



AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE FLOCULAÇÃO E AMBIENTAL: A RECUPERAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGAS CULTIVADAS EM FOTOBIOREATORES COMPACTOS INDUSTRIAIS

Marisa Daniele Scherer¹
Marcelo Castro Perreira²
André Bellin Mariano³
José Viriato Coelho Vargas¹¹

RESUMO

Neste artigo foram avaliados a eficiência de floculação e ambiental dos agentes floculantes: sulfato de ferro (FeCl_3), hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de cálcio (Ca(OH)_2) e sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). Para a análise de eficiência de floculação foram realizados testes para determinar a melhor concentração de cada agente floculante para a espécie *Scenedesmus* sp., e para a avaliação ambiental foi realizado a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) com auxílio do software SimaPro 7.3 utilizando o método CML 2000. Os resultados indicaram que o FeCl_3 e $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ foram altamente eficazes para a recuperação da biomassa microalgal e os mesmos apresentaram menor impacto ambiental, porém, ao se utilizar o FeCl_3 verificou-se a imediata mudança de coloração da biomassa após adição do sal para um tom forte de laranja, o qual pode ser associado à presença do ferro, e o uso do $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ pode comprometer o uso da biomassa devido alguns autores associa-lo com a ocorrência da doença de Alzheimer, ficando restrita a aplicação da biomassa recuperada através deste processo para fins nutricionais, portanto, para esse trabalho notou-se que o NaOH apresentou menores emissões em praticamente todas as categorias analisadas do CML 2000, exceto para depleção abiótica e ecotoxicidade terrestre, no entanto, foi considerado o agente floculante padrão dessas análises, uma vez que promoveu a coagulação com valores tão eficientes quanto 93,5% e com o melhor perfil ambiental entre os agentes floculantes que não causaram alterações visíveis de cor na biomassa, juntamente com o acoplamento de tecnologias de floculação e centrifugação para obtenção da biomassa úmida e floculação e secagem térmica para biomassa seca. Os resultados mostram que é importante considerar tanto os aspectos de eficiência da floculação quanto impactos ambientais para identificar os melhores coagulantes em escala industrial. No entanto, mais estudos são necessários com coagulantes naturais, como a quitosana que é fabricado a partir de resíduos de pesca sendo uma alternativa para melhorar o perfil ambiental do processo, assim como a utilização do tanino, entretanto, essas sugestões precisam ser analisadas futuramente.

Palavras-Chave: Biomassa microalgal, floculação, fotobiorreatores compactos industriais, Avaliação do Ciclo de Vida (ACV).

¹ Doutora em Engenharia e Ciência dos Materiais. UFPR. E-mail: marisa_bio_scherer@hotmail.com

² Analista A na Secretaria de Negócios-EMBRAPA. E-mail: marisadanielescherer@gmail.com

³ -¹¹ Professores Colaboradores do Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais – PIPE e Programa de Pós Graduação em Engenharia Mecânica UFPR. E-mail: marisadanielescherer@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Diante da escassez de combustíveis fósseis e aumento do lançamento das emissões de gases de efeito estufa, o potencial para a produção de biodiesel a partir de microalgas e a mitigação de CO₂ tem sido reconhecido por diversos autores (YEN et al., 2013). As microalgas estão recebendo cada vez mais atenção em todo o mundo como uma fonte alternativa e renovável para a produção de energia (PRAGYA et al., 2013).

Portanto, as próximas gerações de processos de matéria-prima para biocombustíveis devem ser analisadas criticamente para quantificar o potencial de escalabilidade e geração de impactos ambientais (QUINN et al., 2014). Em comparação com matérias-primas de biocombustíveis de primeira geração, as microalgas são caracterizadas por utilizar energia solar para produção de biomassa, o cultivo pode ser durante todo o ano, possibilidade de uso de águas de baixa qualidade, ou de água salobra e além do menor uso de área terrestre para cultivo (DIMUSKES et al., 2008).

Alguns pesquisadores têm demonstrado a viabilidade do cultivo de microalgas como matéria-prima quando acoplado com a utilização da energia de combustão a partir de plantas industriais ou outras fontes de CO₂, e, além disso, as microalgas tem o potencial de utilizar os nutrientes de estações de tratamento de águas residuais como fonte de nutrientes (OLIVEIRA, 2013). Essas vantagens têm levado a um interesse contínuo das microalgas como matéria-prima alternativa para a produção de biocombustíveis.

Em relação aos mecanismos utilizados para o cultivo de microalgas, diferentes tecnologias estão em desenvolvimento para aumentar a produtividade e rendimento, as lagoas abertas de rolamento e os fotobiorreatores fechados (STEPHENSON et al., 2010). Com relação aos fotobiorreatores, eles são sistemas com maior produção de biomassa (BRENTNER et al., 2011).

Uma vez que a cultura de microalgas é cultivada, deve ser colhida, e dependendo do produto a ser recuperado, o próximo passo tipicamente implica na redução do teor de água da biomassa de microalgas (LARDON et al., 2009). Segundo alguns estudos a recuperação da biomassa é considerada uma etapa de alto custo, e representa cerca de 20% - 30% do custo total de produção (KIM et al., 2005).

A escolha do método de colheita vai depender de fatores como a exigência de energia, bem como características de células de microalgas, pois as microalgas têm uma ampla gama de propriedades que afetam sua separação de água, incluindo tamanho, forma, peso específico, de superfície carga, motilidade, fase de crescimento e concentração (LAM e LEE, 2012). Atualmente, as principais técnicas aplicadas na colheita das microalgas incluem centrifugação, floculação, filtração e triagem, sedimentação, flotação, técnicas de eletroforese (CHEN et al., 2011; UDUMAN et al., 2010), e ultrafiltração, às vezes com um a etapa adicional de floculação ou uma combinação de flotação com floculação.

Alguns estudos utilizando a metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) concluíram que um dos principais contribuintes para o consumo de energia e as emissões de gases de efeito estufa (GEE) na etapa de recuperação da biomassa microalgal é a utilização de coagulantes (LARDON et al., 2009).

A metodologia de ACV é utilizada para avaliar os impactos ambientais associados com o ciclo de vida de um produto ou processo de produção. Estudos de ACV realizados anteriores sobre a produção de biocombustíveis de microalgas apresentaram resultados controversos dependendo suposições feitas em relação processo de cultivo, tecnologias de recuperação da biomassa e obtenção do produto final (o biodiesel de microalgas) (SORATANA; LANDIS, 2011; BEACH et al., 2012). Onde apenas o estudo de Beach et al. (2012) analisou o processo de recuperação da biomassa microalgal com diferentes coagulantes (quitosana, sulfato férrico e alumínio), bem como tecnologias para o processo de desidratação como centrifugação e filtração.

No entanto, o objetivo desta pesquisa foi avaliar comparativamente a eficácia de floculação com diferentes floclulantes (sulfato de ferro, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e o sulfato de alumínio) utilizando a microalga *Scenedesmus* sp.. Dosagens ótimas dos coagulantes foram determinadas por meio de testes realizados no Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto Sustentável (NPDEAS), localizado na Universidade Federal do Paraná (UFPR). Além disso, através da metodologia de ACV, o trabalho objetivou avaliar a sustentabilidade dos agentes floclulantes quanto às categorias de impacto ambiental do Método CML 2000.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Cultivo das microalgas

A espécie *Scenedesmus* sp. foi cultivada em meio fotoautotrófico utilizando efluente da suinocultura biodigerido na concentração de 2,5%, cultivadas em fotobiorreatores compactos industriais, FIGURA 01. O tamanho médio das partículas em suspensão foi aproximadamente 3-5 μm , e o tamanho do inóculo era de aproximadamente $2,75 \times 10^6$ células ml^{-1} quantificado usando um microscópio óptico e foi correlacionado com a absorvância a 540 nm medida usando um espectrofotômetro UV-1601 Shimadzu. As culturas frescas foram obtidas a partir do fotobiorreator tubular com uma capacidade de 12m^3 , clima com temperatura aproximado de $25\text{ }^\circ\text{C}$, e exposta a uma luz solar contínua e ar comprimido para fornecer CO_2 na concentração de 0,4% (v./v.). No 15º dia de cultivo, a cultura atingiu a fase de crescimento exponencial que atingiu $2,54 \times 10^7$ células ml^{-1} de densidade celular. O peso da biomassa obtida foi de 1 g/L calculados usando os métodos padrão. O pH inicial do meio de cultura foi de 10,3.

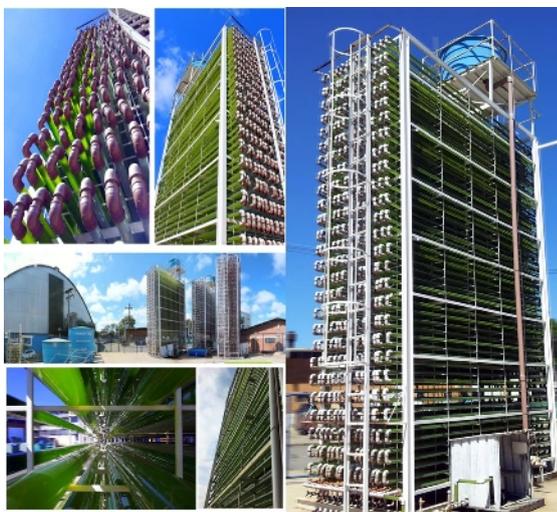


Figura 01 - Fotobiorreatores compactos industriais do NPDEAS para cultivo das microalgas
Fonte: Dos autores.

2.2 Floculantes utilizados

Os testes foram conduzidos com diferentes floculantes em condições otimizadas encontrados na literatura (AHMAD et al., 2011, LU CHEN et al., 2013), tal como $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, FeCl_3 e o NaOH obtidos a partir de Sigma-Aldrich e testados para os cultivos com a *Scenedesmus* sp. no NPDEAS.

2.3 Testes de floculação

O processo iniciou-se com a adição de um floculante, de forma a concentrar as microalgas. A biomassa obtida durante a realização dos cultivos foi floculada utilizando solução estoque dos agentes floculantes considerados, foi preparada dissolvendo-se quantidades apropriadas de floculante em água destilada e deionizada, transferidas para uma unidade de floculação, com um tempo de residência e uma fonte de agitação.

Para o processo de floculação, o volume a ser floculado é transferido do sistema de cultivo para um tanque de floculação. Conforme Kim et al (2011) e Wu et al. (2012) a eficiência da floculação foi avaliada por:

$$\text{Eficiência de Floculação (\%)} = \left(1 - \frac{B}{A}\right) \times 100$$

sendo B o sobrenadante e a A representa a amostra pura.

Seguiu-se à agitação da solução com agitador mecânico com velocidade de rotação a cada 1 m³ no início de 3355 rpm durante 20 minutos para garantir a homogeneidade da solução, seguida de velocidade mais lenta 1730 rpm durante 100 minutos, garantindo o contato entre as partículas e conseqüente aglomeração e sedimentação.

O líquido clarificado foi retirado com o auxílio de mangueiras, o qual é retornado para o meio de cultivo, e o espessado ao fundo, que posteriormente foi enviado para a filtração simples ou para a centrifugação, para posterior secagem da biomassa em estufa.

Filtração Simples

Outro método também utilizado no NPDEAS consiste no processo de filtração simples, onde o concentrado de microalgas passa por filtração em equipamento de configuração simples. A estrutura contém uma lona do tipo Oxford que filtra a microalga por gravidade. O processo demora em torno de 24 horas (dependendo o volume a ser filtrado) e ao final obtém-se uma pasta microalgal com menor teor de umidade.

O processo fornece um material com 80% de umidade, e pode ser uma alternativa de baixo custo energético e de capital para o processamento de biomassa de microalgas. Na FIGURA 02, pode-se observar a biomassa de microalgas 24 horas após o início da filtração do material floculado. O aspecto é semelhante ao material obtido por centrifugação.



Figura 02 - O aspecto da biomassa obtida após filtração simples
Fonte: Dos autores.

Centrifugação

Uma dificuldade do processo de produção de biocombustíveis a partir de microalgas consiste no fato de que as concentrações finais dos meios de cultivo apresentam valores baixos ($1-5 \text{ g.L}^{-1}$), dificultando o processo de separação da matéria-prima.

Outra forma de separar as microalgas é o uso de centrifugas. O NPDEAS trabalha com uma centrífuga da Marca US Centrifuge System M512 com rotações de 3000 rpm com velocidade de centrifugação de 4 L/min., concentrando 1m^3 de cultivo em 5 horas com sistema de carregamento do tipo contínuo.

O material resultando da centrifugação é semelhante ao da etapa de filtração, resultando numa pasta com teor de umidade de 80%. A FIGURA 03 apresenta o aspecto da biomassa de microalgas ao final da centrifugação.



Figura 03 - Biomassa de microalgas no cesto da centrífuga durante processo de separação via centrifugação e seu aspecto.
Fonte: Dos autores.

Secagem Térmica

Após os processos descritos anteriormente, a biomassa úmida obtida, pode ser submetida à secagem térmica para execução dos experimentos de extração.

A secagem é feita em estufa com ar corrente a 60°C por 48 horas por batelada de secagem de 20 kg de biomassa úmida, dividida em 5 bandejas. A FIGURA 04 apresenta o aspecto da biomassa antes de ser submetida à secagem e após.



Figura 04 - Secagem térmica da biomassa microalgal e o aspecto após a secagem.
Fonte: Dos autores.

2.4 Metodologia de Avaliação do Ciclo de Vida

Os princípios da ACV utilizado neste trabalho são recomendados pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (SAIC - Scientific Applications International Corporation, 2006), e de acordo com a série ISO 14040 (2006) e ISO 14044 (2006).

2.4.1 Visão geral do Sistema

O sistema em estudo está localizado em Curitiba no estado do Paraná, região Sul do Brasil. Os dados de entrada e saída referentes à etapa de recuperação da biomassa microalgal foram todos coletados no NPDEAS, respectivamente, pertencente à UFPR.

Toda a informação relacionada com a infraestrutura física necessária, flocculantes utilizados, energia consumida e outros fatores que estão associados com a etapa foram obtidos por medições diretas e assim realizado balanço de massa e energia para a etapa, com a finalidade de realizar a ACV do processo.

O escopo do sistema inclui a etapa da recuperação da biomassa dos cultivos de microalgas. A estrutura geral do sistema para obtenção da biomassa pode ser observado na FIGURA 05, à área que compreende esse estudo encontra-se tracejada.

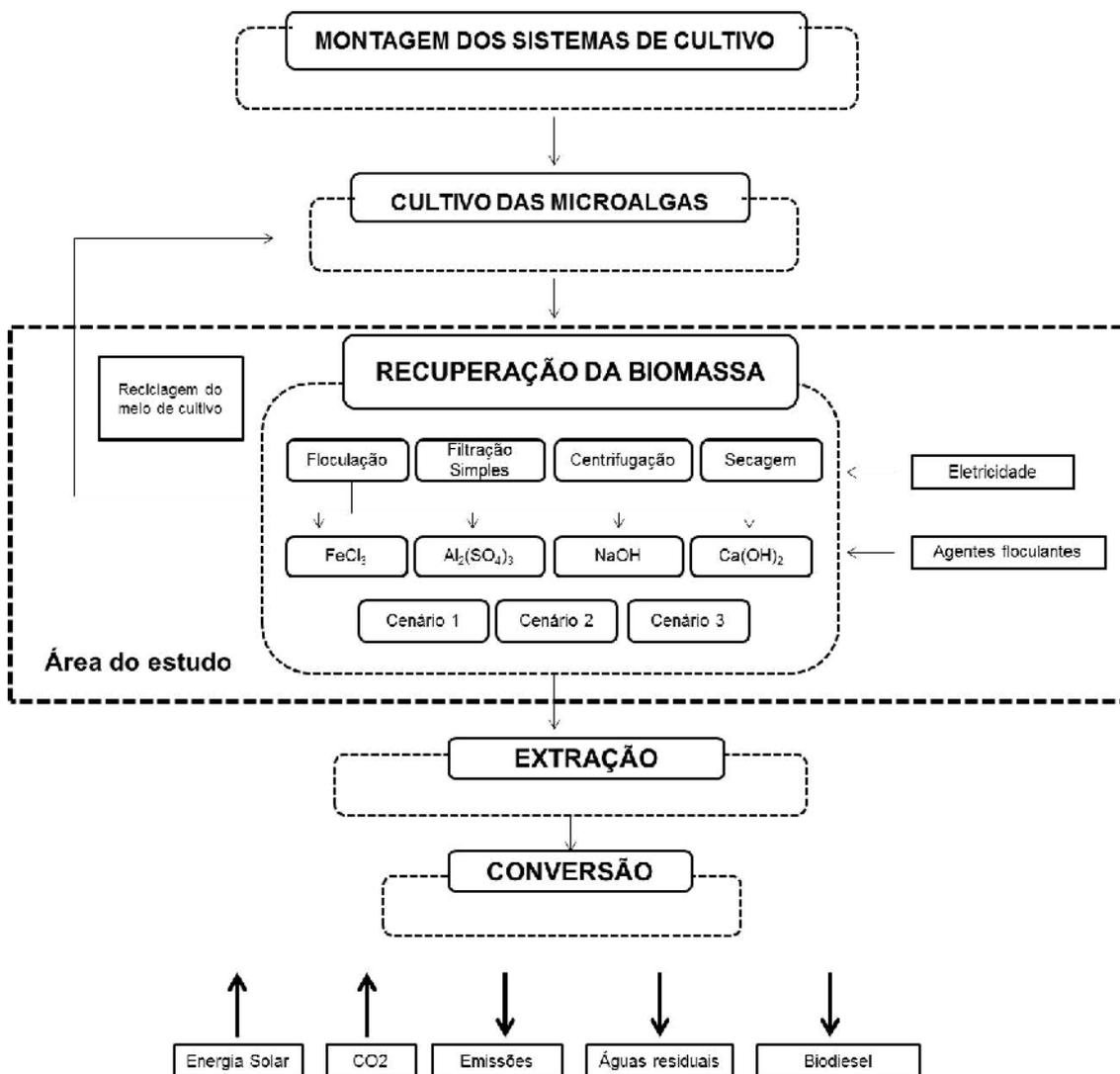


Figura 05 - Etapas para a produção de biodiesel de microalgas e a etapa de recuperação da biomassa que compreende esse estudo (tracejada)
 Fonte: Da pesquisa.

A fim de determinar qual o melhor processo frente à redução dos impactos ambientais, foram propostos alguns cenários para avaliação ambiental referente ao acoplamento de tecnologias para a etapa de recuperação da biomassa, apresentados na FIGURA 06 a seguir.

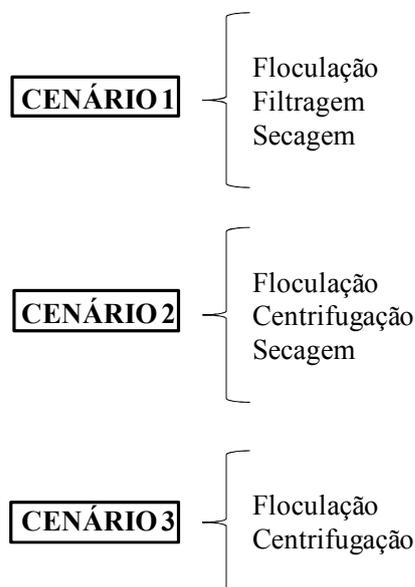


Figura 06 - Acoplamento de tecnologias para a recuperação da biomassa

Fonte: Da pesquisa.

2.4.1.1 Quantificação dos fluxos de entrada e saída da recuperação da biomassa

Para a realização de uma ACV para essa etapa do processo de produção de biodiesel de microalgas é necessário fornecer uma análise desse processamento ambientalmente eficiente. Por esta razão, essa etapa consistiu em apresentar como são realizadas os processos de recuperação da biomassa no NPDEAS para realização da ACV.

Para essa etapa foram estimados os saldos de materiais e de energia para a etapa de recuperação da biomassa considerando as quatro tecnologias descritas, conforme apresenta o Anexo A. As alternativas consideradas serão comparadas para a obtenção da melhor de tecnologia de recuperação da biomassa potencialmente escalável. O total de emissões a partir de cada etapa foi quantificado, a sequência ótima das tecnologias para recuperação da biomassa dos cultivos foi determinada.

Os estudos de ACV foram conduzidos para quantificar as emissões e energia associada ao processo de recuperação da biomassa de microalgas utilizando cloreto férrico, hidróxido de sódio, hidróxido de cálcio e sulfato de alumínio. A quantidade relevante de cada coagulante necessário para obtenção da unidade funcional foi baseada nas pesquisas realizadas no NPDEAS.

2.4.2 Objetivo e escopo

O objetivo deste estudo de ACV é analisar os impactos ambientais associados ao processo de recuperação da biomassa microalgal utilizando o Sulfato de Alumínio, Sulfato férrico, Cloreto de Cálcio e Hidróxido de Sódio.

2.4.3 Unidade de Análise

A fim de comparar os cenários de recuperação da biomassa de microalgas, a unidade de análise (UA) utilizada foi a floculação de 500m³ de cultivo de microalgas, normalizando todo o processo para obtenção de 25 litros de biodiesel como produto final.

2.4.4 Avaliação do Impacto do Ciclo de Vida (AICV)

Para a AICV devido ao grande volume de dados é necessário o uso de recursos computacionais, e para esse estudo utilizou-se o software *SimaPro 7.3*. A escolha desse software foi baseada a partir do levantamento bibliográfico, onde notou-se que o método tem sido bastante utilizado para realizar ACV de estudos baseados na produção de energia a partir das microalgas, assim, complementa-se também que o método é confiável, além de possuir uma base de dados extensa o que facilita a comparação deste trabalho com os demais na literatura.

Para realizar a análise da fase de avaliação do impacto do ciclo de vida neste estudo, foi selecionado o método *midpoint* CML 2000, onde para evitar a utilização de uma unidade para cada categoria, e para facilitar a interpretação dos resultados, os resultados do impacto são apresentados apenas numa base percentual, para cada entrada analisada

(material, substância ou serviço), considerando todas as categorias de impacto que o método apresenta.

2.4.5 Interpretação

Neste estudo, a análise de inventário e avaliação de impactos das etapas consideradas foi realizada segundo a ISO 14040 (2006), incluindo (i) a identificação de problemas significativos com base nos resultados das fases ICV e AICV; e (ii) limitações, recomendações e conclusões.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análises dos cenários de recuperação da biomassa de microalgas no NPDEAS

3.1.1 Determinação do melhor agente floculante

Como mostra a TABELA 01, para esta etapa foram selecionados quatro agentes floculantes para avaliar sua eficiência de floculação e ambiental, sendo eles: FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e NaOH . São apresentadas as concentrações e sua eficiência de floculação a seguir.

Tabela 01 - Comparativo da eficiência dos agentes floculantes testados

Floculante	Referência	Concentração (mg/L)	Eficiência da floculação (%)
FeCl_3	Lu Chen et al., 2013**	150	96,0±0,8
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	Lu Chen et al., 2013**	300	96,5±1,1
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	Lu Chen et al., 2013**	400	20,8±3,0
NaOH	Lemos, 2013**	144	93,5±0,02

Nota: ** Melhores condições encontradas na literatura e reproduzidas no NPDEAS

Fonte: Modificado de Selesu et al. (2014)

Nota-se que o $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ e FeCl_3 exibiram uma elevada eficiência de floculação sendo maior que de 95% sendo altamente eficazes para etapa de floculação dessa espécie de microalgas, seguidos do hidróxido de sódio com 93,5%. E o hidróxido de cálcio mostrou resultados de eficiência de coagulação (20,8%) suficientes para que não seja indicado para a sedimentação de microalgas da espécie *Scenedesmus* sp..

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 5, n. 1, p. 92–118, abr./set. 2016.

Porém, ao se utilizar o FeCl_3 verificou-se a imediata mudança de coloração da biomassa após adição do sal para um tom forte de laranja, o qual pode ser associado à presença do ferro. Segundo alguns autores essa descoloração celular pode comprometer o uso da biomassa de acordo com a sua finalidade, por exemplo, para pigmentos devido à presença do ferro no sal (PAPAZI et al., 2010; MORCELLI, 2011). Além disso, Kwon et al. (2014) destacam que o cloreto férrico é corrosivo e que o sulfato de alumínio está associado a ocorrência de doença de Alzheimer, ficando restrita a aplicação da biomassa recuperada através deste processo para fins nutricionais, por exemplo, portanto, para esse trabalho foi descartado o uso destes agentes flocculantes para recuperação da biomassa.

Além da eficiência de floculação dos quatro agentes flocculantes mostrados na TABELA 01, foi analisada a eficiência ambiental dos mesmos apresentados na FIGURA 07. As emissões relacionadas ao ciclo de vida dos agentes flocculantes foram comparadas a fim de estabelecer o agente flocculante com menor impacto para o meio ambiente, para assim ser considerado na avaliação dos cenários propostos para a recuperação da biomassa microalgal, como descritos na metodologia.

Assim, como o FeCl_3 apresentou uma elevada eficiência de floculação, na FIGURA 07 nota-se que o mesmo apresentou o menor potencial de impacto ambiental nas quatro categorias considerados, seguido do hidróxido de sódio, quando comparados com os demais agentes coagulantes.

Desta forma, para as análises dos cenários de recuperação considerados, foi considerado o hidróxido de sódio como agente flocculante padrão dessas análises, uma vez que se mostrou um bom agente flocculante, promovendo coagulação com valores tão eficientes quanto 93,5% para a concentração ideal de 144 mg por litro de suspensão, e com o melhor perfil ambiental entre os agentes flocculantes que não causaram alterações visíveis de cor na biomassa e não comprometem seu uso.

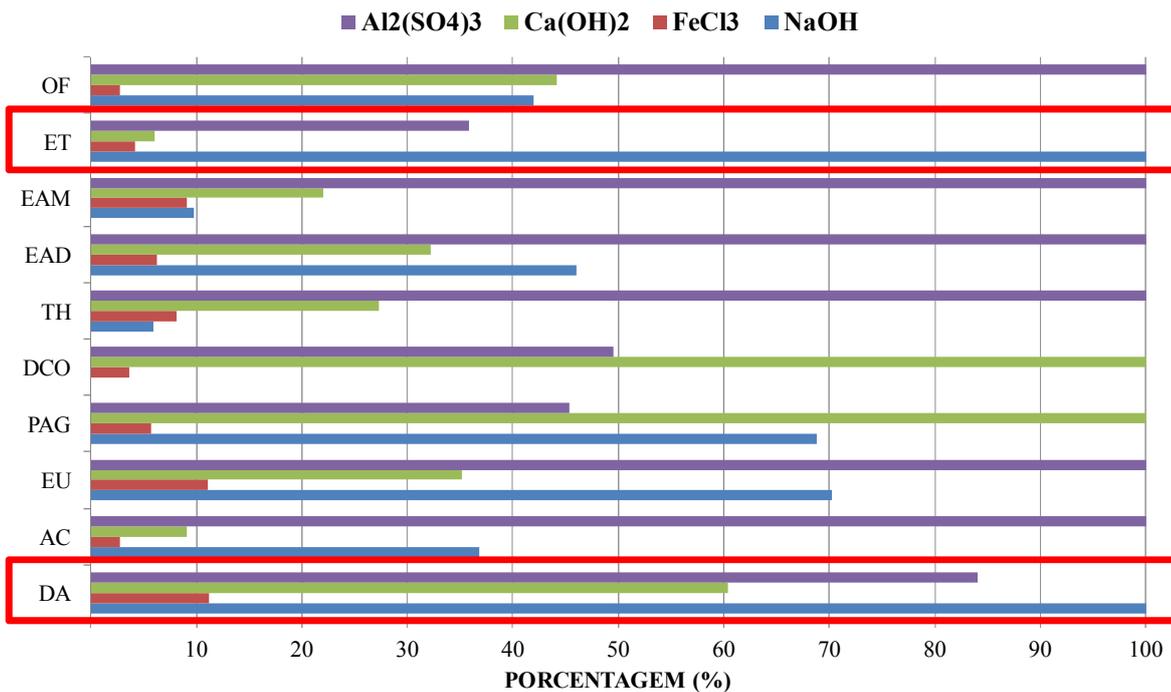


Figura 07 - Perfil ambiental dos agentes flocculantes considerados no trabalho

Fonte: Da pesquisa.

Portanto, para o processo de floculação neste trabalho foi assumido como agente flocculante o hidróxido de sódio. E conforme Lee et al. (2009) a floculação é um processo viável para recuperação da biomassa, porém, depende das características químicas dos agentes flocculantes, pois estes podem danificar as células, levando a perdas de substâncias celulares de interesse, e dependendo do tipo de uso ao qual a biomassa recuperada será destinada, como, por exemplo, extração de metabólitos de alto valor ou alimento, o ideal é empregar coagulantes que não sejam tóxicos.

Porém, mesmo o hidróxido de sódio apresentando o melhor perfil ambiental para a floculação com uso de agentes flocculantes, a auto floculação das microalgas evitaria a entrada de agentes flocculantes, o que poderia melhorar significativamente os impactos ambientais desse processo, uma vez que o uso do NaOH é mais impactante para as categorias depleção abiótica e ecotoxicidade terrestre comparado com outros flocculantes avaliados.

Nas FIGURAS 8 e 9, a seguir, é apresentada a contribuição individual por substâncias na produção do NaOH para as categorias depleção abiótica (DA) e ecotoxicidade terrestre (ET), e pode-se notar que o uso de energia a partir de gás natural e emissão de mercúrio (Hg) durante o processo de produção do hidróxido de sódio são responsáveis por esse aumento no impacto ambiental dessas categorias.

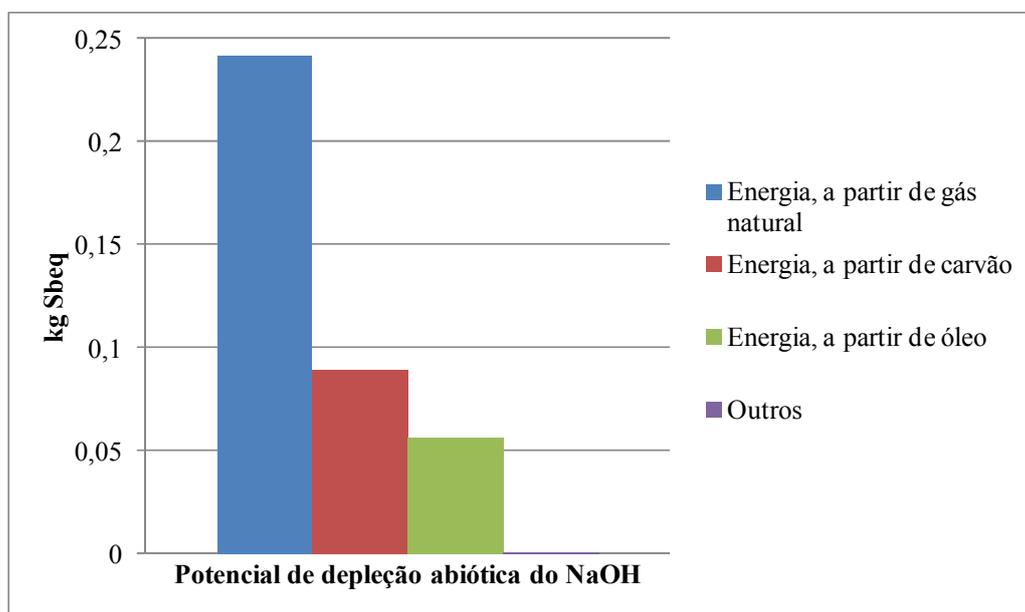


Figura 08 - Contribuição individual do NaOH para o potencial de depleção abiótica. Fonte: Da pesquisa.

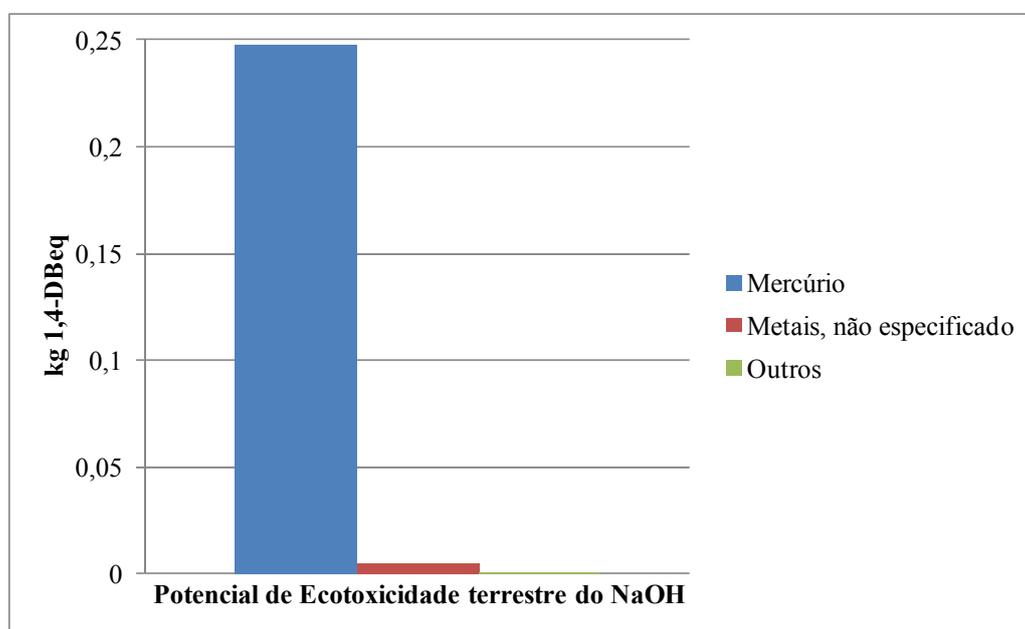


Figura 09 - Contribuição individual do NaOH para o potencial de ecotoxicidade terrestre. Fonte: Da pesquisa.

Alguns autores descrevem que no processo de produção do NaOH, para cada tonelada produzida ocorre uma perda de 450g de Hg para a atmosfera, e segundo Lacerda et al (2006) as indústrias de cloro-álcali brasileiras contribuem com 17 toneladas por ano das emissões de mercúrio para a atmosfera no Brasil. Entretanto, para que a etapa de floculação emita menos poluentes como o mercúrio e menor uso de energia, devem-se buscar processos de produção de NaOH que visem à produção limpa, assim podendo contribuir para a produção do biodiesel de forma sustentável ambientalmente. Portanto, os resultados mostram que é importante considerar tanto os aspectos de eficiência da floculação, quanto impactos ambientais para identificar os melhores coagulantes em escala piloto.

3.2 Análise ambiental das tecnologias consideradas para a recuperação da biomassa

Na FIGURA 10, apresentam-se as emissões das tecnologias consideradas para a recuperação da biomassa microalgal. Nota-se que a floculação é a tecnologia com menor impacto ambiental comparado com as outras tecnologias avaliadas.

A utilização da filtração simples para recuperação da biomassa, apesar de não apresentar alto impacto ambiental conforme apresentado na TABELA 02, requer um demasiado tempo para obter a unidade funcional definida no trabalho, pois microalgas com diâmetros menores que 70 μm necessitam de membranas com poros pequenos e conseqüentemente de alta pressão para que ocorra o fluxo dela, inviabilizando a técnica para processos em escala industrial, e segundo Brennan (2010) somente para baixas vazões (menores que $2\text{m}^3.\text{dia}^{-1}$) a filtração é vantajosa frente a centrifugação.

Para a centrifugação e a secagem térmica da biomassa, a maior parte dos impactos ambientais está relacionada ao alto consumo energético. Para cultivos com concentrações de biomassa relativamente baixas, a utilização da centrifugação para recuperação da biomassa além do alto gasto energético, o processamento de grandes quantidades de cultura consumiria uma grande quantidade de tempo.

Considerando a tecnologia de floculação, o uso do agente floculante é o maior responsável pelos impactos gerados nas categorias de impacto, como mostrado na FIGURA 10. Para esse trabalho considerando a unidade funcional definida a melhor opção tecnológica de recuperação da biomassa foi a floculação, assim como no estudo de R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 5, n. 1, p. 92–118, abr./set. 2016.

Danquah et al. (2008) para produção de biocombustíveis. Essa técnica foi testada com sucesso também na aquicultura (KNUCKEY et al., 2006) e no tratamento de águas residuais (GODOS et al., 2011).

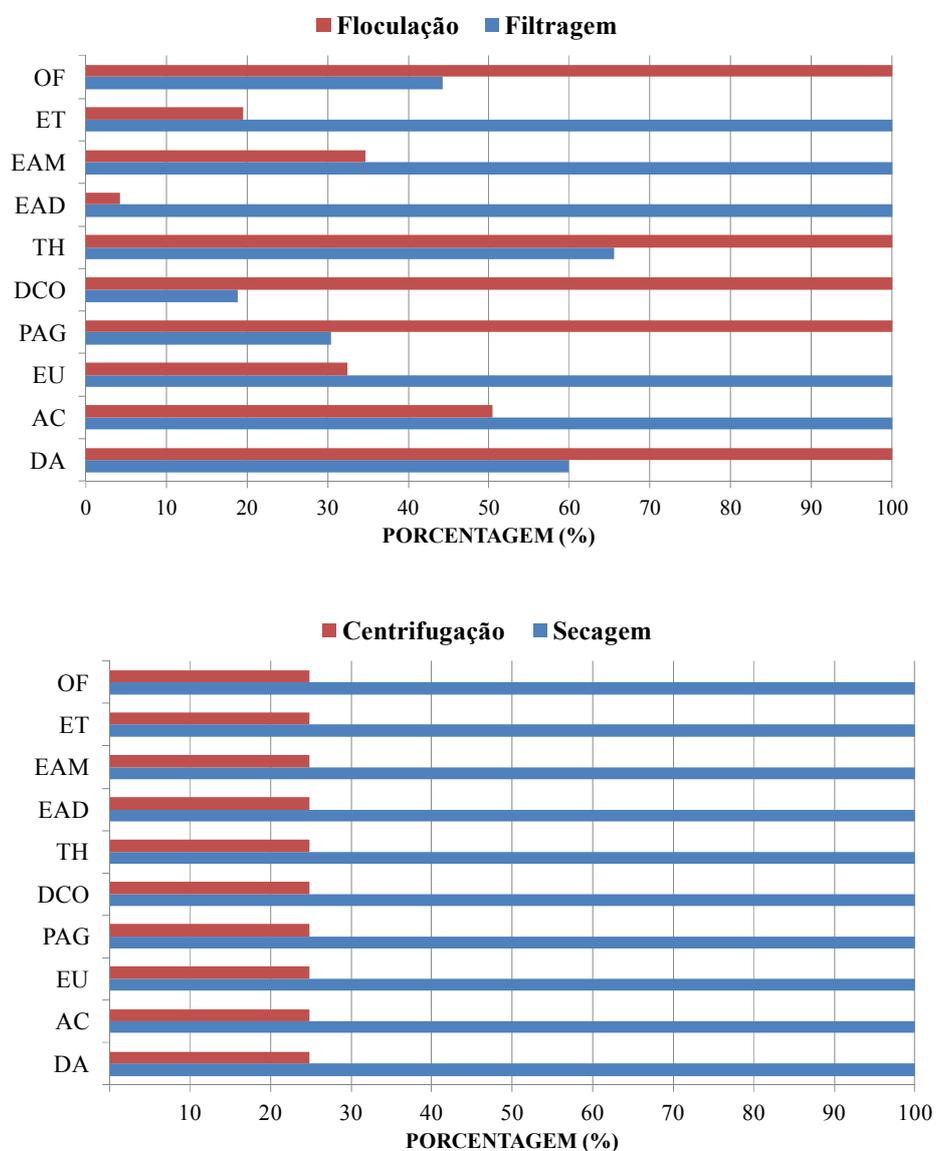


Figura 10 - Impactos ambientais das tecnologias de recuperação da biomassa utilizadas no NPDEAS. Fonte: Da pesquisa.

Tabela 02 - Quantificação das emissões pelo Método CML 2000 para a etapa de recuperação da biomassa considerando as tecnologias testadas no NPDEAS

Categoria de impacto	Unidade	Secagem	Centrifugação	Floculação	Filtragem
Depleção Abiótica (DA)	kg Sb eq	7,10vE+00	1,76E+00	2,15E-04	1,29E-04
Acidificação (AC)	kg SO ₂ eq	2,33E+00	5,78E-01	1,05E-04	2,08E-04
Eutrofização (EU)	kg PO ₄ eq	2,93E-01	7,28E-02	9,50E-06	2,92E-05
Potencial de Aquecimento Global (PAG)	kg CO ₂ eq	2,72E+03	6,77E+02	7,15E-02	2,18E-02
Depleção da Camada de Ozônio (DCO)	kg CFC-11 eq	1,00E-04	2,49E-05	2,26E-09	4,26E-10
Toxicidade Humana (TH)	kg 1,4-DB eq	2,31E+02	5,73E+01	5,27E-03	3,45E-03
Ecotoxicidade de Água Doce (EAD)	kg 1,4-DB eq	1,08E+01	2,67E+00	2,83E-04	6,76E-03
Ecotoxicidade de Água Marinha (EAM)	kg 1,4-DB eq	1,12E+04	2,78E+03	2,85E-01	8,21E-01
Ecotoxicidade Terrestre (TH)	kg 1,4-DB eq	4,46E+00	1,11E+00	1,37E-04	7,01E-04
Oxidação Fotoquímica (OF)	kg C ₂ H ₄	5,96E-01	1,48E-01	1,58E-05	7,00E-06

Fonte: Da pesquisa.

Na FIGURA 11 observa-se também que a produção e distribuição de energia elétrica são os processos responsáveis pela maioria dos impactos relacionados em todas as categorias de impacto para as tecnologias de recuperação da biomassa testadas no NPDEAS. E segundo Dones et al. (2007) para os impactos relacionados ao uso de energia elétrica, deve-se ao fato que existe uma parcela da eletricidade brasileira é proveniente de termoelétricas a partir de combustíveis fósseis e por usinas nucleares. Portanto, o consumo de energia está associado ao aquecimento global devido a grandes quantidades de emissões de gases, tais como monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano entre outros. Além disso, a transformação da terra e a inundação de vegetação durante a construção e operação do reservatório são responsáveis pela liberação de elevadas quantidades de CO₂ e metano que contribuem para as mudanças climáticas.

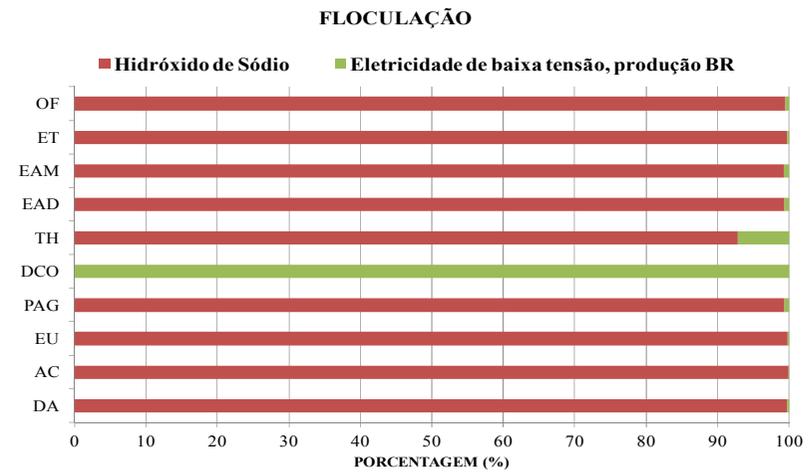
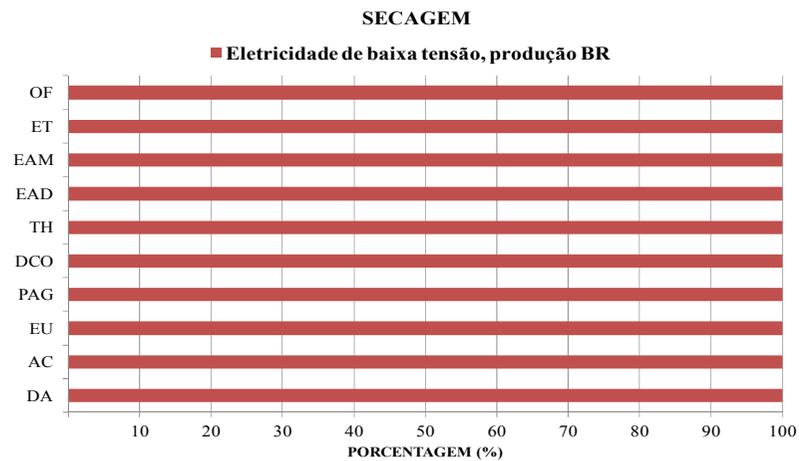
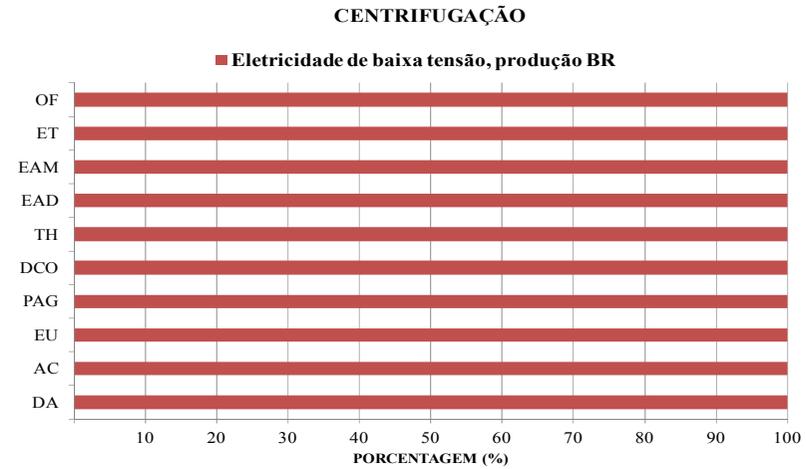
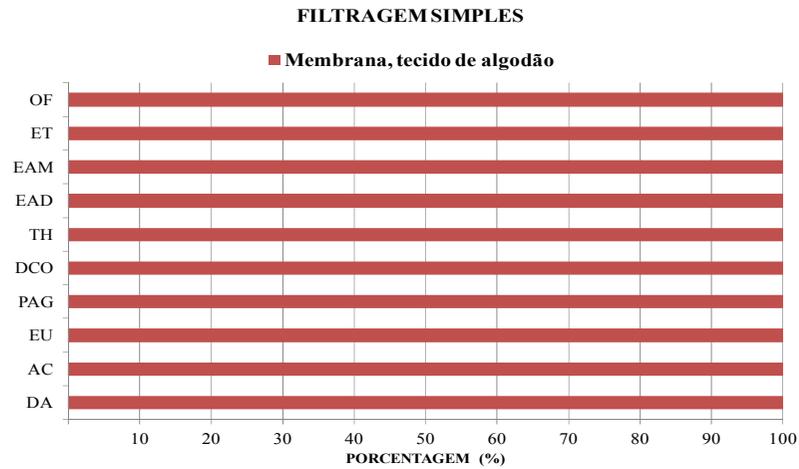


Figura 11 - Avaliação individual de cada tecnologia utilizada no NPDEAS para a recuperação da biomassa microagal.

Fonte: Da pesquisa.

3.3 Análise dos cenários considerados para a recuperação da biomassa

Considerando as tecnologias disponíveis para recuperação da biomassa utilizadas no NPDEAS, acoplou-se essas em 3 cenários para melhorar a recuperação da biomassa microalgal, eficiência energética e ambiental. Como pode ser observado na FIGURA 12, o cenário 1, se mostrou com o melhor perfil ambiental com menores emissões ambientais em praticamente todas as categorias, seguido do cenário 3. No entanto, esses dois cenários resultam em diferentes produtos finais, o cenário 3, após a recuperação da biomassa do cultivo, obtém-se uma pasta úmida de microalgas, podendo ser utilizada na extração do óleo através da saponificação, e o cenário 1, obtém-se a biomassa seca, podendo ser utilizado na extração do óleo através da metodologia de Bligh e Dyer em escala laboratorial ou extração a quente em escala piloto.

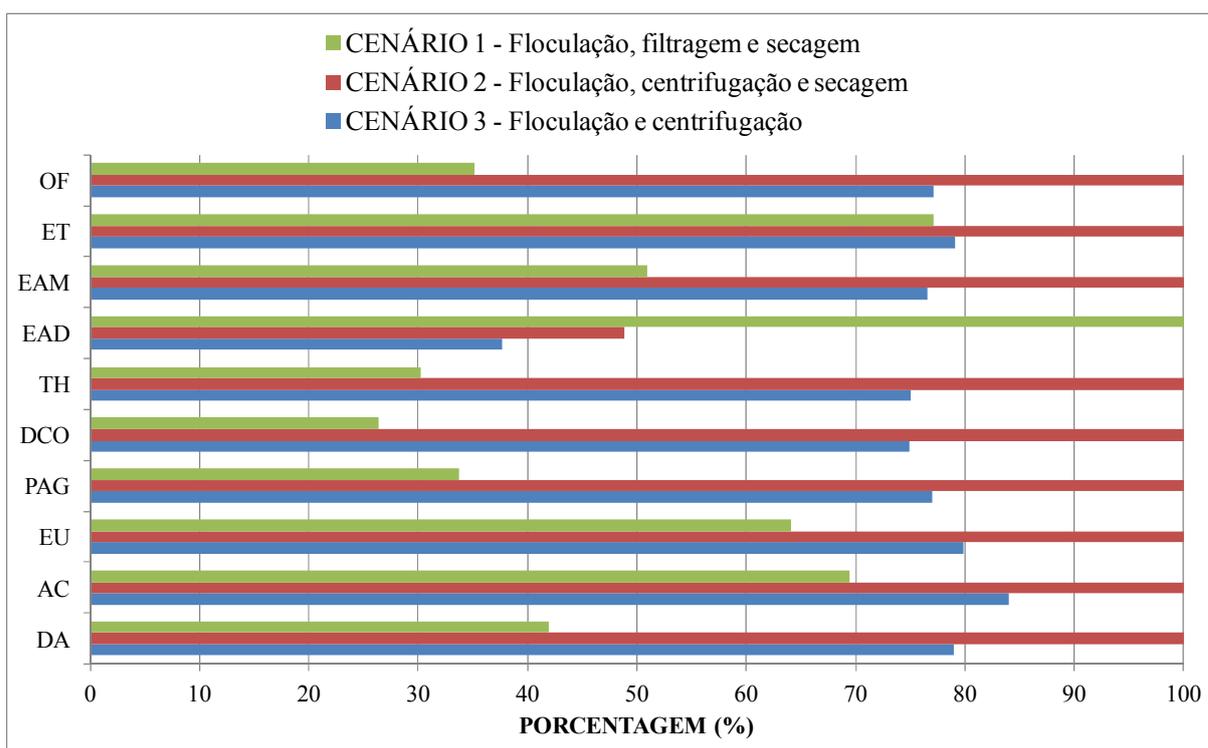


Figura 12 - Comparação dos cenários de recuperação da biomassa.

Fonte: Da pesquisa.

Conforme supracitado, a maioria dos impactos estão relacionados ao alto consumo energético das tecnologias, além disso, a produção do cobre utilizado nos cabos de distribuição da eletricidade é responsável pela emissão de substâncias tóxicas que levam a impactos ambientais como eutrofização, toxicidade humana e aquecimento global (FIGUEIREDO et al., 2012), e também na queima de carvão em usinas termelétricas para a geração de energia.

Portanto, a escolha de métodos de recuperação eficientes a partir de qualquer sistema de cultivo (lagoa aberta ou fotobiorreator) é essencial para a produção de biodiesel a partir de microalgas em larga escala. E segundo Pragya et al. (2013), atualmente a integração das técnicas tem obtidos bons resultados na etapa de recuperação da biomassa microalgal, reduzindo assim entradas como energia elétrica, agentes floclulantes, conseqüentemente melhorando o perfil ambiental do processo. Chen et al. (2011) complementa, que um método ideal de recuperação deve ser independente da espécie de microalga cultivada, utilizando menores quantidade de produtos químicos e energia.

O cultivo de microalgas para a produção de biodiesel também se mostra vantajoso em várias perspectivas, tais como rápida reposição e multiplicação celular e devido às suas dimensões microscópicas, não implica em grandes extensões para sua cultura, o intenso consumo de dióxido de carbono e a composição celular ricamente oleaginosa.

Além disso, vale salientar que este modelo de cultivo não gera efeitos sobre a indústria alimentícia, pois não suscita concorrência pelos terrenos cultiváveis. A literatura atual lista uma série de vantagens das microalgas em detrimento às outras matrizes vegetais energéticas: potencial de produção de óleo de 7 a 30 vezes superior ao das oleaginosas típicas, como girassol, mamona, palma e soja; possibilidade de produção contínua, sem período de plantio e entressafra; e, por fim, taxa de sequestro de carbono muito superior a dos vegetais terrestres (BIODIESELBR, 2013).

Nesse contexto, a obtenção de biodiesel a partir do óleo de microalgas torna-se uma possibilidade de biocombustível alternativo eficiente em relação a diversos

parâmetros quando comparado com outras fontes oleagionosas terrestres, como por exemplo, a área de cultivo necessário para as microalgas é exclusivamente em meio aquático com possibilidade de verticalização como o caso dos cultivos no NPDEAS, o que exclui a necessidade da exploração horizontal em terra arável, sendo, portanto, uma matriz vegetal energética eficiente em termos de aproveitamento de área de cultivo.

4 CONCLUSÃO

A eficácia dos agentes de floculação testados era altamente dependente do tipo de células, a sua concentração e das condições do meio. Em geral, a quantidade de células floculadas por mg de floculante aumentada com o aumento da concentração de células.

Na etapa de recuperação da biomassa, neste estudo foi definido como floculante com elevada eficiência de floculação e ambiental o NaOH, no entanto, outros floculantes potenciais não foram avaliados, como exemplo, a utilização de floculantes naturais como a quitosana que é um floculante promissor pois é fabricado a partir de resíduos de pesca e outra alternativa para melhorar o perfil ambiental do processo é a utilização do tanino, entretanto, essas sugestões precisam ser analisadas futuramente.

Ainda para a etapa de recuperação da biomassa, outra opção seria a utilização de secagem solar ou do calor residual proveniente de centrais elétricas para secar a biomassa microalgal, pois a eliminação da secagem por combustíveis fósseis acoplada com o calor residual dos gases de combustão podem resultar em uma redução do uso de energia elétrica e conseqüentemente reduzir o PAG do processo.

Para a recuperação da biomassa, o NaOH apresentou menores emissões em praticamente todas as categorias analisadas, exceto para DA e ET, no entanto, foi considerado o agente floculante padrão dessas análises, uma vez que promoveu a coagulação com valores tão eficientes quanto 93,5% e com o melhor perfil ambiental

entre os agentes floculantes que não causaram alterações visíveis de cor na biomassa, juntamente com o acoplamento de tecnologias de floculação e centrifugação para obtenção da biomassa úmida e floculação e secagem térmica para biomassa seca.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq (projetos 403560/2013-6, 407198/2013-0, 407204-2013-0, 482336/2012-9, e 485058/2012-0), projetos CAPES/CAFP - 062/14, Peugeot-Citroen 41-2013, e NILKO Tecnologia Ltda.

FLOCCULATION EFFICIENCY OF THE ENVIRONMENTAL ASSESSMENT AND THE RECOVERY OF THE BIOMASS OF MICROALGAE GROWN IN PHOTOBIOREACTORS INDUSTRIAL COMPACT

ABSTRACT

In this article were evaluated flocculation and environmental efficiency of flocculation agents: iron sulfate (FeCl_3), sodium hydroxide (NaOH), calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) and aluminum sulfate ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). For the flocculation efficiency analysis tests were conducted to determine the optimal concentration of each flocculant agent for *Scenedesmus* sp species., and the environmental assessment was conducted a Life Cycle Assessment (LCA) with the help of the software SimaPro 7.3 using CML method 2000. The results indicated, that the FeCl_3 and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ were highly effective for the recovery of microalgal biomass and they had lower environmental impact, however, when using the FeCl_3 there was an immediate change of biomass coloring After addition of salt to a strong shade of orange, which can be associated with the iron present and the use of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ may compromise the use of biomass due to some authors associates it with the occurrence of Alzheimer's disease, being restricted the application of biomass recovered through this process for nutritional purposes, therefore, for this work it was noted that the NaOH had lower emissions in virtually all categories examined CML 2000 except for abiotic depletion and terrestrial ecotoxicity, however, was considered the standard flocculating agent such analyzes, since coagulation promoted as efficient values as 93.5% and with better environmental profile between which flocculating agents caused no visible color change in the biomass, together with the coupling technologies flocculation and centrifugation to obtain wet biomass and flocculation and thermal drying to dry biomass. The results show that it is important to consider both aspects of effectiveness of flocculation and environmental impacts to identify the best

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 5, n. 1, p. 92–118 , abr./set. 2016.

coagulants in industrial scale. However, further studies are necessary with natural coagulants such as chitosan which is manufactured from fishing waste being an alternative to improve the environmental profile of the process, as well as the use of tannin, however, these suggestions have to be analyzed in future.

Keywords: Microalgal biomass, flocculation, compact industrial photobioreactors, Life Cycle Assessment (LCA).

REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 14040: Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Princípios e estrutura. Rio de Janeiro, 20p. 2009a.

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. NBR ISO 14044: Gestão ambiental – Avaliação do ciclo de vida – Requisitos e orientações. Rio de Janeiro, 46p. 2009b.

AHMAD, A.L., MAT-YASIN, N.H., DEREK, C.J.C., LIM, J.K., 2011. Optimization of microalgae coagulation process using chitosan. *Chem. Eng. J.* 173, 879–882.

BEACH, E.S., ECKELMAN, M.J., CUI, Z., BRENTNER, L., ZIMMERMAN, J.B., 2012. Preferential technological and life cycle environmental performance of chitosan flocculation for harvesting of the green algae *Neochloris oleoabundans*. *Bioresour. Technol.* 121, 445–449.

BRENNAN, L., OWENDE, P.. Biofuels from microalgae-A review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products. *Renew Sust Energ Rev*, 14, 2010, p. 557–577.

BRENTNER, L.B., ECKELMAN, M.J., ZIMMERMAN, J. B.. Combinatorial life cycle assessment to inform process design of industrial production of algal biodiesel. *Environmental science & technology* 45, 2011, p.7060-7067.

BIODIESELBR. Tudo sobre biodiesel. Site da Internet. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/>>. Acesso em: 15 de abr. 2015.

CHEN, C.-Y., K.-L. YEH, R. AISYAH, D.-J. LEE, AND J.-S. CHANG, 2011, Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: A critical review: *Bioresource Technology*, v. 102, p. 71-81.

DANQUAH, M. K., ANG, L., UDUMAN, N., MOHEIMANI, N., FORDE, G. M.. Dewatering of microalgal culture for biodiesel production: exploring polymer
R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 5, n. 1, p. 92–118 , abr./set. 2016.

flocculation and tangential flow filtration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84 (7), 2008, p. 1078–1083.

DISMUKES, G.C., CARRIERI, D., BENNETTE, N., ANANYEV, G.M., POSEWITZ, M.C., 2008. Aquatic phototrophs: efficient alternatives to land-based crops for biofuels. *Current Opinion in Biotechnology*, 19:235–240

DONES, R., BAUER, C., BOLLIGER, R., BURGER, B., FAIST EMMERNERGGER, M., FRICKNECHT, R., HECK, T., JUNGLUTH, N., RODER, A., TUCHSCHMID, M.. Life Cycle Inventory of Energy Systems: Results for Current Systems in Switzerland and Other UCTE Countries: Ecoinvent Report No. 5. Paul Scherrer Institut Villigen, Swiss Centre for Life Cycle Inventories, Dubendorf, 2007.

FIGUEIRÊDO, M. C. B., ROSA, M. F., UGAYA, C. M. L., SOUZA FILHO, M. S. M., BRAIT, A. C. C., MELO, L. F. L.. Life cycle assessment of cellulose nanowhiskers. *Journal of Cleaner Production*, v. 35, 2012, p. 130-139.

GODOS, L., GUZMAN, H. H., SOTO, R., GARCIA-ENCINA, P. A., BECARES E., MUNOZ R., VARGAR V. A.. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. *Bioresource Technology*, 102 (2011), pp. 923–927.

KIM, D.G., LA, H.J., AHN, C.Y., PARK, Y.H, OH, H.M., 2011, Harvest of *Scenedesmus* sp. with bioflocculant and reuse of culture medium for subsequent high-density cultures. *Bior. Techn.* v. 102, p. 3163-3168.

KIM, S., DALE, B., 2005. Life cycle inventory information of the United States electricity system. *Int. J. Life Cycle Assess.* 10, 294–304.

KNUCKEY, R., BROWN, M., ROBERT, R., FRAMPTON, D.. Production of microalgal concentrates by flocculation and their assessment as aquaculture feeds. *Aquaculture Engineering*, 35 (3) , 2006, p. 300–313.

KWON, H. et al. Harvesting of microalgae using flocculation combined with dissolved air flotation. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, v. 19, n. 1, p. 143-149, 2014.

LACERDA, Luiz Drude de, et al. Emissão de mercúrio para a atmosfera pela queima de gás natural no Brasil. *Quím. Nova*, no prelo, em setembro de 2006.

LAM, M. K., LEE, K. T., MOHAMED, A. R.. Current status and challenges on microalgae-based carbon capture. *Int J Greenh Gas Con*, 10, 2012, p. 456–469.

LARDON, L., HLIAS, A., STEYER, B.S., BERNARD O, J.P., 2009. Life-cycle assessment of biodiesel production from microalgae. *Environ. Sci. Technol.* 43, 6475–6481.

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 5, n. 1, p. 92–118 , abr./set. 2016.

LEE D. Algal biodiesel economy and competition among bio-fuels. *Bioresour Technol* 2011;102(1):43 e 9.

LEMONS, JACQUELINE DE SOUZA. Desenvolvimento de sistema de tratamento e reciclagem de meio de cultivo de microalgas para produção de biodiesel. Dissertação (Mestrado). 83f. Curitiba, 2012.

LU CHEN, C. W., WEIGUO, W. JIANG, W. E.. Optimal conditions of different flocculation methods for harvesting *Scenedesmus* sp. cultivated in an open-pond system. *Bior. Tech.*, v. 133, 2013, p. 9–15.

MORCELLI, A. V.. Estudo da eficiência de diferentes agentes coagulantes na sedimentação de microalgas cultivadas em fotobiorreatores. 44 f. Trabalho de diplomação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2011.

OLIVEIRA, A. C.. Produção de biomassa de microalgas *Scenedesmus* sp. em efluente de bovinocultura biodigerido. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.

PAPAZI, A., MAKRIDIS, P., DIVANACH, P., 2010. Harvesting *Chlorella minutissima* using cell coagulants. *J. Appl. Phycol.* 22, 349–355.

PRAGYA, N., PANDEY, K. K., SAHOO, P. K.. A review on harvesting, oil extraction and biofuels production technologies from microalgae. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 24, 2013, p. 159–171.

QUINN, J. C., SMITH, T. G., DOWNES, C. M., AND QUINN, C., 2014. Microalgae to biofuels lifecycle assessment-multiple pathway evaluation. *Algal Res.* 4, 116–122. doi:10.1186/1754-6834-6-88

SAIC – Scientific Applications International Corporation, 2006. Life Cycle Assessment: Principles and Practice. US Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH. Report No.: EPA/600/R-06/060.

SELESU, N. F. H., ALVES, G. C., OLIVEIRA, T. V., CÔRREA, D. O., MIYAWAKI, B., MARIANO, A. B., VARGAS, J. V. C., VIEIRA, B. R.. Harvest of *Scenedesmus* sp. cultivated in a tubular photobioreactor treating swine wastewater effluent using a tannin-based flocculant: a pilot scale microalgae production plant. *Chemical Engineering Journal*, 2014, (Não publicado).

SORATANA, K., LANDIS, A.E., 2011. Evaluating industrial symbiosis and algae cultivation from a life cycle perspective. *Bioresour. Technol.* 102, 6892–6901.

STEPHENSON, A. L., KAZAMIA, E., DENNIS, J. S., HOWE, C. J., SCOOT, S. A., SMITH, A. G.. Life-cycle assessment of potential algal biodiesel production in the

R. gest. sust. ambient., Florianópolis, v. 5, n. 1, p. 92–118, abr./set. 2016.

United Kingdom: a comparison of raceways and air–lift tubular bioreactors. *Energy Fuel*, 24(7), 2010, p. 4062–4077.

UDUMAN, N., BOURNIQUEL, V., DANQUAH, M.K., HOADLEY, A.F.A., 2011. A parametric study of electrocoagulation as a recovery process of marine microalgae for biodiesel production. *Chem. Eng. J.* 174, 249–257.

WU, Z., HUANG, W., ZHANG, C., LI, T., ZHANG, Y., LI, A., 2012, Evaluation of flocculation induced by pH increase for harvesting microalgae and reuse of flocculated medium, *Bior. Tech.*, v.110, p. 496-502.

YEN, H., HU, I., CHEN, C., HO, S., LEE, D., AND CHANG, J., 2013. Microalgae-based biorefinery-from biofuels to natural products. *Bioresour. Technol.* 135, 166–174. doi: 10.1016/j.biortech.2012.10.099.

ANEXO:

Anexo A

Entradas	Unidade	Floculação	Filtragem Simples	Centrifugação	Secagem	Fonte
Floculador	p	1	-	-	-	Dado primário
Filtrador simples	p	-	1	-	-	Dado primário
Centrífuga	p	-	-	1	-	Dado primário
Estufa	p	-	-	-	1	Dado primário
FeCl ₃	kg	52,5	-	-	-	Dado primário
Al ₂ (SO ₄) ₃	kg	105	-	-	-	Dado primário
Ca(OH) ₂	kg	140	-	-	-	Dado primário
NaOH	kg	50,4	-	-	-	Dado primário
Uso de eletricidade	MJ	8,07	-	8,87	35,69	Dado primário
Saída						
Biomassa Úmida (50%)	kg	704	704	704	-	Dado primário
Biomassa Seca	kg	-	-	-	352	Dado primário
Água residual *	L	0	0	0	0	Dado primário
FeCl ₃	kg	52,5	-	-	-	Dado primário
Al ₂ (SO ₄) ₃	kg	105	-	-	-	Dado primário
Ca(OH) ₂	kg	140	-	-	-	Dado primário
NaOH	kg	50,4	-	-	-	Dado primário

Nota: * No estágio em que o NPDEAS se encontra a água residual gerada após a recuperação da biomassa, é retornada ao sistema, sendo utilizada como entrada para o próximo cultivo (minimizando assim as demandas globais de água no cultivo).

