



UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
CENTRO TECNOLÓGICO
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA

TESE DE DOUTORADO

Biofixação de CO₂ e Biorremediação via Cultivo Automatizado da Microalga *Chlorella Minutíssima* em Águas Residuais.

ALUNA : Cintia de Faria Ferreira Carraro

ORIENTADORES : Prof. Ph. D. José Adilson de Castro

Prof^a. D. Sc. Carla Cristina A. Loures



VOLTA REDONDA

JUNHO, 2021

Cintia de Faria Ferreira Carraro

“Biofixação de CO₂ e Biorremediação via Cultivo Automatizado da Microalga *Chlorella Minutissima* em Águas Residuais.”

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica. Área de Concentração: Simulação de Processos e Fenômenos. Linha de Pesquisa: Energia e Meio Ambiente.

Orientadores: Prof. PhD. José Adilson de Castro

Prof^a. D.Sc. Carla Cristina de A. Loures

Volta Redonda

2021

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM
Gerada com informações fornecidas pelo autor

C313b Carraro, Cintia de Faria Ferreira
Biofixação de CO2 e Biorremediação via Cultivo
Automatizado da Microalga Chlorella Minutissima em Águas
Residuais / Cintia de Faria Ferreira Carraro ; José Adilson
de Castro, orientador ; Carla Cristina Almeida Loures,
coorientador. Volta Redonda, 2021.
174 f. : il.

Tese (doutorado)-Universidade Federal Fluminense, Volta
Redonda, 2021.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2021.d.10178289701>

1. Efluente. 2. Microalgas. 3. Monitoramento on-line. 4.
Biorremediação. 5. Produção intelectual. I. Castro, José
Adilson de, orientador. II. Loures, Carla Cristina Almeida,
coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de
Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV.
Título.

CDD -


Cintia de Faria Ferreira Carraro

“Biofixação de CO₂ e Biorremediação via Cultivo Automatizado da Microalga *Chlorella Minutissima* em Águas Residuais.”


Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica. Área de Concentração: Simulação de Processos e Fenômenos. Linha de Pesquisa: Energia e Meio Ambiente.

Aprovado em 30 de junho de 2021.

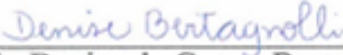
Banca Examinadora




Prof. José Adilson de Castro (Orientador)
(UFF - Ph.D.- CPF 504.247.345-91)



Prof. Carla Cristina de Almeida Loures (Orientadora- Presidente da Banca)
(CEFET/RJ – D.Sc. - CPF 830.430.716-20)



Prof. Denise de Castro Bertagnolli
(UFF/PPGEM – D.Sc. - CPF 978.519.730-15)



Prof. Gisella Rossana Lamas Samanamud
(UKY-University of Kentucky – D.Sc. - CPF 225.417.888-19)

Documento assinado digitalmente



Fabiano Luiz Naves

Data: 03/08/2021 19:35:53-0300

Verifique em <https://verificador.itl.br>

(UFSJ-Universidade Federal de São João Del Rei – D.Sc. - CPF 028.920.706-19)

DEDICATÓRIA

Ao João Pedro, fonte de inspiração, que extrai o melhor de mim, pela ternura de cada abraço...

AGRADECIMENTOS

Primeiro a **Deus**, já que Ele colocou pessoas tão especiais a meu lado, sem as quais certamente não teria dado conta!

A meus pais, **Rogério e Fátima**, meus exemplos de vida, dedicação, amor e honestidade.

Ao **João Pedro**, que desde sempre teve que renunciar a passeios ou brincadeiras. Que se tornou minha companhia nas madrugadas de simulação. Ele não tem ideia do que é estatística, mas parceria e cumplicidade “já tira de letra”. E, me inspira a querer ser mais que fui até hoje!

Aos meus irmãos: **Alexandre, Leonardo e Júlia**, pelo carinho e admiração. Por estarem presentes, mesmo quando ausentes. A Júlia, agradeço ainda pela parceria e toda ajuda! Aturar irmã mais velha não é fácil, irmã mais velha doutoranda então...

A minha gigantesca família, em especial minha avó, **Mercês**, exemplo de vida e intensa dedicação à família, valores que não se aprende na escola.

Aos amigos **Tabata, Taiane e Dan** por fazer minha caminhada mais leve. Aturar todas as lamentações, por cada riso proporcionado...foi essencial para não enlouquecer.

Ao **Gustavo** e a **Bruna**, pelas idas e vindas a Itajubá...tão bom ter pessoas que acreditam na gente e caminham junto!

Ao amigo da UFF, **Leonardo** nas fases de ensaios no MEV e tratamento estatístico dos dados. Pelo feriado prolongado interminável de ensaios. Ao **Bonifácio**, pelo suporte durante aos ensaios no laboratório, pelo esforço e dedicação em me atender sempre.

Aos **amigos do CEFET-Angra**, alunos e professores. Em especial ao **colegiado de Engenharia Elétrica**, nossa parceria certamente faz a diferença!

Aos orientadores **José Adilson e Carla**, por toda dedicação, sabedoria, motivação e amizade. Agradeço pelos valiosos ensinamentos que sempre levarei comigo. À **Carla** agradeço ainda, pelo auxílio na análise estatística dos dados experimentais, análise química, revisão do texto e suporte sempre que necessário, ter seu apoio foi fundamental!

Aos **membros da banca examinadora**, pelas valiosas contribuições.

E, por fim, a todos aqueles que por um lapso não mencionei, mas que colaboraram para esta pesquisa. Ninguém vence sozinho: OBRIGADA A TODOS!

RESUMO

O presente estudo visou valorizar o efluente líquido, proveniente da indústria agroindustrial e siderúrgica como meio de cultivo para a microalga *Chlorella minutissima*, atuando na biorremediação e captura de CO₂ concomitantemente, com o objetivo de obter um modelo matemático, além de estudar o potencial do resíduo sólido, proveniente da agroindústria para ser empregada na produção de energia renovável. Os experimentos foram planejados utilizando a metodologia de Taguchi, técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados obtidos mostraram que, após o tratamento biológico com o efluente agroindustrial, observou-se um percentual de redução de sólidos totais em torno de 75%, já os parâmetros fósforo, nitrogênio e cianeto, apresentaram um percentual de redução de 98%, 65% e 99% respectivamente, atendendo aos padrões de lançamento. Quanto ao efluente industrial, observou-se um percentual de redução da DQO em torno de 94%, sólidos sedimentáveis em torno de 95%, fósforo em torno de 96%, nitrogênio em torno de 98% e cianeto em torno de 99%. As microalgas apresentaram resultados significativos no processo de biorremediação dos efluentes estudados, além de apresentar uma produtividade de biomassa variando de 0,06 a 0,11 g L⁻¹ d⁻¹ e a fixação de CO₂ de 0,11 a 0,20 g L⁻¹ d⁻¹ para o efluente industrial e agroindustrial respectivamente. A produção de biomassa microalgal foi otimizada utilizando o delineamento composto central rotacional (DCCR), atingindo uma concentração de biomassa de 0,965 g L⁻¹, para diluição de 70% e 10 dias de inoculação. Após otimização foi realizado um experimento confirmatório, atestando a eficiência do modelo matemático desenvolvido. Todos os experimentos foram comparados com os valores simulados pelo modelo matemático utilizado e apresentaram valores de 0,7091 a 1,000 calculados pela correlação de Spearman. Com relação ao resíduo sólido, as variáveis mais influentes foram identificadas para o processo de produção de calor usando a técnica DOE (Design of experiment). Essas variáveis fornecem a melhor combinação para o fluxo de calor com o tempo de residência de 30 min, fluxo de ar de 50 mL min⁻¹, tamanho da partícula 0,42-0,71 mm e taxa de aquecimento de 25° C min⁻¹. A conversão do bagaço de mandioca dos experimentos foi confrontada com os valores preditos e apresentou a mesma tendência. A análise imediata foi realizada e apresentou os valores: 9,60% teor de umidade, 13,40% de carbono fixo, 70,89% teor de voláteis e 5,43% teor de cinzas. Também foi realizada análise elementar

apresentando: 49,40% C, 6,10% H, 44,60% O, 0,17% N, 0,10% S e 0,10% Cl. Os valores das análises estão próximos aos encontrados na literatura para demais biomassas. A energia de ativação apresentada para o bagaço obteve valores entre 135,42 e 148,86 kJ mol⁻¹.

Palavras-chave: Efluente, microalgas, monitoramento on-line, biorremediação, biofixação de CO₂.

ABSTRACT

The present study aimed to enhancing the liquid effluent from the agricultural industry and steel industry by cultivating the microalgal *Chlorella minutissima*, concurrently responsible for the bioremediation and capture of CO₂, with the objective of obtaining the mathematical model, in addition to studying the potential of the waste solid, coming from the agribusiness to be used in the production of renewable energy. The experiments were planned to use the Taguchi method, techniques of thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that, after the biological treatment for the agricultural industry effluent, a COD reduction percentage of around 30% was observed, Total Solids around 75%, whereas the parameters phosphorus, nitrogen and cyanide, presented a percentage reduction of 98%, 65% and 99%, respectively, meeting discharge standard requirements. As for industrialeffluent, there was a COD reduction percentage of around 94%, Sedimentary Solids around 95%, phosphorus around 96%, nitrogen around 98% and cyanide around 99%. The microalgae showed significant results in the process of bioremediation of the studied effluents, in addition to presenting a biomass productivity ranging from 0.0590 to 0.1087 and 0.0579 to 0.1094 gL⁻¹d⁻¹ and the CO₂ fixation of 0, 1080 to 0.1989 and 0.1291 to 0.2002 gL⁻¹d⁻¹ for industrial and the agricultural industry effluent, respectively. The production of microalgal biomass was optimized using the central rotational composite design (DCCR), reaching a biomass concentration of 0.965 gL⁻¹, for dilution of 70% and 10 days of inoculation. After optimization, a confirmatory experiment was performed, attesting the efficiency of the developed mathematical model. All experiments were compared with the values simulated by the mathematical model used and presented values from 0.7091 to 1,000 calculated by Spearman's correlation. With respect to solid waste, the most influential variables were identified for the heat production process using the technique DOE. These variables provide the best combination for heat flow with residence time of 30 min, air flow of 50 mL.min⁻¹, particle size 0.42-0.71 mm and heating rate of 25 ° C min⁻¹. The conversion of cassava bagasse from the experiments was compared with the predicted values and presented the same trend. The immediate analysis was performed and presented the values: 9.60% moisture content, 13.40% fixed carbon content, 70.89% volatile content and 5.43% ash content. Elementary analysis was also carried out showing these values: 49.40% C, 6.10% H, 44.60% O, 0.17% N, 0.10% S and 0.10% Cl. The

analysis values are close to those found in the literature for other biomasses. For activation energy, the bagasse showed values between 135.42 and 148.86 kJmol⁻¹.

Keyword: Effluent, microalgae, online monitoring, bioremediation, CO₂ biofixation.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	19
1.1	Considerações Iniciais e Contextualização.....	19
1.2	Contexto da Pesquisa.....	21
1.3	Justificativa e Importância.....	22
1.4	Delimitações do Trabalho.....	23
1.5	Contribuições.....	23
2	OBJETIVOS.....	25
2.1	Objetivos Específicos.....	25
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
3.1	Processos Básicos de Tratamento de Efluentes.....	27
3.1.1	Efluente Agroindustrial.....	30
3.1.1.1	Manipueira.....	32
3.1.1.2	Biomassa.....	35
3.1.2	Efluente Industrial – Siderúrgico.....	35
3.2	As Microalgas.....	38
3.2.1	<i>Chlorella minutíssima</i>	40
3.2.2	Parâmetro de Crescimento das Microalgas.....	41
3.2.3	Sistemas e Condições de Cultivo.....	42
3.2.4	Nutrientes para Águas Residuais.....	46
3.2.5	Parâmetros de Controle de Qualidade das Águas.....	47
3.2.6	Luz e eficiência fotossintética.....	49
3.2.7	Temperatura de cultivo.....	49
3.2.8	Efeito da vazão do gás no cultivo.....	49
3.2.9	Efeito do pH no cultivo.....	50
3.3	Biorremediação utilizando Microalgas.....	50
3.4	Biofixação CO ₂ utilizando microalgas.....	51
3.5	Biorremediação e Biofixação de CO ₂ – processos concomitantes.....	52
3.6	Planejamento de Experimentos (DOE – <i>Design of Experiment</i>).....	53
3.6.1	Método de Taguchi.....	54
3.6.2	Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR.....	58
3.6.3	Análise de Variância – ANOVA.....	59

3.7	Coeficiente de Correlação de Postos de Spearman.....	60
3.8	Automatização do cultivo e monitoramento	61
4	MATERIAIS E MÉTODOS	63
4.1	Materiais	63
4.1.1	Cepa da microalga	63
4.1.2	Efluente Agroindustrial	63
4.1.2.1	Efluente Líquido – Manipueira	63
4.1.2.2	Efluente Sólido – Biomassa	64
4.1.3	Efluente Industrial – Siderúrgico.....	64
4.1.4	Sistema de cultivo microalgal.....	64
4.2	Métodos	66
4.2.1	Efluente Agroindustrial	66
4.2.1.1	DOE – Método de Taguchi.....	66
4.2.1.2	Metodologia Experimental – Efluente Líquido – Manipueira	68
4.2.1.3	Metodologia Analítica – Efluente Líquido – Manipueira	70
4.2.1.4	Automatização e monitoramento – Efluente Líquido	76
4.2.1.5	Simulações e modelo matemático – Efluente Líquido – Manipueira	79
4.2.1.6	Metodologia Experimental – Efluente Sólido - Biomassa.....	81
4.2.1.7	Análise Imediata e Elementar – Biomassa.....	81
4.2.1.8	Termogravimetria e Calorimetria – Biomassa	82
4.2.1.9	Estudo Cinético	83
4.2.2	Efluente Industrial – Siderúrgico.....	85
4.2.2.1	DOE – Método de Taguchi.....	85
4.2.2.2	DOE – Delineamento Composto Central Rotacional.....	85
4.2.2.3	Metodologia Experimental – Efluente Siderúrgico.....	86
4.2.2.4	Metodologia analítica – Efluente Siderúrgico.....	87
4.2.2.5	Automatização e monitoramento – Efluente Siderúrgico	87
4.2.2.6	Simulação e modelo matemático – Efluente Siderúrgico	87
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	88
5.1	Efluente Agroindustrial.....	88
5.1.1	Efluente Líquido - Manipueira	88
5.1.1.1	Remoção de Nutrientes	88
5.1.1.2	Modelo matemático x dados experimentais	92

5.1.2	Efluente Sólido - Biomassa	98
5.1.2.1	Método de Taguchi.....	98
5.1.2.2	Comportamento do fluxo de calor (FC) - atmosfera (ar)	98
5.1.2.3	Resposta do fluxo de calor (FC) - atmosfera inerte (N ₂).....	100
5.1.2.4	Conversão do Bagaço de Mandioca	105
5.1.2.5	Análise Imediata e Elementar	107
5.1.2.6	Avaliação da Energia de Ativação	109
5.2	Efluente Industrial – Siderúrgico	110
5.2.1	Remoção de Nutrientes.....	110
5.2.2	Modelo matemático x dados experimentais	114
6	CONCLUSÕES	125
	REFERÊNCIAS	126

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações com relação à utilização de Microalga para biofixação de CO ₂	233
Figura 2 – Áreas das publicações de Microalgas x Biofixação de CO ₂ x Biorremediação	244
Figura 3 – Sistema genérico de tratamento para águas residuais.....	28
Figura 4 – Processamento da mandioca para produção de farinha	300
Figura 5 – Processo de produção da farinha de mandioca	32
Figura 6 – Etapa de prensagem e extração da manipueira	32
Figura 7 – Os processos de produção da indústria siderúrgica.....	35
Figura 8 – Ciclo sustentado da cultura de microalgas	39
Figura 9 – <i>Chlorella minutissima</i>	40
Figura 10 – Reator tipo Raceway.....	42
Figura 11 – Tanques abertos “Circular pond” (a) e “raceway pond” (b) Instalação real	43
Figura 12 – Exemplos da configuração de reatores de sistemas fechados.....	43
Figura 13 – Representação esquemática de taxa de crescimento de algas em cultura e a concentração de nutrientes.	45
Figura 14 – Diagrama esquemático parametros de crescimento das microalgas	47
Figura 15 – Integração captura de CO ₂ e tratamento de efluentes.....	53
Figura 16 – Fatores influentes em um processo.....	55
Figura 17 – Sistema de cultivo implementado	65
Figura 18 – Metodologia Experimental – Efluente Líquido	68
Figura 19 – Sistema aerado – Microalgas	70
Figura 20 – Sistema aerado utilizado no tratamento biológico (a) etapa1 e (b) etapa 2.	70
Figura 21 – Esquemático do monitoramento on-line	77
Figura 22 – Placa com o monitoramento	78
Figura 23 – Sensores durante o monitoramento.....	78
Figura 24 – Metodologia de Análise - Biomassa.....	81
Figura 25 – EP-AI – Etapa 1 – antes (a) e após (b) tratamento biológico	89
Figura 26 – EP-AI – Etapa 2 – antes (a) e após (b) tratamento biológico	89
Figura 27 – Concentração microalgal – Método Taguchi – EP-AI.....	93
Figura 28 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 5 – EP-AI.....	94
Figura 29 – Gráfico de efeitos principais – Taguchi – EP-AI	95
Figura 30 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 1– EP-AI	96
Figura 31 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – Geral – EP-AI	97
Figura 32 – Efeito de parâmetros no FC usando atmosfera oxidante (ar).....	99
Figura 33 – Gráfico de efeitos principais – Biomassa.....	101
Figura 34 – Superfície do Fluxo de Calor vs Parametros Operacionais: Tempo (min) e Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹) – atmosfera inerte (N ₂).....	103
Figura 35 – Superfície do Fluxo de Calor como função da Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹) e Tempo (min)– atmosfera inerte (N ₂).....	103
Figura 36 – Fluxo de calor medido para os experimentos – atmosfera oxidante (ar).....	104

Figura 37 – Fluxo de calor medido para os experimentos – atmosfera inerte (N ₂).....	104
Figura 38 – Comparação dos dados de aquisição da fração de conversão e o modelo para diferentes taxas de aquecimento do resíduo de mandioca sob condições não isotérmicas (E = 148,86 kJ mol ⁻¹ e A = 7,19 × 10 ⁻³ s ⁻¹).....	106
Figura 39 – Comparação do modelo de previsão para fração de conversão fração do resíduo da mandioca sob condições não isotérmicas (E = 148,86 kJ mol ⁻¹ e A = 7,19 × 10 ⁻³ s ⁻¹).....	106
Figura 40 – Ajuste linear dos resultados obtidos por meio de dois métodos de avaliação da energia de ativação aparente: métodos (a) de Friedman, (b) OFW no intervalo de conversão de 0,1-0,9.....	109
Figura 41 – Concentração de microalga– Método Taguchi – EP-I.....	114
Figura 42 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 5 – EP-I.....	116
Figura 43 – Gráfico de efeitos principais – Taguchi – EP-AI.....	117
Figura 44 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 1– EP-I.....	118
Figura 45 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – Geral – EP-I.....	119
Figura 46 – Concentração microalgal – Método DCCR.....	121
Figura 47 – Concentração microalgal – Superfície – Método DCCR.....	122
Figura 48 – Concentração microalgal – 2D – Método DCCR.....	122
Figura 49 – Valores otimizados.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representação das taxas de ocorrência das palavras-chave envolvidas na pesquisa realizada na base de dados Scopus.	22
Tabela 2 – Efeito das concentrações de cianeto para a saúde humana.....	29
Tabela 3 – Análise de Sólidos da manipueira segundo a literatura (g.L ⁻¹).	223
Tabela 4 – Composição química, carga orgânica e nutrientes – agricultura (g.L ⁻¹)	34
Tabela 5 – Principais efluentes da indústria siderúrgica	36
Tabela 6 – Análise de Sólidos do efluente siderúrgico segundo a literatura (g.L ⁻¹).....	37
Tabela 7 – Composição química, carga orgânica e nutrientes – siderurgia (g.L ⁻¹)	37
Tabela 8 – Problemas em virtude do descarte incorreto de efluentes em corpos d'água.....	38
Tabela 9 – Características das condições de cultivo de microalgas	41
Tabela 10 – Breve descrição de alguns processos em que se utilizaram diferentes fotobiorreatores no cultivo de diversas espécies de microalgas.....	44
Tabela 11 – Efeito poluidor causado pelos poluentes analisados	48
Tabela 12 – Características fundamentais do Método de Taguchi.....	56
Tabela 13 – Exemplo de planejamento experimental – Arranjo ortogonal L ₈	58
Tabela 14 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental.....	59
Tabela 15 – Planejamento Experimental para 2 variáveis – DCCR	59
Tabela 16 – Efluente líquido – Taguchi – Parâmetros para arranjo ortogonal L ₈	66
Tabela 17 – Efluente líquido – Taguchi – 4 variáveis	66
Tabela 18 – Efluente sólido – Taguchi – Parâmetros para arranjo ortogonal L ₉	67
Tabela 19 – Efluente sólido – Taguchi – 4 variáveis	67
Tabela 20 – Diluições EP–AI - Etapa 1	69
Tabela 21 – Diluições EP–AI – Etapa 2	69
Tabela 22 – Biodegradabilidade e tratabilidade em função de relação DQO/DBO ₅	75
Tabela 23 – Temperaturas características obtidas – atmosfera oxidante (ar).....	82
Tabela 24 – Métodos matemáticos para determinação da energia de ativação	85
Tabela 25 – Método DCCR – Parâmetros para arranjo com pontos axiais e central.....	86
Tabela 26 – Planejamento experimental DCCR – 2 variáveis	86
Tabela 27 – Diluições EP I	87
Tabela 28 – Composição físico-química do efluente EP-AI antes e após o tratamento biológico	88
Tabela 29 – Análise de remoção de nutrientes (N e P) – Taguchi – EP–AI	90
Tabela 30 – Eficiência do tratamento biológico – EP–AI.....	91
Tabela 31 – Biofixação em diferentes espécies de alga – EP–AI	91
Tabela 32 – Comparativo de produtividade da microalga – EP–AI.....	92
Tabela 33 – Remoção de nutrientes – EP–AI	92
Tabela 34 – Polinômio característico de cada corrida experimental – EP–AI.....	94
Tabela 35 – ANOVA – Xalga – EP–AI	96
Tabela 36 – Correlação de Spearman – EP–AI	97
Tabela 37 – Biomassa – Taguchi – Nível dos parâmetros para arranjo ortogonal L ₈	98

Tabela 38 – Planejamento Experimental Taguchi – 4 variáveis - atmosfera oxidante (ar).....	99
Tabela 39 – ANOVA para Fluxo de Calor em relação à media – gás inerte (N ₂)	100
Tabela 40 – Planejamento Experimental método Taguchi – 4 variáveis – gás inerte (N ₂).....	101
Tabela 41 – ANOVA para Fluxo de Calor em relação à media – gás inerte (N ₂)	102
Tabela 42 – Comparação das Temperaturas características obtidas - atmosfera oxidante (ar)	105
Tabela 43 – Análise Imediata do resíduo da mandioca	108
Tabela 44 – Análise Elementar do resíduo da mandioca	108
Tabela 45 – Taxa linear de conversão aproximada	110
Tabela 46 – Composição físico-química do efluente EP-I antes e após o tratamento biológico.....	110
Tabela 47 – Análise de remoção de nutrientes (N e P) – Taguchi – EP-I.....	112
Tabela 48 – Eficiência do tratamento biológico – EP-I	112
Tabela 49 – Biofixação em diferentes espécies de alga – EP-I	113
Tabela 50 – Comparativo de produtividade da microalga – EP-I	113
Tabela 51 – Remoção de nutrientes – EP-I.....	114
Tabela 52 – Polinômio característico de cada corrida experimental– EP-I	115
Tabela 53 – ANOVA – Xalga – EP-I.....	117
Tabela 54 – Correlação de Spearman – EP-I.....	119
Tabela 55 – Concentração microalgal - DCCR – EP-I	120
Tabela 56 – Otimização – DCCR	123

LISTAS DE ABREVIACOES E SÍMBOLOS

ANOVA	Análise da variância
APHA	American Public Health Association
CO	Monóxido de Carbono
CO ₂	Dióxido de Carbono
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
COT	Carbono Orgânico Total
CH ₄	Metano
C ₂ H ₄	Etileno
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio a 20 °C
DBO ₅	Demanda bioquímica de oxigênio para consumo de 5 dias a 20° C
DCCR	Delineamento Composto Central Rotacional
DOE	Design de Experimentos
DQO	Demanda química de oxigênio
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Termogravimetria Derivada
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FAO	Food and Agriculture Organization
FC	Fluxo de Calor
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
Ipea	Instituto de Pesquisa Econmica Aplicada
IWA	International Water Association
OD	Oxigênio Dissolvido
MEV	Microscópio Eletrnico de Varredura
N ₂	Nitrogênio
TGA	Análise Termogravimétrica
TG	Termogravimetria
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SM	Standard Methods
S/N	Sinal /Ruído

SS	Sólidos Sedimentáveis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
STV	Sólidos Totais Voláteis
WHO	World Health Organization

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais e Contextualização

Durante as últimas décadas, os cientistas têm procurado por alternativas para descarte e aproveitamento de efluentes, gerados pelas indústrias. Estes efluentes não podem ser descartados diretamente em rios e mares sem que seja realizado um tratamento que os adequem à legislação vigente. Além disso, muitos desses efluentes apresentam uma carga orgânica e nutricional que possibilitam esse produto originar elementos de alto valor agregado.

Em se tratando do resíduo agroindustrial analisado, a manipueira “in natura”, oriunda diretamente da prensagem da raiz de mandioca tem um potencial poluidor de 25 vezes a do esgoto doméstico (BARANA 2008). Quanto indústria siderúrgica, esta recebe atenção urgente devido à sua alta descarga de águas residuais poluidoras (SUN *et al.*, 2019), emissão de CO₂ e emissão de material particulado (LI *et al.*, 2019). World Steel Association (2018a) relatou que a média de utilização de água por tonelada de aço bruto para uma planta integrada foi 28,6 m³, com um consumo médio de água doce de 3,3 m³; enquanto o consumo médio de energia por tonelada de aço bruto é de apenas 20 GJ com uma emissão média de CO₂ de 1,9 toneladas por ano (WORLD STEEL ASSOCIATE, 2018).

A introdução de compostos poluentes na água, como: matéria orgânica traduzida em demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e demanda química de oxigênio (DQO), carbono orgânico total (TOC), nitratos, fosfatos, cianeto, dentre outros, devido ao processo industrial, potencializa a necessidade de tratamento desses despejos, minimizando assim os efeitos devastadores, os quais degradam os cursos d'água e prejudicam o meio ambiente e a saúde animal e humana (BORGHETTI, 2009). Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos tóxicos, em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos (REY *et al.*, 2008).

Por esta razão, o cultivo de microalgas vem sendo considerado uma alternativa interessante pois, é capaz de capturar eficientemente emissões de carbono de plantas industriais e biorremediar águas residuais concomitantemente. Isso se deve a diversas

razões, entre elas o baixo consumo de água doce no seu cultivo, pois podem ser cultivadas utilizando água salgada, salobra, além de águas residuais e apresentam um alto rendimento na produção de biomassa (YEN *et al.*, 2013; SUGANYA *et al.*, 2016).

As microalgas são organismos fotossintéticos microscópicos com elevado potencial de transformação de energia solar em energia química com taxa de crescimento elevada. Estas se encontram distribuídas tanto em águas doces como em águas salgadas, gerando um grande interesse para a mitigação de efluentes gerados em processos industriais (ABDELAZIZ *et al.*, 2013), sendo incluídas como uma alternativa de captura de CO₂, onde as algas podem converter CO₂ em compostos orgânicos com maior eficiência quando comparado com outras plantas terrestres. A fixação de CO₂ usando microalgas pode ser combinada com outros processos como tratamento de águas residuais (RAZZAK *et al.*, 2017). Neste contexto, o objetivo geral deste trabalho, foi o estudo do cultivo da microalga marinha *Chlorella minutissima* para a remediação de águas residuais geradas no setor agroindustrial e siderúrgico bem como a sua caracterização físico-química antes e após tratamento, além de analisar seu potencial quanto à captura de CO₂. Também foi realizado um estudo, em paralelo sobre o potencial do resíduo sólido, visando a produção de energia renovável e proporcionar a valorização de uma robusta cadeia de tratamento de resíduos. Este resíduo (casca) é proveniente da agroindústria do beneficiamento da mandioca.

Com o objetivo de otimizar as condições de cultivo e reduzir o número de experimentos, foi utilizada a metodologia de planejamento de experimentos utilizando a metodologia desenvolvida por Taguchi que permite economizar tempo e material e alcançar condições ideais com confiabilidade na resposta. Foi utilizado um arranjo ortogonal L₈ para as variáveis de influência, em que as linhas representam cada ensaio realizado nas condições definidas pelos níveis (1 e 2) definidos para essas variáveis. Esse arranjo L₈ com quatro variáveis com três níveis cada em oito ensaios (MONTGOMERY, 2008). Após identificação das variáveis de maior influência procedeu-se um planejamento via DCCR com o objetivo de encontrar as condições ótimas de cultivo, via método quadrático, que maximizem a captura de CO₂ e a biorremediação. Ainda se procedeu à análise das condições de cultivo utilizando um modelo fenomenológico baseado nos resultados do método Taguchi. O modelo fenomenológico permite encontrar a interação entre duas variáveis e descrever essa relação sem se preocupar em explicar o motivo dessa

relação (HILBORN, 2013). Desta forma, procurou-se encontrar a relação entre a produtividade e o crescimento da população algal.

Muito se fala em sustentabilidade, quando se trata de efluente, na agroindústria, por exemplo a partir da farinha mandioca, além do efluente líquido altamente poluidor, gera-se um grande volume de resíduo sólido que deve ser destinado ao descarte adequado. Como forma de mitigar esse passivo ambiental proveniente do beneficiamento da casca, foi realizado um estudo paralelo sobre o potencial desta biomassa para a produção de energia renovável, proporcionando uma robusta cadeia de tratamento de resíduos.

A análise foi realizada quantificando o fluxo de calor devido à variação dos parâmetros da biomassa produzida (granulometria) e variáveis de processo (fluxo de ar, temperatura final, taxa de aquecimento e a atmosfera). A fim de proporcionar significância estatística a metodologia de planejamento de experimentos desenvolvido por Taguchi foi utilizada, que permite a construção de combinações com muitas variáveis de entrada e um pequeno número de testes. Foi utilizado um arranjo L₉ para identificar as variáveis de influência.

Neste trabalho, também se determinou os efeitos de matérias-primas e parâmetros operacionais no processamento do resíduo de amido de mandioca, obtendo a energia de ativação e os parâmetros cinéticos da decomposição térmica sob atmosfera inerte e reativa. Além disso, foi analisado o potencial de biorremediação e biofixação da microalga *Chlorella Minutissima*. A combinação dessas análises pode ser usada para melhorar o processo produção e uso sustentável dos resíduos.

1.2 Contexto da Pesquisa

A queima de combustíveis fósseis tem contribuído consideravelmente para o aumento do aquecimento global devido à emissão de gases do efeito estufa, e fica evidente a necessidade imediata de ações estratégicas para a redução destes gases nocivos, em que as consequentes emissões de CO₂ correspondem à quantidade sequestrada através da fotossíntese durante o crescimento da biomassa e promovem o tratamento biológico de águas residuais (RAZZAK *et al.*, 2017, SUN *et al.*, 2019, GUPTA; PAWAR; PANDEY, 2019, ALMOMANI; BOHSALE, 2019, BEIGBEDER, *et al.*, 2021). Processos de fixação biológica de CO₂ por microalgas cultivadas em águas residuais podem fornecer

as fontes de nutrientes para a fotossíntese das microalgas a partir da luz solar. Assim, a cultura de microalgas pode contribuir simultaneamente à fixação de CO₂ e ao tratamento de águas residuais (RAZAK *et al.*, 2017).

Dessa forma, a combinação de experimentos e aplicação de métodos matemáticos como as técnicas do DOE, oferecem oportunidades de aperfeiçoamento da qualidade e de aumento da produtividade.

1.3 Justificativa e Importância

A justificativa deste trabalho se dá para preencher a lacuna existente na literatura no que se refere ao desenvolvimento de um sistema de monitoramento, identificação das variáveis de maior influência no processo de cultivo e obtenção do modelo matemático para representar o crescimento das microalgas em águas residuais através de técnicas integradas para a bioremediação e biofixação de CO₂.

A Tabela 1 mostra uma análise realizada na base de dados Scopus, onde foi feito o cruzamento de palavras-chave na área da pesquisa desenvolvida. Observa-se que poucas observações são encontradas nas publicações com a microalga *Chlorella minutissima* envolvendo o tema equacionamento matemático.

Tabela 1 – Representação das taxas de ocorrência das palavras-chave envolvidas na pesquisa realizada na base de dados Scopus.

Palavras-chave	Ocorrência
<i>Chlorella minutissima</i> and efluentt	35
<i>Chlorella minutissima</i> and DOE	5
<i>Chlorella minutissima</i> and online monitoring	1
Microalgae and CO ₂ biofixation	975
<i>Chlorella minutissima</i> and CO ₂ biofixation	13
<i>Chlorella minutissima</i> and mathematical equation	3
Cassava and bioenergy and DOE	56

1.4 Delimitações do Trabalho

As delimitações desse trabalho como sugestões e indicadores para pesquisas futuras na área. O presente estudo visa a melhoria de matéria prima microalgal para a biorremediação e biofixação de CO₂ através do monitoramento para a obtenção da equação

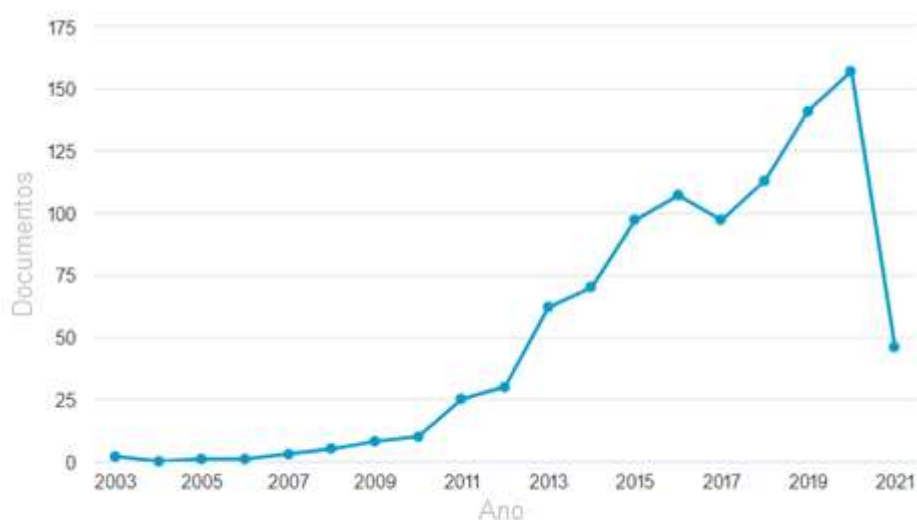
matemática a partir da identificação das variáveis de maior influência no processo de cultivo.

1.5 Contribuições

O mundo tem sido confrontado com uma poluição excessiva ocasionando mudanças climáticas devido ao acúmulo de gases potencializadores do efeito estufa assim como a degradação do solo e águas, diante dessa situação cientistas e pesquisadores vem mecanismos que promovam medidas de mitigação da poluição (LOURES, 2016, RAZZAK *et al.*, 2017, SUN *et al.*, 2019).

Foi realizada uma busca na base de dados Scopus com o cruzamento de palavras-chave utilizada na presente pesquisa a fim de avaliar o problema da pesquisa conforme pode ser observado na Figura 1.

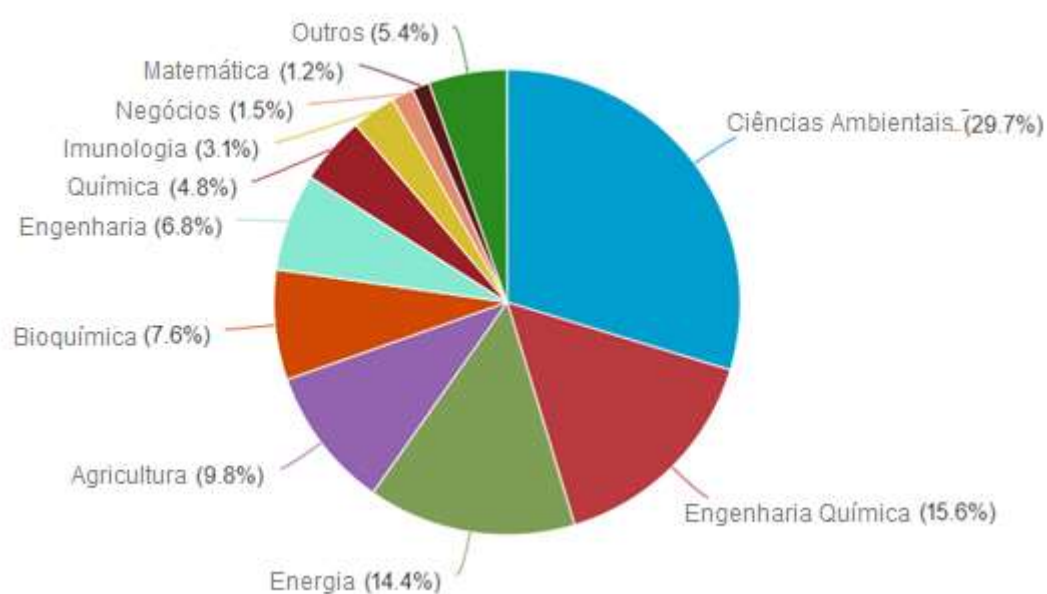
Figura 1 – Publicações com relação à utilização de Microalga para biofixação de CO₂



Fonte: <http://www.Scopus.com>

Relacionando as palavras-chaves Microalgas x Biofixação de CO₂ x Biorremediação foi possível verificar a ocorrência de 294 documentos do ano de 2009 a 2021, o que indica a exploração dessa matéria prima pela comunidade científica. Dentre as áreas que concentram o maior número de publicações estão: Ciências Ambientais 29,7%, Engenharia química com 15,6 % e Energia com 14,4%, como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 – Áreas das publicações de Microalgas x Biofixação de CO₂ x Biorremediação



Fonte: <http://www.Scopus.com>

Apesar da crescente utilização desse campo de pesquisa não foi possível encontrar na literatura um estudo que relacionasse a utilização da Microalga *Chlorella minutissima* para biofixação de CO₂ e bioremediação via processos biológicos. Desta forma, significativos avanços científicos podem ser proporcionados no que diz respeito ao uso de métodos experimentais.

2 OBJETIVOS

Esta proposta teve como objetivo principal obter o modelo matemático do cultivo das microalgas em efluente líquido agroindustrial e siderúrgico, observando a biofixação de CO₂ em concomitância com o potencial de biorremediação da microalga *Chlorella minutissima*, e estudar o potencial do resíduo sólido, proveniente da agroindústria para ser empregada na produção de energia renovável.

2.1 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência de diferentes concentrações do efluente no crescimento da microalga *Chlorella minutissima* em fotobiorreatores fechados sob condições controladas;
- Verificar a eficiência de *Chlorella minutissima* na remoção dos compostos nitrogenados e de fosfato presentes no efluente, bem como o percentual de redução da carga orgânica em termos de DQO e avaliar o potencial de descarte do resíduo após a biorremediação;
- Quantificar a biofixação de CO₂ no cultivo de microalgas em meio contendo resíduo agroindustrial e industrial;
- Obter o modelo matemático de crescimento dos parâmetros que possuem maior influência no cultivo de microalgas em águas residuais;
- Realizar o monitoramento e automação desse processo;
- Obter dados da temperatura de combustão e as variáveis influentes do processo na obtenção do fluxo de calor da biomassa agroindustrial.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O aumento do crescimento da população urbana, a redução dos recursos hídricos e o maior controle da saúde pública estão entre os fatores que indicam a necessidade de tratamento de águas residuais (ASHWANIY; PERUMALSAMY, 2017).

O setor industrial tem uma contribuição significativa para a produção de efluentes devido ao uso de mais de um bilhão de metros cúbicos de água por ano em seus processos. Portanto, o tratamento de efluentes industriais desempenha um papel crucial na redução do consumo de água (MOHAMMADI *et al.*, 2018). Os efluentes gerados pela indústria de alimentos tornaram-se uma séria preocupação ambiental uma vez que são produzidos em grandes volumes, assim biorremediação é um processo biológico desenvolvido como alternativa ao tratamento de áreas contaminadas (DUNOYER *et al.*, 2020)

A geração de resíduos na indústria polui a atmosfera, as águas e o solo sendo um problema crescente devido à existência de vários poluentes, e muitos desses resíduos não são tratados adequadamente. Alguns desses resíduos têm potencial para serem reutilizados em outros processos industriais, como o cultivo de microalgas, onde alguns são ricos em matéria orgânica podem ser utilizados como fonte de nutrientes para a produção de biomassa (FERREIRA *et al.*, 2018).

As microalgas são microrganismos ideais para ao tratamento de águas residuais devido à sua capacidade de absorver nutrientes e convertê-los em biomassa. (MOHD UDAIYAPPAN *et al.*, 2020), que pode ser avaliada energeticamente (por exemplo, biocombustível) ou com a obtenção de compostos de alto valor agregado, como (compostos bioativos, para a indústria farmacêutica, como antioxidantes), bem como a captura de CO₂ atmosférico. Durante a produção de 100 toneladas de biomassa de microalgas, usando capturas naturais ou artificiais, 180 toneladas de CO₂ podem ser capturadas (CHEN *et al.*, 2018; MUJTABA; LEE, 2017, DUNOYER *et al.*, 2020, BEIGBEDER, *et al.*, 2021).

As vantagens do cultivo de microalgas na água de efluentes domésticos e industriais estão na redução da concentração de nitrogênio e fósforo, demanda química de oxigênio (DQO) e demanda bioquímica de oxigênio (DBO) ou mesmo elementos tóxicos como arsênio (As⁺⁵) desses meios (MOFIJUR *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2018). Assim, efluentes industriais contendo altas concentrações de nutrientes podem ser uma

alternativa mais econômica aos meios convencionais de cultivo (MOHD UDAIYPPAN *et al.*, 2020).

As microalgas despertaram interesse no cenário energético e ambiental, pois apresentam amplo potencial de uso, devido ao rápido crescimento, alta eficiência de conversão fotossintética, produção não sazonal e possibilidade de cultivo em terras impróprias para cultivo de alimentos. Essas vantagens tornaram esses microrganismos consumidores de substratos para várias aplicações industriais (POHNDORF *et al.*, 2016).

Quanto ao resíduo sólido, várias tentativas foram realizadas pelos setores industriais e agroindustriais visando a utilização deste resíduo de forma lucrativa (PANDEY *et al.*, 2000) e ainda existem outras oportunidades principalmente devido à variedade de biomassas e bioprodutos obtidos durante as etapas de processamento. O bagaço de mandioca pode ser considerado como a fração remanescente do beneficiamento da mandioca para produção de amido e consiste em 75% de amido, em média, em base seca (DE SOUZA *et al.*, 2019).

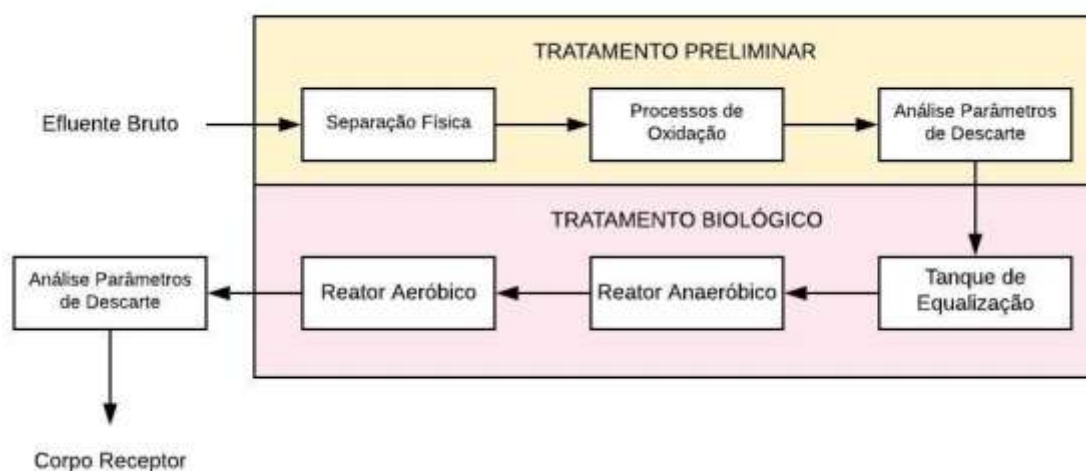
O Brasil ocupa um lugar de destaque na produção mundial de mandioca, com 21,08 milhões toneladas produzidas em 2016, ao lado apenas da Nigéria e Tailândia (DE SOUZA *et al.*, 2019). As técnicas de termogravimetria (TGA) e calorimetria de varredura diferencial (DSC) são consideradas adequadas para caracterizar as etapas de conversão e quantidade de calor liberado durante o processamento térmico do resíduo da mandioca. Até o momento, poucas pesquisas focando a investigação do potencial do resíduo de mandioca foram apresentados (CARRARO *et al.*, 2019). Além disso, a análise termogravimétrica não requer o uso de reagentes, o que o torna uma vantagem quando comparado às técnicas de análise úmida (KI *et al.*, 2013, OLUWASINA *et al.*, 2019, GAZZOTTI *et al.*, 2019, QIN *et al.*, 2019).

3.1 Processos Básicos de Tratamento de Efluentes

Todo o controle da poluição de efluentes pode ser dividido em três estágios distintos: tratamento primário, secundário e terciário. Inicialmente, o efluente é submetido a etapas de separação física. Posteriormente, são utilizados com maior frequência processos de oxidação avançados para desinfecção e diminuição de sólidos dissolvidos totais (DAS *et al.*, 2018, RODRÍGUEZ-CHUECA, 2015). Entretanto,

anterior as etapas de controle da poluição ocorrem um tratamento preliminar, constituído unicamente por processos físicos como separação, gradeamento e desarenação. Finalmente, muitas indústrias usam métodos biológicos, como o processo de lodo ativado, como tratamento terciário para reduzir o conteúdo orgânico (DAS *et al.*, 2018, HARIKA *et al.*, 2015). Na Figura 3 é apresentado um esquema do controle de poluição nas indústrias.

Figura 3 – Sistema genérico de tratamento para águas residuais



Fonte: O autor, 2021

Os tratamentos físicos, químicos e biológicos são usados para reduzir a concentração de poluentes e para diminuir valores específicos que atendem às regulamentações ambientais. A combinação desses processos pode ser categorizada como águas residuais primárias, secundárias e terciárias ou tratamentos avançados. (RAZAK 2017). Analisar o efeito do tratamento biológico nos diferentes estágios das águas residuais, pode beneficiar o entendimento para as melhorar a eficiência promovida pela biorremediação.

Em Almomani (2019) os efeitos deste tratamento foram testados em efluentes provenientes em três estágios diferentes de uma estação de tratamento: efluente primário, efluente secundário e efluente da fossa séptica. Analisou-se o impacto da concentração de CO₂ (2,5%, 5%, 10% e 15% v/v) para o crescimento específico e produção de biomassa, avaliando a taxa de biofixação e remoção de nutrientes utilizando mix de algas e microalga *Spirulina*.

A composição dos efluentes pode variar de acordo com sua origem, muitos efluentes apresentam uma elevada demanda química e bioquímica de oxigênio, como consequência da grande quantidade de lipídeos, carboidratos e proteínas, que conferem ao sistema uma alta carga orgânica, ou ainda apresentam altas concentrações de metais tóxicos (DAL MAGRO *et al.*, 2011). Quando são lançados em corpos d'água sem tratamento adequado, reduzem drasticamente a concentração de oxigênio dissolvido, colocando em risco todo o ecossistema aquático (CORDI *et al.*, 2008). Desta maneira é prudente tratá-los antes do descarte ou ainda promover seu reaproveitamento após serem tratados. A fim de minimizar os efeitos poluidores, vários processos podem ser empregados.

Os tratamentos baseados em processos biológicos são os mais frequentemente utilizados, uma vez que permitem o tratamento de grandes volumes de efluente transformando compostos orgânicos, em função dos tipos de micro-organismos em CO₂ e H₂O (ou CH₄ e CO₂), com custos relativamente baixos (REY *et al.*, 2008). As microalgas têm sido alvo de muitos estudos, por serem micro-organismos capazes de purificar as águas residuais contribuindo assim para a mitigação da contaminação ambiental (GUPTA; PAWAR; PANDEY, 2019, ALMOMANI; BOHSALE, 2019).

O cianeto, que apresenta grandes concentrações nos efluentes tratados neste trabalho, é um poluidor muito tóxico, as consequências para a saúde humana dependem não apenas da concentração, mas também do tempo de exposição podendo ter efeitos fatais em se tratando de saúde humana, conforme descrito na Tabela 2.

Tabela 2 – Efeito das concentrações de cianeto para a saúde humana

Concentração (mg L⁻¹)	Exposição (t, min.)	Efeito
0,50 a 0,60	20 a 60	Sem efeitos
0,60 a 0,15	30 a 60	Grave
0,15 a 0,20	> 30	Fatal
0,20 a 0,30	> 10	Fatal
> 0,30	Instantânea	Fatal

Fonte: WHO, 2004.

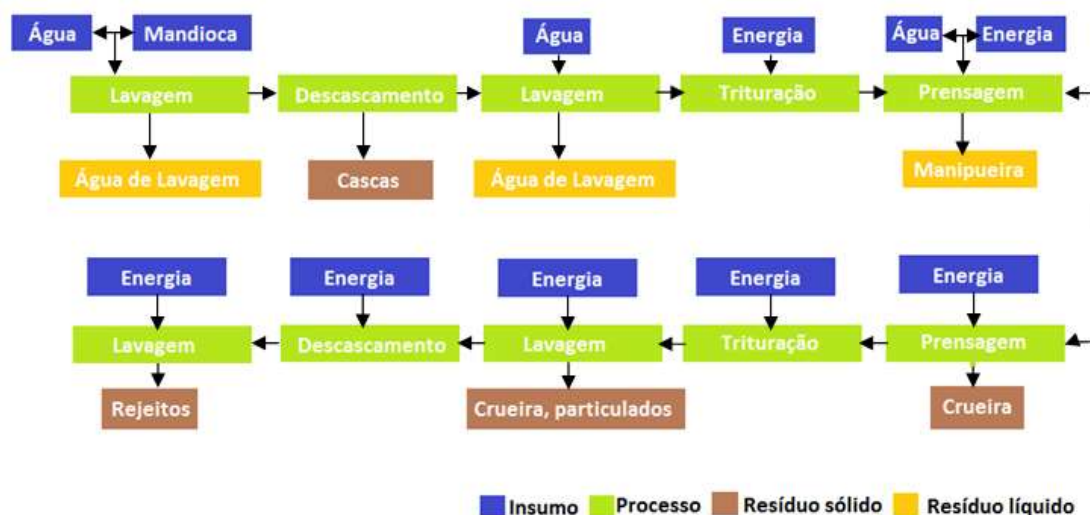
3.1.1 Efluente Agroindustrial

Na industrialização da mandioca para a produção de farinha e amido, são geradas grandes quantidades de resíduos como casca, farelo e manipueira que é o resíduo líquido (PRADO; PAWLOWSKY, 2003; PANTAROTO; CEREDA, 2003).

O farelo ou bagaço de mandioca é um resíduo agroindustrial sólido que resulta do processamento da raiz para a extração do amido (PANDEY, 2000a).

A raiz da mandioca pode ser utilizada industrialmente para a produção de farinha, fécula (polvilho doce ou azedo) e tapioca, sendo que na obtenção destes produtos são gerados alguns subprodutos, como resíduos sólidos e efluentes líquidos. O processamento da mandioca para a produção de farinha consiste basicamente na retirada do excesso de água através da trituração da mandioca, prensagem e torrefação da massa resultante. Segundo Cereda *et al.* (2001), os principais fatores que influenciam na qualidade e na quantidade dos subprodutos são cultivo, tempo após a colheita, tipo e regulagem dos equipamentos industriais. As atividades que constituem o beneficiamento da mandioca para a fabricação de farinha são mostradas na Figura 4.

Figura 4 – Processamento da mandioca para produção de farinha



Fonte: SEBRAE, 2006.

A seguir são apresentadas as etapas da produção:

Descascamento: representa o início do processamento da mandioca. Pode ser feito

mecanicamente, através do lavador/descascador ou manualmente com o uso de pequenas facas. Nesta etapa é produzido um resíduo sólido (cascas).

Lavagem: após o descascamento as raízes são lavadas para a remoção de restos de cascas e de materiais particulados provenientes do contato das raízes com o solo. A água utilizada na lavagem resulta em um efluente líquido com pequena concentração de manipueira.

Trituração: é composta de uma sequência de raladores que irão transformar as raízes em uma massa utilizando um moinho elétrico denominado triturador.

Prensagem: depois de triturada, a massa resultante é prensada para a redução da umidade. São utilizadas prensas manuais ou hidráulicas. Nas prensas hidráulicas, a massa é distribuída em camadas para facilitar a remoção da umidade. É nesta etapa que é gerada a manipueira. Conforme mostrado na Figura 6.

Esfarelamento: a massa prensada é levada ao esfarelador cujo objetivo é desfazer a compactação produzida na etapa anterior. Este processo pode ser mecânico ou manual. No esfarelamento manual, é utilizado um ralador comum, enquanto no mecanizado se utilizam equipamentos denominados trituradores.

Torração (secagem): após o esfarelamento, a massa é levada ao forno para secagem e eliminação dos resíduos de manipueira. A torração mais tradicional consiste em um forno circular plano onde a massa é colocada e virada periodicamente com uma pá de madeira. Pode-se, contudo, dotar o forno com pás misturadoras mecanizadas. A secagem também contribui para o clareamento do produto.

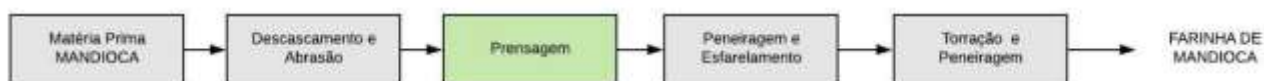
Peneiramento: é feito com a finalidade de obter uma uniformidade na granulação da farinha. A malha da peneira é determinada de acordo com o tamanho desejado para o grão.

Ensacamento: é a atividade final do processamento da mandioca. Nesta fase, a farinha é classificada, pesada e acondicionada em sacos de ráfia com capacidade para 50 kg ou em pacotes de 1 kg (SILVA, 2009)

3.1.1.1 Manipueira

Em particular, na indústria de processamento de mandioca, as águas residuais são uma grande preocupação. Essas águas residuais contêm amido, que é uma perda do processamento da mandioca. Foram estimadas perdas de amido de 0,157 kg por m³ de grandes volumes de águas residuais (CHAVALPARIT; ONGWANDEE, 2009), o que contribui para cargas orgânicas típicas de 8,0-66,2 kg m⁻³ (ZHANG *et al.*, 2016). As águas residuais principais dessa agroindústria são provenientes da etapa de prensagem é chamada de manipueira. Na Figura 5, é mostrado o fluxograma de produção da farinha de mandioca e a Figura 6 mostra a etapa onde a manipueira é extraída.

Figura 5 – Processo de produção da farinha de mandioca



Fonte: O autor

Figura 6 – Etapa de prensagem e extração da manipueira



Fonte: O autor

A manipueira é o principal efluente e o mais problemático em termos de agressão

à natureza, produzido no processo de beneficiamento da mandioca (CORDEIRO, 2006), por possuir carga orgânica elevada e variável de acordo com o tipo de processo e ainda potencial tóxico devido à presença do glicosídeo cianogênico conhecido como linamarina. Apresentam-se fisicamente na forma de suspensão aquosa, contendo de 5 a 7% de fécula, glicose, ácido cianídrico, bem como substâncias orgânicas (carboidratos, proteínas e lipídeos) e nutrientes minerais (MAGALHÃES, 1993).

Del Bianchi (1998) afirma que cada tonelada de mandioca convertida em farinha gera de 0,2 a 0,4 m³ de manipueira. A demanda química de oxigênio (DQO) no resíduo quando proveniente de casas de farinha se situa entre 60 g L⁻¹ e 100 g L⁻¹ (KUCZMAN, 2007). Segundo Barana (2000), a maior parte da matéria orgânica da manipueira é devida à presença de açúcares solúveis, os quais se degradam rapidamente a ácidos orgânicos. Esta característica inviabiliza o tratamento do resíduo por processos físicos (SILVA, 2009).

Na mandioca, a concentração de cianeto é bastante variável dependendo, principalmente, do cultivo. A maioria das variedades contém de 15 a 400 mg de cianeto por quilograma de raiz. Algumas, no entanto, podem apresentar concentrações situadas entre 1.300 e 2.000 mg kg⁻¹. (WHO, 2004).

Cereda e Takahashi (2002) citam que o teor de cianeto total na manipueira é cerca de 400 mg L⁻¹, com 50% do cianeto livre. Segundo a Resolução n.º 397 de 2008 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), os efluentes de qualquer natureza deverão apresentar teor limite máximo de cianeto total igual a 1,0 mg. L⁻¹.

A composição físico-química da manipueira é bastante variável em relação às concentrações de matéria orgânica e de cianeto. Segundo Fernandes Jr. (1995), esta diferença decorre do tipo de raiz, tecnologia e processo produtivo.

Na Tabela 3 é apresentada a composição média da manipueira coletada em casas de farinha e fecularias relatada por alguns autores.

Tabela 3 – Análise de Sólidos da manipueira segundo a literatura (g L⁻¹)

Parâmetros	Média Literatura (1)
Sólidos Totais (ST)	56,70
Sólidos Fixos (SF)	8,00
Sólidos Voláteis (SV)	48,70

Fonte: (1) Média dos valores de Cereda (1994), Barana (1996), Barana(2000) e Fernandes Jr (1995).

A Tabela 4 apresenta os resultados referentes a diversos autores quanto à composição físico-química, carga orgânica (DBO5 e DQO) e nutrientes do efluente proveniente da etapa de prensagem em casas de farinha e fecularias.

Tabela 4 – Composição química, carga orgânica e nutrientes do efluente segundo a Literatura

	ST	pH	DQO	DBO ₅	P	N ₂	HCN
	(g L ⁻¹)		(g L ⁻¹)	(g L ⁻¹)	(g L ⁻¹)	(g L ⁻¹)	(g L ⁻¹)
CASAS DE FARINHA							
Ribas e Barana (2003)	72	5,6	130	--	0,6	2,24	0,14
Aprile <i>et al.</i> (2004)	85	4,0	95	40	0,11	1,58	--
Limons (2008)	6	5,0	32	--	0,41	0,35	--
Silva (2009)	56	4,6	65	--	0,70	1,73	--
Araújo <i>et al.</i> (2012)	--	4,5	141	--	0,27	2,05	--
Santos (2013)	--	4,3	194	8	0,37	--	0,68
Faixa na Literatura	6-85	4,0-5,6	32-194	8-40	0,11-0,70	0,35-2,24	0,14-0,68
FECULARIA							
Melo <i>et al.</i> (2005)	11,91	4,3	16	8,8	0,31	0,23	0,008
Campos <i>et al.</i> (2006)	4,90	4,3	9,5	4	0,02	0,05	--
Kuczman <i>et al.</i> (2007)	6,98	6,6	14	12	0,04	0,36	0,013
Cardoso <i>et al.</i> (2009)	6,02	--	8	6	0,04	0,17	<0,05
Sun <i>et al.</i> (2012)	--	4,6	11	--	0,09	0,53	0,002
Thanwised <i>et al.</i> (2012)	14,34	4,5	16	8	--	--	--
Lied (2012)	7,62	4,8	2	2	0,09	0,17	0,023
Zempulski <i>et al.</i> (2014)	--	5,7	10	--	0,02	0,07	--
Faixa na Literatura	6,98-14,32	4,3-6,6	2-16	2-12	0,02-0,09	0,07-0,53	0,002-0,023

HCN – cianeto, P – fósforo e N₂ – nitrogênio.

Segundo Cereda e Takahashi (2002), as características da manipueira, sua toxicidade e o enorme volume gerado nas unidades de produção fortalecem a necessidade de reaproveitá-la. A depender da região brasileira, da necessidade e do grau de tecnologia disponível para o aproveitamento, a manipueira pode ser utilizada na produção de biogás e álcool, como pesticida e fertilizante.

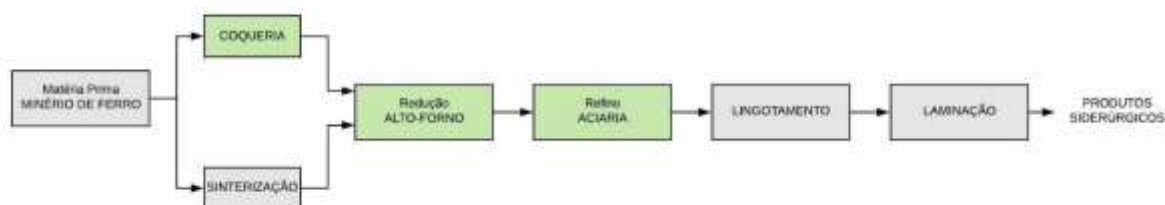
3.1.1.2 Biomassa

A biomassa proveniente da etapa de descascamento, surge através do lavador/descascador ou manualmente com o uso de pequenas facas. Esse amido pode ser analisado e fornece importantes dados sobre a degradação desta matéria-prima. Este resíduo pode ser aproveitado e gerar um produto de valor agregado com foco em energias renováveis.

3.1.2 Efluente Industrial – Siderúrgico

Os principais processos de produção de uma indústria siderúrgica são: sinterização, coque, fundição de ferro, fabricação de aço, laminação de aço e outros processos auxiliares. A Figura 7, mostra um esquema simplificado do processo de produção do aço.

Figura 7 - Os processos de produção da indústria siderúrgica



Fonte: O autor

A indústria siderúrgica consome grande volume da água para a refrigeração, controle ambiental e no tratamento superficial do aço. Grande parte utilizada para a refrigeração é aproveitada na forma de recirculação, no entanto a parcela utilizada para lavagem dos gases oriundos do processo precisa ser tratada (ZHU *et al.*, 2019, MONDAL 2019). Segundo Sun (2019) a coqueria, o alto-forno e aciaria são os maiores produtores de águas residuais na indústria siderúrgica, conforme apresentado na Tabela 5.

Tabela 5 – Principais efluentes da indústria siderúrgica

Processo	Origem de Efluentes	Substâncias Poluidoras
Coqueria	<ul style="list-style-type: none"> • apagamento coque incandescente • lavagem e resfriamento do gás das baterias de coqueificação 	<ul style="list-style-type: none"> • sólidos em suspensão, amônia, fenol cianeto
Redução (alto-forno)	<ul style="list-style-type: none"> • lavagem dos gases do alto-forno 	<ul style="list-style-type: none"> • sólidos em suspensão, cianeto, fenóis, amônia, óleo e graxas
Refino (acaria)	<ul style="list-style-type: none"> • refrigeração dos gases 	<ul style="list-style-type: none"> • sólidos em suspensão e metais – chumbo, zinco, arsênico, cádmio, cromo, cobre e selênio.

Fonte: Sun, 2019

Esses processos envolvem um grande consumo de água seja para a refrigeração, no transporte de material, no controle ambiental ou no tratamento superficial do aço (Figura 7). A água utilizada para refrigeração não sofre contaminação e é comumente recirculada. No entanto, outra parcela de águas residuais contém fenol volátil, cianeto, poluição do petróleo, elevado teor de matéria orgânica, sólidos em suspensão e nitrogênio amoniacal (ZHU *et al.*, 2019)

Em Mondal (2019) foi analisada a brisa de coque para adsorção do cianeto das águas residuais. Uma vez que, o cianeto é bastante tóxico, e uma grande carga deste contaminante surge nos efluentes de alto-forno. Em outros estudos são analisados tratamentos convencionais para a remoção desta substância, tais como: peróxido de hidrogênio (YEDDOU *et al.*, 2010, LEE *et al.*, 2004), ultrafiltração micelar aprimorada (BAEK, LEE, YANG, 2003), catalisador de dióxido de titânio (BARAKAT, 2004), ozonização (PARGA; SHUKLA; CARRILLO-PEDROZA, 2003, CARRILLO-PEDROZA; NAVA-ALONSO; URIBE-SALAS, 2000), tratamento biológico (WHITE, 1999, PATIL; PAKNIKAR, 2000, ANNACHHATRE; AMORNKAEW, 2001), eletrocoagulação (MOUSSAVI; MAJIDI; FARZADKIA, 2011) e o uso de carvão ativado (ADAMS, 1994, ADHOUM; MONSER, 2002, DASH; BALOMAJUMDER, 2009, DEVECI *et al.*, 2006, MONSER; ADHOUM, 2002, YAZICI; DEVECI, 2009).

As rigorosas normas de controle de poluição determinam que as indústrias devem apresentar padrões de descarte. Assim, as indústrias estão avançando para fornecer o tratamento das águas residuais geradas para a reutilização no próprio processo. A contaminação por cianeto nas águas residuais da indústria siderúrgica é um problema ambiental de longa data. Os tratamentos praticados pelas indústrias do ramo siderúrgico são eficazes, no entanto são processos extremamente corrosivos (MONDAL, 2019, SUN *et al.*, 2019). Na Tabela 6, é apresentada uma análise de sólidos de acordo com alguns autores. E Tabela 7, quanto à composição química.

Tabela 6 – Análise de Sólidos do efluente siderurgico segundo a literatura (g L⁻¹)

Parâmetros	ST	STF	STD	STS	STV	Fonte
USINA SIDERURGICA	1,80-1,84	--	1,47-1,51	--	--	Modal,2019
ALTO-FORNO	--	--	--	0,33-0,35	<=0,20	Das, 2018
FORNO DE COQUE	--	--	0,80-1,20	0,20-7,00	--	Das, 2018
RESFRIAMENTO FERRO-GUSA	--	--	0,50-2,00	0,50-3,50	0,35	Das, 2018

ST – Sólidos Totais, STF – Sólidos Totais Fixos, STD – Sólidos Totais Dissolvidos, STS – Sólidos Totais Suspensos e STV – sólidos Totais Voláteis

Tabela 7 – Composição química, carga orgânica e nutrientes do efluente segundo a Literatura (g L⁻¹)

Referência	pH	DQO	SS	HCN	N-NH₃	Óleos e Graxas
Modal, 2019	6,0-9,0	0,250	0,050-0,100	0,2	0,050	0,010
Yun <i>et al.</i> , 2017	7,0-8,5	0,019-0,030	0,023-0,027	--	0,055-0,090	--

HCN – cianeto, N-NH₃ – nitrogênio amoniacal

Na Tabela 8, são mostrados os efeitos causados nos corpos receptores em virtude do descarte incorreto de efluentes por usinas siderúrgicas. As substâncias apresentadas estão acima dos limites estabelecidos pela legislação local ou são não permitidas.

Tabela 8 – Problemas em virtude do descarte incorreto de efluentes em corpos d’água

Problema / Substância Detectada	Localização	Referência
Flúor	Salem (Índia)	SAHA; CHANDRAN, 2016
STD, SSS, mercúrio, cádmio, redução no pH e dos níveis de OD e ausência completa de peixes	Bhilai (Índia)	SATISH <i>et al.</i> , 2012
DBO, DQO, fenóis e SSS	Jharkhand (Índia)	GHOSE, 2002

Embora uma grande variedade de trabalhos tenha sido realizada em outras indústrias poluentes, como curtumes e instalações de produção têxtil, há um número escasso de estudos de descarte de resíduos na indústria siderúrgica como um todo ou na introdução de novas tecnologias para mitigação da poluição (DAS *et al.*, 2018).

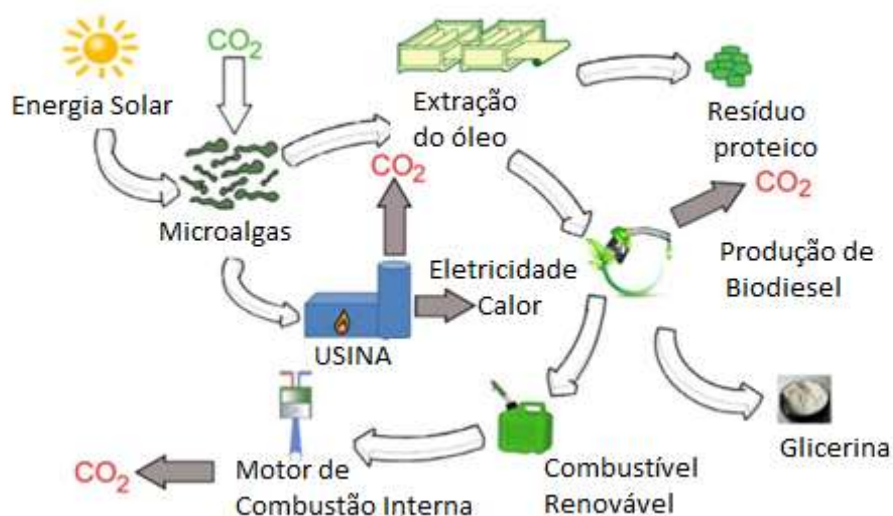
Os dados atuais mostram que a poluição ambiental causada pelas siderúrgicas (ITSUBO; INABA, 2003 – *apud* DAS *et al.*, 2018) são uma indicação clara de que há margem para melhorias nos sistemas de tratamento existentes.

3.2 As Microalgas

As microalgas são seres unicelulares microscópicos (cujo tamanho varia em uma escala de nanômetros a milímetros) e fotossintéticos, encontrados principalmente em ambientes aquáticos (água salgada, doce ou salobra), podendo existir como organismos independentes ou em grupos/cadeias. Acredita-se que existam cerca de 100.000 espécies de microalgas, porém somente cerca de 35.000 destas foram caracterizadas. Suas populações podem ser divididas em filamentosas, fito plâncton e ainda catalogada em classes: diatomáceas, alga verde, alga verde-azul e alga dourada (AL HATTAB *et al.*, 2015; JANKOWSKA *et al.*, 2017).

As microalgas podem formar um ciclo sustentável de energia, gerando produtos de alto valor agregado, sem impacto ambiental e com baixo custo, conforme Figura 8.

Figura 8 – Ciclo sustentado da cultura de microalgas



Fonte: RAZZAK *et al.*, 2017.

As microalgas do gênero *Chlorella* podem ser uma alternativa na redução da carga de poluentes durante as culturas no efluente, desenvolvendo um processo capaz de usar as águas residuais como uma importante fonte de nutrientes para produzir biomassa e biorremediação de microalgas. Além de, combustíveis renováveis, proteínas e glicerina (RAZZAK *et al.*, 2017).

Andrade *et al.* (2008) e Chisti (2007) caracterizam as microalgas como micro-organismos fotossintéticos, que combinam água e dióxido de carbono atmosférico com luz solar para produzirem várias formas de energia e biomassa (polissacarídeos, proteínas, lipídios e hidrocarbonetos), podendo ser utilizada na geração de biocombustíveis e suplementos alimentares, e capturar dióxido de carbono da atmosfera.

A composição das microalgas são fundamentalmente carboidratos, lipídeos, proteínas e ácidos nucleicos, apesar da grande influência dos diversos fatores ambientais (temperatura, pH, iluminação, fotoperíodo, nutrientes, CO₂), sendo que as proporções variam amplamente entre as espécies e de acordo com as condições de cultivo. As proporções de lipídeos presentes nesses microrganismos variam normalmente de 5% a 75% em porcentagem de biomassa seca, dependendo da microalga em questão, sendo que, as espécies estudadas em sua maioria apresentam em torno de 20% a 50% de lipídeos. Os triglicerídeos das microalgas conhecidas apresentam composição em ácidos

graxos (14 a 22 átomos de carbono) semelhante à dos óleos vegetais usados na produção de biodiesel (MATA *et al.*, 2010; SAFIA *et al.*, 2014).

3.2.1 *Chlorella minutíssima*

O gênero *Chlorella* é uma microalga unicelular microscópica, eucariótica, esférica e com diâmetro variando entre 5-10 μm , possui uma rígida parede celular, com alta capacidade fotossintética. A *Chlorella minutíssima* é uma alga verde, microscópica, pode ser encontrada em tanques e lagos. O nome da microalga *Chlorella* provém do grego chloro (verde), e do sufixo diminutivo latino ella (pequeno), de acordo com a taxonomia a *Chlorella* é classificada da seguinte forma: pertencente à Divisão - Chlorophyta; Classe - Chlorophyceae; Ordem - Chlorococcale; Família - Oocystaceae; Gênero – *Chlorella* e Espécie – *minutíssima*. Multiplica-se rapidamente e utiliza dióxido de carbono, água, luz solar e pequenas quantidades de minerais para sintetizar os componentes da sua biomassa como lipídios, proteínas, carboidratos, pigmentos etc., desta forma, serve como uma fonte potencial de alimento e de energia devido a sua eficiência fotossintética. (OLESKOWICZ-POPIEL, 2017).

A imagem da microalga *Chlorella minutíssima* pode ser observada na Figura 9.

Figura 9 – *Chlorella minutíssima*



Fonte: MATA *et al.*, 2006.

As microalgas são apresentadas como uma alternativa energética ao petróleo, capaz de produzir energia de três formas: hidrogênio, bicomcombustível ou ainda biogás. As

indústrias se voltam cada vez mais para o ramo de bicompostíveis à base de microalgas, pois estas oferecem um rendimento satisfatório em curto espaço de tempo (BORGHETTI, 2009).

3.2.2 Parâmetro de Crescimento das Microalgas

O crescimento e a composição das microalgas são definidos pelas condições de cultivo, dependendo de sua espécie, apresentam três tipos principais de metabolismo: autotrófico, com utilização da luz como fonte única de energia que é convertida em energia química por meio de reações fotossintéticas; heterotrófico: utilização apenas de compostos orgânicos dissolvidos como fonte de carbono e energia; e mixotrófico: conseguem simultaneamente realizar a fotossíntese e consumir carbono inorgânico e orgânico, o que permite aumentar a sua produtividade. O crescimento das culturas em sistemas mixotróficos produz entre 3 e 10 vezes mais biomassa do que os sistemas autotróficos, constituindo eventualmente uma alternativa competitiva à produção convencional de biocompostíveis (BRENNAN; OWENDE, 2010; MATA; MARTINS, CAETANO, 2010; PEREZ-GARCIA *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2011; BHATNAGAR *et al.*, 2011; KIRROLIA *et al.*, 2013). O Tabela 9 apresenta de forma resumida e as características das condições de cultivo.

Tabela 9 – Características das condições de cultivo de microalgas.

Condição de Cultivo	Fonte de energia	Fonte de carbono
Fototrófico	Luz	Inorgânico
Heterotrófico	Compostos Orgânicos	Orgânico
Mixotrófico	Luz ou composto orgânico	Inorgânico ou Orgânico
Foto- Heterotrófico	Luz	Orgânico

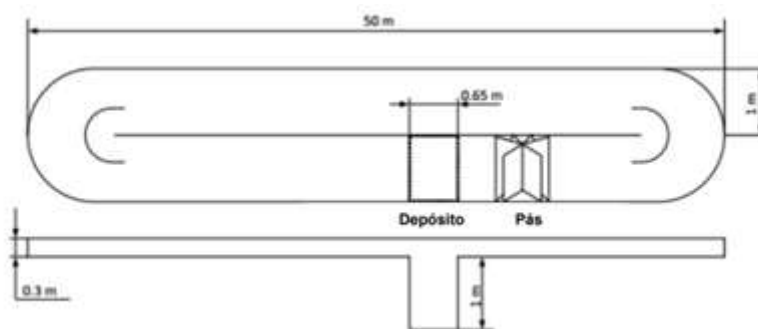
Fonte: CHEN *et al.*, 2011.

3.2.3 Sistemas e Condições de Cultivo

O cultivo de microalgas pode ser executado em diversos sistemas com volumes e características diferentes, dentre os quais se destaca o sistema aberto *raceway*, em águas naturais (lagos, lagoas), em lagoas artificiais, tanques, ou sistemas fechados como fotobiorreatores, que possuem paredes transparentes para exposição à luz solar ou radiação artificial para facilitar a fotossíntese (RAZZAK *et al.*, 2013).

Uma das vantagens do cultivo em sistema aberto é a facilidade de sua construção e operação se comparado aos sistemas fechados. Entretanto, alguns fatores devem ser considerados antes da escolha do sistema como: o perfil biológico da alga, área de implantação do sistema, energia, água, nutrientes, clima e tipo de produto desejado (ZIOLKOWSKA; SIMON, 2014; PRUVOST, 2015; SHARMA *et al.*, 2021). Esses sistemas apresentam uma baixa produção de biomassa entre 10 a 25 g de massa seca por m^2 (JANKOWSKA *et al.*, 2017). Normalmente, cultivos de microalgas em reatores abertos são realizados em locais próximos às indústrias com alta descarga de gás carbônico (SUN *et al.*, 2017). A Figura 10 representa o esquema de um reator tipo *raceway* e a Figura 11 representa dois tipos de tanques abertos.

Figura 10 - Reator tipo Raceway



Fonte: PAWLOWSKI *et al.*, 2015

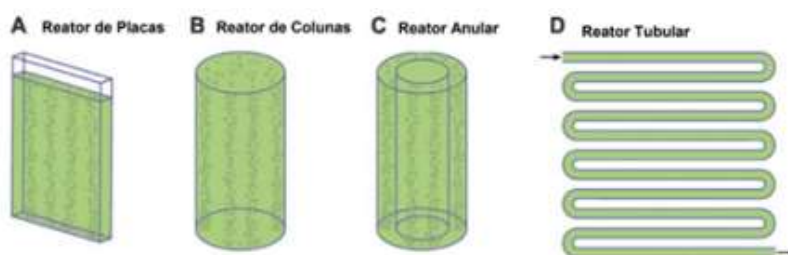
Figura 11 - Tanques abertos “Circular pond” (a) e “raceway pond” (b) Instalação real.



Fonte: MILANO et al., 2016

O fotobiorreator pode ser definido como um recipiente fechado (ou parcialmente fechado) que visa de maneira fototrópica, para fornecer energia a partir de iluminação solar ou artificial (ANDERSEN, 2013). Os fotobiorreatores apresentam características mais vantajosas se comparados com os sistemas de cultivo aberto, pois auxiliam no controle de pH, temperatura, concentração de gás carbônico, fornece melhor proteção da cultura contra contaminações, a agitação é mais eficiente, há menor perda por evaporação e a densidade celular atingida é maior, bem como, uma biomassa mais apropriada para a devida aplicação, podendo-se obter cerca de 20 a 100 g de biomassa seca por m². Nesses sistemas fechados é utilizado luzes fluorescentes (MATA *et al.*, 2010; BRENNAN, OWENDE, 2010; CHRISTENSON; SIMS, 2011, JANKOWSKA *et al.*, 2017). Os cultivos microalgais são conduzidos sob os mais diversos regimes de cultivos, bem como a diversidade de suas espécies. Na Figura 12 é possível verificar alguns diferentes tipos de reatores de sistemas fechados, onde mais detalhes sobre esses reatores podem ser encontrados no trabalho de Hallmann (2016). A Tabela 10 apresenta um resumo de algumas espécies de microalgas cultivadas em diferentes configurações de fotobiorreatores, para averiguar a influência de diversos fatores no seu cultivo.

Figura 12 - Exemplos da configuração de reatores de sistemas fechados



Fonte: HALMANN, 2016.

Tabela 10 – Breve descrição de alguns processos em que se utilizaram diferentes fotobiorreatores no cultivo de diversas espécies de microalgas.

Configuração	Resumo	Referência
Coluna de bolhas	A microalga marinha <i>Chlorella minutissima</i> foi cultivada em fotobiorreator de 20L para o estudo de diversos fatores controlados, como temperatura, CO ₂ e nutrientes	LOURES <i>et al.</i> , (2018)
	O cultivo da microalga <i>Karlodinium veneficum</i> foi conduzido para avaliar parâmetros como taxa de fluxo gasoso, altura da coluna e diâmetro do dispersor de ar.	LÓPEZ-ROSALES <i>et al.</i> , (2015)
Tanque aberto (raceway)	Projetou-se um sistema de quebra bolhas para aumentar a eficiência de absorção de CO ₂ no cultivo de uma espécie mutante do gênero <i>Chlorella</i> .	CHENG <i>et al.</i> , (2016)
	O cultivo da microalga <i>Nannochloropsis</i> sob condição de estresse nutricional em tanque aberto com a finalidade de acumular lipídeos para a produção de biodiesel.	PERRIER <i>et al.</i> , (2015)
Placa	Avaliou-se o cultivo da microalga <i>Chlorella pyrenoidosa</i> sob diferentes gradientes de iluminação ao longo do fotobiorreator.	HUANG <i>et al.</i> , (2014)
Tubular	A microalga <i>Chlorella vulgaris</i> foi cultivada em dois estágios como estratégia para acumular lipídeos para a produção de biodiesel	CHEN <i>et al.</i> , (2014)

Fonte: O autor.

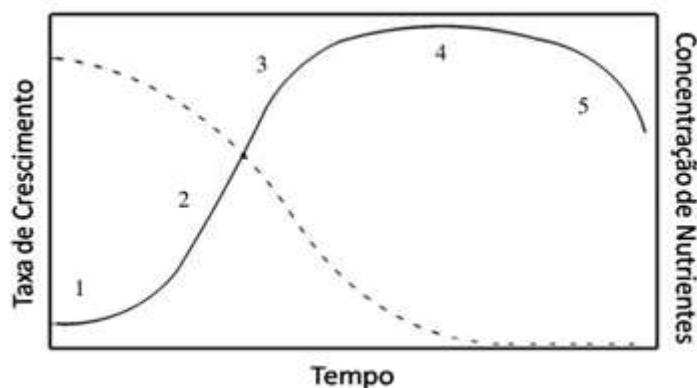
Os efluentes resultantes de atividades antrópicas, muitos deles ricos em compostos tóxicos, são lançados no meio ambiente e, na maioria das vezes, causam prejuízos irreversíveis a muitos organismos que compõem a biota (YANG *et al.*, 2011).

A importância de introduzir o cultivo de microalgas no tratamento de águas

residuárias é que elas necessitam de compostos orgânicos em sua nutrição, favorecendo a redução dos compostos de nitrogênio e fósforo e com isso, as microalgas reduzem as concentrações desses nutrientes nas águas residuárias, prevenindo a eutrofização de corpos aquáticos bem como a detoxificação biológica tornando-se benéfica para a melhoria da qualidade da água. (MATA *et al.*, 2010).

Quanto ao regime de cultivo, destacam-se os cultivos em batelada ou descontínuo, semicontínuos e contínuos. Nos cultivos em batelada ou descontínuo, as células são inoculadas no meio reacional no início do cultivo, não havendo nenhuma adição posterior de nutrientes. Este sistema é caracterizado por modificações intensas na composição do meio de cultura ao longo do processo. No regime de batelada, há etapas de crescimento bem definidas que podem ser acompanhadas ao longo do tempo e obter uma curva que mostra as várias fases características do crescimento de populações microbianas (RICHMOND, 2004; LOURENÇO, 2006). Em condições favoráveis as microalgas podem crescer rapidamente, duplicando seu número de células por um período de 24h ou menos durante a fase de crescimento exponencial. Um dos métodos para avaliar o crescimento é o aumento da densidade celular, que pode ser percebida através da curva de crescimento apresentada na Figura 13.

Figura 13 - Representação esquemática de taxa de crescimento de algas em cultura (linha sólida) e a concentração de nutrientes (linha tracejada em função de um período de tempo).



Fonte: MATA *et al.*, 2010.

Na Figura 13, é possível observar seis fases durante o crescimento celular das microalgas em cultivos descontínuos: A fase de adaptação ou lag (1), ocorre devido à presença de células inviáveis ou esporos no inoculo ou devido ao período de adaptação

fisiológica das células frente às modificações nas condições de cultivo, mas pode ser evitada quando células em crescimento exponencial avançado são usadas como inóculo; fase exponencial ou logarítmica (2), onde inicia o crescimento e a multiplicação e as células se dividem como uma função exponencial do tempo, enquanto substratos, luz e temperatura adequada estiverem disponíveis; fase de redução do crescimento ou de transição (3); fase estacionária (4); fase de declínio ou de morte (5). Esse tipo de cultivo é interessante para a pesquisa, onde se deseja entender o comportamento do sistema frente às condições operacionais aplicadas. A curva demonstra o potencial de crescimento das microalgas, sendo consideradas possíveis fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel devido a sua alta produtividade por litro e fácil adaptação às diferentes formas de cultivo (MATA *et al.*, 2010).

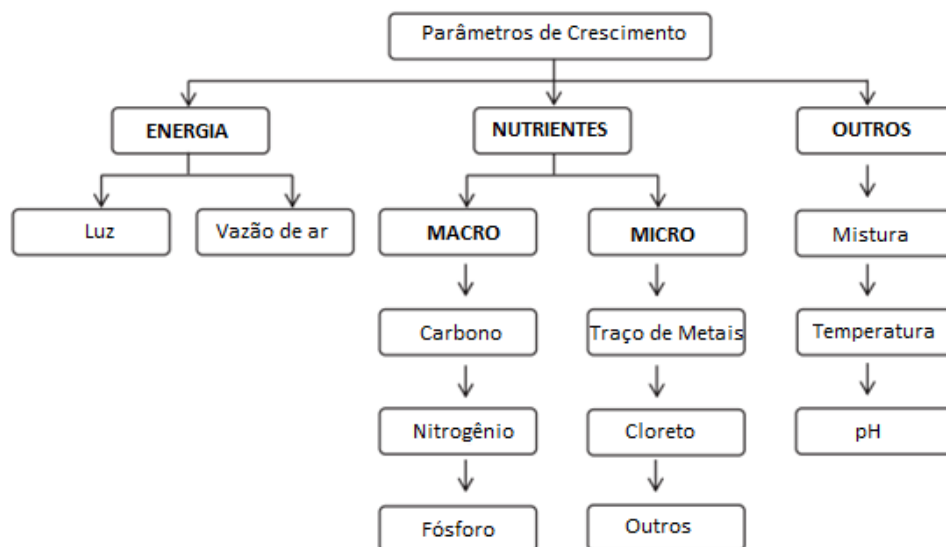
3.2.4 Nutrientes para Águas Residuais

Os nutrientes são os principais elementos químicos e compostos existentes no ambiente e são classificados em macronutrientes como carbono, compostos de nitrogênio e fósforo e micronutrientes como vestígios de metais e vitaminas. Os nutrientes mais frequentemente encontrados são compostos de nitrogênio e fósforo, como nitrato, nitrito, amônia, nitrogênio orgânico e fosfatos. Altos níveis de nutrientes no efluentes de águas residuais causam eutrofização. O crescimento de plantas e a proliferação de algas consomem uma quantidade considerável de oxigênio para o seu crescimento e que definitivamente reduz o conteúdo de oxigênio dissolvido nas fontes de água, colocando a vida dos peixes e outros microrganismos em perigo (CERDA, ESTELA, 2006).

Segundo Razzak (2017) para o cultivo combinado de águas residuais e algas, vários fatores devem ser considerados. Dentre os parâmetros ajustáveis tem-se: a concentração de macronutrientes, concentração de CO₂, a vazão, a temperatura do meio de cultura, a intensidade da luz e a eficiência fotossintética.

Na Figura 14, é mostrado um diagrama esquemático dos parâmetros que influenciam no crescimento das microalgas incluindo fontes de energia, nutrientes e outros fatores.

Figura 14 - Diagrama esquemático parâmetros de crescimento das microalgas



Fonte: RAZZAK, 2017.

As microalgas convertem os compostos inorgânicos de nitrogênio (amônio, nitrato, nitrito, amônia) em nitrogênio (CAI, PARK, LI, 2013). O amônio é preferido pelas células de microalgas (CAI; PARK; LI, 2013, LARSDOTTER, 2006), no entanto, também pode ser tóxico para microalgas se estiver presente em altas concentrações (WANG; LI; LAN, 2008).

O fósforo é outro nutriente importante para o crescimento de microalgas, o fósforo pode participar da formação de proteínas, lipídios e intermediários de carboidratos. Da mesma forma, as microalgas podem incorporar compostos de fosfatos inorgânicos como os fosfatos de hidrogênio formando espécies orgânicas via fosforilação (RAZZAK, 2017). Outros micronutrientes, como vestígios de metais, como silício e ferro, podem ser usados pela cultura de microalgas (CAI, PARK, LI, 2013).

3.2.5 Parâmetros de Controle de Qualidade das Águas

A demanda bioquímica de oxigênio (DBO_5) é o parâmetro fundamental utilizado para controlar a poluição provocada por matéria orgânica nas águas. Nas águas naturais, a DBO_5 representa a demanda de oxigênio dissolvido, que em níveis baixos podem levar peixes ou a biota como um todo à morte (RASTOGI *et al.*, 2003; LIMA *et al.*, 2006).

A demanda química de oxigênio (DQO) é um parâmetro indispensável nos estudos de caracterização de esgotos sanitários e efluentes industriais. A DQO é muito útil quando utilizada juntamente com a DBO, para avaliar a biodegradabilidade de despejos (HU, GRASSO, 2005). Como na DBO mede-se apenas a fração biodegradável, quanto mais esse valor se aproximar da DQO, significa que mais facilmente biodegradável será o efluente (HU, GRASSO, 2005; AQUINO *et al.*, 2007). O teor de cianeto demonstra a toxicidade da amostra. A Tabela 11 relaciona os efeitos poluidores com os principais parâmetros passíveis de análise.

Tabela 11 – Efeito poluidor causado pelos poluentes analisados

Poluente	Principais Parâmetros	Possível Efeito Poluidor
Sólidos em suspensão	Sólidos em suspensão totais	- Problemas estéticos
		- Depósitos de lodo
		- Adsorção de poluentes
		- Proteção de patogênicos
Matéria orgânica biodegradável	DBO	- Consumo de oxigênio
		- Mortalidade de peixes
		- Condições sépticas
Nutrientes	Fósforo	- Crescimento excessivo de algas
		- Toxicidade aos peixes (amônia)
	Nitrogênio	- Doença em recém-nascidos (nitrato)
		- Poluição de águas subterrâneas
Sólidos inorgânicos dissolvidos	Sólidos dissolvidos totais	- Salinidade excessiva, prejuízo às plantações (irrigações).
		- Toxicidades as plantas
		- Problemas de permeabilidade no solo (sódio)

3.2.6 Luz e eficiência fotossintética

A disponibilidade e quantidade de luz é um fator importante para o processo de fotossíntese no crescimento de microalgas. Entretanto, existem muitos parâmetros que afetam a eficiência da utilização da luz, como a densidade da cultura e pigmentação da célula (RUBIO *et al.*, 2003).

Em sistemas fechados em escala interna de laboratório, os fotobiorreatores podem oferecer maior taxa de crescimento de microalgas usando lâmpadas fluorescentes. Esta fonte de irradiação artificial fornece maior densidade de radiação com uma produtividade modesta da biomassa (CHEN *et al.*, 2011).

Assim, a densidade de radiação e eficiência na utilização da radiação são fatores importantes na cultura de algas, além de outras, como a seleção adequada da espécie de microalgas e outros parâmetros de crescimento (SCHENK *et al.*, 2008).

3.2.7 Temperatura de cultivo

A temperatura tem grande influência no crescimento das microalgas e na produção de biomassa, porque afeta o processo metabólico e a taxa de reação biológica (MCGINN *et al.*, 2011, CHINNASAMY *et al.*, 2009). As flutuações sazonais e diárias das condições climáticas dificultam o controle da temperatura dentro de uma faixa específica para o cultivo de microalgas ao ar livre (MCGINN *et al.*, 2011). As culturas internas têm a vantagem de permitir melhor o controle da temperatura nos níveis térmicos desejados. Portanto, ao colocar o fotobiorreator em uma sala especial com uma temperatura definida, o cultivo pode ser mantido a uma temperatura definida (RAWAT, RANJITH, MUTANDA, 2013).

3.2.8 Efeito da vazão do gás no cultivo

O ar atmosférico livre misturado com CO₂ puro ou até gases de combustão pode ser alimentado a uma cultura de microalgas. Ao usar fluxos adequados, isso pode ajudar

a evitar a precipitação de nutrientes e células, melhorando o crescimento (RAZZAK, 2017).

Devido à limitação do transporte de massa e à difusão de CO₂ através do meio líquido, o aumento da taxa de fluxo de gás ajuda a maximizar a produtividade da biomassa, em muitos fotobiorreatores o gás é introduzido para fornecer a turbulência e manter as células de microalgas em suspensão (MCGINN *et al.*, 2011). De fato, a espessura da camada de água ao redor as células das microalgas determinam a taxa de transferência de nutrientes ou utilização. Assim, uma vez que a turbulência é criada nos meios de cultura, taxas favoráveis de transferência de nutrientes são garantidas (LARSDOTTER, 2006).

3.2.9 Efeito do pH no cultivo

O pH do meio de cultura é um fator de grande influência no crescimento da microalga. Um pH inadequado (alto ou baixo) pode ter um impacto negativo no crescimento das células de microalgas. Normalmente, o meio ácido (pH 5-7) é favorável ao crescimento de algas eucarióticas de água doce, enquanto o meio alcalino (pH 7-9) é benéfico para o crescimento de cianobactérias (algas verdes azuladas) (RAZZAK *et al.*, 2013). No entanto, a diminuição do pH dos meios de cultura leva à sedimentação de compostos de fósforo, reduzindo a utilização de compostos (ZHU *et al.*, 2013, HU *et al.*, 2012).

3.3 Biorremediação utilizando Microalgas.

Uma das maneiras de aliar o desenvolvimento econômico com a proteção ambiental, devido à crescente demanda industrial e conseqüente produção elevada de resíduos, é desenvolvendo-se novos produtos, novas alternativas de processos e técnicas eficientes no combate e remediação da poluição.

Muitos estudos demonstram o potencial da microalga do gênero *Chlorella* em absorver nutrientes como nitrogênio, fósforo, gás carbônico, metais pesados e patógenos de efluentes de esgotos, municipais, agrícolas e outros reduzindo a Demanda Bioquímica

de Oxigênio (DBO) melhorando assim a qualidade da água deste efluente (MIAO *et al.*, 2016).

O tratamento biológico diminui as cargas orgânicas de DQO e DBO, bem como a concentração de espécies inorgânicas, é ecologicamente correto e requer menos investimento de capital. A ação microbiana converte a matéria orgânica carbonácea coloidal e dissolvida em sólidos sedimentáveis usando compostos como sulfato, nitrato e dióxido de carbono como receptores de elétrons (DAS, 2018).

Por essas razões, as microalgas podem desempenhar um papel importante na remoção de micro contaminantes das águas residuais, e também podem reduzir a quantidade de nutrientes como: carbono, nitrogênio e fósforo (RAZZAK *et al.*, 2017, LI *et al.*, 2008), gerando uma quantidade considerável de oxigênio disponível para a decomposição da matéria orgânica pelas bactérias.

A tecnologia utilizando microalgas pode ser uma alternativa viável aos processos convencionais ou ainda uma técnica complementar, uma vez que os tratamentos convencionais ainda são falhos.

3.4 Biofixação CO₂ utilizando microalgas.

Os gases do efeito estufa, principalmente CO₂ juntamente com as águas residuais representam um grande desafio para a sustentabilidade do meio ambiente. As microalgas são microrganismos de crescimento 100 vezes mais rápido que organismos terrestres e podem dobrar sua biomassa em menos de um dia (TREDICI, 2010). Devido à sua estrutura celular simples e rápida na taxa de crescimento, espera-se que as microalgas tenham uma eficiência de biofixação de CO₂ 10 a 50 vezes maior que as plantas terrestres, indicando avanços na eficiência da fixação de CO₂ por microalgas (KHAN *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2008; ROSENBERG *et al.*, 2011).

Em Arbib (2014) foram monitoradas 4 espécies diferentes quanto a biofixação (*Scenedesmus Obliquus*, *Chlorella Vulgaris*, *Chlorella Kessleri* e uma espécie de Flor natural) em águas residuais urbanas e sintéticas. Todas as cepas testadas foram capazes de crescer no efluente. As cepas com maior produtividade de biomassa (*Scenedesmus bliquus* e *bloom*) também foram as que apresentaram maior biofixação cinética de CO₂, pois o conteúdo de carbono da biomassa era muito semelhante entre experimentos.

Um outro estudo demonstra que a *C. vulgaris* prefere utilizar moléculas livres de CO₂ em condições de cultivo ácido (pH 4) em vez de íons de bicarbonato em condições alcalinas (pH 8,5) com eficiência de remoção de CO₂ de 82,5 a 99%.

Os processos de captura de CO₂ também foram estudados para encontrar soluções para o aquecimento global (YUN *et al.*, 1997). Segundo Chisti (2007), a biomassa de microalgas contém 50% de carbono, com 1,83 kg de CO₂ capturado por kg de biomassa produzida.

O carbono inorgânico pode ser usado como uma fonte de carbono em condições fototróficas e mixotróficas, já o carbono orgânico encontrado nos nutrientes pode ser usado como fonte de carbono tanto para o crescimento de microalgas quanto para a energia necessária. O papel específico do carbono orgânico depende fortemente do metabolismo das microalgas. Essa capacidade das microalgas de usar carbono orgânico é relevante quando as microalgas são cultivadas em águas residuais sob condições mixotróficas (OSUNDEKO; DAVIES; PITTMAN, 2013).

Perez-Garcia *et al.*, (2011) mostraram a flexibilidade de microalgas nas diferentes fontes de carbono revisando o metabolismo da glicose, glicerol, acetato e outras fontes de carbono para produtos heterotróficos no cultivo de microalgas.

O dióxido de carbono é usado principalmente como fonte de carbono para o cultivo de microalgas fotoautotróficas. Nos últimos anos, muitos pesquisadores estudaram o efeito da concentração de CO₂ no crescimento celular das microalgas do ponto de vista fisiológico (CHENG *et al.*, 2006).

O ar atmosférico contém pequenas quantidades de CO₂. Este CO₂ não é suficiente para o crescimento de células de microalgas, pode-se solucionar utilizando de uma fonte pura ou usando CO₂ dos gases de combustão. Resolvendo ao mesmo tempo a questão ambiental com a captura de CO₂ (FERNANDEZ *et al.*, 2012). Além disso, o fluxo de CO₂ com bolhas pequenas devem ser implementadas para uma melhor absorção de CO₂ (MCGINN *et al.*, 2011)

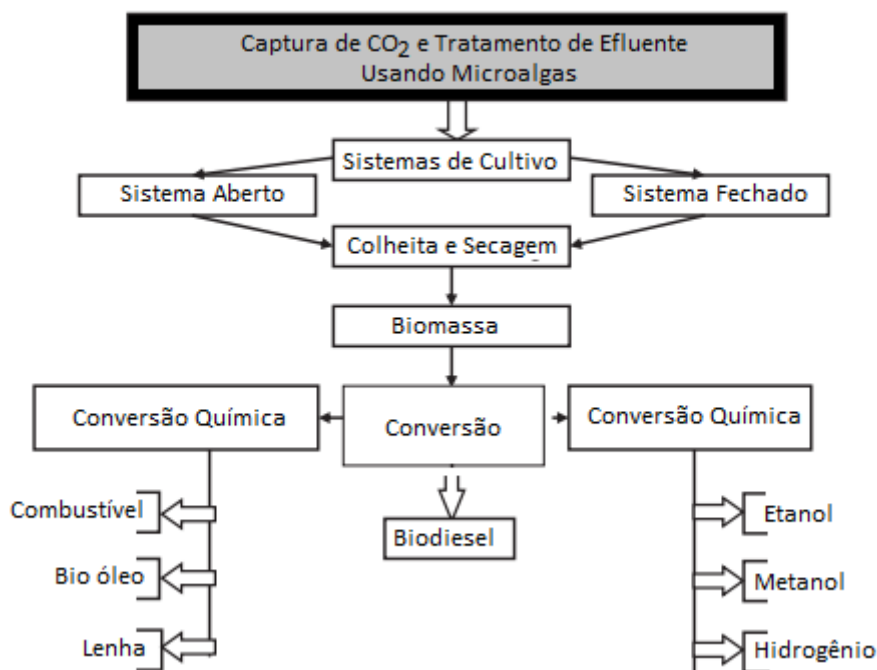
3.5 Biorremediação e Biofixação de CO₂ – processos concomitantes

Segundo Razzak (2017), a combinação de captura de CO₂ e o tratamento de águas residuais fornece uma estratégia atraente para os métodos de captura de CO₂.

A Figura 15, demonstra que a captura de CO₂ e o tratamento de águas residuais

ocorrem de forma integrada possibilitando um tratamento limpo, concomitante e de baixo custo. Estes processos permitem ainda gerar produtos de alto valor agregado a partir da sua biomassa que é o produto da biorremediação e biofixação.

Figura 15 – Integração captura de CO₂ e tratamento de efluentes



Fonte: O Autor (Adaptado de RAZZAK, 2017)

3.6 Planejamento de Experimentos (DOE – *Design of Experiment*)

O planejamento ou delineamento de experimentos (DOE) é considerado, entre os métodos estatísticos o mais apropriado para a investigação de variáveis influentes em processos. É considerado um método estruturado e organizado, utilizado na determinação de diferentes fatores de entrada e saída do processo, envolvendo a definição do conjunto de experimentos, nos quais todos os níveis dos fatores relevantes são variados sistematicamente (HARIDY *et al.*, 2011). Este método representa um conjunto de ensaios estabelecidos com critérios científicos e estatísticos, com o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis de entrada em determinadas variáveis de resposta indicando as melhores condições experimentais na tentativa de aumentar a escala de

produção, bem como a melhoria da qualidade de bens e serviços com a maior precisão estatística ao menor custo possível (BUTTON, 2005; ARANDA, 2008; SILVA; SILVA 2008; SOUZA *et al.*, 2011).

A utilização desta ferramenta para a avaliação de sistemas biológicos é relativamente recente, principalmente na área de produção de biocombustíveis a partir de microalgas. Li *et al.*, (2011) utilizaram o modelo BoxBehnken e a superfície de resposta para otimizar a produção de biomassa de microalga *Chlorella. minutissima* UTEX2341. A condição otimizada aumentou em 59 vezes a produtividade de biomassa microalgal quando comparado ao cultivo sob condições autotróficas e 11,9 vezes a produtividade lipídica, quando comparada com outros autores. Patil *et al.* (2011) utilizaram a metodologia de superfície de resposta para desenvolver e otimizar a liquefação direta e a conversão de biomassa microalgal úmida em biodiesel sob condições supercríticas utilizando metanol. A condição otimizada permitiu a extração e transesterificação simultânea da biomassa microalgal úmida prevenindo a formação de subprodutos, conferindo eficiência energética e apresentando-se como uma rota econômica para a produção de biodiesel microalgal.

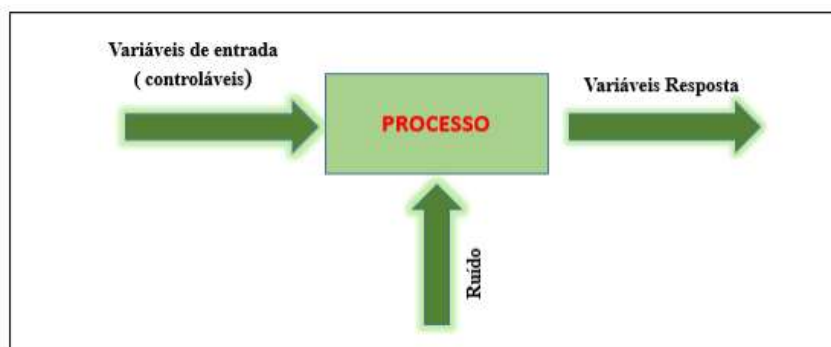
3.6.1 Método de Taguchi

Genichi Taguchi introduziu o importante conceito na literatura em experimentos chamado de fatores de ruído ou fatores incontroláveis, a percepção de Taguchi foi notar que esses fatores podem em muitos casos ser controláveis (variáveis). Os experimentos são realizados modificando os fatores de controle, assim obtém-se o desenvolvimento de um modelo em que as respostas são uma função de ambos os fatores controláveis e os fatores de ruído. O termo robusto consiste em utilizar esse modelo para otimizar os fatores controláveis, de tal forma que a solução é insensível ou robusta as variações dos fatores de ruído, os fatores de controle são os Parâmetros do Projeto Robusto enquanto os ruídos são fatores não controláveis ou cujo custo de controle seja oneroso (PHADKE,1989; CASTILHO, 2007).

O método de Taguchi é uma ferramenta de resolução de problemas de vários tipos de processo, que visa melhorar a qualidade de produtos bem como a diminuição no tempo experimental. Este método tem como objetivo resolver vários problemas de qualidade nas

indústrias, propondo os melhores ajustes dos fatores de controle de um produto (XIANSHENG, 2011). Na Figura 16 variáveis controláveis são os parâmetros do processo, enquanto variáveis não controláveis são os sinais-ruído, ou seja, fatores que interferem na variabilidade experimental (YANG; HWANG; LEE, 2002).

Figura 16 - Fatores influentes em um processo



Fonte: LOURES, 2016.

A quantidade de experimentos pode ser reduzida para um nível prático, por isso uma escolha é necessária para identificar os fatores mais representativos sobre a variável resposta. As matrizes ortogonais de Taguchi é um dos meios mais eficientes para identificar a importância dos fatores, realizando um número reduzido de experimentos (WANG, HUANG, 2015).

O projeto experimental de Taguchi é um arranjo ortogonal para organizar os parâmetros que afetam o processo, e determinar os fatores que afetam a qualidade do produto. O método experimental de Taguchi investiga como os parâmetros afetam o desempenho do processo em estudo (KISHORE *et al.*, 2009).

Taguchi, de acordo com o trabalho de Rana *et al.* (2014), relata que o método é um tipo especial de matriz que se pode empregar em várias situações, no qual a quantidade de colunas das matrizes é número máximo de fatores que podem ser estudados.

Uma matriz ortogonal é um projeto experimental construído para permitir uma avaliação estatística independente do efeito de cada um dos fatores, permitindo assim analisar os dados coletados de forma eficiente (TANSEL *et al.*, 2011). Logo, essa ferramenta é utilizada para a otimização de processos e produtos (PANDEY, PANDA, 2015). O método de Taguchi, vem sendo muito utilizado na otimização de processos como uma das mais importantes ferramentas do planejamento de experimento (TANSEL *et al.*

2011). A Tabela 12 apresenta de forma resumida as características e aplicações do Método de Taguchi.

Tabela 12 – Características fundamentais do Método de Taguchi

Planejamento Experimental	Característica	Aplicações
Taguchi	Permite a análise de um processo com muitas variáveis de entrada com um número extremamente reduzido de experimentos. Fornece uma ideia do processo.	Processos no qual há pouco ou quase nenhum conhecimento prévio de comportamento. Processos com alta dispersão ou que os experimentos demandem alto custo ou tempo.

Fonte: LOURES, 2006.

O estudo de parâmetros do experimento envolve fatores de controle e ruído. A medida das interações entre esses fatores com relação à robustez é a razão sinal-ruído (S/N).

Razão Sinal/Ruído

O método Taguchi utiliza a razão S/N para investigar a variação da resposta, resultando na redução da variação da característica de qualidade. De acordo com as características da relação S/N, Taguchi ainda classificou as características de desempenho em três categorias (Equações 1, 2 e 3) (LOURES, 2016):

Menor é o Melhor

$$\frac{S}{N} = 10 \log \left(\frac{\sum_{i=1}^n Y_i^2}{n} \right) \quad (1)$$

Sendo n é o número de respostas observadas para cada condição experimental, e Y_i sendo o valor da resposta na dada condição experimental, com i inteiro positivo. Usada quando se deseja reduzir a variabilidade em torno de um valor nominal.

Maior é o Melhor

Usada quando se deseja maximizar os resultados.

$$\frac{S}{N} = 10 \log \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{1}{n} \right) \left(\frac{1}{Y_i^2} \right) \right] \quad (2)$$

Nominal é o Melhor

Usada quando se deseja minimizar os resultados.

$$\frac{S}{N} = 10 \log \left(\frac{\bar{Y}^2}{S^2} \right) \quad (3)$$

$$\text{onde } \bar{Y} = \frac{Y_1}{n} \text{ e } S = \frac{1}{n-1} \sum (Y_i - \bar{Y})^2$$

A relação (S/N) reflete um resultado que concentra as repetições e o efeito dos níveis de ruído em um único valor observado, ou seja, pode refletir tanto a média quanto a variação (dispersão) das características qualitativas sob uma condição julgamento (RANA *et al.*, 2014).

A Tabela 13 mostra um exemplo de arranjo ortogonal L_8 utilizando método de Taguchi.

Tabela 13 – Exemplo de planejamento experimental – Arranjo ortogonal L_8

Run	Variáveis			
	A	B	C	D
1	1	2	1	2
2	1	2	1	1
3	1	1	2	2
4	1	1	2	1
5	2	2	2	2
6	2	2	2	1
7	2	1	1	2
8	2	1	1	1

Fonte: O autor.

3.6.2 Delineamento Composto Central Rotacional – DCCR

O delineamento composto central rotacional é um delineamento simétrico e de segunda ordem, constituído de duas partes: o fatorial 2^k , com um ou mais pontos centrais, e a parte axial. Segundo Atkinson e Donev (1992), os delineamentos compostos pertencem a uma família de delineamentos eficientes, os quais requerem poucos ensaios para sua realização. Quanto às medidas de eficiência, Lucas (1976) e Donev e Atkinson (1988) mostram que o DCCR se comporta bem de acordo com os critérios de otimização.

Além disso, ele possui características interessantes para a busca do ponto que dê a resposta ótima, que são: um menor número de tratamentos em relação aos fatoriais completos e pode ser realizado sequencialmente, de forma a caminhar no sentido da otimização do sistema. Os cultivos de microalgas foram desenvolvidos de acordo com a metodologia do planejamento fatorial com pontos centrais e axiais incluindo níveis de $-1,41$ a $+1,41$ ($\alpha = (2^2)^{1/4}$). Seguindo um fatorial 2^2 , incluindo 4 ensaios nas condições axiais e 2 repetições no ponto central, totalizando 10 ensaios. As Tabelas 14 e 15 mostram um modelo de planejamento de experimentos.

Tabela 14 – Variáveis e níveis utilizados no planejamento experimental

Variáveis	Axiais		Central	Axiais	
Variável 1	- 1,41	-1	0	1	+ 1,41
Variável 2	- 1,41	-1	0	1	+ 1,41

Fonte: O autor

Tabela 15 – Planejamento Experimental para 2 variáveis – DCCR.

Teste	A	B
1	-1	-1
2	-1	1
3	1	-1
4	1	1
5	0	0
6	-1,41	0
7	+1,41	0
8	0	-1,41
9	0	+1,41
10	0	0

Fonte: O autor.

3.6.3 Análise de Variância – ANOVA

Um dos métodos para analisar estatisticamente os resultados obtidos com o design de experimentos (DOE) é a análise de variância (ANOVA). Ao analisar as médias é possível comparar dois ou mais fatores e testar a significância das regressões, fazendo uso do teste F para estabelecer quais fatores e interações entre eles são realmente significativos no processo e, portanto, nas previsões (REIS *et al.*, 2016). A ANOVA é um método complementar ao desenho estatístico de experimentos, usado para a interpretação de dados experimentais, na tomada de decisão e para testar estatisticamente a média dos resultados em diferentes condições (KI *et al.*, 2013, OLUWASINA *et al.*, 2019,

GAZZOTTI *et al.*, 2019, QIN *et al.*, 2019, PINTO *et al.*, 2019, LOURES *et al.*, 2018, SHANKAR *et al.*, 2017, REIS *et al.*, 2016).

Portanto, é uma ferramenta para melhorar a modelagem, além disso, com as ferramentas estatísticas, é possível obter correlações para os parâmetros do modelo e aplicá-las para aumentar a escala e projetar condições operacionais otimizadas dos processos sob análise.

3.7 Coeficiente de Correlação de Postos de Spearman

A correlação de Spearman avalia a relação monotônica entre duas variáveis contínuas ou ordinais. Em uma relação monotônica, as variáveis tendem a mudar juntas, mas não necessariamente a uma taxa constante. O coeficiente de correlação de Spearman baseia-se nos valores classificados de cada variável, em vez de os dados brutos (SPEARMAN, 1904, KENDALL; GIBBONS, 1990).

Intuitivamente, a correlação de Spearman entre duas variáveis será alta quando as observações apresentarem uma dependência linear (ou idêntica no caso da correlação igual a 1) entre as duas variáveis, isto é, a posição relativa das observações no interior da variável (1º, 2º, 3º, etc.), e baixa quando observações tiverem uma classificação completamente oposta no caso da correlação igual a -1) entre as duas variáveis.

Usa-se o termo correlação positiva quando $r > 0$, e nesse caso à medida que x cresce também cresce y , e correlação negativa quando $r < 0$, e nesse caso à medida que x cresce, y decresce (em média).

A correlação de Spearman é calculada utilizando a Equação 1 entre duas variáveis, valor medido nas corridas experimentais e os valores obtidos via simulação numérica.

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2][\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2]}} \quad (1)$$

3.8 Automatização do cultivo e monitoramento on-line

A produção de biomassa a partir de microalgas, apesar de apresentar alta produtividade, muitas questões técnicas e desafios envolvidos, para que este processo possa ser operado com viabilidade econômica em escala industrial, a automação é um elemento de grande importância para que esses processos possam ser desenvolvidos com eficiência energética. Dentre os desafios de produção encontra-se o monitoramento do desenvolvimento dos cultivos, comumente empregado de forma off-line. As técnicas tradicionais para o acompanhamento do crescimento de culturas demandam tempo nas respostas. Além disso, não permitem o monitoramento em tempo real do processo. O tempo de resposta nas análises da cultura acarretam atraso de intervenções na produção, diminuindo a eficácia do controle do processo. Ainda, a ausência de monitoramento online impede a automação do controle do cultivo (medição analítica), dificultando a implementação de regimes contínuos de produção, mais produtivos que os regimes em batelada, habitualmente utilizado em cultivos de microalgas (LASTE, 2017). Para que haja o biocontrole é necessária a aplicação de novas tecnologias, tais como, os softsensores para o controle inferencial de malhas e o controle avançado de processos, sendo ferramentas de softwares analíticos, utilizando-se de modelagem de sistemas especialistas (FARINAS, 2010).

O microcontrolador Arduino é um hardware de controle open source o qual é projetado para ser facilmente integrado aos sensores e atuadores, disponível em: www.arduino.cc. Apresenta como importantes características a facilidade de programação de hardware embarcado (LEUNG, 2013). A plataforma Arduino foi concebida em 2005 no Instituto Ivrea por Barragan, Banzi, Cuartielles, Mellis, Marino e Zambeti (GIBB, 2010), motivados pela necessidade de ensinar em pouco tempo eletrônica prática para estudantes de design do Instituto Ivrea (BANZI, 2012).

A grande vantagem do microcontrolador é o baixíssimo custo, sua robustez, e pequena necessidade de componentes eletrônicos adicionais para uso. O chip ATMEGA 168 de baixo custo, opera na faixa de -55 até +125° C e necessita de uma fonte de tensão de 5V, um cristal oscilador de 16MHz e alguns capacitores (www.arduino.cc).

O monitoramento em tempo real de cultivos de microrganismos disponibiliza informações em fase com o estado do processo, possibilitando detecções rápidas de desvios da normalidade e, conseqüentemente, a reação imediata (VOJINOVIC *et al.*,

2006).

Em Mehrar (2019) foi desenvolvido um sistema automatizado em escala piloto utilizando a microalga *Spirulina*, onde os fatores intensidade de luz, pH, temperatura e agitação foram monitorados e registrados diariamente. Neste estudo, variou-se o pH e os demais fatores tiveram seus valores fixados. Analisou-se então a produtividade de biomassa, a biofixação de CO₂, N e P, observou-se que a microalga não sobrevive em condições ácidas (pH - 6,5) e obteve melhor rendimento em meio alcalino (pH - 8,5) após 6 dias de cultura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Cepa da microalga

Neste estudo foi utilizada a linhagem da microalga marinha *Chlorella minutissima*, pertencente ao Banco de Algas Marinhas do Instituto Oceanográfico da USP, gentilmente doada pelo Departamento de Oceanografia Biológica do Instituto Oceanográfico da USP, São Paulo. A qual foi cultivada no Laboratório de Bioenergia e Meio Ambiente do Cefet-RJ, *campus* Angra dos Reis. As espécies foram cultivadas em frascos de 5 L sob temperatura monitorada e intensidade luminosa controlada, e ciclo de 24h claro.

4.1.2 Efluente Agroindustrial

4.1.2.1 Efluente Líquido – Manipueira

Águas residuais de uma agroindústria farinheira de pequeno porte localizada na região de Paraty-RJ, este efluente foi coletado após o tratamento primário (EP-AI), diretamente na linha de produção durante a etapa de prensagem. Foram recolhidos 5 L dos efluentes bruto (amostragem única coletada), sendo estes armazenados em recipientes plásticos (frascos com 200 mL) e estocados em uma câmara fria a - 4 °C. Para cada experimento realizado, a quantidade da amostra necessária era separada no mesmo dia, minimizando, possíveis alterações físico-químicas na amostra. Este estudo foi desenvolvido nos Laboratórios de Tratamento Térmico, Laboratório de Fluidos e Termociências da UFF-VR (Universidade Federal Fluminense – Volta Redonda), Laboratório de Bioenergia e Meio Ambiente do Cefet-RJ, *campus* Angra dos Reis e Laboratório de Análises Químicas AMPRO em Lorena-SP.

4.1.2.2 Efluente Sólido – Biomassa

A biomassa utilizada nesse experimento foi adquirida de na mesma agroindústria farinheira de pequeno porte citada no item 4.1.2.1, onde também foram coletados os efluentes líquidos. Os resíduos produzidos durante o processo de lavagem e descascamento por abrasão, são mantidos em estufa a 60 °C durante 24 h. A amostra passou por peneiras sucessivas e foi separada em diferentes granulometrias (intervalos médios): 0,42–0,71 mm, 0,71–1,00 mm, 1,00–1,68 mm e o maior que 1,68 mm. As amostras foram armazenadas hermeticamente para evitar o contato com o meio ambiente e a proliferação de fungos, a fim de evitar interferência na análise e nos resultados. Os gases transportados foram usados em uma taxa de fluxo variando de 50 a 100 mL min⁻¹ para todas as execuções experimentais. Usou-se ar purificado como atmosfera oxidante (atmosfera do ar) e nitrogênio puro (atmosfera de N₂) como atmosfera não oxidante.

4.1.3 Efluente Industrial – Siderúrgico

Outra categoria de efluente selecionada para este estudo foram águas residuais de uma indústria siderúrgica localizada no Vale do Paraíba Fluminense, este efluente foi coletado após as etapas de tratamento primário (EP-I), proveniente da estação de tratamento biológico onde são destinadas as águas residuais da coqueria, alto-forno e aciaria. O mesmo procedimento mostrado no item 4.1.2.1.1 foi utilizado para este efluente.

4.1.4 Sistema de cultivo microalgal

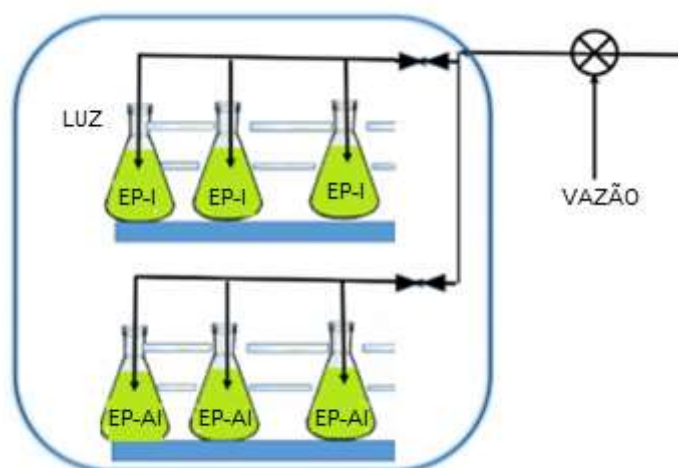
Os experimentos foram conduzidos em uma incubadora aberta equipada com arranjos de lâmpadas fluorescentes de 40 W totalizando iluminação de 150 e 300 ($\mu\text{E m}^{-2}$)⁻¹ de acordo com o experimento e controlador de temperatura. Foram conduzidas em um ciclo completo de 24 h período claro e intensidade de luz, determinada por um sensor de luminosidade na superfície dos erlenmeyer de 500 mL. Cada conjunto de experimentos consiste em 4 frascos de 500 mL erlenmeyer previamente autoclavados por 30 minutos a

120 °C. Foram distribuídos em meios de cultura adequados para o desenvolvimento de microalgas em meio mixotrófico de forma a possibilitar que os processos ocorressem simultaneamente: biorremediação e biofixação de CO₂.

Os frascos foram divididos em dois grupos, cada um contendo frascos preenchidos com efluentes (EP-AI, efluente agroindustrial após o tratamento primário, EP-I, efluente industrial após o tratamento primário) misturado com as microalgas como teste em triplicata.

Para cada teste, um volume de EP-AI, EP-I e inóculo de algas com concentração inicial, em base seca foram cultivadas em períodos controlados por 8 e 11 dias de acordo com o planejamento experimental. Conforme mostrado na Figura 17.

Figura 17 – Sistema de cultivo implementado



Fonte: O autor

4.2 Métodos

4.2.1 Efluente Agroindustrial

4.2.1.1 DOE – Método de Taguchi

Conforme mostrado no item 3.6.1.1, foi realizado um planejamento experimental utilizando o método de Taguchi. O projeto de experimento baseado no método Taguchi foi utilizado para estudar o efeito de quatro parâmetros de processo de cultivo (diluição, inoculação, aeração e luminosidade) em dois parâmetros de saída (concentração microalgal e biofixação de CO₂), foi ainda observada a eficiência quanto à remoção de nutrientes (fósforo e nitrogênio). Os parâmetros foram variados conforme mostrado na Tabela 16 para realizar o planejamento do experimento de um arranjo ortogonal L₈. O planejamento dos ensaios é apresentado na Tabela 17.

Tabela 16 – Efluente Líquido – Planejamento Taguchi – Parâmetros para arranjo ortogonal L₈

Fatores	Nível Baixo	Nível Alto
A – Diluição (x)	50	100
B – Inoculação (dias)	8	11
C – Aeração (%)	50	100
D – Luminosidade ($\mu\text{E m}^{-2}$) ⁻¹	150	300

Tabela 17 – Efluente Líquido - Planejamento Taguchi – 4 variáveis

Teste	A	B	C	D	Diluição (x)	Inoculação (dias)	Aeração (%)	Luminosidade ($\mu\text{E m}^{-2}$) ⁻¹
1	1	2	1	2	50	11	50	300
2	1	2	1	1	50	11	50	150
3	1	1	2	2	50	8	100	300
4	1	1	2	1	50	8	100	150
5	2	2	2	2	100	11	50	300
6	2	1	2	1	100	11	50	150
7	2	1	1	2	100	8	100	300
8	2	1	1	1	100	8	100	150

Foi também realizado um planejamento experimental, para analisar o efluente sólido, utilizando o método de Taguchi. Com objetivo de criar cenários com valores diferentes em vários fatores, conforme mostrado nas Tabelas 18 e 19, para permitir inferir a melhor combinação destes parâmetros e obter o maior fluxo de calor.

Tabela 18 – Efluente Sólido – Planejamento Taguchi – Parâmetros para arranjo ortogonal L₉

Fatores	Nível Baixo	Nível Médio	Nível Alto
A - Tempo (min)	10	20	30
B -Fluxo de Ar (mL min⁻¹)	50	75	100
C – Tamanho da Particula (mm)	0,42-0,71	0,71-1,00	1,00-1,68
D – Taxa de aquecimento (°C min⁻¹)	15	20	25

Tabela 19 – Efluente Sólido – Planejamento Taguchi – 4 variáveis

Run	Fator				Tempo (min)	Fluxo de ar (mL min ⁻¹)	Tamanho da Particula (mm)	Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹)
	A	B	C	D				
01	1	1	1	1	10	50	0,42-0,71	15
02	1	2	2	2	10	75	0,71-1,00	20
03	1	3	3	3	10	100	1,00-1,68	25
04	2	1	2	3	20	50	0,71-1,00	25
05	2	2	3	1	20	75	1,00-1,68	15
06	2	3	1	2	20	100	0,42-0,71	20
07	3	1	3	2	30	50	1,00-1,68	20
08	3	2	1	3	30	75	0,42-0,71	25
09	3	3	2	1	30	100	0,71-1,00	15

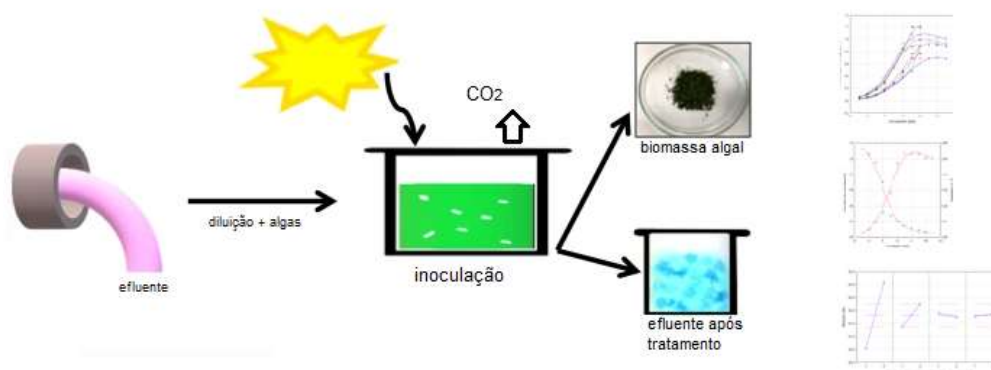
Os planejamentos foram escolhidos de acordo com os níveis observados na literatura para os parâmetros que se desejava observar.

4.2.1.2 Metodologia Experimental – Efluente Líquido – Manipueira

Na Figura 18 é mostrado um resumo da metodologia experimental para análise das águas residuais (efluente líquido).

Após o processamento na indústria, os efluentes foram mantidos sob refrigeração constante para que suas propriedades fossem mantidas. O efluente foi então diluído e inoculado com as microalgas. Então procedeu-se os ensaios de análise da eficiência do tratamento biológico e biofixação de CO_2 , a fim de determinar o potencial de biorremediação das microalgas e as variáveis de maior influência no processo de captura de CO_2 .

Figura 18 – Metodologia Experimental - Efluente líquido



Fonte: O autor.

- **Degradação do Efluente por Tratamento Biológico**

A eficiência do processo foi avaliada em termos de redução do teor de sólidos (ST, STF e STV). Para o melhor ensaio foram feitas análises de DQO, DBO, teor de sólidos sedimentáveis, fósforo, nitrogênio e COT. As diluições para o efluente EP-AI foram realizadas em duas etapas conforme Tabelas 20 e 21, a seguir.

Tabela 20 – Diluições EP – AI - Etapa 1

Manipueira/Água (mL)		Manipueira diluída / Microalgas	Volume útil de trabalho do reator (mL)	Volume total do reator (mL)
Proporção	Diluição			
1:100	100 x	35+5	40	100
2:100	50 x	35+5	40	100
3:100	33 x	35+5	40	100
10:100	10 x	75+25	100	500
20:100	5 x	75+25	100	500
40:100	2,5 x	75+25	100	500
50:50	1 x	100+30	130	500
100:0	--	100+30	130	500

Tabela 21 – Diluições EP – AI - Etapa 2

Manipueira/Água (mL)		Manipueira diluída / Microalgas	Volume útil de trabalho do reator (mL)	Volume total do reator (mL)
Proporção	Diluição			
2:200	100 x	200+30	230	500
4:200	50 x			

Na etapa 1, foram realizadas diluições, conforme Tabela 20, a fim de determinar quais as diluições seriam adequadas para realizar a biorremediação na etapa 2 (Tabela 21).

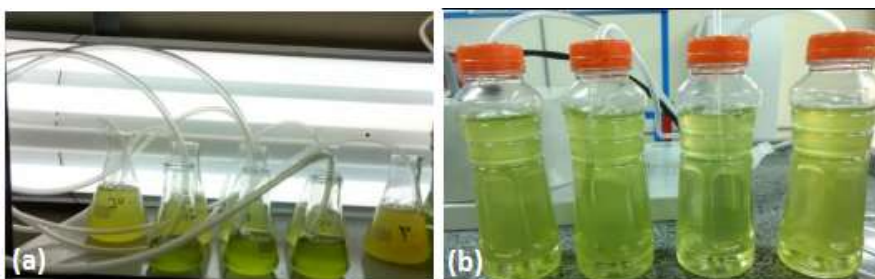
Na Figura 19 é mostrado o sistema aerado de algas, para manutenção do banco de células, utilizado nesse estudo e na Figura 20, o sistema aerado utilizado no tratamento biológico, etapa 1 (Figura 20 (a)) e etapa 2 (Figura 20 (b)) com as diluições referidas nas Tabelas 20 e 21.

Figura 19 – Sistema aerado – Microalgas



Fonte: O autor

Figura 20 – Sistema aerado utilizado no tratamento biológico (a) etapa 1 e (b) etapa 2.



Fonte: O autor

4.2.1.3 Metodologia Analítica – Efluente Líquido – Manipueira

- **Taxa de crescimento**

Independentemente do modo de degradação dos micróbios, a equação de Monod é usada para avaliar a taxa de consumo de substrato, conforme Equação 2 (DAS, 2018):

$$\mu = \mu_{m\acute{a}x} \frac{S}{K_s + S} \quad (2)$$

Onde μ é taxa de crescimento específica dos microrganismos, $\mu_{m\acute{a}x}$, a taxa máxima específica de crescimento dos microrganismos, S é a concentração do substrato limitante para o crescimento e K_s é a constante de meia velocidade

As taxas de crescimento específicas de algas (d^{-1}) e a produtividade de biomassa ($gL^{-1}d^{-1}$) foram determinadas pela medição diária usando espectrofotômetro de massa.

O OD_{680} foi convertido para concentração de biomassa seca X (gL^{-1}) usando regressão linear de expressão predeterminada e usada para calcular taxa de crescimento $\mu(d^{-1})$ e produtividade – P_x ($gL^{-1}d^{-1}$) usando Equações 6 e 7:

$$\mu(d^{-1}) = \frac{\ln(X_f) - \ln(X_i)}{\Delta t} \quad (6)$$

$$P_x(gL^{-1}d^{-1}) = \frac{X_f - X_i}{t_f - t_i} \quad (7)$$

onde (X) representa a concentração de biomassa seca (em $gL^{-1}d^{-1}$), onde (i) e (f) referem-se ao início e ao fim da fase de crescimento exponencial e do tempo de cultivo, respectivamente.

- **Remoção de Nutrientes**

A eficiência de remoção de nutrientes foi calculada (Equação 3) (CHEN *et al.* 2018, MOLAZADEH *et al.*, 2019)

$$Nutrient\ Removal\ Efficiency\ (\%) = \frac{C_i - C_f}{C_i} \quad (3)$$

Onde, C_i e C_f são definidos como os nutrientes totais no processo de cultivo e os nutrientes residuais no sobrenadante após a colheita no tempo i (t_i) e tempo f (t_f). Neste estudo t_i e t_f foram a origem do cultivo e o fim do cultivo, respectivamente.

- **Taxa de Biofixação**

A taxa de captura de CO₂ pode ser estimada como,

$$\text{Fixação de CO}_2 = \text{produtividade da biomassa} * 1,83 \quad (4)$$

Deve-se notar que, se o CO₂ não foi a única fonte possível de carbono, o carbono procedimento de saldo deve ser modificado para atender às várias fontes de carbono. A taxa de fixação de CO₂ foi calculada pela Equação 4, onde a produtividade da biomassa de acordo com Molazadeh *et al.* (2019).

O saldo negativo e muito favorável de emissão de CO₂ significa que CO₂ extra é capturado no processo para atender aos requisitos do balanço de carbono. Como resultado, em geral, esse processo de captura de CO₂ consome CO₂, em vez de produzi-lo.

Caracterização físico-química

- **Sólidos Totais (ST)**

A determinação do teor de sólidos consiste em estimar os componentes em inorgânicos e orgânicos que totalizam a amostra analisada. Os sólidos que compõem a amostra de efluente foram divididos em sólidos totais, totais fixos e totais voláteis. O experimento foi realizado nos laboratórios de Fluidos e Termociências e Tratamento Térmico na Universidade Federal Fluminense, foi utilizada a metodologia SM 2540 C, descrita na referência normativa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition (ALPHA, 2005).

É constituído do material que permanece na cápsula após evaporação em estufa de uma porção conhecida de amostra, até massa constante. O procedimento utilizado segue a referência normativa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition. (APHA, 2005)

Para cálculo da massa utilizou-se a Equação 5.

$$ST = (P_1 - P_0)10^{-6} V \quad (5)$$

Onde: ST.: sólidos totais (mg L^{-1}); P1: massa da cápsula de porcelana com amostra após secagem a $105\text{ }^\circ\text{C}$ (g); P0: massa da cápsula de porcelana (g), previamente zerada, V: volume da amostra (mL).

- **Sólidos Totais Fixos (STF)**

Representam a porção que permanece na cápsula após a calcinação dos sólidos. O procedimento para análise dos sólidos, seguiu a referência normativa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition (APHA, 2005).

Para determinação do teor de sólidos fixos utilizou-se a Equação 6.

$$STF = (P_2 - P_0)10^{-6} V \quad (6)$$

Onde: STF.: sólidos totais fixos (mg L^{-1}); P2: massa da cápsula de porcelana com amostra após calcinação (g); P0: massa da cápsula de porcelana (g), previamente zerada, V: volume da amostra (mL),

- **Sólidos Totais Voláteis (STV)**

A diferença entre o peso da cápsula contendo resíduo seco e o peso da cápsula com os sólidos calcinados equivalem ao peso dos sólidos voláteis. A Equação 7 fornece os valores de sólidos totais voláteis.

$$STV = (ST - STF)10^{-6} V \quad (7)$$

Onde: STV: sólidos totais voláteis (mg L^{-1}); ST: sólidos totais (mg L^{-1}); STF: sólidos totais fixos (mg L^{-1}).

- **Sólidos Sedimentáveis**

Os sólidos sedimentáveis são todas as substâncias existentes em 1 litro de amostra que sedimentem por ação da gravidade, em Cone Imhoff. O resultado se expressa diretamente na leitura do sedimentado pela escala graduada do cone de Imhoff (mL L^{-1}). (SABESP, 1999).

- **Determinação de pH**

Os valores de pH da amostra foram determinados utilizando a metodologia SM 4500 H, descrita na referência normativa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition (ALPHA, 2005).

- **Demanda Química de Oxigênio (DQO)**

Por meio desta análise determina-se a quantidade de oxigênio necessária para ocorrer a oxidação da matéria orgânica quimicamente. As amostras foram analisadas no Laboratório de Análise Industriais AMPRO, foi utilizada a metodologia SM 5220 B, descrita na referência normativa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 22th Edition (ALPHA, 2005).

- **Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO₅)**

A Demanda Bioquímica de Oxigênio ou Demanda Biológica de Oxigênio DBO de um efluente analisa a quantidade de oxigênio necessária para degradar a matéria orgânica por processos biológicos. Conhecer a DBO é importante para verificar a necessidade de oxigenação para degradar a matéria orgânica e determinar entre realizar o descarte direto ou pós-tratamento, a fim de não comprometer os níveis de oxigênio dissolvido nos corpos d'água. A DBO₅ é normalmente considerada como a quantidade de oxigênio consumido durante um determinado período de, geralmente 5 dias, numa temperatura de incubação específica (20 °C) (ALPHA, 2005). As amostras foram

analisadas no Laboratório de Análise Industriais AMPRO, foi utilizada a metodologia SM 5210 B descrita na referência normativa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. (ALPHA, 2005)

- **Razão da Biodegradabilidade (DBO₅/DQO)**

A razão de biodegradabilidade e tratabilidade DQO/DBO₅ é frequentemente utilizada por pesquisadores para analisar efluentes de relevância ambiental (MALATO *et al.*, 2002; REUSCHENBACH *et al.*, 2003; MORAIS, 2005). Esta razão serve de parâmetro na escolha do tipo de tratamento de efluentes. A biodegradabilidade, descrita na Tabela 22, foi avaliada conforme descrito por Von Sperling (2005);

Tabela 22 – Biodegradabilidade e tratabilidade em função de relação DQO/DBO₅.

Relação DQO/DBO ₅		Efeito
DQO/DBO ₅ ≤ 2,5	Baixa	Biodegradável Indicação para tratamento biológico
2,5 < DQO/DBO ₅ < 3,5	Intermediária	Passível de biodegradação Verificar a viabilidade para tratamento biológico
DQO/DBO ₅ ≥ 3,5	Alta	Fração inerte (Não Biodegradável) Indicação para tratamento físico-químico

Fonte: VON SPERLING, 2005.

- **Determinação de Fósforo Total**

Alguns efluentes industriais, como indústrias de fertilizantes, pesticidas e química em geral, apresentam fósforo em quantidades excessivas. As águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas também podem provocar a presença excessiva de fósforo em águas naturais. Tornando-se um parâmetro fundamental em processos de caracterização de efluentes industriais que se pretende tratar por processo biológico (LOURES, 2011). As

amostras foram analisadas no Laboratório de Análise Industriais AMPRO, foi utilizada a metodologia SM 4500-P, descrita na referência normativa pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (ALPHA, 2005).

- **Determinação de Nitrogênio**

As determinações das espécies de nitrogênio em águas podem ser divididas em dois grupos: amoniacal/orgânico e nitrato/nitrito. As amostras foram analisadas no Laboratório de Análise Industriais AMPRO, o método adotado foi 4500-N, prescrito pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (ALPHA, 2005).

- **Análise do Carbono Orgânico Total (COT)**

O Carbono orgânico total é o parâmetro que quantifica a matéria orgânica em amostras de água e efluentes aquosos. Através da análise do teor de COT presente em uma amostra, é possível determinar o quanto de um composto orgânico foi degradado. As determinações de carbono orgânico total foram realizadas no Laboratório de AMPRO, O método adotado foi SM 5310, prescrito pelo Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (ALPHA, 2005).

- **Cianeto**

A análise da eficiência do processo proposto foi feita através do acompanhamento da concentração de cianeto total. As amostras foram analisadas no Laboratório de Análise Industriais AMPRO, foi utilizada a metodologia SM 4500-CN A, B, C, D, E descrita na referência normativa Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.

4.2.1.4 Automatização e monitoramento – Efluente Líquido

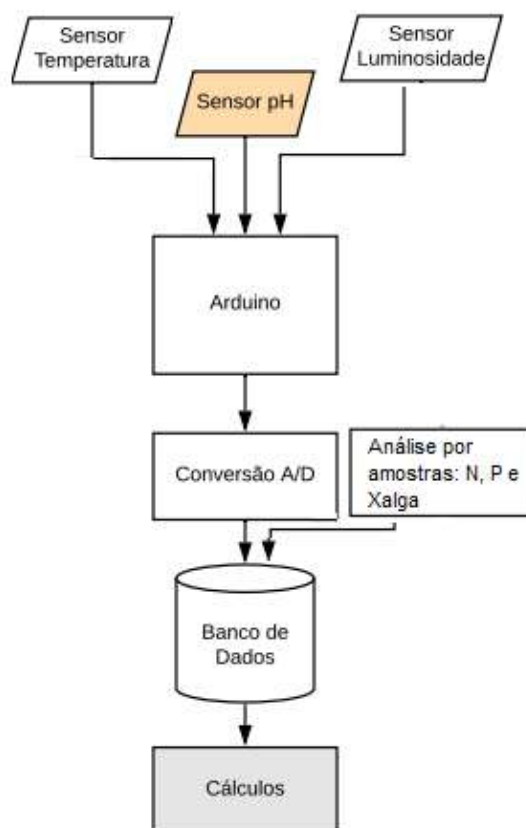
Com o objetivo de otimizar o processo de cultivo, reduzir o uso de insumos e

colaborar para tornar as plantas, seja agroindustrial ou industrial, sustentáveis, fornecendo maior compreensão dos parâmetros de cultivo foi desenvolvido um sistema de monitoramento on-line.

Para o controle dos parâmetros citados acima, foi necessária a automatização. Sendo assim, foram utilizados sensores, que são componentes que tem a capacidade de captar determinada grandeza física e conseguir traduzir em outra grandeza, normalmente em um sinal elétrico, que por sua vez pode ser interpretado por certos equipamentos eletrônicos. Os dados foram adquiridos de forma digital a partir de uma plataforma Arduino.

Os dados monitorados continuamente eram analisados pelo programa e salvos em um banco de dados. Foram coletados dados de temperatura, luminosidade e pH utilizando sensores. Além da coleta por meio de sensores, as amostras foram coletadas para análise de consumo dos substratos (nitrogênio e fósforo) e densidade de células das microalgas (Xalga), conforme o esquemático apresentado na Figura 21.

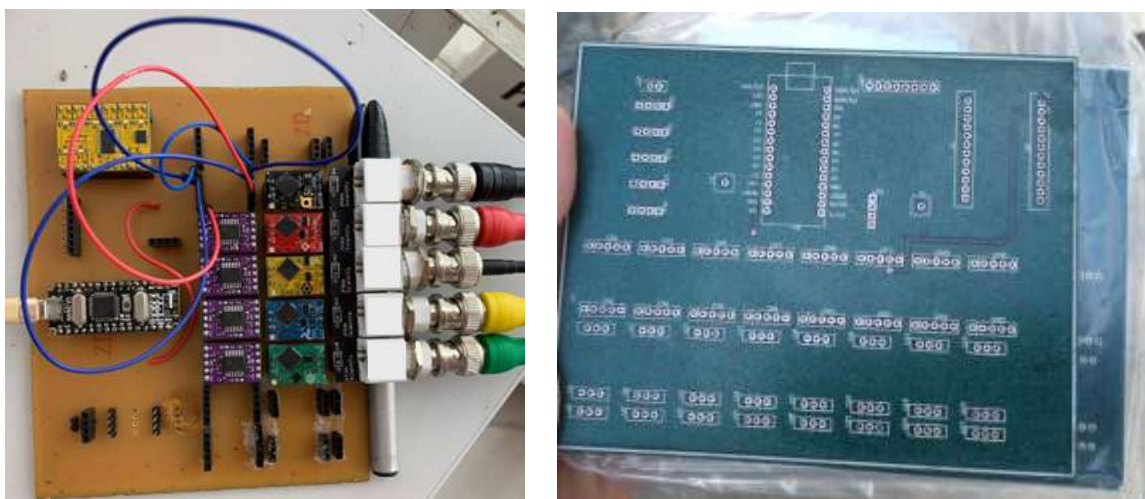
Figura 21 – Esquemático do monitoramento on-line



Fonte: O autor

Na Figura 22 é mostrada a placa desenvolvida com a entrada dos sensores o microcontrolador da plataforma Arduino, os dados são transferidos via cabo USB para o programa desenvolvido para monitoramento on-line. Na Figura 23 o aspecto dos sensores submersos durante o monitoramento e primeiros ajustes da programação.

Figura 22 – Placa com o monitoramento



Fonte: O autor

Figura 23 – Sensores durante o monitoramento



Fonte: O autor

Os dados foram adquiridos uma vez ao dia, sempre no mesmo horário. A temperatura, o pH e a luminosidade foram controlados continuamente por meio de sensores conectados a uma plataforma Arduino, uma programação exclusiva foi realizada para coletar esses dados. Os dados de saída foram medidos por meio de amostras coletadas e analisadas em microscopia (concentração de células) e analisadas em espectrofotômetro (fósforo e nitrogênio).

4.2.1.5 Simulações e modelo matemático – Efluente Líquido – Manipueira

O modelo segue a nomenclatura mais utilizada nos modelos da Associação Internacional da Água (International Water Association – IWA) e foi adaptado de Solimeno (2015). Existem quatro componentes dissolvidos (nitrogênio, fosforo, dióxido de carbono e oxigênio) e um componente particulado correspondente à biomassa de microalgas. O crescimento da biomassa de microalgas por unidade (Equação 8) de tempo (taxa de crescimento) é expresso como o produto de sua taxa de crescimento específico máximo (μ_{alg}) por sua concentração naquele ponto no tempo (X_{alg}) e por fatores corretivos (na forma de Funções Monod) que limitam ou inibem seu crescimento. As microalgas crescem com a presença de dióxido de carbono (SCO_2) e taxa de reação de nitrato, neste caso com a amônia.

$$\rho_{alg} = \mu_{alg} * f_{T,FS}(T) * \eta_{PS}(I, S_{O_2}) * \frac{S_{CO_2}}{K_{C,alg} + S_{CO_2} + \frac{S_{CO_2}^2}{I_{CO_2,alg}}} * \frac{K_{N,alg}}{K_{N,alg} + S_{NH}} * X_{alg} \quad (8)$$

O fator fotossintético (η_{PS}) (Equação 9) considera os efeitos da intensidade da luz (I) e do excesso de oxigênio (SO_2) na fotossíntese e, portanto, no crescimento das microalgas. A seguinte relação foi introduzida, onde f_L no fator de luz e f_{PR} o fator de fotorrespiração.

$$\eta_{PS}(I, S_{O_2}) = f_L(I) \cdot f_{PR}(S_{O_2}) \quad (9)$$

O fator de luz é mostrado na Equação 10. Esta reação depende da taxa de ativação α [$(\mu E \text{ m}^{-2})^{-1}$], uma constante de taxa de produção γ [s^{-1}] e de uma constante de taxa de inibição β [$(\mu E \text{ m}^{-2})^{-1}$] e uma taxa de recuperação δ [s^{-1}].

$$f_L(I) = \frac{\alpha \delta I}{\alpha \beta I^2 + (\alpha + \beta) \delta I + \gamma \delta} \quad (10)$$

Em culturas de microalgas, a fotossíntese não depende apenas da irradiação solar, mas também em função da concentração de oxigênio (para altas concentrações). Em fotobiorreatores fechados, onde há pouca troca de oxigênio com a atmosfera, o acúmulo desse componente pode inibir a fotossíntese (MOLINA-GRIMA *et al.*, 2001). Segundo Chisti (2007), para prevenir tais efeitos inibitórios, a concentração de oxigênio dissolvido nunca deve ultrapassar cerca de 400% do valor de saturação do ar. Os fatores de fotorrespiração introduzidos neste trabalho para representar este fenômeno em termos matemáticos, na Equação 11:

$$f_{PR}(S_{O_2}) = \begin{cases} 1 - \tanh\left(\frac{K_{PR} \frac{S_{O_2}}{\tau \cdot S_{O_2}^{SAT}}}{1 - \frac{S_{O_2}}{\tau \cdot S_{O_2}^{SAT}}}\right), & S_{O_2} \leq \tau \cdot S_{O_2}^{SAT} \\ 0, & S_{O_2} > \tau \cdot S_{O_2}^{SAT} \end{cases} \quad (11)$$

Os parâmetros que devem ser calibrados durante a aplicação do modelo: K_{PR} é a constante de inibição da fotorrespiração, τ é o coeficiente de oxigênio dissolvido em excesso e $S_{O_2}^{SAT}$ [gO_2/m^3] é a concentração de saturação de oxigênio no ar.

O fator fotossintético térmico ($f_{T,FS}$) (Equação 12) considera os efeitos da temperatura no crescimento das microalgas. A temperatura ótima para o crescimento das algas varia entre 15 e 25 °C, dependendo da espécie (LARSDOTTER, 2006; BITOG *et al.*, 2011). O fator fotossintético térmico está representado no modelo seguindo o estudo de Dauta *et al.* (1990) apud Solimeno (2015).

$$f_{T,FS}(T) = e^{-\left(\frac{T - T_{opt}}{s}\right)^2} \quad (12)$$

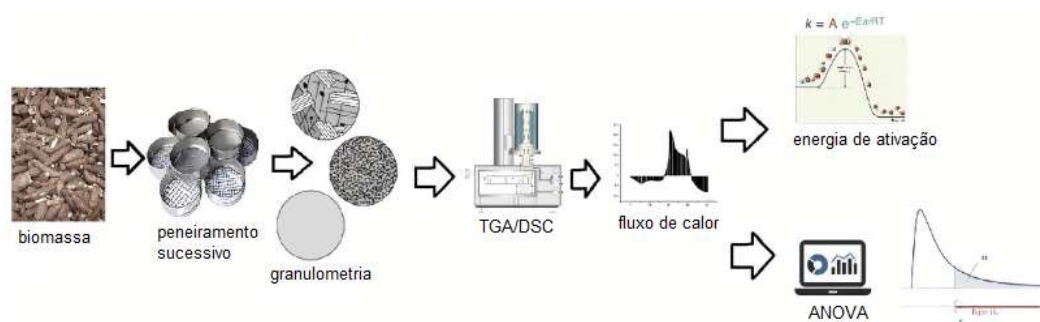
Onde T_{opt} foi assumido igual a 25 °C (DAUTA *et al.*, 1990) e s é o ajuste empírico do valor do parâmetro.

As constantes utilizadas na simulação encontram-se no Apêndice II.

4.2.1.6 Metodologia Experimental – Efluente Sólido - Biomassa

Na Figura 24 é mostrado um resumo da metodologia experimental para análise da biomassa. Após o processamento na indústria, as cascas foram levadas para o laboratório e tratadas para que suas propriedades fossem mantidas. A biomassa passou por peneiramento sucessivo e foi separada por granulometria média e então procedeu-se os ensaios TGA e DSC a fim de determinar a energia de ativação e as variáveis de maior influência no processo.

Figura 24 – Metodologia de Análise - Biomassa



Fonte: O autor.

4.2.1.7 Análise Imediata e Elementar – Biomassa

O conhecimento das propriedades de um combustível e como elas influenciam o desenvolvimento do processo de conversão é de importância fundamental para o controle do processo, bem como para a previsão do comportamento da combustão e liberação de energia. No caso de biomassas, esses parâmetros são básicos para a seleção da conversão adequada. Para obter esses parâmetros, foram realizadas análise imediata e elementar da biomassa. A análise elementar (C, H e N) da biomassa de mandioca foi realizada usando analisador elementar (PerkinElmer 2400 series ii) e a análise imediata a foi conduzida usando analisador termogravimétrico (SDT Q600).

4.2.1.8 Termogravimetria e Calorimetria Exploratória Diferencial – Biomassa

A termogravimetria (TG) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC) são usadas para caracterizar a decomposição do resíduo de mandioca realizado neste estudo (REIS *et al.*, 2016). As mudanças na massa de uma amostra devido a desidratação, oxidação ou decomposição são determinadas como uma função de temperatura e tempo (KI *et al.*, 2013, OLUWASINA *et al.*, 2019, GAZZOTTI *et al.*, 2019, QIN *et al.*, 2019). O fluxo de calor foi monitorado durante as mudanças de temperatura. Este monitoramento foi realizado com auxílio de equipamento SDT Q600, que pode monitorar simultaneamente a variação de massa (TGA – análise termogravimétrica) e o fluxo de calor obtido a partir de (DSC – calorimetria exploratória diferencial). As amostras foram colocadas em cadinhos de alumina, e a atmosfera do forno foi controlada usando fluxos de nitrogênio e ar. Essas condições são representativas da decomposição térmica do resíduo de mandioca com gases inertes e reagentes, respectivamente. As calibrações de massa foram realizadas usando um cadinho de alumina vazio como referência. As amostras utilizadas durante a corrida experimental são mostradas na Tabela 23.

Tabela 23 – Temperaturas características obtidas – atmosfera oxidante (ar)

Run	Taxa de aquecimento (° C min⁻¹)	Amostra de massa inicial (mg)	Taxa de fluxo (L min⁻¹)
(a)	15	18,08	
(b)	20	14,58	50-100
(c)	25	20,59	

Os experimentos TGA-DSC podem rastrear as transformações típicas que ocorrem durante a conversão, processar e quantificar a quantidade de energia liberada. Esses dados são preciosos para selecionar e estimar o desempenho do sistema de energia a ser usado.

4.2.1.9 Estudo Cinético

As análises termogravimetria (TG) e a termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas para identificar os eventos durante os experimentos (OSMAN *et al.*, 2019, JANKOVIC, 2013, MONIKA, 2019, ALAVI *et al.*, 2019, SIMONKOVA & SULCOVA, 2019, BUCS *et al.*, 2019). Esses dados foram usados para investigar o comportamento da conversão da biomassa da mandioca. Durante o processo de conversão térmica do resíduo, as reações heterogêneas ocorrem, assim, propôs-se usar um método adequado para a análise, que consiste em determinar os parâmetros cinéticos usando dados experimentais. No processo cinético heterogêneo, a concentração de interesse é geralmente a da região interfacial da reação. Porém, de acordo com Arenas *et al.* (2019), esta concentração não pode ser facilmente determinada. Assim, a avaliação do comportamento cinético é obtida usando a fração de conversão do reagente (α). Esse procedimento é adotado neste estudo. A fração de conversão adotada, α , conforme definido na Equação 13:

$$\alpha = \frac{(w_i - w_t)}{(w_i - w_f)} \quad (13)$$

onde w_t é a massa da amostra em um determinado momento t (min) e w_i e w_f referem-se a valores no início e no final da perda de massa da amostra (mg). A variação da fração de conversão da amostra sólida durante o tempo e temperatura sob atmosfera especificada, pode causar mudanças estruturais através do processo de decomposição ou transformação (ARENAS *et al.*, 2019). A taxa de transformação é dada pela Equação 14.

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (14)$$

Onde k é a constante de taxa de reação e $f(\alpha)$ se refere ao modelo que representa o mecanismo de reação. A Equação 14 expressa a taxa de conversão, da/dt , a uma temperatura constante em função da perda de concentração do reagente. A constante de taxa k é geralmente dada pela Equação de Arrhenius (Equação 15), que explica os efeitos da temperatura na velocidade das reações químicas:

$$k = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (15)$$

onde Ea é a energia de ativação aparente (kJ mol^{-1}), A é o fator pré-exponencial (min^{-1}), e R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K) e t é o tempo de reação (min). Ao combinar as Equações 14 e 15, a taxa de reação pode ser reescrita, como mostrado na Equação 16.

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (16)$$

Para o caso não isotérmico (processo TGA dinâmico), pode-se substituir a taxa de aquecimento β , $\beta = dT / dt$, na Equação 16, obtendo a Equação 17.

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) f(\alpha) \quad (17)$$

A forma integral resultante da Equação 17 pode ser escrita como na Equação 18

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (18)$$

onde $g(\alpha)$: forma integral da equação do modelo de reação.

Os métodos Ozawa – Flynn – Wall (OFW) e Friedman (F) são comumente aplicados para a determinação da energia de ativação aparente, são independentes da taxa da função assumida e são chamados de métodos sem modelo para a determinação da energia de ativação aparente de conversão global. Esses métodos são usados neste estudo para estimar a energia de ativação do bagaço de mandioca durante o processo de gaseificação na faixa de taxa de conversão de 10 a 90%. A Tabela 24 mostra as equações do modelo para a análise utilizado neste estudo.

Tabela 24 – Métodos matemáticos para determinação da energia de ativação

Método	Equação
Friedman (F)	$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln A + \ln[f(\alpha)] - \frac{Ea}{RT}$
Ozawa-Flynn-Wall (OFW)	$\log(\beta) = \log\left(\frac{AEa}{Rg(\alpha)}\right) - 2,35 - 0,46\left(\frac{Ea}{RT}\right)$

Então, a energia de ativação aparente, Ea , pode ser determinada da inclinação do ajuste da linha ($-Ea/R$), determinado plotando $\ln(\beta)$ versus $1000/T$ para o método Ozawa–Flynn–Wall (OFW) (ARENAS *et al.*, 2019) ou $\ln(d\alpha / dt)$ versus $1000/T$ para o método Friedman (F) usando os mesmos dados de conversão em diferentes taxas de aquecimento.

4.2.2 Efluente Industrial – Siderúrgico

4.2.2.1 DOE – Método de Taguchi

Conforme mostrado no item 4.2.1.1, foi realizado um planejamento experimental utilizando o método de Taguchi. Os experimentos foram desenvolvidos como apresentado nas Tabelas 16 e 17.

4.2.2.2 DOE – Delineamento Composto Central Rotacional

Conforme mostrado no item 3.6.1.2, foi realizado um planejamento experimental utilizando delineamento composto central rotacional. O projeto de experimento baseado no método DCCR foi utilizado nos experimentos para estudar os dois parâmetros mais significativos encontrados pela metodologia de Taguchi (diluição e inoculação) e um parâmetro de saída (concentração microalgal). Os parâmetros foram variados conforme mostrado na Tabela 25. Os parâmetros luminosidade e aeração foram fixados respectivamente em 150 lux e SCO_2 estimado em $0,8 \text{ gC-CO}_2/\text{m}^3$ correspondente a 100% de aeração. O planejamento dos ensaios é apresentado na Tabela 26.

Tabela 25 – Método DCCR – Parâmetros para arranjo com pontos axiais e central

Fatores	-1,41	-1	0	1	+1,41
A – Diluição (x)	40	50	75	100	110
B – Inoculação (dias)	3	5	7	9	10

Tabela 26 – Planejamento experimental DCCR – 2 variáveis

Teste	A	B	Diluição (x)	Inoculação (dias)
1	-1	-1	50	5
2	-1	1	50	9
3	1	-1	100	5
4	1	1	100	9
5	0	0	75	7
6	-1,41	0	40	7
7	+1,41	0	110	7
8	0	-1,41	75	3
9	0	+1,41	75	10
10	0	0	75	7

4.2.2.3 Metodologia Experimental – Efluente Siderúrgico

Procede-se conforme descrito no item 4.2.1.2.

As diluições para o efluente EP-I foram realizadas em uma etapa conforme Tabela 27, a seguir. Para este caso foi adotado o tempo de residência conforme planejamento experimental.

Tabela 27 – Diluições EP – I

Manipueira/Água (mL)		Manipueira diluída / Microalgas	Volume útil de trabalho do reator (mL)	Volume total do reator (mL)
Proporção	Diluição			
2:200	100	340+60	400	500
4:200	50			

4.2.2.4 Metodologia analítica – Efluente Siderúrgico

Foram analisadas a taxa de crescimento, remoção de nutrientes e taxa de biofixação e caracterização físico-química conforme descrito no item 4.2.1.3.

4.2.2.5 Automatização e monitoramento – Efluente Siderúrgico

Procedeu-se conforme descrito no item 4.2.1.4.

4.2.2.6 Simulação e modelo matemático – Efluente Siderúrgico

Procedeu-se conforme descrito no item 4.2.1.5.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Efluente Agroindustrial

5.1.1 Efluente Líquido - Manipueira

5.1.1.1 Remoção de Nutrientes

O tratamento biológico foi realizado de acordo com as Tabelas 20 e 21 (EP-AI), para reduzir a carga orgânica, enquadrar o efluente nos parâmetros legais.

A Tabela 28 apresenta os resultados da composição físico-química do efluente e da biodegradabilidade do efluente da indústria do aço natural, em comparação com alguns parâmetros de lançamento de padrões da União Europeia e do Japão e com a faixa de valores encontrados na literatura (MEJ, 1974; NEC, 2008; PEC, 1991; SEI 1986). É mostrada a média das medições dos testes em triplicata.

Tabela 28 – Composição físico-química do efluente EP-AI antes e após o tratamento biológico

Parâmetros (g L ⁻¹)	Faixa	Faixa	In natura	Após tratamento biológico	Padrões de lançamento		
	Literatura (1)	Literatura (2)			Brasil RJ	UE	Japão
ST	6,0-85,0	56,70	52,69	12,92	0,5	0,04 (90%)	--
STF	2,73	8,00	2,73	2,67	--	--	--
STV	49,95	48,70	49,95	10,25	--	--	--
pH	4,0-5,6	4,3-6,6	4,5	--	5,0-9,0	--	--
Cianeto	0,14-0,68	0,002-0,023	0,003	<3,00.10 ⁻⁵	0,001	--	0,001
COT	--	--	0,001	--	0,005	--	--
DQO	32-194	2-16	57,2	40,62	--(60%)	0,13 (75%)	0,16
DBO ₅	8-40	2-12	24,7	--	--(70%)	0,03(70%)	0,16
DQO/DBO ₅	2,37-24,25	1,00-2,37	2,3	--	--	--	--
Fósforo	0,11-0,70	0,02-0,09	0,18	0,02.10 ⁻³	0,001	0,001(80%)	0,016
Nitrogênio	0,35-2,24	0,07-0,53	0,08	0,03	0,010	0,010(70%)	0,120

Valores referentes ao processamento em (1) casas de farinha e (2) fecularias

ST-Sólidos Totais, STF-Sólidos Totais Fixos e STV-Sólidos Totais Voláteis

Padrões de Lançamento de Efluente: Brasil (INEA NT-202. RT-10, de 12/12/1986 e CONAMA 357/05)

União Europeia (91/271/ECC) e Japão (363/1974). (--) Não Especificado ou não detectado.

As condições de tolerância para o crescimento e a biorremediação de células foram identificadas e as diluições de 100x e 50x foram testadas. O efluente foi tratado em fotobiorreatores por 8 e 11 dias. Além disso, a luminosidade (150 e 300 ($\mu\text{E m}^{-2}$) $^{-1}$) e a aeração (50% e 100%) foram reduzidas a fim de encontrar as condições que maximizassem o cultivo.

A Tabela 28 apresenta a média dos resultados da composição físico-química das águas residuais in natura, comparada aos resultados após biorremediação e com alguns parâmetros (MEJ, 1974; NEC, 2008; PEC, 1991; SEI, 1986).

Nas Figuras 25 e 26 são mostrados os sistemas aerados de algas utilizados no tratamento biológico do EP-AI, etapa 1 (Figura 25) e etapa 2 (Figura 26).

Figura 25 – EP-AI - Etapa 1 – antes (a) e após (b) tratamento biológico



Fonte: O autor

Figura 26 – EP-AI - Etapa 2 – antes (a) e após (b) tratamento biológico



Fonte: O autor

Nas Figuras 25(b) e 26(b), fotobiorreatores com coloração turva demonstram ineficiência do tratamento biológico e fotobiorreatores com coloração esverdeada (25(a) e 26(a)), eficiência.

Ao comparar os resultados da biorremediação com os valores in natura do efluente da Tabela 28, pode-se observar que os índices melhoraram e passaram a se enquadrar nas Normas de Publicação Nacional e Internacional, comprovando a eficiência da biorremediação via microalgas.

Ao comparar os resultados com os valores acima da faixa de valores da literatura, pode-se observar que o resultado encontrado neste estudo está dentro da faixa de valores. O índice DQO encontrado excede os padrões de lançamento estabelecidos por padrões nacionais e pode comprometer a vida marinha se lançado sem pré-tratamento. Percebe-se também que o efluente é biodegradável e deve ser tratado por processos biológicos.

Oliveira *et al.* (2017) utilizaram efluente suíno, rico em fósforo e nitrogênio inorgânico, para a produção da microalga *Spirulina platensis* e observaram a redução de DQO e remoção de fósforo, além da produção de biomassa algal. Yang *et al.* (2016) usaram microalgas para tratar efluentes e absorção de metal. Lam *et al.* (2017) usaram microalgas para remover nitrogênio e fósforo de efluentes domésticos.

A Tabela 29 apresenta o teste e os resultados para N, P e concentração do no efluente, após o tratamento em cada teste realizado.

Tabela 29 – Análise de remoção de nutrientes (N e P) – Taguchi – EP-AI

Teste	Diluição (x)	Inoculação (dias)	Aeração (%)	Luminosidade ($\mu\text{E m}^{-2}$) ⁻¹	Xalga (g L ⁻¹)	N (g L ⁻¹)	P (g L ⁻¹)
1	100	11	50	300	0,8033	--	0,0001
2	100	11	50	150	0,6645	--	--
3	100	8	100	300	0,7565	0,0003	0,0001
4	100	8	100	150	0,7680	0,0000	0,0002
5	50	11	50	300	0,7345	0,0015	0,0017
6	50	11	50	150	0,8218	0,0011	0,0013
7	50	8	100	300	0,9380	0,0001	0,0012
8	50	8	100	150	0,7836	0,0010	0,0015

(--) não detectado

A seguir, na Tabela 30 é mostrado os resultados de produtividade, biofixação e remoção de nutrientes

Tabela 30 – Eficiência do tratamento biológico EP-AI

Teste	Produtividade (gL⁻¹d⁻¹)	Eficiência de Remoção de Nutrientes (%)	Fixação de CO₂ (gL⁻¹d⁻¹)
1	0,07	100	0,13
2	0,06	100	0,11
3	0,09	99,5	0,16
4	0,09	98,7	0,16
5	0,07	97,5	0,17
6	0,07	98,0	0,14
7	0,11	97,1	0,20
8	0,11	97,0	0,20

O teste 8 para EP-AI, apresentou índice ligeiramente superior aos demais, apresentando vantagem na produtividade ($p < 0,05$). Os testes 7 e 8 apresentaram a menor remoção que os outros, provavelmente devido a um curto período de inoculação associado a uma alta taxa de diluição.

A seguir nas Tabelas 31 a 33 os resultados do presente estudo são comparados com os valores encontrados na literatura.

Tabela 31 – Biofixação em diferentes espécies de algas – EP– AI

Microalga	Biofixação CO₂ (gL⁻¹d⁻¹)
Chlorella Kessler [Arbib <i>et al.</i> , 2014]	0,11 – 0,17
Chlorella Vulgaris [Lam <i>et al.</i> , 2013]	0,02 – 1,28
Botryococcusbraunii [Nascimento <i>et al.</i> , 2015]	0,29 – 0,56
Scenedesmusobliquu [Arbib <i>et al.</i> , 2014]	0,00 – 0,50
Chlorella Minutíssima [Este estudo]	0,11 – 0,20

Tabela 32 – Comparativo na Produtividade da microalga – EP– AI

Microalga	Produtividade (gL ⁻¹ d ⁻¹)
Botryococcusbraunii [Cabanelas <i>et al.</i> , 2013]	0,10 – 0,28
Chlamydomonasbiconvexa [Santana <i>et al.</i> , 2017]	0,13 – 0,22
Chlorellavulgaris [Cabanelas <i>et al.</i> , 2013]	0,05 – 0,12
Desmodesmuscommunis [Samorì <i>et al.</i> , 2013]	0,02 – 0,23
Desmodesmussp [Diniz <i>et al.</i> , 2017]	0,04 – 0,05
Chlorella Minutíssima [Este estudo]	0,06 – 0,11

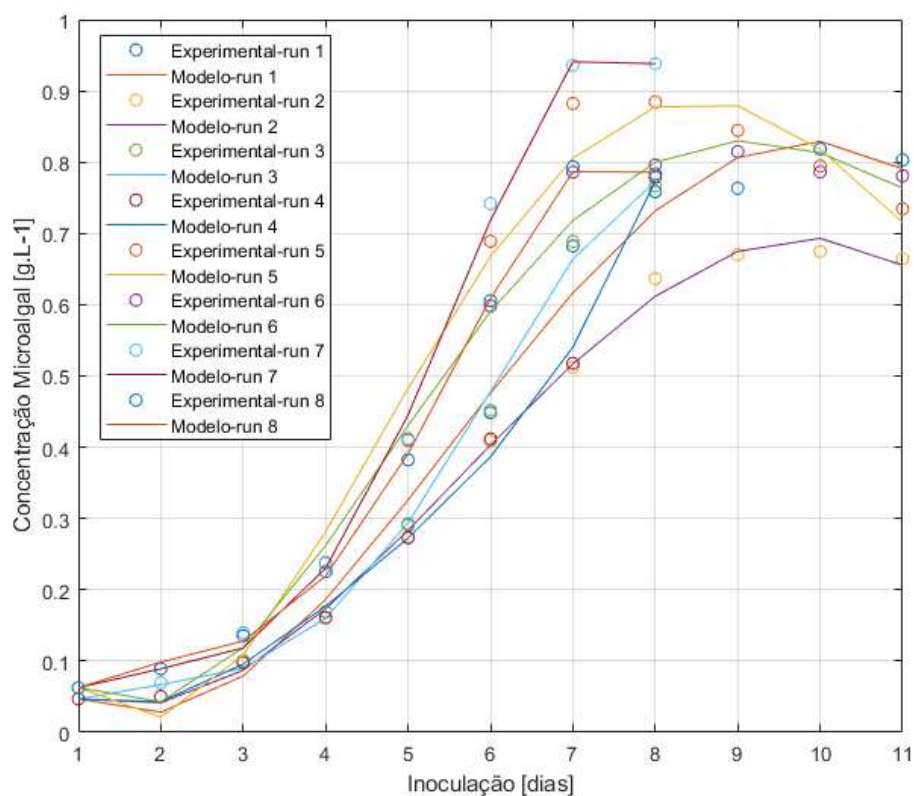
Tabela 33 – Remoção de nutrientes – EP– AI

Efluente x Microalga	Redução %
Chlorella sp [Chen <i>et al.</i> , 2017]	
Cinzas ricas em nutrientes e gases de combustão	80,7
Chlorella Vulgaris [Molazadeh <i>et al.</i> , 2019]	
Estação de tratamento de lagoa	81,6
Chlorella sp [Tagliaferro <i>et al.</i> , 2019]	
Lixiviação de aterro	86,6
Chlorella minutíssima [Este estudo]	
Manipueira	97,0-100

5.1.1.2 Modelo matemático x dados experimentais

A Figura 27 mostra a comparação entre os valores da corrida experimental e o modelo matemático desenvolvido.

Figura 27 – Concentração de microalga – Método Taguchi – EP-AI



Fonte: O autor

Observando a Figura 27 é possível notar a presença das fases de crescimento relatadas no item 3.2.3. As curvas de medidas via sensores e as simuladas possuem a mesma tendência demonstrando eficiência no modelo matemático e validação do modelo via testes em escala laboratorial. Os demais resultados estão apresentados no Apêndice I, com os experimentos realizados em triplicata e os respectivos intervalos de confiança.

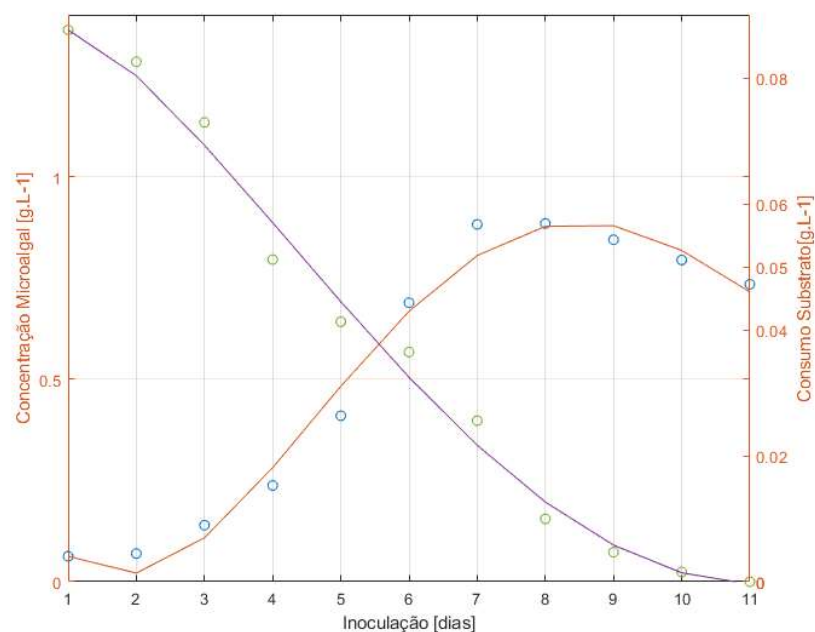
Na Tabela 34 é mostrado polinômio característico ajustado via métodos dos mínimos quadráticos de cada simulação relacionada a cada corrida experimental.

Tabela 34 – Polinômio Característico de cada corrida experimental EP-AI

Run	Polinômio característico EP-AI
1	$0,0001x^4 - 0,0056x^3 + 0,0725x^2 - 0,2134x - 0,2077$
2	$- 0,0031x^3 + 0,0463x^2 - 0,1290x - 0,1386$
3	$- 0,0013x^4 + 0,0216x^3 - 0,0974x^2 + 0,1861x - 0,0673$
4	$0,0007x^4 - 0,0126x^3 + 0,0872x^2 - 0,1914x - 0,1659$
5	$0,0005x^4 - 0,0172x^3 + 0,1679x^2 - 0,4603x - 0,3994$
6	$0,0004x^4 - 0,0126x^3 + 0,1256x^2 - 0,3382x - 0,3117$
7	$- 0,0027x^4 + 0,0412x^3 - 0,1808x^2 + 0,3263x - 0,1264$
8	$- 0,0022x^4 + 0,0336x^3 - 0,1518x^2 + 0,2914x - 0,1111$

Na Figura 28, é mostrada a remoção de nutrientes em comparação ao crescimento/concentração microalgal. É apresentado o resultado da corrida experimental 5 (run 5) por apresentar todas as fases de desenvolvimento do microrganismo no efluente. Os demais resultados estão apresentados no Apêndice I. Foram modelados o consumo de fósforo e nitrogênio (amoniaco).

Figura 28 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 5 – EP-AI



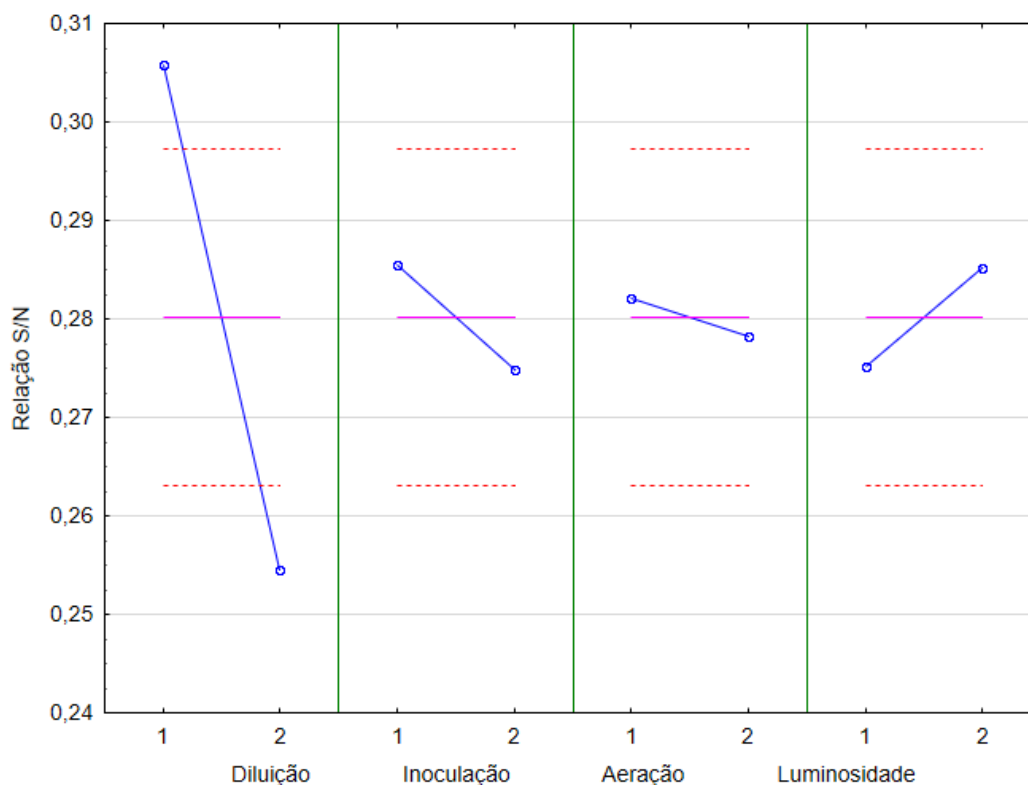
Fonte: O autor

Na Figura 28, observa-se o comportamento descrito por Monod (1949), demonstra ainda a comparação entre resultados experimentais e simulados com a mesma tendência de crescimento microalga e consumo de substratos.

A comparação entre o modelo matemático desenvolvido e os testes realizados em laboratório demonstram a eficiência do modelo matemático adotado.

Os gráficos de efeitos principais usando o método de Taguchi para as variáveis dependentes, concentração celular, remoção de nutrientes e biofixação de CO₂ são mostrados na Figura 29.

Figura 29 – Gráfico de efeitos principais – Taguchi – EP-AI



Fonte: O autor

Conforme mostrado na Figura 29, diluição 2 (100x), inoculação 2 (11 dias), aeração 1 (50%) e luminosidade 2 (300) forneceram a melhor resposta para concentração de células microalgal.

Na Tabela 35 é realizada a análise estatística dos dados, demonstrando que os valores de F e p confirmam a significância das variáveis independentes adotadas para os testes.

Tabela 35 – ANOVA – Xalga – EP-AI

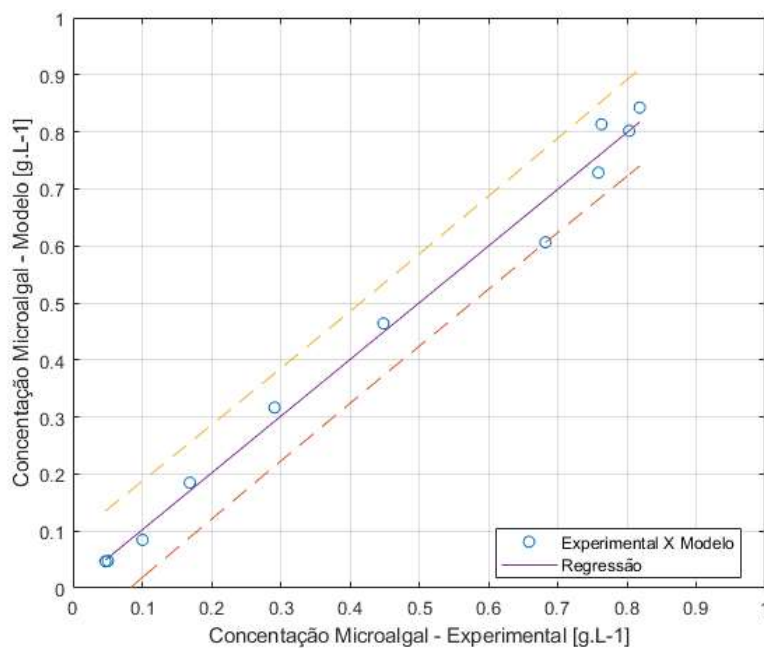
	Ss	df	MS	F	p
Diluição	0,005250	1	0,005250	17,93714	0,024093
Inoculação	0,000223	1	0,000223	0,76300	0,446681
Aeração	0,000031	1	0,000031	0,10752	0,764534
Luminosidade	0,000201	1	0,000201	0,68792	0,467703
Residual	0,000878	3	0,000878		

Ss – soma dos quadrados, *df* – grau de liberdade, *MS* – média dos quadrados, *F* – significância, *p* – *p*-value

Observando a ANOVA da Tabela 35, parâmetro mais significativo é a diluição. Seguido da inoculação, que apesar de não apresentar $p < 0,05$ foi escolhido esse parâmetro por ser o de menor valor para proceder a otimização.

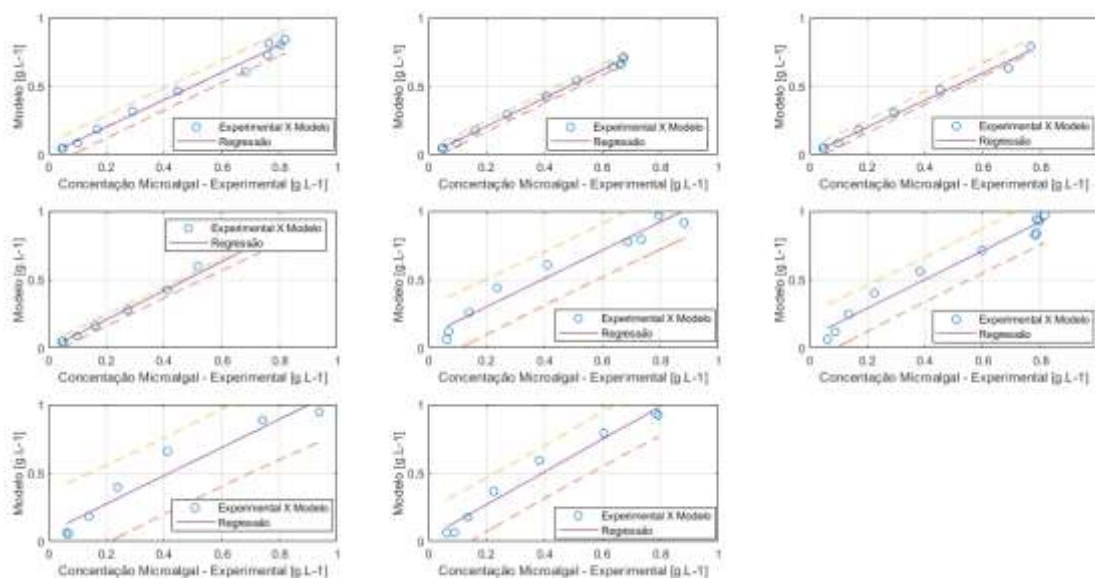
A fim de correlacionar a concentração de microalga obtida via modelo previsão versus dados experimentais, foram plotados conforme Figura 30 da corrida de experimentos 1 e a Figura 31 do panorama geral. Os dados de cada ensaio estão disponíveis no Apêndice I.

Figura 30 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 1 – EP-AI



Fonte: O autor

Figura 31 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – Geral – EP-AI



Fonte: O autor

Observando a Figura 31 é possível estabelecer uma relação entre os valores preditos e medidos. Utilizou-se a correlação de Spearman (Tabela 36) a fim de quantificar essa relação, essa métrica baseia-se na tendência sem se preocupar com a linearidade dos dados.

Tabela 36 – Correlação de Spearman – EP-AI

run	correlação
1	0,9909
2	1,0000
3	1,0000
4	1,0000
5	0,9545
6	0,9909
7	0,9524
8	0,9762

Os resultados da Tabela 36, demonstram a eficiência do modelo matemático desenvolvido apresentando uma correlação positiva e próxima de 1.

5.1.2 Efluente Sólido - Biomassa

5.1.2.1 Método de Taguchi

O planejamento experimental foi realizado utilizando o método Taguchi. Os parâmetros foram variados conforme mostrado na Tabela 37. Foi usado o planejamento do experimento de um arranjo ortogonal L₉. Cada experimento foi realizado com atmosfera oxidante (ar) e repetido usando atmosfera inerte (N₂) para comparação.

5.1.2.2 Comportamento do fluxo de calor (FC) - atmosfera (ar)

Utilizando os dados da Tabela 37, foi possível criar cenários com valores diferentes em vários fatores, conforme mostrado em Tabela 38, que permitiram inferir a melhor combinação destes parâmetros para obter o maior fluxo de calor.

Tabela 37 – Biomassa – Taguchi – Nível dos parâmetros para arranjo ortogonal L₉

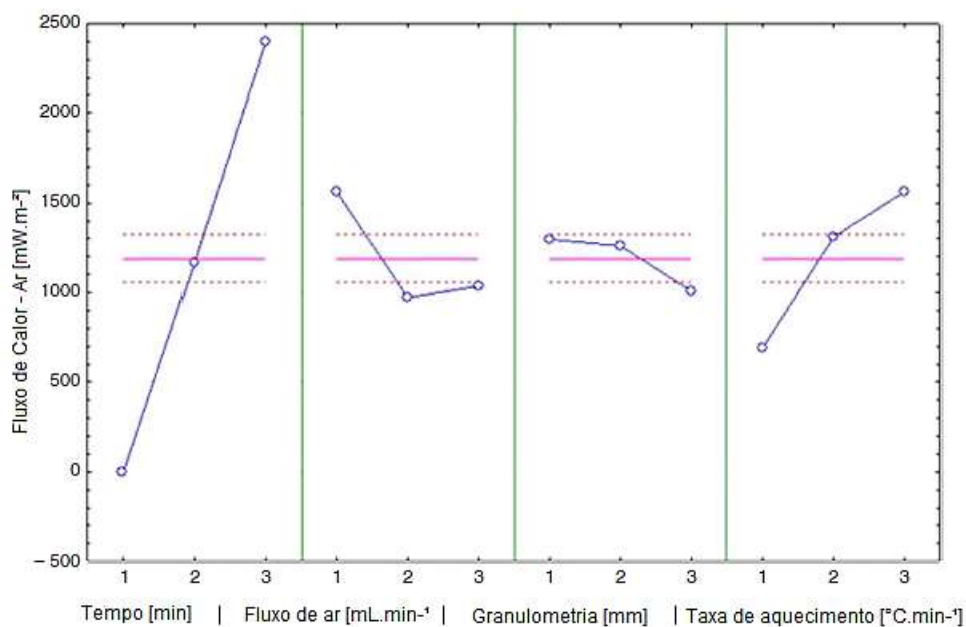
Fatores	Nível Baixo	Nível Médio	Nível Alto
A – Tempo (min)	10	20	30
B – Fluxo de Ar (mL min⁻¹)	50	75	100
C – Tamanho da Partícula (mm)	0,42-0,71	0,71-1,00	1,00-1,68
D – Taxa de aquecimento (°C min⁻¹)	15	20	25

Tabela 38 – Planejamento Experimental Taguchi – 4 variáveis - atmosfera oxidante (Ar)

Run	Fator				Tempo (min)	Fluxo de ar (mL min ⁻¹)	Tamanho Particula (mm)	Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹)	Fluxo de Calor (mW mg ⁻¹)	
	A	B	C	D						
01	1	1	1	1	10	50	0,42-0,71	15	-1,02	-0,88
02	1	2	2	2	10	75	0,71-1,00	20	-1,72	-1,55
03	1	3	3	3	10	100	1,00-1,68	25	1,78	1,96
04	2	1	2	3	20	50	0,71-1,00	25	101,59	91,43
05	2	2	3	1	20	75	1,00-1,68	15	14,41	14,76
06	2	3	1	2	20	100	0,42-0,71	20	89,94	80,95
07	3	1	3	2	30	50	1,00-1,68	20	196,41	169,92
08	3	2	1	3	30	75	0,42-0,71	25	123,37	135,71
09	3	3	2	1	30	100	0,71-1,00	15	105,87	95,26

Com os resultados da Tabela 38, foi possível elaborar a Figura 32 representando os efeitos de cada fator na resposta do fluxo de calor (FC), em que os maiores valores de FC são assumidos como o melhor para o processo de geração de calor durante a produção de energia.

Figura 32 – Efeito de parâmetros no FC usando atmosfera oxidante (ar)



Fonte: O autor

Na Figura 32 são apresentados os efeitos que cada fator exerce na variável resposta em relação aos valores médios. Os resultados mostram a diferença de amplitude entre os níveis dos fatores controláveis mais influentes: tempo, atmosfera fluxo de ar, tamanho de partícula e taxa de aquecimento. O tempo mostrou a maior diferença na amplitude em comparação com os outros fatores de influência. Vale ressaltar que quanto maior a amplitude entre a linha formada pela média da resposta variável em comparação com seus níveis mais baixos e mais altos, maior será o efeito dos fatores na variável resposta. A Figura 32 mostra a influência dos parâmetros no processo. Os resultados dos parâmetros da ANOVA são apresentados na Tabela 39.

Tabela 39 – ANOVA do Fluxo de Calor em relação à média - Atmosfera oxidante (Ar)

Fatores	Ss	DF	Ms	F	p
A – Tempo	17.326.280	2	8.663.138	636,96	$2,00 \times 10^{-10}$
B – Fluxo de Ar	1.266.378	2	633.189	46,55	$1,79 \times 10^{-05}$
C – Tamanho da Partícula	295.597	2	146.299	10,76	$4,11 \times 10^{-03}$
D – Taxa de aquecimento	2.424.292	2	1.212.146	89,12	$1,17 \times 10^{-06}$
Residual	122.407	9	13.601		

A análise ANOVA através do teste F pode ser declarada, com 95% de confiança, que os fatores: tempo, fluxo de ar, tamanho da partícula e taxa de aquecimento exercem efeitos mais fortes sobre o fluxo calor, apontando que os fatores que apresentam valor de p muito próximos do desejado ($p \leq 0,05$) para o determinado nível de significância, são considerados fatores significativos. Usando a relação sinal-ruído, foram encontrados os valores de cada parâmetro apresentando a melhor combinação para maximizar a variável de resposta (FC): tempo de teste de 30 min, fluxo de ar 10 mL min^{-1} o tamanho da partícula de 0,42–0,7 mm e taxa de aquecimento de $25 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

5.1.2.3 Resposta do fluxo de calor (FC) - atmosfera inerte (N₂)

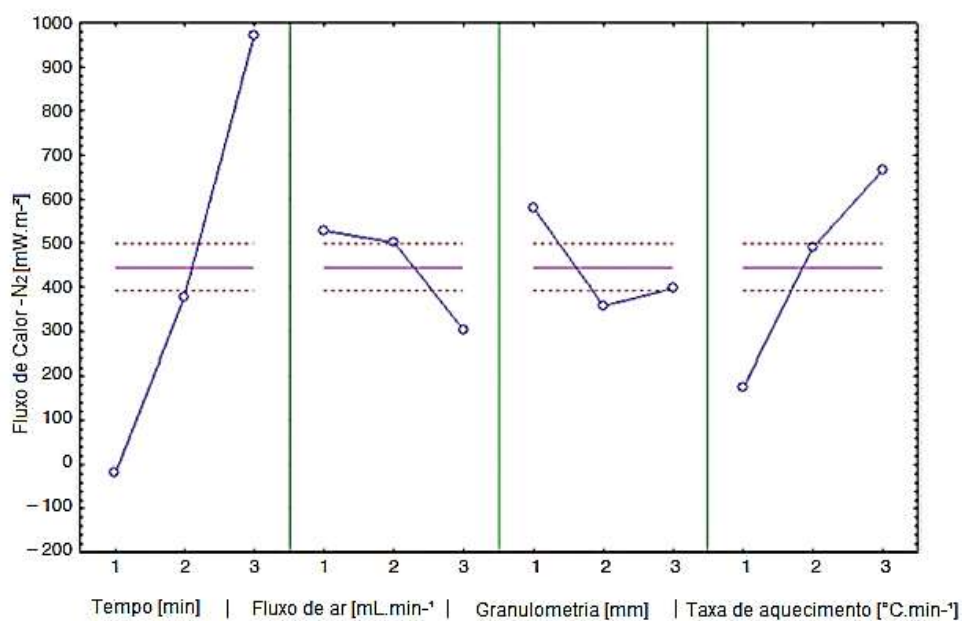
A Tabela 40 mostra cenários com valores diferentes de vários fatores e permite alcançar a melhor combinação desses parâmetros. Esses resultados simulam a decomposição térmica da biomassa.

Tabela 40 – Planejamento Experimental método Taguchi – 4 variáveis – gás inerte (N₂)

Run	Fator				Time (min)	Fluxo de ar (mL min ⁻¹)	Tamanho Particula (mm)	Taxa de Aquecimento (°C min ⁻¹)	Fluxo de Calor (mW mg ⁻¹)	
	A	B	C	D						
01	1	1	1	1	10	50	0,42-0,71	15	-3,93	-3,54
02	1	2	2	2	10	75	0,71-1,00	20	-0,21	-2,79
03	1	3	3	3	10	100	1,00-1,68	25	0,80	0,88
04	2	1	2	3	20	50	0,71-1,00	25	30,48	27,43
05	2	2	3	1	20	75	1,00-1,68	15	6,21	6,84
06	2	3	1	2	20	100	0,42-0,71	20	30,25	27,23
07	3	1	3	2	30	50	1,00-1,68	20	79,07	68,19
08	3	2	1	3	30	75	0,42-0,71	25	123,36	135,70
09	3	3	2	1	30	100	0,71-1,00	15	27,59	28,42

Com os resultados da Tabela 40, foi possível construir a Figura 33 representando os efeitos de cada fator no FC.

Figura 33 – Grafico de Efeitos Principais - Biomassa



Fonte: O autor

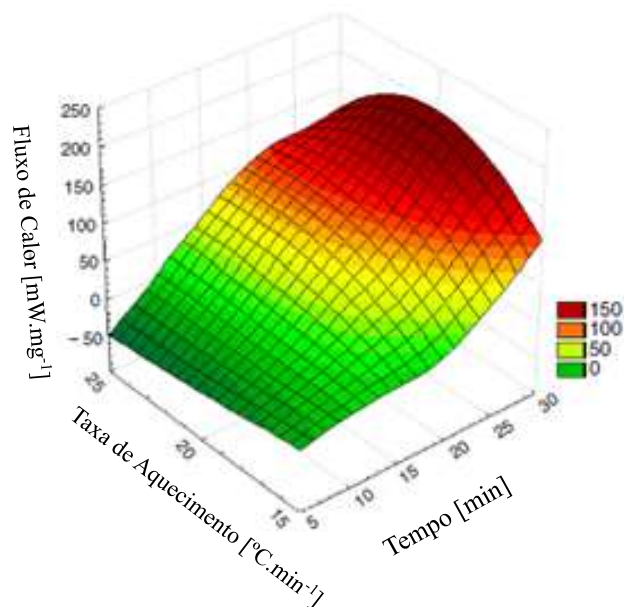
Na Figura 33 são apresentados os efeitos na variável de resposta com a diferença na amplitude dos níveis dos fatores: tempo, fluxo de N₂, tamanho de partícula e taxa de aquecimento. O fator tempo mostrou os maiores efeitos comparados com outros fatores. A Tabela 41 mostra os parâmetros de combinação obtido usando ANOVA.

Tabela 41 – ANOVA para Fluxo de Calor em relação à media – gás inerte (N₂)

Fatores	Ss	df	Ms	F	p
A – Tempo	2.975.480	2	1.478.740	699,04	1,02 x 10 ⁻¹⁰
B – Fluxo de Ar	179.644	2	89.822	42,20	2,67 x 10 ⁻⁰⁵
C – Tamanho da Particula	170.606	2	85.303	40,08	3,30 x 10 ⁻⁰⁵
D – Taxa de aquecimento	745.847	2	372.743	175,14	6,23 x 10 ⁻⁰⁶
Residual	19.154	9	2128		

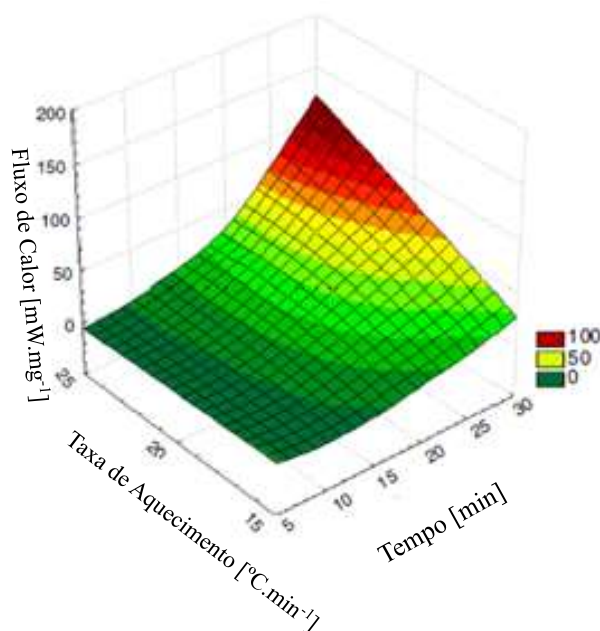
Usando ANOVA com teste F, pode-se concluir que, com 95% de confiança, os fatores tempo, fluxo de ar, tamanho de partícula e a taxa de aquecimento são os mais influentes na variável fluxo de calor. Foi determinado que os fatores de valores de p muito próximo do desejado ($p \leq 0,05$) para o dado nível de significância são considerados fatores significativos. Os parâmetros combinados para maximizar a resposta variável (FC) são as seguintes: tempo de teste de 30 min, fluxo de ar 10 mL.min⁻¹, o tamanho de partícula de 0,42-0,71 mm e taxa de aquecimento a 25 °C min⁻¹. As Figuras 34 e 35 mostram a relação do tempo, taxa de aquecimento para atmosfera oxidante (ar) e atmosfera de nitrogênio.

Figura 34 – Superfície do Fluxo de Calor vs Parâmetros Operacionais: Tempo (min) e Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) – atmosfera inerte (N_2)



Fonte: O autor

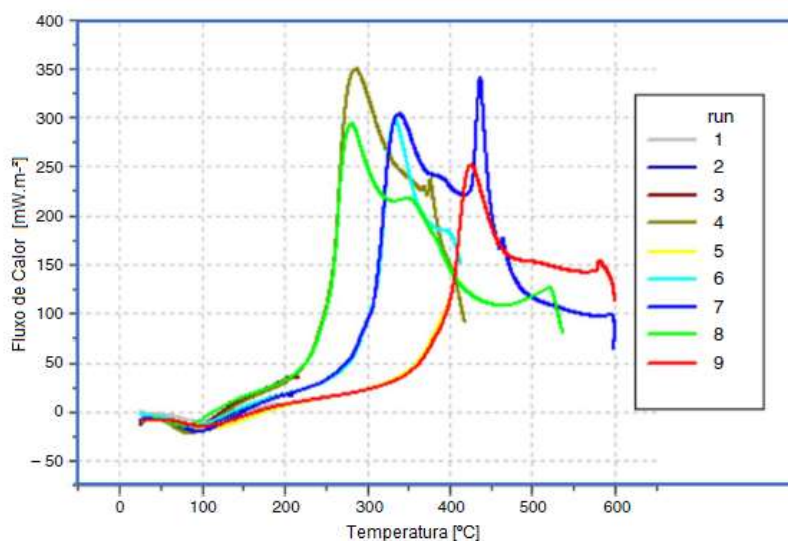
Figura 35 – Superfície do Fluxo de Calor como função da Taxa de Aquecimento ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$) e Tempo (min) – atmosfera inerte (N_2)



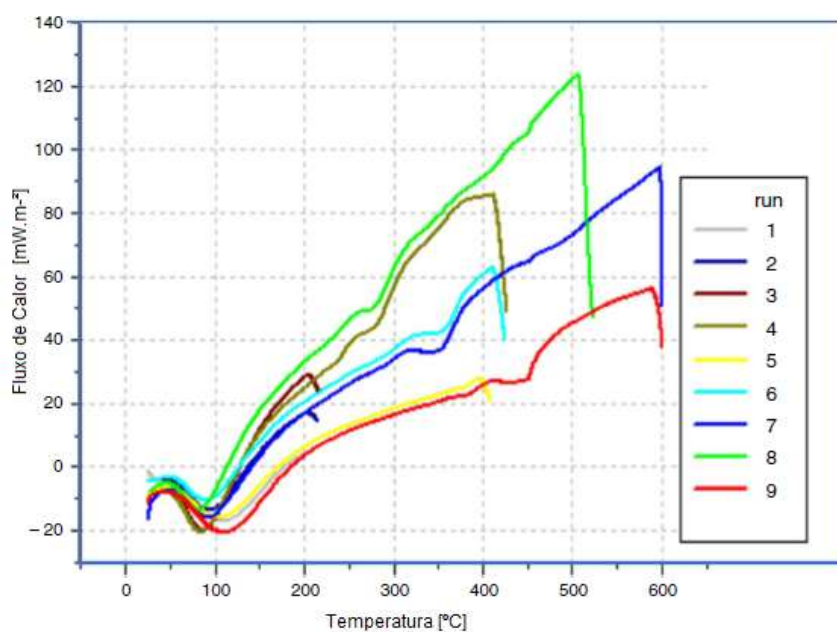
Fonte: O autor

As Figuras 36 e 37 mostram o comparativo dos efeitos do tempo e da temperatura no fluxo de calor para a atmosfera oxidante (ar) e atmosfera inerte (N_2), respectivamente.

Figura 36 – Fluxo de calor medido para os experimentos – atmosfera oxidante (ar)



Fonte: O autor

Figura 37 – Fluxo de calor medido para os experimentos – atmosfera inerte (N₂)

Fonte: O autor

Esses resultados mostraram tendências semelhantes com outros estudos (JANKOVIC, 2013, MONIKA, 2019, ALAVI *et al.*, 2019, SIMONKOVA; SULCOVA, 2019, BUCS *et al.*, 2019), com valores relativos refletindo as matérias-primas e condições experimentais. Em ambas as atmosferas (ar e nitrogênio), o estágio de desidratação ocorre antes de completar 150 °C (aproximadamente 7 min). Examinando a evolução tendências

mostradas na Figura 37 para a atmosfera não oxidante, observa-se que não há fase de despolimerização, que é característica na atmosfera oxidante (como visto na Figura 36). A atmosfera inerte não reagiu com o material; nenhuma característica de picos ou curvas de ombro é mostrada para a degradação da biomassa (despolimerização). Na Tabela 42 é mostrada uma comparação com os valores de temperatura e degradação de biomassa, o ombro da curva característica encontrada neste estudo e os valores apresentados na literatura (JANKOVIC, 2013).

Tabela 42 – Comparação das temperaturas características obtidas - atmosfera oxidante (ar)

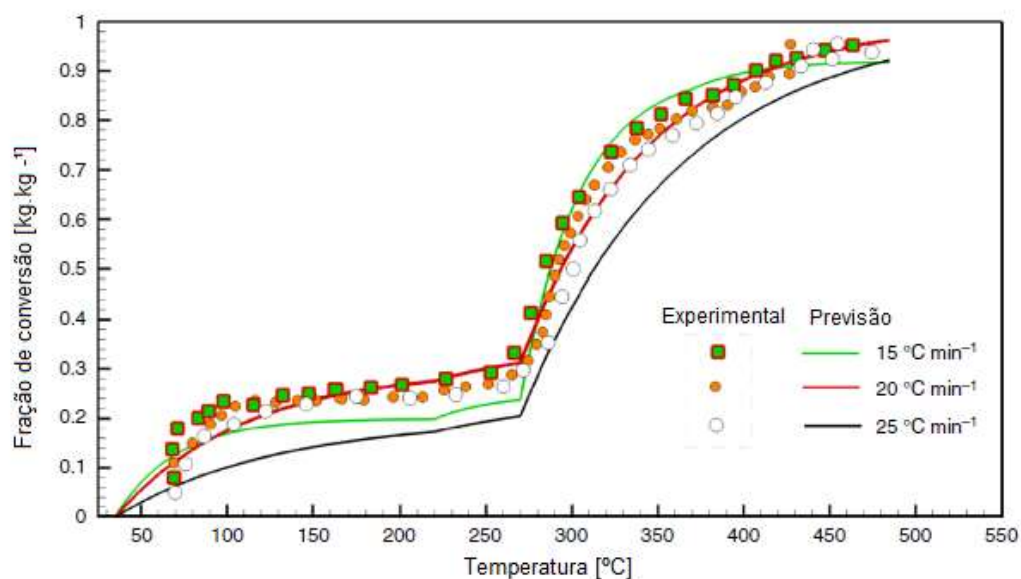
Referencia	β °C.min⁻¹	Pico 1 Tp₁ (°C)	Ombro Tp_{sh} (°C)	Pico 2 Tp₂ (°C)	Δ %<i>massa</i>
Jankovic	20	2	342,26	489,70	43,75
Carraro (run 07)	20	2	399,78	470,31	84,75
Carraro (run 08)	25	2	441,62	482,00	81,54
Carraro (run 09)	15	2	390,50	446,00	77,88

Para os experimentos, as corridas 7, 8 e 9 foram usadas ao mesmo tempo para comparação: 30 min e atmosfera oxidante (ar). A Tabela 42 mostra que os valores obtidos neste estudo são na mesma faixa observada na literatura (JANKOVIC, 2013). Diferenças, no entanto, são esperadas e observadas devido às variações sobre as matérias-primas, que dependem fortemente da cultura e condições de processamento. No entanto, conclui-se que a tendência geral da decomposição e reações poderiam ser consideradas universais para este tipo de resíduo. Os valores de conversão e os parâmetros cinéticos gerais podem ser assumidos como os valores médios e podem ser usados para projetar métodos sustentáveis para o uso ideal dos resíduos de mandioca nos produtores locais e instalações vizinhas, permitindo o uso eficaz de energia e materiais da biomassa.

5.1.2.4 Conversão do Bagaço de Mandioca

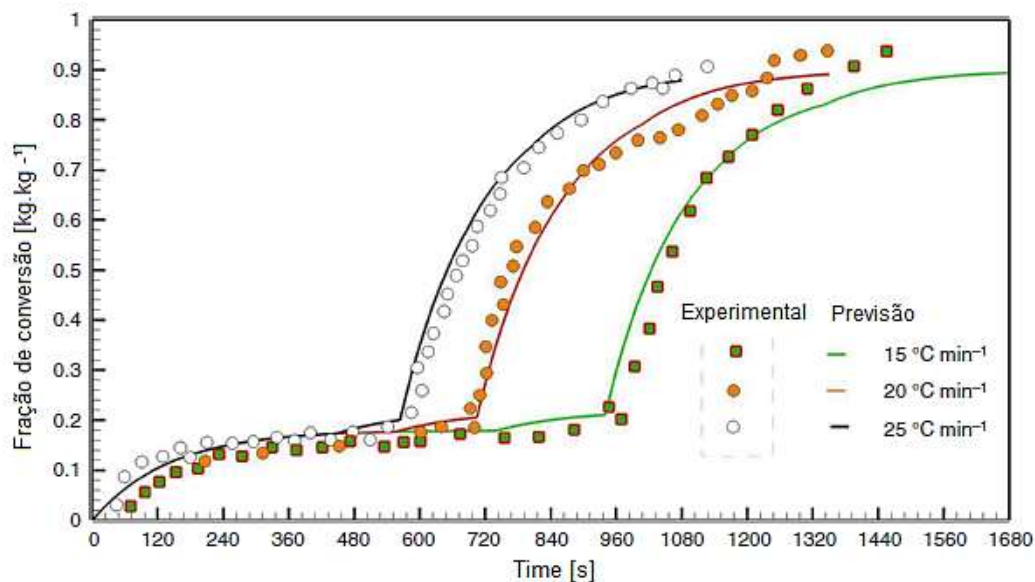
A taxa de conversão global de biomassa seca de resíduo de mandioca, mostrado nas Figuras 38 e 39 está associada à decomposição processos de hemicelulose e celulose.

Figura 38 – Comparação dos dados aquisição da fração de conversão fração e o modelo para diferentes taxas de aquecimento do resíduo de mandioca sob condições não isotérmicas ($E = 148,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $A = 7,19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)



Fonte: O autor

Figura 39 – Comparação do modelo previsão para a fração de conversão do resíduo da mandioca sob condições não isotérmicas ($E = 148,86 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $A = 7,19 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)



Fonte: O autor

A Figura 38 mostra 4 regiões distintas: uma primeira fase geralmente associada a desidratação da água remanescente até 100 °C, uma segunda região caracterizada por pequena perda de massa da decomposição de baixa temperatura, perda volátil e duas regiões de hemicelulose e decomposição da celulose, respectivamente. Assim, a energia de ativação dos parâmetros cinéticos (E), fator pré-exponencial (A) e o modelo de reação ($f(\alpha)$) foram determinados ajustando os dados termogravimétricos obtidos para o resíduo do bagaço de mandioca, em três diferentes taxas de aquecimento (15, 20 e 25 °C min⁻¹). Esses dados foram obtidos para a fração de conversão geral e analisada estatisticamente. Depois, os dados TGA/DSC foram usados para verificar a conversão do modelo adotado. A Figura 39 mostra a comparação do modelo com a previsão dos dados de termogravimetria em função da temperatura para as taxas de aquecimento consideradas. Como pode ser observado, um bom ajuste é obtido assumindo o modelo da Equação 19.

$$f(\alpha) = \alpha_{max} - \alpha \quad (19)$$

onde α se refere à taxa de conversão calculada na Equação 13 e α_{max} é a conversão máxima da fração para uma determinada faixa de temperatura.

5.1.2.5 Análise Imediata e Elementar

As análises, imediata e elementar do resíduo de mandioca, foram realizadas neste estudo. Para analisar a composição do resíduo, comparou-se os resultados com dados relatados para materiais comumente usados na conversão térmica para fins energéticos. Estas análises são frequentemente usadas para determinar a adequação de uma matéria-prima para conversão termoquímica em processos, como gaseificação, liquefação hidrotérmica, entre outros, e são usados aqui para avaliar as mudanças na composição da biomassa durante a transformação. Os resultados das análises imediata e elementar da biomassa de mandioca deste estudo e dados presentes na literatura são apresentados nas Tabelas 43 e 44.

Tabela 43 – Análise Imediata do resíduo da mandioca

Biomassa	Teor de umidade (%)	Teor de Carbono fixo (%)	Teor de Voláteis (%)	Teor de Cinzas (%)
Cana de açúcar [Valissev <i>et al.</i>]	10,40	12,39	85,49	2,12
Biomassa de madeira [Gonzalez <i>et al.</i>]	13,71	8,67	89,92	1,41
Mistura de bananeira [Aguado <i>et al.</i>]	7,83	11,01	80,78	8,21
Mandioca [Carraro <i>et al.</i>]	9,60	13,40	70,89	5,43

Tabela 44 – Análise Elementar do resíduo da mandioca

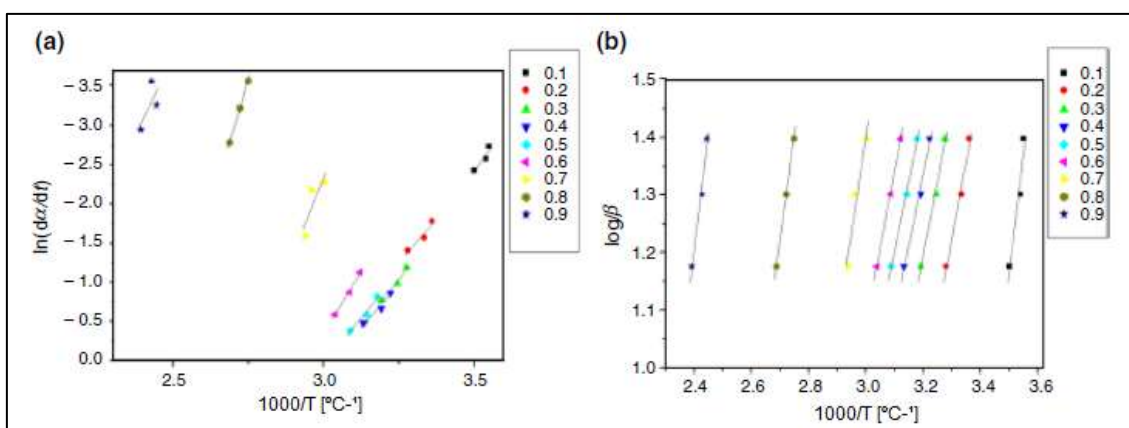
Biomassa	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Cl (%)
Cana de açúcar [Valissev <i>et al.</i>]	49,80	6,00	43,90	0,20	0,06	0,03
Biomassa de madeira [Gonzalez <i>et al.</i>]	49,88	7,35	41,08	1,52	0,17	--
Mistura de bananeira [Aguado <i>et al.</i>]	42,66	5,41	43,73	1,48	0,06	--
Mandioca [Carraro <i>et al.</i>]	49,40	6,10	44,60	0,17	0,10	0,10

Nota-se que a quantidade de carbono presente na biomassa da mandioca é semelhante ao da cana-de-açúcar e da biomassa da madeira, mas superior ao da mistura de bananeira e biomassa de algas. Assim, espera-se que este resíduo seja adequado para a conversão de energia. Maiores quantidades de carbono e hidrogênio presentes na biomassa levam à conversão em biocombustível, pois seus conteúdos se correlacionam positivamente com o maior poder calorífico. Além disso, grandes quantidades de carbono e oxigênio na biomassa levam à formação de CO₂ e CO na gaseificação, enquanto baixas concentrações de nitrogênio minimizam as emissões de NO_x (AZIZI *et al.*, 2018). Para a biomassa obteve-se: 13,40% de umidade, 79,89% de carbono fixo e 5,43% de cinzas. Saber a proporção desses componentes é essencial para o processo de conversão termoquímica e para selecionar as condições de reação, o tipo de catalisador a ser empregado e o configuração do reator (LIU *et al.*, 2017).

5.1.2.6 Avaliação da Energia de Ativação

Os dados das diferentes taxas de aquecimento foram aplicados nos métodos de isoconversão de Friedman e Ozawa – Flynn – Wall (OFW) usando o ajuste linear dos resultados, conforme mostrado na Figura 40. Na Figura 40 (a) e (b), uma aproximação passo a passo do ajuste linear obtidos pelas equações de isoconversão é realizada, de acordo com a evolução do tempo da conversão da biomassa durante os experimentos de TGA. A conversão entre $0,1 < \alpha < 0,2$ é observada como as menores variações na inclinação do ajuste linear do método diferencial (Figura 40 (a)).

Figura 40 – Ajuste linear dos resultados obtidos por meio de dois métodos de avaliação da energia de ativação aparente: métodos (a) de Friedman, (b) de OFW (no intervalo de conversão de 0,1-0,9)



Fonte: O autor

A diferença entre os métodos usa aproximações em seus cálculos que, consequentemente, geram pequenas variações dos resultados (ruídos) ao longo do curso da conversão e considerado em estudos cinéticos heterogêneos (KI *et al.*, 2013, OLUWASINA *et al.*, 2019, GAZZOTTI *et al.*, 2019, QIN *et al.*, 2019, GAVEL *et al.*, 2019, WHITE *et al.*, 2011). A Tabela 45 mostra a comparação dos parâmetros ajustados com outros tipos de biomassa. Esses valores são apresentados apenas como valores de referência para avaliar o potencial do resíduo de mandioca para uso, como por exemplo, biogás e matéria-prima energética.

Tabela 45 – Taxa linear de conversão aproximada

Biomassa	Nº de β	Faixa de Temperatura (°C)	Método	Ea (kJ mol⁻¹)
Mandioca [Zanatta <i>et al.</i>]	4	116-480	FWO	144,31
Cana de Açúcar [Edreis <i>et al.</i>]	3	150-600	FWO	131,20
Mandioca [Carraro <i>et al.</i>]	3	150-450	Friedman	148,86
			FWO	135,42

5.2 Efluente Industrial – Siderúrgico

5.2.1 Remoção de Nutrientes

Para reduzir a carga orgânica, enquadrar o efluente nos parâmetros legais, foi realizado o tratamento biológico. O tratamento biológico foi realizado de acordo com a Tabela 27 (EP-I).

A Tabela 46 apresentam os resultados da composição físico-química do efluente e da biodegradabilidade do efluente da indústria do aço natural, em comparação com alguns parâmetros de lançamento de padrões da União Europeia e do Japão e com a faixa de valores encontrados na literatura (MEJ, 1974; NEC, 2008; PEC, 1991; SEI 1986). É mostrada a média das medições dos testes em triplicata.

Tabela 46 – Composição físico-química do efluente EP-I antes e após o tratamento biológico

Parâmetros (g L⁻¹)	Faixa Literatura	In natura	Após tratamento biológico	Padrões de Lançamento		
				Brasil RJ	UE	Japão
SS	0,05 – 0,1	0,1120	0,0052	0,5	0,04 (90%)	--
pH	6,0 – 9,0	9,6800	6,8300	5,0 – 9,0	--	--
Cianeto	0,2000	0,1650	0,0009	0,0010	--	0,0010
DQO	0,2500	1,7744	0,1073	--(60%)	0,1300 (75%)	0,1600
Fósforo	--	0,0127	0,0005	0,0010	0,0010(80%)	0,0160
Nitrogênio	0,05 – 0,09	0,0438	0,0007	0,0100	0,0100(70%)	0,1200

SS - Sólidos Sedimentáveis.

Padrões de Lançamento de Efluente: Brasil (INEA NT-202. RT-10, de 12/12/1986 e CONAMA 357/05) União Europeia (91/271/ECC) e Japão (363/1974). (--) Não Especificado ou não detectado.

As condições de tolerância para o crescimento e a biorremediação de células foram identificadas e as diluições de 100x e 50x foram testadas. O efluente foi tratado em fotobiorreatores por 8 e 11 dias. Além disso, a luminosidade (150 e 300 ($\mu\text{E m}^{-2}$)⁻¹) e a aeração (50% e 100%) foram reduzidas a fim de encontrar as condições que maximizassem o cultivo.

A Tabela 46 apresentam a média dos resultados da composição físico-química das águas residuais in natura, comparada aos resultados após biorremediação e com alguns parâmetros (MEJ, 1974; NEC, 2008; PEC, 1991; SEI, 1986).

Ao comparar os resultados da biorremediação com os valores in natura do efluente na Tabela 46, pode-se observar que os índices foram melhorados e passaram a se enquadrar aos Padrões de Lançamentos nacionais e internacionais, comprovando a eficiência da biorremediação via microalgas. A eficiência da degradação foi obtida de acordo com a Equação 20.

$$DQO_{rem} = \frac{DQO_o - DQO_t}{DQO_o} \times 100\% \quad (20)$$

Onde: DQO_{rem} representa a porcentagem de carga orgânica degradada, DQO_o , a carga orgânica medida antes do tratamento biológico e DQO_t , a carga orgânica medida após o tratamento biológico.

Ao comparar os resultados da biorremediação com os valores in natura do efluente da Tabela 46, pode-se observar que os índices melhoraram e passaram a se enquadrar nas Normas de Publicação Nacional e Internacional, comprovando a eficiência da biorremediação via microalgas.

Ao comparar os resultados com os valores acima da faixa de valores da literatura, pode-se observar que o resultado encontrado neste estudo está dentro da faixa de valores. O índice DQO encontrado excede os padrões de lançamento estabelecidos por padrões nacionais e pode comprometer a vida marinha se lançado sem pré-tratamento. Percebe-se também que o efluente é biodegradável e deve ser tratado por processos biológicos. Já os valores de fósforo encontram-se dentro da faixa de valores dentro da faixa estabelecida pela literatura.

Oliveira *et al.* (2017) utilizaram efluente suíno, rico em fósforo e nitrogênio

inorgânico, para a produção da microalga *Spirulina platensis* e observaram a redução de DQO e remoção de fósforo, além da produção de biomassa algal. Yang *et al.* (2016) usaram microalgas para tratar efluentes e absorção de metal. Lam *et al.* (2017) usaram microalgas para remover nitrogênio e fósforo de efluentes domésticos.

A Tabela 47 apresentam o teste e os resultados para N, P e concentração do no efluente, após o tratamento em cada teste realizado.

Tabela 47 – Análise de remoção de nutrientes (N e P) – Taguchi – EP-I

Teste	Diluição (x)	Inoculação (dias)	Aeração (%)	Luminosidade ($\mu\text{E m}^{-2}$)⁻¹	Xalga (g L⁻¹)	N (g L⁻¹)	P (g L⁻¹)
1	100	11	50	300	0,8232	--	--
2	100	11	50	150	0,6845	--	--
3	100	8	100	300	0,7665	0,0002	0,0003
4	100	8	100	150	0,7790	0,0012	0,0001
5	50	11	50	300	0,8922	--	0,0026
6	50	11	50	150	0,8944	--	0,0021
7	50	8	100	300	0,9346	0,0007	0,0023
8	50	8	100	150	0,9379	0,0005	0,0025

(--) não detectado

A Tabela 48 mostra os resultados de produtividade, biofixação e remoção de nutrientes.

Tabela 48 – Eficiência do tratamento biológico EP-I

Teste	Produtividade (g L⁻¹ d⁻¹)	Eficiência de Remoção de Nutrientes (%)	Fixação de CO₂ (g L⁻¹ d⁻¹)
1	0,07	100	0,13
2	0,06	100	0,11
3	0,09	98,2	0,17
4	0,09	95,3	0,17
5	0,07	90,7	0,14
6	0,07	92,5	0,14
7	0,11	89,3	0,20
8	0,11	89,3	0,20

Os testes 7 e 8 para EP-I, apresentaram índices ligeiramente superiores aos demais, apresentando vantagem na produtividade ($p < 0,05$). Os testes 7 e 8, também apresentaram a menor remoção que os outros, provavelmente devido a um curto período de inoculação associado a uma alta taxa de diluição.

A seguir nas Tabelas 49 a 51 os resultados do presente estudo são comparados com os valores encontrados na literatura.

Tabela 49 – Biofixação em diferentes espécies de algas – EP-I

Microalga	Biofixação CO ₂ (gL ⁻¹ d ⁻¹)
Chlorella Kessler [Arbib <i>et al.</i> , 2014]	0,11 – 0,17
Chlorella Vulgaris [Lam <i>et al.</i> , 2013]	0,02 – 1,28
Botryococcusbraunii [Nascimento <i>et al.</i> , 2015]	0,29 – 0,56
Scenedesmusobliquu [Arbib <i>et al.</i> , 2014]	0,00 – 0,50
Chlorella Minutíssima [Este estudo]	0,11 – 0,20

Tabela 50 – Comparativo na Produtividade da microalga – EP-I

Microalga	Produtividade (gL ⁻¹ d ⁻¹)
Botryococcusbraunii [Cabanelas <i>et al.</i> , 2013]	0,10 – 0,28
Chlamydomonasbiconvexa [Santana <i>et al.</i> , 2017]	0,13 – 0,22
Chlorellavulgaris [Cabanelas <i>et al.</i> , 2013]	0,05 – 0,12
Desmodesmuscommunis [Samorì <i>et al.</i> , 2013]	0,02 – 0,23
Desmodesmussp [Diniz <i>et al.</i> , 2017]	0,04 – 0,05
Chlorella Minutíssima [Este estudo]	0,06 – 0,11

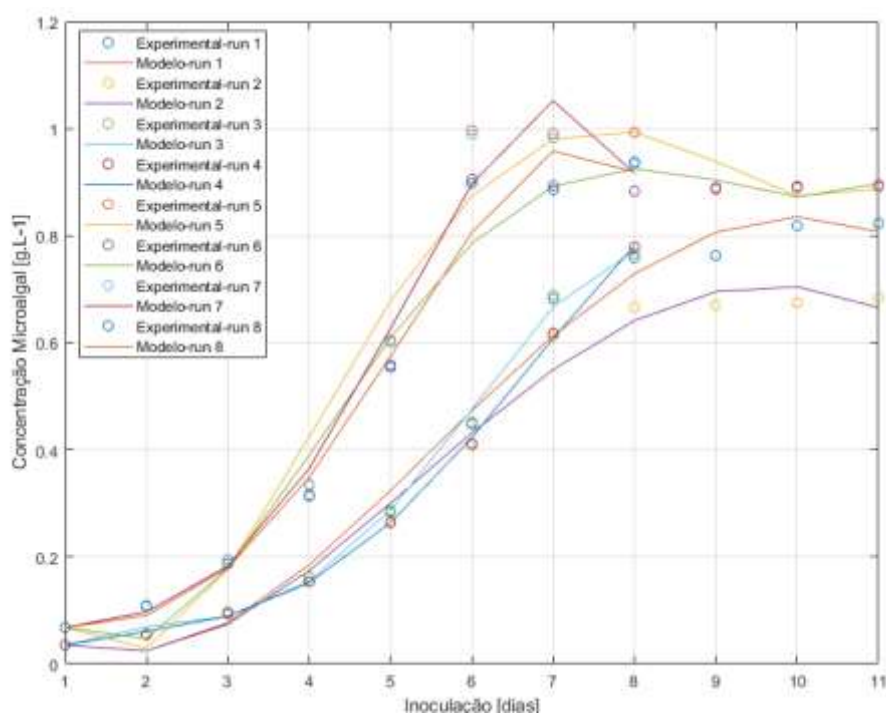
Tabela 51 – Remoção de nutrientes – EP-I

Efluente x Microalga	Redução %
Chlorella sp [Chen <i>et al.</i>, 2017]	
Cinzas ricas em nutrientes e gases de combustão	80,7
Chlorella Vulgaris [Molazadeh <i>et al.</i>, 2019]	
Estação de tratamento de lagoa	81,6
Chlorella sp [Tagliaferro <i>et al.</i>, 2019]	
Lixiviação de aterro	86,6
Chlorella minutíssima [Este estudo]	
Efluente Siderúrgico	89,3-100

5.2.2 Modelo matemático x dados experimentais

A Figura 41 mostram a comparação entre os valores da corrida experimental e o modelo matemático desenvolvido.

Figura 41 – Concentração de microalga– Método Taguchi – EP-I



Fonte: O autor

Observando a Figura 41 é possível notar a presença das fases de crescimento relatadas no item 3.2.3. As curvas de medidas via sensores e as simuladas possuem a mesma tendência demonstrando eficiência no modelo matemático e validação do modelo via testes em escala laboratorial. Os demais resultados estão apresentados no Apêndice I, com os experimentos realizados em triplicata e os respectivos intervalos de confiança.

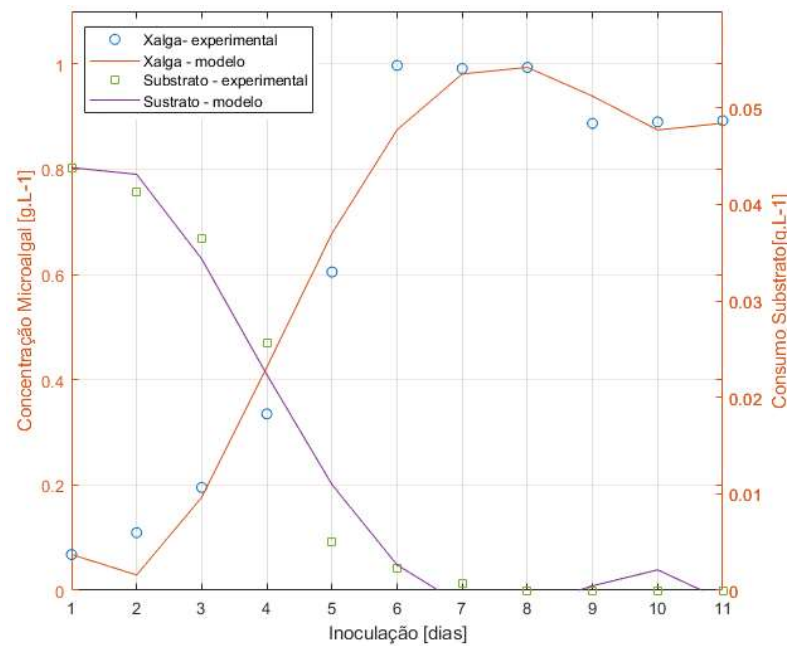
Na Tabela 52 é mostrado polinômio característico de cada simulação relacionada a cada corrida experimental.

Tabela 52 – Polinômio Característico de cada corrida experimental – EP-I

Run	Polinômio característico – EP-I
1	$-0,1045 x^3 - 0,0171 x^2 + 0,4879 x + 0,4624$
2	$-0,0960 x^3 - 0,0307 x^2 + 0,4211 x + 0,4190$
3	$-0,0315 x^3 - 0,0886 x^2 + 0,3245 x + 0,2403$
4	$-0,0055 x^3 + 0,0989 x^2 + 0,2734 x + 0,2146$
5	$-0,1156 x^3 - 0,1649 x^2 + 0,5179 x + 0,7791$
6	$-0,0941 x^3 - 0,1238 x^2 + 0,4785 x + 0,7081$
7	$-0,1701 x^3 - 0,0028 x^2 + 0,6423 x + 0,5277$
8	$-0,1253 x^3 + 0,0174 x^2 + 0,5517 x + 0,4769$

Na Figura 42, é mostrada a remoção de nutrientes em comparação ao crescimento/concentração microalgal. É apresentado o resultado da corrida experimental 5 (run 5) por apresentar todas as fases de desenvolvimento do microrganismo no efluente. Os demais resultados estão apresentados no Apêndice I. Foram modelados o consumo de fósforo e nitrogênio (amoniaco).

Figura 42 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 5 – EP-I



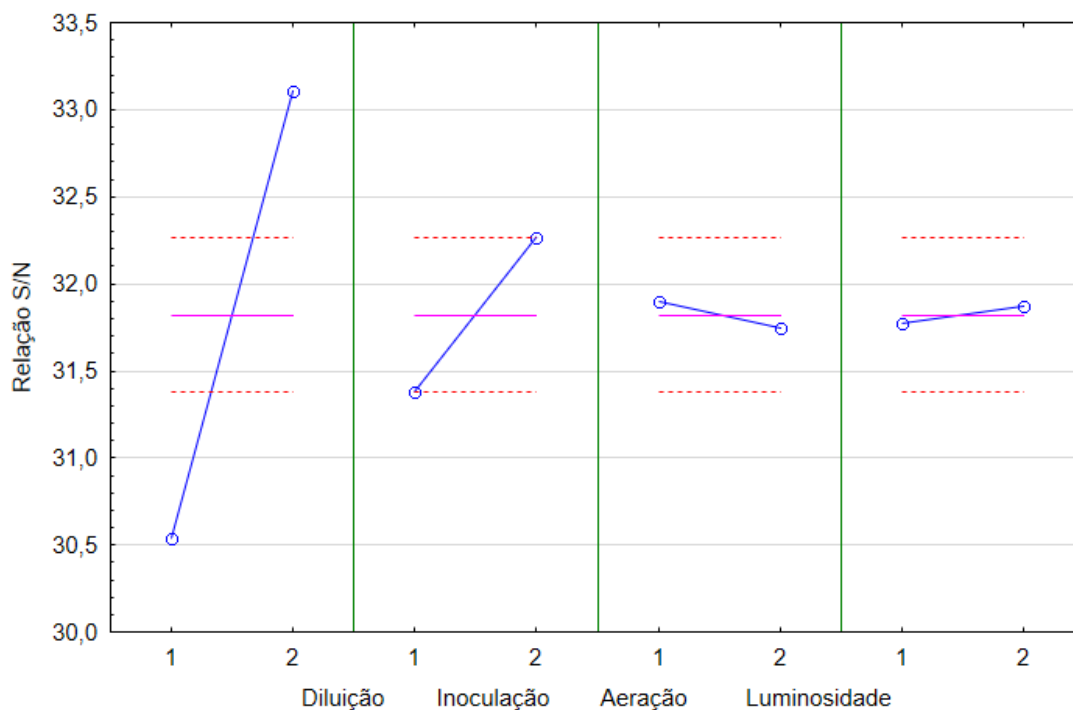
Fonte: O autor

Na Figura 42, observa-se o comportamento descrito por Monod (1949), demonstra ainda a comparação entre resultados experimentais e simulados com a mesma tendência de crescimento microalga e consumo de substratos.

A comparação entre o modelo matemático desenvolvido e os testes realizados em laboratório demonstram a eficiência do modelo matemático adotado.

O gráfico de efeitos principais usando o método de Taguchi para as variáveis dependentes, concentração celular, remoção de nutrientes e biofixação de CO₂ é mostrado na Figura 43.

Figura 43 – Gráfico de efeitos principais – Taguchi – EP-AI



Fonte: O autor

Conforme mostrado na Figura 43, diluição 2 (100x), inoculação 2 (11 dias), aeração 1 (50%) e luminosidade 2 (300) forneceram a melhor resposta para concentração de células microalgal.

Na Tabela 53 é realizada a análise estatística dos dados, demonstrando que os valores de F e p confirmam a significância das variáveis independentes adotadas para os testes.

Tabela 53 – ANOVA – Xalga – EP-I

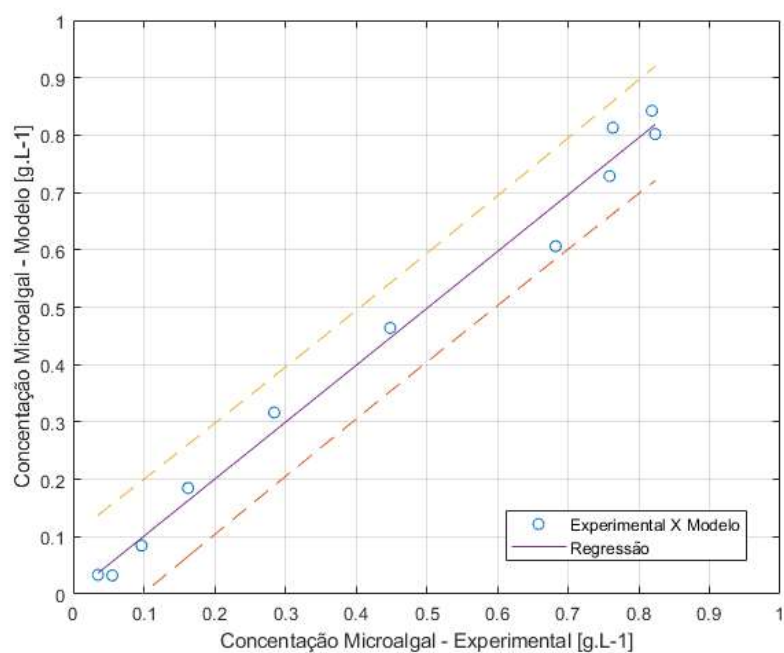
	Ss	df	MS	F	p
Diluição	13,17840	1	13,17840	66,26328	0,003877
Inoculação	1,56905	1	1,56905	7,88944	0,067359
Aeração	0,04714	1	0,04714	0,23703	0,659713
Luminosidade	0,02006	1	0,02006	0,10086	0,771626
Residual	0,59664	3	0,59664		

Ss – soma dos quadrados, *df* – grau de liberdade, *MS* – média dos quadrados, *F* – significância, *p* – p-value

Observando a ANOVA da Tabela 53, parâmetro mais significativo é a diluição. Seguido da inoculação, que apesar de não apresentar $p < 0,05$ foi escolhido esse parâmetro por ser o de menor valor para proceder a otimização. A otimização foi realizada somente no EP-I onde os valores de p-value apresentaram-se mais significativos ($p < 0,05$), além do fato deste efluente apresentar uma forma mais homogênea independentemente do local onde é produzido.

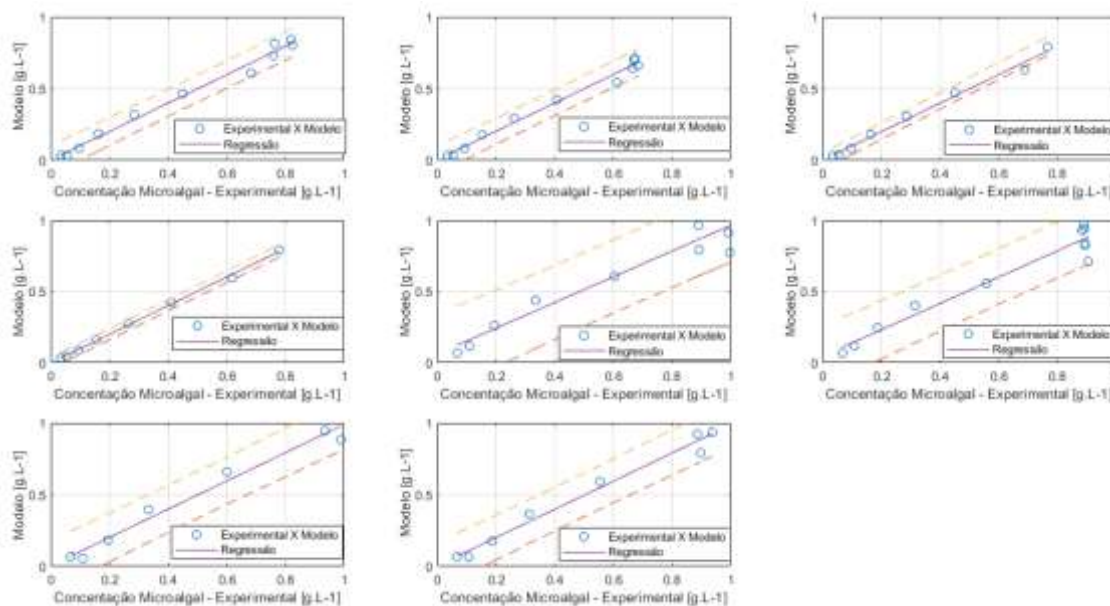
A fim de correlacionar a concentração de microalga obtida via modelo previsão versus dados experimentais, foram plotados conforme Figura 44 da corrida de experimentos 1 e a Figura 45 do panorama geral. Os dados de cada ensaio estão disponíveis no Apêndice I.

Figura 44 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 1 – EP-I



Fonte: O autor

Figura 45 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – Geral – EP-I



Fonte: O autor

Observando a Figura 45 é possível estabelecer uma relação entre os valores preditos e medidos. Utilizou-se a correlação de Spearman (Tabela 54) a fim de quantificar essa relação, essa métrica baseia-se na tendência sem se preocupar com a linearidade dos dados.

Tabela 54 – Correlação de Spearman – EP-I

run	correlação
1	0,9636
2	0,9727
3	1,0000
4	1,0000
5	0,7455
6	0,7091
7	0,9048
8	0,9524

Os resultados da Tabela 54, demonstram a eficiência do modelo matemático desenvolvido apresentando uma correlação positiva e próxima de 1.

A fim de promover melhor combinação das condições de cultivo foi realizada uma rodada de experimentos utilizando o planejamento experimental via DCCR. Esta otimização foi desenvolvida somente para o efluente siderúrgico, uma vez que este apresentou maior significância estatística nos experimentos e possui uma composição mais homogênea.

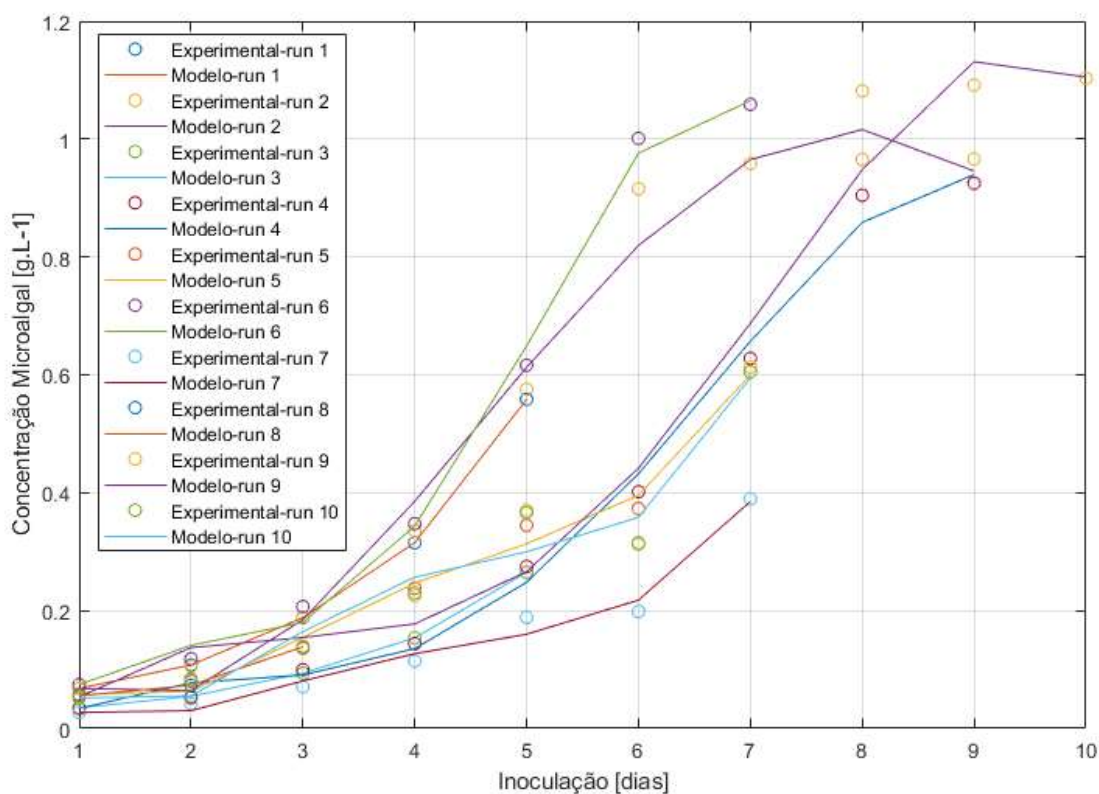
A Tabela 55 mostra os valores encontrados nos experimentos e a sequência realizada.

Tabela 55 – Concentração microalgal – DCCR – EP-I

Teste	A	B	Diluição (x)	Inoculação (dias)	Xalga (g L⁻¹)
1	-1	-1	50	5	0,5584
2	-1	1	50	9	0,9662
3	1	-1	100	5	0,2649
4	1	1	100	9	0,8972
5	0	0	75	7	0,7000
6	-1,41	0	40	7	1,0589
7	+1,41	0	110	7	0,4616
8	0	-1,41	75	3	0,1342
9	0	+1,41	75	10	1,1032
10	0	0	75	7	0,6052

Na Figura 46 é mostrada a comparação entre os testes e os valores determinados na simulação. Os valores constantes na Figura 46, são relacionados a Tabela 55. Os gráficos mostrando cada simulação em separado assim como os valores das triplicatas e o ajuste das curvas via simulação numérica estão no Apêndice I.

Figura 46 – Concentração microalgal – Método DCCR

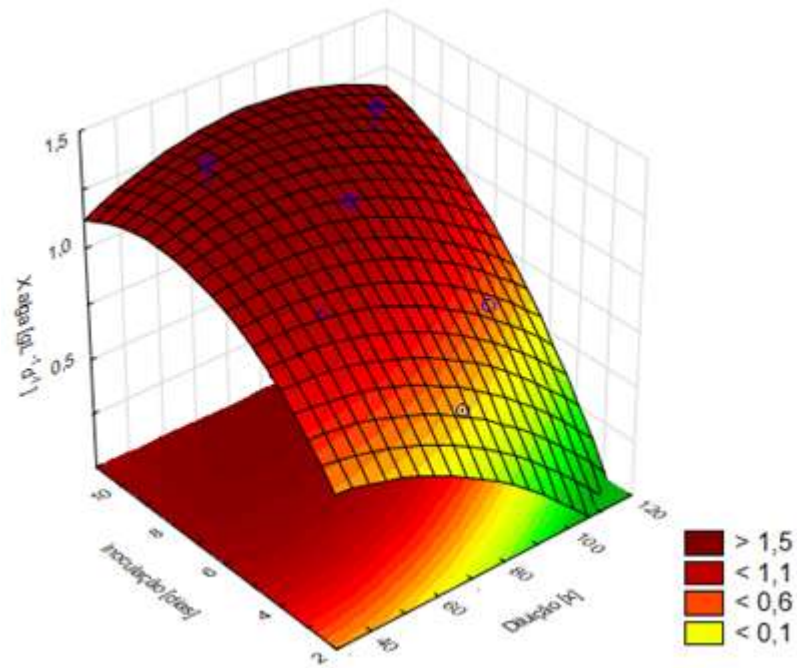


Fonte: O autor

Observando a Figura 46 é possível notar a presença das fases de crescimento relatadas no item 3.4.1, em períodos maiores de inoculação. As curvas de medidas via sensores e as simuladas possuem a mesma tendência demonstrando eficiência no modelo matemático e validação do modelo via testes em escala laboratorial.

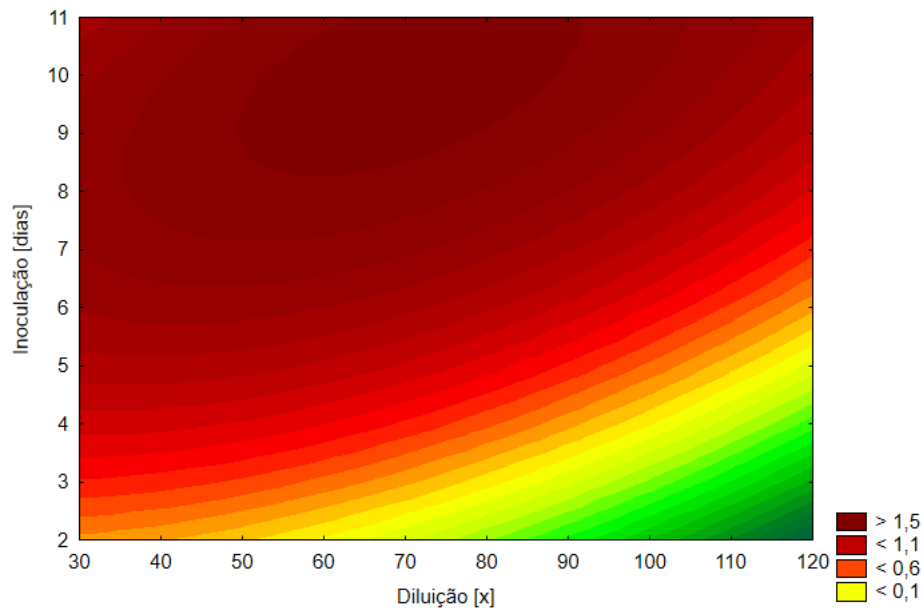
Nas Figuras 47 e 48 são mostrados os gráficos de superfície relacionando as duas variáveis selecionadas (inoculação e diluição).

Figura 47 – Concentração microalgal – Superfície – Método DCCR



Fonte: O autor

Figura 48 – Concentração microalgal – 2D – Método DCCR



Fonte: O autor

Observando as Figuras 47 e 48, é possível visualizar uma tendência crescente de produção de microalgas à medida que se a diluição é reduzida e a inoculação aumenta. Mais especificamente no parâmetro inoculação em cerca de 9 dias o sistema satura e começa a ocorrer uma estagnação e posterior decaimento a concentração.

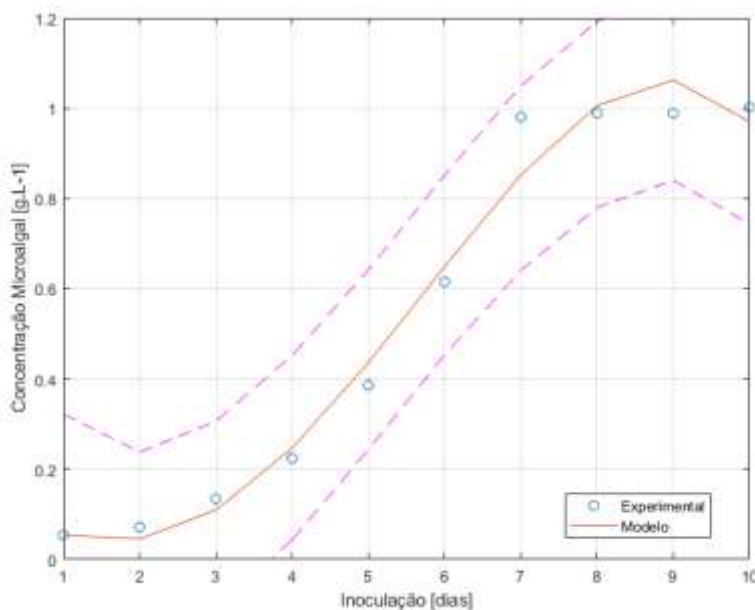
De posse dos dados obtidos via planejamento DCCR, foi possível realizar uma predição da combinação que maximizaria a concentração de microalgas utilizando os métodos dos mínimos quadrados. Conforme mostrado na Tabela 56.

Tabela 56 – Otimização – Dados DCCR

Valores	Mínimo	Crítico	Máximo
Diluição [x]	40	70,52	110
Inoculação [dias]	3	9,95	10

Segundo a otimização os valores críticos da Tabela 56 apresentam a melhor resposta e o valor previsto é $0,965 \text{ g L}^{-1}$. De posse desses dados realizou-se o experimento, a fim de realizar a etapa confirmatória. Os resultados são apresentados na Figura 49.

Figura 49 – Valores otimizados



O metabolismo fotossintético das microalgas torna-as potencialmente microrganismos eficazes na captura de CO₂ e permite a captura de CO₂ 10 a 50 vezes maior em comparação com plantas terrestres (COSTA *et al.*, 2000). Por exemplo, *Chlorella* sp. Cultivado no esgoto, fixou de forma eficiente o CO₂ a uma taxa na faixa de 0,471–0,565 gL⁻¹d⁻¹ (GONÇALVEZ *et al.*, 2014, ZHAO *et al.*, 2012).

Ao considerar os custos de tratamento, a agência de proteção ambiental americana estima valores entre US \$ 50 a 212 por quilograma de fósforo e nitrogênio total retirado de águas residuais por meio de técnicas de precipitação química, o que reflete em contribuições substanciais exigidas pelas estações de tratamento de efluentes para conter este elemento (USEPA, 2013).

Por exemplo, uma grande indústria (10.000 m³d⁻¹) que gera águas residuais com concentrações de fósforo ou nitrogênio total da ordem de 10 mg L⁻¹, os custos operacionais do tratamento de fósforo seriam estimados em mais de US\$ 5.000.000 / ano.

6 CONCLUSÕES

Para reproduzir matematicamente os resultados obtidos experimentalmente, os parâmetros do modelo foram ajustados.

Após o tratamento biológico do EP-AI observou-se um percentual de redução de fósforo (98%) e nitrogênio (65%). Quanto ao efluente Industrial (EP-I), após o tratamento biológico, observou-se um percentual de redução da DQO em torno de 94%, Sólidos Sedimentáveis em torno de 95%, fósforo em torno de 96%, nitrogênio em torno de 98% e cianeto em torno de 99%. Os parâmetros estão de acordo com os padrões atuais de lançamento de efluentes, demonstrando a eficiência do tratamento biológico.

Observou-se neste estudo que a produtividade da biomassa e a fixação de CO₂ estão de acordo com as obtidas em outros estudos e destacam a eficiência da minúscula microalga *Chlorella minutissima* e sua alta capacidade fotossintética.

Os resultados obtidos por meio do planejamento experimental via método de Taguchi, serviram como base para a modelagem fenomenológica como alternativa das microalgas onde foi considerado o modelo cinético de crescimento logístico. Verificou-se que o crescimento celular e a produtividade de microalgas são dependentes da concentração inicial de nitrato, do fluxo de dióxido de carbono, da concentração de fosfato, da diluição e da temperatura.

Com a análise de variância (ANOVA), foi possível determinar as variáveis mais influentes no processo e o fluxo de calor envolvido, que foram o tempo de residência e taxa de aquecimento. Determinou-se a melhor combinação de níveis parâmetros que produziram o maior fluxo de calor: 30 min de tempo de reação, taxa de fluxo de ar de 50 mL min⁻¹, tamanho de partícula de 0,42–0,6 mm e taxa de aquecimento de 25 °C min⁻¹, que maximizam a produção. Neste estudo, esses experimentos foram usados como referência para os experimentos de degradação térmica. Por outro lado, sob o ar atmosférico foi possível observar três etapas da degradação da biomassa. Foi obtido o valor médio da energia de ativação aparente de 140 kJ mol⁻¹ como os valores médios dos dois métodos de análise (OFW e F), que está na ordem de biomassas semelhantes comumente usados para fins de energia térmica. As variações desses parâmetros são esperadas, dependendo da região e cultivo. No entanto, com o método discutido neste estudo, pode-se prever o comportamento da conversão de resíduos, usando termo análise combinada e modelagem.

REFERÊNCIAS

ABDELAZIZ, A.E.; LEITE, G.B. e HALLENBECK, P.C. Addressing the challenges for sustainable production of algal biofuels: I. Algal strains and nutrient supply. *Environmental Technology*, v. 34, 13–14, p. 1783-1805, 2013.

ADAMS, M.D. Removal of cyanide from solution using activated carbon, *Miner. Eng.*, v. 7 p. 1165–1177, 1994.

ADHOUM, N.; MONSER, L. Removal of cyanide from aqueous solution using impregnated activated carbon. *Chem. Eng. Process. Process Intensif*, v. 41, p. 17–21, 2002.

AGUADO, R., SALDARRIAGA, J. F., ATXUTEGI, A., BILBAO, J., OLAZAR, M. Influence of the kinetic scheme and heat balance on the modelling of biomass combustion in a conical spouted bed. *Energy*, v. 175, p.758–67, 2019.

AKAR, T.; TUNALI, S. Biosorption characteristics of *Aspergillus flavus* biomass for removal of Pb (II) and Cu (II) ions from an aqueous solution. *Bioresource Technol.*, v. 97, p.1780-1787, 2006.

ALAVI, S. E., ABDOLI, M. A., KHORASHEH, F., BAYANDORI MOGHADDAM, A. Non-isothermal pyrolysis of used lubricating oil and the catalytic effect of carbon-based nanomaterials on the process performance. *J Therm Anal Calorim.* v. 139, p. 1025–1036, 2020.

AL HATTAB, M.; GHALY, A.; PÉREZ DE LOS RIOS, A. Production of Biodiesel from Marine and Freshwater Microalgae: A Review. *Advances in Research Italy*, v. 24, p. 107–55, 2015.

ALMOMANI, F.; BOHSALE, R. R. Bio-sorption of toxic metals from industrial wastewater by algae strains *Spirulina Platensis* and *Chlorella Vulgaris*: Application of isotherm, kinetic models and process optimization. *Science of The Total Environment*, 142654, 2020.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21. Ed. *American Public Health Association, Washington, DC, 2005.*

ANDERSEN, R. A. Algal Culturing Techniques. *Elsevier academic press.* p. 565, 2005.

ANDRADE, M. R.; COSTA, J. A. V. Cultivo da microalga *Spirulina platensis* em fontes alternativas de nutrientes. *Ciência e Agrotecnologia*, v. 32, n. 5, p. 1551-1556, 2008.

ANNACHHATRE, A. P.; AMORNKAEW, A. Upflow anaerobic sludge blanket treatment of starch wastewater containing cyanide. *Water Environ. Res.*, v. 73, p. 622–632, 2001.

APRILE, F. M.; PARENTE, A. H.; BOUVY, M. Análise dos resíduos industriais do processamento da farinha de mandioca na bacia do rio Tapacurá (Pernambuco – Brasil). *Bioikos*, v. 18, n. 1, p. 63-69, 2004.

AQUINO, S.; CHERNICHARO, C. A. L.; FORESTI, E.; SANTOS, M. L. F.; MONTEGGIA, L.O. Metodologias para determinação da Atividade Metanogênica Específica (AME) em lodos anaeróbios. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 12, n. 2, p.192-201, 2007.

ARANDA, M. H.; JUNG, C. F.; TEN CATEN, C. S. Aplicação do Projeto de Experimentos para Otimização de uma Inovação Tecnológica. *Revista Gestão Industrial*, v. 4, p. 116-132, 2008.

ARBIB, Z.; RUIZ, J.; ÁLVAREZ-DIAZ, P.; GARRIDO-PÉREZ, C.; PERALES, J. A. Capability of different microalgae species for phytoremediation processes: wastewater tertiary treatment, CO₂ bio-fixation and low-cost biofuels production. *Water Res.*v. 49, p. 465–474, 2014.

ARENAS, C. N., NAVARRO, M.V., MARTÍNEZ, J. D. Pyrolysis kinetics of biomass wastes using isoconversional methods and the distributed activation energy model. *Bioresour Technol.* v. 288, p. 121485, 2019.

ATKINSON, A. C.; DONEV, A. N. Optimum experimental designs. *Oxford: Clarendon Press - Oxford Statistical Science Series 8*, 1992.

ASHWANIY, V. R. V.; PERUMALSAMY, M. Reduction of organic compounds in petrochemical industry effluent and desalination using *Scenedesmus* abundant algal microbial desalination cell. *J. Environ. Chem. Eng*, v. 5, p. 5961–5967, 2017.

AZIZI, K., KESHAVARZ MORAVEJI, M., ABEDINI NAJAFABADI, H. A review on bio-fuel production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renew Sustain Energy Rev*, v. 82, p. 3046–3059, 2018.

BAEK, K.; LEE, H. H.; YANG, J. W. Micellar-enhanced ultrafiltration for simultaneous removal of ferricyanide and nitrate. *Desalination* v. 158, p. 157–166, 2003.

BANZI, M. Primeiros passos com Arduino / Massimo Banzi; tradução Rafael Zanolli. -- São Paulo: Novatec Editora, 2011.

BARANA, A. C.; CEREDA, M. P. Cassava Wastewater (Manipueira) Treatment Using A TwoPhase Anaerobic Biodigestor. *Ciên. e Tec. de Alimentos*, v. 20, n. 2, p. 1- 9, 2000.

BARANA, A. C.; Despoluição da manipueira e uso em fertilização do solo. *I Simpósio Nacional sobre a Manipueira*. Vitória da Conquista-Bahia, 2008.

BARAKAT, M. Removal of toxic cyanide and Cu (II) Ions from water by illuminated TiO₂ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.*, v.53 p.13–20, 2004.

BEIGBEDER, J. B.; SANGLIER, M. DANTAS, J. M. M., LAVOIE J. M. CO₂ capture

and inorganic carbon assimilation of gaseous fermentation effluents using *Parachlorella kessleri* microalgae. *Journal of CO₂ Utilization*, 2021.

BHATNAGAR, A.; CHINNASAMY, S.; SINGH, M.; DAS, K. C. Renewable biomass production by mixotrophic algae in the presence of various carbon sources and wastewaters. *Applied Energy*, 2011.

BITOG, J. P.; LEE, I. B.; LEE, G. G.; KIM, K. S.; HWANG, H. S.; HONG, S. W.; SEO, I. H., KWON, K. S.; MOSTAFA, E. Application of computational fluid dynamics for modelling and designing photobioreactors for microalgae production: A review. *Computers and Electronics in Agriculture*. v. 76, p. 131-14, 2011.

BORGHETTI, I. A.; Avaliação do crescimento da microalga *Chlorella minutissima* em meio de cultura com diferentes concentrações de manipueira. *Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Paraná*, 2009.

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

BŰCS G, NŰT LG, DANDÉ KERESKAI L, LŰRINCZY D. Calorimetric examination of hip pseudo-capsule after secondary hip surgeries. *J Therm Anal Calorim*.v. 5, p. 397-400, 2019.

BUTTON, S. T. Metodologia para Planejamento Experimental e Análise de Resultados. *Universidade Estadual de Campinas, São Paulo*, p. 88, 2005.

CABANELAS, I. T. D., ARBIB, Z., CHINALIA, F. A., SOUZA, C. O., PERALES, J. A., Almeida, P. F. *et al.* From waste to energy: microalgae production in wastewater and glycerol. *Appl Energy*. v. 109, p. 283–290, 2013.

CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: status and prospects. *Renew Sust Energy Rev*. v. 19, p.360–369, 2013.

CARRARO, C. F. F., LOURES, C. C. A., SILVA, L. M. *et al.* Characterization of cassava biomass using differential scanning calorimetry and thermogravimetry for energy purposes. *J Therm Anal Calorim*, v. 138, p. 3811–3823, 2019.

CARRILLO-PEDROZA, F. R.; NAVA-ALONSO, A. Uribe-Salas, Cyanide oxidation by ozone in cyanidation tailings: reaction kinetics. *Miner. Eng*. v. 13, p. 541–548, 2000.

CASTILHO E. Process Optimization a Statistical Approach, 1th Edition, New York, *Springer Science Business Media*, p. 80, 2007.

CERDA, V.; ESTELA. J. Nutrient control. In: Quevauviller P, Thomas O, Beken A van der, editors. Wastewater quality monitoring treatment. *England: John Wiley & Sons*. p. 219-245, 2006.

CEREDA, M. P. Caracterização dos resíduos da industrialização da mandioca. *Resíduos*

da industrialização da mandioca no Brasil. São Paulo: Paulicéia, p.11-50, 1994.

CEREDA, M. P.; TAKAHASHI, M. Cassava wastes: their characterization and uses in treatment in Brazil. *DUFOUR, D., O'BRIEN, G.M., BET, R., Cassava Flour and Starch.* CIAT, Cali, Columbia, p.222, 1996.

CEREDA, M. P.; TAKAHASHI, M. Importância das tuberculosas tropicais. *Culturas de Tuberosas Amiláceas Latino-Americanas.* 1ed. São Paulo: Fundação Cargil, v.2.p.13, 2002.

CHAVALPARIT, O.; ONGWANDEE, M. Clean technology for the tapioca starch industry in Thailand. *J. Clean. Prod.* v. 17, p.105–110, 2009.

CHEN, Y; CHENG, J. J.; CREAMET, K. S. Inhibition of anaerobic digestion process: A review. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 10, p. 4044-4064, 2008.

CHEN, P.; KONG, Q. X.; LI, L.; MARTINEZ, B.; RUAN, R. Culture of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* in wastewater for biomass feedstock production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 160, n. 1, p 9-18, 2014.

CHENG, JUN, ZONGBO YANG, QING YE, JUNHU ZHOU, KEFA CEN. Improving CO₂ Fixation with Microalgae by Bubble Breakage in Raceway Ponds with up-down Chute Baffles. *Bioresource Technology.* v. 201, p. 174–81, 2016.

CHEN, H.; WANG, J.; ZHENG, Y.; ZHAN J.; CHENLIU, H., WANG, Q. Algal biofuel production coupled bioremediation of biomass power plant wastes based on *Chlorella* sp. C2 cultivation. *Applied Energy.* v. 211, p. 296-305, 2017.

CHEN, C. Y.; YEH, K. L.; AISYAH, R; LEE, D. J.; CHANG, J. S. Cultivation, photobioreactor design and harvesting of microalgae for biodiesel production: a critical review. *Bioresour Technol.* v. 102, p.71–81, 2011.

CHENG, L.; ZHANG, L.; CHEN, H.; GAO, C. Carbon dioxide removal from air by microalgae cultured in a membrane-photobioreactor. *Separation and Purification Technology*, v. 50(3), p. 324–329, 2005.

CHEN, P.; KONG, Q. X.; LI, L.; MARTINEZ, B.; RUAN, R. Culture of microalgae *Chlamydomonas reinhardtii* in wastewater for biomass feedstock production. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v.160, n.1, p 9-18, 2014.

CHINNASAMY, S.; RAMAKRISHNAN, B.; BHATNAGAR, A.; DAS, K.C. Biomass production potential of a wastewater alga *Chlorella vulgaris* ARC 1 under elevated levels of CO₂ and temperature. *Int J Mol Sci* v.10, p. 518–532, 2009.

CHISTI, Y. Biodiesel from microalgae. *Biotechnology Advances*, v. 25, p. 294-306, 2007.

CHRISTENSON, L.; SIMS, R. Production and harvesting of microalgae for wastewater treatment, biofuels, and bioproducts. *Biotechnology advances*, 2011.

CONAMA. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Padrões de lançamento de efluentes. Resolução n.º 397/2008.

CORDI, S.; ASSALIN, M. R.; DIEZ, M. C.; DURAN, N. Montagem, partida e operação de um sistema de lodos ativados para o tratamento de efluentes: parâmetros físico-químicos e biológicos. *Engenharia Ambiental*. Espírito Santo do Pinhal, v.5, n.1, p.97-1155, 2008

CORDEIRO, G. Q. Tratamento de manipueira em reator anaeróbio compartimentado. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas; *Universidade Estadual Paulista*. São José do Rio Preto, 2006.

DAL MAGRO, C.; HEMKEMEIER, M.; COLLA, L.M. Remoção de cromo VI e DQO de meio de cultivo adicionado de efluente com elevada concentração de cromo a partir da microalga *Spirulina platensis*. *XVIII Simpósio Nacional de Bioprocessos, Caxias do Sul. Anais. Caxias do Sul*. Editora da UCS, 2011.

DASGUPTA, C. N.; SUSEELA, M. R.; MANDOTRA, S. K.; KUMAR P.; PANDEY M.K. TOPPO K.; LONE, J.A. Dual uses of microalgal biomass: An integrative approach for biohydrogen and biodiesel production. *Applied Energy*, v. 146, p. 202–208, 2015.

DAS, P.; MONDAL, G. C., SINGH, S.; SINGH A. K., PRASAD, B.; SINGH, K. K. Treatment Technologies in the Iron and Steel Industry - A State of the Art Review. *Water Environment Research*, v. 90; p.395–408, 2018.

DASH, R. R.; BALOMAJUMDER C.; KUMAR, A. Removal of cyanide from water and wastewater using granular activated carbon. *Chem. Eng. J.* v.146, p.408–413, 2009.

DAUTA, A.; DEVAUX, J.; PIQUEMAL, F.; BOUMNICH, L. Growth rate of four freshwater algae in relation to light and temperature. *Hydrobiology*. v. 207, p. 221-226, 1990.

DEL BIANCHI, V. L. Balanço de massa e de energia do processamento de farinha de mandioca em uma empresa de médio porte do Estado de São Paulo. Tese (Doutorado em Energia na Agricultura) — *Faculdade de Ciências Agrônomicas, Universidade Estadual Paulista*, Botucatu. EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. 1998.

DEVCI, H.; YAZICI, E. Y.; ALP, I.; USLU, T. Removal of cyanide from aqueous solutions by plain and metal-impregnated granular activated carbons. *Int. J. Miner. Process.* v. 79, p. 198–208, 2006.

DE SOUZA YES FERNANDES, D., DOS SANTOS, T. P. R., FERNANDES, A. M., LEONEL, M. Harvest time optimization leads to the production of native cassava starches with different properties. *Int J Biol Macromol.* v. 132, p. 710–721, 2019.

DINIZ, G. S., SILVA, A.F., ARAÚJO, O. Q. F.; CHALOUB, R. M. The potential of microalgal biomass production for biotechnological purposes using wastewater resources. *J Appl Phycol.* v. 29, p.821–832, 2017.

DONEV, A. N.; ATKINSON, A. C. Na adjustment algorithm for the construction of exact D-optimum experimental designs. *Technometrics*, n.30, p.429-33, 1988.

DUNOYER, A. T.; CUELLO, R. E. C.; SALINAS, R. P. Biodegradation of a dairy waste using *Yarrowia lipolytica* ATCC 9773. *Rev. Ambiente & Água*.v.15, p. 2448, 2020.

EDREIS, E. M. A.; YAO, H. Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. *Integr Med Res*; v. 5, p. 317–26, 2016.

EMBRAPA, Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Disponível em: <ww.embrapa.br>. Acesso em 21 de nov. 2019.

FAO, Food and Agriculture Organization of the United Nations. Disponível em: <ww.fao.org>. Acesso em 21 de nov. 2019.

FARINAS, C. S. – Etanol de 2ª geração – Desafios da Instrumentação e Automação– Embrapa, 2010

FERNANDES JÚNIOR, A. Digestão anaeróbia de manipueira em separação de fases: Cinética da fase acidogênica. Botucatu. 140 p. Tese (Doutorado em agronomia). Faculdade de Ciências Agrônomicas, *Universidade Estadual Paulista*, Botucatu - SP, 1995.

FERNÁNDEZ, I.; ACIÉN, F. G.; FERNÁNDEZ, J. M.; GUZMÁN, J. L.; MAGÁN, J. J.; BERENGUEL, M. Dynamic model of microalgal production in tubular photobioreactors. *Bioresource Technology*, v. 126, p.172–181, 2012.

FERREIRA, A.; MARQUES, P., RIBEIRO, B., ASSEMANY, P., DE MENDONÇA, H. V., BARATA, A, OLIVEIRA, A. C.; REIS, A; PINHEIRO, H. M.; GOUVEIA, L. Combining biotechnology with circular bioeconomy: from poultry, swine, cattle, brewery, dairy and urban wastewaters to biohydrogen. *Environ Res*. v. 164, p. 32–38.

GADD, G. M. Fungi and their role in the biosphere. In *Encyclopedia of Ecology*. Edited by S. E. Jorgensen & B. Fath. Amsterdam: Elsevier, p. 1709–1717, 2008.

GAZZOTTI, S., RAMPAZZO, R., HAKKARAINEN, M., BUSSINI, D., ORTENZI, M.A., FARINA, H., *et al.* Cellulose nanofibrils as reinforcing agents for PLA-based nanocomposites: an in situ approach. *Compos Sci Technol*. v. 171, p. 94–102, 2019.

GHOSE, M. K. Physico-Chemical Treatment of Coke Plant Effluents for Control of Water Pollution in India. *Indian J. Chem. Technol.*, 9, 54–59, 2002.

GIBB, A. M., New Media Art, Design, and the Arduino Microcontroller: A Malleable Pool, *Master's Thesis*, Pratt Institute, 2010.

GONÇALVES, A. L.; SIMÕES, M. PIRES, J. C. M. The effect of light supply on microalgal growth, CO₂ uptake and nutrient removal from wastewater, *Energy Convers. Manage*.v.85, p.530–536, 2014.

GONZÁLEZ, W. A., PÉREZ, J. F., CHAPELA, S., PORTEIRO, J. Numerical analysis of wood biomass packing factor in a fixed-bed gasification process. *Renew Energy*. v. 121, p. 579–89, 2018.

HALLMANN, A. Algae Biotechnology - green cell-factories on the rise. *Current Biotechnology*, n.4, p.389-415, 2016.

HARIDY, S.; GOUDA, S. A.; WU, Z. An integrated framework of statistical process control and design of experiments for optimizing wire electrochemical turning process, *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, v.53, p. 191-207, 2011.

HARIKA, D.; SWETHA, D.; VIJAY JOHN, T. Role of MBC Plant in Treating Steel Plant Effluent: A Case Study. *Int. J. Sci. Technol. Manage.* 4, 183–187, 2015.

HE, P. J.; MAO, B.; SHEN, C. M.; SHAO, L. M.; LEE, D. J.; CHANG, J. S. Cultivation of *Chlorella vulgaris* on wastewater containing high levels of ammonia for biodiesel production. *Bioresour. Technol.* v. 129, p. 177–181, 2013.

HILBORN, R.; MANGEL, M. The Ecological Detective Confronting Models with Data (MPB-28) (Online-Ausg. ed.). Princeton: Princeton University Press, 2013. ISBN 9781400847310.

HU, Z., GRASSO, D. Water Analysis: Chemical Oxygen Demand. In: P. WORSFOLD C.POOLE. *Encyclopedia of Analytical Science*, 2nd ed. Elsevier Academic Press, p.325-330. 2005.

HUANG, J.; LI, Y.; WAN, M.; YAN, Y.; FENG, F.; QU, X.; WANG, J; SHEN, G.; LI, W.; FAN, J.; WANG. Novel Flat-Plate Photobioreactors for Microalgae Cultivation with Special Mixers to Promote Mixing along the Light Gradient. *Bioresource Technology* v. 159, p. 8–16. 2014.

INEA – Instituto Estadual do Ambiente - NT-202.R-10 - Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos, de 12 de dezembro de 1986

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Anuário estatístico do Brasil, 2016.

JANKOVIĆ B. Thermal characterization and detailed kinetic analysis of Cassava starch thermo-oxidative degradation. *Carbohydr Polym.* v. 95, p. 621–629, 2013.

JANKOWSKA, E.; SAHU, A. K.; OLESKOWICZ-POPIEL, P. Biogas from microalgae: Review on microalgae cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, n. October 2015, p. 692–709, 2017.

KENDALL, M. G.; GIBBONS, J.D.; Rank correlation methods . [S.l.]: E. Arnold, 1990.

- KHAN, M. I.; SHIN, J. H.; KIM, J. D. The promising future of microalgae: current status, challenges, and optimization of a sustainable and renewable industry for biofuels, feed, and other products. *Microb. Cell Factories*. v. 17, p.1–21, 2018.
- KI, O. L., KURNIAWAN, A., LIN, C.X., JU, Y. H., ISMADJI, S. Bio-oil from cassava peel: a potential renewable energy source. *Bioresour Technol*. v. 145, p.157–161, 2013.
- KIRROLIA, A.; BISHNOI, N. R.; SINGH, R. Microalgae as a boon for sustainable energy production and its future research & development aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 20:642-656, 2013.
- KISHORE, R. A., TIWARI, R., DVIVEDI, A.; SINGH, I. Taguchi analysis of the residual tensile strength after drilling in glass fiber reinforced epoxy composites. *Materials and Design*, v. 30, p. 2186-2190, 2009.
- KRISHNAVENI, R.; DEVI, Y. P.; RAO, S. R. Bioremediation of Steel Industrial Effluents Using Soil Microorganisms. *Int. J. Adv. Biotechnol. Res.*, v. 4, p. 51–56, 2013.
- KUCZMAN, O.; TORRES, D. G. B.; DAMASCENO GOMES, S.; TAVARES, M. H. F.; ALCANTARA, M. S. Tratamento anaeróbio de efluente de fecalária em reator horizontal de uma fase. *Revista Raízes e Amidos Tropicais*, v.3, p. 5-10, 2007.
- LAM, M. K.; LEE, K. T.; Microalgae biofuels: A critical review of issues, problems and the way forward, *Biotechnology Advances*, v. 30, p.673-690, 2012.
- LAM, M. K.; LEE, K. T. Effect of carbon source towards the growth of *Chlorella vulgaris* for CO₂ bio-mitigation and biodiesel production. *Int J Greenh Gas Contr Med*. v. 14, p.169–76, 2013.
- LAM, M. K.; YUSOFF, M. I.; UEMURA, Y.; LIM, J. W.; KHOO, C. G.; LEE, K. T.; ONG, H. C. Cultivation of *Chlorella vulgaris* using nutrients source from domestic wastewater for biodiesel production: Growth condition and kinetic studies. *Renewable Energy*, v. 103, p. 197–207, 2017.
- LARSDOTTER, K. Wastewater treatment with microalgae – A literature review. *Vatten*, p. 31-38, 2006.
- LASTE, R.; Monitoramento e controle de cultivos de *Scenedesmus sp.* com uso de sensores ópticos, *Universidade Federal do Rio Grande do Sul*, 2017
- LÓPEZ-ROSALES, L.; GARCÍA-CAMACHO, F.; SÁNCHEZ-MIRÓN, A.; CONTRERAS-GÓMEZ, A., MOLINA-GRIMA, E. An optimisation approach for culturing shear-sensitive dinoflagellate microalgae in bench-scale bubble column photobioreactors. *Bioresource Technology*, v. 197, p. 375–382, 2015.
- LEUNG, K. - A History of the Arduino Microcontroller – disponível em <http://www.kenleung.ca/portfolio/arduino-a-brief-history-3/>.
- LI, Z, YUAN, H. L., YANG, J. S. Optimization of the biomass production of oil algae *Chlorella minutissima* UTEX2341. *Bioresource Technology*, v. 102, n. 19, p. 9128–9134,

2011.

LI, Y.; HORSMAN, M.; WU, N.; LAN, C. Q.; DUBOIS-CALERO, N. Biocatalysts and bioreactor design. *Biotechnol Prog* v.24, p. 815–820, 2008.

LI, L.; LAI, C.; HUANG, F.; CHENG, M.; ZENG, G.; HUANG, D.; LI, B.; LIU, S.; ZHANG, M.; QIN, L.; LI, M.; HE, L.; ZHANG, Y.; CHEN, L. Degradation of naphthalene with magnetic bio-char activate hydrogen peroxide: synergism of bio-char and FeMn binary oxides. *Water Res.* v. 160, p. 238-248, 2019.

LIU, G., LIAO, Y., WU, Y., MA, X., CHEN, L. Characteristics of microalgae gasification through chemical looping in the presence of steam. *Int J Hydrogen Energy.* v. 42, p. 22730–22742, 2017.

LIMA, L. S.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHAVES, F. J. M. Determinação da demanda bioquímica de oxigênio para teores $\leq 5\text{mgL}^{-1}$ O₂. *Revista Analítica.* v. 25, p. 52-57, 2006.

LIMONS, R. S. Avaliação do potencial de utilização de macrófitas aquática seca *Salvinia* sp no tratamento de efluentes de fecularia. Dissertação de Mestrado. Toledo-PR: UNIOESTE, 101p, 2008.

LOURENÇO, S.O. Cultivo de microalgas marinhas: Princípios e aplicações. Rima, São Carlos, 606 p.; 2006.

LOURES, C. C. A.; Otimização do processo de cultivo da microalga *Chlorella Minutissima* como fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel. *Universidade Estadual Paulista*, Guaratinguetá, 153 p, 2016.

LOURES, C. C. A.; AMARAL, M. S.; DA RÓS, P. C. M.; ZORN, S. M. F. E.; CASTRO, H. F. C.; SILVA, M. B. Simultaneous esterification and transesterification of microbial oil from *Chlorella minutissima* by acid catalysis route: A comparison between homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel.* v.211, p.261-268, 2018.

LUCAS, J. M. Which Response Surface Design is Best. *Technometrics*, Alexandria, v. 18, n. 4, p.411-417, 1976.

MAGALHÃES, C. P. Estudos sobre as bases bioquímicas da toxicidade da manipueira a insetos, nematóides e fungos.117f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Centro de Ciências, *Universidade Federal do Ceará*. Fortaleza. 1993.

MAGALHÃES, G. C.; VIANA, A. E. S.; PONTE, C. M. A.; CARDOSO, A.D.; CARDOSO JÚNIOR, N. S.; GUIMARÃES D. G.; ANJOS, D. N.; FERNANDES, E. T.; FOGAÇA J. J. N.S. Teor de Ácido Cianídrico de Cinco Variedades de Mandioca em Diferentes Épocas de Colheita. XIII CONGRESSO BRASILEIRO DE MANDIOCA. Botucatu-SP. Anais do XIII Congresso Brasileiro de Mandioca. Botucatu-SP, 2009.

MALATO, S.; BLANCO, J.; FERNANDEZ-ALBA, A.R.; AGUERA A. Solar photocatalytic mineralization of comercial pesticides: acrinathrin. *Chemosphere*, p.160,

2002.

MALLA, F. A.; KHAN, S. A.; RASHM; SHARMA, G. K.; GUPTA, N.; ABRAHAM, G, Phycoremediation potential of *Chlorella minutissima* on primary and tertiary treated wastewater for nutrient removal and biodiesel production. *Ecol. Eng.* v. 75, p. 343-49, 2015.

MATA, T. M.; MARTINS, A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, p. 217-232, 2010.

MCGINN, P. J.; DICKINSON, K. E.; BHATTI, S.; FRIGON, J. C.; GUIOT, S. R.; O'LEARY, S. J. B. Integration of microalgae cultivation with industrial waste remediation for biofuel and bioenergy production: opportunities and limitations. *Photosynth Res.* v. 109, p. 231–247, 2011.

MEHAR, J.; SHEKH, A.; M.U., N.; SARADA, R.; CHAUHAN, V. S.; MUDLIAR, S. Automation of pilot-scale open raceway pond: A case study of CO₂-fed pH control on *Spirulina* biomass, protein and phycocyanin production. *Journal of CO₂ Utilization*, v. 33, p. 384–393, 2019.

MEZZOMO, N.; SAGGIORATO, A. G.; SIEBERT, R.; TATSCH, P. O.; LAGO, M. C.; HEMKEMEIER, M.; COSTA, J. A. V.; BERTOLIN, T. E.; COLLA, L. M. Cultivation of microalgae *Spirulina platensis* (*Arthrospira platensis*) from biological treatment of swine wastewater. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 30, n. 1, p. 173-178, 2010.

MIAO, M.; YAO, X.; SHU, L.; YAN, Y.; WANG, Z.; LI, N.; CUI, X.; LIN, Y.; KONG, Q. International biodeterioration & biodegradation Mixotrophic growth and biochemical analysis of *Chlorella vulgaris* cultivated with synthetic domestic wastewater. *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 113, p. 120–125, 2016.

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.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE – GOVERNO DO JAPÃO - Padrões de Lançamento de Efluentes -363/1974. Disponível em <https://www.env.go.jp/en/water/wq/nes.html> acesso em 27/05/2019.

MOFIJUR, M.; RASUL, M. G.; HYDE, J.; AZAD, A. K.; MAMAT, R.; BHUIYA, M. M. K. Role of biofuel and their binary (diesel–biodiesel) and ternary (ethanol–biodiesel–diesel) blends on internal combustion engines emission reduction. *Renew Sustain Energy Rev.* v. 53, p. 265–278, 2016.

MOHAMMADI, M.; MOWLA, D.; ESMAEILZADEH, F.; GHASEMI, Y. Cultivation of microalgae in a power plant wastewater for sulfate removal and biomass production: a batch study, *J. Environ. Chem. Eng.* v. 6, p. 2812–2820, 2018.

MOHD UDAIYPPAN, A.F.; HASAN, H. A.; TAKRIFF, M.S.; ABDULLAH, S. R. S.;

MAEDA, T.; MUSTAPHA, N. A.; YASIN, N. H. M.; HAKIMI, N. I. N. M. Microalgae-bacteria interaction in palm oil mill effluent treatment. *Journal of Water Process Engineering*. v. 35, 101203, 2020.

MOLAZADEH, M.; SHAHNAZ, D.; AHMADZADEH, H.; POURIANFAR H.R. Influence of CO₂ concentration and N:P ratio on *Chlorella vulgaris*-assisted nutrient bioremediation, CO₂ biofixation and biomass production in a lagoon treatment plant. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. v. 96, p. 114-120, 2019.

MONIKA KATIYAR, V. Non-isothermal degradation kinetics of PLA functionalized gum (fG) biocomposite with dicumyl peroxide (DCP). *J Therm Anal Calorim*. v. 138, p. 195–210, 2019.

MOLINA GRIMA, E.; FERNÁNDEZ, J.; ACIÉN FERNÁNDEZ, G.; CHISTI, Y. Tubular photobioreactor design for algae cultures. *Journal of biotechnology*. v. 92, p. 113–131, 2001.

MONDAL, M.; MUKHERJEE, R.; SINHA, A.; SARKAR, S.; DE, S. Removal of cyanide from steel plant effluent using coke breeze, a waste product of steel industry. *Journal of Water Process Engineering*. v. 28, p. 135–143, 2019.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. *Annual Reviews in Microbiology*. v.3, p. 371-394, 1949.

MONSER, L.; ADHOUM, N. Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Sep. Purif. Technol*. v. 26, p.137–146, 2002.

MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 7 ed. USA: John Wiley&Sons, 2008.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. Estatística Aplicada e Probabilidade Para Engenheiros. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2009.

MORAIS, J. L. Estudo da potencialidade de processos oxidativos avançados, isolados e integrado com processos biológicos tradicionais, para tratamento de chorume de aterro sanitário. 229p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Química, *Universidade Federal do Paraná*, Curitiba, 2005.

MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Biofixation of carbon dioxide by *Spirulina* sp. and *Scenedesmus obliquus* cultivated in a three-stage serial tubular photobioreactor. *Journal of Biotechnology*, v.129, p. 439 - 445, 2007.

MOUSSAVI, G.; MAJIDI, F.; FARZADKIA, M. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process. *Desalination*, v. 280, p. 127–133, 2011.

MUJTABA, G.; LEE, K. Treatment of real wastewater using co-culture of immobilized *Chlorella vulgaris* and suspended activated sludge. *Water Research*, v. 120, p. 174–184,

2017.

NASCIMENTO, I. A., CABANELAS, I. T. D., SANTOS, J. N., NASCIMENTO, M. A., SOUSA, L., SANSONE, G. Biodiesel yields and fuel quality as criteria for algal-feedstock selection: effects of CO₂-supplementation and nutrient levels in cultures. *Algal Res.* v. 8, p. 53–60, 2015.

OLESKOWICZ-POPIEL, P.; JANKOWSKA, E.; SAHU, A. K.; Biogas from microalgae: Review on microalgae cultivation, harvesting and pretreatment for anaerobic digestion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 75, p. 692–709, 2017.

OLIVEIRA, D. A.; MEZZOMO, N.; GOMES, C.; FERREIRA, S. R. S. Encapsulation of passion fruit seed oil by means of supercritical antisolvent process. *The Journal of Supercritical Fluids*. v. 129, p. 96-105, 2017.

OLIVEIRA, O., *et al.* Lipid and carbohydrate profile of a microalgae isolated from mastemater, *Energy Procedia*. v. 136, p. 468-473, 2017.

OLUWASINA, O. O., OLALEYE, F. K., OLUSEGUN, S. J., OLUWASINA, O. O., MOHALLEM, N. D. S. Influence of oxidized starch on physicomechanical, thermal properties, and atomic force micrographs of cassava starch bioplastic film. *Int J Biol Macromol.* v. 135, p. 282-293, 2019. 2019.

OSMAN, A. I., ABDELKADER, A., FARRELL, C., ROONEY, D., MORGAN, K. Reusing, recycling and up-cycling of biomass: a review of practical and kinetic modelling approaches. *Fuel Process Technol.* v. 192, p. 179–202, 2019.

OSUNDEKO, O.; DAVIES, H.; PITTMAN, J. K. Oxidative stress-tolerant microalgae strains are highly efficient for biofuel feedstock production on wastewater. *Biomass and Bioenergy*, v. 56, p. 284–294, 2013.

PANDEY, A., SOCCOL, C. R., NIGAM, P., SOCCOL, V., VANDERBERGHE, L.P.S., MOHAN, R. Biotechnological potential of agro-industrial residues II: Cassava bagasse. *Bioresource Technol*, v. 74, p. 81-87, 2000.

PANDEY, R. K.; PANDA, S. S. Multi-performance optimization of bone drilling using Taguchi method based on membership function. *Measurement*, v. 59, p. 9–13, 2015.

PARGA, J.; SHUKLA, S.; CARRILLO-PEDROZA, F. Destruction of cyanide waste solutions using chlorine dioxide, ozone and titania sol, *Waste Manag.* v. 23, p. 183–191, 2003.

PARLAMENTOS E CONSELHO EUROPEU. Diretiva Quadro Água. Diretiva 91/271/ECC.

PATIL, Y.; PAKNIKAR, K. Development of a process for biot detoxification of metal cyanides from waste waters. *Process Biochem.* v. 35, p. 1139–1151, 2000.

PATIL, P. D.; GUDE, V. G.; MANNARSWAMY, A.; DENG, S.; COOKE, P.;

MUNSON-MCGEE, S.; NIRMALAKHANDAN, N. Optimization of direct conversion of wet algae to biodiesel under supercritical methanol conditions. *Bioresource Technology*, v. 102(1), p. 118–122, 2011.

PAWAR, S. B.; PANDEY, R. A. Current practices and challenges in using microalgae for treatment of nutrient rich wastewater from agro-based industries. *Science of The Total Environment*, 2019.

PAWLOWSKI, A. MENDOZA, J. L.; GUZMÁN, J. L.; BEREGUEL, M.; ACIÉN, F. G.; DORMIDO, S. Selective pH and dissolved oxygen control strategy for a raceway reactor within an event-based approach. *Control Engineering Practice*, v. 44, p. 209–218, 2015.

PÉREZ, M. V. J.; CASTILLO, P. S.; ROMERA, O.; MORENO, D. F.; MARTÍNEZ, C. P. Growth and nutrient removal in free and immobilized planktonic green algae isolated from pig manure. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 34, p. 392–398, 2004.

PEREZ-GARCIA, O.; ESCALANTE, F. M. E.; DE-BASHAN, L. E.; BASHNAN, Y. Heterotrophic cultures of microalgae: metabolism and potential products. *Water Res* v. 45, p. 11–36, 2011.

PERRIER, B.; CRAMPON, C.; GUÉZET, O.; SIMON, C.; MAIRE, F.; LÉPINE, O., BADENS, E. Production of a methyl ester from the microalgae *Nannochloropsis* grown in raceways on the French west coast. *Fuel*, v. 153, p. 640–649, 2015.

PHADKE, M. S. Quality engineering using robust design. Englewood: Prentice Hall, 1989.

PINTO, M. B., SAMANAMUD, G. R. L., BASTON, E. P., FRANÇA, A. B., NAVES, L. L. R., LOURES, C. C. A., *et al.* Multivariate and multiobjective optimization of tannery industry effluent treatment using *Musa* sp flower extract in the coagulation and flocculation process. *J Clean Prod.* v. 219, p.655–666, 2019.

POHNDORF, R. S.; CAMARA, A. S.; LARROSA, A. P. Q.; PINHEIRO, C. P.; STRIEDER, M. M.; PINTO, L. A. A. Production of lipids from microalgae *Spirulina* sp.: Influence of drying, cell disruption and extraction methods. *Biomass and Bioenergy*, v. 93, p.25-32, 2016.

PRUVOST, J.; CORNET, J. F.; LE BORGNE, F.; GOETZ, V.; LEGRAND, J. Theoretical investigation of microalgae culture in the light changing conditions of solar photobioreactor production and comparison with cyanobacteria. *Algal Research Biomass Biofuels and Bioproducts*, v. 10, p. 87-99, 2015.

QIN, Y., LIU, Y., YONG, H., LIU, J., ZHANG, X., LIU, J. Preparation and characterization of active and intelligent packaging films based on cassava starch and anthocyanins from *Lycium ruthenicum* Murr. *Int J Biol Macromol.* v. 134, p. 80–90, 2019.

RAHMAN, S. N. A.; MASDAR, M. S.; ROSLI, M. I., MAJLAN, E. H.; HUSAINI, T.; KAMARUDIN, S. K.; DAUD, W. R. W. Overview biohydrogen technologies and

application in fuel cell technology. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 66, p. 137–162, 2016.

RANA, R. S.; PUROHIT, R.; SHARMA, A. K.; RANA, S. Optimization of Wear Performance Composites Using Taguchi Method. *Procedia Materials Science*, v.6, p. 503 – 511, 2014

RASTOGI, S.; RATHEE, P.; SAXENA, T. K.; MEHRA, N.K.; KUMAR, R. DBO analysis of industrial effluents: 5 days to 5 min. *Current Applied Physics*, v. 3, p.191-194, 2003.

RAWAT, I.; RANJITH KUMAR, R.; MUTANDA, T.; BUX, F. Biodiesel from microalgae: a critical evaluation from laboratory to large scale production. *Appl. Energy* v. 103, p. 444–467, 2013.

RAZZAK, S. A.; HOSSAIN, M. M.; LUCKY, R. A.; BASSIAS, D. L. H. Integrated CO₂ capture, wastewater treatment and biofuel production by microalgae culturing—a review. *Renew Sustain Energy Rev*, v. 27, p. 622–653, 2013.

RAZZAK, S. A.; ALI, S. A. M.; HOSSAIN, M. M.; DELASA, H. Biological CO₂ fixation with production of microalgae in wastewater – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 76, p. 379–390, 2017.

REUSCHENBACH, P.; PAGGA, U; STROTMANN, U. A critical comparison of respirometric biodegradation tests based on OECD 301 and related test methods. *Water Research*, v.37, n.7, p.1571-1582, 2003.

REIS, C., LOURES, C., CASTRO, H., RÓS, P., SANTOS, J., FILHO, H., *et al.* Microalgae assisted bioremediation of landfill leachate using a biocoil reactor: evaluation of operational conditions using taguchi experimental design. *Br J Environ Clim Chang*. v. 6, p. 299–308, 2016.

REY, A.; FARALDOS, M.; CASAS, J.A.; ZAZO, J.A.; BAHAMONDE, A.; RODRYGUEZ, J.J. Catalytic wet peroxide oxidation of phenol over Fe/AC catalysts: Influence of iron precursor and activated carbon surface. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 86, p. 69-77, 2008.

RIBAS, M. M. F.; BARANA, A. C. Start-up adjustment of a plug-flow digester for cassava wastewater (manipueira) treatment. *Scientia Agricola*, v. 60, n.2, p.223-229, 2003.

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

RODRÍGUEZ-CHUECA, J.; ORMAD, M. P.; MOSTEO, R.; OVELLEIRO, J. L. Kinetic modeling of *Escherichia coli* and *Enterococcus* sp. inactivation in wastewater treatment by photo-Fenton and H₂O₂/UV–vis processes. *Chemical Engineering Science*, v. 138, p. 730–740, 2015.

ROSENBERG, J. N.; MATHIAS, A.; KORTH, K.; BETENBAUGH, M. J.; OYLER, G. A. Microalgal biomass production and carbon dioxide sequestration from an integrated ethanol biorefinery in Iowa: A technical appraisal and economic feasibility evaluation. *Biomass and Bioenergy*, v. 35(9), p. 3865–3876, 2011

RUBIO, F. C.; CAMACHO, F. G.; SEVILLA, J. M. F.; CHISTI, Y.; GRIMA, E. M. A mechanistic model of photosynthesis in microalgae. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 81(4), p. 459–473, 2002.

SABESP, Norma Técnica Interna NTS 013 – SÓLIDOS, 1999

SAFIA, C.; ZEBIBA, B.; MERAHA, O.; PONTALIERA, P. Y.; VACA-GARCIAA, C. Morphology, composition, production, processing and applications of *Chlorella vulgaris*: a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 265- 278, 2014

SAHA, S.; CHANDRAN, T. J. Removal of Fluoride from the Salem Steel Plant Effluent. *Ind. J. Environ. Prot.*, v. 21 (7), p. 627–630, 2001.

SAMORI, G.; SAMORI, C.; GUERRINI, F.; PISTOCCHI, R. Growth and nitrogen removal capacity of *Desmodesmus communis* and of a natural microalgae consortium in a batch culture system in view of urban wastewater treatment: Part I. *Water Res.*v. 47, p. 791–801, 2013.

SANTANA, H.; CEREIJO, C. R.; TELES, V. C.; NASCIMENTO, R. C.; FERNANDES M. S.; BRUNALE, P., *et al.* Microalgae cultivation in sugarcane vinasse: selection, growth and biochemical characterization. *Bioresour Technol.* v. 228, p.133–140, 2017.

SATISH, S.; CHANDRA, H.; SAR, S. K.; BHUI, A. K. Environmental Sinks of Heavy Metals: Investigations on the Effect Of Steel Industry Effluent in the Urbanised Location. *Int. J. Adv. Eng. Res. Stud.*, 1 (II), 235–239, 2012.

SARAVANAN, A.; BRINDHA, V.; MANIMEKALAI, R.; KRISHNAN, S. An evaluation of chromium and zinc biosorption by a seaweed (*Sargassum* sp.) under optimized conditions. *Indian Journal of Science and Technology*, v. 2, n. 1, p. 53-56, 2009.

SCHENK, P. M.; THOMAS-HALL, S. R.; STEPHENS, E.; MARX, U. C.; MUSSGNUG, J. H.; POSTEN, C.; *et al.* Second generation biofuels: high-efficiency microalgae for biodiesel production. *BioEnergy Res* v. 1, p. 20–43, 2008.

SEI (State environment institute – RJ). Technical Note 202/R-10. Criteria and Standards for Launching Fluid Fluids, 1986.

SHANKAR, B. L.; NAGARAJ, P. M.; ANIL, K. C. Optimization of wear behaviour of AA8011-Gr composite using Taguchi technique. *Mater Today Proc.* v. 4, p. 10739–10745, 2017.

SHARMA, A.K., SHARMA, A., SINGH, Y., CHEN, W.H. Production of a sustainable fuel from microalgae *Chlorella minutissima* grown in a 1500 L open raceway ponds. *Biomass and Bioenergy*. v. 149, p. 106073, 2021.

SILVA, H. A.; SILVA, M. B. Aplicação de um projeto de experimentos (DOE) na soldagem de tubos de zircaloy-4. *Produção&Engenharia*, São Paulo, v.1, p. 41-52, 2008.

SILVA, J. L. Desempenho do Reator Anaeróbio Horizontal com Chicanas no tratamento da manípueira em fases separadas e estabilização do pH com conchas de sururu. Dissertação de Mestrado. 99p. Maceió, AL: UFAL, 2009.

ŠIMKOVÁ, L.; ŠULCOVÁ, P. Characterization and thermal behavior of hydroxyapatite prepared by precipitation. *J Therm Anal Calorim*. v. 138, p. 321–329, 2019.

SOLIMENO, A; SAMSÓ, R.; UGGETTI, E.; SIALVE, B.; STEYER, J. GABARRÓ, A. GARCÍA, J. New mechanistic model to simulate microalgae growth. *Algal Res*. v. 12, p. 350–358, 2015.

SOUZA, H. J. C.; MOYSES, C. B.; PONTES, F. J.; DUARTE, R. N.; SILVA, C. E. S.; ALBERTO, F. L.; FERREIRA, U. R.; SILVA, M. B. Optimization Molecular assay optimized by Taguchi experimental design method for venous thromboembolism investigation. *Molecular and Cellular Probes*, v. 25, n. 1, p. 231-237, 2011.

SPEARMAN, C.; The Proof and Measurement of Association between Two Things. *The American Journal of Psychology*. v. 15 n.1, P. 72–101, 1904.

SUGANYA, T.; VARMAN, M.; MASJUKI, H.H.; RENGANATHAN, S. Macroalgae and microalgae as a potential source for commercial applications along with biofuels production: A biorefinery approach. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 55, p. 909–941, 2016.

SUN, J.; SIMSEK, H. Bioavailability of wastewater derived dissolved organic nitrogen to green microalgae *Selenastrum capricornutum*, *Chlamydomonas reinhardtii* and *Chlorella vulgaris* with/without presence of bacteria. *Journal of Environmental Sciences*, v. 57, p. 346–355, 2017.

SUN, W.; XU, X.; LV, Z.; MAO, H.; WU, J. Environmental impact assessment of wastewater discharge with multi-pollutants from iron and steel industry. *Journal of Environmental Management*, 245, 210–215, 2019.

TAGLIAFERRO, G. V.; IZÁRIO FILHO, H. J.; CHANDEL, A. K.; SILVA, S. S.; SILVA, M. B.; SANTOS, J. C. Continuous cultivation of *Chlorella minutissima* 26a landfill leachate-based medium using concentric tube airlift photobioreactor. *Algal Research*. v. 41, p.101549, 2019.

TANSEL, I. N.; GULMEZ, S.; DEMETGUL, M.; AYKUT, S. Taguchi Method–GONNS integration: Complete procedure covering from experimental design to complex

optimization. *Expert Systems with Applications*, v. 38, p. 4780–4789, 2011.

TREDICI, M. R. Photobiology of Microalgae Mass Cultures Understanding the Tools for the Next Green Revolution. *Biofuels*, v. 1, p. 143-162, 2010.

USEPA (United States Environmental Protection Agency). Technical support document: cost estimate of phosphorus removal at wastewater treatment plants, 2013.

VASSILEV, S. V.; BAXTER D, ANDERSEN, L. K.; VASSILEVA, C.G.; MORGAN, T. J. An overview of the organic and inorganic phase composition of biomass. *Fuel*. v. 94, p. 1–33, 2012.

VOJINOVIĆ, V.; CABRAL, J. M. S.; FONSECA, L. P. Real-time bioprocess monitoring: Part I: In situ sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 114, n. 2, p. 1083–1091, 2006.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3ª ed. Belo Horizonte, 452 p. 2005

WANG, B.; LAN, C. Q. Biomass production and nitrogen and phosphorus removal by the green alga *Neochloris oleoabundans* in simulated wastewater and secondary municipal wastewater effluent. *Bioresource Technology*. v.102, p.5639–5644. 2011.

WANG, S.; HUANG, G. H. A multi-level Taguchi-factorial two-stage stochastic programming approach for characterization of parameter uncertainties and their interactions: An application to water resources management. *European Journal of Operational Research*, v. 240, p. 572–581, 2015.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, v. 91, p. 1–33, 2011.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). Guidelines for drinking-water quality. Geneva, 2008. Acesso em: 26 de ago. de 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org>>

WORLD STEEL ASSOCIATION. Acesso em: 20 de ago. de 2019. Disponível em: <<https://www.worldsteel.org/>>.

XIANSHENG, N.; ZHENGGAN, Z.; XINGWEI, W.; LUMING, L. The use of Taguchi method to optimize the laser welding of sealing neuro-stimulator. *Optics and Lasers in Engineering*, v. 49, p. 297–304, 2011.

YANG, J.; RASA, E.; TANTAYOTAI, P.; SCOW, K. M.; YUAN, H.; HRISTOVA, K. R. Mathematical model of *Chlorella minutissima* UTEX2341 growth and lipid production under photoheterotrophic fermentation conditions. *Bioresource Technology*, v.102, p.3077–3082, 2016.

YANG, H. J.; HWANG, P. J.; LEE, S. H. A study on shrinkage compensation of the SLS

process by using the Taguchi method. *International Journal of Machine Tools & Manufacture*, v.42, p. 1203–1212, 2002.

YAZICI, E.Y.; DEVECI, H.; ALP, İ. Treatment of cyanide effluents by oxidation and adsorption in batch and column studies, *J. Hazard. Mater.* v. 166, p. 1362–1366, 2009.

YEDDOU, A. R.; NADJEMI, B.; HALET, F.; OULD-DRIS, A.; CAPART, R. Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones, *Miner. Eng.*, v. 23, p. 32–39, 2010.

YEN, H.W.; HU, I. C.; CHEN, C. Y.; HO, S. H.; LEE, D. J.; CHANG, J. S. Microalgae-based biorefinery – From biofuels to natural products. *Bioresource Technology*, v. 135, p. 166–174, 2013.

YUN, Y. S.; LEE, S. B.; PARK, J. M.; LEE, C.; YANG, J. Carbon dioxide fixation by algal cultivation using wastewater nutrients, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 69, 451–455, 1997.

ZANATTA, E. R., REINEHR, T. O., AWADALLAK, J. A., KLEINÜBING, S. J., DOS SANTOS, J. B. O., BARICCATTI, R. A., *et al.* Kinetic studies of thermal decomposition of sugarcane bagasse and cassava bagasse. *J Therm Anal Calorim.* v. 125, p. 437–445, 2016.

ZHANG, M.; XIE, L.; YIN, Z.; KHANAL, S. K.; ZHOU, Q. Biorefinery approach for cassava-based industrial wastes: Current status and opportunities. *Bioresource Technology*, v. 215, p. 50–62, 2016.

ZHAO, B.; SU, Y.; TAO, W.; LI, L.; PENG, Y. Post-combustion CO₂ capture by aqueous ammonia: a state-of-the-art review. *International Journal of Greenhouse Gas Control.* v. 9, p. 355–371, 2012.

ZHU, X.; ZENG, A.; ZHONG, M.; HUANG, J.; HONGPING, Q. Multiple impacts of environmental regulation on the steel industry in China: A recursive dynamic steel industry chain CGE analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 2017, p. 490-504, 2018.

ZIOLKOWSKA, J. R.; SIMON, L. Recent developments and prospects for algae-based fuels in the US. *Renew Sustain Energy*, v. 29, p. 847–853, 2014.

APENDICE I – GRÁFICOS

Figura 1 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 1 – EP-AI

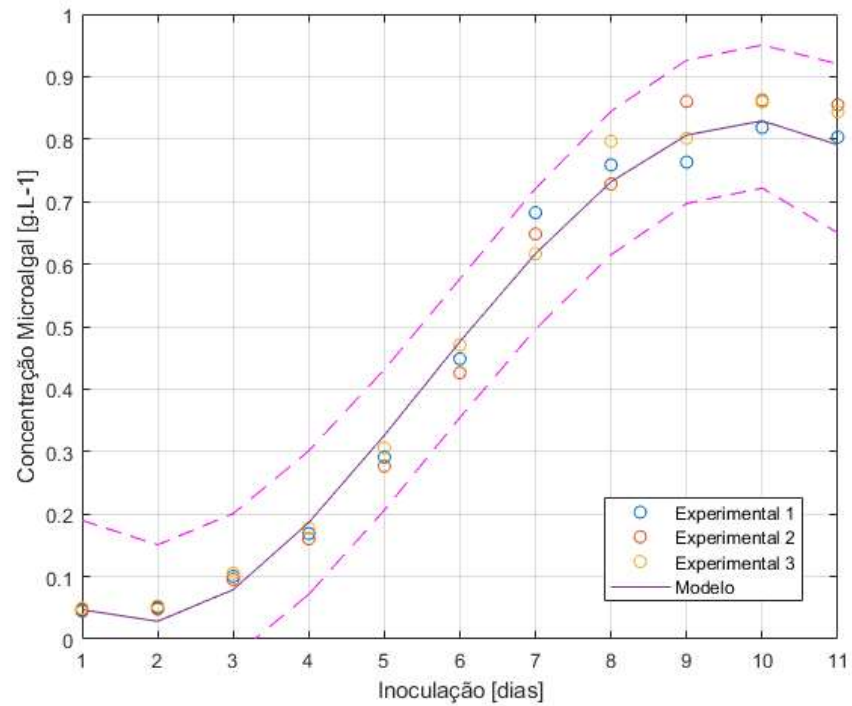


Figura 2 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 2 – EP-AI

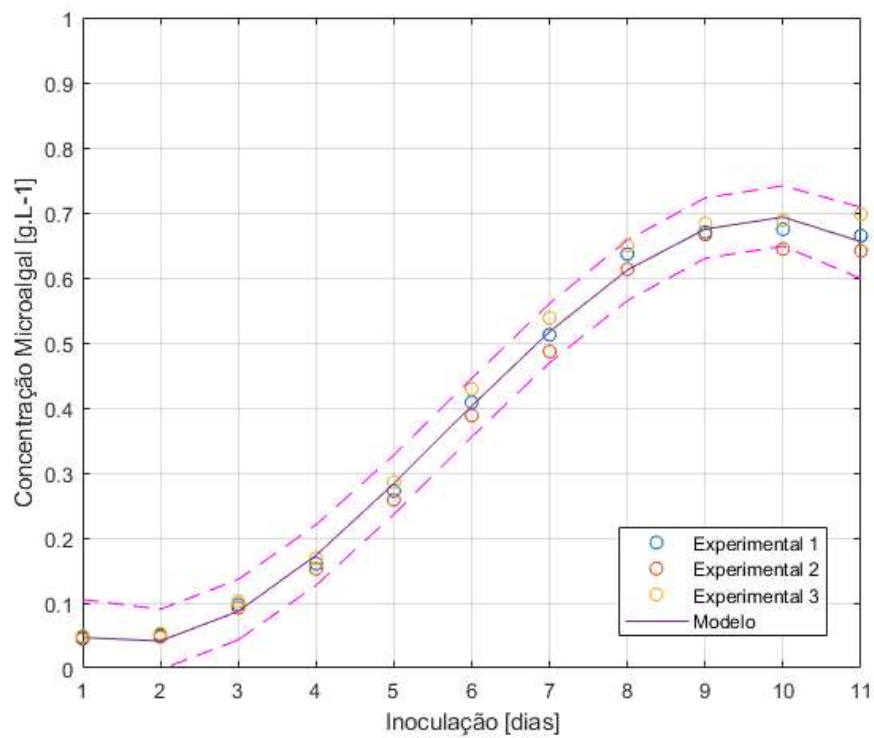


Figura 3 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 3 – EP-AI

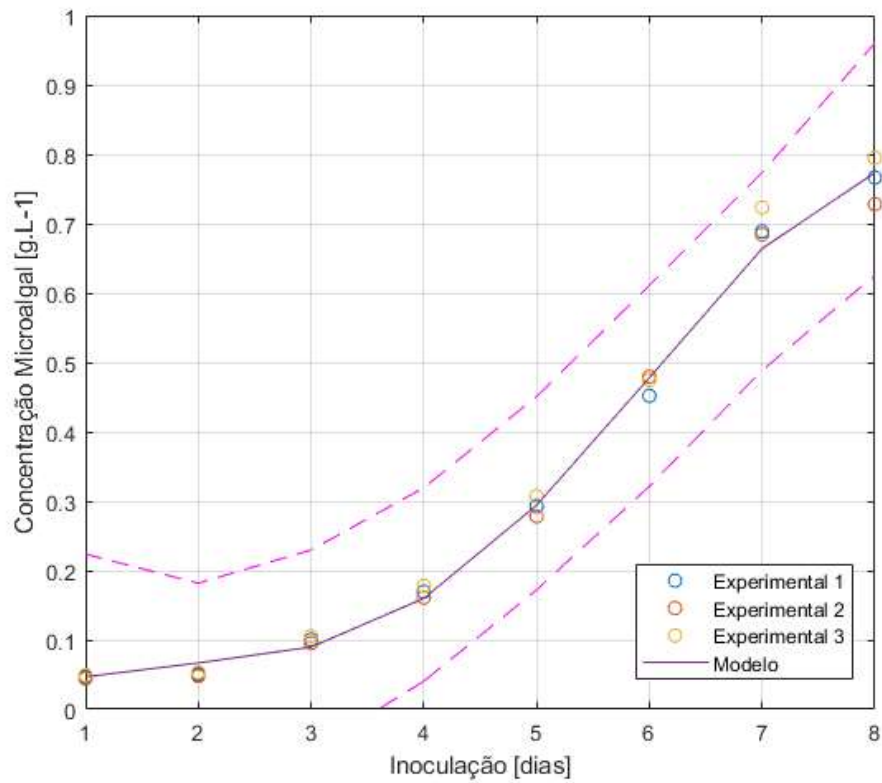


Figura 4 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 4 – EP-AI

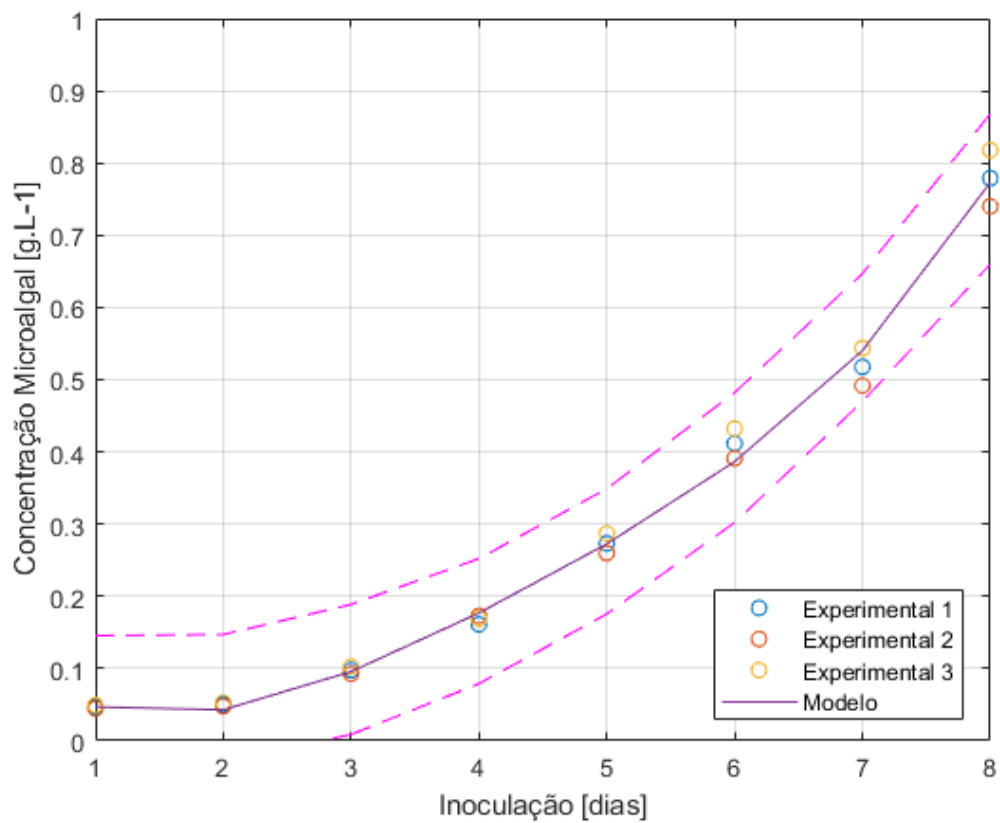


Figura 5 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 5 – EP-AI

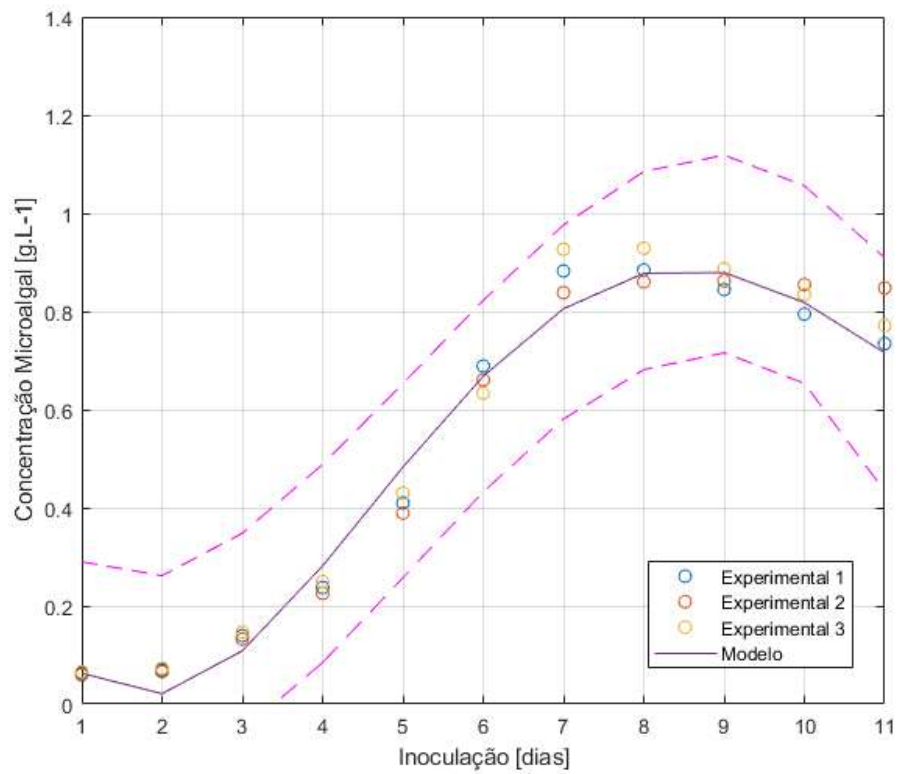


Figura 6 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 6 – EP-AI

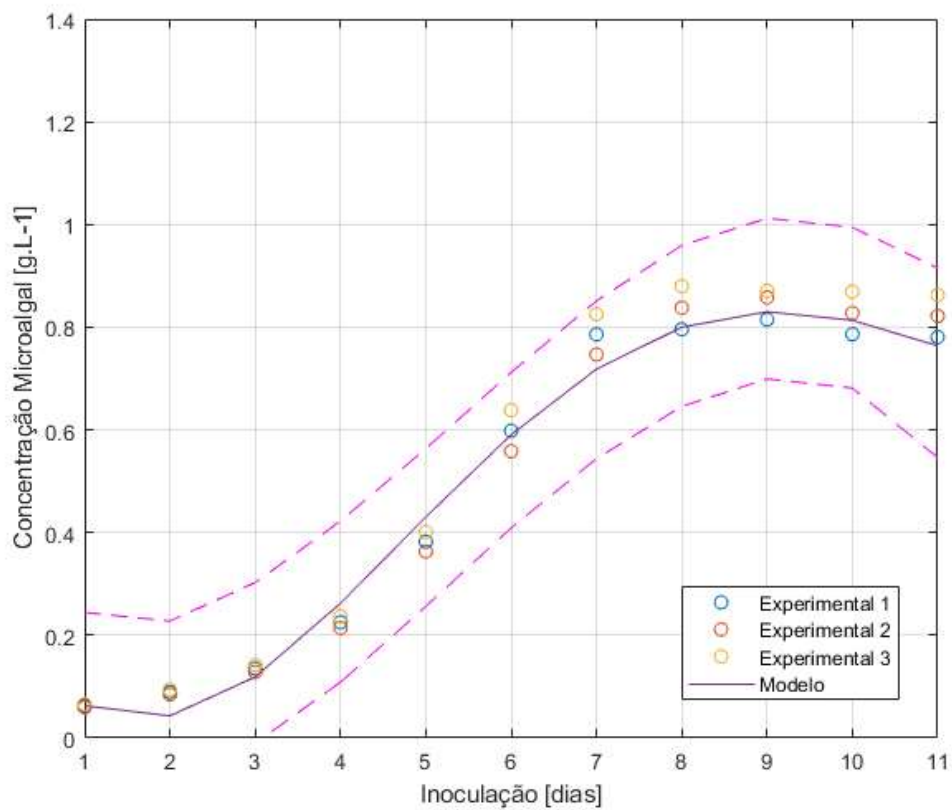


Figura 7 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 7 – EP-AI

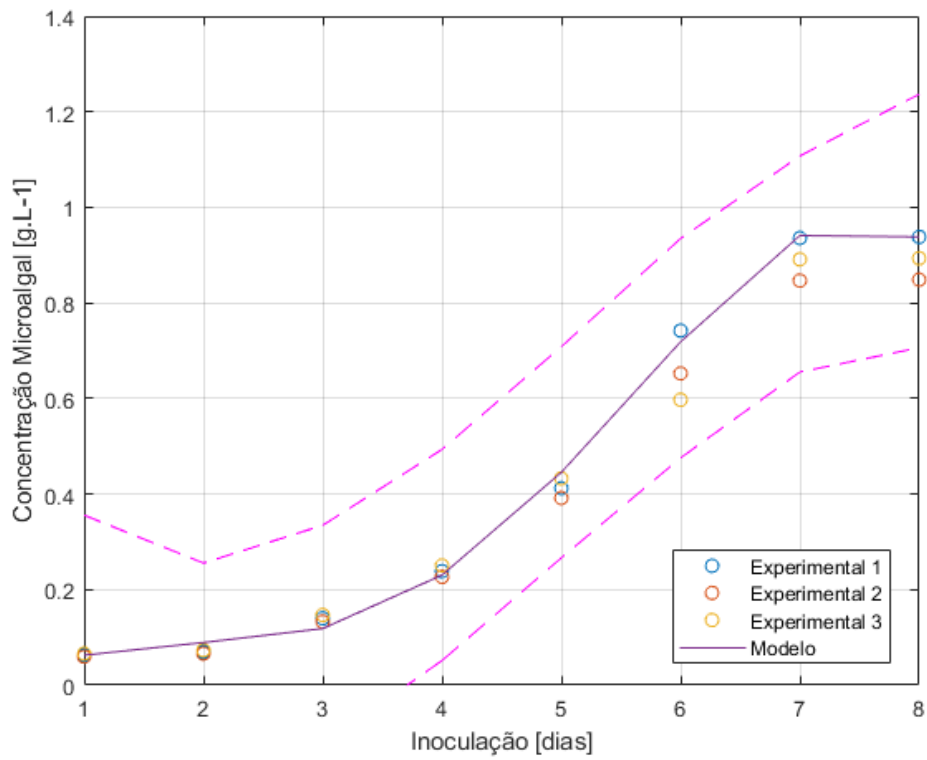


Figura 8 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 8 – EP-AI

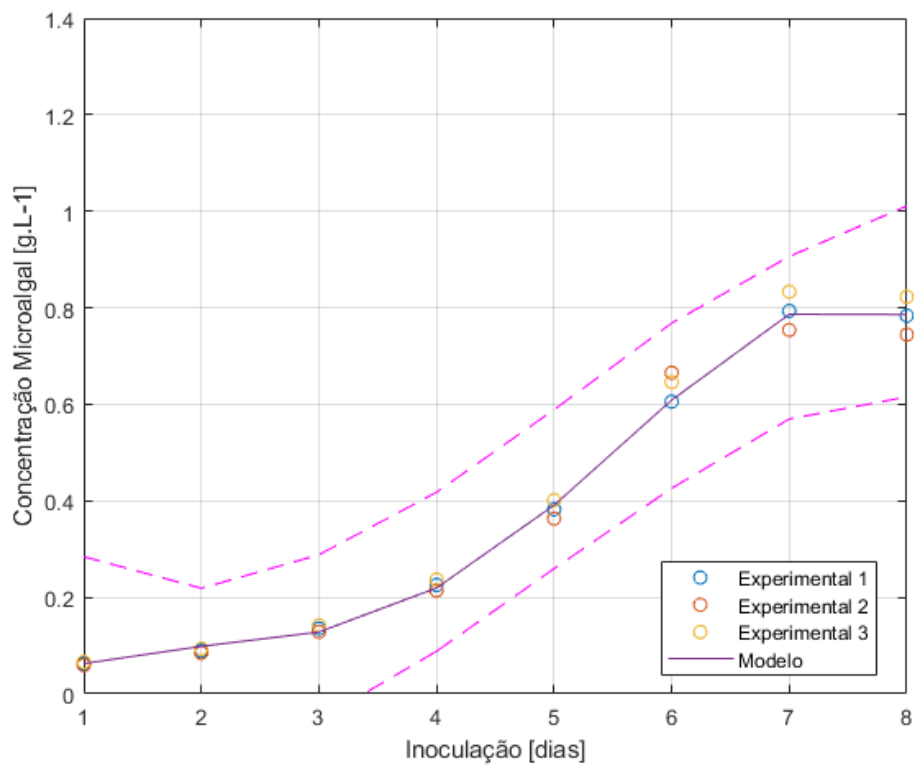


Figura 9 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 1 – EP-I

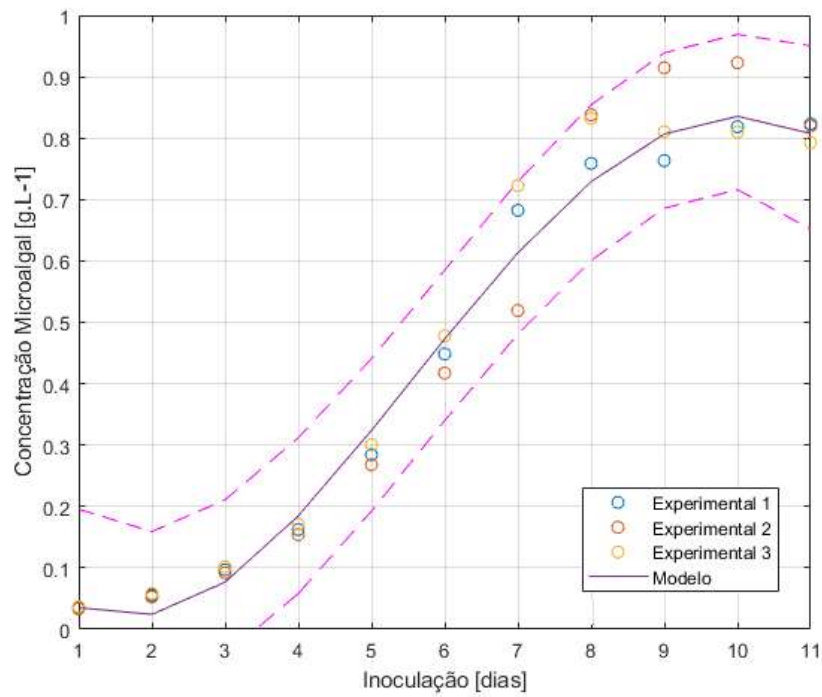


Figura 10 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 2 – EP-I

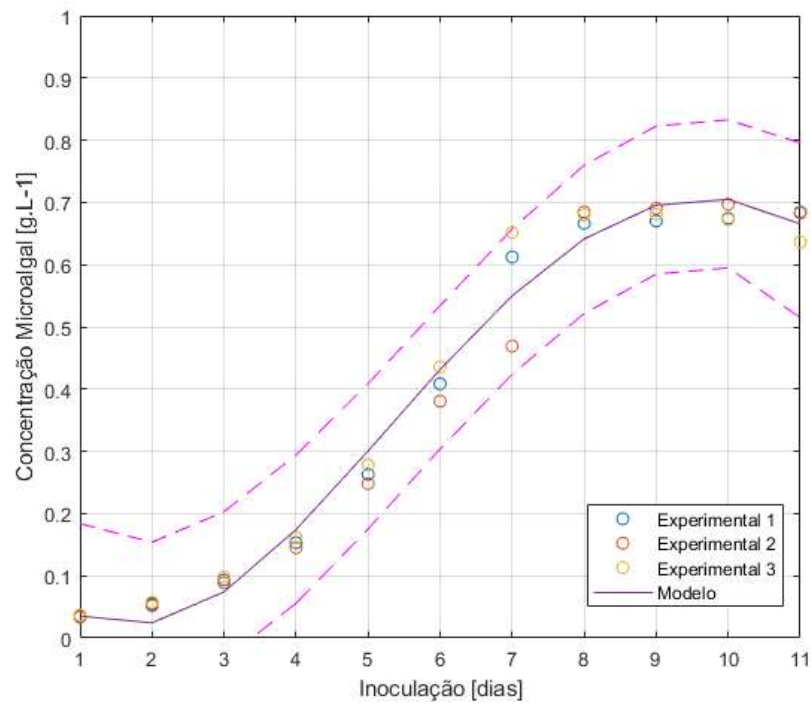


Figura 11 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 3 – EP-I

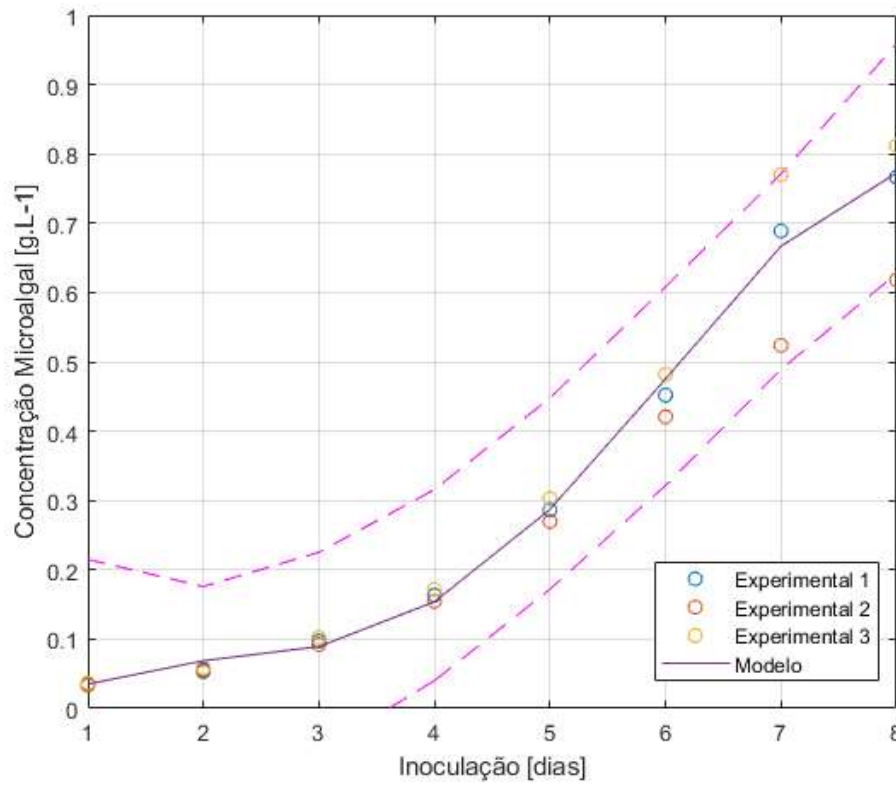


Figura 12 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 4 – EP-I

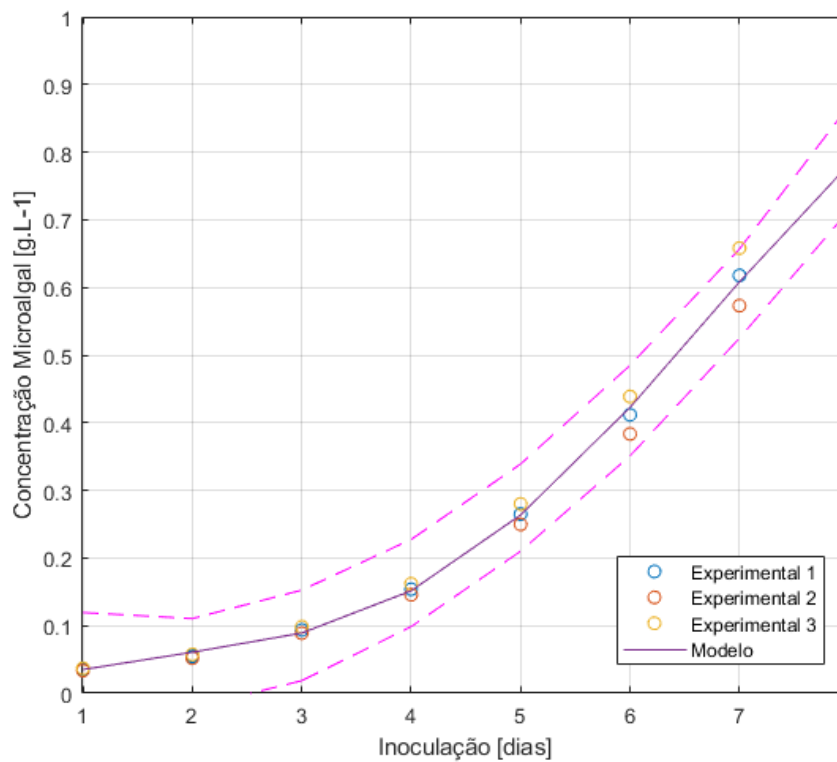


Figura 13 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 5 – EP-I

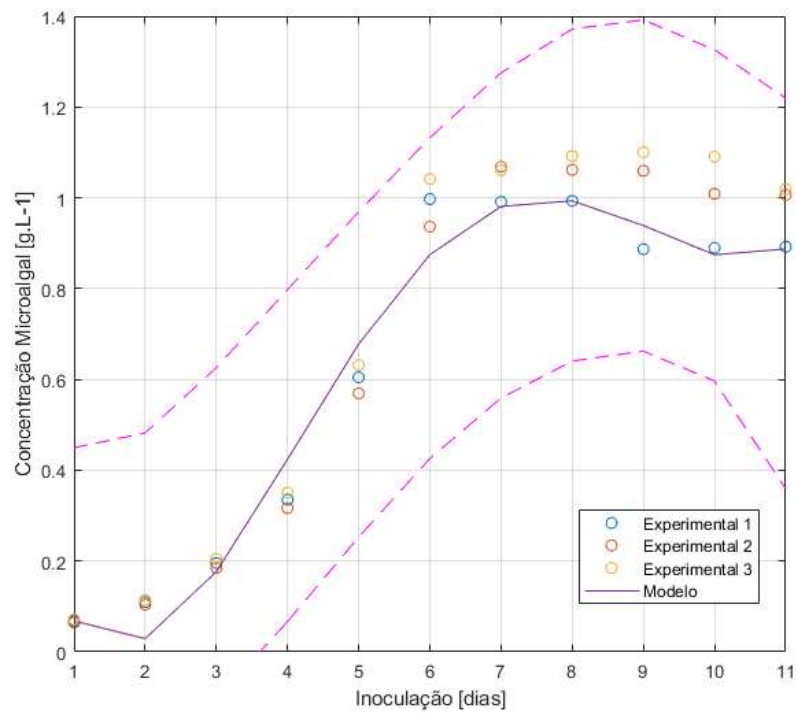


Figura 14 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 6 – EP-I

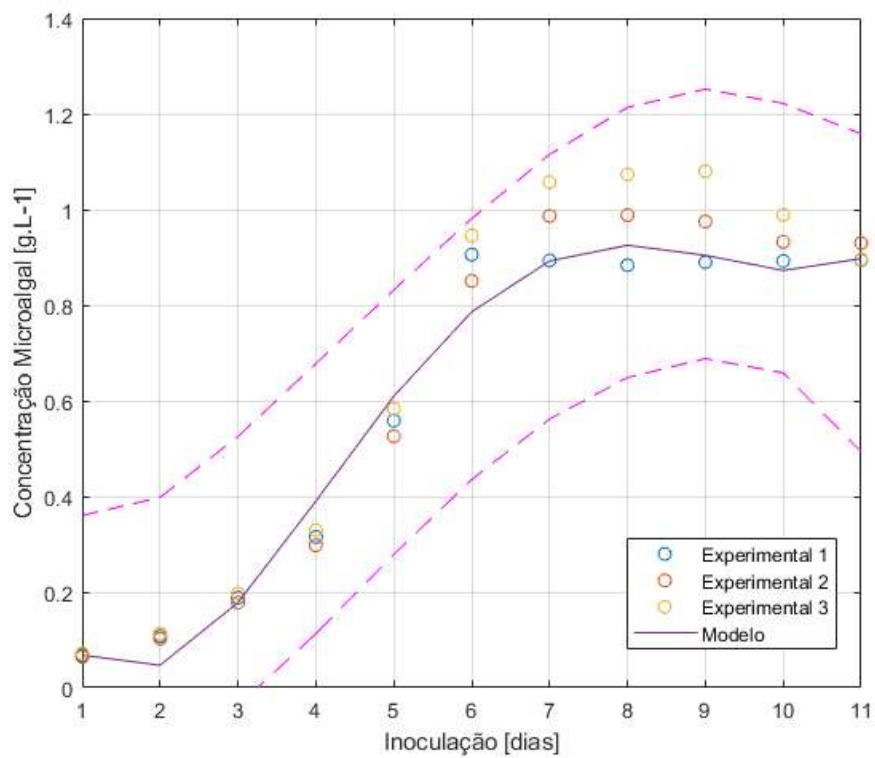


Figura 15 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 7 – EP-I

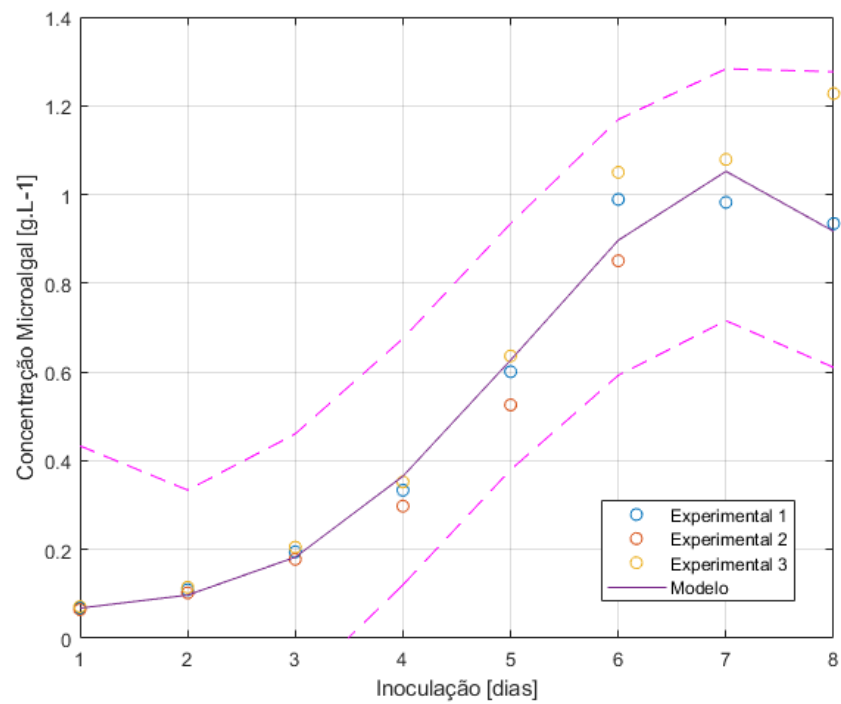


Figura 16 - Modelo previsão crescimento microalgal x tempo – run 8 – EP-I

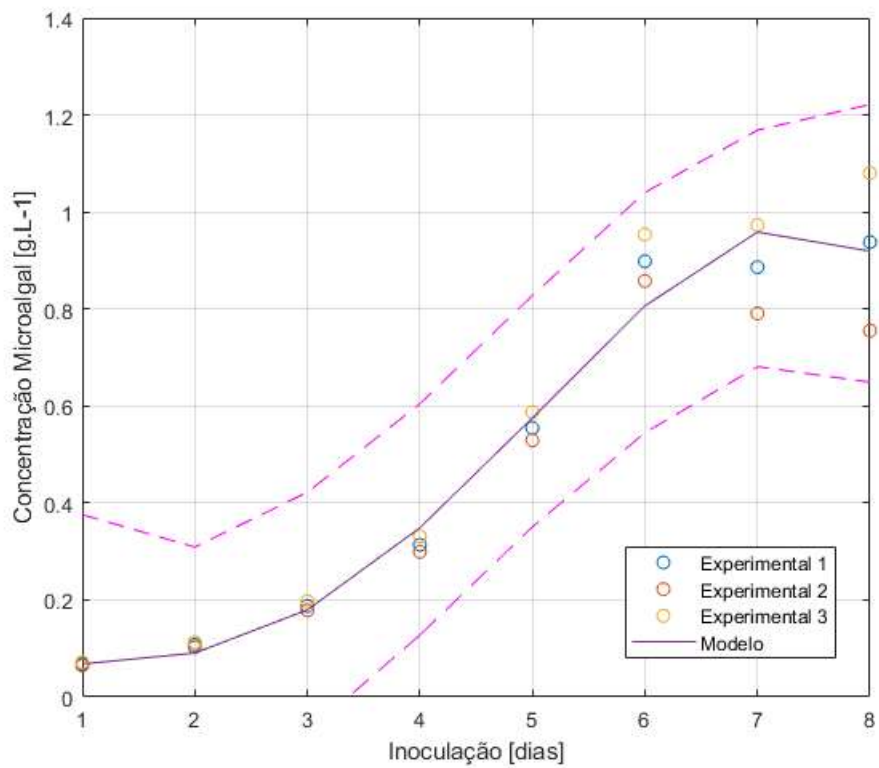


Figura 17 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 1 – EP-AI

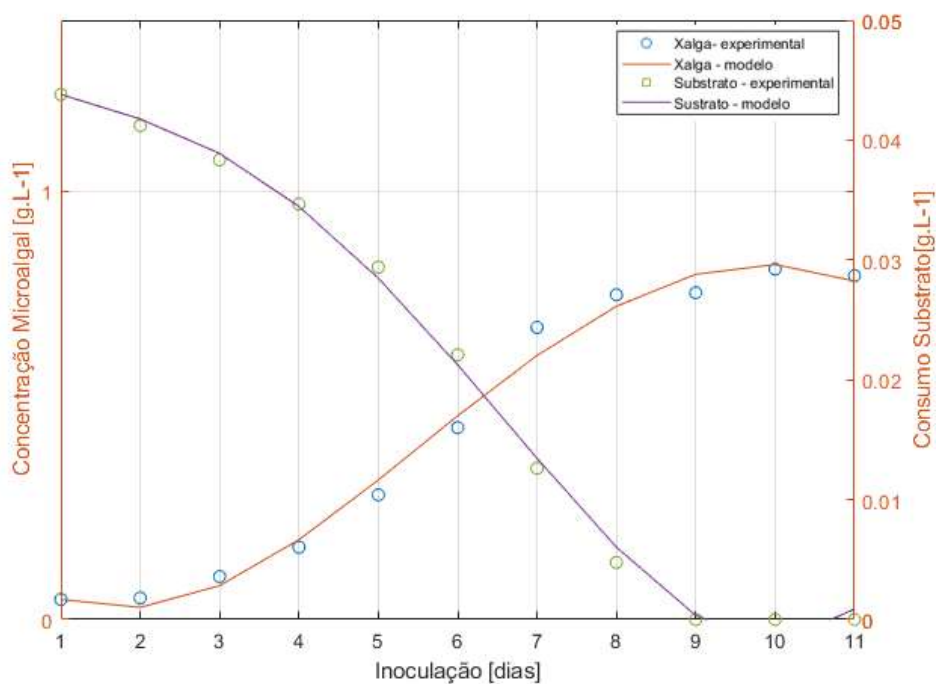


Figura 18 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 2 – EP-AI

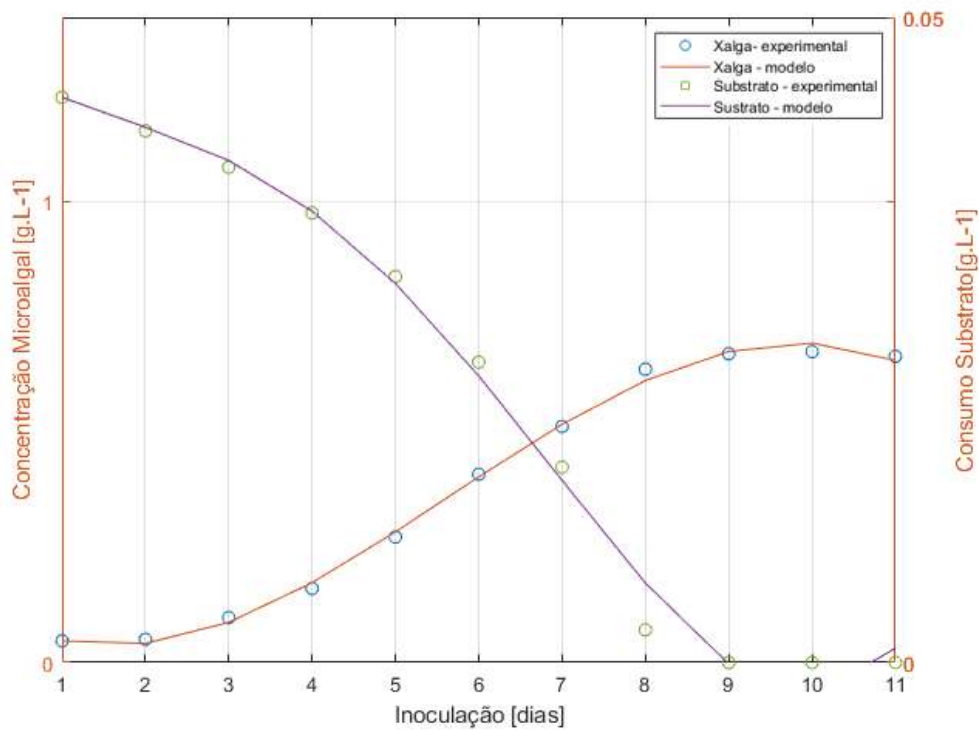


Figura 19 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 3 – EP-AI

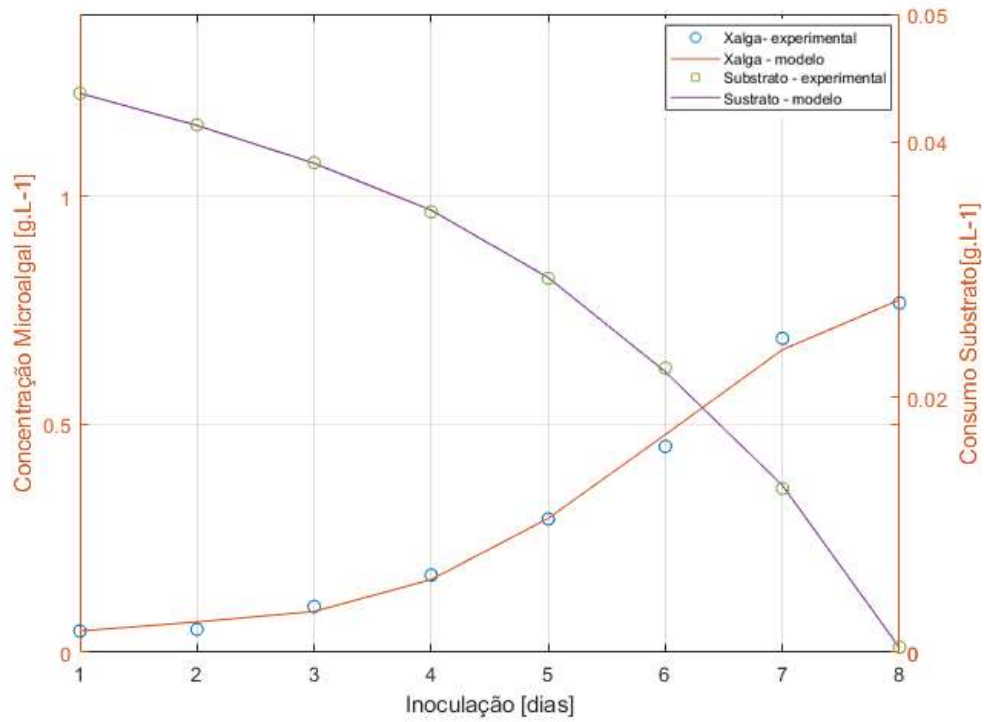


Figura 20 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 4 – EP-AI

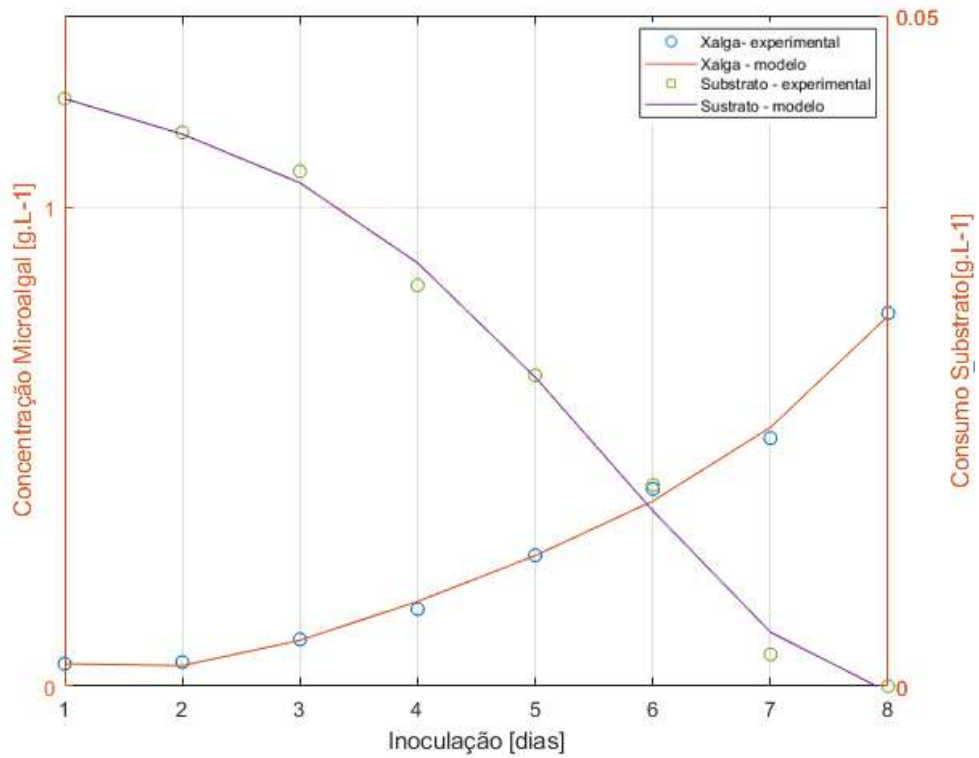


Figura 21 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 5 – EP-AI

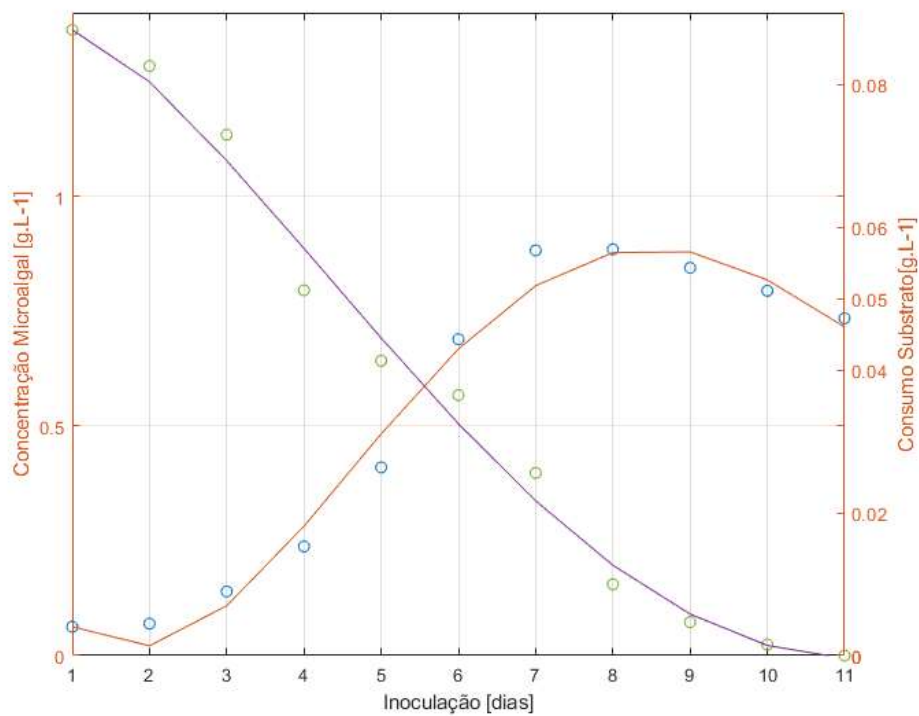


Figura 22 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 6 – EP-AI

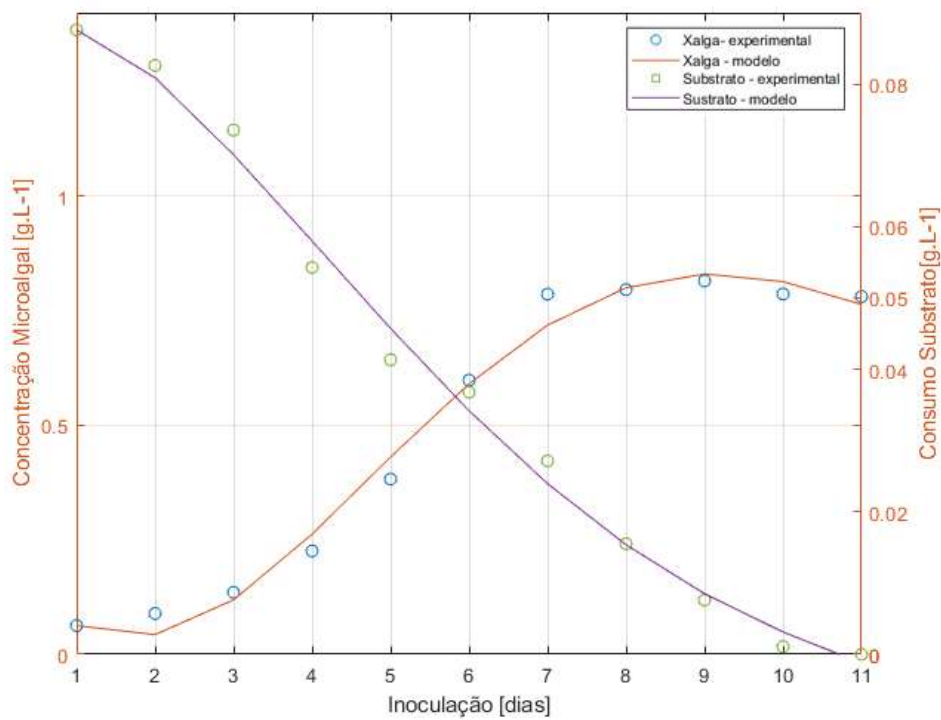


Figura 23 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 7 – EP-AI

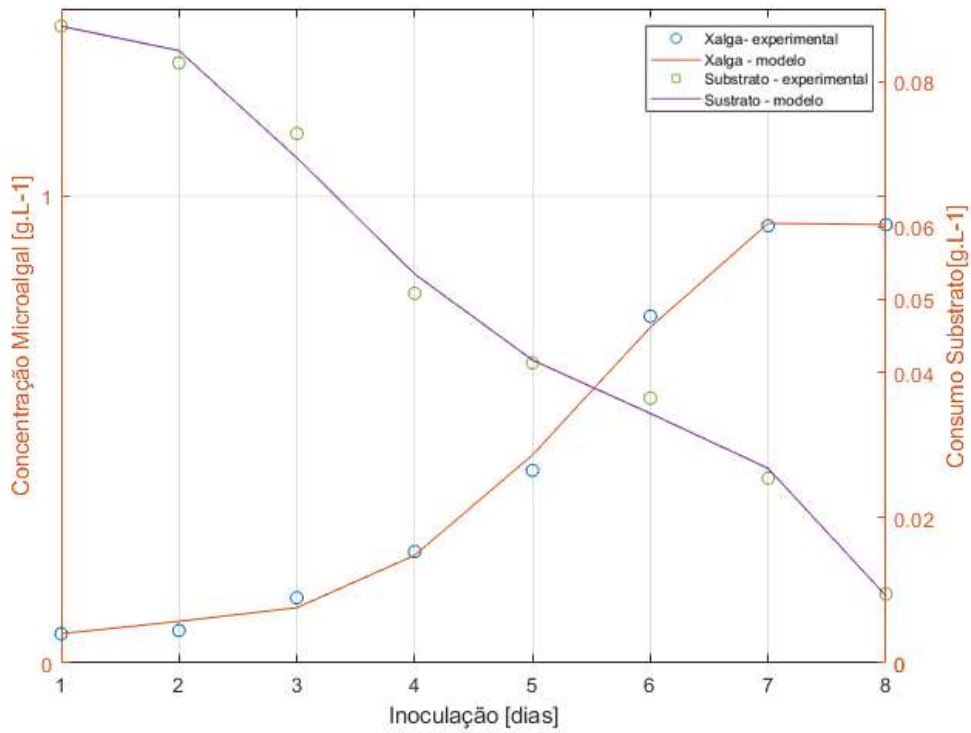


Figura 24 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 8 – EP-AI

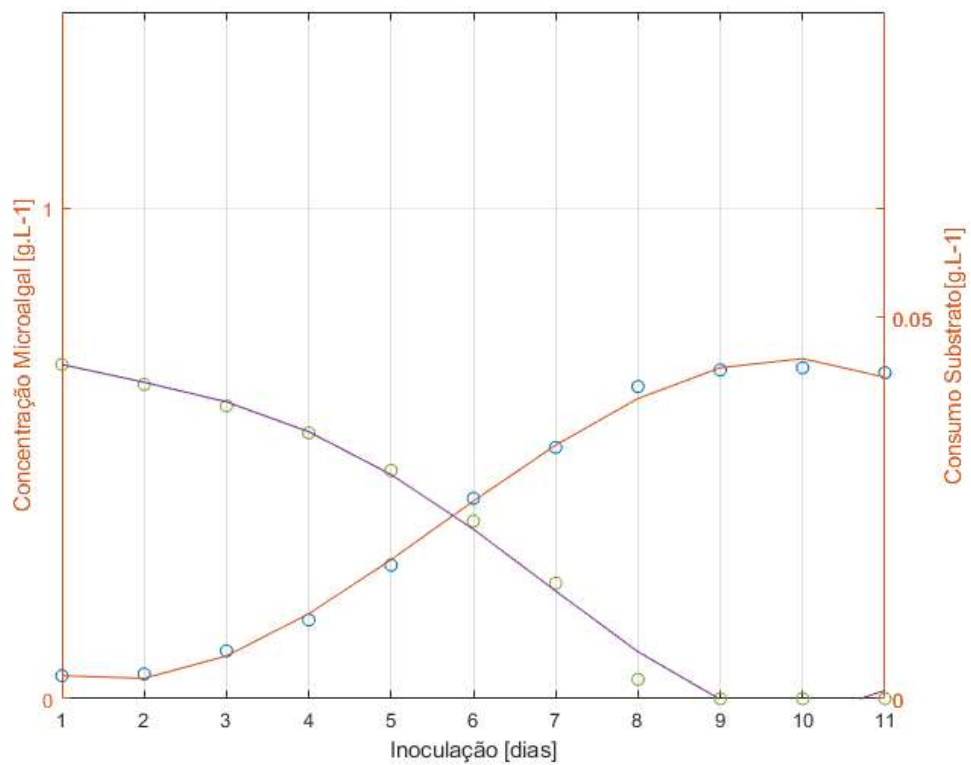


Figura 25 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 1 – EP-I

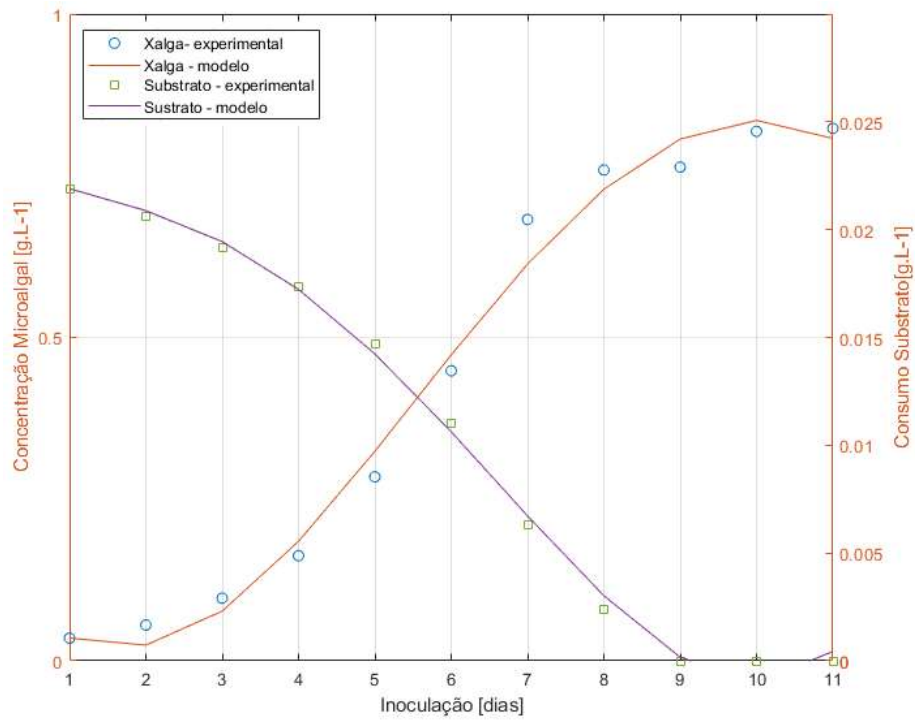


Figura 26 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 2 – EP-I

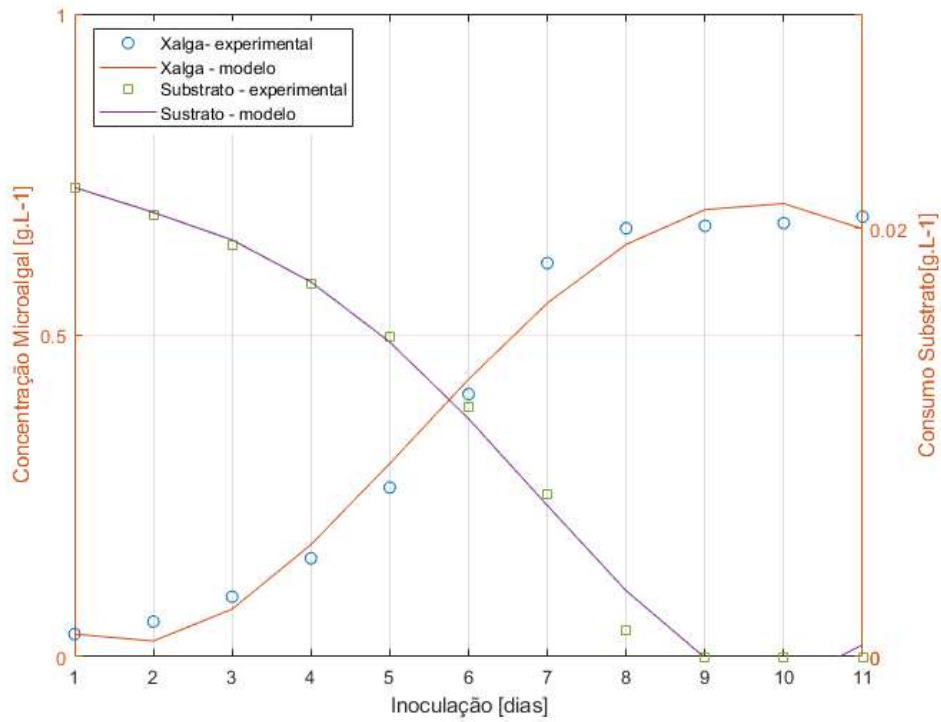


Figura 27 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 3 – EP-I

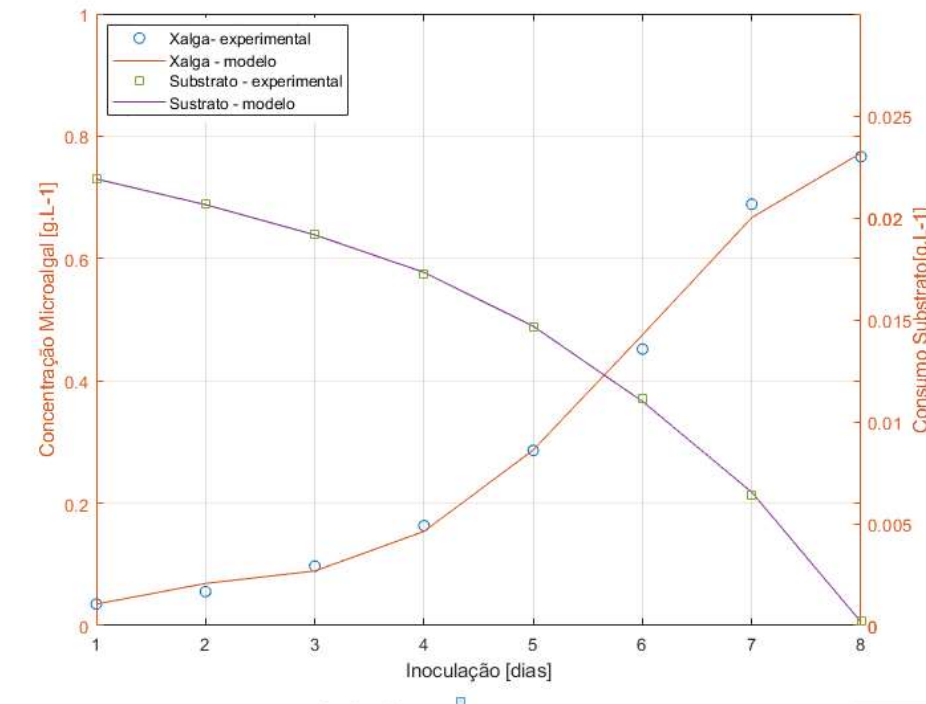


Figura 28 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 4 – EP-I

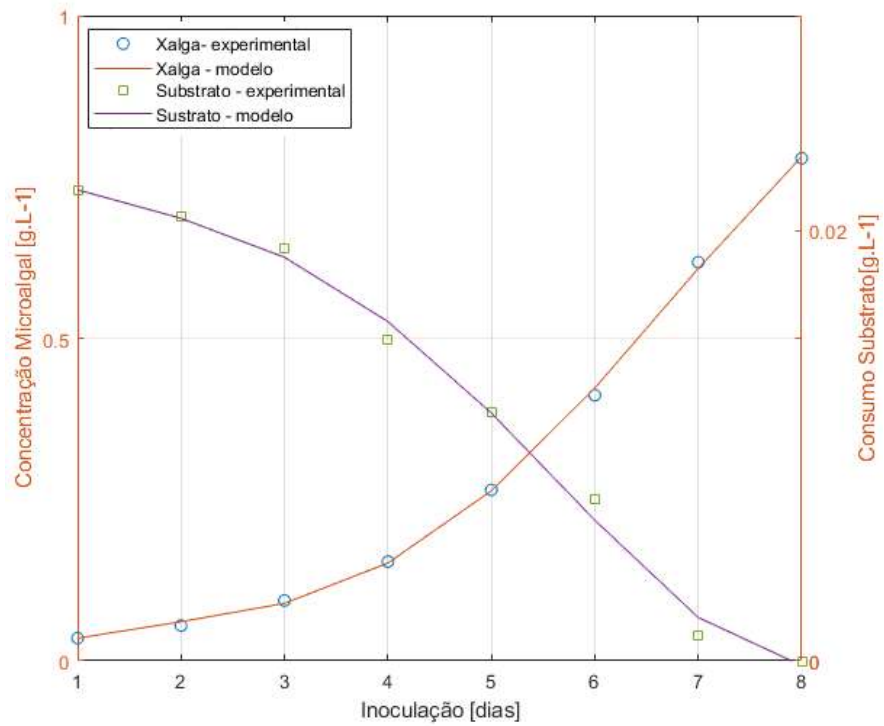


Figura 29 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 5 – EP-I

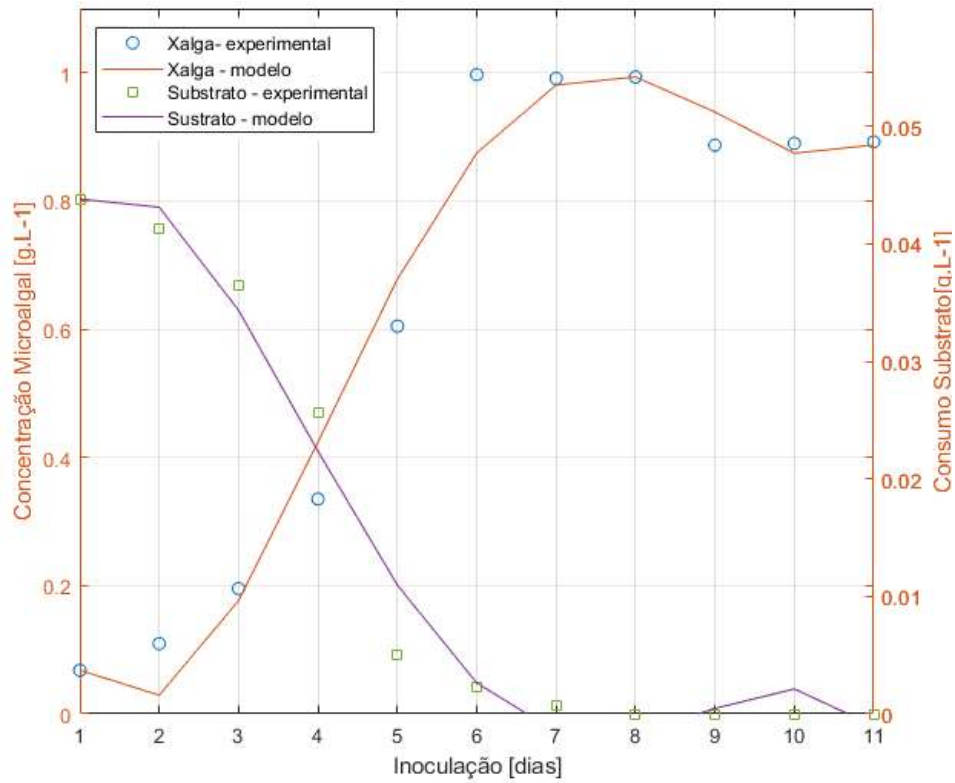


Figura 30 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 6 – EP-I

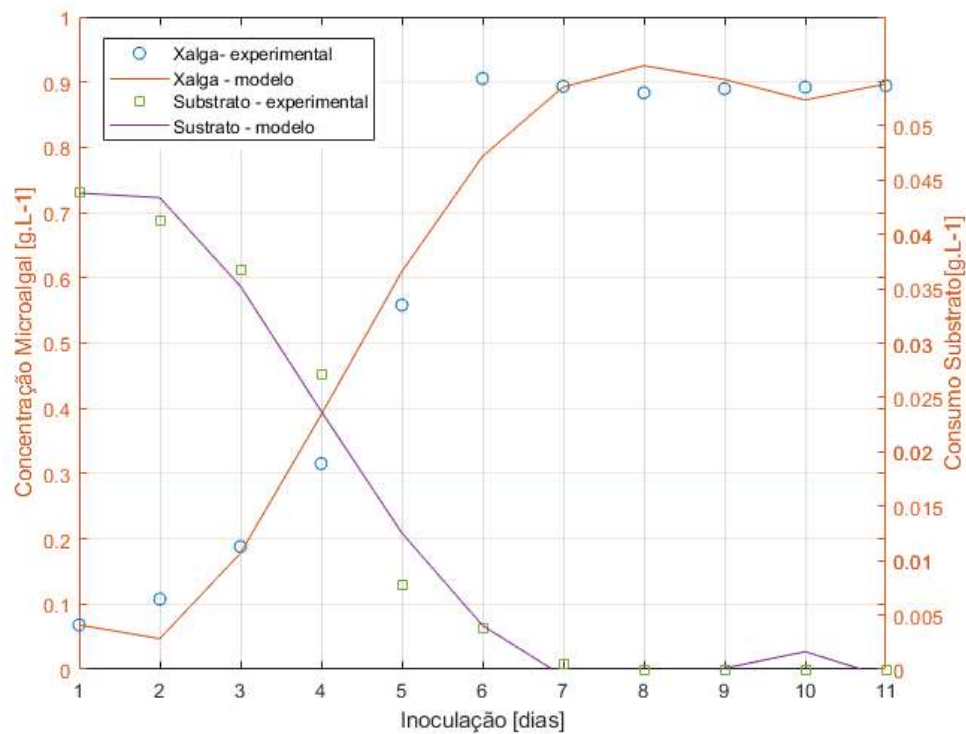


Figura 31 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 7 – EP-I

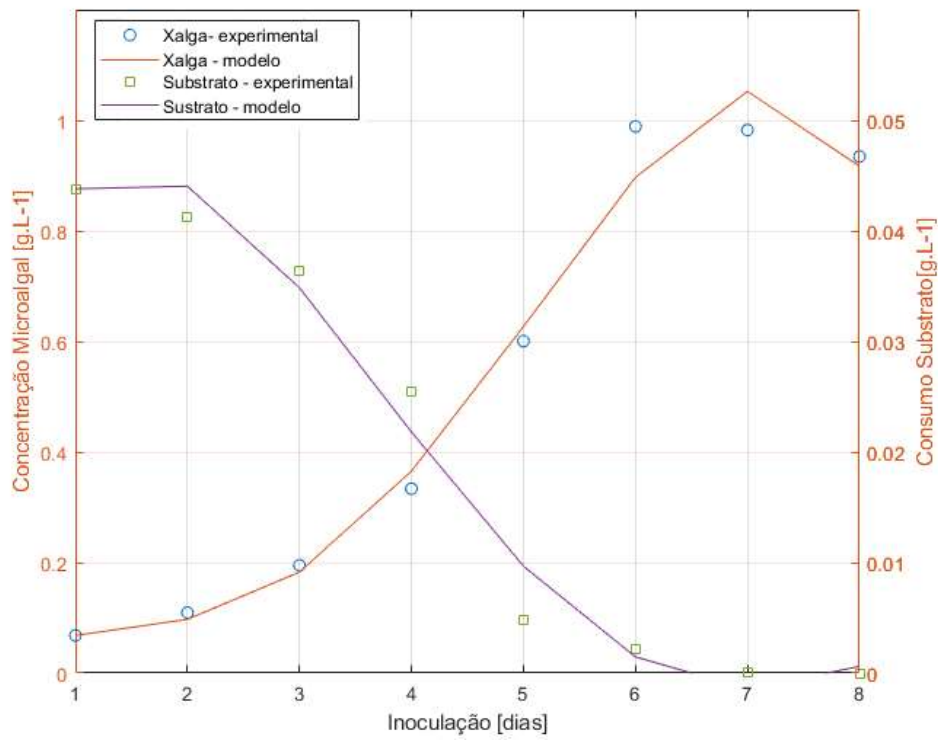


Figura 32 – Concentração x Remoção de nutrientes – Taguchi – run 8 – EP-I

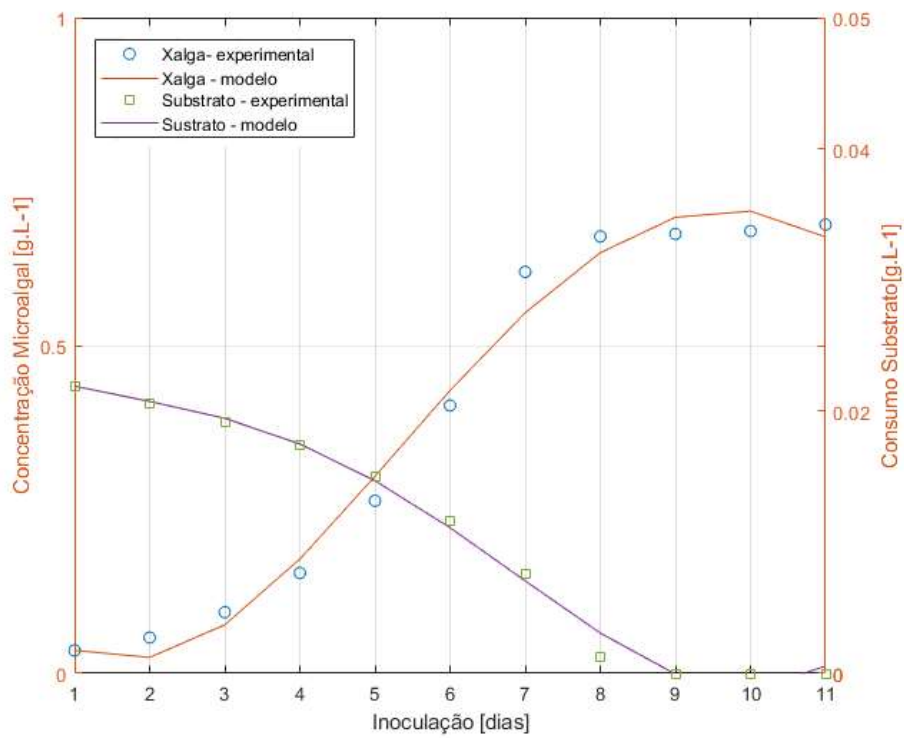


Figura 33 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 1- EP-AI

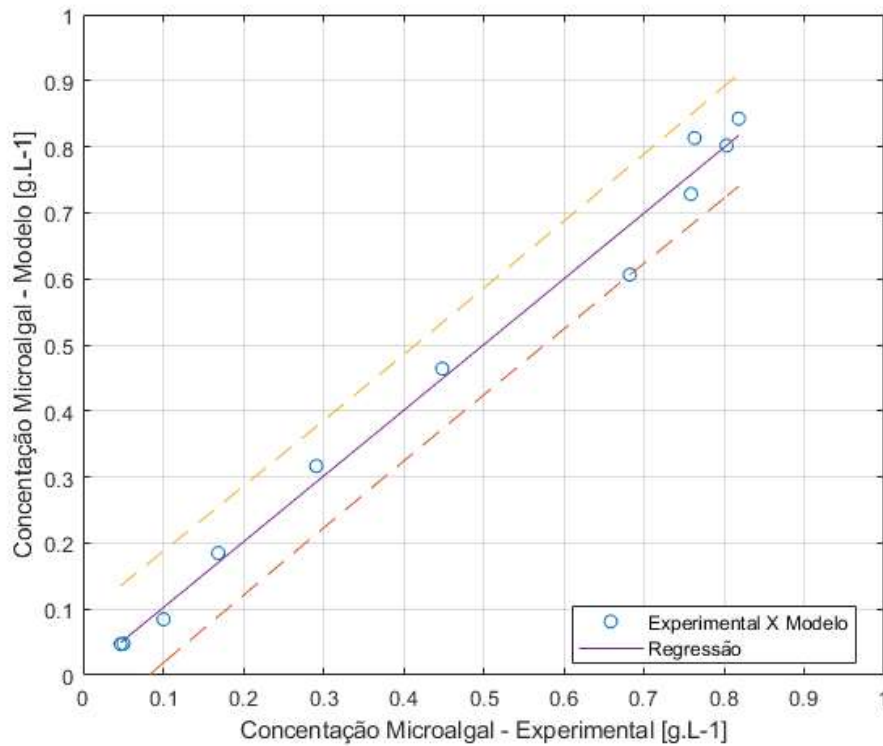


Figura 34 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 2- EP-AI

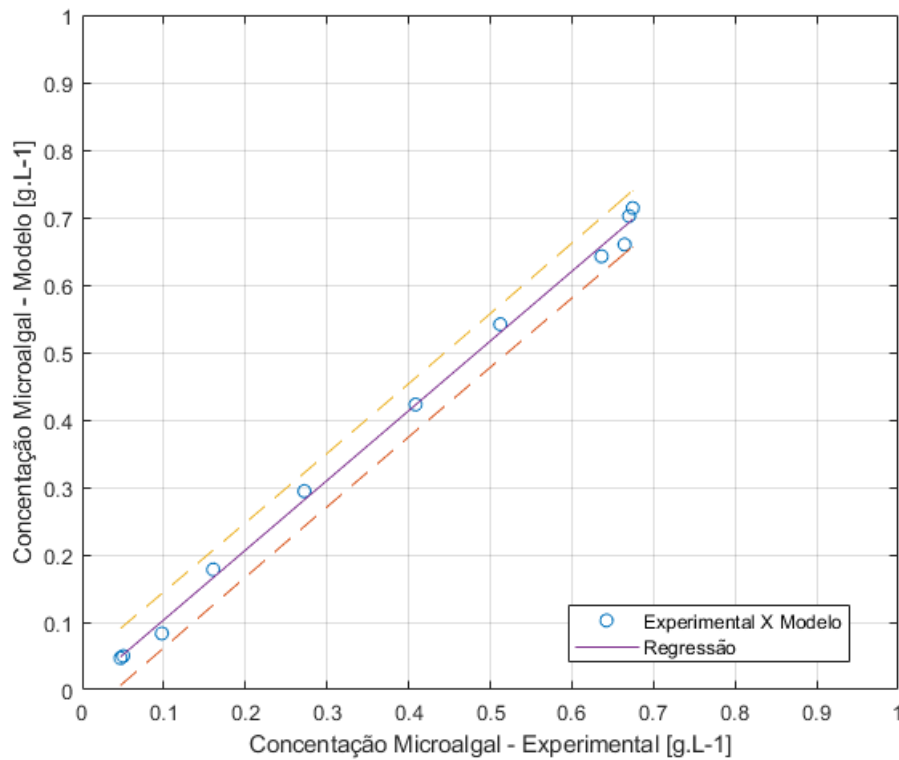


Figura 35 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 3- EP-AI

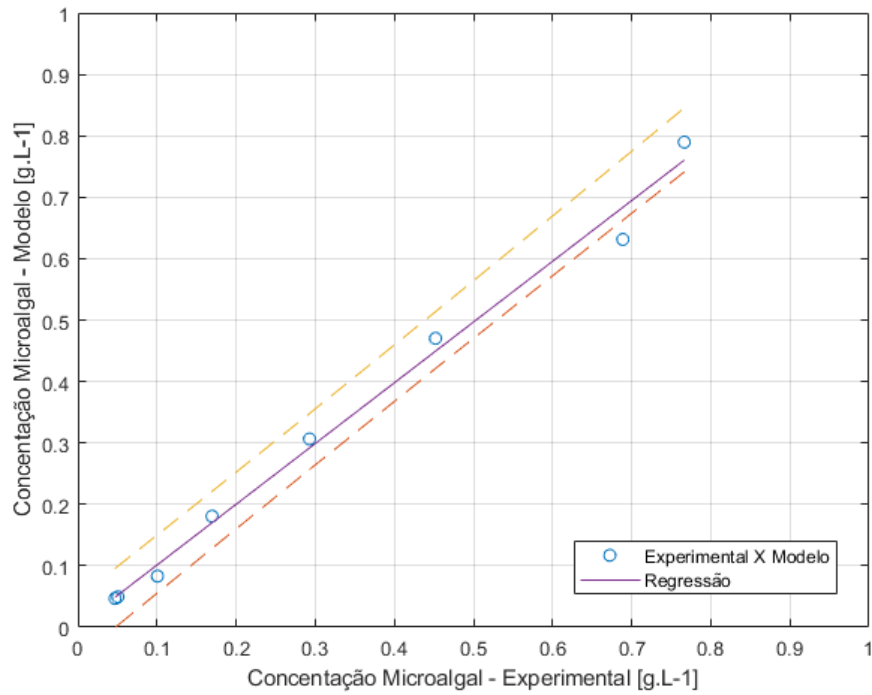


Figura 36 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 4- EP-AI

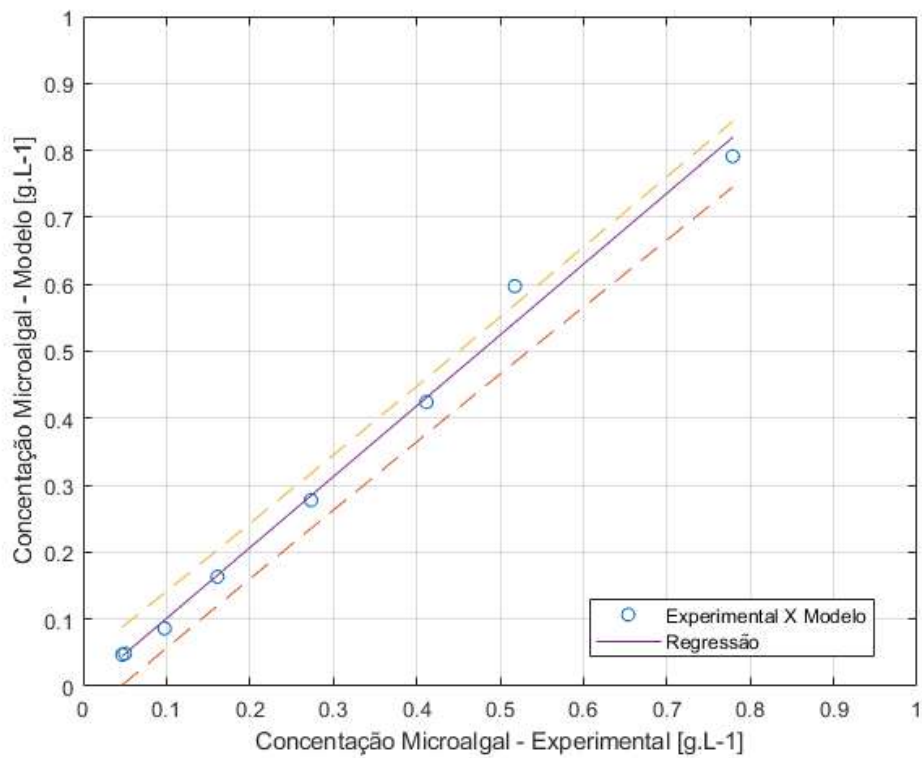


Figura 37 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 5- EP-AI

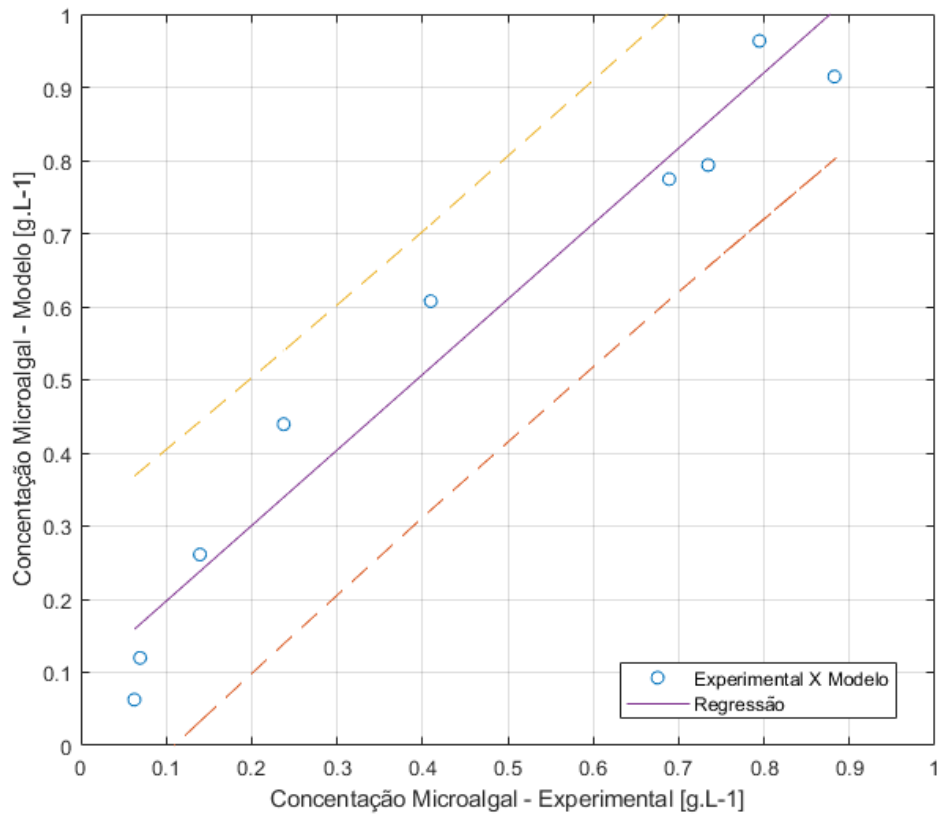


Figura 38 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 6- EP-AI

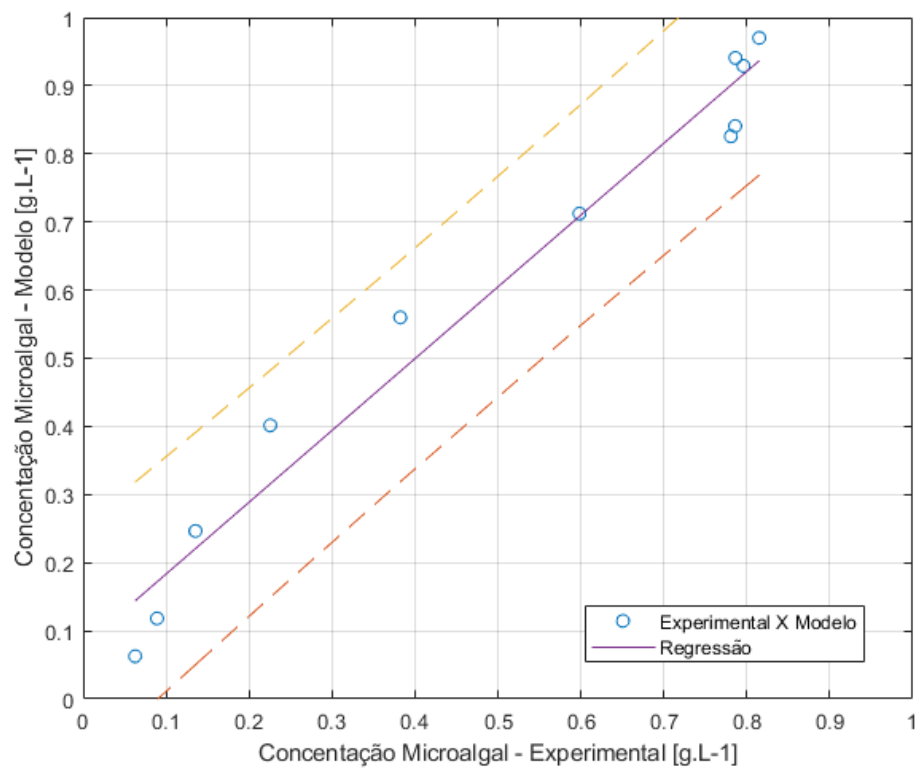


Figura 39 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 7- EP-AI

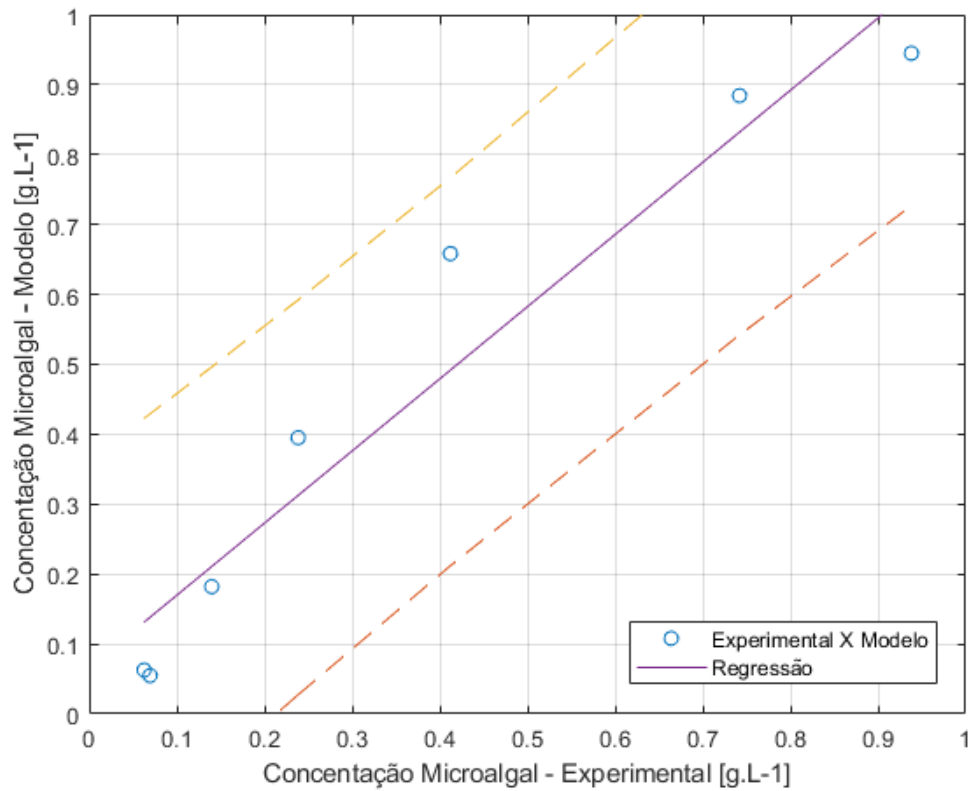


Figura 40 – Concentração microalgal: Previsão x Dados experimentais – run 8- EP-AI

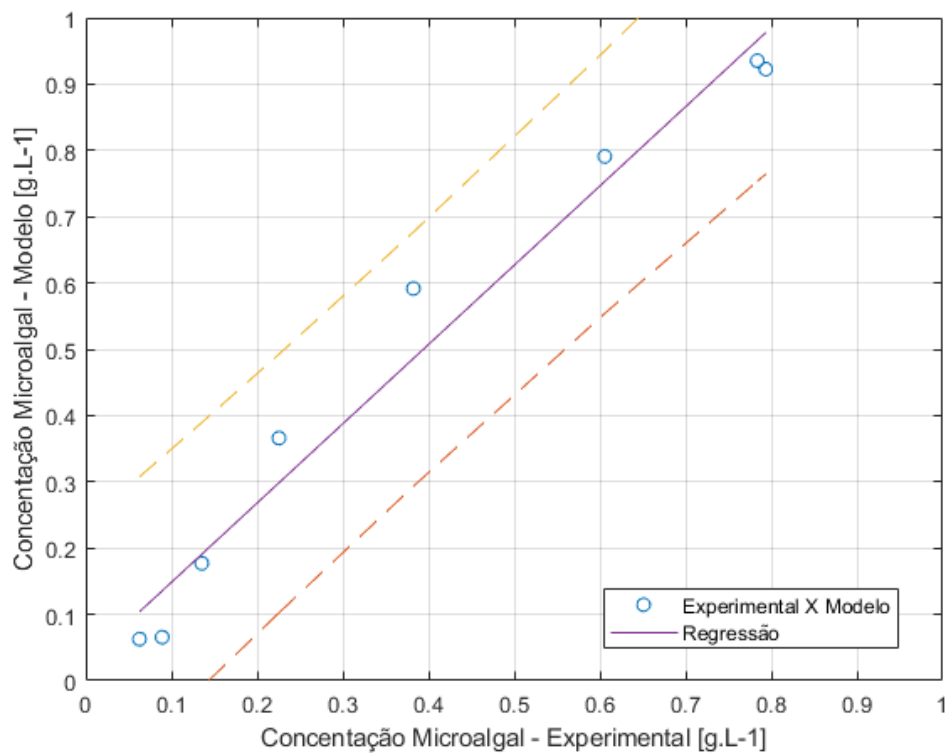


Figura 41 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 1 – EP-I

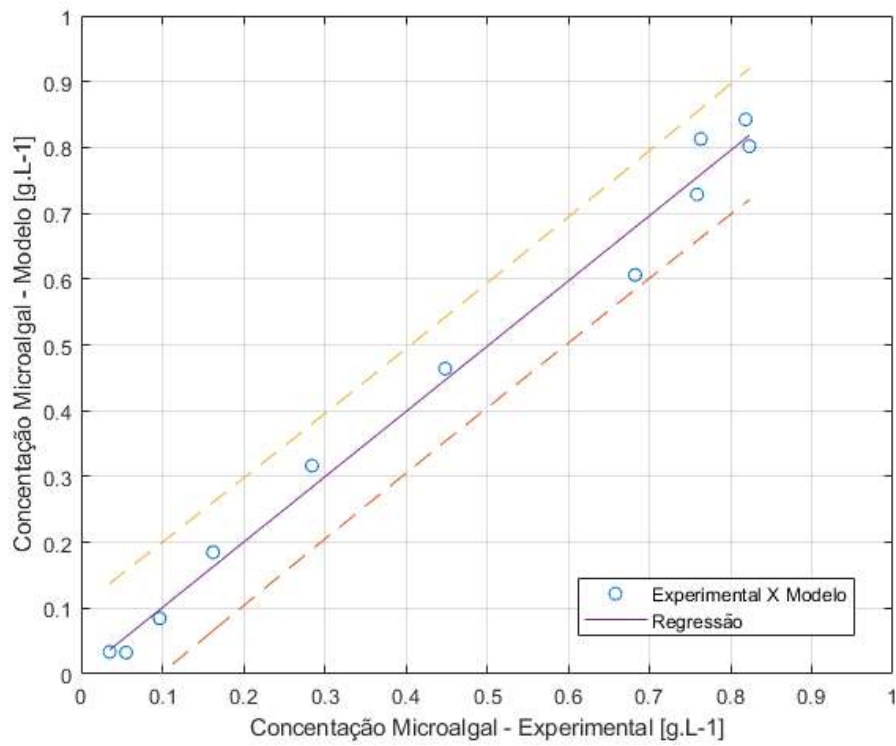


Figura 42 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 2 – EP-I

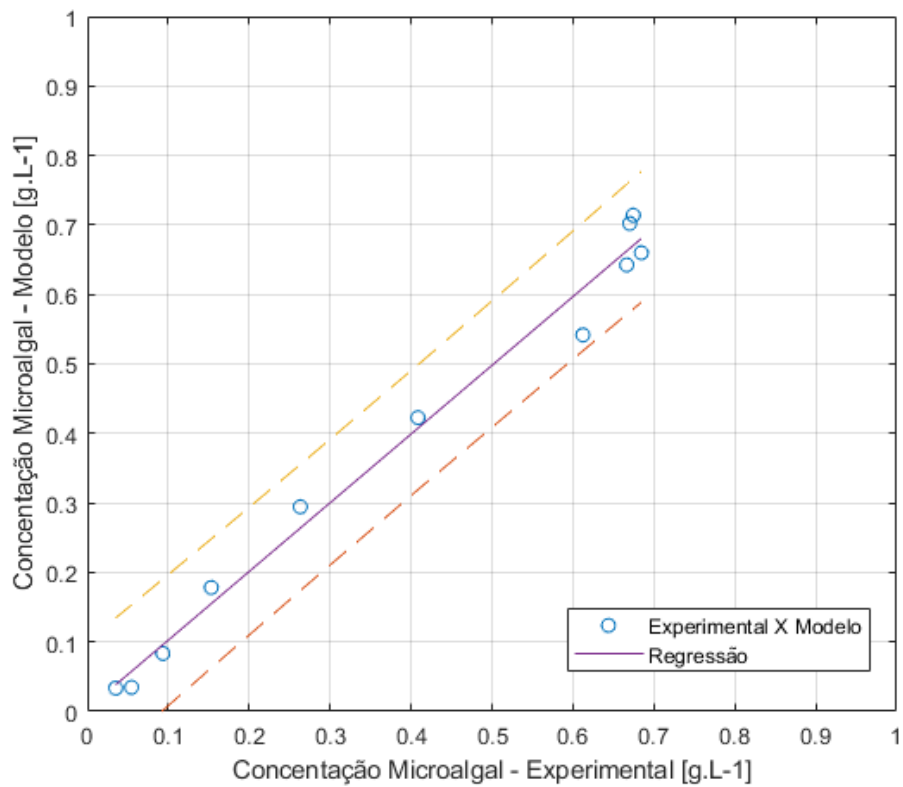


Figura 43 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 3 – EP-I

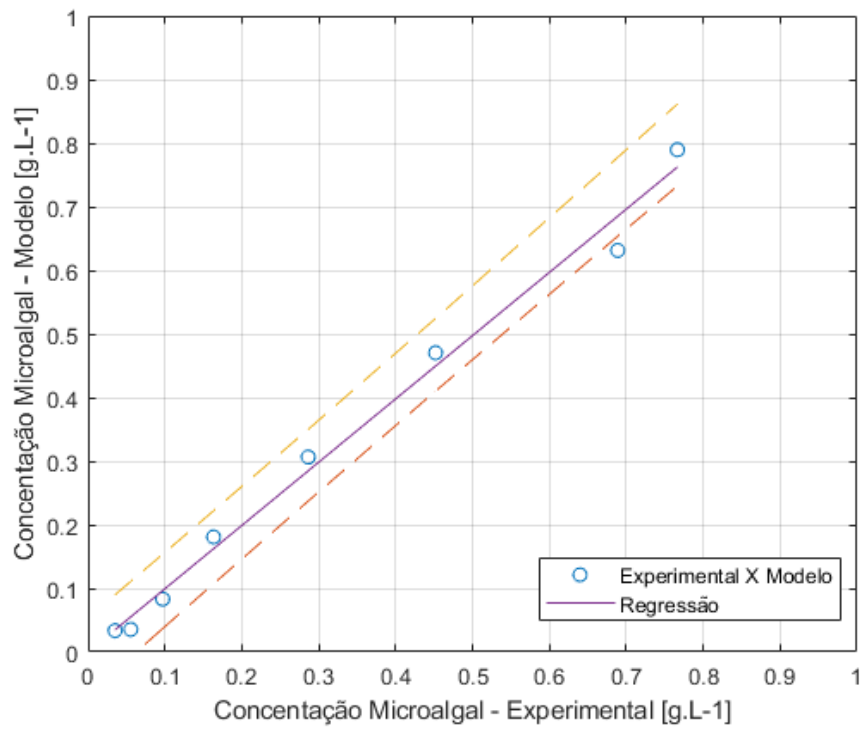


Figura 44 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 4 – EP-I

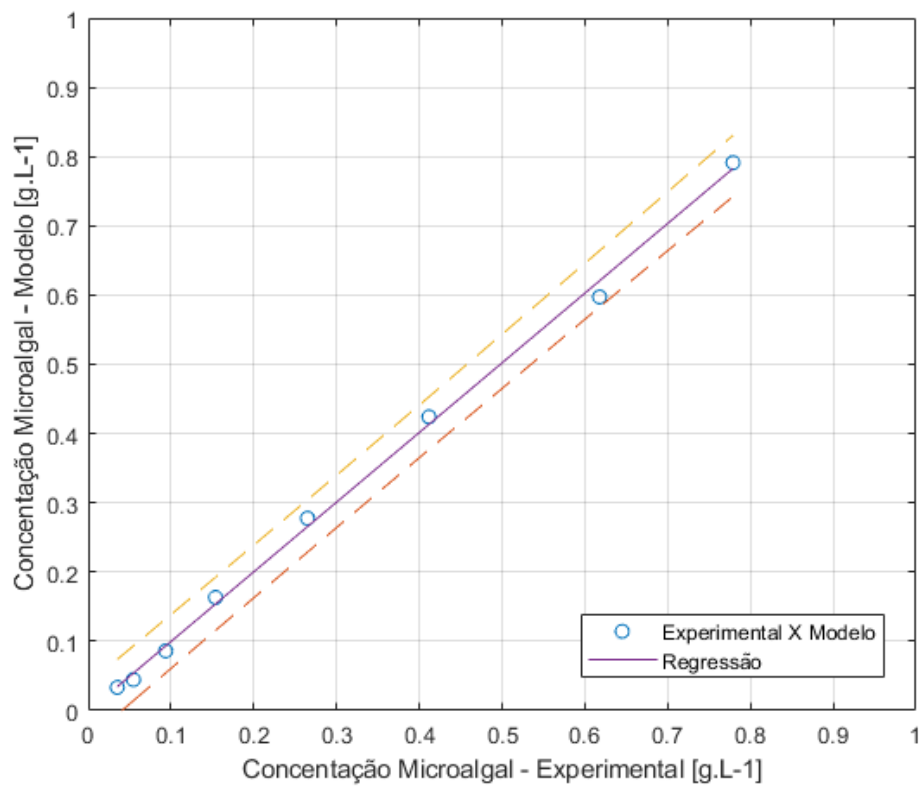


Figura 45 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 5 – EP-I

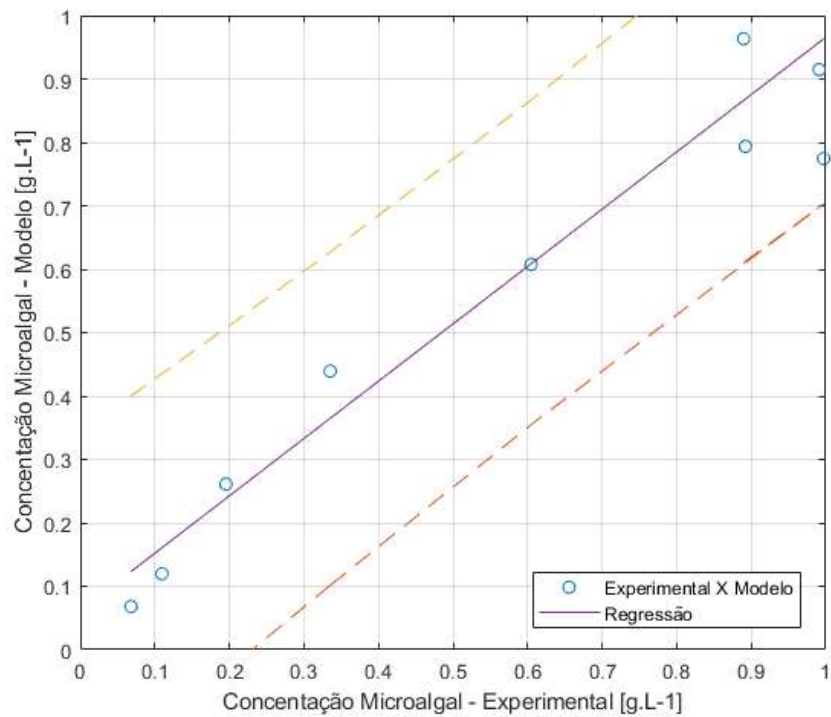


Figura 46 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 6 – EP-I

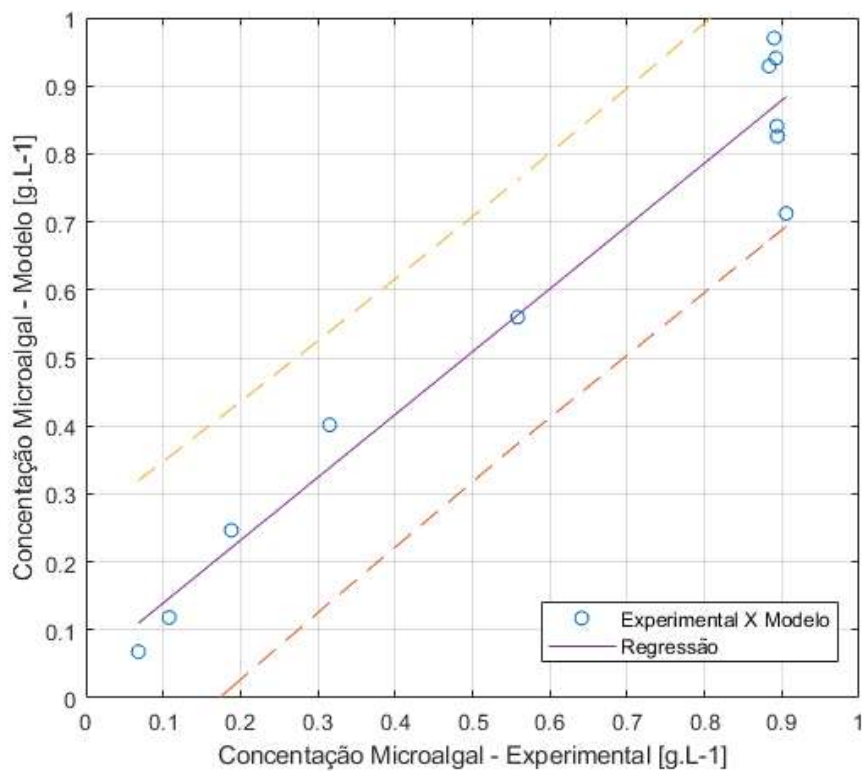


Figura 47 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 7 – EP-I

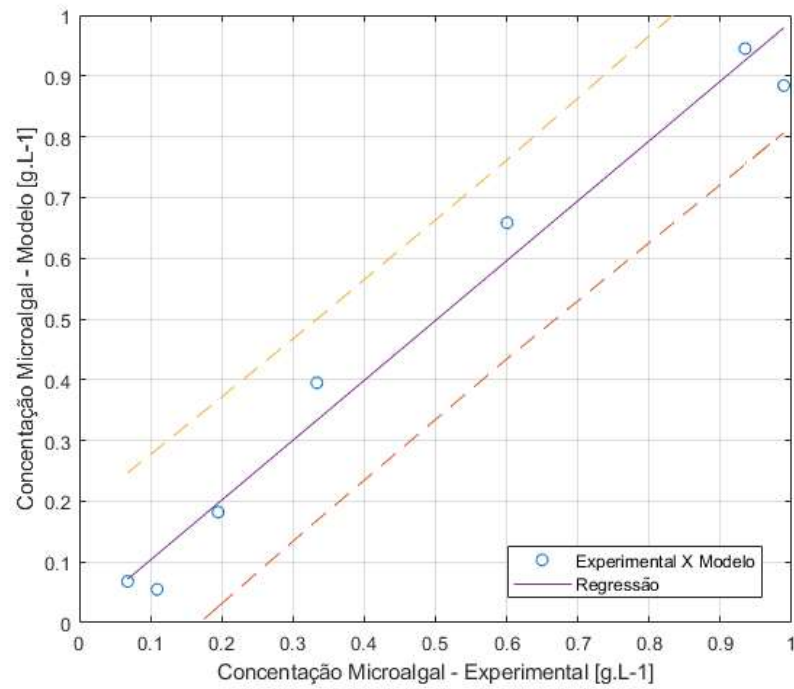
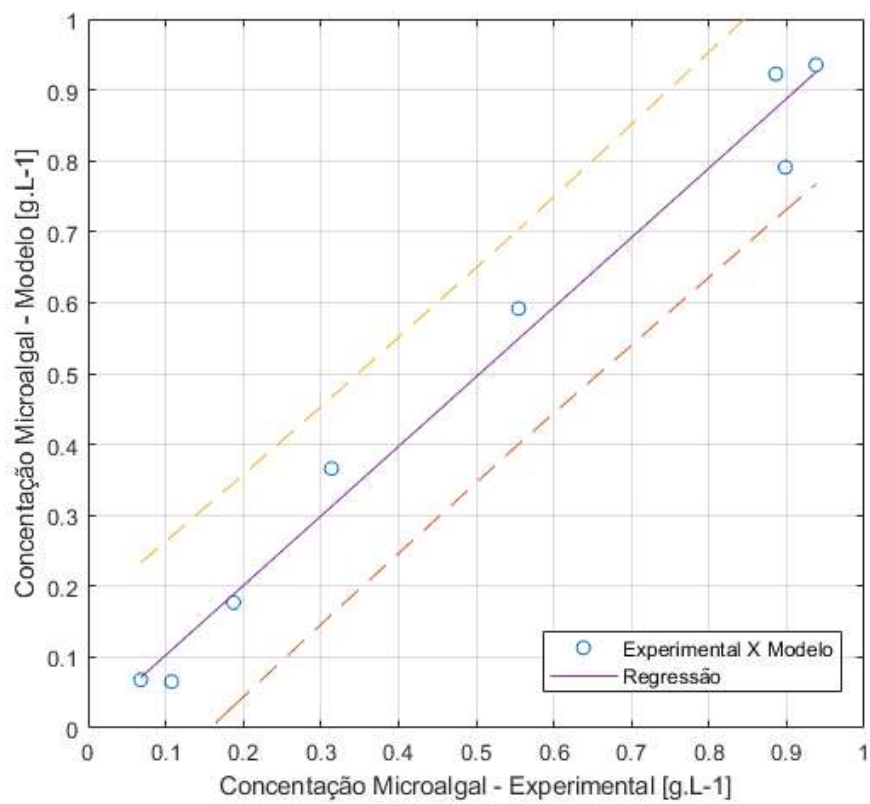


Figura 48 – Concentração: Modelo previsão x Dados experimentais – run 8 – EP-I



APENDICE II – DADOS SIMULAÇÃO

parâmetro	descrição	valor	unidade	fonte
Processos				
μ_{alg}	taxa de crescimento das microalgas	1,227 – 1,45	d ⁻¹	medido – calibrado
KC_{alg}	constante de afinidade – carbono	0,00432	gC.m ⁻³	(Novak and Brune, 1985)
kN_{alg}	constante de afinidade – nitrogênio	0,1	gN.m ⁻³	(Reichert et al, 2001)
kP_{alg}	constante de afinidade - fosforo	0,2	gP.m ⁻³	empírico
$ICO_{2,alg}$	constante de inibição de CO ₂	120	gC.m ⁻³	(Silva and Pirt, 1984)
Fotorrespiração				
K_{PR}	constante de inibição de fotorrespiração	0,01	---	empírico - Solimeno
τ	coeficiente de excesso de oxigênio dissolvido	4	---	(Christi, 2007)
SO_2^{sat}	concentração de saturação de oxigênio no ar	7,1904	gO ₂ m ⁻³	(Camacho Rubio et al, 1999)
Fator térmico				
T_{opt}	temperatura ideal para crescimento	20 (25)	°C	empírico (Dauta et al, 1990)
S	parâmetro normalizado	12 (13)	----	empírico (Dauta et al, 1990)
Fator Luminosidade				
α	ativação	0,001935	($\mu E.m^{-2}$) ⁻¹	(Wu and Merchuk, 2001)
β	inibição	$5,7848 \cdot 10^{-7}$	($\mu E.m^{-2}$) ⁻¹	(Wu and Merchuk, 2001)
γ	produção	0,1460	s ⁻¹	(Wu and Merchuk, 2001)
δ	recuperação	0,0004796	s ⁻¹	(Wu and Merchuk, 2001)
Parâmetros iniciais – experimentos e simulação				
SCO_2	dióxido de carbono	0,001 (50% e 100%)	gL ⁻¹ (%)	medido - calibrado
SNH	nitrato	0,01918 – 0,0459	gL ⁻¹	medido - calibrado
SP	fosfato	0,0060 – 0,0121	gL ⁻¹	medido - calibrado
SO_2	oxigênio	8	gL ⁻¹	medido - calibrado
X_{alg}	concentração	0.0351 – 0.0897	gL ⁻¹	medido - calibrado

Coeficiente estequiométrico do processo – crescimento no nitrato

$$f_{SO_2} = SO_2 \cdot \frac{i_{C,alg}}{3} + 8 \cdot i_{H,alg} - i_{O,alg} - 20 \cdot \frac{i_{N,alg}}{7}$$

parâmetro	descrição	valor	unidade	fonte
$i_{C,alg}$	fração do carbono	0,387	gC/gCOD	(Reichert et al, 2001)
$i_{H,alg}$	fração do hidrogênio	0,075	gH/gCOD	(Reichert et al, 2001)
$i_{O,alg}$	fração do oxigênio	0,538	gO/gCOD	(Reichert et al, 2001)
$i_{N,alg}$	fração do nitrogênio	0,065	gN/gCOD	(Reichert et al, 2001)

APENDICE III – PRODUÇÃO BIBLIOGRAFICA

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry
<https://doi.org/10.1007/s10973-019-08905-2>



Characterization of cassava biomass using differential scanning calorimetry and thermogravimetry for energy purposes

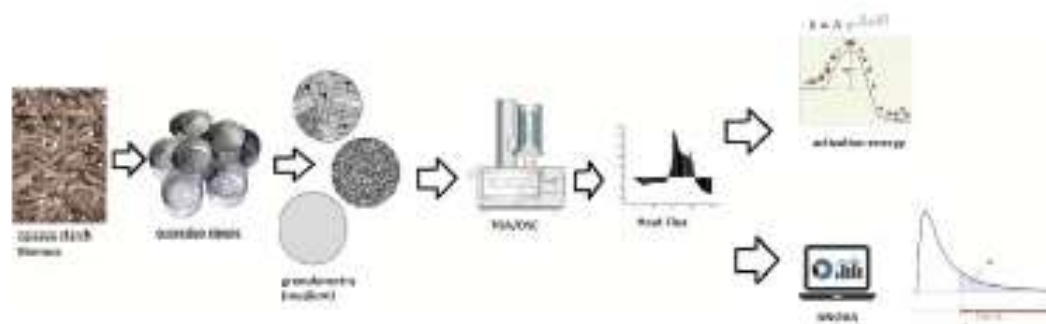
Cintia de Faria Ferreira Carraro^{1,2} · Carla Cristina de Almeida Loures² · Leonardo Martins da Silva¹ · Jose Adilson de Castro³

Received: 22 August 2018 / Accepted: 10 October 2019
 © Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2019

Abstract

Most of the agricultural industries generate daily waste, which due to toxicity or quantity deserve special attention. The cassava starch produces a significant quantity of residues, which must be rationally used for minimizing the environmental impact of the agricultural activities. The present study aims to enhance the use of this solid residue. We analyzed the cassava bagasse by means of the following techniques: thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). It was addressed the effects of operational conditions (final temperature, heating rate, atmosphere, air flow and size of particles). The cassava bagasse samples collected in a cooperative production facility in Paraty-RJ were characterized using TG/DSC in order to describe the thermal behavior of these residues. The DOE methodology proposed by Taguchi was used to analyze and cover a broader range of operational parameters. The most influential variables were identified for the process of heat production using DOE technique. These variables provide the best combination for heat flux with residence time of 30 min, air flow of 50 mL min⁻¹, particle size sieved to 0.42–0.71 mm and heating rate of 25 °C min⁻¹. The main parameters related with the thermal decomposition, effective activation energy and decomposition mechanism were newly determined using thermal techniques analysis methods (TG/DSC) for the cassava residue.

Graphic abstract



Keywords Cassava bagasse · Differential scanning calorimetry · Energy · Thermogravimetry

Introduction

Starch is one of the most important and abundant polysaccharides in nature [1, 2]. They can be obtained from renewable sources, with relatively low cost and several application possibilities. Besides that, Starch is a very

✉ Cintia de Faria Ferreira Carraro
 cintia.carraro@uacids-rj.br

Extended author information available on the last page of the article.



**8th International Conference on
Algal Biomass, Biofuels & Bioproducts**

11-13 June 2018 - Seattle, WA, USA



Increasing Carbon Sequestration via Nonlinear Feedback Controller

Cláudia de F. Ferreira Carrazo^{1,2}, Celi C.A. Louren², Fausto S. Alvares², José Adilson de Castro³

¹Universidade Federal Fluminense
²Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckler de Fonseca – campus Angra dos Reis
³Fundação Instituto de Pesca do Estado do Rio de Janeiro – FIPERJ, Angra dos Reis (RJ), Brazil
www.ufrjf.br/portal

INTRODUCTION AND OBJECTIVE

Microalgae are photosynthetic microorganisms that can be used to capture carbon dioxide, contributing to the reduction of the planet's greenhouse effect. The objectives of this work are to evaluate and to compare the efficacy of CO₂ biofixation by microalgae *Chlorella sp* via mathematical modeling and experiment results. The cultivation was carried out in a low-cost open-bench photobioreactor with a 5 liter scale. The growth media was modified from Guillard (f/2), prepared in sterilized sea water. An alternative feedback structure is presented to regulate the temperature, pH, luminosity, photoperiod and initial biomass concentration of the cultures in the photobioreactor, in order to indirectly decrease CO₂ fixation, increasing cell growth.

MATERIAL & METHODS

To show the performance of the proposed methodology, numerical simulations were performed, using Octave libraries to solve the corresponding set of ordinary differential equations.

- The objective is to regulate:
- temperature (°C)
 - pH and luminosity (Lux)
 - photoperiod (light/dark)
 - initial biomass concentration of the cultures (g.L⁻¹)
 - CaCO₃ concentration (g.L⁻¹)
 - quake signal at the measured output (CO₂).

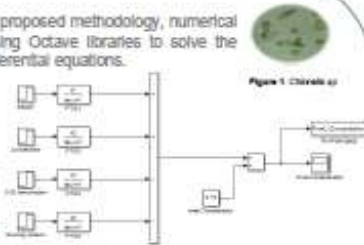


Figure 1: Simulation



Figure 2: Cultivation system

Figure 3: Storage and environment Laboratory CNPQ-RJ

Through the simulations generated from the model, controls may be established for greater CO₂ fixation by the microalgae of this study. Initial experimental conditions were: light intensity of 2500 Lux, light/dark photoperiod 12h and initial biomass concentration of cultures of 15 %. The general equation is:

$$(X_{microalgae} + X_{dilution} + X_{CaCO_3}) \cdot \text{light} \cdot \text{temperature} \cdot \text{pH} = \text{final concentration}$$

RESULTS

According to results, the biomass production at the end of the microalgae *Chlorella sp* cultivation showed an increase of about 62 %, with a significant reduction in the CO₂ concentration, in which 15% of the CO₂ were used as biofuel for microalgae growth.

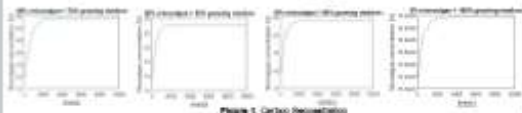


Figure 3: Carbon Sequestration

Figure 3: Comparison of scenarios

CONCLUSIONS

The results show that microalgae can be grown in open tanks in which it biofixes atmospheric CO₂ biofixes and, consequently, contributes to the reduction of global warming.



O trabalho intitulado **CARACTERIZAÇÃO DA BIOMASSA DE MANDIOCA VIA TGA/DSC**, de autoria de **Cintia Faria**, **Carla Loures**, **Leonardo Martins da Silva**, **Ronney Arismel Mancebo Boloy** e **Jose Adilson de Castro** foi aprovado na modalidade Resumo, para apresentação no evento XICBRATEC a ser realizado nos dias 22 a 24 de abril de 2018.

Rio de Janeiro, RJ/Brasil

Comissão Organizadora do XI CBRATEC

xicbratec@gmail.com



2019 SIPS

2019 - Sustainable Industrial Processing Summit & Exhibition

Covering Sustainability Pillars :

- ① Science, Technology & Industry
- ② Governance & Management
- ③ Education & Civil Society

23-27 Oct. 2019, Coral Beach Resort, Paphos, Cyprus

Dear Cintia De Faria Ferreira Carraro,

Thank you for participating at SIPS 2019 and contributing to its success. We hope you enjoyed your stay and had a nice trip back home.

The photos of the event are given here: www.fogen.org/sips2019/photosVideos/?p=50. Enjoy!

As an author/coauthor of SIPS 2019 symposia we wanted to let you know that the Publication of the full papers presented in SIPS 2019 will be completed in around 2 months from now, after being peer reviewed.

The publications will be done as described in the web site : www.fogen.org/sips2019/page.php?p=27.

The cochairs of each symposium are also the editors of the related volume.

As usual, for the honoree symposia, the book will bear the name of the honoree and its related symposium. Examples of the previous years publications are given here: www.fogen.org/?p=30

After the publication, a set of papers for each symposium will be published in related journal as a special number dedicated to the specific symposium. Please feel free to suggest professional journals.

For those that have submitted full papers: you have the opportunity to update them until December 15, 2019 and submit the updated Word and PDF version directly into the system

For those that are behind the schedule: you have an opportunity to submit the full paper in the web site until December 15, 2019 as Word and PDF files.

If you need more time please let us know.

The link for the submission is here: www.fogen.org/sips2019/abstract_submission.php?p=36

We are also using Facebook as an additional platform for SIPS to bring more attraction and proper acknowledgement to scientists, technologists, and engineers worldwide. The Facebook site will be used to announce any information regarding SIPS and other related items. Whether or not you use Facebook frequently please follow the link and share the news: www.facebook.com/FiogenStarOutreach

SIPS 2019
Organizing Committee
symposiums@fogen.org

IntechOpen

NOTIFICATION OF CHAPTER ACCEPTANCE

August 19, 2020, London

Dear M.sc. Carraro,

It is my pleasure to inform you that the manuscript titled "Agroenergy from Residual Biomass: Energy Perspective" has been accepted for publication.

Your chapter will appear in the Open Access book, "Biomass" edited by Ph.D. Thalita Peixoto Basso

Congratulations on your achievement! I would like to thank you for your important contribution to the scientific community, and for ensuring your research is freely available to readers all over the world.

We wish you every success with your publication.

Sincerely,

IntechOpen



Cleaner Engineering and Technology Editorial Manager
 Role: **Author** Username: **Cirtia Carraro**

HOME • LOGIN • HELP • REGISTER • UPDATE INFORMATION • JOURNAL OVERVIEW
 NEW AUTHOR • CONTACT US • SUBMIT MANUSCRIPT • INSTRUCTIONS FOR AUTHORS • PRIVACY

Submissions Being Processed for Author CINTIA DE FARIA FERREIRA CARRARO, Ms.

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display 10 results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status
Action Links	CLEF-D-20-00341	Microalgae Technique for Bioremediation and CO2 Fixation Treatment of Industrial Wastewater	Nov 17, 2020	Apr 13, 2021	Under Review

Page: 1 of 1 (1 total submissions) Display 10 results per page.

Water, Air, & Soil Pollution Editorial Manager
 Role: **Author** Username: **CCARRARO-379**

HOME • LOGIN • HELP • REGISTER • UPDATE INFORMATION • JOURNAL OVERVIEW
 NEW AUTHOR • CONTACT US • SUBMIT MANUSCRIPT • INSTRUCTIONS FOR AUTHORS • PRIVACY

Submissions with an Editorial Office Decision for Author CINTIA CARRARO, Ms.

Page: 1 of 1 (1 total completed submissions) Display 10 results per page.

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status	Date Final Decision Set	Final Disposition
Action Links	WATS-D-21-00461	MICROALGAE TECHNIQUE FOR BIOREMEDIATION TREATMENT OF CASSAVA WASTEWATER	26 Apr 2021	26 May 2021	Final decision accept	26 May 2021	Accept

Page: 1 of 1 (1 total completed submissions) Display 10 results per page.

[Author Main Menu](#)

You should use the free Adobe Reader 10 or later for best PDF Viewing results.

