

Universidade de Passo Fundo  
Faculdade de Engenharia e Arquitetura  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e  
Ambiental

Aline Manfroi Soster

RECUPERAÇÃO DE SAIS DE EFLUENTE DE CULTIVO DE  
MICROALGA POR OSMOSE INVERSA PARA REÚSO IN LOCO

Passo Fundo

2018

Aline Manfroi Soster

RECUPERAÇÃO DE SAIS DE EFLUENTE DE CULTIVO DE  
MICROALGA POR OSMOSE INVERSA PARA REÚSO IN LOCO

Dissertação, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Faculdade de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Vandr e Barbosa Brião.

Passo Fundo

2018

Aline Manfroi Soster

RECUPERAÇÃO DE SAIS DE EFLUENTE DE CULTIVO DE  
MICROALGA POR OSMOSE INVERSA PARA REÚSO IN LOCO

Dissertação, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, da Faculdade de Engenharia Civil e Arquitetura da Universidade de Passo Fundo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, sob a orientação do Prof. Dr. Vandré Barbosa Brião.

Data da aprovação: 02 de maio de 2018.

Membros componentes da Banca Examinadora:

Prof. Dr. Vandré Barbosa Brião

Orientador

Prof. Dr. Marcelo Hemkemeier

Universidade de Passo Fundo – UPF

Profa. Dra. Luciane Maria Colla

Universidade de Passo Fundo – UPF

Prof. Dr. Lademir Luiz Beal

Universidade de Caxias do Sul – UCS

Passo Fundo

2018

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por guiar e iluminar meu caminho.

Aos meus pais, Paulo Cesar Soster e Cristiane Manfroi Soster, por tudo que fizeram e fazem por mim, por ter me dado a vida, pelo que representam, pelos ensinamentos e pelo apoio.

Ao meu irmão, Carlos Francisco Manfroi Soster, pelo carinho, lealdade, companheirismo, amizade e incentivo de sempre.

Aos meus avós, Valdemar Carlos Manfroi e Clarinha Dalvaci Manfroi, por cada gesto de amor e compreensão.

A toda minha família pela educação e paciência.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vandr e Barbosa Brião, pela confiança, por compartilhar seu conhecimento, pela oportunidade de trabalharmos juntos e por me incentivar, todo momento, a superar meus limites.

Aos meus colegas do Setor de Saneamento Ambiental da Funda o Universidade de Passo Fundo pela colabora o, amparo e compreensão nas minhas ausências.

Aos funcionários, estagiários, bolsistas e amigos (as) que me auxiliaram direta e indiretamente para execu o deste trabalho.

  Universidade de Passo Fundo a qual me proporcionou cursar a p s-gradua o mediante a bolsa dissídio, me ofereceu estrutura para desenvolver o trabalho, bem como professores e funcionários qualificados.

## RESUMO

O cultivo de microalgas vem crescendo e tem sido foco de inúmeras pesquisas biotecnológicas. A produção de *Spirulina platensis* em ambiente sintético necessita do controle de diversos fatores, bem como a adição de nutrientes e água. Visando reduzir os custos de produção e o tratamento da água residual de microalgas, o processo de separação por membranas de osmose inversa pode ser muito eficaz na retenção de sais e na produção de permeados que possibilitem o reúso. Este trabalho estudou a osmose inversa como alternativa para sustentabilidade ambiental no cultivo de microalgas, avaliando seu potencial no tratamento e na retenção de sais da água residual para posterior reúso do retido e do permeado. Foram coletados 120L de efluente de *Spirulina platensis* e tratados por osmose inversa obtendo-se, posteriormente, amostras de efluente retido (concentrado) e permeado (tratado) para os fatores de concentração 1, 2, 3 e 4. Assim, foi feita caracterização das amostras: bruta, concentrada e tratada com a finalidade de realizar novos cultivos. Diferentes meios foram preparados, com mistura de permeado e retido, cultivados em modo descontínuo para obtenção de biomassa de microalga e caracterização da mesma. Os resultados demonstraram que a osmose inversa é promissora e inovadora para tratar a água residual de *Spirulina platensis*. A membrana atingiu fluxo permeado de  $26,5 \text{ L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$  a 15 bar de pressão 25 C° de temperatura. Para os componentes: Ferro, Magnésio, Sódio, Potássio, Nitrogênio Amoniacal, Fósforo, Carbonatos, cor e turbidez a eficiência de rejeição atingiu 100%; Cálcio, Matéria Orgânica, Nitratos, Sulfatos, Cloretos, Nitrogênio Total, Sólidos Suspensos Totais, Alcalinidade, Condutividade apresentaram valores entre 91% e 99,4%. Os parâmetros físicos de: Cor e Turbidez as rejeições atingiram resultados entre 99,3% e 100%. A cinética de crescimento da biomassa de *Spirulina platensis* comprova que retido e permeado podem ser utilizados como novo meio de cultivo. A concentração de carboidratos do meio reutilizado atingiu de 59,28% e  $25,5 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$  demonstrando que este novo meio pode ser utilizado para produção de biomassa microalgal.

**Palavras-chave:** Membrana, *Spirulina platensis*, reúso.

## ABSTRACT

The culture of microalgae has growing and has been the focus of innumerable biotechnological research. The production of *Spirulina platensis* in a synthetic environment require of control of several factors, as well as addition of nutrients and water. In order to reduce production costs and treatment of microalgae wastewater, the membrane separation process of reverse osmosis can be very effective in salt retention and in the production of permeates that enable reuse. This study investigated the reverse osmosis as an alternative for sustainability in cultivation of microalgae, by evaluating their potential in the treatment and salts residual water retention for later reuse of the retained and permeated. Was collected 120 L of *Spirulina platensis* effluent and treated by reverse osmosis, obtaining, later, samples of effluent retained (concentrate) and permeated (treated) for concentration factors 1, 2, 3 and 4. Thus, was made the characterization of the samples: raw, concentrated and treated for performed new crops. The medium cultivation were prepared in a discontinuous mode for the obtaining biomass and characterization of the same. The results demonstrate that the reverse osmosis is promising and innovative to treat the residual water of *Spirulina platensis*. The membrane reached a permeate flow of  $26.5 \text{ L.m}^2.\text{h}^{-1}$  at bar of pressure  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  of temperature. For the components: Iron, Magnesium, Sodium, Potassium, Ammoniacal Nitrogen, Phosphorus, Carbonates, color and turbidity the rejection efficiency reached 100%. Calcium, Organic Matter, Nitrates, Sulphates, Chlorides, Total Nitrogen, Total Suspended Solids, Alkalinity, Conductivity showed results between 91% and 99,4%. The physical parameters of: Color and Turbidity the rejection generated results between 99.3 % and 100 %. The growth kinetics of the *Spirulina platensis* biomass proves that the retained and permeated can be used as a new culture medium. The carbohydrate concentration of the reused medium reached 59.28 % and  $25.5 \text{ mg.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ , demonstrating that this new medium can be used to produce microalgae biomass.

**Keywords:** Membrane, *Spirulina platensis*, reuse.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Processo de separação por membranas .....	14
Figura 2: Ilustração dos diferentes tipos de membranas.....	16
Figura 3: Seletividade em processos com membranas. ....	16
Figura 4: Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas. ....	18
Figura 5: Esquema de um módulo de instalação de membrana simples. ....	19
Figura 6: Representação de um módulo de membrana em espiral. ....	20
Figura 7: Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração. ....	22
Figura 8: Efeitos de polarização de concentração e incrustação no fluxo permeado. ....	23
Figura 9: Formação de incrustação na membrana. ....	24
Figura 10: Ilustração do processo de osmose inversa. ....	26
Figura 11: Ilustração de uma membrana de osmose inversa. ....	27
Figura 12: Imagem microscópica da microalga <i>Spirulina platensis</i> . ....	34
Figura 13: Fluxograma referente às etapas da pesquisa. ....	38
Figura 14: Tanque de produção de <i>Spirulina platensis</i> . ....	39
Figura 15: Diagrama do equipamento piloto de osmose inversa.....	42
Figura 16: Equipamento piloto do sistema de membranas para osmose inversa, utilizado para tratar a água residual de <i>Spirulina platensis</i> . ....	43
Figura 17: Amostras de efluente bruto, retido e permeado. ....	43
Figura 18: Diferentes meios de cultivo realizados em fotobiorreatores fechados.....	47
Figura 19: Superfície de resposta para o fluxo permeado em relação à temperatura e pressão. ....	51
Figura 20: Superfície de resposta para a rejeição de condutividade de sais em relação à temperatura e pressão. ....	52
Figura 21: Eficiência de remoção da membrana de osmose inversa para os componentes químicos (a) e físicos (b) analisados .....	57
Figura 22: Curva de crescimento da <i>Spirulina platensis</i> para os ensaios contendo retido (a), retido e permeado (b), retido e água (c) e 50% de meio <i>Zarrouk</i> (d). ....	60

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Processos de separação por membranas e seus objetivos de aplicação. ....	15
Tabela 2: Tipos de incrustação e os principais agentes causadores. ....	24
Tabela 3: Composição do meio de Zarrouk (1966) para cultivo de <i>Spirulina platensis</i> . ....	36
Tabela 4: Caracterização da água residual de <i>Spirulina platensis</i> (bruto). ....	39
Tabela 5: Matriz do delineamento fatorial completo $2^2$ , com adição de ponto central. ....	41
Tabela 6: Matriz do delineamento fatorial completo $2^2$ com adição de ponto central. ....	50
Tabela 7: Análise de variância para os dados de fluxo permeado. ....	50
Tabela 8: Análise de variância dos dados de rejeição de condutividade de sais. ....	51
Tabela 9: Condições operacionais utilizadas para o processo de osmose inversa – ponto central. ....	53
Tabela 10: Características físico-químicas do efluente de <i>Spirulina platensis</i> (bruto), concentrado (retido) e tratado (permeado) em comparação 20% do meio Zarrouk (1966). ...	55
Tabela 11: Cinética de crescimento da biomassa de <i>Spirulina platensis</i> , para os novos meios de cultivo comparando com o ensaio controle (padrão). ....	62
Tabela 12: Concentrações de carboidratos e proteínas presentes nos novos cultivos. ....	63



## LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Processos de tratamento de efluentes utilizando osmose inversa e sua eficiência na remoção de contaminantes.....	28
Quadro 2: Parâmetros analisados e seus respectivos métodos de análise. ....	44

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1	Processos de separação por membranas.....	14
2.1.1	Módulos de permeação .....	19
2.1.2	Polarização de concentração e incrustação de membranas .....	21
2.1.3	Osmose inversa .....	25
2.1.3.1	Osmose inversa no tratamento de águas residuais .....	28
2.2	Microalgas.....	29
2.2.1	Cultivo de microalgas .....	30
2.2.2	Produção de <i>Spirulina platensis</i> .....	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1	Amostra.....	38
3.2	Dessalinização da água residual por osmose inversa.....	40
3.2.1	Planejamento dos experimentos para osmose inversa .....	40
3.3	Procedimento operacional.....	41
3.3.1	Limpeza da membrana de osmose inversa.....	44
3.4	Métodos analíticos .....	44
3.5	Rejeição da membrana .....	45
3.6	Cultivo de microalgas utilizando retido e permeado de osmose inversa .....	46
3.6.1	Concentração de carboidratos e proteínas intracelulares na <i>Spirulina platensis</i> LEB 52 .....	48
3.6.2	Parâmetros cinéticos de crescimento .....	48
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	50
4.1	Dessalinização da água residual por osmose inversa.....	50
4.1.1	Planejamento dos experimentos por osmose inversa.....	50
4.1.2	Caracterização da água residual, retido e permeado de osmose inversa.....	54
4.2	Cultivo de <i>Spirulina platensis</i> LEB 52 reutilizando retido e permeado da osmose inversa .....	59
4.3	Teores de carboidrato e proteína .....	62
5	CONCLUSÃO.....	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	66

APÊNDICE A .....	72
APÊNDICE B.....	73

## 1 INTRODUÇÃO

Para a produção de biomassa microalgal as condições de cultivo e de processo, geometrias de tanques, dentre outras características vêm sendo amplamente estudadas. O cultivo da microalga *Spirulina platensis* em ambiente sintético necessita do controle de diversos fatores, bem como a adição de nutrientes e água. Contudo, existe o acúmulo de sais que acabam por ser descartados juntamente com a água residual gerada no processo de separação da biomassa.

O descarte do efluente salino acaba gerando aumento dos custos nas plantas de produção e podem constituir um problema do ponto de vista do tratamento de efluentes, visto que são capazes de causar alterações no pH, elevação da alcalinidade, aumento da salinidade residual, alteração no metabolismo dos microrganismos, bem como formação de incrustações nos sistemas de tratamento e aumento de sólidos suspensos, além de prejuízos ao meio ambiente. Assim, é preciso encontrar medidas de obtenção de biomassa microalgal que tornem as plantas de produção sustentáveis nos âmbitos ambientais e econômicos.

A sustentabilidade ambiental para o cultivo de microalgas pode se dar através do menor consumo de água e do tratamento do efluente salino sendo que a sustentabilidade econômica pode ser garantida visando reduzir os custos de produção no que se refere aos gastos excessivos com sais. O processo de separação por membrana de osmose inversa (OI) pode ser usado, pois apresenta sucesso nas plantas de dessalinização, possui operação simples, é atérmico e de fácil escalonamento, compatível com outros sistemas de tratamento, sendo aplicado nas indústrias (alimentícia e farmacêutica), no tratamento de efluentes e muito utilizado quando se deseja reúso de sais (PETRINIC, et al., 2015).

A partir do tratamento da água residual de *Spirulina platensis* por osmose inversa é possível reutilizar os nutrientes que não foram consumidos pelo metabolismo microbiano, os quais ficam presentes no concentrado de sais (retido), bem como diminuir o consumo de água, através do reúso do efluente tratado (permeado), oferecendo assim novas perspectivas para a produção da biomassa microalgal, tornando o processo ambientalmente sustentável.

Neste contexto, este estudo condiz com a linha de pesquisa de Infraestrutura Sustentável do Programa de Pós-graduação da Engenharia (PPGENG) da Universidade de Passo Fundo (UPF), uma vez que propõe formas de tratamento de efluentes e alternativas de reúso no próprio sistema de produção de microalgas. O objetivo geral deste trabalho foi estudar a osmose inversa como alternativa para sustentabilidade ambiental e econômica no

cultivo de microalgas, avaliando seu potencial de retenção de sais do efluente gerado nos processos de produção de biomassa e seus respectivos reúso. Para esta finalidade, os objetivos específicos foram:

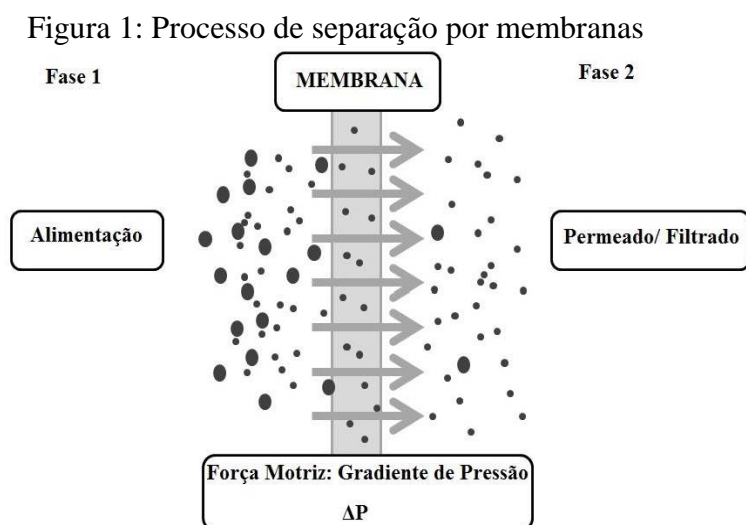
- a) Caracterizar a água residual coletada no processo de produção de biomassa de *Spirulina platensis*;
- b) Testar as melhores condições operacionais de temperatura e pressão para o processo de osmose inversa;
- c) Obter um efluente tratado (permeado) e um retido (concentrado) avaliando suas características físicas e químicas para reúso em novo meio de cultivo;
- d) Realizar cultivos descontínuos de microalgas com misturas de permeado e retido para avaliar a produtividade de biomassa;
- e) Caracterizar a biomassa de *Spirulina platensis* quanto as concentrações de carboidratos e proteínas.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Processos de separação por membranas

Esta tecnologia é considerada recente para o mercado, tendo início com o surgimento das membranas sintéticas como barreiras seletivas para o tratamento de água e efluentes, ganhando um lugar importante para as tecnologias químicas, as quais vêm sendo utilizadas em uma ampla gama de aplicações (HABERT et al., 2006; BAKER, 2004). As membranas são definidas como uma barreira sintética, porosa ou semipermeável, orgânica ou inorgânica, que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes de diâmetro muito pequeno (MULDER, 1996; HABERT et al. 2006; CARVALHO, 2014).

Segundo Mulder (1996) as tecnologias de separação por membrana são caracterizadas pelo fato do fluxo de alimentação ser dividido em duas correntes: a corrente de retido ou concentrado e a corrente de permeado, sendo que o que vai interferir na qualidade de ambos é o produto ou efluente utilizado no processo. A característica essencial explorada está na capacidade da membrana para controlar a taxa de permeação de uma espécie química através da membrana, ou seja, o objetivo é possibilitar que um componente de uma mistura permeie a membrana livremente, ao mesmo tempo em que impede a permeação de outros componentes dessa mistura (BAKER, 2004). A representação de um processo de separação por membranas está demonstrada na Figura 1.



Fonte: MULDER, 1996.

Conforme apresentado na Figura 1, a fase 1 é denominada etapa de alimentação enquanto o líquido resultante na fase 2 é chamado de permeado, sendo que a membrana está no coração de cada processo de separação, podendo ser uma barreira permissiva ou interfase entre as duas fases. Portanto, a eficiência e desempenho da membrana são definidos pelo fluxo e pela seletividade através da mesma, sendo o fluxo ou taxa de permeação é determinado pelo volume que passa através da membrana por unidade de área e de tempo (MULDER, 1996).

Existem diferentes tipos de separação, onde, cada tecnologia requer uma quantidade diferente de energia, e estão sendo desenvolvidos vários tipos de membranas com diferentes tamanhos e morfologias (HABERT et al., 2006; MULDER, 1996; BAKER, 2004). Assim, estes processos de separação por membranas estão ganhando espaço no tratamento de águas e efluentes (HABERT et al., 2006). A Tabela 2 aponta os distintos processos de separação por membranas e seus respectivos objetivos de aplicação.

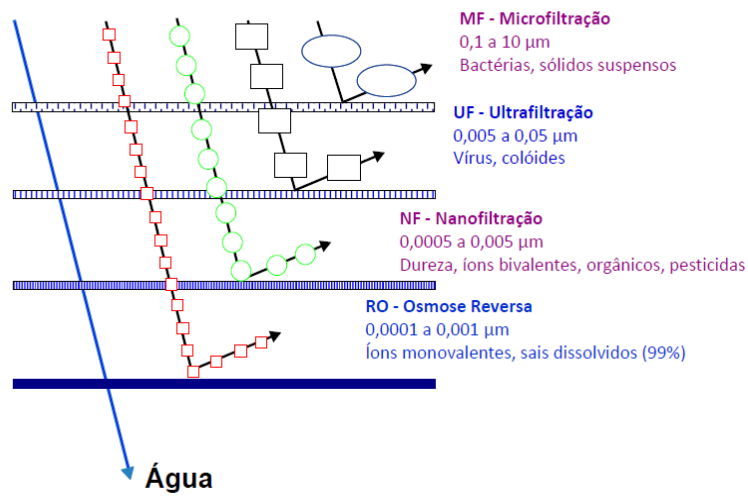
Tabela 1: Processos de separação por membranas e seus objetivos de aplicação.

<b>Processo</b>	<b>Objetivo</b>
Microfiltração (MF)	Remoção de sólidos suspensos e microrganismos
Ultrafiltração (UF)	Remoção de grandes moléculas de soluto dissolvido e partículas coloidais suspensas
Nanofiltração (NF)	Remoção seletiva de íons multivalentes e determinadas moléculas polares
Osmose Inversa (OI)	Remoção de íons inorgânicos
Eletrodialise (ED) e diálise	Extração seletiva de íons de água ou concentração destes íons no fluxo de resíduos
Pervaporação (PV)	Extração seletiva de gases ou solutos voláteis
Transferência de gás (GT)	Transferência de gás para dentro ou fora da água

Fonte: JUDD; JEFFERSON, 2004.

As membranas de microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), nanofiltração (NF) e osmose inversa (OI), utilizam a pressão como força motriz para promover a separação da água das demais substâncias, sendo que a água atravessa a membrana durante o processo. (HABERT et al., 2006). A Figura 2 ilustra o funcionamento de cada uma dessas tecnologias, as quais estão se tornando competitivas comercialmente (PACHECO, 2013).

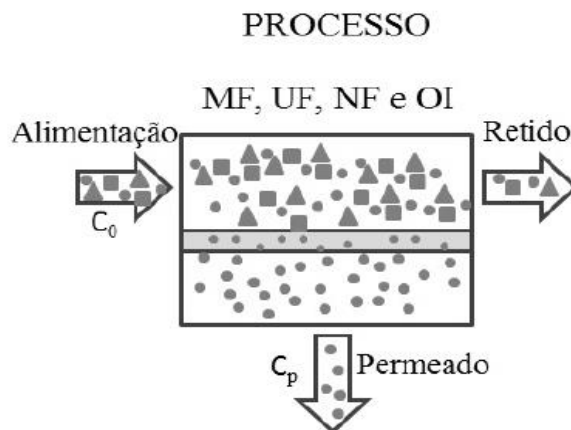
Figura 2: Ilustração dos diferentes tipos de membranas.



Fonte: PACHECO, 2013.

As tecnologias de separação por membranas que utilizam, como força motriz, a diferença de pressão tem sua capacidade seletiva medida pelo do Coeficiente de Rejeição (R), estabelecido por uma relação entre a concentração dos componentes da alimentação ( $C_0$ ) e sua concentração no permeado ( $C_p$ ), (Figura 3). Quando  $R=0$  a concentração dos componentes no permeado é igual à concentração na alimentação, isto é, a membrana não possui nenhuma capacidade seletiva para estes componentes. Em contrapartida, no momento em que  $R=1$  significa que os componentes em questão não estão presentes no permeado, ou seja, a membrana possui capacidade de rejeita-los completamente (HABERT et al., 2006). A Equação 1 apresenta a fórmula para rejeição de membrana.

Figura 3: Seletividade em processos com membranas.



Fonte: HABERT et al., 2006.

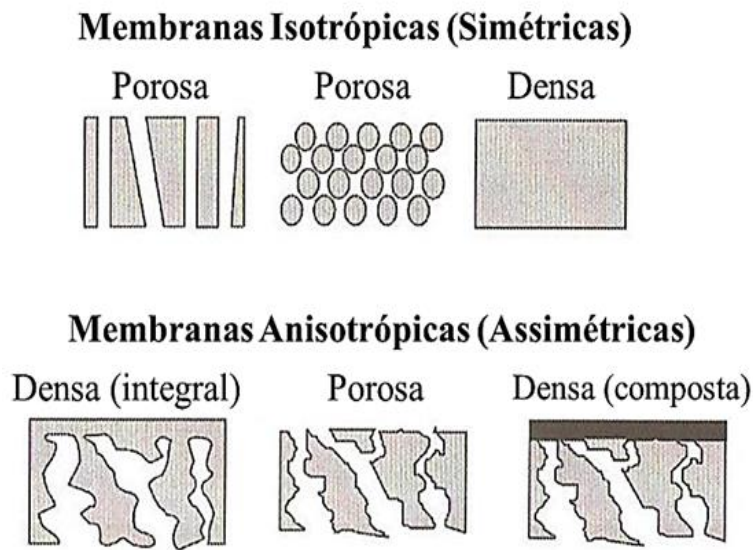


$$R = 1 - \frac{C_p}{C_o} \quad (1)$$

As membranas sintéticas estão se tornando vantajosas e competitivas no mercado de tratamento de águas, por possuir diversas vantagens como economia de energia, seletividade, simplicidade de operação, grande capacidade de retenção de compostos com diâmetros muito pequenos, são atérmicos, possuem fácil escalonamento, separação pode ser realizada continuamente, recuperação de subprodutos de alto valor agregado, propriedades da membrana são variáveis e ajustáveis, possuem alto grau de confiabilidade no processo e sua instalação, necessita de pequenas áreas (HABERT et al., 2006; TURAN, 2004, MULDER, 1996). No entanto, podem ser mencionadas algumas desvantagens nos processos de separação como incrustação da membrana, fragilidade das membranas, pausas no processo para limpeza, bem como limite de concentração dos produtos em estudo (HABERT et al., 2006; MULDER, 1996).

O desempenho das membranas depende, essencialmente, da sua composição química e morfologia, sendo que a morfologia das membranas pode apresentar de diferentes formas, dependendo do tipo de aplicação (HABERT et al., 2006; LE; NUNES, 2016). Dessa forma, as membranas podem ser classificadas como densas e porosas, as quais podem ser isotrópicas ou anisotrópicas (BAKER, 2004; HABERT et al., 2006; JUDD; JEFFERSON, 2004). A morfologia da seção transversal de diferentes membranas segue representada na Figura 4.

Figura 4: Esquema da morfologia da seção transversal de diferentes membranas.



Fonte: HABERT et al., 2006.

As membranas densas são aquelas que o transporte das substâncias envolve uma etapa de dissolução e difusão através do material que constitui a membrana, dependendo das interações físico-químicas entre os componentes que permeiam a membrana e do material que foi fabricada. No caso das membranas porosas o transporte dos componentes acontece em uma fase fluida contínua, preenchendo os poros da membrana e sendo que a separação ocorre de forma mecânica por peneiramento. As membranas isotrópicas ou simétricas possuem a mesma morfologia em toda a sua estrutura. Já as membranas anisotrópicas ou assimétricas possuem uma pele, consistem numa camada superficial extremamente fina e uma subestrutura muito mais espessa e porosa (JUDD; JEFFERSON, 2004; HABERT et al., 2006; BAKER, 2004).

As características da superfície da membrana que estão em contato com a solução que será separada é que definem a utilização de uma membrana densa ou porosa (HABERT et al., 2006). Existe uma grande variedade de membranas as quais diferem na composição química e física, bem como na forma como operam. Portanto, a membrana é uma interface fina que modera a permeação de substâncias químicas em contato com ela. Esta interface pode ser completamente uniforme em composição e estrutura, ou conter furos ou poros, consistindo numa estrutura em camadas (BAKER, 2004).

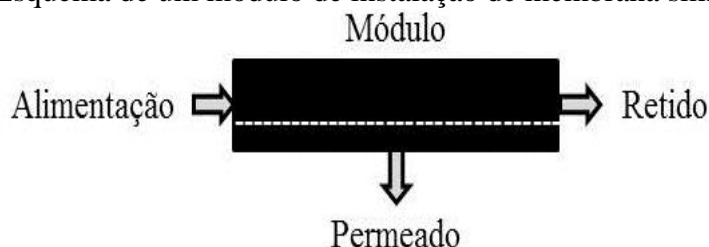
As membranas podem ser classificadas, também, de acordo com a composição do material: orgânico (polimérico) ou inorgânico (cerâmico ou metálico), ou com base na sua

estrutura física, isto é, na sua morfologia, dependendo da natureza do material ou do modo que é processado, sendo que a diminuição na espessura da membrana resulta numa maior taxa de permeação (JUDD; JEFFERSON, 2004; MULDER, 1996). As interações entre as faces das membranas são diretamente dependentes da morfologia da superfície. Todavia, a permeabilidade de água e a retenção de sais pelas membranas estão fortemente correlacionadas com a estrutura da camada ativa, bem como a espessura e morfologia (HONG et al., 2016; LI et al., 2011).

### 2.1.1 Módulos de permeação

Para poder utilizar as membranas em larga escala, sem ocupar grandes áreas industriais, foram desenvolvidos métodos de acondicionamento, ou seja, foi criada uma maneira para que elas filtrem grandes volumes de líquidos usando um pequeno espaço. Assim, a menor unidade que uma membrana pode ser embalada foi definida como módulo (MULDER, 1996; BAKER, 2004). O módulo é a etapa central de uma instalação de membrana, sendo que a planta mais simples (Figura 5) é formada por um único módulo (MULDER, 1996).

Figura 5: Esquema de um módulo de instalação de membrana simples.



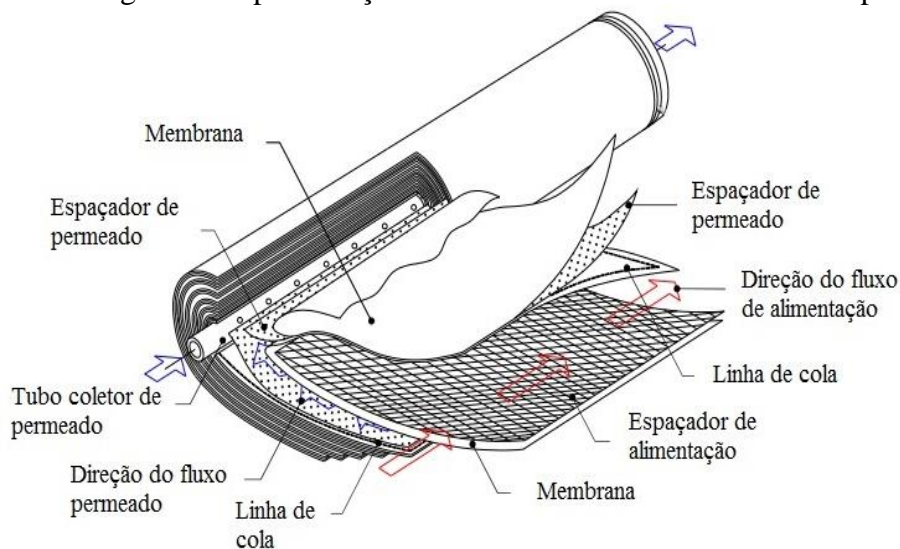
Fonte: MULDER, 1996.

A solução de alimentação entra no módulo com uma determinada composição e certa vazão. Uma vez que a membrana tem a habilidade para transportar um componente mais prontamente do que o outro, a composição da alimentação e a taxa de fluxo, na parte interior do módulo, irão mudar com a distância. Ao permear a membrana o líquido de alimentação é separado em duas correntes: permeado e retido. A corrente de permeado é o líquido de alimentação que atravessa a membrana e a corrente de retido é a parte que fica retida pela membrana contendo maior parte dos sais dissolvidos (MULDER, 1996).

As indústrias de membranas devem considerar um projeto do módulo que possibilite o adequado escoamento da solução de alimentação e do permeado. Os módulos necessitam de condições indispensáveis como: controle do escoamento, facilidade de limpeza, grande relação entre a área de membrana e volume do módulo e baixo custo de produção. Existem diferentes tipos de módulos, sendo que as membranas podem ser fabricadas em geometria plana ou cilíndrica. Os módulos planos são usados em membranas do tipo espiral e placa/quadro. Quanto aos cilíndricos podem ser utilizadas em membranas dos tipos tubulares, fibras ocas e capilares (HABERT et al, 2006).

As membranas em módulo espiral possuem a vantagem de serem simples e robustas, possibilitando uma área de membrana razoável por unidade de volume, utilizadas em plantas de osmose inversa e nanofiltração (JUDD; JEFERSON, 2004). Os módulos de membrana de osmose inversa são produzidos comercialmente para seu uso em grandes instalações (LE; NUNES, 2016). Neste trabalho será utilizada uma membrana de módulo espiral (Figura 6), utilizando a membrana entre dois espaçadores.

Figura 6: Representação de um módulo de membrana em espiral.



Fonte: JOHNSON; BUSCH, 2010.

A membrana é colada e compreende duas membranas encaixadas em formato retangular. Posteriormente, é enrolada produzindo um espiral que apresenta uma forma cilíndrica. Um dos espaçadores serve como um canal que escoo o permeado ao mesmo tempo em que o outro espaçador escoo a solução de alimentação. O comprimento do percurso do

fluido é igual ao do cilindro e espaçadores são utilizados para manter a separação das folhas da membrana. O tubo central é perfurado para coleta do permeado (JUDD; JEFFERSON, 2004; HABERT et al., 2006).

Segundo GU et al. (2016) nos sistemas de membranas em espiral, inúmeras folhas de membranas e alimentação de osmose inversa. Correspondente ao envolvimento das membranas e os espaçadores, o módulo tem uma geometria complexa o que pode tornar difícil obter modelos matemáticos. Para Johnson e Busch (2010) os espaçadores menos densos tendem a causar uma redução no tamanho da área de tamanho permeado devido às tensões normais durante a embalagem apertada de envelopes.

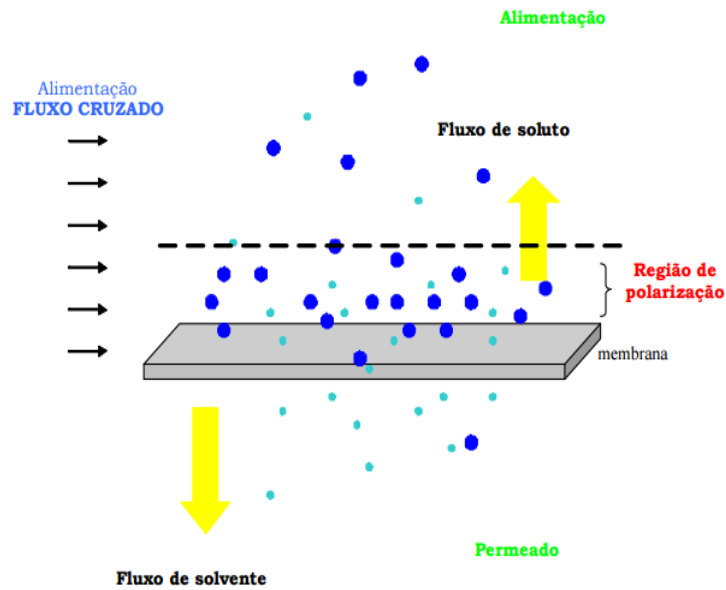
GU et al. (2016) desenvolveu, em seu estudo, um novo modelo de módulo espiral que pode ser útil para analisar o comportamento e o consumo de energia sobre várias condições de operação e configurações. Oferecendo vantagens na compreensão da complexa geometria espiral e na otimização do sistema de grandes plantas de osmose inversa quando relacionadas com o custo, consumo de energia e desempenho do processo.

### **2.1.2 Polarização de concentração e incrustação de membranas**

Nos processos de separação por membranas por serem seletivos independentes do tipo de filtração existirá sempre um aumento da concentração do soluto retido junto à superfície da membrana. Assim, a quantidade de soluto próximo à superfície da membrana será maior do que no seio da solução, provocando um movimento difusivo deste soluto o fazendo retornar ao seio da solução. Este fenômeno é denominado polarização de concentração (HABERT et al., 2006; BAKER, 2004).

A Figura 7 representa o fenômeno de polarização de concentração no sistema de osmose inversa.

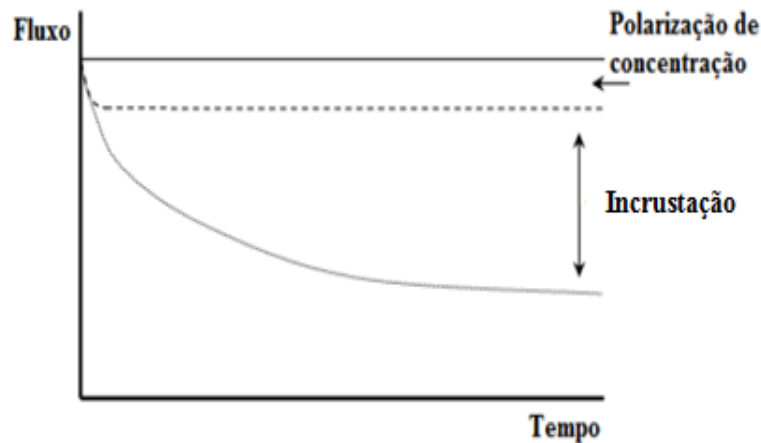
Figura 7: Representação esquemática do fenômeno de polarização de concentração.



Fonte: ALVES, 2006.

A polarização de concentração diminui o fluxo que permeia a membrana e, por consequência, causa mudanças nas características do permeado. Além disso, a polarização de concentração pode causar redução do potencial químico do solvente na superfície da membrana que diminui as forças motrizes para filtração e se a concentração de soluto próximo a membrana alcançar a concentração de saturação, pode ocasionar precipitação ou formação de gel na superfície da membrana aumentando a resistência hidrostática do sistema. Os fenômenos relacionados com a queda contínua de fluxo de permeado após a estabilização da polarização de concentração são chamados de *fouling* ou incrustação (HABERT et al., 2006; ALVES, 2006). A Figura 8 apresenta os efeitos de polarização de concentração e incrustação no fluxo permeado.

Figura 8: Efeitos de polarização de concentração e incrustação no fluxo permeado.



Fonte: MULDER, 1996.

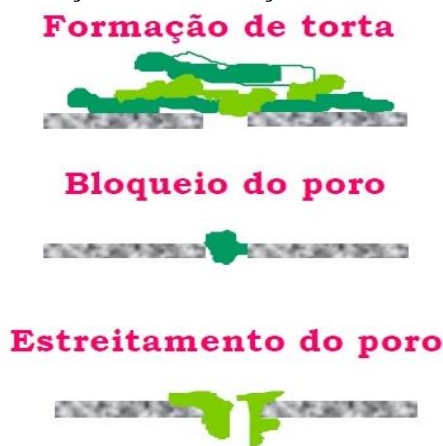
Apesar da polarização de concentração ser observada nos momentos iniciais da filtração, possui tendência muito rápida a um valor constante, visto que a fase estacionária é alcançada. No caso da incrustação, a mesma possui uma tendência de estabilização mais prolongada, reduzindo o fluxo ao longo do tempo. Embora ambos não sejam completamente independentes um do outro, a incrustação pode resultar de fenômenos de polarização. A incrustação diminui à medida que a polarização da concentração também diminui. Contudo, a polarização pode ser minimizada aumentando a velocidade e utilizando fluxo baixo nas membranas. Quanto à incrustação, essa diminuirá com a utilização de um regime de escoamento mais turbulento (MULDER, 1996).

Segundo Tung et al. (2015) o entupimento da membrana é um fator crítico o qual diminui o desempenho das mesmas, sendo causado pela deposição de compostos sobre a superfície da membrana, gerando a obstrução dos poros da membrana. Dessa forma, o desempenho das técnicas de separação por membranas é, conseqüentemente, dependente do grau de incrustação. O mesmo autor relata que a gravidade possui desempenho importante na condição de incrustações sobre a superfície de uma membrana em espiral e que a membrana da parte externa é mais lesionada do que a membrana da área interna.

A incrustação pode existir de diferentes formas, tais como a incrustação externa e a incrustação interna. A incrustação externa gera uma camada gel ou torta na superfície externa da membrana, podendo ser revertida. Já a incrustação interna é ocasionada por interações físico-químicas entre o soluto e a membrana, sendo que, na maioria dos casos, não

pode ser revertida pela, ocasionando bloqueio total ou parcial dos poros da membrana (HABERT et al.; ALVES, 2006). A Figura 9 demonstra a formação de incrustação.

Figura 9: Formação de incrustação na membrana.



Fonte: ALVES, 2006.

A incrustação pode ser dividida em duas categorias, quando levado em consideração as características do material depositado na membrana, como: bioincrustação e incrustação orgânica ou inorgânica (Tabela 2). A bioincrustação ocorre com o crescimento de microrganismos na superfície da membrana e a incrustação orgânica ou inorgânica acontece pela sorção de compostos orgânicos ou inorgânicos pela membrana (ALVES, 2006; LE; NUNES, 2016).

Tabela 2: Tipos de incrustação e os principais agentes causadores.

<b>Tipos de Incrustação</b>	<b>Agente causador</b>
Bioincrustação	Microrganismos (bactérias, algas, fungos)
Orgânica	Coloidal: taninos, ácidos húmicos e fúlvicos, proteínas Não coloidal: óleos, polissacarídeos, polímeros
Inorgânica	Óxidos metálicos: óxidos de Fe, Mg, Al, Mn Coloidal: argilominerais, sílica coloidal, Fe(OH) <sub>3</sub> , Al(OH) <sub>3</sub> Incrustante: SrSO <sub>4</sub> , NaCl, SiO <sub>2</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CaF <sub>2</sub> , CaCO <sub>3</sub> , CaSO <sub>4</sub>

Fonte: ALVES, 2006.

Considerando a Tabela 2 em relação aos componentes presentes no efluente de *Spirulina platensis* que podem causar de incrustações é possível mencionar: cloretos, sódio, cálcio, sulfatos, óxidos, ferro, alumínio, manganês, magnésio e algas.



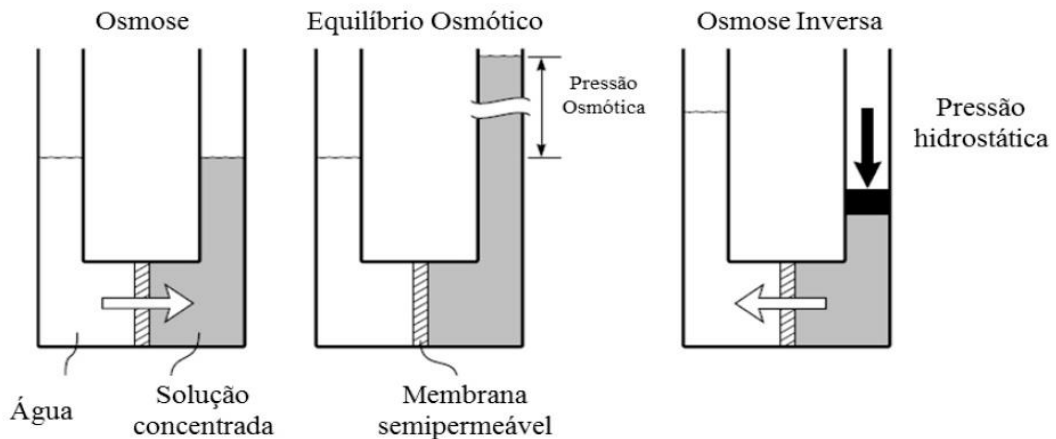
Conforme HO et al. (2016) a incrustação biológica possui várias fases iniciando com a ligação de matéria orgânica sobre a superfície da membrana formando uma camada de microrganismos. Na segunda fase, as células crescem e formam colônias de microrganismos. Por último, as células podem soltar da superfície da membrana. Dessa maneira, a bioincrustação é considerada a maneira mais grave de incrustações em processos que usam membranas de osmose inversa. Portanto, esta incrustação é um problema caro e inevitável que ocorre na superfície da membrana mesmo que realizados sempre necessários os processos de limpeza.

### **2.1.3 Osmose inversa**

A osmose inversa tem progredido ao longo dos últimos 40 anos. O uso dessas membranas para dessalinização aumentou, possibilitando grande obtenção de produtos e redução de custos (GREENLEE et al., 2009). Nesse contexto, pode ser aplicada nas indústrias de alimentos e farmacêutica, bem como no tratamento de águas e efluentes, obtendo critérios para reutilização o que evidencia a importância do processo de osmose em soluções sustentáveis (LE; NUNES, 2016). Esta tecnologia, por ser muito utilizada para dessalinizar águas devido à capacidade de reter partículas muito pequenas, é capaz de tratar a água residual e recuperar os sais nela dissolvidos a fim reutilizá-los.

No momento que uma membrana é semipermeável, separa uma solução de uma solução pura ou de menor concentração fornecendo um fluxo de solvente no sentido do solvente puro para a solução concentrada, sendo que o fluxo de solvente continuará no mesmo sentido até que o potencial químico de solvente seja alcançado. A diferença de pressão entre os dois lados da membrana é chamada de pressão osmótica da solução. Quando aplicada uma pressão na solução concentrada, ocorre a inversão no sentido do fluxo osmótico, esse processo é denominado osmose inversa, importante método de produção de água pura a partir de soluções salinas (MULDER, 1996; HABERT et al., 2006; BAKER, 2004). A Figura 10 apresenta a representação do processo de osmose.

Figura 10: Ilustração do processo de osmose inversa.

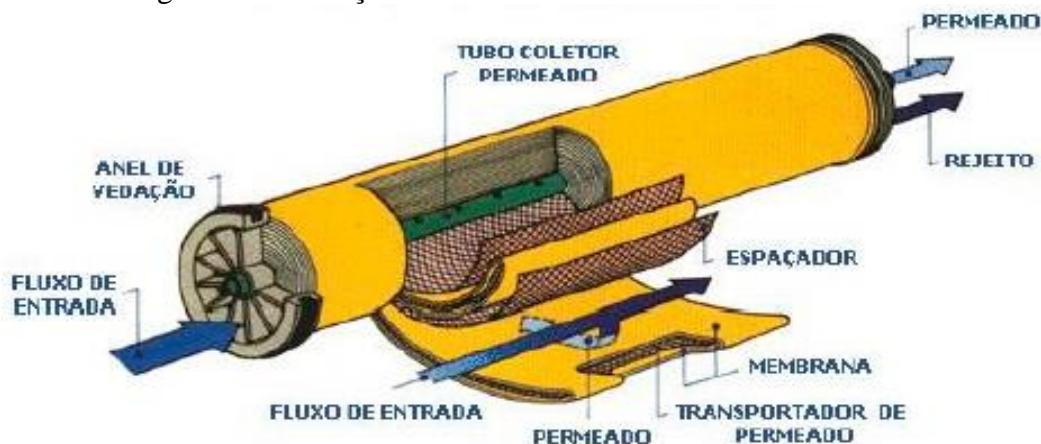


Fonte: BAKER, 2004.

A osmose inversa (OI) é um processo de separação com membranas utilizada quando o objetivo da filtração é reter solutos de baixa massa molar (sais inorgânicos ou pequenas moléculas orgânicas). Todavia, as membranas de OI possuem poros menores (são mais fechadas) apresentando, dessa forma, uma maior resistência à permeação e, por consequência disso, a força motriz (pressão) de operação mais elevada (HABERT et al., 2006; BAKER, 2004). As membranas são capazes de rejeitar íons monovalentes como: sódio e cloreto, sendo que o tipo de água de alimentação pode influenciar no processo (GREENLEE et al., 2009).

Conforme Mulder (1996), o fluxo através da membrana e sua seletividades são muito importantes. O fluxo é inversamente proporcional à membrana e, conseqüentemente, a maioria das membranas de osmose inversa tem uma estrutura com uma camada fina e densa, com espessura de 1  $\mu\text{m}$ , suportada por uma subcamada porosa, com espessura entre 50 e 150  $\mu\text{m}$ . Neste contexto, o fluxo permeado representa a vazão de permeado por área da membrana, sendo estabelecido pela força motriz a qual será aplicada e pela permeabilidade da membrana (BALDASSO, 2011). A Figura 11 apresenta uma membrana de osmose inversa.

Figura 11: Ilustração de uma membrana de osmose inversa.



Fonte: PACHECO, 2013.

As tecnologias de membrana de osmose inversa têm progredido ao longo dos últimos 40 anos. O uso de membranas de OI para dessalinização aumentou mesmo que os princípios básicos de funcionamento permaneceram os mesmos para todas as aplicações, possibilitando grande obtenção de produtos e redução de custos. Assim, dois ramos distintos de dessalinização de osmose inversa surgiram: a osmose inversa para água salgada e osmose inversa para água salobra. Membranas de osmose inversa para água salobra costumam ter maior fluxo de permeado, menor rejeição de sal e exigem pressões mais baixas e as membranas para água do mar necessitam de máxima rejeição de sal, menores fluxos de permeado e pressões mais elevadas (GREENLEE et al., 2009).

As membranas vêm sendo muito utilizadas como solução sustentável para tratamento de águas e efluentes por osmose inversa. Alto fluxo e rejeição de sal podem ser alcançado por membranas comerciais. Membranas com funções específicas, poros bem definidos ou canais transporte podem proporcionar avanços na separação e recuperação de produtos valiosos como na indústria de mineração, metais pesados, elementos raros e na indústria de biotecnologia (LE; NUNES, 2016).

O avanço na geração de membranas proporciona resistência à ampla faixa de pH, altas temperaturas e à presença de produtos cáusticos. Dessa forma, em acréscimo da aplicação tradicional (dessalinização de águas salobras e do mar), a osmose inversa tem sido utilizada no tratamento de águas, na produção de água ultrapura, no tratamento de águas duras, na indústria alimentícia, dentre outras (HABERT et al., 2006). Segundo Pacheco (2013) já existe inúmeras plantas de membranas de osmose inversa em todo país, as quais se encontram nos

setores de usinas de açúcar, álcool, refinarias, indústrias farmacêuticas, termelétricas, indústrias de papel e celulose, entre outras.

### 2.1.3.1 Osmose inversa no tratamento de águas residuais

Os processos de separação com membranas de osmose inversa vêm se tornando cada vez mais promissores no que se refere ao tratamento avançado de efluentes, ou seja, muito utilizados no polimento final de águas residuais. Muitos pesquisadores abordam, em seus trabalhos, a eficiência da aplicação de osmose inversa no tratamento de efluentes. O Quadro 1 apresenta processos distintos utilizando osmose inversa e a sua eficiência.

Quadro 1: Processos de tratamento de efluentes utilizando osmose inversa e sua eficiência na remoção de contaminantes.

<b>Processo</b>	<b>Eficiência</b>	<b>Autores</b>
Otimização do processo de osmose inversa para tratamento de água residual de moinho pré-tratada.	99,9% de remoção de DQO	Pulido et al. (2017)
Verificação da aplicação de osmose direta e inversa integradas para dessalinização de águas residuais de mina de carvão	98,09% de rejeição de sais	Thiruvengkatachari et al. (2016)
Ultrafiltração seguida de osmose inversa para polimento de efluente de galvanoplastia	100% de remoção de sólidos suspensos, níquel, nitrogênio, DQO e DBO	Petrinic et al. (2015)
Osmose inversa para dessalinização de água do Aquífero Guarani visando a produção de água potável	Remoção de 100% de flúor, 98% de condutividade, 97% de sólidos suspensos e 94% de sulfatos	Brião et al. (2014)

Continua na página 29.

Continuação do Quadro 1.

<b>Processo</b>	<b>Eficiência</b>	<b>Autores</b>
Osmose inversa aplicada para tratar água de caldeira em indústria de tabaco	Redução de 90% de sílica e 100% de dureza	Gouvêa et al. (2012)
Uso de ultrafiltração e osmose inversa para tratamento de efluente de desalador	95% de remoção de sólidos dissolvidos totais	Norouzbahari et al. (2009)
Avaliação da remoção de metais pesados de efluente sintético por osmose inversa associada a adsorção	Rejeição de 95% a 98,5% para $Cd^{2+}$ e $Zn^{2+}$	Bandeira (2007)

O uso de novas tecnologias para atividades sustentáveis impulsiona a investigação de sistemas eficazes para redução de custos e alternativas de reúso (MEZHER et al., 2011). O conhecimento de métodos alternativos para tratamento e reúso de águas residuais contendo reagentes salinos é fundamental para impulsionar tecnologias sustentáveis bem como, proporcionar a redução de custos nas plantas de produção e mitigação dos impactos ambientais oriundos do processo. Portanto, melhorias nos processos de osmose inversa e tratamento de concentrado (retido) possibilitará uma aplicação mais ampla desta tecnologia (GREENLEE et al., 2009).

## **2.2 Microalgas**

As microalgas são espécies de microrganismos fotossintéticos com requerimentos nutricionais relativamente simples, sendo que a biomassa pode ser utilizada para obtenção de biocompostos de interesse para diversos setores da indústria, bem como matéria-prima para a obtenção de biocombustíveis e alternativa no combate à desnutrição e má nutrição em países pobres (ANDRADE; COSTA, 2008). O estudo da produção da biomassa de microalgas para fabricação de biocombustíveis vem crescendo ao longo dos anos. Coelho (2013) afirma que metodologias de cultivo, de colheita e de processamento da biomassa microalgal tem

permitido a utilização comercial de determinadas espécies. A grande biodiversidade aliada ao emprego de melhoramento genético e novas tecnologias de cultivo (em grande escala) está ocasionando imenso interesse biotecnológico e as diversas aplicações da biomassa oriunda das microalgas (DERNER et al., 2006).

A importância do uso das microalgas está associada nas diversas cadeias tróficas e na possibilidade da aplicação comercial em diferentes áreas: nutrição animal, tratamento de águas residuais, produção de biocombustíveis (biodiesel e bioetanol), utilização como biosurfactante, biorremediação de locais contaminados com derrames de petróleo e seus derivados, sequestro de CO<sub>2</sub>, obtenção de compostos de interesse das indústrias (alimentos, química e farmacêutica), dentre várias outras (GROBBELAAR; RICHMOND, 2004). Além disso, a biomassa produzida destina-se às mais diversas aplicações como produção de proteína unicelular, lipídeos, carotenóides, clorofila, enzimas, ésteres, antibióticos, hidrocarbonetos e vitaminas.

### **2.2.1 Cultivo de microalgas**

Para a produção de microalgas existem diversos fatores físicos e químicos que interferem na obtenção da biomassa. Todavia, as microalgas podem ser produzidas em dois sistemas: em lagoas abertas e em fotobiorreatores fechados. O sistema de fotobiorreatores fechados proporcionam melhor controle do meio em relação a temperatura, luminosidade, aeração e contaminação dos cultivos. Em contra partida, devido ao alto custo de investimento e de operação, não é indicado economicamente para produzir biocombustíveis em grande escala. Já o sistema de lagoas abertas é mais utilizado para cultivar microalgas para produção de biocombustíveis pelo fato do custo operacional ser mais barato em relação aos fotobiorreatores fechados (HUANG et al., 2010). No entanto, Chisti (2008) salienta que esse tipo de cultivo apresenta desvantagem como produtividade de biomassa inferior pelo fato de haver exposição às flutuações diárias e sazonais de temperatura e a contaminação por microrganismos.

Para cultivar a biomassa de microalgas em meio sintético são indispensáveis o controle de diversos fatores físicos e químicos bem como a adição de grandes quantidades de nutrientes e água (BRENNAN; OWENDE, 2010; HUANG et al., 2010). Para que exista sucesso no cultivo das microalgas, diversas variáveis devem ser consideradas visto que é

necessário representar, em laboratório, as melhores condições ambientes em relação ao meio natural. Assim, levando em consideração os fatores que interferem na composição das microalgas, há a necessidade de controlar parâmetros como:

a) Temperatura: é o fator que influencia na composição bioquímica da microalga e na velocidade de ocorrência das reações químicas bem como interferência na taxa metabólica, sendo que deve ser escolhida conforme a espécie estudada e a finalidade do cultivo. A temperatura sendo constante e com baixa variabilidade proporciona estabilidade ao cultivo, sabendo que algumas espécies tropicais podem ser cultivadas em faixas de temperatura entre 20°C e 25°C, determinadas classes de ambiente temperado podem ser cultivadas em temperaturas entre 10°C e 20°C, já microalgas de ambientes polares podem ser cultivadas em temperaturas de até 5°C. Assim, na maioria dos casos se escolhe a temperatura de 20°C, pois é tolerável a todas as espécies microalgais, embora, em alguns casos, não favoreça o crescimento ótimo (LOURENÇO, 2006).

b) Meio de cultivo e nutrientes: os meios de cultivo fornecem as condições nutricionais, responsáveis por estimular o crescimento pela oferta de nutrientes, sendo que as necessidades nutricionais são dependentes das condições ambientais. As microalgas precisam de uma série de nutrientes para se multiplicar, no qual os essenciais ao cultivo são, principalmente, N e P (nitrogênio e fósforo). Em relação aos macronutrientes as mesmas requerem, além de nitrogênio e fósforo, carbono, oxigênio, hidrogênio, cálcio, magnésio, enxofre e potássio. Se tratando de micronutrientes elas necessitam de ferro, manganês, molibdênio, e cobalto (LOURENÇO, 2006). O fósforo apresenta relevantes funções na célula das microalgas, encontrando-se no processo de transferência de energia e composição de moléculas. Assim, a limitação de nutrientes, no meio de cultivo, também afeta de maneira considerável a fotossíntese das microalgas (GRIS, 2011).

c) pH: é um parâmetro de extrema importância para a forma de absorção efetiva dos nutrientes pelas células e também na distribuição de cargas elétricas pelas moléculas biológicas. O pH, no processo de cultivo, varia de neutro a alcalino para a maioria das espécies de microalgas (GRIS, 2011).

d) Intensidade luminosa: é o fator que afeta diretamente os cultivos por estar relacionada à fotossíntese (vital para as microalgas). A luz é essencial para o crescimento das microalgas pelo fato de atuar como a principal fonte de energia no processo de produção de biomassa, induz a atividade enzimática, influenciando a síntese de proteínas. No entanto, o

excesso de luz pode provocar efeito letal nas células das microalgas por formar peróxido de hidrogênio (substância tóxica para as microalgas) na presença de oxigênio, ocasionando a reação de foto-oxidação ou morte fotooxidativa. A baixa intensidade de luz induz a formação de lipídeos polares, particularmente aos lipídeos polares de membrana associados aos cloroplastos. Nesse contexto, em condições de estresse há acúmulo de elétrons e oxigênio reativo (radicais livres) que causam inibição da fotossíntese e ocasionam danos aos lipídios da membrana celular, proteínas e outras macromoléculas (HU et al., 2008).

e) Agitação e aeração: este fator torna-se de grande importância para otimizar os parâmetros fundamentais relacionados à produção de biomassa de microalgas. A agitação da cultura, em meio líquido, mantém as células em suspensão evitando sua deposição no fundo do meio de cultivo e evitando que outras fiquem na superfície, recebendo luz em excesso. Do mesmo modo, a agitação impede a foto-oxidação pela eliminação do oxigênio supersaturado no meio (RICHMOND, 2004). Dzuman (2013) retrata que a aeração está relacionada a uma série de fatores que auxiliam no crescimento celular: além de evitar a formação de aglomerados celulares, garante à incidência luminosa uniforme as células, favorecem a captação de CO<sub>2</sub> da atmosfera e a liberação de O<sub>2</sub> do interior do meio de cultivo.

A composição bioquímica da biomassa das microalgas não é determinada somente pela natureza de cada espécie algal (MIAO; WU, 2004). O maior estímulo químico ocorre pelos nutrientes, salinidade e pH, e o maior estímulo físico pela temperatura e a intensidade de luz. Assim, torna-se possível afirmar que a velocidade de crescimento e a produtividade da biomassa microalgal estão diretamente relacionadas com as demandas nutricionais, meio de cultivo, pH, agitação, temperatura e luz (DERNER et al., 2006). A classificação bioquímica das microalgas está baseada em características como a natureza e localização dos pigmentos (clorofilas, ficobilinas, carotenos e carotenóides), dos carboidratos de reserva (amido) e da disposição dos tilacoides, sistema de membranas situado no interior dos plastídios, que contém pigmentos (FRANCESCHINI et al., 2010).

Arceo (2012) relata que as algas são compostas por proteínas, hidrato de carbono, lipídios e ácidos nucleicos, sendo que as porcentagens destes componentes variam de alga para alga, sendo encontrados alguns tipos de microalgas com cerca de 40% de sua massa total composta por lipídios (se cultivada de maneira correta, chega-se a níveis de 85%). A composição bioquímica celular das microalgas pode sofrer alterações conforme variações físicas (pH, luz e temperatura) e químicas (diferentes concentrações de Nitrogênio e Fósforo)



do meio de cultivo (BRENNAN E OWENDE, 2010). Segundo Chisti (2008), as microalgas possuem teor lipídico entre 20 % e 50%, na composição lipídica, os lipídeos são um dos principais macro nutrientes sendo categorizados como neutros ou polares (ARCEO, 2012). O método mais eficaz para acumular lipídeo em microalga é limitar a disponibilidade de nitrogênio, aumentando a produção de ácidos graxos e convertendo em triglicérides.

Conforme Saeid e Chojnacka (2015), os processos de separação de biomassa microalgal são influenciados pela capacidade e rendimento do sistema, tamanho do produto, impurezas presentes no meio e concentração final desejada do produto. Nessa perspectiva, alcançar o maior rendimento de biomassa é fundamental, pois, quando são escolhidos métodos de separação menos eficazes os custos aumentam. Além disso, para uma fase de separação de menor eficiência, a produtividade das microalgas deve ser suficientemente elevada para compensar a maior quantidade de biomassa perdida durante a separação (YU, et al., 2015).

Neste âmbito, a etapa de recuperação do produto (biomassa microalgal) constitui 20 a 30% de todos os custos de produção, portanto, a economia de produção de biomassa de microalgas depende, principalmente, do método de separação (SAEID; CHOJNACKA, 2015). Estes fatores interferem, significativamente, na eficiência do processo de separação da biomassa microalgal, pois a quantidade a ser extraída é influenciada pelo número de microalgas presentes no meio de cultivo. Em virtude disso, Wang et al. (2015) descreve que a separação da biomassa microalgal do meio de cultura, na maioria das vezes, não é um processo simples, pois existem várias espécies de microalgas com diferentes características, tamanhos, formas e mobilidades.

Existem microalgas que em condições de estresse formam pellets, se agregam e por isso, fica mais fácil o processo de separação. Os pellets se formam quando microalgas são cultivadas em meio líquido, possuem grandes diâmetros e reduzidas áreas de superfície. As características do meio de cultura, crescimento e quantidade de biomassa gerada determinam a resistência dos pellets, todavia a produtividade de um composto é dependente da agregação celular na cultura (SILVA, 2014).

Algumas microalgas possuem a capacidade de autoflocular. Segundo Uduman et al. (2010), a formação espontânea de flocos de microalgas é denominada autofloculação. Para Saeid e Chojnacka (2015) autofloculação ocorre quando permanece a redução da taxa de crescimento e da carga sobre a superfície da parede celular das microalgas, aumenta a

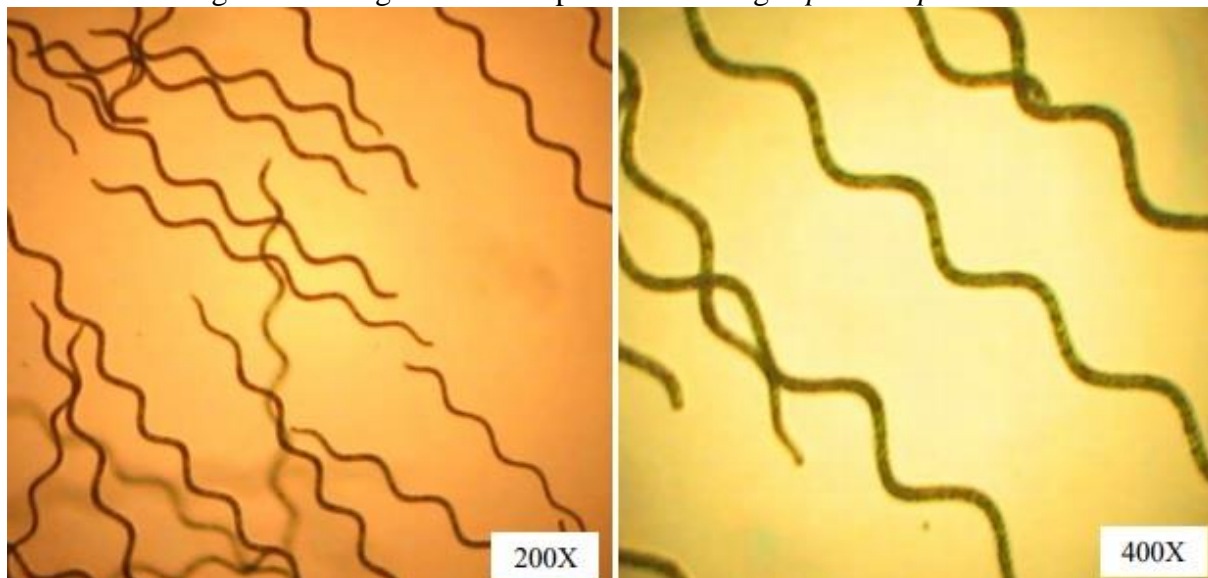
tendência para formação de coágulos. Esse tipo de flocculação está associado com um aumento do pH do meio de cultivo devido ao consumo de dióxido de carbono fotossintético e a precipitação de inorgânicos (UDUMAN et al., 2010).

Para a produção de microalgas as condições de cultivo e de processo, geometrias de tanques, dentre outras características vêm sendo amplamente estudadas (WANG et al., 2015; MAGRO, 2016; HUANG et al., 2010; COELHO, 2013; DERNER et al., 2006; YU et al., 2015; CHISTI, 2008; SAEIDN; CHOJNACKA, 2015).

### 2.2.2 Produção de *Spirulina platensis*

A microalga *Spirulina platensis* vem sendo amplamente estudada pelas indústrias alimentícia e farmacêutica, por possuir alto valor protéico, ácidos graxos poliinsaturados, vitaminas, ficocianina, entre outros. Em âmbito ambiental, é vantajosa na remoção de matéria orgânica e DQO de efluentes, além de, poder acumular lipídios ou carboidratos para produção de biodiesel, bioetanol e biosurfactantes (SCHMITZ et al, 2012). A *Spirulina platensis* possui estrutura filamentosa e multicelular, a Figura 12 apresenta uma imagem microscópica da *Spirulina platensis*, com aumento na resolução de imagem de 200 e 400 vezes.

Figura 12: Imagem microscópica da microalga *Spirulina platensis*.



Fonte: BARROS, 2010.

A composição química da *Spirulina platensis* apresenta expressiva quantidade de proteínas, carboidratos e lipídios, as quais podem ser influenciadas pelas características do meio de cultivo (MAGRO et al., 2017). Em relação à alteração do meio de cultivo de *Spirulina platensis*, buscando concentrações de diferentes componentes na biomassa, várias pesquisas abordam diferentes cultivos para produção dessa microalga.

Magro et al. (2017) testaram diferentes agitações, luminosidade e fases de crescimento da *Spirulina* no meio de cultivo Zarrouk (1966) modificado, diminuindo a quantidade de nutrientes, com objetivo de avaliar a obtenção de carboidratos. Os resultados demonstraram que agitações mais baixas produziram menor concentração de células, bem como menos carboidratos. Para agitações maiores obteve-se maior concentração de biomassa e melhor distribuição da luz para as células, na velocidade  $0,35 \text{ m.s}^{-1}$  o teor de carboidratos atingiu 72%. Em relação às proteínas, as maiores concentrações foram obtidas em menores velocidades de agitação devido a menor disponibilidade de luz para as células.

Buscando maiores concentrações de carboidratos na biomassa da microalga *Spirulina platensis* Margarites (2014) estudou o meio de cultivo Zarrouk (1966) modificado. No primeiro experimento, a *Spirulina platensis* foi cultivada com menores concentrações de cloreto de sódio e nitrato de sódio, o qual apresentou maior concentração de carboidratos. Já no segundo experimento a *Spirulina platensis* foi produzida com ausência de nitrato de sódio e aumento de 5% no teor de cloreto de sódio, comparada ao meio Zarrouk padrão, observou-se que esta microalga pode adaptar seu metabolismo e produzir grande quantidade de carboidratos. Os resultados demonstraram o potencial da *Spirulina* para a produção de bioetanol.

Neste segmento, para aumentar a concentração de carboidratos na biomassa da *Spirulina*, Salla et al. (2016) verificaram a utilização de 2,5% dos resíduos da proteína do soro de leite oriunda dos processos de ultra e nanofiltração no meio de cultivo de 20% Zarrouk (1966). A grande quantidade de lactose e pouco teor de fósforo, potássio e ferro no meio em estudo, aumentaram a produtividade de carboidratos em aproximadamente 58%, sendo que a quantidade de proteínas na biomassa reduziu. O estudo demonstrou que a *Spirulina platensis* é propícia como matéria-prima para produção de bioetanol.

Segundo Markou (2012) a restrição de nutrientes, como o fósforo, altera a estratégia de energia dos microrganismos, o que resulta na diminuição de proteínas e acúmulo de carboidratos ou lipídios. Em seu estudo Markou (2012), avaliou a composição da biomassa de

*Spirulina* em cultivos semicontínuos com menores quantidades de fósforo e as análises demonstraram que houve aumento na concentração de carboidratos (de 9% para 65%), diminuição de proteínas (de 46,5 % para 25 %) quando comparadas ao ensaio padrão, o qual não houve mudança na quantidade de nutrientes.

Segundo Magro (2016) a planta de produção de *Spirulina platensis* presente no Parque Tecnológico da Fundação Universidade de Passo Fundo, utiliza os nutrientes indicados por Zarrouk (1966) com concentrações inferiores (20% do meio Zarrouk, 1966), o qual contém alguns componentes, tais como: potássio, ferro, fósforo, nitrato, sódio, sulfatos, dentre outros. Para estas condições, as microalgas utilizam fonte de carbono inorgânica e nitrato de sódio como fonte de nitrogênio (MARGARITES, 2014; SALLA et al., 2016). A Tabela 3 aponta os nutrientes utilizados para produção da biomassa microalgal.

Tabela 3: Composição do meio de Zarrouk (1966) para cultivo de *Spirulina platensis*.

Reagentes	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
NaHCO <sub>3</sub>	16,8
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,5
NaNO <sub>3</sub>	2,5
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,0
NaCl	1,0
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,2
CaCl <sub>2</sub>	0,04
FeSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0,01
EDTA	0,08
*Solução A <sub>5</sub>	1,0 mL
*Solução B <sub>6</sub>	1,0 mL

Legenda:

\*Solução A<sub>5</sub> (g.L<sup>-1</sup>): H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> 2,86; MnCl<sub>2</sub>.4H<sub>2</sub>O 1,81; ZnSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O 0,222; CuCO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O 0,079; MnO<sub>3</sub> 0,015.

\*Solução B<sub>6</sub> (mg.L<sup>-1</sup>): NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> 22,86; KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.12H<sub>2</sub>O 192; NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O 44,8; Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O 17,94; TiSO<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.8H<sub>2</sub>O 61,1; CO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O 43,98.

Fonte: ZARROUK, 1966.

Diferente de outras espécies de microalgas a *Spirulina platensis* possui menor sensibilidade em relação a contaminação do meio de cultivo tendo em vista ao alto pH

necessário para seu desenvolvimento, estando inicialmente em torno de 8,0 podendo atingir pH 11. Ainda, Pode ser cultivada, de maneira otimizada, em temperaturas entre 15 e 40 °C durante o dia e é capaz de tolerar temperaturas consideradas baixas durante a noite (BARROS; SASSI, 2007).

As pesquisas com essa microalga começaram a se difundir pelo Brasil, principalmente no estado de Santa Catarina e nos estados da Região Nordeste, região esta que produz a biomassa e a empregam especificamente na alimentação de organismos como camarões e moluscos marinhos considerando que a região norte do país é propícia para o cultivo de microalgas devido ao clima o qual apresenta grande quantidade de sol e temperatura ideal, além de possuir água salobra às (inviável para consumo humano), mas excelente para o cultivo de microalgas, em especial a *Spirulina platensis*, por possuir pH elevado (LOURENÇO, 2006; DERNER, et al., 2006).

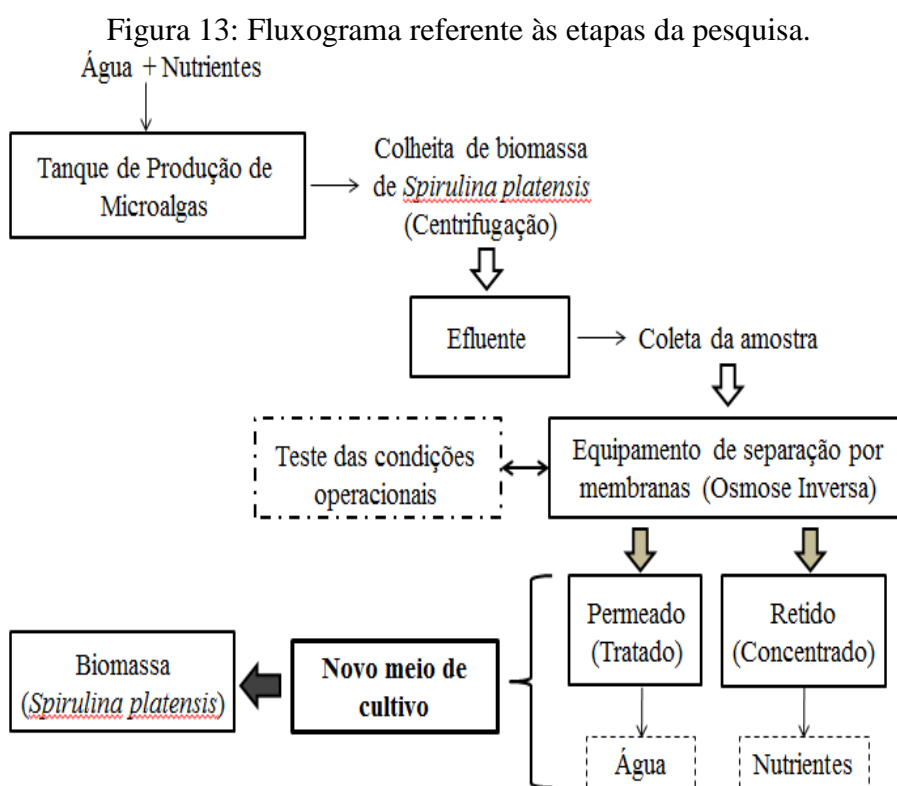
Na Região Sul, também está sendo promissor o cultivo desta microalga, estudo vem se desenvolvendo com o controle da temperatura, quantidade de nutrientes inseridos no meio de cultura e alterações das condições físicas de cultivo, as quais são testadas para melhorar o desenvolvimento celular da *Spirulina platensis*.

Em relação à colheita dessa microalga diversos sistemas de filtração são utilizados, sendo que a separação da biomassa microalgal na planta piloto do Parque Científico e Tecnológico da Fundação Universidade de Passo Fundo é feita por centrifugação, na qual as substâncias são separadas por uma força centrífuga.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios experimentais em laboratório com a água residual obtida na produção de biomassa de microalgas, tomando a osmose inversa como alternativa para reúso no processo, conforme o esquema apresentado na Figura 13.

O efluente coletado foi tratado por membrana de osmose inversa em módulo piloto de separação de membranas, separando as correntes de permeado e de retido sobre condições controladas de pressão e velocidade tangencial.



#### 3.1 Amostra

Foi utilizada como amostra de efluente a água residual da etapa de centrifugação da produção de biomassa de *Spirulina platensis*.

A coleta da amostra ocorreu no tanque de produção de planta piloto, situado na área do Parque Científico e Tecnológico da Universidade de Passo Fundo. O tanque de produção (Figura 14) possui volume de 3000L, com agitação de 0,35m/s de velocidade das pás de

agitação, temperatura varia entre 20°C e 30°C utiliza-se nesses cultivos o meio *Zarrouk* (1966) com concentração de 20% do total utilizado para cada reagente citado na Tabela 1.

Figura 14: Tanque de produção de *Spirulina platensis*.



Coletou-se um volume aproximado de 120 L de água residual, sendo acondicionado em bombona plástica.

A Tabela 4 apresenta as características físico-químicas da água residual de cultivo de *Spirulina platensis* em estudo.

Tabela 4: Caracterização da água residual de *Spirulina platensis* (bruto).

<b>Parâmetro</b>	<b>Bruto</b>
<b>Fe<sup>2+</sup></b> (mg/L)	0,58 ± 0
<b>Ca<sup>2+</sup></b> (mg/L)	47,75 ± 8,07
<b>Mg<sup>2+</sup></b> (mg/L)	6,075 ± 1,595
<b>Na<sup>+</sup></b> (mg/L)	2.389,68 ± 56,31
<b>K<sup>+</sup></b> (mg/L)	649,72 ± 5,86
<b>NTK</b> (mg/L)	336,81 ± 6,61

Continua na página 39.

Continuação da Tabela 4.

<b>Parâmetro</b>	<b>Bruto</b>
<b>P</b> (mg/L)	4,73 ± 0,12
<b>N Amon.</b> (mg/L)	9,4 ± 0,81
<b>SST</b> (mg/L)	49,67 ± 1,52
<b>MO</b> (mg/L)	21,20 ± 0,59
<b>DQO</b> (mg/L)	1.229,43 ± 42,99
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b> (mg/L)	838,14 ± 1,21
<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b> (mg/L)	914,4 ± 1,02
<b>CO<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> (mg/L)	4.120 ± 0,66
<b>Cl<sup>-</sup></b> (mg/L)	464,4 ± 0,58
<b>Alcalinidade</b> (mg/L)	7.586 ± 2,72
<b>Condutividade</b> (µs/cm)	10.780 ± 0,18
<b>pH</b>	10,05 ± 0,04
<b>Cor</b> (HZ)	210 ± 0
<b>Turbidez</b> (NTU)	259 ± 0

Média ± Desvio padrão.

Valores calculados para os componentes presentes meio *Zarrouk* (1966), expresso em mg.L<sup>-1</sup>, para 20% das concentrações totais deste meio.

## **3.2 Dessalinização da água residual por osmose inversa**

### **3.2.1 Planejamento dos experimentos para osmose inversa**

Para o planejamento das melhores condições de operação do equipamento piloto foi utilizado um delineamento fatorial completo 2<sup>2</sup>, com pontos centrais. As variáveis independentes foram pressão (P) e temperatura (T) e as dependentes: fluxo permeado (F) e rejeição da membrana (Rej). A matriz do planejamento experimental com as variáveis independentes codificadas e os seus respectivos valores reais é apresentada na Tabela 5.



Tabela 5: Matriz do delineamento fatorial completo  $2^2$ , com adição de ponto central.

Experimento	X <sub>1</sub> (Temperatura)	X <sub>2</sub> (Pressão)
1	-1 (10 C°)	-1 (10 bar)
2	-1 (10 C°)	+1 (20 bar)
3	+1 (40 C°)	-1 (10 bar)
4	+1 (40 C°)	+1 (20 bar)
5	0 (25 C°)	0 (15 bar)
6	0 (25 C°)	0 (15 bar)
7	0 (25 C°)	0 (15 bar)

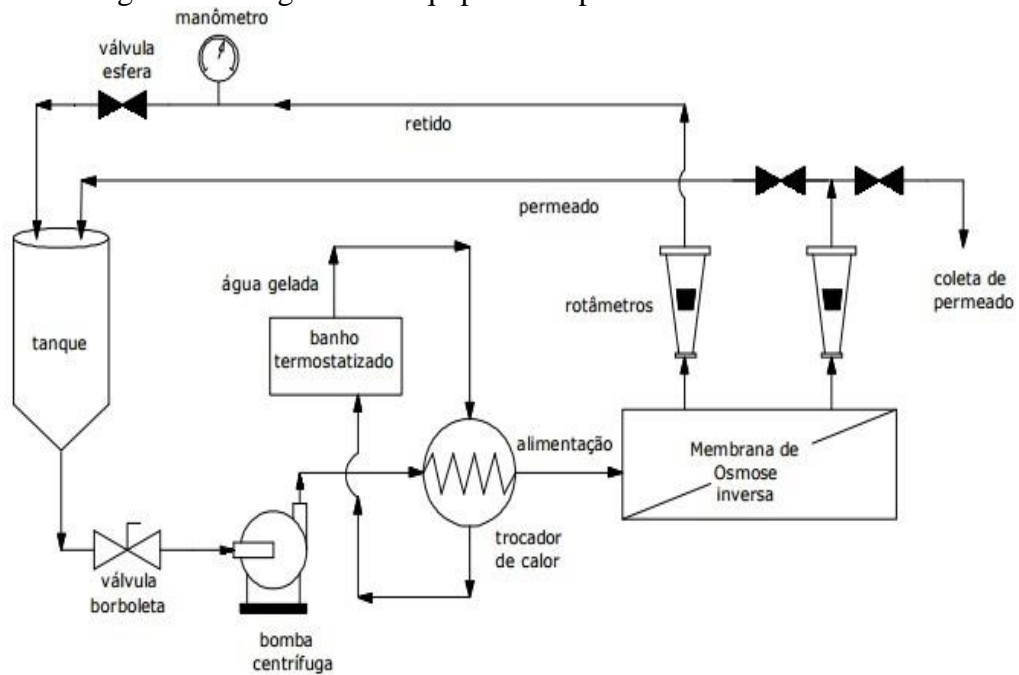
Os resultados das análises foram avaliados através da análise de variância (ANOVA) com significância de 5 % e teste de Tukey utilizando o software *Statistica 7*.

### 3.3 Procedimento operacional

Para alimentação do tanque, aproximadamente, 120 L de água residual da produção de *Spirulina platensis* foram utilizados. A água residual foi impulsionada por uma bomba centrífuga multiestágios pela carcaça da membrana de osmose inversa, ocasionando a separação em duas fases: permeado e retido, sendo que estes foram recirculados para o tanque de alimentação e impulsionados, novamente, através da membrana, num ciclo fechado durante 60 minutos (FC=1).

A Figura 15 apresenta o diagrama esquemático do sistema piloto para membrana de osmose inversa.

Figura 15: Diagrama do equipamento piloto de osmose inversa.



Fonte: BASSO, 2014.

A velocidade tangencial foi controlada, durante o procedimento, pelo controle da vazão (ajustada para  $3.600 \text{ L.h}^{-1}$ ) com auxílio de um inversor de frequência acoplado a bomba do sistema. A pressão foi ajustada pela abertura e fechamento de uma válvula localizada na linha de rejeito. A temperatura foi controlada, utilizando resfriamento.

Ao longo dos experimentos foi medido o fluxo de permeado e de retido com rotômetros instalados no aparelho, sendo que foram retiradas alíquotas de permeado para verificar a condutividade dos sais.

O equipamento utilizado para realização dos experimentos segue apresentado na Figura 16.

Figura 16: Equipamento piloto do sistema de membranas para osmose inversa, utilizado para tratar a água residual de *Spirulina platensis*.



Após o teste das condições operacionais, o efluente foi concentrado 4 (quatro) vezes, onde foram retiradas amostras, de retido e permeado, para caracterização físico-química nos fatores de concentração (FC) 2 (dois), 3 (três) e 4 (quatro), resultando em 7 (sete) amostras: efluente bruto, rejeitos (FC=2, FC=3, FC=4) e permeados (FC=2, FC=3, FC=4), ilustradas na Figura 17.

Figura 17: Amostras de efluente bruto, retido e permeado.



As amostras foram coletadas e analisadas nos Laboratórios da Faculdade de Engenharia e Arquitetura, sendo que, para análise de sais os experimentos foram realizados no Laboratório de Solos da Faculdade de Agronomia e Medicina Veterinária.

### 3.3.1 Limpeza da membrana de osmose inversa

A limpeza da membrana de osmose inversa foi realizada conforme procedimento descrito pelo fabricante do módulo experimental, possibilitando durabilidade das membranas e garantindo o desempenho do sistema. Foram realizados três enxágues no equipamento com 30 L de permeado da membrana de osmose inversa, com o aparelho despressurizado e máxima vazão de recirculação. Posteriormente, foi descartado o permeado e o retido.

A limpeza alcalina foi realizada com pH entre 10,5 e 11, feita com hidróxido de sódio 1,0 mol/L diluído em permeado de osmose inversa, sendo aplicada a recirculação de permeado e retido durante 30 minutos. Depois disso, foi executado novamente o enxágue conforme o primeiro passo, sendo que foi medido o pH e repetido o procedimento até a neutralização.

Após os passos anteriores, foi feita a limpeza ácida utilizando uma solução de ácido nítrico com pH entre 1,8 e 2,0 e aplicando a recirculação de permeado e rejeito por 30 minutos. Assim, efetuado um novo enxágue conforme o primeiro passo, medido o pH e repetido o procedimento até a neutralização.

Para finalizar a limpeza, foi verificada a eficiência do procedimento de limpeza com a medição do fluxo permeado, utilizando água de osmose. A membrana de osmose inversa foi estocada (imersa) em água de osmose para reduzir o crescimento de microrganismos e evitar sua incrustação.

### 3.4 Métodos analíticos

A caracterização química foi realizada conforme APHA. Os parâmetros analisados seguem apresentados no Quadro 2.

Quadro 2: Parâmetros analisados e seus respectivos métodos de análise.

Parâmetro	Método
SST ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Método 2540 B 2540 C e 2540 D.
pH	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Método 4500 H+ B.
Cor (Hz)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Método 2120 C – Comparação Visual.
DQO ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Método: 5220 B.

Continua na página 44.

Continuação do Quadro 2.

Parâmetro	Método
Turbidez (NTU)	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Método 2130-B.
Condutividade ( $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Método 2510 B.
Dureza ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária Abastecimento. Secretaria Nacional de referência Animal, LANARA. Métodos Analíticos Oficiais para controle de Produto de Origem Animal e seus Ingredientes, Ministério da Agricultura, Brasília, DF, outubro de 1981.
Alcalinidade Total ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	NBR 13736:11/1996 Água - determinação de alcalinidade métodos potenciométricos e titulométricos.
Matéria Orgânica ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. Secretaria Nacional de referência Animal, LANARA. Métodos Analíticos Oficiais para controle de Produto de Origem Animal e seus Ingredientes, Ministério da Agricultura, Brasília, DF, outubro de 1981.
$\text{Na}^+$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Métodos 3030 E 3120 B 3111 B.
NTK ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005.
N Amoniacal ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005.
P ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005.
$\text{K}^+$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Métodos 3030 E 3120 B 3111 B.
$\text{Ca}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Métodos 3030 E 3120 B 3111 B.
$\text{Mg}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Métodos 3030 E 3120 B 3111 B.
$\text{Fe}^{2+}$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 st ed. 2005. Métodos 3030 E 3120 B 3111 B.
$\text{NO}_3^-$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 st ed. 2012. Método 4110 B.
$\text{Cl}^-$ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22 st ed. 2012. Método 4500 G.
$\text{SO}_4^{2-}$	Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22 st ed. 2012. Método 4110 B.
$\text{CO}_3^{2-}$	NBR 13736:11/1996 Água - determinação de alcalinidade métodos potenciométricos e titulométricos.

### 3.5 Rejeição da membrana

Foi calculado o fluxo permeado e rejeição da membrana de Osmose Inversa para solução de NaCl (Apêndice A).

O coeficiente de rejeição da membrana foi calculado após cada análise pela Equação 3. Este coeficiente foi determinado em termos percentuais.

$$Rej = \left(1 - \frac{c_p}{c_o}\right) \cdot 100 \quad (3)$$

Sendo:

Rej: Coeficiente de rejeição;

C<sub>o</sub>: Concentração do parâmetro no retido;

C<sub>p</sub>: Concentração do parâmetro no permeado.

### 3.6 Cultivo de microalgas utilizando retido e permeado de osmose inversa

O permeado e o retido (FC=4) foram utilizados para novos cultivos de microalgas, caracterizando o reúso das duas correntes.

Para cultivo da microalga, foram utilizadas cepas de *Spirulina platensis* pertencentes ao Laboratório de Bioquímica e Bioprocessos da Universidade de Passo Fundo. O inóculo foi disposto em biorreator de 2 L a partir do meio Zarrouk (1966), a concentração ideal foi atingida 15 dias após o início da preparação.

A fim de iniciar os novos cultivos foi medida a concentração do inóculo para adição ao meio oriundo do processo de osmose inversa: o retido e o permeado (FC=4). Foi escolhido o fator de concentração quatro devido a maior disponibilidade de permeado e retido bem como, a alta concentração de sais. O cálculo do volume de inóculo foi realizado por meio da Equação 4.

$$C_1.V_1 = C_2.V_2 \quad (4)$$

Sendo:

C<sub>1</sub>= concentração inicial do inóculo(conhecida)

V<sub>1</sub>= volume da solução inicial de inóculo a ser utilizada.

C<sub>2</sub>= concentração inicial do cultivo que está sendo iniciado

V<sub>2</sub>= volume total do novo cultivo

Todos os materiais foram esterilizados em autoclave.

O ensaio controle foi preparado com 50% das quantidades totais de nutrientes apresentadas por Zarrouk (1966) para melhor comparação dos resultados, devido a alta concentração de sais presente no meio composto pelo retido (FC=4). Os ensaios foram compostos por retido (R), permeado (P), inóculo (I) e água (A).

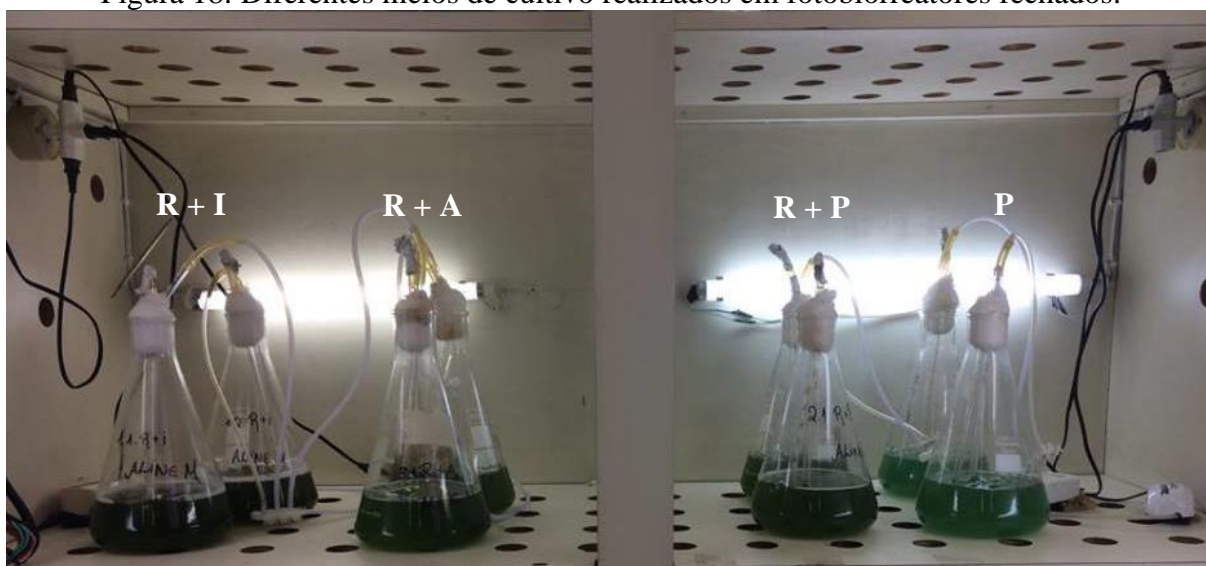
- a) **Padrão (controle):** 435 mL de meio Zarrouk (ZARROUK, 1966) + 435 mL de água + 130 mL de inoculo;
- b) **R + I:** 870 mL de Retido (FC=4) + 130 mL de inoculo;
- c) **R+P:** 435 mL de Retido (FC=4) + 435 mL de permeado (FC=4) + 130 mL de inoculo;
- d) **R+A:** 435 mL de Retido (FC=4) + 435 mL de água + 130 mL de inoculo.

As hipóteses para a realização das misturas foi à comparação dos novos meios com o ensaio controle (padrão composto por meio Zarrouk 50%) e, também, a comparação do ensaio contendo permeado com o meio composto por retido e água, com a finalidade de verificar o uso do permeado como água nos cultivos.

Os meios de cultura foram realizados em fotobiorreatores fechados (erlenmeyer de 2L) utilizando concentração inicial de inóculo  $1,55 \text{ g.L}^{-1}$  (*Spirulina platensis* LEB 52). Os ensaios foram incubados a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  em câmara termostatizada não estéril, sendo submetidos à agitação contínua (por bombas injetoras de ar) e luminosidade 2000 lux em fotoperíodo de 12 horas claro/escuro. Os cultivos permaneceram nessas condições durante 42 dias.

A concentração da biomassa de *Spirulina platensis* LEB 52 foi determinada a cada 24 horas, com exceção dos finais de semana, por meio da medida de densidade ótica em espectrofotômetro a 670 nm.

Figura 18: Diferentes meios de cultivo realizados em fotobiorreatores fechados.



Legenda: R+ I: meio contendo retido e inóculo; R + A: meio contendo retido, inóculo e água; R + P: meio contendo retido, inóculo e permeado; P: meio padrão (50% Zarrouk 1966).

A biomassa presente nos cultivos foi recuperada por centrifugação e, posteriormente, seca em estufa a 50 °C por 24 horas. Depois de obtida as biomassas secas foram feitas as moagens, preparados os extratos e realizada a caracterização por meio de análises de carboidratos.

### **3.6.1 Concentração de carboidratos e proteínas intracelulares na *Spirulina platensis* LEB 52**

A concentração de carboidratos presentes na biomassa de *Spirulina platensis* LEB 52 foi determinada utilizando o método fenol-sulfúrico (DUBOIS et al., 1956).

Para determinar a concentração de proteínas produzidas na biomassa de *Spirulina platensis* LEB 52 foi utilizado o método proposto por Lowry et al. (1951).

### **3.6.2 Parâmetros cinéticos de crescimento**

Para determinar a concentração celular final ( $X_f$ ), velocidade específica máxima de crescimento ( $\mu_{max}$ ), tempo de geração ( $t_g$ ) e produtividade máxima de biomassa ( $P_{máx}$ ) foram produzidas as curvas de concentração celular em função do tempo. A velocidade específica máxima de crescimento foi calculada pela integração da Equação 5, a partir de regressão exponencial dos dados de concentração celular *versus* tempo na fase logarítmica de crescimento, originando-se a Equação 6 (SCHMIDELL et al., 2001).

$$\mu_{máx} = \left(\frac{1}{X}\right) \cdot \left(\frac{dx}{dt}\right) \quad (5)$$

$$\mu_{máx} = \frac{1}{\Delta t} \ln \frac{X_2}{X_1} \quad (6)$$

Sendo,

$\mu_{max}$ : Velocidade específica máxima de crescimento ( $d^{-1}$ );

$X_1$  : Concentração de células no início da fase exponencial de crescimento ( $g.L^{-1}$ );

$X_2$ : Concentração de células no fim da fase exponencial de crescimento ( $g.L^{-1}$ );

$\Delta t$ : Tempo de duração da fase exponencial de crescimento (d).



Para calcular a produtividade máxima de biomassa ( $P_{m\acute{a}x}$ ) de *Spirulina platensis* foi utilizada a Equação 7.

$$P_{m\acute{a}x} = \frac{(X-X_0)}{(t-t_0)} \quad (7)$$

Sendo,

$P_{m\acute{a}x}$ : Produtividade máxima em biomassa ( $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ );

$X_0$ : Concentração de biomassa inicial ( $\text{g.L}^{-1}$ );

$X$ : Concentração de biomassa final ( $\text{g.L}^{-1}$ );

$t_0$ : Tempo de cultivo inicial (d);

$t$ : Tempo de cultivo final (d).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Dessalinização da água residual por osmose inversa

#### 4.1.1 Planejamento dos experimentos por osmose inversa

A Tabela 6 apresenta a matriz do planejamento fatorial  $2^2$  com adição de ponto central indicando os valores codificados e reais, e as respostas em termos de fluxo permeado e rejeição de condutividade da membrana.

Tabela 6: Matriz do delineamento fatorial completo  $2^2$  com adição de ponto central.

Experimento	X <sub>1</sub> (Temperatura)	X <sub>2</sub> (Pressão)	Fluxo Permeado (L.m <sup>-2</sup> .h <sup>-1</sup> )	Rejeição (%)*
1	-1 (10 C°)	-1 (10 bar)	21,13	90
2	-1 (10 C°)	+1 (20 bar)	21,83	84,3
3	+1 (40 C°)	-1 (10 bar)	26,76	98,51
4	+1 (40 C°)	+1 (20 bar)	33,8	99,15
5	0 (25 C°)	0 (15 bar)	26,5	98,7
6	0 (25 C°)	0 (15 bar)	25,4	98,4
7	0 (25 C°)	0 (15 bar)	26,1	97,9

\*Rejeição para a condutividade de sais.

As Tabelas 7 e 8 apresentam a análise de variância ANOVA para o fluxo permeado e a rejeição de condutividade de sais em função da temperatura e pressão.

Tabela 7: Análise de variância para os dados de fluxo permeado.

Fator	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade (DF)	Média dos quadrados (MS)	Fator de Fischer (F)	Nível de significância (p)
Temperatura	77,44	1	77,44	360,36	0,0003
Pressão	14,98	1	14,98	69,69	0,0036
1 e 2	10,05	1	10,05	46,76	0,0064
Erro	0,64	3	0,21	-	-
Total SS	103,11	6	-	-	-

Tabela 8: Análise de variância dos dados de rejeição de condutividade de sais.

Fator	Soma dos quadrados (SS)	Graus de liberdade (DF)	Média dos quadrados (MS)	Fator de Fischer (F)	Nível de significância (p)
Temperatura	136,42	1	136,42	8,30	0,06
Pressão	6,40	1	6,40	0,39	0,58
1 e 2	10,05	1	10,05	0,61	0,49
Erro	49,27	3	16,42	-	-
Total SS	202,14	6	-	-	-

As Figuras 19 e 20 ilustram o gráfico de superfície de resposta para o fluxo permeado (F) e rejeição de condutividade (Rej).

Figura 19: Superfície de resposta para o fluxo permeado em relação à temperatura e pressão.

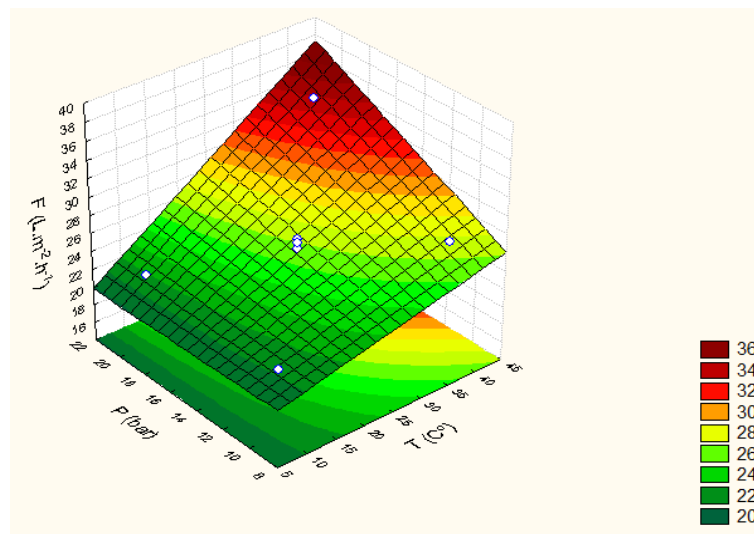
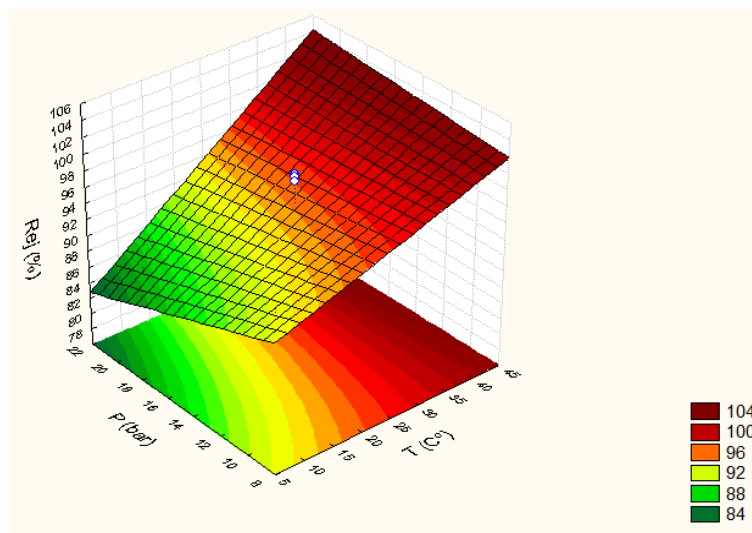


Figura 20: Superfície de resposta para a rejeição de condutividade de sais em relação à temperatura e pressão.



A análise estatística apontou que valores maiores de temperatura e pressão influenciam no aumento do fluxo permeado, do mesmo modo que baixas temperaturas e pressões diminuem o fluxo como é possível observar no gráfico de superfície de resposta (Figura 19). Para a rejeição de condutividade de sais, nos pontos avaliados, temperatura e pressão não apresentaram efeito, como demonstra a superfície de resposta da Figura 20, assim, é plausível afirmar que se pode trabalhar com quaisquer pressões e temperaturas avaliadas.

Tendo em vista as melhores condições para o fluxo permeado, o experimento 4 (quatro) apresentou as melhores condições operacionais para a realização dos experimentos, onde se dão os maiores valores de temperatura e pressão (40 °C e 20 bar), respectivamente. No entanto, não foi possível realizar as análises posteriores nas condições operacionais ótimas devido a problemas na bomba do equipamento, a qual posteriormente não conseguiu trabalhar na pressão de 20 bar.

Em consequência disso, levando em consideração que, para a rejeição de condutividade, é possível trabalhar em quaisquer condições de temperatura e pressão, bem como buscando aperfeiçoar o processo, minimizar os custos e reduzir o tempo de tratamento da água residual foram realizados os ensaios com as condições de operacionais aplicadas no ponto central (Tabela 9), as quais proporcionaram um fluxo permeado de 26,5 L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> e rejeição de condutividade de sais de 98,7%, valor elevado em relação a outros estudos encontrados na literatura para efluentes com altas concentrações de sais.

Tabela 9: Condições operacionais utilizadas para o processo de osmose inversa – ponto central.

<b>Amostra</b>	<b>Quant. (L)</b>	<b>Tratamento</b>	<b>P (bar)</b>	<b>T (C°)</b>	<b>F (L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rej (%)*</b>
Água residual	120	Osmose Inversa	15	25	26,5	98,7

\*Rejeição para a condutividade de sais.

Conforme observado nos resultados, o fluxo permeado depende das propriedades da membrana e condições de operação do sistema (pressão e fator de concentração), sendo influenciado pela temperatura de alimentação, onde, quanto maior a temperatura da solução, menor a viscosidade e maior o fluxo de permeado (GREENLEE et al., 2009; BALDASSO, 2011). De acordo com Liu et al, (2011) o fluxo permeado é um dos fatores primordiais para avaliar o desempenho de uma membrana. Quanto maior for à resistência da solução de alimentação, menor será o fluxo permeado, necessitando maiores pressões para o tratamento. Dessa maneira, concentrar o efluente a 15 bar de pressão e 25 C° de temperatura proporcionou minimizar os custos de energia devido o sistema trabalhar em menores pressões, bem como evitar a possível colmatção da membrana.

Ao confrontar os dados das soluções de NaCl e de *Spirulina platensis* verificou-se uma queda no fluxo permeado no processo utilizando efluente microalgal. Tendo em vista que, a 15 bar de pressão a membrana pode atingir 47,89 L.m<sup>2</sup>.h<sup>-1</sup> de fluxo permeado (Apêndice A). Liu et al. (2011) justificam que a queda de fluxo com o passar do tempo é um comportamento comum nos processos de separação por membranas. Shaaban et al, (2017) afirmam que o fluxo permeado é diretamente proporcional a pressão e a temperatura de alimentação, sendo que as soluções de alimentação com menores concentrações de sais apresentam maior fluxo permeado, ou seja, os resultados obtidos apresentaram comportamento de acordo com o esperado, pois a água residual de *Spirulina platensis* possui maior viscosidade e quantidades de sais muito superiores a solução de NaCl.

O valor de rejeição varia entre 0 % e 100 %, ou seja, passagem total de solvente e soluto através da membrana ou retenção completa do soluto (BALDASSO, 2011). A rejeição máxima atingida, para o teste de condutividade de sais, foi de 99,4%, superando o descrito no manual do fabricante (99,3%) para solução de NaCl, solução esta que indica o desempenho e

bom funcionamento da membrana. Para viabilizar o uso da osmose inversa no tratamento do efluente de *Spirulina platensis* é necessário que a membrana desempenhe uma satisfatória rejeição de sais, o que possibilita alternativas de reúso.

Dessa forma, comprova-se a eficiência da membrana de osmose inversa no tratamento e retenção de sais da água residual de *Spirulina platensis* sendo que, obteve-se alta rejeição de sais. Além disso, o permeado pode ser utilizado como água e o retido, como fonte de nutrientes nas plantas de produção de biomassa da microalga, tornando os cultivos sustentáveis e reduzindo a geração de efluente residual salino.

#### **4.1.2 Caracterização da água residual, retido e permeado de osmose inversa**

O Apêndice B apresenta o resultado dos parâmetros analisados para todas as amostras nos fatores de concentração 2, 3 e 4 comparando com os valores de Zarrouk 20 % por ser a concentração de meio utilizada no cultivo que originou o efluente em estudo. A análise estatística comprovou que, para a maioria dos componentes estudados, o retido (FC=4) apresentou maiores concentrações de sais. Comparando os demais retidos (FC=2 e FC=3) os mesmos demonstraram-se com concentrações inferiores, para o maior número de parâmetros, no entanto, manifestaram-se semelhantes estatisticamente. No que se refere aos permeados, ambos não apresentaram diferença estatística, este fato indica que houve remoção de sais, em consequência disso, tratamento do efluente microalgal, em todos os fatores de concentração de permeados. Selecionou-se retido e permeado no fator de concentração igual a quatro (FC=4) para realizar os futuros cultivos por expressarem maior concentração de sais e maior volume de água residual tratada, respectivamente.

A Tabela 10 apresenta a comparação dos resultados das amostras de efluente bruto, bem como retido e permeado no fator de concentração igual a 4 (quatro), em relação a concentração de sais calculadas para 20% dos componentes presentes no meio *Zarrouk* (1966).

Tabela 10: Características físico-químicas do efluente de *Spirulina platensis* (bruto), concentrado (retido) e tratado (permeado) em comparação 20% do meio Zarrouk (1966).

Parâmetro	Bruto	Retido (FC=4)	Permeado (FC=4)	Concentração presente no Meio Zarrouk **
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	0,58 ± 0 <sup>ab</sup>	1,17 ± 0,032 <sup>cd</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0,042 <sup>ab</sup>
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	47,75 ± 8,07 <sup>c</sup>	40,91 ± 0,95 <sup>bc</sup>	3,73 ± 0,34 <sup>a</sup>	28,85 <sup>b</sup>
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	6,075 ± 1,595 <sup>b</sup>	9,91 ± 0,68 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	18,42 <sup>d</sup>
Na <sup>+</sup> (mg/L)	2.389,68 ± 56,31 <sup>b</sup>	3.859,1 ± 6,14 <sup>c</sup>	2,44 ± 1,82 <sup>a</sup>	113,13 <sup>a</sup>
K <sup>+</sup> (mg/L)	649,72 ± 5,86 <sup>b</sup>	844,6 ± 14,95 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	6,72 <sup>a</sup>
NTK (mg/L)	336,81 ± 6,61 <sup>b</sup>	412,07 ± 28,03 <sup>c</sup>	24,46 ± 5,32 <sup>a</sup>	8,23 <sup>a</sup>
P (mg/L)	4,73 ± 0,12 <sup>b</sup>	14,11 ± 0 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	1,78 <sup>a</sup>
N Amon. (mg/L)	9,4 ± 0,81 <sup>b</sup>	5,91 ± 0,27 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	-
SST (mg/L)	49,67 ± 1,52 <sup>b</sup>	49,70 ± 2,65 <sup>b</sup>	13,80 ± 1,1 <sup>a</sup>	-
MO (mg/L)	21,20 ± 0,59 <sup>b</sup>	52,65 ± 1,33 <sup>c</sup>	1,91 ± 0,08 <sup>a</sup>	-
DQO (mg/L)	1.229,43 ± 42,99 <sup>b</sup>	1.678,3 ± 44,55 <sup>c</sup>	17,33 ± 0,79 <sup>a</sup>	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	838,14 ± 1,21 <sup>c</sup>	1.141,7 ± 2,72 <sup>d</sup>	56,49 ± 0,13 <sup>b</sup>	36,47 <sup>a</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	914,4 ± 1,02 <sup>c</sup>	892 ± 0,88 <sup>c</sup>	42,9 ± 1,65 <sup>b</sup>	13,28 <sup>a</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	4.120 ± 0,66 <sup>b</sup>	8.360 ± 3,81 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	240 <sup>a</sup>
Cl <sup>-</sup> (mg/L)	464,4 ± 0,58 <sup>c</sup>	554,1 ± 3,08 <sup>d</sup>	23,1 ± 0,13 <sup>b</sup>	12,39 <sup>a</sup>
Alcalinidade (mg/L)	7.586 ± 2,72 <sup>b</sup>	12.206 ± 30,18 <sup>c</sup>	76 ± 8,55 <sup>a</sup>	-
Condutividade (µs/cm)	10.780 ± 0,18 <sup>b</sup>	19.433 ± 101,4 <sup>c</sup>	238,23 ± 1,65 <sup>a</sup>	-
pH	10,05 ± 0,04 <sup>e</sup>	9,9 ± 0 <sup>bc</sup>	9,77 ± 0 <sup>c</sup>	≤10 <sup>de</sup>
Cor (HZ)	210 ± 0 <sup>b</sup>	273 ± 0 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	-
Turbidez (NTU)	259 ± 0 <sup>c</sup>	202 ± 0 <sup>b</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	-

\*Média ± Desvio padrão, (n=2). Letras minúsculas iguais na mesma linha significam que não há diferença estatística entre os ensaios, com 95% de confiança.

\*\*Valores calculados para os componentes presentes meio Zarrouk (1966), expresso em mg.L<sup>-1</sup>, para 20% das concentrações totais deste meio.

Para otimização do sistema de osmose inversa, é necessária uma caracterização precisa do efluente salino (GREENLEE et al., 2009). Deste modo, a caracterização das amostras possibilitou confirmar que as concentrações de sais presentes no retido são superiores a 20 % de meio Zarrouk (1966), o qual, segundo Magro (2016), é o meio utilizado na planta de produção de *Spirulina platensis* presente no Parque Tecnológico da Fundação Universidade de Passo Fundo. Assim, o sistema de osmose inversa mostrou-se eficaz no que se refere a

concentrar os sais diluídos na água residual pelo fato de, para maioria dos compostos, o retido demonstrou maior quantidade de sais em relação ao efluente bruto.

Para produção da biomassa de *Spirulina platensis* é necessário o uso de fonte de carbono inorgânica e nitrato de sódio como fonte de nitrogênio (MARGARITES, 2014; SALLA et al., 2016). Neste segmento, teor de nutrientes presentes nas amostras concentradas, em comparação às concentrações utilizadas nos cultivos com 20% de meio Zarrouk (1966) apresentaram valores muito superiores indicando a presença dos sais que não foram consumidos no processo, ficando comprovada a possibilidade de usar o retido como um novo meio de cultivo e o efluente tratado (permeado) inserido no processo de produção de biomassa, servindo como água.

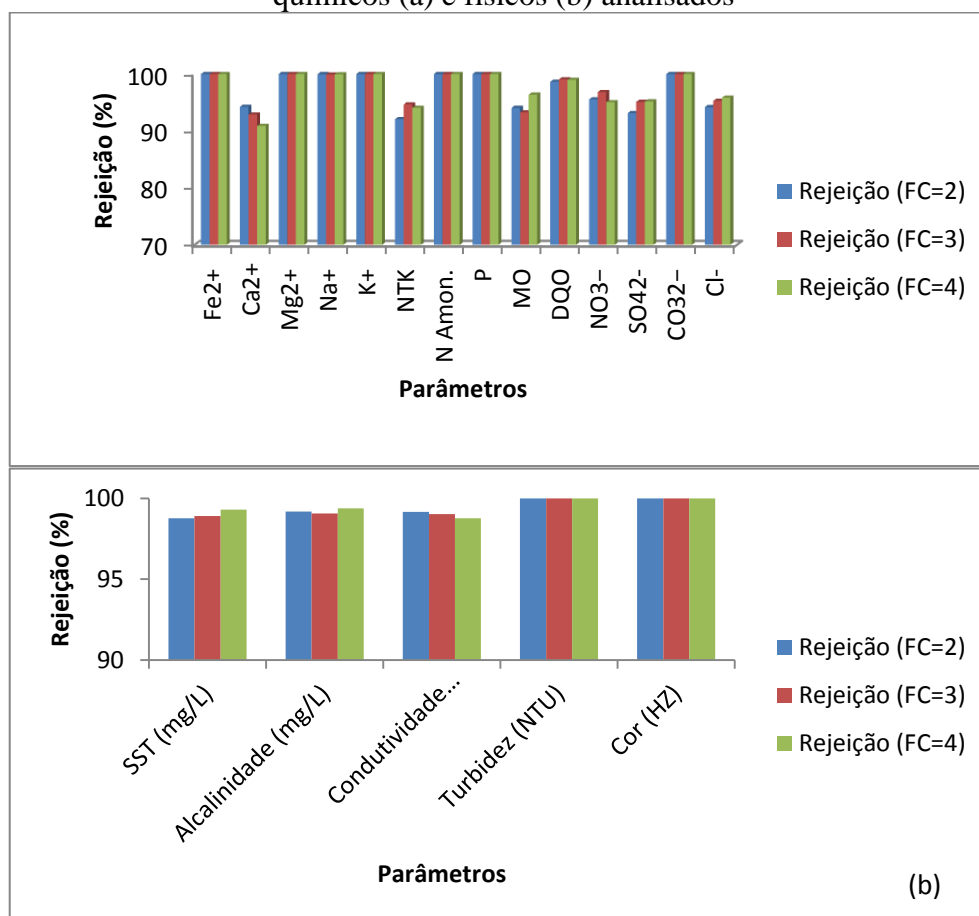
A técnica de concentrar o efluente evidenciou o exposto pela literatura, com o decréscimo do fluxo permeado. O fator de concentração está diretamente relacionado ao fluxo permeado, ou seja, à medida que a solução é concentrada o fluxo permeado diminui (BALDASSO, 2011). Usando a técnica de concentrar o efluente, os resultados demonstraram resultados semelhantes, sendo que a quantidade de nutrientes presentes no retido, para o fator de concentração igual a quatro, apresentou valores superiores, para alguns parâmetros, em comparação aos retidos com fator de concentração igual à dois e três. Em relação aos permeados, ambos apresentaram resultados estatisticamente iguais, possuindo baixíssima ou nenhuma presença de sais. Este fato foi decisivo para preparação dos novos cultivos de biomassa de *Spirulina platensis*.

O concentrado de sais (retido) contém nutrientes suficientes para o desenvolvimento da microalga, podendo ser utilizado para produção de biomassa e, assim, tornar a planta de produção sustentável em âmbito ambiental e econômico. A partir disso, a *Spirulina platensis* é capaz de produzir expressiva quantidade de proteínas e carboidratos, as quais podem ser influenciadas pelas características do meio de cultivo, onde o nitrogênio é o elemento com maior participação na matéria seca da microalga, o que influencia diretamente a produção celular (MAGRO et al., 2017, MARGARITES, 2014).

A Figura 21 apresenta os valores de rejeição da membrana para os parâmetros analisados.



Figura 21: Eficiência de remoção da membrana de osmose inversa para os componentes químicos (a) e físicos (b) analisados



Em análise a Figura 21 é possível observar o desempenho do processo de osmose inversa para água residual de *Spirulina platensis*. A rejeição mostrou-se semelhante para os fatores de concentração (2, 3 e 4), sendo que, em aspectos gerais, o FC=2 apresentou menor rejeição em relação aos demais.

Para os parâmetros químicos, dentre eles: Ferro, Magnésio, Sódio, Potássio, Nitrogênio Amoniacal, Fósforo e Carbonatos, a eficiência de rejeição atingiu 100%. Os componentes tais como: Cálcio, Matéria Orgânica, Nitratos, Sulfatos, Cloretos e Nitrogênio Total apresentaram valores entre 90,88% e 99%. Os parâmetros físicos de: Sólidos Suspensos Totais, Alcalinidade, Condutividade, Cor e Turbidez as rejeições atingiram resultados entre 99,3% e 100%.

Foi possível comparar alguns dos parâmetros analisados com a literatura, para efluentes salinos distintos, tendo em vista que não foram encontrados dados específicos de tratamento da água residual de *Spirulina platensis* por osmose inversa.

Em relação aos parâmetros químicos, a rejeição de sódio, um dos nutrientes mais abundantes na água residual de *Spirulina platensis*, foi de 99,94% superando Combernoux et. al, (2017) que obtiveram valores entre 97 e 99% de rejeição para água do mar e subterrânea, contaminadas por acidentes nucleares. A distinção na rejeição se explica pela diferença de fluxo e pressão, uma vez que para o efluente de microalgas a osmose inversa atingiu fluxo permeado de 26,5 L. m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> a 15 bar de pressão, já para água do mar e subterrânea radioativas o fluxo permeado foi de 23 L. m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> e 33 23 L. m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> a 30 bar de pressão.

Para Demanda Química de Oxigênio (DQO), foi atingido 98,97% de eficiência, valor superior ao apresentado por Bunani et. al, (2014) e Liu et al, (2011), os quais foram 85,8% para efluente urbano tratado e 94,5% para efluente têxtil tratado biologicamente, respectivamente. Bunani et. al, (2014) apresentaram um valor médio de fluxo de permeado de 14,8 L. m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> a 20 bar de pressão, sendo que o baixo fluxo pode justificar a menor rejeição de DQO para o efluente urbano. Liu et. al, (2011) trabalharam com fluxo de 60 L. m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> a 12,5 bar de pressão, da qual a baixa pressão intervém na menor rejeição de DQO.

A remoção de Nitrogênio Amoniacal atingiu 100%, estando de acordo o relatado por Petrinic et. al, (2015) que também obteve esta eficiência, comprovando o ótimo desempenho da osmose inversa no tratamento deste componente. A rejeição de sulfatos foi de 95,19%, semelhante à Brião et. al, (2014) que atingiram 94% a 20 bar de pressão e 36,24 L. m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup> de fluxo permeado.

Considerando os parâmetros físicos, a condutividade obteve rejeição de 98,77%, superando o valor de Thiruvengkatahari et. al, (2016) e Bunani et. al, (2014), os quais relataram 98,09% de rejeição de sais da água de mina de carvão e 94,6% para efluente urbano, respectivamente. A alta rejeição de condutividade decorre do ótimo desempenho na remoção de sais da membrana de osmose inversa para água residual de microalgas.

Os sólidos suspensos apresentaram rejeição de 99,3%, superior ao mensurado por Brião et. al (2014) que atingiram 97% para água subterrânea e inferior ao relatado por e Petrinic et. al, (2015) os quais relataram 100% para água residual de galvanoplastia, uma vez que a rejeição total se deve ao uso de dois processos de separação por membranas (ultrafiltração seguida de osmose inversa). Dependendo das características da membrana e da qualidade da água de alimentação, pode haver incrustação na superfície dessa a longo prazo, interferindo no fluxo permeado e na rejeição da membrana.

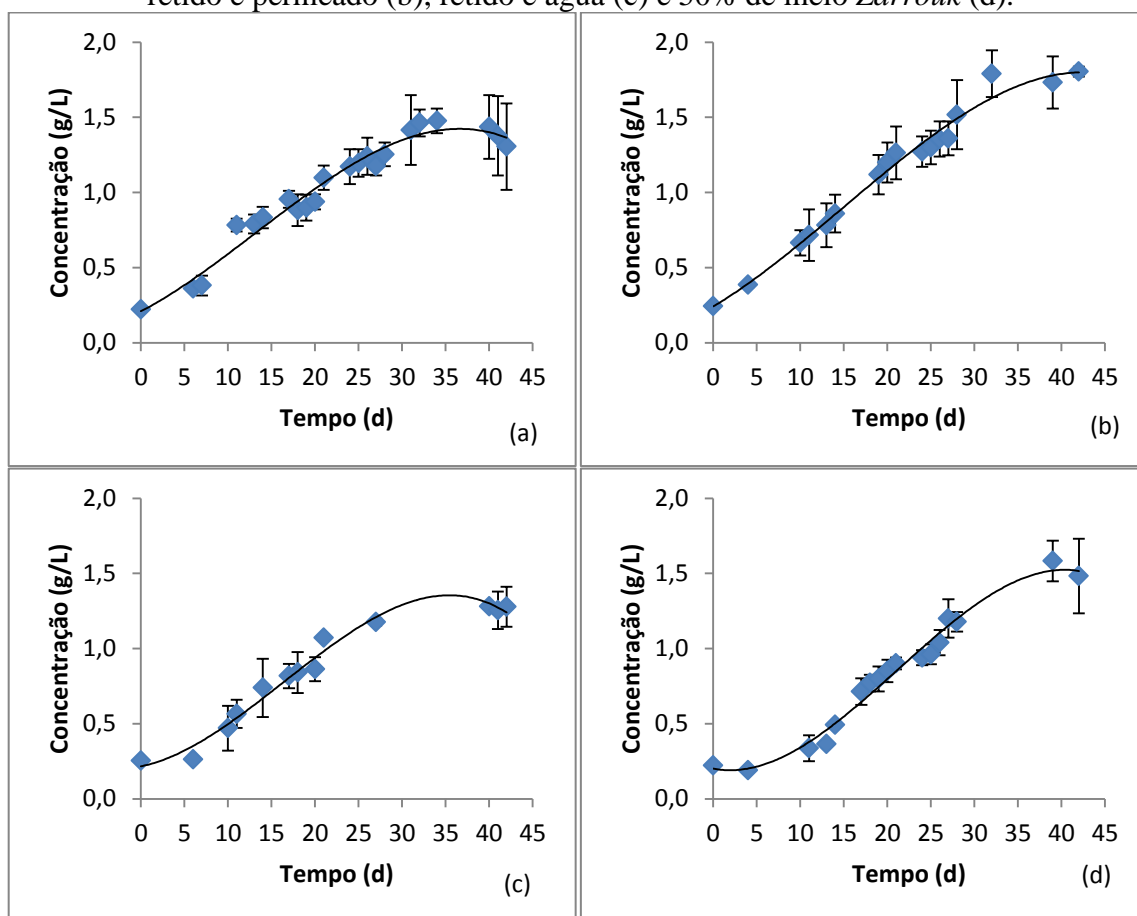
Para a Cor do efluente, obteve-se 100% de rejeição, corroborando com a pesquisa de Liu et al, (2011) que também apresentou este valor. O pH manteve-se constante, na faixa de 9,8 e 10, em conformidade com o descrito por Volkmann et al, (2008): pH entre 9,4 e 10,5 e ideal para o posterior reúso no cultivo de *Spirulina platensis*.

Os resultados apontam a qualidade no desempenho do sistema de osmose inversa, com o uso de menores pressões de trabalho para atingir altas rejeições, bem como a necessidade de tratamento deste tipo de efluente levando em consideração que o descarte direto desse efluente nos corpos receptores apresentaria riscos ecotoxicológicos, ameaçando o meio em longo prazo por: eutrofização, variações do valor do pH e acúmulo de metais (ROBERTS et al, 2010; GONZÁLES et. al, 2012; NAIDU et. al, 2016). Fato este, que evidencia a necessidade de processos alternativos de reúso e tratamento adequado do concentrado de sais sendo que a osmose inversa é capaz de tratar efluentes salinos de diferentes características com sucesso, sendo promissora e inovadora nas plantas de produção de biomassa de *Spirulina platensis*.

#### **4.2 Cultivo de *Spirulina platensis* LEB 52 reutilizando retido e permeado da osmose inversa**

Partindo da caracterização do concentrado de sais (retido) e efluente tratado (permeado) foi escolhido o FC=4 para realizar o cultivo da microalga *Spirulina platensis* LEB 52 devido a maior concentração de sais e maior volume de permeado. O retido apresentou valores muito superiores de nutrientes em relação ao meio 20% Zarrouk, (1966) por este motivo e buscando melhor comparação dos resultados os novos cultivos foram realizados em comparação a 50% Zarrouk (1966). Ainda, o permeado foi testado como água junto ao retido para produção da biomassa. O crescimento da biomassa de *Spirulina platensis* segue apresentado na Figura 22.

Figura 22: Curva de crescimento da *Spirulina platensis* para os ensaios contendo retido (a), retido e permeado (b), retido e água (c) e 50% de meio Zarrouk (d).



Legenda:

- (a) Ensaio R+ I: meio contendo retido e inóculo;
- (b) Ensaio R + P: meio contendo retido, inóculo e permeado;
- (c) Ensaio R + A: meio contendo retido, inóculo e água;
- (d) Ensaio P: meio padrão (50% meio Zarrouk 1966).

Matos et al., (2017) afirmam que o concentrado de sais é rico em nutrientes necessários para o cultivo de microalgas. Em análise aos gráficos, foi possível verificar que todos os cultivos apresentaram crescimento, sendo que o meio composto com retido adicionado de permeado apresentou valores semelhantes em relação ao ensaio padrão (meio Zarrouk, 1966), o que comprova que o reuso da água residual tratada por osmose inversa pode ser aplicado para produção de biomassa de *Spirulina platensis* LEB 52.

Pelo fato de não terem sido encontrados dados na literatura com o uso do retido pra o cultivo de *Spirulina platensis*, foram pesquisados resultados de estudos semelhantes.

Para o cultivo de *Spirulina platensis*, Volkmann et al. (2008) compararam três meios: meio padrão (Paoletti  $\text{g/L}^{-1}$  = 0,92 NaCl; 1,88  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; 0,50  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ; 8,89  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 15,15  $\text{NaHCO}_3$ ; 0,05  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 2,57  $\text{KNO}_3$ ; 0,25  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 1,0 mL/L de solução de micronutrientes: 2,86  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ; 1,54  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; 0,22  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 0,39  $\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; 0,079  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e 0,038  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ; 1,0 mL/L de solução de Fe-EDTA: EDTA-Na 29,82; 24,9  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ); meio Paoletti adicionado de NaCl e meio composto por 50% de Paoletti e água de dessalinização. O meio utilizando água de dessalinização apresentou crescimento da biomassa de  $0,210 \text{ g.L}^{-1}$ , sendo 92,9% maior do que o meio padrão. Comparando este dado com o reuso de retido e de permeado comprova-se que este novo meio (R+P) é eficaz na produção de biomassa de *Spirulina platensis*, pois, possibilita reuso das duas correntes de osmose inversa e redução dos custos pelo fato de não necessitar adição de nutrientes, bem como torna a planta de produção sustentável com a minimização da geração da água residual salina.

Depraetere et al, (2015) estudaram o meio de cultura de *Spirulina platensis* reciclado, com adição de nitrogênio e fósforo, em comparação ao meio *Zarrouk* modificado, os resultados demonstraram que, no início do experimento o crescimento de biomassa manteve-se igual, porém, após o terceiro reciclo a taxa de crescimento diminuiu em comparação ao padrão devido à matéria orgânica presente no reciclo. Os resultados evidenciam que é preciso tratamento do meio de cultivo de *Spirulina platensis* para posterior reuso devido o acúmulo de matéria orgânica no meio. Deste modo, confirma-se a aplicabilidade da osmose inversa neste processo, possibilitando alternativas de reuso e satisfatória produção de biomassa microalgal. Neste segmento, as pesquisas demonstram que as microalgas podem se desenvolver em meios alternativos.

A partir da curva de crescimento da microalga foi possível obter os valores de produtividade em células máxima ( $P_{\text{máx}}$ ), velocidade máxima de crescimento ( $\mu_{\text{máx}}$ ), tempo de geração, ou seja, tempo em que a concentração de células demora em se duplicar (tg), concentração de carboidratos e proteínas em percentual e produtividade de carboidratos e proteínas. A Tabela 12 apresenta a cinética de crescimento da microalga, através de análise de variância ANOVA e teste de Tukey.

Tabela 11: Cinética de crescimento da biomassa de *Spirulina platensis*, para os novos meios de cultivo comparando com o ensaio controle (padrão).

Meio de Cultivo	$P_{\text{máx}}$ ( $\text{g.L}^{-1}.\text{d}^{-1}$ )	$\mu_{\text{máx}}$ ( $\text{d}^{-1}$ )	tg (d)
Retido	$0,051 \pm 0,0070^a$	$0,031 \pm 0,001^a$	$22,55 \pm 0,67^c$
Retido + Permeado	$0,0515 \pm 0,012^a$	$0,050 \pm 0,001^b$	$13,74 \pm 0,29^{ab}$
Retido + Água	$0,044 \pm 0,005^a$	$0,034 \pm 0,004^a$	$20,32 \pm 2,38^{bc}$
Padrão	$0,042^a$	$0,063 \pm 0,00^b$	$11,01 \pm 0,00^a$

\*Média  $\pm$  desvio padrão, (n = 2).

\*\*Letras minúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença estatística entre os ensaios utilizando retido, com 95% de confiança.

Partindo dos parâmetros cinéticos de crescimento para a produtividade máxima, os ensaios não apresentaram diferenças estatísticas, ou seja, todos os meios em estudo apresentaram a mesma capacidade de produção celular. A velocidade máxima de crescimento para os ensaios R + I (composto por retido puro) e R + P (retido adicionado de água) demonstraram comportamento semelhante, sendo que expressaram valores inferiores ao Padrão e ao R + P (retido adicionado de permeado) que foram estatisticamente iguais, assim, o meio composto por reúso de retido (nutrientes) e permeado (água) é capaz de possuir velocidade de crescimento igual ao meio 50 % *Zarrouk*. O tempo de geração é inversamente proporcional à velocidade de crescimento, ou seja, quanto menor o tempo de geração, maior a velocidade em que a microalga cresce, assim, o meio R + P apresentou comportamento estatisticamente igual ao ensaio Padrão e ao ensaio R + A, comprovando que permeado pode ser utilizado como água para produção de biomassa. Assim, os resultados expõe a satisfatória produção de biomassa de microalgas com reúso de retido e permeado de osmose inversa.

### 4.3 Teores de carboidrato e proteína

As concentrações de carboidratos e proteínas presentes nos novos cultivos são demonstradas na Tabela 12.

Tabela 12: Concentrações de carboidratos e proteínas presentes nos novos cultivos.

<b>Meio de Cultivo</b>	<b>Carboidratos (%)</b>	<b>Proteínas (%)</b>	<b>Prod. Em Carboidratos (mg.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)</b>	<b>Prod. Em Proteínas (mg.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup>)</b>
Retido	40,57 ± 3,70 <sup>a</sup>	23,6 ± 3,78 <sup>a</sup>	12,74 ± 2,79 <sup>a</sup>	7,47 ± 1,98 <sup>a</sup>
Retido + Permeado	59,28 ± 3,05 <sup>b</sup>	21,15 ± 0,70 <sup>a</sup>	25,50 ± 1,42 <sup>a</sup>	9,08 ± 0,04 <sup>a</sup>
Retido + Água	50,30 ± 2,23 <sup>ab</sup>	20,09 ± 2,71 <sup>a</sup>	15,28 ± 1,08 <sup>a</sup>	6,06 ± 0,04 <sup>a</sup>
Padrão	52,58 ± 0,00 <sup>ab</sup>	18,25 ± 0,00 <sup>a</sup>	21,66 ± 0,00 <sup>a</sup>	7,52 ± 0,00 <sup>a</sup>

\*Média ± desvio padrão, (n = 2).

\*\*Letras minúsculas iguais na mesma coluna significam que não há diferença estatística entre os ensaios utilizando retido, com 95% de confiança.

Os resultados de porcentagem são expressos em gramas de carboidratos ou proteínas por 100 gramas de biomassa de microalga, então, para que os dados apresentassem maior veracidade foram realizados os cálculos para a produtividade em carboidratos e proteínas dado por miligramas de carboidrato ou proteínas por litro dia. Neste sentido, a produtividade em carboidratos e proteínas não apresentou diferença estatística em ambos os ensaios, o que fundamenta o uso de concentrado de sais de OI para produção de biomassa. Para produção de biocombustíveis, como bioetanol, é necessário que a microalga acumule em suas células altos teores de carboidratos sendo que o meio de cultivo deve possuir condições físicas e químicas ideais para seu crescimento. Assim, para qualquer meio testado, em confronto ao Padrão (meio *Zarrouk* 50%), é provável a produtividade.

Como a planta de produção piloto objetiva o uso da *Spirulina platensis* para gerar bioetanol, a maior produção desse biocombustível, se dá pelo fato da microalga acumular em sua biomassa grandes concentrações de carboidratos (MARKOU et al., 2012; MARGARITES, 2014; SALLA et al, 2012; MAGRO et al., 2017). Os meios R + P, R + A e P resultaram em valores satisfatórios, estando estatisticamente iguais.

Em relação ao percentual de carboidratos, Salla et al, (2016) obteve teor de carboidratos de 58,17 % utilizando resíduo de soro de leite nos cultivos como fonte de carbono. Este fato comprova que o reúso do retido, como nutriente, e do permeado, como água, pode ser realizado para produção de biomassa microalgal com vistas à produção de bioetanol, pois, o ensaio atingiu 59,28 % de carboidratos.

Markou et al, (2012) observou alterações na composição da biomassa de *Spirulina* em cultivos com limitação de fósforo, obtendo teores de carboidratos de 65%. Margarites (2014)

adicionou diferentes concentrações de componentes nitrogenados e cloreto de sódio nos meios de cultivo o que resultou em 65,48 % para a concentração de carboidratos. Neste segmento, Magro et al, (2017) obteve teores de carboidratos de 72%, alterando condições agitação e intensidade de luz nos cultivos em tanques abertos com 20% de meio *Zarrouk* (1966). Dessa forma, o uso de retido e permeado como meio de cultivo pode apresentar valores superiores de carboidratos na biomassa de *Spirulina platensis*, alterando as condições físicas de cultivo e restringindo a quantidade de retido adicionada ao meio.

Para concentração de proteínas os ensaios apresentaram comportamento estatístico igual, ou seja, qualquer uma das amostras produziu quantidade de proteínas idênticas ao meio *Zarrouk* 50 % (padrão). Desta maneira, visando que a microalga acumule concentrações de carboidratos, para produção de biocombustíveis, ou proteínas, para fabricação de alimentos, o efluente de *Spirulina platensis* é capaz de ser tratado e reutilizado nas plantas de produção de biomassa desta microalga.



## 5 CONCLUSÃO

O processo de osmose inversa é promissor e inovador para tratar a água residual de microalgas sendo que retido e permeado podem ser reusados, diminuindo a geração de efluente salino e tornando a planta de produção ambientalmente sustentável. As condições de operação utilizadas no equipamento, a 15 bar de pressão e 25 C° de temperatura, proporcionaram para a membrana atingir um fluxo permeado de 26,5 L.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>. Obteve-se rejeição máxima da membrana para os componentes: Ferro, Magnésio, Sódio, Potássio, Nitrogênio Amoniacal, Fósforo, Carbonatos, cor e turbidez, a qual foi de 100%. Para remoção de Cálcio, Matéria Orgânica, Nitratos, Sulfatos, Cloretos, Nitrogênio Total, Sólidos Suspensos Totais, Alcalinidade e Condutividade as rejeições apresentaram valores entre 91% e 99,4%. A cinética de crescimento da biomassa de *Spirulina platensis* comprova que o efluente de microalgas tratado e o concentrado de sais podem ser reusados como novo meio de cultivo. Ainda, a mistura de retido e permeado produziram uma biomassa com alta concentração de carboidratos, 59,28% e 25,5 mg.L<sup>-1</sup>.d<sup>-1</sup> de e produtividade o que expõe a eficiência desse meio tendo em vista à produção biomassa *Spirulina platensis*, para produção de biocombustíveis, como o bioetanol.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVES, T. L. **Estudo da formação de incrustações inorgânicas em membranas de nanofiltração utilizadas em processos de dessulfatação.** Tese de Doutorado (Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia) Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), 2006.

APHA, **Standard Methods for Examination of Water and Wastewater.** 21 ed. Washington: American Public Health Association, 2005. 1200p.

ANDRADE, M. R.; COSTA, J. A. V. **Cultivo da microalga *Spirulina Platensis* em fontes alternativas de nutrientes.** Scielo. Ciências agrotécnicas, Lavras, v. 32, n. 5, p. 1551-1556, 2008.

ARCEO, A. A. **Produção de biodiesel mediante o processo de Hidroesterificação da biomassa das microalgas *Scenedesmus dimorphus* e *Nannochloropsis oculata*.** Tese, (Doutorado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Programa de Pós-graduação da Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/ RJ, 2012.

BAKER, Richard W. **Membrane Technology and Applications.** 2ed. Menlo Park, California: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

BALDASSO, C.; BARROS, T. C.; TESSARO, I. C. Concentration and purification of whey proteins by ultrafiltration. **Desalination.** v. 278, n. 1-3, p. 381-386, 2011.

BANDEIRA, L. F. M. **Remoção de metal pesado de efluentes aquosos através da combinação dos processos de osmose inversa e adsorção.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação de engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro). Mestrado em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.

BARROS, K. K. S. **Produção de biomassa de *Arthrospira platensis* (*Spirulina platensis*) para alimentação humana.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB, 2010.

BASSO, C. D. **Tratamento por osmose inversa de efluentes gerados na produção do soro de leite em pó.** Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo-RS, 2014.

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(2), p. 557-577, 2012.

BRIÃO, V. B.; MAGOGA, J.; HEMKEMEIER, M.; BRIÃO, E. B.; GIRARDELLI, L.; SBEGHEN, L.; FAVARETTO, D. P. C. Reverse osmosis for desalination of water from the Guarani Aquifer System to produce drinking water in southern Brazil. **Desalination.** v. 344, p. 402-411, 2014.

BUNANI, S.; YÖRÜKOĞLU, E.; YÜKSEL, Ü.; KABAY, N.; YÜKSEL, M.; SERT, G. Application of reverse osmosis for reuse of secondary treated urban wastewater in agricultural irrigation. **Desalination**, v. 364, p. 68-74, 2015.

BUCKWALTER, P.; EMBAYE, T.; GORMLY, S.; TRENT, J. D. Dewatering microalgae by forward osmosis. **Desalination**, v. 312, p. 19–22, 2013.

CARVALHO, A. A. B. **Recuperação e Purificação de Biomassa das Microalgas de *Chlorella sp. e Dunaliella tertiolecta* Utilizando Microfiltração Tangencial**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2014.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae beats bioethanol. **Trends in Biotechnology**, v. 26, p. 126-131, 2008.

COELHO, V. C. **Síntese de biopolímeros pela microalga spirulina sp. leb-18 cultivada em diferentes concentrações de nutrientes**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos), Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, Universidade Federal de Rio Grande, Rio Grande, RS, 2013.

COMBERNOUX, N.; SCHRIVE, L.; LABED, V.; WYART, Y.; CARRETIER, E.; MOULIN, P. Treatment of radioactive liquid effluents by reverse osmosis membranes: From lab-scale to pilot-scale. **Water Research**, v. 123, p. 311-320, 2017.

DEPRAETERE, O.; PIERRE, G.; NOPPE, W.; VANDAMME, D.; FOUBERT, I.; MICHAUD, P.; MUYLAERT, K. Influence of culture medium recycling on the performance of *Arthrospira platensis* cultures. **Algal Research**, v.10, p. 48-54, 2015.

DERNER, R. B., OHSE, S., VILLELA, M., CARVALHO, S. M., FETT, R. Microalgas, produtos e aplicações. **Ciência Rural**, 36: p. 1959-1967, 2006.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; MITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, p. 350-356, 1956.

DZUMAN, M. J. **Efeito da reciclagem repetida do meio de cultivo da microalga *Scenedesmus sp.* para a produção de biodiesel**. Dissertação, (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2013.

FRANCESCHINI, I.M.; BURLIGA, A.L.; REVIERS, B.; PRADO, J.F.; REZIG, S.H. **Algas: uma abordagem filogenética, taxonomica e ecologica**. 332p. Artmed, Porto Alegre, 2010.

GOUVÊA, C. A. K; HURTADO, A. L. B.; Borzio, R. F.; FOLLETO, M. A. Uso de água tratada por osmose reversa para a geração de vapor em indústria de tabaco. **Revista Produção Online**, v.12, n. 2, p. 522-536, 2012.

GREENLEE, L. F.; DESMOND, F. L.; BENNY, D. F.; BENOIT, M.; MOULIN, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. **Water Research**, v. 43, p. 2317–2348, 2009.

GRIS, L. R. S. **Produção da Microalga *Nannochloropsis oculata* em Fotobiorreator Airlift**. Dissertação (Mestre em Engenharia) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2011.

GROBBELAAR, J.U. Algal biotechnology: real opportunities for Africa. **South African Journal of Botany**, v.70, n.1, p.140-144, 2004.

GONZÁLEZ, P. A. A.; ORTIZ, M. U. R. I. State of the art and review on the treatment technologies of water reverse osmosis concentrates. **Water Research**. v.46, n.2, p. 267-283, 2012.

GU, B.; XU, X. Y.; ADJIMAN, C. S. A predictive model for spiral wound reverse osmosis membrane modules: The effect of winding geometry and accurate geometric details. **Computers and Chemical Engineering**, v. 96, p. 248–265, 2016.

HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de separação por membranas**. E- papers. Ex 4, 180 p. Rio de Janeiro, 2006.

HONG, H.; LIN, H.; MEI, R.; ZHOU, X.; LIAO, B.; ZHAO, L. Membrane fouling in a membrane bioreactor: A novel method for membrane surface morphology construction and its application in interaction energy assessment. **Journal of Membrane Science**. v. 516. P. 135-143, 2016.

HO, J.S.; LOW, J.H.; SIM, L.N.; WEBSTER, R.D.; RICE, R. A.; FANE A. G.; COSTER. H. G. L. In-situ monitoring of biofouling on reverse osmosis membranes: Detection and mechanistic study using electrical impedance spectroscopy. **Journal of Membrane Science**, v. 518, p. 229-242, 2016.

HUANG, G.H.; CHEN, F; WEI, D.; WU, X.; CHEN, G. Biodiesel production by microalgal biotechnology. Science Direct, **Applied Energy**. V. 26, p. 126-131, 2010.

HU, Q.; SOMMERFELD, M.; JARVIS, E.; GHIRARDI, M.; POSEWITZ, M.; SEIBERT, M.; DARZINS, A. Microalgal triacylglycerols as feedstocks for biofuel production: perspectives and advances. **Plant**, v. 54, p. 621-639, 2008.

JOHNSON, J.; BUSCH, M. Engineering aspects of reverse osmosis module design. **Desalination and Water Treatment**, v.15, p. 236-248, 2010.

JUDD, S.; JEFFERSON, B. **Membranes for industrial wastewater recovery and reuse**. New York, NY: Elsevier, 2004.

LE, N. L; NUNES, S. P. Materials and membrane technologies for water and energy sustainability. **Sustainable Materials and Technologies**. v. 7. P. 1–28, 2016.

- LI, H.; LI, Z.; XIONG, S.; ZHANG, H.; LI, N.; ZHOU, S.; LIU, Y.; HUANG, Z. Pilot-scale isolation of bioactive extracellular polymeric substances from cell free media of mass microalgal cultures using tangential-flow ultrafiltration. **Process Biochemistry**, v. 46, p. 1104–1109, 2011.
- LIU, M.; LÜ.; CHEN, Z.; YU, S.; GAO, C. Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse. **Desalination**. v. 281, p. 372-378, 2011.
- LOURENÇO, S. O. **Cultivo de microalgas marinhas: Princípios e aplicações**. Editora Rima, São Carlos, p. 588, 2006.
- LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N. J.; FARR, A. L; RANDALL, R. J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v 193, p. 265-276, 1951.
- MAGRO, F. G. **Cultivo da microalga *spirulina platensis* em raceways para a obtenção de matéria-prima para produção de bioetanol**. Dissertação. (Mestrado em Engenharia), Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS, 2016.
- MAGRO, F. G.; MARGARITES, A. C.; REINEHR, C. O.; GONÇALVES, G. C.; RODIGHIERI, G.; COSTA, V. J. A.; COLLA, L. M. *Spirulina platensis* biomass composition is influenced by the light availability and harvest phase in raceway ponds. **Environmental Technology**, v. 38, p. 1-10, 2017.
- MARGARITES, A. C. F. **Síntese de carboidratos por microalgas e produção de Bioetanol**. Tese. (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos), Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, RS, 2014.
- MARKOU, G. Alteration of the biomass composition of Arthrospira (Spirulina) platensis. **Bioresource Technology**. N. 116, p. 533-535, 2012.
- MATOS, A. P. **Potencialidades de *chorella vulgaris* cultivada em meio à base de concentrado de dessalinização**. Dissertação. (Mestrado em Ciência dos Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2012.
- MATOS, A.P.; MOECKE, E. H.S.; SANT'ANNA, E.S. The use of desalination concentrate as a potential substrate for microalgae cultivation in Brazil. **Algal Research**, v. 24, Part B, p. 505-508, 2017.
- MEZHER, T. HASSAN, F. ZEINA, A. ARSLAN, K. Techno-economic assessment and environmental impacts of desalination technologies." **Desalination**, 266: 263-273, 2011.
- MIAO, X.; WU, Q. High yield bio-oil production from fast pyrolysis by metabolic controlling of Chlorella protothecoides. **Journal of Biotechnology**, 110: 85-93, 2004.
- MILANO, J.; ONG, H. C.; MASJUKI, H. H.; CHONG, W. T.; LAM, M. K.; LOH, P.K.; VELLAYAN, V. Microalgae biofuels as an alternative to fossil fuel for power generation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 58, p. 180–197, 2016.

MULDER, Marcel. **Basic Principles of Membrane Technology**. Netherlands: Kluwer Academic Publishers. May, 1996.

NAIDU, G.; JEONG, S.; CHOIA, Y.; VIGNESWARAN, S. Membrane distillation for wastewater reverse osmosis concentrate treatment with water reuse potential. **Journal of Membrane Science**. v. 524, p. 565-575, 2016.

PACHECO, E. **Tratamento de Aguas e Efluentes com Membranas Filtrantes**. Fórum - Recursos Hídricos: Oportunidades Tecnológicas, Conselho Regional de Química IV Região (CRQ), São Paulo, SP, 2013.

PETRINIC, I.; KORENAK, J.; POVODNIK, D.; HELIX-NIELSEN, C. A feasibility study of ultrafiltration/reverse osmosis (UF/RO)-based wastewater treatment and reuse in the metal finishing industry. **Journal of Cleaner Production**, v. 101, p. 292-300, 2015.

PULIDO, O. J. M.; FEREZ, M. A. Experimental design optimization of reverse osmosis purification of pretreated olive mill wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 587-588, p. 414-422, 2017.

RAVEN, J. A. **Sensing pH? Plant, Cell and Environment**, v.13, p.721-729, 1990.

RICHMOND, A. Handbook of microalgal culture: biotechnology and applied phycology. **Oxford: Blackwell Science**, 566 p, 2004.

ROBERTS, D. A.; JOHNSTON, L. E.; KNOTT, A. N. Impacts of desalination plant discharges on the marine environment: A critical review of published studies. **Desalination**. v. 364, p. 68-74, 2015.

SAEID, A.; CHOJNACKA, K. Toward production of microalgae in photobioreactors under temperate climate. Science Direct, **Chemical Engineering Research and Design**. v. 93, p. 377-391, 2015.

SALLA, A. C.; MARGARITES, A. C.; SEIBEL, F. I.; HOLZ, L. C.; BRIÃO, V. B.; BERTOLIN, T. E.; COLLA, L. M.; COSTA, J. A.V. Increase in the carbohydrate content of the microalgae *Spirulina* in culture by nutrient starvation and the addition of residues of whey protein concentrate. **Bioresource Technology**, v. 209, p. 133-141, 2016.

SCHMITZ, R.; MAGRO, C. D.; COLLA, L. M. Aplicações ambientais de microalgas. **Revista CIATEC – UPF**, vol.4 (1), p.48-60, 2012.

SHAABAN. S.; YAHYA, H. Detailed analysis of reverse osmosis systems in hot climate conditions. **Desalination**. v. 423, p. 41-51, 2017.

SILVA, G.M K. **Expressão de enzimas de *Pleurotus ssp.* e descoloração do corante azul índigo**. Dissertação (Mestrado em Ciências). Universidade de São Paulo, Piracicaba, SP, 2014.

THIRUVENKATACHARI, R.; FRANCIS, M.; CUNNINGTON, M.; SU, S. Application of integrated forward and reverse osmosis for coal mine wastewater desalination. **Separation and Purification Technology**. v. 163, p.181-188, 2016.

TOMASELLI, L. The microalgal cell. In: RICHMOND, A. (ed.). Handbook of Microalgal Culture: biotechnology and applied phycology. Oxford: **Blackwell Science**, p. 3-19, 2004.

TUNG, K. L.; TEOH, C.H.; b,1, LEE, C. W; CHEN, C. H.; LI, Y. L.; LIN, Y.F.; CHEN, C. L.; HUANG, S. M. Characterization of membrane fouling distribution in a spiral wound module using high-frequency ultrasound image analysis. **Journal of Membrane Science**, v. 495, p. 489-501, 2015.

TURAN, M. Influence of filtration conditions on the performance of nanofiltration and reverse osmosis membranes in dairy wastewater treatment. **Desalination**, Amsterdam: Elsevier Science Direct, v. 170, p. 83-90, 2004.

UDUMAN, N.; Qi, Y.; DANQUAH, K. M.; GARETH, M. F.; HOADLEY, A. Dewatering of microalgal cultures: A major bottleneck to algae-based fuels. **Journal of renewable and sustainable energy**, v. 2, 2010.

VOLKMANN, H.; IMIANOVSKYI, U.; OLIVEIRA, J. L.B.; SANT'ANNA, E. S. Cultivation of *Arthrospira (spirulina) platensis* in desalinator wastewater and salinated synthetic medium: protein content and amino-acid profile. **Brazilian Journal of Microbiology**. v. 39, n. 1, 2008.

WANG, S.K.; STILES, A.R.; GUO, C.; LIU, CH. Z. Harvesting microalgae by magnetic separation: A review. Science Direct, **Algal Research**, v.9, p. 178-185, 2015.

WANG, X.; WU, Y.; ZHANG, T.; XU, X.; DAO, G.; HU, H. Simultaneous nitrogen, phosphorous, and hardness removal from reverse osmosis concentrate by microalgae cultivation. **Water Research**, v. 94, p. 215-224, 2016.

YU, N.; DIEU, L. T. J; HARVEY, S.; LEE, D. Y. Optimization of process configuration and strain selection for microalgae-based biodiesel production. **Bioresource Technology**. v. 193, p. 25-34, 2015.

ZARROUK, C. **Contribution à l'étude d'une Cyanophycée: influence de divers facteurs physiques et chimiques sur la croissance et la photosynthèse de *Spirulina máxima***. 1966. Thesis (Ph.D) - Université Des Paris, Paris, 1966.

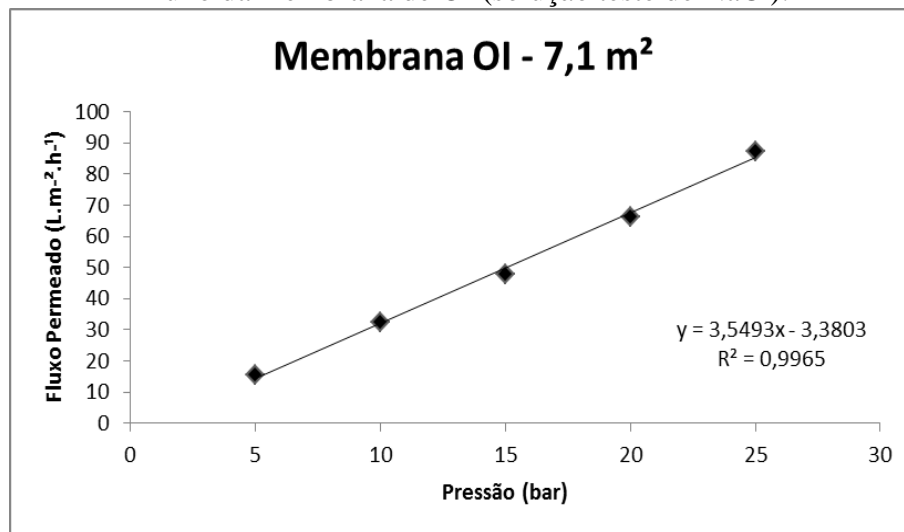
ZHAO, L.; TERRY, B.; DANG, X.; SONG, S.; LI, N. Study on cultivating *Chlorella* in RO brine and wastewaters. **Chinese Journal of Environmental Engineering**. v. 9, n. 2, p. 971-976, 2015.

## APÊNDICE A

### Membrana de osmose inversa.

A membrana de modelo 3838 KMS HRX 030037 4011 N (Koch Membrane Systems) possui configuração espiral e  $7,1 \text{ m}^2$  de área de filtração, com  $9,6 \text{ cm}$  ( $3,8$  polegadas) de diâmetro e  $96,5 \text{ cm}$  de comprimento, seu material de fabricação é a poliamida. A permeabilidade hidráulica da membrana é de  $1,9 \text{ L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  e sua rejeição a cloretos de  $99,35 \%$ .

Fluxo da membrana de OI (solução teste de NaCl).





## APÊNDICE B

Caracterização físico-química dos retidos e dos permeados nos fatores de concentração: 2, 3 e 4, comparados à 20 % do meio Zarrouk (1966).

Parâmetros	Retido 2	Retido 3	Retido 4	Permeado 2	Permeado 3	Permeado 4	Meio
Fe <sup>2+</sup> (mg/L)	0,87 ± 0,29 <sup>bcd</sup>	1,95 ± 0,73 <sup>d</sup>	1,17 ± 0,032 <sup>cd</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0,042 <sup>ab</sup>
Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	47,04 ± 1,09 <sup>c</sup>	57,05 ± 2,05 <sup>c</sup>	40,91 ± 0,95 <sup>bc</sup>	2,71 ± 0 <sup>a</sup>	4,07 ± 0 <sup>a</sup>	3,73 ± 0,34 <sup>a</sup>	28,85 <sup>b</sup>
Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	8,37 ± 0,87 <sup>b</sup>	9,14 ± 0,21 <sup>b</sup>	9,91 ± 0,68 <sup>b</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	18,42 <sup>c</sup>
Na <sup>+</sup> (mg/L)	3141,78 ± 12,09 <sup>b</sup>	3262,26 ± 9,89 <sup>b</sup>	3.859,1 ± 6,14 <sup>c</sup>	0,95 ± 1,34 <sup>a</sup>	2,85 ± 0,31 <sup>a</sup>	2,44 ± 1,82 <sup>a</sup>	113,13 <sup>a</sup>
K <sup>+</sup> (mg/L)	563,96 ± 25,08 <sup>b</sup>	654,8 ± 28,47 <sup>b</sup>	844,6 ± 14,95 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	6,72 <sup>a</sup>
NTK (mg/L)	355,62 ± 27,98 <sup>bc</sup>	421,47 ± 14,81 <sup>c</sup>	412,07 ± 28,03 <sup>c</sup>	28,22 ± 0,91 <sup>a</sup>	22,58 ± 5,64 <sup>a</sup>	24,46 ± 5,32 <sup>a</sup>	8,23 <sup>a</sup>
N Amon. (mg/L)	7,06 ± 0 <sup>b</sup>	10,58 ± 3,33 <sup>c</sup>	14,11 ± 0 <sup>d</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	-
P (mg/L)	4,95 ± 0,03 <sup>cd</sup>	5,0 ± 0,02 <sup>cd</sup>	5,91 ± 0,27 <sup>d</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	1,78 <sup>b</sup>
SST (mg/L)	53,80 ± 3,74 <sup>b</sup>	56,67 ± 6,69 <sup>b</sup>	49,70 ± 2,65 <sup>b</sup>	12,77 ± 1,05 <sup>a</sup>	12,45 ± 0,05 <sup>a</sup>	13,80 ± 1,1 <sup>a</sup>	-
MO (mg/L)	33,26 ± 2,52 <sup>b</sup>	33,80 ± 2,07 <sup>b</sup>	52,65 ± 1,33 <sup>c</sup>	1,98 ± 0,21 <sup>a</sup>	2,28 ± 0,05 <sup>a</sup>	1,91 ± 0,08 <sup>a</sup>	-
DQO (mg/L)	1.293,87 ± 85,82 <sup>b</sup>	1.338,32 ± 213,82 <sup>b</sup>	1.678,3 ± 44,55 <sup>c</sup>	17,56 ± 0,92 <sup>a</sup>	12,67 ± 1,10 <sup>a</sup>	17,33 ± 0,79 <sup>a</sup>	-
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	595,66 ± 1,38 <sup>c</sup>	914,67 ± 0,32 <sup>d</sup>	1.141,7 ± 2,72 <sup>e</sup>	26,58 ± 0,86 <sup>a</sup>	29,04 ± 0,14 <sup>a</sup>	56,49 ± 0,13 <sup>b</sup>	36,47 <sup>a</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	903,4 ± 0,21 <sup>d</sup>	898,6 ± 1,12 <sup>d</sup>	892 ± 0,88 <sup>d</sup>	62,1 ± 0,87 <sup>c</sup>	44,0 ± 12,03 <sup>bc</sup>	42,9 ± 1,65 <sup>b</sup>	13,28 <sup>a</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	3.780 ± 9,76 <sup>b</sup>	10.620 ± 10,88 <sup>b</sup>	8.360 ± 3,81 <sup>c</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	240 <sup>a</sup>
Cl (mg/L)	484,9 ± 0,45 <sup>c</sup>	501,2 ± 4,3 <sup>d</sup>	554,1 ± 3,08 <sup>e</sup>	28,3 ± 0,21 <sup>b</sup>	23,6 ± 0,98 <sup>b</sup>	23,1 ± 0,13 <sup>b</sup>	12,39 <sup>a</sup>
Alcalinidade (mg/L)	8.116 ± 10,6 <sup>b</sup>	13.326 ± 43,16 <sup>c</sup>	12.206 ± 30,18 <sup>d</sup>	66 0 ± 7,04 <sup>a</sup>	126 ± 11,03 <sup>a</sup>	76 ± 8,55 <sup>a</sup>	-
Condutividade (µs/cm)	14.383,3 ± 112,64 <sup>b</sup>	16.876,7 ± 95,33 <sup>c</sup>	19.433 ± 101,4 <sup>d</sup>	121,45 ± 0,85 <sup>a</sup>	164,33 ± 33 <sup>a</sup>	238,23 ± 1,65 <sup>a</sup>	-
pH	9,95 ± 0,02 <sup>de</sup>	9,88 ± 0,02 <sup>c</sup>	9,9 ± 0 <sup>cd</sup>	9,64 ± 0 <sup>a</sup>	9,88 ± 0,008 <sup>c</sup>	9,77 ± 0 <sup>b</sup>	≤10 <sup>ef</sup>
Cor (HZ)	240 ± 0 <sup>b</sup>	255 ± 0 <sup>c</sup>	273 ± 0 <sup>d</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	-
Turbidez (NTU)	250 ± 0 <sup>c</sup>	218 ± 0 <sup>b</sup>	202 ± 0 <sup>b</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	0 ± 0 <sup>a</sup>	-

\*Média ± desvio padrão (n=2). Letras minúsculas iguais na mesma linha significam que não há diferença estatística entre os ensaios, com 95% de confiança.