

## **RECUPERAÇÃO DA BIOMASSA DE MICROALGAS *Scenedesmus sp.* POR ELETRÓLISE DO MEIO DE CULTIVO.**

**Luiz Francisco Corrêa Ghidini, luizxo@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Alberto Tadeu Martins Cardoso, tadeucc@gmail.com<sup>2</sup>**  
**André Bellin Mariano, andrebmario@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Annelisa Schemberger Schafranski, annelisa\_ss@hotmail.com<sup>1</sup>**  
**Jonas Colen Ladeia Torrens, jonastorrens@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Luiz Fernando Luz Junior, luzjr@ufpr.br<sup>2</sup>**  
**Victor Eduardo Gnoatto, victoredu@gmail.com<sup>1</sup>**  
**Vilson Locatelli Junior, locatelljr@gmail.com<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável – Universidade Federal do Paraná

<sup>2</sup>Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal do Paraná

**Resumo:** *Microalgas são organismos fotossintéticos unicelulares. Apresentam uma estrutura simples e rápido crescimento. A partir destes organismos pode-se obter vários compostos de interesse comercial, principalmente nos setores de alimentação e na produção de Biocombustíveis. O biodiesel do óleo de microalgas tem se apresentado como o combustível renovável com maior viabilidade de suprir a demanda mundial, analisando-se os dados de produtividade de óleo por hectare quando comparado à diversas plantas oleaginosas superiores (Chisti, 2007). O cultivo de microalgas necessariamente envolve o meio aquoso, e para se obter biomassa concentrada são necessárias operações unitárias de separação. Este artigo reproduz o experimento de recuperação de biomassa por eletrólise do meio de cultivo da microalga *Scenedesmus sp.* para posterior obtenção de biodiesel, demonstrando a eficiência do método e o custo energético envolvido no processo. Este método é baseado no princípio do movimento de partículas eletricamente carregadas em um campo elétrico estabelecido. As microalgas possuem uma carga superficial negativa, sendo atraídas pelo campo magnético até o pólo positivo onde perdem sua carga possibilitando a formação de agregados que acabam por fim sendo decantados. A recuperação por eletrólise é um método que não contamina o meio por não precisar de agentes flocculante e que consome relativamente pouca energia, cerca de 0,3 kWh/m<sup>3</sup>, com eficiência de recuperação em 92% da biomassa em solução.*

**Palavras-chave:** *Microalgas; Biodiesel; Recuperação; Eletrólise; Eletrofloculação*

### **1. INTRODUÇÃO**

A produção de biodiesel a partir de microalgas deve ser vista de uma maneira mais aberta e não apenas de uma mono extração, no que tange aos produtos, mas uma exploração múltipla, uma vez que essa matéria prima fornece inúmeros produtos de grande valor agregado. Além do óleo retirado para a transesterificação podem-se obter compostos com grandes valores nutricionais que são destinados a alimentação humana, tais como Ômega 3, astaxantina entre outros, Chisti (2007). Assim sendo, o processo industrial deve ser o menos agressivo e mais limpo possível para evitar a contaminação do produto durante as operações envolvidas. Outro ponto crítico é o custo das operações unitárias envolvidas. Especificamente na separação biomassa/meio de cultivo, uma vez que o cultivo de microalgas não escapa do meio aquoso, a busca por uma otimização do método utilizado e pela redução de custos é grande. Existem diversos métodos estudados para retirar a maior quantidade de biomassa do meio de cultivo como a flocculação seguida de sedimentação, ultra filtração, centrifugação entre outros. São métodos eficientes quando a análise é feita sobre a quantidade de biomassa recuperada, porém quando se analisa a contaminação e o custo essas operações não oferecem bons resultados. Uma técnica relativamente nova, sugerida por Poelman et al. (1997), introduz a eletrólise do meio de cultivo como uma opção para a separação biomassa/meio de cultivo, uma tecnologia limpa, uma vez que não há a adição de espécies químicas como na flocculação, e barata, sendo que o custo energético é relativamente baixo. O método se utiliza da movimentação das partículas carregadas quando se estabelece um campo elétrico. As microalgas em geral possuem uma carga elétrica negativa, e por isso são atraídas para o pólo positivo da célula eletrolítica. Neste pólo (ânodo), ocorre uma agregação das partículas, formando flocos de maior massa que sedimentam. Ao mesmo tempo, o gás O<sub>2</sub> proveniente da eletrólise da água, arrasta consigo as partículas agregadas, ou seja, flota uma parte da biomassa.

Este artigo tem por fim avaliar a viabilidade de implementação do método pelo Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável da Universidade Federal do Paraná, como um meio de recuperar a biomassa e destiná-la a extração de óleo e tratamento dos subprodutos, a fim de utilizar com máxima eficiência as oportunidades que as microalgas oferecem.

## 2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As microalgas *Scenedesmus sp.* foram cultivadas em dois tanques de 0,2 m<sup>3</sup>. Para se obter concentrações diferentes de biomassa, o período de crescimento das microalgas em um tanque (TQ-1) foi de 5 dias e no outro (TQ-2) foi de 10 dias. Essa tarefa foi coordenada pelo Grupo Integrado de Aqüicultura e Estudos Ambientais da Universidade Federal do Paraná. Uma amostra de cada tanque foi coletada e encaminhada à contagem celular em câmara de Neubauer. Com o auxílio de um microscópio óptico, a contagem foi realizada e os resultados estão dispostos na Tab. (1).

**Tabela 1. Contagem celular nos tanques de cultivo**

Tanque	TQ-1	TQ-2
Concentração Celular (células/L)	$8,1 \times 10^{11}$	$2,9 \times 10^{12}$

Utilizou-se de um recipiente plástico, com medidas de 0,25m x 0,25m x 0,15 m, como cuba eletrolítica. Como eletrodos, foram usadas duas placas, uma de alumínio e uma de chumbo, com medidas de 0,20 m x 0,10 m x 0,001 m.

A Figura 1 mostra a disposição dos equipamentos.



**Figura 1. Aparato Experimental: Cuba eletrolítica contendo a suspensão em eletrólise.**

Como gerador de eletricidade utilizou-se uma fonte de corrente contínua, com voltagem máxima de 30 V. Depois de montar o equipamento nas condições experimentais, seis amostras de 0,003 m<sup>3</sup> foram separadas de cada tanque de cultivo, e levadas a eletrólise, durante um tempo de 0,5 hora. Os parâmetros estabelecidos são mostrados na Tab. (2).

**Tabela 2. Dados coletados nos experimentos de eletrólise do meio de cultivo**

Experimento	Tanque	Distância entre os eletrodos (m)	Voltagem (V)
1	TQ-1	0,24	30
2	TQ-1	0,13	30
3	TQ-1	0,07	30
4	TQ-1	0,24	15
5	TQ-1	0,13	15
6	TQ-1	0,07	15
7	TQ-2	0,24	30
8	TQ-2	0,13	30
9	TQ-2	0,07	30
10	TQ-2	0,24	15
11	TQ-2	0,13	15
12	TQ-2	0,07	15

As distâncias foram assim arbitradas pela configuração da aparelhagem, e os parâmetros (voltagem e distância entre os eletrodos) foram escolhidos para estabelecer diferentes correntes e campos elétricos no sistema. Os experimentos foram então realizados e os dados coletados estão apresentados na Tab. (3) e Tab. (4). Basicamente, trata-se de uma eletrólise simples, onde o ânodo (pólo positivo) é o eletrodo de alumínio e o cátodo (pólo negativo) é o eletrodo de chumbo. As placas geram um campo elétrico na solução, proporcionando uma movimentação das células, que naturalmente possuem uma carga superficial negativa sendo atraídas para perto do ânodo. Hegewald (1972). Ao se aproximarem da placa de alumínio as microalgas perdem sua carga em excesso, o que faz com que as células se aglomerem em flocos. Aragon et al. (1992). Além disto, como a eletrólise da água gera gás oxigênio e hidrogênio, as bolhas de gás  $O_2$ , produzidas no ânodo carregam consigo alguns dos agregados celulares para a superfície. Sendo assim, a eletrólise do meio de cultivo proporciona tanto uma floculação como uma flotação das células, com a vantagem de fugir dos métodos tradicionais, que se utilizam da adição de substâncias químicas.

Para servir de comparação, a fim de determinar a porcentagem de recuperação de biomassa por eletrólise, adotou-se como referência dois novos experimentos, 13 e 14. O primeiro, experimento número 13, com uma amostra de  $0,02\text{ m}^3$  do tanque 1, foi submetido a um processo de floculação por solução de NaOH a 1 molar, assim como experimento 14, com uma amostra de  $0,02\text{ m}^3$  do tanque 2. O método aplicado foi sugerido por Ghidini et al. (2009).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A primeira medição realizada, com auxílio de um amperímetro digital, foi a tomada das correntes e conseqüentes resistências elétricas do meio. Os dados obtidos, assim como a voltagem fixada, estão dispostos na Tab. (3).

**Tabela 3. Correntes e resistências elétricas obtidas para os parâmetros pré-determinados.**

Experimento	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Tensão (V)	30	30	30	15	15	15	30	30	30	15	15	15
Corrente (A)	0,05	0,12	0,16	0,02	0,05	0,07	0,11	0,12	0,22	0,05	0,06	0,13
Resistência (Ohm)	600,0	272,3	187,5	750	300,0	214,3	272,3	250,0	136,4	300,0	250,0	115,4

Analisando uma amostra de um mesmo tanque a uma mesma voltagem (por exemplo, experimentos 1, 2, 3, com tensão de 30 volts e ambas do tanque 1), a resistência diminui com a aproximação de uma placa da outra, como previsto pelas leis da física. Ao analisar experimentos com amostras de tanques diferentes, mas em mesmas distâncias, nota-se que quanto maior for a concentração celular do meio, mais este vai oferecer resistência a passagem de corrente.

Após a realização dos experimentos as amostras foram conduzidas para erlenmeyers e destinadas a filtração para determinação de massa. Vale lembrar que, devido às pequenas dimensões das microalgas, as células se não floculadas não são retidas pelo meio filtrante em uma filtração, a não ser no caso de uma ultra-filtração. Na Fig. (2) observa-se uma amostra coletada.



**Figura 2. Amostra coletada logo após a eletrólise e após um tempo de sedimentação.**

A filtração foi conduzida com papel de filtro como meio filtrante, sendo que estes foram submetidos a uma pré-secagem em estufa com circulação de ar a  $120^\circ\text{C}$ , por 24 horas. Após serem retirados da estufa, os papéis filtro foram pesados um a um e colocados em um dessecador com sílica gel. Cada amostra coletada após a eletrólise foi homogeneizada por agitação, e submetidos à filtração em uma câmara. Assim também foi feito com as amostras coletadas dos experimentos padrão (13 e 14). Após as filtrações, as tortas resultantes, juntamente com o papel filtro, foram conduzidas a secagem em estufa com circulação de ar, a  $120^\circ\text{C}$  por 24 horas, sendo então destinadas ao dessecador e posteriormente pesadas. Analisando-se os dados da Tab. (4), percebe-se que, se comparado com as soluções padrões em cada caso (Tanque 1 e Tanque 2), a recuperação variou de 85 a 99%, em um tempo de 0,5 hora. Isto mostra que para um processo contínuo, a uma vazão de  $1\text{ m}^3/\text{h}$ , seria necessário um tanque de  $0,5\text{ m}^3$  para

recuperação da biomassa. Analisando-se a relação voltagem- recuperação, quanto menor a voltagem, menor a remoção num mesmo tempo, o que sugere um processo mais lento.

**Tabela 4. Massas obtidas pós-filtração e porcentagem de recuperação.**

Experimento	Massa pós-secagem* (g)	Recuperação (%)
1	6,170	90,9
2	6,422	94,6
3	6,615	97,5
4	5,782	85,2
5	6,081	89,6
6	6,215	91,6
7	14,781	96,4
8	15,003	97,9
9	15,109	98,6
10	13,323	86,9
11	13,583	88,6
12	14,153	92,3
13	6,783	-
14	15,328	-

\* Os valores de massa listados referem-se à biomassa de microalgas depois de filtradas e secadas na estufa, portanto sem interferência da umidade.

A distância entre as placas também influenciou na recuperação da biomassa. Quanto mais perto estiverem as placas, mais rápido ocorre o processo. Pode se explicar este fato analisando a influência da corrente elétrica no processo. Quanto maior esta for, mais rápido a carga da superfície das células é neutralizada, e assim os flocos se formam mais rapidamente. Combinando estas considerações, o experimento 9, com a maior voltagem aplicada (30V) e com a menor distância entre as placas (0,07 m), foi o que teve maior recuperação de biomassa, em comparação a floculação.

A Tabela 5 mostra o consumo energético de cada experimento.

**Tabela 5. Comparação entre recuperação de biomassa e gasto energético.**

Experimento	Recuperação (%)	Gasto Energético (kWh.m <sup>-3</sup> )
1	90,9	0,375
2	94,6	0,900
3	97,5	1,200
4	85,2	0,075
5	89,6	0,188
6	91,6	0,263
7	96,4	0,825
8	97,9	0,900
9	98,6	1,650
10	86,9	0,188
11	88,6	0,225
12	92,3	0,488

O custo-benefício sempre deve ser analisado antes de se escolher a configuração ótima para um futuro processo de scale-up. Analisando-se a Tab.(5), para se obter 98,6% de recuperação, dado associado ao experimento que mais retirou biomassa do meio de cultivo, há o maior custo energético dentre os testes realizados. Já a análise do experimento de número (6) (com a menor distância utilizada entre as placas e com a menor voltagem) apresentou um custo energético consideravelmente menor, cerca de 6 vezes menos. No mesmo tempo obteve-se 91,6% contra os 98,6% do experimento de maior gasto energético. Além disso, acredita-se que com mais tempo de eletrólise, retiraria-se uma maior quantidade de biomassa do sistema. Sendo esta afirmação válida, o aumento do tempo não seria tão grande ao ponto de tornar o gasto energético seis vezes maior, pois este aumento não deve ser maior do que duas a três vezes o tempo utilizado nos experimentos. Portanto, é mais viável trabalhar com uma voltagem não tão alta, porém com tempo maior e principalmente, com distância menor, pois este é o fator que mais interfere no gasto energético.

Outro fenômeno que ocorre durante o processo, é a incrustação do cátodo devido ao processo de redução que este sofre. Para evitar maiores problemas como corrosão excessiva a escolha do material para a confecção dos eletrodos foi cuidadosa. Por isto chumbo e alumínio foram empregados. Além de não sofrerem de maneira significativa os efeitos da corrosão e da perda de massa para o meio, não contaminando o sistema com metais pesados, os resquícios metálicos na

solução eletrolítica não alteram o pH do meio (aproximadamente 8) e a diferença de potencial. Essas características são de profunda importância quando se analisa o emprego de uma operação em indústrias finas, como a alimentícia, farmacêutica, cosmética entre outras. Ocasionalmente, tanto no cátodo quanto na solução, ocorreu o aparecimento de sólidos brancos durante a eletrólise. Isto é causado pelos íons cálcio e magnésio, presentes na solução de metais adicionada ao meio de cultivo para o crescimento das algas. Segundo Poelman (1997) para um gasto energético de  $0,33\text{KWh.m}^{-3}$ , próximo do que foi definido como ótimo neste trabalho, o investimento para separar  $15\text{ m}^3$  de suspensão de microalgas por hora seria de aproximadamente 25 mil dólares, muito menor do que o processo de floculação por alteração de pH e outros métodos.

#### 4. CONCLUSÃO

O método de separação de microalgas do meio de cultivo por eletrólise é uma técnica relativamente nova e pouco empregada na indústria, mesmo sendo um método que não oferece contaminação do meio e com baixo custo energético.

Os experimentos realizados demonstram que a eletrólise recupera satisfatoriamente a biomassa, com níveis que variam entre 85% a 99%, e com um custo energético baixo, num ponto ótimo este estaria em torno dos  $0,3\text{ KWh.m}^{-3}$ . É um método muito versátil, pois pode ser aplicado tanto no processo de produção de biodiesel, quanto em indústrias finas como a alimentícia, farmacêutica, cosmética, entre outras, pois não agride a solução por contaminação com substâncias químicas. O experimento demonstrou que o método é viável e pode ser aplicado no processo de produção de biodiesel proposto pelo Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável da Universidade Federal do Paraná.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Ao Núcleo de Pesquisa e Desenvolvimento de Energia Auto-Sustentável da Universidade Federal do Paraná; Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq); Ao Grupo Integrado de Aqüicultura e Estudos Ambientais da Universidade Federal do Paraná; A Nilko Metalurgia; Ao Departamento de Engenharia Química, pela disponibilização dos laboratórios.

#### 6. REFERÊNCIAS

- Aragon, A.B., Padilla, R.B. and Ros de Ursinos, J.A.F., 1992. "Experimental study of the recovery of algae cultured in effluents from the anaerobic biological treatment of urban wastewaters." *Resources Conserv. Recycling*, vol.6 pp 293-302
- Chisti, Y., 2007, "Biodiesel from microalgae", *Biotechnology Advances*, No. 25, Elsevier, pp. 294-306.
- Ghidini, L.F.C., Vargas, J.V.C., Luz Junior, L.F., Mariano, A.B and Locatelli Junior, V., 2009, "Change of culture broth pH for microalgae separation from the growth solution", *Proceedings of the 20th Brazilian Congress of Mechanical Engineering*, Gramado, Brazil.
- Hegewald, E., 1972, "Untersüchungen zum Zeta-Potential von Planktonalgen. *Arch. Hydrobiol. Suppl.*, v.42 pp. 14-90
- Poelman, E., de Pauw, N., Jeurissem, B., 1997, "Potential of electrolytic flocculation for recovery of micro-algae", *Resources, Conservation and Recycling*, Elsevier, v 19 pp 1-10

#### 7. DIREITOS AUTORAIS

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo do material impresso incluído no seu trabalho.

## BIOMASS RECOVERY OF *Scendesmus sp.* BY ELECTROLYSIS OF THE CULTURE BROTH .

Luiz Francisco Corrêa Ghidini, luizxo@gmail.com<sup>1</sup>  
Alberto Tadeu Martins Cardoso, tadeucc@gmail.com<sup>2</sup>  
André Bellin Mariano, andrebmario@gmail.com<sup>1</sup>  
Annelisa Schemberger Schafranski, annelisa\_ss@hotmail.com<sup>1</sup>  
Jonas Colen Ladeia Torrens, jonastorrens@gmail.com<sup>1</sup>  
Luiz Fernando Luz Junior, luzjr@ufpr.br<sup>2</sup>  
Victor Eduardo Gnoatto, victoredu@gmail.com<sup>1</sup>  
Wilson Locatelli Junior, locatelljr@gmail.com<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Center for Self-Sustainable Energy Research & Development - Federal University of Paraná

<sup>2</sup>Chemical Engineering Department – Federal University of Paraná

**Abstract :** *Microalgae are photosynthetic unicellular organisms, which present a simple structure and fast growth rates. It is possible to use microalga biomass as a feedstock for various compounds which receive increasing attention from both food and biofuel industries. The biodiesel from microalgae is pointed as the only source of renewable biodiesel that is capable of meeting the global demand for transport fuels, Chisti ( 2007). The cultivation necessarily involves the aquatic environment and because of that, the use of separation unit operations is required. The present work presents an experiment in which the *Scendesmus sp.* biomass was recovered from its culture medium by electrolysis followed by sedimentation. The method's efficiency and energetic were estimated. Such experiments are based on the principle of the movement of electrically charged particles in a electric field. Microalgal cells have a negative surface charge, which causes them to be attracted by the anode during the electrolysis of the algal suspension. Once they reach the anode, they lose their charge and form algal aggregates, which can settle easily. The electrolytic recovery involves no toxic flocculants, and present a relatively small energy consumption. Efficiencies of 92% or more are easily obtained while the energy consumption is about 0,3 kWh/m<sup>3</sup> of suspension.*

**Keywords:** *Microalgae; Biodiesel; Recovery; Electrolysis; Electroflocculation*