetro em 88%, 89%, 90% e 90%. Por meio das análises estatísticas foi possível observar que a concentração do coagulante aplicado a cada 25 mg.L⁻¹, não apresentaram diferenças significativas (p=0,05).

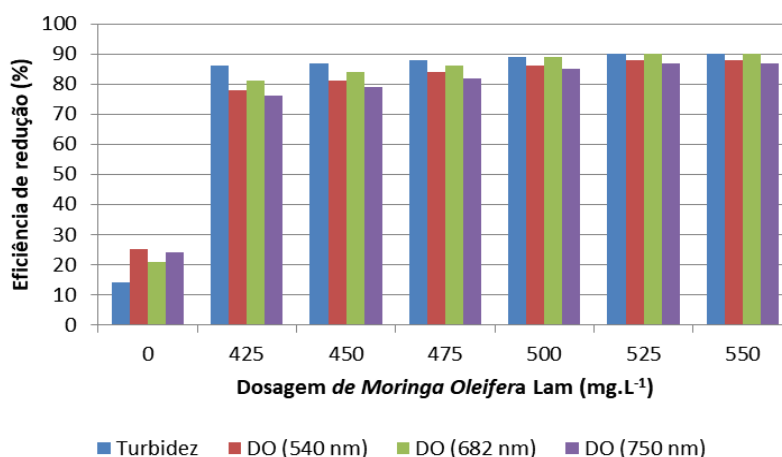


Figura 2: Eficiência de remoção da turbidez e densidade óptica em 35 minutos de sedimentação

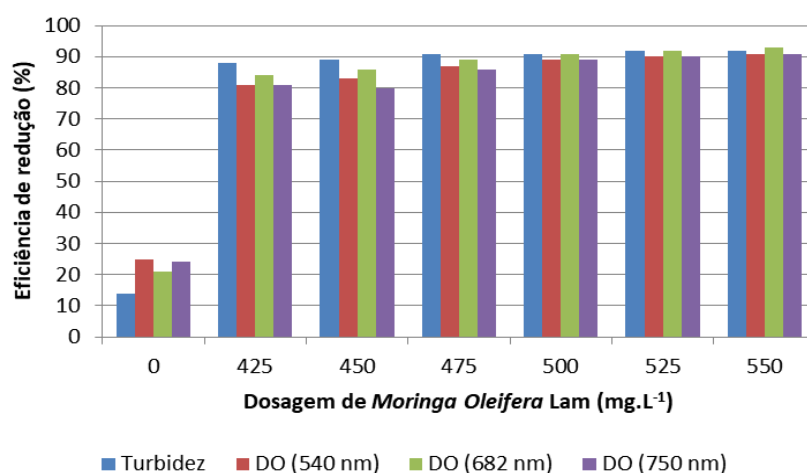


Figura 3: Eficiência de remoção da turbidez e densidade óptica em 45 minutos de sedimentação.

As eficiências de redução dos parâmetros de controle do efluente “branco” no tempo de sedimentação de 45 minutos foram similares aos valores obtidos em 35 minutos de sedimentação. Conforme análises estatísticas, o efluente “branco” apresentou diferenças significativas apenas comparadas às demais dosagens do coagulante natural (p≤0,05), demonstrando a boa eficiência das sementes de *Moringa Oleifera* Lam quando utilizadas como coagulante natural. Os ensaios com concentrações entre 475 a 550 mg.L⁻¹ apresentaram eficiência de remoção entre 91 a 93% da turbidez, e reduções entre 84% a 88% da densidade óptica (540 nm), 89 a 93% da densidade óptica (682 nm), e 82% a 87% da densidade óptica (750 nm).

Teixeira et al. (2012), aplicaram 1000 mg.L⁻¹ das sementes de *Moringa Oleifera* Lam para separação da *Chlorella vulgaris*, em pH igual a 9,2, e alcançaram uma separação de 89%, em 120 minutos de sedimentação. No estudo apresentado por Udom et al. (2013) a eficiência de separação da espécie *Chlorella* do meio de cultivo foi de 85%, sendo aplicado 4.670 mg.L⁻¹ de semente de *Moringa Olifera* Lam, em pH maior que 6 e 60 minutos de sedimentação. Nota-se que a quantidade de sementes aplicadas como coagulante natural

apresentado por Teixeira et al. (2012) e Udom et al. (2013) foram superiores as dosagens avaliadas nesta pesquisa. Nas aplicações de dosagens entre 425 a 550 mg.L⁻¹ de semente de *Moringa Oleifera* Lam, foi possível obter uma eficiência média de separação entre 88% a 93%, em pH igual a 7,2 e 45 minutos de sedimentação, garantido uma boa separação das microalgas, economia na aplicação do coagulante natural e menor tempo de sedimentação.

O valor de pH do efluente possui grande importância na etapa de separação das microalgas, pois pode ser um fator limitante na densidade da carga de superfície das algas e alterar a eficiência da coagulação (FRANCISCO, 2016). Na Figura 4 estão apresentados os valores de pH obtidos após o ensaio de coagulação/floculação e sedimentação.

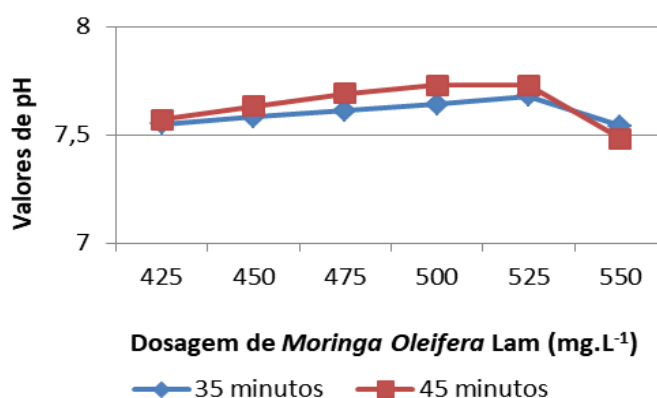


Figura 4: Alteração dos valores de pH de coagulação.

O valor do pH inicial era de $7,3 \pm 0,1$, após a etapa de mistura rápida e mistura lenta o pH do jarro “branco” aumentou para 7,5, nos dois tempos de sedimentação estudados. Nos demais jarros, o qual foram aplicados diferentes concentrações do coagulante (425 a 550 mg.L⁻¹), o maior valor de pH verificado foi de 7,7, sendo observados nas concentrações de 500 e 525 mg.L⁻¹, em 45 minutos de sedimentação. Em geral, os valores de pH não apresentaram diferença significativa ($p=0,05$). As sementes de *Moringa Oleifera* Lam não alteraram o pH do efluente e, portanto, descartou a necessidade de se aplicar reagentes para a correção do pH final do efluente tratado.

Assim como a alteração do pH, o excesso de coagulante aplicado ao tratamento pode provocar a reversão das cargas elétricas das superfícies das microalgas, na maioria dos casos podem inverter as cargas negativas para positivas, e permitir que as células algais permaneçam em suspensão sem gerar flocos densos para a sedimentação (VANDAMME et al., 2011). Nesta pesquisa observou que valores acima de 550 mg.L⁻¹ podem ser inviáveis para este valor de pH, já que as eficiências obtidas permaneceram constantes até a última concentração da faixa de coagulante estudada.

CONCLUSÕES

Diante de todos os fatos expostos as sementes de *Moringa Oleifera* Lam apresentaram ser um ótimo agente coagulante para a separação de microalgas. A concentração de 425 mg.L⁻¹ apresentou vantagens em termos econômicos, de eficiência e de sustentabilidade, no qual foi possível obter remoção de 88% da turbidez e reduções de 81%, 84% e 81% das densidades ópticas (540, 682 e 750 nm) para 45 minutos de sedimentação, além das sementes não alterarem o pH de forma significativa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 2005 21th edn, American Public Health Association/American Water Works Association/Water Environment Federation, Washington DC, USA.
2. FERNANDES, T. V. Toward an Ecologically Optimized N:P Recovery from Wastewater by Microalgae. *Frontiers in microbiology*. v. 8, p. 1742, 2017.
3. FRANCISCO, S. A. Recuperação de microalgas cultivadas em efluente de tratamento anaeróbio de esgoto por processo de coagulação-floculação. Universidade Federal do Espírito Santo., Vitória, 2016.
4. GALLAO, I. M.; DAMASCENO, L. F.; BRITO, E. S. Avaliação química e estrutural da semente de *Moringa*. *Revista Ciência Agronômica*, v. 37, n. 1, p. 106-109., 2006.
5. GRIMA, G.E.; BELARBI, E.-H, FERNÁNDEZ, A. A.; MEDINA, R.; YUSUF, C. Recovery of microalgae biomass and metabolites: process options and economics. *Biotechnology Advances*, v. 20, p. 491 – 515, 2003.
6. HAMID, S. H. A., LANANAN, F., KHATOON, H., ENDUT, A. A study coagulating protein of *Moringa Oleifera* in microalgae bio-flocculation. *International Biodeterioration & Biodegradation.*, v. 113, p. 310-317.
7. KLIPHUIS, A. M. J., WINTER, L., VEJRAZKA, C., MARTENS, D. E., JANSSEN, M., WIJFFELS, R. Photosynthetic efficiency of *Chlorella sorokiniana* in a turbulently mixed short light-path photobioreactor. *Biotechnology Progress.*, v. 26, p. 687-696, 2010.
8. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. *Statistic for Analytical Chemistry*, third ed. Ellis Horwood PTR Prentice Hall. 233 p. 1993.
9. RAWAT, I., KUMAR, R., MUTANDA, T., BUX, F. Dual role microalgae: Phycoremediation of domestic wastewater and biomass production for sustainable biofuels production. *Applied Energy*, v. 88, p. 3411-3424.
10. SECO, A.; HERMANN, L.; KABBE, C. Green and circular economy. SOS fosforo: Quale futuro sostenibile. Disponível em: <<https://www.ecomondo.com/eventi/programma/seminari-e-convegni/e8587300/european-nutrient-event-towards-circular-economy-of-phosphorus.html>> Acesso em: 17 outubro, 2018.
11. SINGH, G.; PATIDAR, S. K. Microalgae harvesting techniques: A review. *Journal of Environmental Management*, v. 217. p. 499-508, 2018.
12. SLOMPO, N. D. M. Monitoramento e avaliação de sistema de tratamento para águas negras composto por Reator UASB, Fotobiorreator, Flotação e processos de desinfecção. Dissertação (Doutorado) – Universidade de São Paulo – Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos, São Paulo, 2018.
13. TEXEIRA, C. M. L. L.; KIRSTEN, F. V.; TEIXEIRA, P. C. N.; Evaluation of *Moringa Oleifera* seed flour a flocculating agent for potential biodiesel producer microalgae., v. 24, p. 557-563, jun. 2012.
14. UDOM, I.; ZARIBAF, B. H.; HALFHIDE, T. Harvesting microalgae grown on wastewater. *Bioresource Technology*, v. 139, p. 101-106, 2013.
15. VALVERDE, K. C. Avaliação do processo de tratamento de água utilizando a associação do coagulante natural *Moringa Oleifera* Lam e coagulantes químicos. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Estadual de Maringá. Maringá- PR, 2014.
16. VANDAMME, D., PONTES, S. C. V., GOIRIS, K., FOUBERT, I. Evaluation of eletro-coagulation-flocculation for harvesting marine and freshwater microalgae. *Biotechnology and Bioengineering*. v. 108, 2011.