



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE  
ESCOLA DE QUÍMICA E ALIMENTOS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E  
CIÊNCIA DE ALIMENTOS

CÍNTIA PROTZEN FONSECA

**SEPARAÇÃO DE BIOMASSA GERADA NO EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS TRATADO POR CIANOBACTÉRIA**  
*Aphanothece microscópica Nägeli*

RIO GRANDE - RS

2012

CÍNTIA PROTZEN FONSECA

**SEPARAÇÃO DE BIOMASSA GERADA NO EFLUENTE DA  
INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS TRATADO POR CIANOBACTÉRIA**  
*Aphanothece microscópica* Nägeli

Dissertação apresentada à Universidade Federal do Rio Grande, como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Engenharia e Ciência de Alimentos.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Maria Isabel Queiroz

RIO GRANDE - RS

2012

## **FOLHA DE APROVAÇÃO DA BANCA**

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, o meu maior e mais especial agradecimento vai para Deus, pela força e pela vida.

Um agradecimento também especial vai para aqueles que me acompanharam no decorrer destes dois anos:

À professora doutora Maria Isabel Queiroz, pelos ensinamentos e dedicação.

Aos meus pais, Loni e João pelo apoio, carinho e por me ensinarem que o conhecimento é algo que não tem preço.

À minha querida irmã Silvana, por ter acreditado na minha capacidade.

Às colegas Adriana Silva-Manetti e Fabiana Petry, pela ajuda na execução do trabalho;

Agradeço aos colegas do curso de pós-graduação pela amizade.

Aos professores do programa de pós-graduação pelos conhecimentos e aprendizado.

À professora doutora Marta Maria Marquezan Augusto, pela colaboração e ensinamentos na execução das aulas práticas.

Ao coordenador do curso de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos, professor doutor Luiz Antonio de Almeida Pinto e aos funcionários, especialmente à Islanda e ao senhor Iradilson, pela prestabilidade.

À Universidade Federal do Rio Grande, pela formação profissional.

Ao Governo Federal, representado pela CAPES, pela bolsa de mestrado concedida.

À Cooperativa Sul-Riograndense de Laticínio que gentilmente forneceu o efluente.

À Bell, a melhor e mais fiel amiga e companheira, minha bela *Yorkshire Terrier*.

*“Não se pode resolver os problemas utilizando o mesmo tipo de pensamento que usamos quando os criamos.”*

Albert Einstein

## RESUMO

Nesta dissertação, avaliou-se a eficiência de diferentes agentes coagulantes no processo de separação da biomassa de *Aphanothece microscópica* Nägeli oriunda do tratamento de efluente de uma indústria de laticínio. Os resultados dos experimentos geraram dois artigos: Artigo 1 - Separação de biomassa gerada no tratamento de efluente de laticínio por cianobactéria (*Aphanothece microscópica* Nägeli), utilizando coagulantes inorgânicos; Artigo 2 - Efeito do tanino e da quitina na separação da biomassa do efluente da indústria de laticínio tratado com cianobactéria. Para ambos os artigos, foram realizados experimentos com a *Aphanothecemicroscópica* Nägeli em reator descontínuo com inóculos de 200 mg.L<sup>-1</sup>, aeração constante, temperatura de 20°C, ausência de luminosidade e tempo de detenção hidráulica de 24 h. Para avaliação dos agentes coagulantes na separação da biomassa, foram realizados ensaios em Jar-Test combinando agitação rápida de 110 rpm durante 30 s, seguida de etapa lenta com velocidade de 50 rpm durante 10 segundos e tempo de sedimentação de 15 min. No primeiro artigo, os resultados foram avaliados utilizando planejamento experimental 3<sup>2</sup>, com os fatores: tipo de coagulante, concentração de coagulantes e pH, onde foram consideradas as respostas concentração de sólidos fixos (SF), sólidos voláteis (SV), sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez. A melhor condição para remoção de biomassa foi atribuída ao coagulante cloreto férrico na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6,0 e quando utilizou sulfato de alumínio em pH 8,0 e concentração de 550 mg.L<sup>-1</sup>. No segundo artigo, o objetivo foi avaliar a separação de biomassa de *Aphanothece microscópica* Nägeli gerada no tratamento do efluente da indústria de laticínios, utilizando coagulantes orgânicos quitina e tanino. Verificou-se que as melhores condições de remoção usando otanino ocorreram na concentração de 300mg.L<sup>-1</sup> e, quando se utilizou a quitina indiferente da concentração as melhores eficiências ocorreram no pH4,0 e 5,0. Os resultados indicaram que o tipo de coagulante, concentração e pH exerceram influência significativa na eficiência de remoção. A melhor condição para a separação de biomassa de *Aphanothece microscópica* Nägeli foi utilizando cloreto férrico na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> e pH 7,0.

**Palavras-chave:** Cianobactéria. *Aphanothece microscópica* Nägeli. Separação. Coagulação. Efluente de laticínio.

## ABSTRACT

The efficiency of different coagulant agents in separation process of *Aphanothece microscopic* Nägeli biomass resultant from dairy wastewater treatment was evaluated in this work. Results obtained in the experiments generated two articles: "Separation of biomass generated by cyanobacteria (*Aphanothece microscopic* Nägeli) in dairy effluent treatment using coagulant inorganic" and "Tanin and chitin effect on biomass separation from dairy wastewater treated with cyanobacteria". Experiments were performed with *Aphanothece microscopic* Nägeli in a batch reactor under the following conditions: 200 mg.L<sup>-1</sup> inoculum, continuous aeration, temperature maintained at 20 °C, light absence and hydraulic retention time of 24 h. Jar-test experiments combining rapid agitation (110 rpm for 30 s) followed by slow agitation (50 rpm for 10 s) and sedimentation time of 15 min were carried out for evaluation of biomass separation trough coagulant agents. In the first article results were evaluated using box- Behneken design 3<sup>2</sup>. The factors were coagulant type, coagulant concentration and pH and the responses considered were concentrations of fixed solids, volatile solids and total solids, suspended solids, chemical oxygen demand and turbidity. The best condition for biomass removal was obtained by using ferric chloride at pH 6.0 and concentration of 300 mg L<sup>-1</sup> and aluminum sulfate at pH 8.0 and concentration of 550 mg.L<sup>-1</sup>. The second article objective was to evaluate the separation of *Aphanothece microscopic* Nägeli biomass generated in dairy effluent treatment through chitin and tannin organic coagulants. Better removal conditions for tannin were obtained at the concentration of 300mg.L<sup>-1</sup>, and for chitin at pH 5.0 and 6.0 concentration does not affect the results. This study indicated that coagulant type, concentration and pH have significant influence on removal efficiency. The optimum condition for *Aphanothece microscopic* Nägeli biomass separation was by using ferric chloride at concentration of 300 mg.L<sup>-1</sup> an pH 7.0.

**Keywords:** *Aphanothece microscopic* Nägeli. Coagulation. Cyanobacteria. Dairy effluent. Separation.

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APHA	American Public Health Association
BG - 11	Brau-Grunow Medium
C/N	Razão entre carbono e nitrogênio
CV	Coeficiente de variação
DQO	Demanda química de oxigênio ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
E	Eficiência de remoção (%)
$E_T$	Eficiência total (%)
EA	Efluente tratado por <i>Aphanothece microscópica</i> Nägeli
EAC	Efluente tratado por <i>Aphanothece</i> e coagulante
EC	Efluente tratado por coagulantes
EPT	Efluente após tratamentos
ET	Efluente do tanque de equalização
GL	Graus de liberdade
MQ	Média quadrática
$\text{N}_2$	Nitrogênio atmosférico
$\text{NH}_3$	Amônia
$\text{N-NH}_3$	Nitrogênio amoniacal ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$\text{NH}_4^+$	Íon amônio
$\text{N-NTK}$	Nitrogênio total Kjeldhal ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$p$	Probabilidade de diferença entre médias
pH	Potencial Hidrogeniônico
$\text{P-PO}_4^{-3}$	Fósforo como fosfato ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$r$	Coeficiente de correlação
$R^2$	Coeficiente de determinação
SF	Sólidos fixos ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
SQ	Soma dos quadrados
SS	Sólidos suspensos ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
ST	Sólidos totais ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
SV	Sólidos voláteis ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
T	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )



## LISTA DE TABELAS

ARTIGO 1 - Separação de biomassa gerada no tratamento de efluente de laticínio por cianobactéria (*Aphanothece microscópica* Nägeli) utilizando coagulantes inorgânicos

Tabela 1 - Matriz do planejamento experimental utilizada para avaliar os efeitos das variáveis concentração e pH sobre as respostas .....34

Tabela 2 - Caracterização do efluente bruto, após o tratamento com *Aphanothece microscópica* Nägeli e taxas de remoções para os parâmetros .....36

Tabela 3 - Matriz de correlação entre os diferentes parâmetros avaliados da caracterização do efluente da indústria de laticínios .....37

Tabela 4 - Matriz do Planejamento experimental e os resultados das eficiências de remoção obtidos para cada variável resposta avaliada utilizando cloreto férrico como coagulante .....39

Tabela 5 - Matriz do Planejamento experimental e os resultados das eficiências de remoção obtidos para cada variável resposta avaliada utilizando sulfato de alumínio como coagulante .....40

Tabela 6 - Análises dos efeitos principais e interações para a ação do coagulante cloreto férrico na remoção dos parâmetros avaliados .....42

Tabela 7 - Análises dos efeitos principais e interações para a ação do coagulante sulfato de alumínio na remoção dos parâmetros avaliados .....42

Tabela 8 - Modelos estatísticos para as variáveis respostas na remoção da biomassa utilizando os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio .....43

Tabela 9 - Análise de variância para o ajuste dos modelos gerados para o coagulante cloreto férrico .....44

Tabela 10 - Análise de variância para o ajuste dos modelos gerados para o coagulante sulfato de alumínio .....45

ARTIGO 2 - Efeito do tanino e da quitina na separação da biomassa do efluente da indústria de laticínio tratado com cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli

Tabela 1 - Teste de Tukey para avaliação das diferentes médias para os parâmetros avaliados utilizando tanino e quitina como coagulante .....64

Tabela 2 - Caracterização do efluente após o tratamento com *Aphanothece microscópica* Nägeli ..... 65

## LISTA DE FIGURAS

ARTIGO 1 - Separação de biomassa gerada no tratamento de efluente de laticínio por cianobactéria (*Aphanothece microscópica* Nägeli) utilizando coagulantes inorgânicos

Figura 1 - Diagrama esquemático do bioreator heterotrófico .....33

Figura 2 - Superfícies de respostas para eficiência de remoção de DQO utilizando  $Al_2(SO_4)_3$  como coagulante .....46

Figura 3 - Superfícies de resposta para eficiência de remoção de turbidez utilizando  $Al_2(SO_4)_3$  como coagulante .....46

Figura 4 - Superfícies de resposta para eficiência de remoção de DQO utilizando  $FeCl_3$  como coagulante .....47

Figura 5 - Superfícies de resposta para eficiência de remoção de turbidez utilizando  $FeCl_3$  como coagulante .....47

ARTIGO 2 - Efeito do tanino e da quitina na separação da biomassa do efluente da indústria de laticínio tratado com cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli

Figura 1 - Diagrama esquemático do bioreator heterotrófico .....59

Figura 2 - Efeito do pH e da concentração de coagulante na eficiência de remoção do parâmetro DQO pelos polímeros quitina e tanino .....60

Figura 3 - Efeito do pH e da concentração de coagulante na eficiência de remoção de turbidez pelos polímeros quitina e tanino .....61

Figura 4 - Efeito do pH e da concentração de coagulante na remoção de sólidos suspensos (SS) pelos polímeros quitina e tanino .....61

Figura 5 - Efeito do pH e da concentração de coagulante nas eficiências de remoção de sólidos totais (ST) pelos polímeros quitina e tanino .....62

Figura 6 - Concentração de DQO( $mg.L^{-1}$ ) residual do tanino(A); Concentração de DQO( $mg.L^{-1}$ ) residual da quitina(B), após a separação da biomassa .....65

## SUMÁRIO

RESUMO .....	vi
ABSTRACT .....	vii
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS .....	viii
LISTA DE TABELAS .....	ix
LISTA DE FIGURAS .....	x
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO GERAL .....</b>	<b>1</b>
1 INTRODUÇÃO .....	2
<b>CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>4</b>
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS .....	5
2.2 CIANOBACTÉRIAS .....	7
2.3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE BIOMASSA .....	10
REFERÊNCIAS .....	17
<b>CAPÍTULO 3 - DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO .....</b>	<b>26</b>
ARTIGO 1 - Separação de biomassa gerada no tratamento de efluente de laticínio por cianobactéria ( <i>Aphanothece microscópica</i> Nägeli) utilizando coagulantes inorgânicos .....	27
RESUMO .....	29
ABSTRACT .....	29
1 INTRODUÇÃO .....	30
2 MATERIAL E MÉTODOS .....	32
2.1 OBTENÇÃO DO EFLUENTE .....	32
2.2 PREPARO DO INÓCULO .....	32
2.3 DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO .....	32
2.4 SEPARAÇÃO DA BIOMASSA .....	33

2.4.1 Planejamento Experimental .....	34
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	35
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE LATICÍNIO BRUTO E APÓS TRATAMENTO COM CIANOBACTÉRIA .....	35
3.2 SEPARAÇÃO DE BIOMASSA DO EFLUENTE DE LATICÍNIO TRATADO COM CIANOBACTÉRIA .....	38
3.2.1 Efeito do pH e Concentração de Coagulante na Separação da Biomassa .....	40
3.2.2 Modelos Gerados a partir do Planejamento Experimental .....	43
4 CONCLUSÃO .....	48
5 AGRADECIMENTOS .....	48
6 REFERÊNCIAS .....	48
 ARTIGO 2 - Efeito do tanino e da quitina na separação da biomassa do efluente da indústria de laticínio tratado com cianobactéria <i>Aphanothece microscópica</i> Nägeli.....	53
RESUMO .....	54
ABSTRACT .....	54
1 INTRODUÇÃO .....	55
2 MATERIAL E MÉTODOS .....	57
2.1 OBTENÇÃO DO EFLUENTE E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE .....	57
2.2 PREPARO DO INÓCULO .....	58
2.3 DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO .....	58
2.4 SEPARAÇÃO DA BIOMASSA .....	59
2.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS .....	60
3 RESULTADO E DISCUSSÃO .....	60
4 CONCLUSÕES .....	65
5 AGRADECIMENTOS .....	67
6 REFERÊNCIAS .....	67
 <b>CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO GERAL</b> .....	72
4 CONCLUSÃO GERAL .....	73
 <b>CAPÍTULO 5 - REFERÊNCIAS</b> .....	74
REFERÊNCIAS .....	75

**CAPITULO 1**  
**INTRODUÇÃO GERAL**

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a crescente degradação dos recursos hídricos tem gerado preocupações de ordem global. A poluição das águas tornou-se assunto de interesse público em todas as partes do mundo, de modo que não apenas os países desenvolvidos são afetados pelos problemas ambientais, mas as nações em desenvolvimento sofrem também com os graves impactos da poluição.

A crescente industrialização, juntamente com a rápida urbanização, tem aumentado consideravelmente o nível de poluição das águas. Tal recurso natural tem diminuído e com isso causado grave restrição ao crescimento industrial. O complexo agroindustrial do leite, por exemplo, merece destaque no Brasil, não só na área econômico-social como na ambiental, uma vez que causa impactos ambientais negativos, gerados, principalmente, pela grande quantidade de efluentes em decorrência do volume de água utilizado nas etapas de limpeza, sanitização, aquecimento, refrigeração e lavagem de pisos. Cabe ressaltar que os resíduos de laticínios distinguem-se pela elevada carga de matéria orgânica, altos níveis de sólidos dissolvidos ou suspensos, óleos e gorduras e nutrientes como amônia ou sais minerais e fosfatos, requerendo, assim, uma atenção adequada antes de sua eliminação. (SARKAR et al., 2006; JANCZUKOWICZ et al., 2008; VOURCH et al., 2008; KUSHWAHA et al., 2010).

Em uma indústria de laticínios de grande porte são processados 1.052.000 litros de leite “*in natura*”, por dia, o que gera 950 m<sup>3</sup>/h de efluente, com elevado poder poluente (LO N. ° 1898/2009-DL). Este fato associado à crescente pressão para o controle de poluição faz com que exista maior preocupação com os problemas decorrentes da geração de resíduos por esta agroindústria.

A utilização de cianobactérias em tratamentos de efluentes tem sido amplamente estudada com *Aphanothece microscópica* Nägeli com propósito de tratar e reutilizar efluentes industriais bem como a produção de compostos celulares (QUEIROZ et al., 2002; QUEIROZ et al., 2004; QUEIROZ et al., 2006; QUEIROZ et al., 2007; QUEIROZ et al., 2009; HORNES et al., 2010; SILVA-MANETTI et al., 2011).

No entanto, um dos maiores problemas na utilização de microalgas para a remoção de nutrientes é a sua recuperação do efluente tratado. As cianobactérias possuem um diâmetro pequeno, que aliada ao fato de que a maioria das espécies possui a densidade específica ligeiramente maior do que a da água, torna a separação da fração líquida difícil (LALIBERTÉ et al., 1997; DE-BASHAN et al., 2002; SILVA-MANETTI et al., 2009). Neste sentido, pesquisas têm sido direcionadas para buscar soluções eficazes a fim de permitir a remoção da biomassa gerada, resultante do tratamento de efluentes com estes micro-organismos. Assim, uma série de técnicas tem sido desenvolvida, tais como filtração, centrifugação, irradiação, eletrocoagulação, coagulação/floculação, entre outras (TAM; WONG, 2000; MOLINA-GRIMA et al., 2003; CHEN et al., 2005; HENG et al., 2009; GAO et al., 2010; CASTING et al., 2010). Um dos processos que vem sendo utilizado é a coagulação/floculação, promovendo importantes resultados na recuperação de biomassa a custos razoáveis (MOLINA-GRIMA et al., 2003; HAMADANI et al., 2005; HENDERSON et al., 2008; KUSHMAHA et al., 2010). Em face disso, o trabalho teve por objetivo avaliar a remoção de biomassa de cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli gerada no tratamento de efluente da indústria de laticínio utilizando quatro coagulantes: dois orgânicos (quitina e tanino) e dois inorgânicos (cloreto férrico e sulfato de alumínio).

**CAPÍTULO 2**  
**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 EFLUENTE DA INDÚSTRIA DE LATICÍNIOS

De acordo com a Norma Brasileira, efluente líquido é o despejo líquido proveniente das instalações do estabelecimento industrial, compreendendo emanções de processo industrial, águas de refrigeração, águas pluviais poluídas e esgotos doméstico, com destino direto aos sistemas públicos de coleta das águas servidas, esgotos ou corpos receptores (ABNT-NBR 9800/1987).

Dentre as atividades agroindustriais, o setor alimentício destaca-se por maior consumo de água e maior geração de efluentes por unidade produzida, constituído por compostos facilmente biodegradáveis como carboidratos, proteínas e lipídios. Este efluente sofre variações qualitativas e quantitativas de indústria para indústria, dependendo de fatores como: materiais usados, aspectos sazonais e processos empregados. Fato que pode afetar a susceptibilidade e acarretar redução na eficiência das plantas de tratamento de efluentes (JANCZUKOWICZ et al., 2008).

O aumento constante do consumo de leite e produtos derivados lácteos tem levado ao crescimento das indústrias ligadas ao setor de laticínios. De acordo com a classificação mundial dos principais países produtores de leite, o Brasil ocupava o sexto lugar, no ano de 2007 com uma produção de 25.327 mil toneladas, representando um percentual de 4,52 % da produção mundial. Entre os produtores nacionais o Rio Grande do Sul ocupa o segundo lugar no ranking da produção anual de leite, com 2.944 milhões de litros de leite (IBGE, 2007; FAO, 2008).

A indústria láctea é altamente poluente, gerando 0,2 até 10 litros de efluente por litro de leite processado (BALANNEC et al., 2005; VOURECH et al., 2008). Cerca de 2% do total de leite processado é desperdiçada no sistema de esgotos, produzindo assim, grande volume de água residuária devido às diferentes etapas da atividade industrial, tamanho da indústria, taxa de processamento, flutuações de cada ciclo e diversidade de produtos produzidos (MUNAVALLI; SALER, 2009).

O efluente do laticínio é constituído por material orgânico, compostos facilmente biodegradáveis como proteínas, carboidratos, materiais flutuantes, englobando os sólidos, óleos e graxas e, em especial, a caseína, o maior componente da proteína do leite. Esta proteína é uma associação de colóides

estáveis formado por partículas esféricas com aproximadamente 100 nm de raio, resultando em importantes contribuições de fósforo no efluente gerado, uma vez que sua forma mais estável é resultante de uma associação de aglomerados de fosfoproteínas (WALSTRA, 1999; HORNE, 2006).

O efluente lácteo pode ainda se constituir por uma mistura das águas de lavagem das várias unidades de processamento e da limpeza do local, e operação do dia a dia onde produtos químicos ácidos, alcalinos, detergentes e desinfetantes lubrificantes são incorporados. Desta forma, a carga poluente apresenta mudanças ao longo do período de produção (HAMDANI et al., 2005; JANCZUKOWICZ et al., 2008; MUNAVALLI; SALER, 2009).

O conhecimento das características físico-químicas das águas residuárias e a disponibilidade das instalações tornam-se necessários para a escolha do método de tratamento a ser utilizado, de maneira a amenizar o impacto ambiental e adequar os despejos aos parâmetros da legislação. Os principais alvos do sistema de tratamento incluem a redução da demanda química de oxigênio (DQO), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), nitrogênio total Kjeldahl (N-NTK), carbono orgânico total (COT), sólidos totais (ST), sólidos suspensos (SS), sólidos voláteis (SV) e nutrientes (fósforo/nitrogênio) (JANCZUKOWICZ et al., 2008).

A indústria de laticínios gera grandes volumes de soro de leite e resíduos industriais. No Brasil, a produção de queijo situa-se em torno de 450.000 ton./ano, desta 1.050.000 ton. corresponde ao soro, que apresenta elevado poder poluente, uma vez que sua demanda bioquímica de oxigênio varia de 30.000 mg.L<sup>-1</sup> a 50.000mg.L<sup>-1</sup>, valor aproximadamente cem vezes maior do esgoto doméstico (JARUSUTTHIRA et al., 2002). Devido à biodegradabilidade do soro do leite, a linha de beneficiamento da indústria de laticínio deve ser seccionada dentro das instalações industriais, sendo geridos dentro de uma instalação separada (JANCZUKOWICZ et al., 2008).

Na maioria dos casos, efluentes agroindustriais são tratados através de métodos convencionais como lagoas de estabilização, reatores anaeróbios e sistemas de lodos ativados, os quais o principal intuito é a remoção de matéria orgânica na forma gasosa e a biomassa gerada não é valorizada como subproduto (CHIMENOS et al., 2006; IRDEMEZ et al., 2006; BANU et al., 2008). Banu et al., (2008) relatam a elevada eficiência do tratamento anaeróbico seguido de oxidação

fotocatalítica para o tratamento do efluente lácteo atingindo remoções de 84% de matéria orgânica.

Métodos físico-químicos como a coagulação, são utilizados para remoção de partículas coloidais do efluente de laticínio (AL-MUTAIRI et al., 2004; KUSHWAHA et al., 2010). KUSHWAHA et al., (2010) utilizaram coagulantes inorgânicos para a remoção de matéria orgânica e partículas do efluente lácteo encontrando eficiências de remoção de 63% e 69%, respectivamente.

Entretanto, há linhas de estudos que utilizam o cultivo de microalgas visando a remoção de substâncias orgânicas e inorgânicas, atuando como agentes purificantes, pois fazem uso dos nutrientes presentes no efluente para o seu desenvolvimento, recuperação da biomassa gerada no tratamento, oferecendo uma alternativa de baixo custo às formas convencionais de tratamento (SANCHO et al., 1999; QUEIROZ et al., 2002; BASTOS et al., 2004; HORNES et al., 2005; JACOB-LOPES et al., 2007; PIZARRO et al., 2006; QUEIROZ et al., 2007; BASTOS et al., 2010; SILVA-MANETTI et al., 2011; HORNES et al., 2010; VIEIRA et al., 2012).

## 2.2 CIANOBACTÉRIAS

As cianobactérias apresentam grande diversidade morfológica, fisiológica e bioquímica. São consideradas micro-organismos procariontes e gram-negativos, e caracterizam-se pela ausência de organelas envoltas por membranas como núcleo definido, cloroplastos e mitocôndrias (LALIBERTÉ et al., 1997; BASHAN et al., 2002; YOO et al. 2007).

Assim como outros organismos vivos, as cianobactérias respondem às mudanças físicas e químicas no ambiente com adaptações genéticas e bioquímicas que induzem adaptações fisiológicas (YANG, 2004; MUNÕZ; GUIEYSSE, 2006; HARUN et al., 2010).

Nas cianobactérias, a absorção de luz se dá em função do tamanho, forma e concentração de pigmentos como a clorofila, carotenóides e ficobiliproteínas, uma vez que a clorofila “a” absorve energia luminosa somente em uma limitada região do espectro. Estes pigmentos estão localizados nos tilacoides, lamelas fotossintéticas, onde ficam livres, isolados e equidistantes no interior do citoplasma (TING et al., 2002; HARUN et al., 2010).

As cianobactérias utilizam energia solar juntamente com CO<sub>2</sub> para realizar a fotossíntese que é o metabolismo preferencial. A fosforilação fotossintética ocorre via transporte de elétrons (produção de ATP), fixando carbono e reciclando outros elementos como nitrogênio e fósforo, produzindo biomassa (BAIRD; MIDDLETON, 2004). Estes micro-organismos contam com metabolismo auxiliar para a obtenção de energia através da respiração na ausência de luminosidade, tendo como receptor de elétrons o oxigênio e sendo capazes de assimilar compostos orgânicos como os carboidratos (BASHAM et al., 2002; MUNÓZ; GUIEYSSE, 2006; YOO et al., 2007; ZEPKA et al., 2008; HARUN et al., 2010).

O crescimento e a sobrevivência das cianobactérias são favorecidos pelas condições de temperatura, luminosidade, pH, agitação do meio, salinidade e concentração de nutrientes (HARUN et al., 2010). No entanto, para o desenvolvimento apropriado da maioria das espécies de cianobactérias, as melhores condições relatadas foram em águas neutroalcalinas com pH de 6,0-9,0, temperatura entre 25°C e 30°C com alta concentração de nutrientes incluindo macronutrientes (carbono, nitrogênio, fósforo, enxofre) e elementos traços (cobalto, molibdênio, manganês e vitaminas), além da agitação do meio que evita a sedimentação da biomassa, a fotoinibição e a estratificação térmica (ROMANO et al., 2000; JEFFERSON et al., 2001; CALIJURI et al., 2006).

Nos últimos anos, tem aumentado o interesse pela aplicação de inúmeras espécies de cianobactérias no tratamento biológico de efluentes. Estes micro-organismos desempenharam papel importante minimizando os problemas causados pelos despejos domésticos e da indústria de alimentos (CRAGGS et al., 1997; YANG, 2004; WANG et al., 2010; BILANOVIC et al., 2009; SYDNEY et al., 2010).

Os referidos micro-organismos ao consumir substâncias orgânicas e inorgânicas, produzem biomassa constituída por nutrientes de alto valor nutricional, ou seja, proteínas, lipídeos, carboidratos, vitaminas e pigmentos que servem como fonte protéica não convencional para alimentação humana e ração animal, podendo suprir as necessidade de suplementação alimentar (LALIBERTÉ et al., 1997; BABU et al., 2001; JACOB-LOPES et al., 2006; ZEPKA et al., 2008; HORNES et al., 2010).

Especificamente, em relação aos compostos nitrogenados, as cianobactérias são capazes de assimilar formas nitrogenadas orgânicas e inorgânicas, como aminoácidos e ureia, que, dependendo das concentrações ou pH do meio de cultura,

podem entrar na célula por difusão (LOURENZO et al., 1997; QUEIROZ et al., 2002; ARAÚJO et al., 2005).

Lincoln et al. (1996) utilizaram o efluente de laticínios como meio de cultivo para a cianobactéria *Arthrospira platensis*, reportando capacidade de remoção em sete dias de nitrogênio amoniacal de 100 mg.L<sup>-1</sup> para 1 mg.L<sup>-1</sup> e remoção de fósforo total de 41 % (22,9 mg.L<sup>-1</sup> para 13,5 mg.L<sup>-1</sup>).

Entre as inúmeras espécies de cianobactérias *Aphanothece microscópica* Nägeli podem ocorrer individualmente ou agrupadas formando colônias macroscópicas amorfas com micilagem abundante, firme e rígida, apresentando coloração verde azulada escura. As células adultas assumem formas elípticas a cilíndricas, conteúdo celular finamente granuloso, com dimensões de 9,0 - 9,5 x 4,2 µm, cerca de 2,1 vezes mais compridas que largas (HALPERIN et al., 1974). Possuem a faculdade de fixar nitrogênio atmosférico, apresentam mecanismos bioquímicos especializados para acessar nutrientes essenciais (nitrogênio, fósforo e ferro) que, frequentemente, limitam o crescimento de outros micro-organismos presentes no meio (QUEIROZ et al., 2002).

O Laboratório de Biotecnologia da Universidade Federal do Rio Grande vem desenvolvendo inúmeras pesquisas referentes ao tratamento de efluentes, associado à produção de proteína unicelular com importantes resultados (QUEIROZ et al., 2002; QUEIROZ et al., 2004; HORNES et al., 2005; QUEIROZ et al., 2007; QUEIROZ et al., 2006; QUEIROZ et al., 2007; ZEPKA et al., 2008; HORNES et al., 2010; SILVA-MANETTI et al., 2011; VIEIRA et al., 2012).

*Aphanothece microscópica* Nägeli vem se destacando como alternativa viável no tratamento biológico de efluentes, cultivada no efluente, que apresenta substâncias como nitrogênio e fósforo, além da elevada concentração de matéria orgânica, que resultam geralmente em razões C/N e N/P adequadas, além de apresentar compostos de fácil assimilação (QUEIROZ et al., 2002; BASTOS et al., 2004, HORNES et al., 2005; JACOB-LOPES et al., 2006; QUEIROZ et al., 2007; BASTOS et al., 2010; HORNES et al., 2010; SILVA-MANETTI et al., 2011; VIEIRA et al., 2012).

O cultivo da cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli foi avaliado em diferentes condições de luminosidade, embora esta seja fator limitante no metabolismo fotossintético em diferentes razões de C/N e N/P, diferentes

temperaturas e tempos de detenção hidráulicos. Constatada eficiência na remoção de matéria orgânica e nitrogênio do efluente da indústria de parboilização de arroz, com potencial de produção de proteína unicelular a partir da biomassa produzida no tratamento biológico (QUEIROZ et al. 2002; QUEIROZ et al., 2004, BASTOS et al., 2004; QUEIROZ et al. 2007; BASTOS et al., 2010).

A importância da remoção de nutrientes e matéria orgânica do efluente do pescado por *Aphanothece microscópica* Nägeli e a separação de biomassa foi evidência, considerando o cultivo em sistema heterotrófico e objetivando o reuso da água e separação da biomassa. Para isso, foi utilizado como coagulante cloreto férrico e sulfato de alumínio no processo coagulação/floculação (HORNES et al., 2005; SILVA- MANATTI et al., 2009).

Um dos problemas encontrados na utilização de microalgas para a remoção de nutrientes é a sua recuperação do efluente tratado. As células de cianobactérias possuem um diâmetro pequeno (15-20  $\mu\text{m}$ ). Estas cianobactérias apresentam carga elétrica fortemente negativa na superfície, o que as mantém dispersas. Uma maneira de resolver este problema é mediante o uso de coagulantes/floculantes, podendo ser separadas por sedimentação ou floculação, ou então a utilização de tecnologia de imobilização na qual os micro-organismos são fixados em uma matriz, o que impede o arraste da biomassa nos bio-reatores, facilitando a separação (LALIBERTÉ et al., 1997; CRAGGS et al., 1997, CASTAING et al., 2010).

### 2.3 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE BIOMASSA

A literatura relata alguns processos mais utilizados para remoção de biomassa. Entre eles estão: filtração, ozonização, pré-oxidação, irradiação de ultrassons, eletro-coagulação e coagulação/floculação (TAM; WONG, 2000; MOLINA-GRIMA et al., 2003; CHEN et al., 2005; HENG et al., 2009; CHEN et al., 2009; GAO et al., 2010; CASTAING et al., 2010).

As técnicas de filtração são úteis para a recuperação de espécies de microalgas tanto de tamanho maior como a *Spirulina sp.*, como as espécies de pequeno tamanho como *Chlorella sp.* e *Scenedesmus sp.* Castaing et al. (2010) utilizaram sistema de ultra e microfiltração com membrana submersa para a remoção de microalgas *Alexandrium sp.* encontrando os resultados mais

promissores com a membrana de micro-filtração, sendo eliminados 99% das microalgas, 87% dos sólidos totais e 98% de turbidez.

O método de pré-oxidação vem sendo utilizado para promover a agregação das células das algas, por meio da neutralização das cargas e entre as superfícies, possibilitando a formação de flocos com maior peso específico e favorecendo a velocidade de sedimentação (CHEN et al., 2005, CHEN et al., 2009; SHEN et al., 2011). Chen et al. (2009) comparando o efeito do ozônio e do permanganato de potássio na pré-oxidação para a remoção de algas constataram o desempenho superior do permanganato, fato que pode ser atribuído à diminuição da estabilidade da célula.

A eficácia do método de irradiação ultrassônica como auxiliar no processo de coagulação algal foi estudada por Heng et al., (2009) que sugerem o tratamento ultrassônico como auxiliar no processo de coagulação apresentando melhorar na remoção de algas 12,4% em comparação com a coagulação direta. Constataram ainda que a fonte de alimentação adequada não só oferece melhora na eficiência do processo de coagulação, mas também economiza energia.

A remoção de algas por técnica de eletro-coagulação que desestabiliza os contaminantes em suspensão ou dissolvidos em meio aquoso através da introdução de uma corrente foi investigada por Gao et al. (2010), comparando eletrodos de alumínio e ferro. Os resultados indicaram que o eletrodo de alumínio apresentou melhor desempenho em relação ao de ferro na faixa de pH 4-7, devido ao mecanismo dominante para a remoção das algas ocorrerem em pH ácido a neutro.

Muitos dos processos disponíveis não podem ser usados em escala industrial por razões econômicas, complexidade operacional e por requerer várias etapas para obtenção de eficiência e rendimento na purificação, além de que cada método apresenta vantagens e desvantagens, dependendo do tipo do efluente industrial (TAM; WONG, 2000; MOLINA-GRIMA et al., 2003; CHEN 2005; SARKAR et. al., 2006; VOURECH et al., 2008; HENGet al., 2009; CHENet al.,2009; GAO et a., 2010; CASTAING et al., 2010)

O processo de coagulação/floculação promove alta recuperação de biomassa a custos razoáveis (MOLINA-GRIMA et al., 2003). O referido processo está baseado na adição de produtos químicos capazes de induzir a agregação de células de microalgas e partículas suspensas, que aderem a superfície coloidal provocando

aglomeração das partículas. Assim, enquanto que na coagulação ocorre a neutralização ou inversão das repulsões elétricas entre partículas, na floculação ocorre formação de célula agregados, criando pontes entre as partículas neutralizadas (SINHA et al., 2004).

O fenômeno de coagulação leva em conta variáveis importantes como: pH, concentração de coagulante, temperatura, tipo e concentração dos íons do meio, heterogeneidade da suspensão, fração de volume de partícula e intensidade da mistura (MASSÉ; MASSÉ, 2010).

A técnica de coagulação foi testada com sucesso por diversos autores que utilizaram como coagulantes sais inorgânicos trivalentes, incluindo os sais de alumínio, os sais férricos, os polímeros sintéticos e os naturais. O sulfato de alumínio é o mais empregado devido aos baixos custos associados à elevada eficiência na remoção de sólidos e matéria orgânica (BILANOVIC et al., 1988; AL-MALACK et al., 1999; HAMDANI et al., 2005; HENDERSON et al., 2008; KUSHNAHA et al., 2010).

Estudos relatam que sais de ferro apresentam-se eficientes no processo de floculação, na separação da biomassa gerada no tratamento com microalgas. Esses agentes coagulantes reagem com a alcalinidade natural ou adicionada na água para formar hidróxidos. Os hidróxidos são relativamente insolúveis em pH normal, precipitam dependendo das características da água, especialmente cor, turbidez e pH (BILANOVIC, SHELEF, 1988; MOLINA GRIMA et al., 2003; SILVA-MANETTI et al., 2009; DE GODOS et al., 2010; DE GODOS et al., 2011).

Levando em conta a necessidade de melhorar a eficiência do processo de coagulação/floculação, pesquisas estão sendo desenvolvidas na busca de novos agentes floculantes/coagulantes, assim como alterações, associações e combinações com outros produtos, a fim de buscar tecnologias de baixo custo, baixo impacto ambiental, com possibilidade de aproveitamento da biomassa gerada. Zeng e Park, (2009) combinaram sulfato de zinco com ácido poli-silicato (PSA) gerando um polímero coagulante denominado PZSS e, verificaram que a adição de zinco melhora a eficiência de remoção, uma vez que o íons zinco impedem a gelatinização de PSA e melhoram a estabilidade do PZSS, apresentando um melhor desempenho em efluentes oleosos comparado aos polímeros coagulantes convencionais.

Bilanovic e Shelef (1988) utilizaram quatro polímeros orgânicos para floculação de biomassa microalgal: quitosana (polímero catiônico), Zetag 63, Zetag



92 (polímeros catiônicos de poli(acrilamida)) e N-100 (polímero não-iônico). Verificaram a superioridade da quitosana na floculação e a atribuíram a presença de cadeia rígida que consiste em monômeros glicosídicos, com alto peso molecular e alta densidade de carga.

Özacar e Sengil (2003), compararam a eficiência de remoção de turbidez em diferentes faixas de pH 6-11, por tanino combinado com  $Al_2(SO_4)_3$ ,  $Al_2(SO_4)_3$  com AN913, um copolímero de acrilamida e somente  $Al_2(SO_4)_3$ . Constataram melhora significativa na remoção de turbidez quando utilizaram a combinação tanino com  $Al_2(SO_4)_3$ . Constataram também que o lodo formado apresentou melhor filtrabilidade, tornando o processo de filtração mais fácil e econômico.

Silva-Manetti et al., (2011) avaliaram o desempenho do cloreto férrico e do sulfato de alumínio em diferentes combinações de concentração e pH na remoção de biomassa, DQO, turbidez e SS. Os resultados indicaram que a melhor remoção ocorreu na condição de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de cloreto férrico em pH 7,0, com máximas eficiências de remoção de DQO (85%), sólidos em suspensão (93%) e turbidez (97%).

De Godos et al., (2011), utilizaram dois coagulantes químicos convencionais,  $FeCl_3$  e  $Fe_2(SO_4)_3$ , e 5 polímeros coagulantes comerciais, Drewfloc 447, Flocludex CS/5000, Flocusol CM/78, Chemifloc CV/300 e quitosana, para remoção de biomassa de microalga de *Chlorella sorokiniana*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlorococcum sp.* utilizadas no tratamento biológico do efluente do processo de suinocultura, obtendo remoções de 66% - 98 %, quando utilizaram sais de ferro nas concentrações de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ - $250 \text{ mg.L}^{-1}$  e concentrações de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ - $50 \text{ mg.L}^{-1}$  para os polímeros floculantes comerciais.

Em decorrência das preocupações ambientais e econômicas, vários estudos têm sido realizados no sentido da utilização de polímeros orgânicos, sejam naturais ou sintéticos, para tratamento de efluentes e separação de biomassa, por apresentarem vantagens que contribuem para a diminuição de riscos ambientais quando comparados com os coagulantes inorgânicos e, por possuírem caráter biodegradável e bio-compatibilidade, capacidade de floculação, possibilidades de regeneração, alta densidade de cargas positivas e não- toxicidade (MAJETTI; RAVI KUMAR et al., 2000; ÖZACAR; ŞENGİL, 2003; MULBRY et al., 2005; AHMAD et al., 2005; BOLTO; GREGORY, 2007; SÁNCHEZ-MARTIN et al., 2010).

Pesquisas têm demonstrado que o extrato proveniente das plantas como *Schinopsis*, *Acacia mearnsii*, *Castanea*, vulgarmente conhecido como tanino, polieletrólito aniônico, que apresenta afinidade por proteínas, íons metálicos, corantes catiônicos e, de outras macro-moléculas como os polissacarídeos, são agentes com capacidade de absorção. Esta capacidade subsiste em virtude dos inúmeros grupos funcionais presentes em sua estrutura como fenólicos, carboxílicos, alcoólicos, éter, anéis aromáticos, entre outros, formando moléculas biodegradáveis com capacidade de formar macro-moléculas e adsorver metais dissolvidos na água, aglutinando-os por precipitação no meio (SCHOFIELD et al., 2001; NAKANO et al., 2001; PIZZI, 2008; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

Os taninos são compostos polifenólicos solúveis em água, de peso molecular, variando entre 500 a alguns milhares Dáltons (BEART et al., 1985). Obtidos por reação de Mannich é descrito como a introdução de um átomo de azoto quaternário na estrutura do tanino. Ou seja, o tanino sofre aminometilação, com um aldeído e uma amina, que devido à presença de ambas as aminas catiônicas e fenóis aniônicos torna seu caráter anfólito (ROUX et al., 1975).

Alguns autores têm investigado a capacidade do tanino no tratamento de efluentes por apresentar habilidade de desestabilização de colóides aniônicos em consequência da estrutura do tanino apresentar flavonóides reticulados aleatoriamente ligados por ligações covalentes (ANIRUDHAM et al., 2008; TONDI et al., 2009; BELTRÁN-HEREDIA et al., 2010). Estudos buscam a otimização do processo de tratamento, uma vez que baixas concentrações de coagulantes atingem elevados percentuais de remoção e diminuição de matéria orgânica (SCHOFIELD et al., 2001; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

Anirudham et al. (2008) utilizaram o tanino como um adsorvente na remoção de metais pesados como: Cu (II), Zn (II) e Cd (II) do efluente industrial. Os resultados experimentais mostraram que a adsorção destes cátions metálicos foi seletivo na ordem de Cu (II), Zn (II) e Cd (II), apresentando capacidade de adsorção de 81,47mg.L<sup>-1</sup>, 78,91 mg.L<sup>-1</sup>e 74,97 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Tondi et al. (2009) fizeram uso de tanino na remoção de Cu<sup>+2</sup> e de Pb<sup>+2</sup> do efluente industrial. Os resultados apontaram eficiência na remoção de 12,5% de Cu<sup>+2</sup> e 20,1% de Pb<sup>+2</sup> destes cátions em solução.

A quitina é um abundante mucopolissacarídeo natural, geralmente obtida a partir de materiais residuais da indústria de processamento de pescado, encontrado nas carapaças e exoesqueletos de crustáceos, cutículas de muitos invertebrados, e também na parede celular de fungos e algumas algas, constituída de uma estrutura  $\beta$  (1  $\rightarrow$  4) 2-acetamido- 2-desoxi-D-glicose, ou seja é amino-polissacarídeo catiônico linear (MAJETTI, RAVI KUMAR, 2000; BOLTO, GREGORY, 2007). Apresenta peso molecular normalmente acima de 1.000.000 Dáltons, e a diferença estrutural comparando com a celulose se deve ao grupo hidroxila localizado na posição 2, que na quitina é substituído por grupos acetamino (CRAVEIRO et al., 1999). Apresenta característica de uma substância bioquímica que conduz cargas elétricas positivas (BAGGIO et al., 1989).

O processo de isolamento da quitina de carapaças de crustáceos consiste nas etapas de desmineralização com soluções ácidas diluídas, desproteínização através de tratamento alcalino moderado ou enzimático e desodorização através de lavagem com hipoclorito de sódio (TOILAIMATE et al., 2000; WESKA et al., 2007).

A quitina polissacarídeo, com forma branca e rígida e com percentual de nitrogênio de 6,89%, é um material sustentável com propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, não-toxicidade e apresenta baixa solubilidade em água, baixa reatividade química e é solúvel em solventes orgânicos. Isto faz com que a quitina seja um agente quelante útil (MAJETI; RAVI KUMAR, 2000).

O conteúdo de quitina em crustáceos normalmente varia de 5% a 17% (base úmida) da massa de corpo inteiro. Os conteúdos de quitina, proteína e minerais dependem amplamente das condições de descasque durante o processamento, como também da espécie, estado de nutrição e fase do ciclo reprodutivo. Quanto maior a idade, mais calcificado o exoesqueleto se torna e menor é o conteúdo de quitina (MATHUR, NARANG, 1990; MAJETI, RAVI KUMAR, 2000; SYNOWICKI, AL-KHATEEB, 2003; CRINI, BADOT, 2008).

A quitina é um polímero natural renovável e um adsorvente que apresenta alto conteúdo acetilamino e amino. Estes últimos são responsáveis pelos grupos funcionais hidroxila e atribuem à quitina alta hidrofiliabilidade por grupamentos metálicos (SAG et al., 2001; SOONGKROAH et al., 2004). Estudos têm sido realizados utilizando quitina e seus derivados como agente adsorvente devido a

complexação de poluentes na forma dissolvida, um substituto aos sais metálicos e aos polieletrólitos sintéticos no tratamento de águas residuárias agroindustriais para a remoção de partículas, como corantes reativos e metais pesados. Estes estudos visam avaliar condições como a concentração inicial de corante, pH, temperatura, velocidade de mistura e tamanho da partícula (CRINI et al., 2008; SAG et al., 2001; SONGKROAH et al., 2004; BENGUELLA; BENAÏSS, 2002-2004).

A cidade de Rio Grande é um grande pólo pesqueiro, e, conseqüentemente, possui uma considerável produção de resíduos de pescado proveniente das indústrias locais. No Brasil, o desembarque de crustáceos na safra de 2011 foi de 57,142 ton./ano, destas, 67% correspondem à captura do camarão (BRASIL, 2012), e, no estado do Rio Grande do sul foi de 1.116 ton., de crustáceos (IBAMA/CEPERGS/RS, 2011).

Sendo a geração de resíduos pesqueira bastante significativa, ou seja, cerca de 60%, este resíduo é constituído por quitina, proteínas, carbonato de cálcio e pigmentos (CRAVEIRO, et al., 1999). Este fato representa um grande problema ambiental na região por serem jogados ao mar, causando alteração no pH da água onde são depositados, interrompendo o ciclo de vida aquática no local (MAJETI; RAVI KUMAR, 2000; WESKA et al., 2007). Outro destino que vem sendo dado a estes resíduos é a utilização para a produção de farinha de pescado, porém seu uso reduz a qualidade nutricional do produto. Uma forma de agregar valor aos resíduos do camarão e do siri é a produção de quitosana, utilizada na medicina e nas indústrias alimentícia, farmacêutica e química (CRAVEIRO et al., 1999; MAJETI, RAVI KUMAR, 2000; WESKA et al., 2007).

O uso da quitina e sua derivada quitosana como agente adsorvente no tratamento de efluentes que contenham corantes tem sido amplamente estudado. Estes estudos visam avaliar o potencial de adsorção dos corantes pelo biomaterial (UZUN, GÜZEL 2005; WONG et al, 2004; SAKKAYAWONG et al., 2007; GUIBAL, ROUSSY, 2007; ANNADURAI et al., 2008; DOLPHEN et al., 2011)

Benguella e Benaiss (2002) verificaram a importância de diferentes parâmetros experimentais como: tempo de contato, concentração iônica da solução, concentração inicial de íons metálicos (sódio, magnésio, cálcio, cloro, cádmio, cobre e zinco), concentração de quitina, tamanho das partículas, velocidade de agitação, pH e temperatura na remoção de íons de soluções aquosas.

Songkroah et al.(2004) avaliaram o mecanismo de adsorção de tiosulfato de prata por quitina analisando os efeitos do pH, tempo de contato, a taxa de agitação, a concentração de tiosulfato. Os resultados indicaram que a quitina foi capaz de adsorver tiosulfato de prata em pH2,2 a 5min, devido aos grupos amino que foram capazes de aderir com a prata após interação eletrostática, verificando que a adsorção foi aumentada com o aumento da temperatura 131mg.L<sup>-1</sup>, 332mg.L<sup>-1</sup>, 353 mg.L<sup>-1</sup> a 20°C, 40 °C, 60 °C, respectivamente.

## REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-9800**: para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987. 6 p.

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H.. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. **Chemical Engineering Journal**, vol. 108, n. 1, p. 175-185, 2005.

AL-MALACK, M.H.; ABUZOID, N.S.; EL-MUBARAK, A.H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory, **Water Res.**, v. 33, p. 521-529, 2007.

AL-MUTAIRI, N.Z., HAMODA, M.F., AL-GHUSAIN, I.A. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Bioresource Technology** v. 95, p. 115–119, 2004.

ANIRUDHAN, T. S.; SUCHITHRA, P. S. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. **Applied Clay Science** v. 42, p. 214–223, 2008.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F.. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 286, p. 36-42, 2008.

ARAÚJO, S. C.; GARCIA, V.M.T. Growth and biochemical composition of the diatom *Chaetoceros* cf. *wighamii* brightwell under different temperature, salinity and carbon dioxide levels. I. Protein, carbohydrates and lipids. **Aquaculture** v. 246, p. 405-412, 2005.

ARDELEAN, I.; ZARNEA, G. Photosynthesis Respiration Interplay in Cyanobacteria: Fundamentals and Application. In: SUBRAMANIAN, G.; KAUSHIK, B. D.; VENKATARAMAN, G.S. **Cyanobacterial Biotechnology**. Science Publishers, Inc. USA. p. 103-107, 1998.

BABU, G. S.; et al.. Effect of lindane on the growth and metabolic activities of cyanobacteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 48, p. 219-221, 2001.

BAGGIO, O. C.; STANDLER, E.; LARANJEIRAS, M. C. M., "Extração e Preparação de Quitinae Quitosana". **Revista de Química Industrial**. Departamento de Química – UFSC. Florianópolis, SC. 1989.

BALANNEC, B.; VOURCH, M.; RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER, B. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. **Separation and Purification Technology** v. 42, p. 195-200, 2005

BAIRD, M. E.; MIDDLETON, J. H. On relating physical limits to the carbon: nitrogen ratio of unicellular algae and benthic plants. **Journal of Marine Systems**, 2004.

BANU, R.; ANANDAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I.-T. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy** v. 82, p. 812-819, 2008.

BASHAN, L. E.; et al. Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. **Water Research**. v. 36, p. 2941-2948, 2002.

BASTOS, R.G.; SEVERO, M.; VOLPATO, G.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.; QUEIROZ, M.I. Bioconversão do nitrogênio do efluente da parboilização do arroz por incorporação em biomassa da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science**, v. 5, n. 3, p. 258-264, 2010.

BASTOS, R.G.; QUEIROZ, M.I.; ALMEIDA, T.L.; BENERI, R.L.; ALMEIDA, R.V.; PADILHA, M.. Remoção de nitrogênio e matéria orgânica do efluente da parboilização do arroz por *Aphanothece microscópica* Nägeli na ausência de luminosidade. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 9, n. 2, p. 112-116, 2004.

BEART, J. E.; LILLEY, T. H.; HASLAM, E. Plant polyphenols-secondary metabolism and chemical defence. **Phytochemistry**, v. 24, n. 1, p. 33-38, 1985.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUNOZ, M.C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v. 162, p.1019-102, 2010.

BENGUELLA, B; BENAÏSS, H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 201, Issues 1-3, n. 5, p. 143-150, 2002.

BILANOVIC, S.; SHELEF, G. Flocculation of microalgal with cationic Polymers- effects of medium salinity. **Biomass**, v. 17, p. 65-76, 1988.

BILANOVIC, D., ANDARGATCHEW, A., KROEGER, T., SHELEF, G. Freshwater and marine microalgae sequestering of CO<sub>2</sub> at different C and N concentrations – response surface methodology analysis. **Energy Convers. Manage**, v. 50, p. 262-267, 2009.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n.11, p. 2301-2324, 2007.

BRASIL. IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. II. CEPERG – Centro de Pesquisa e Gestão dos Recursos Pesqueiros Lagunares e Estuarinos. III. Projeto Estatística Pesqueira. DESEMBARQUE DE PESCADOS NO RIO GRANDE DO SUL 2006, 2007, 2009. Disponível em : <<http://www4.icmbio.gov.br/ceperg/paginas/menu.php?id=8>>. Acesso em: 20 mar 2012.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S.A.; SANTOS, A. A. **Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais**. São Carlos, Ed. Rima, 109p, 2006.

CASTAING, J.-B.; MASSÉ, A. PONTIÉ, M; SÉCHET, V.; HAURE, J.; JAOUEN, P. Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. **Desalination**, v. 253, p. 71-77, 2010.

CHEN, J-J; YEH, H-H.;TSENG, I-C.; Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. **Chemosphere** v. 74, p. 840-846, 2009.

CHEN, J.-J.; YEH, H.-H. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. **Water Research**, v. 39, p. 4420-4428, 2005.

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, p. 324-329, 2006.

CHIMENOS, J.M.; FERNANDEZ, A.I.; HERNANDEZ, A.; HAURIE, L.; ESPIELL, F.; AYORA, C. Optimization of phosphate removal in anodizing aluminum wastewater. **Water Research**, v. 40, p.137-143, 2006.

CRAGGS, R. J.; McAULEY, P. J.; SMITH, V. J. Wastewater nutrient removal by marine microalgae grown on a corrugated raceway. **Water Research**, v. 31, n. 7, p. 1701-1707, 1997.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Quitosana a fibra do futuro, **Parque de Desenvolvimento Tecnológico** – PADETEC, Fortaleza-CE, 1999.

CRINI, G.; BADOT, P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.**, v. 33, p. 399–447, 2008.

DE-BASHAN, L. E.; MORENO, M.; HERNANDEZ, J.P.; BASHAN, Y. Removal bacterium *Azospirillum brasilense* of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting. **Water Research**. v. 36, p. 2941-2948, 2002.

DEGODOS, I., VARGAS, V.A., BLANCO, S., GARCÍA, M.C., SOTO, R., GARCÍA-ENCINA, P.A., BECARES, E., MUÑOZ, R. A comparative evaluation of microalgae for the degradation of piggery wastewater under photosynthetic oxygenation. **Bioresour. Technol.** v. 101, n. 14, p. 5150-5158, 2010.

DOLPHEN, R.; THIRAVETYAN, P. Adsorption of melanoidins by chitin nanofibers. **Chemical Engineering Journal**, v.166, p. 890-895, 2011.

FAO. Programa de leite e Qualidade Embrapa Gado de corte. **R. Zoccal** 2008. Classificação mundial dos principais países produtores de leite de vaca no ano de 2007. Disponível em: <http://www.cnpqgl.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/producao/tabela0212.php>. Acesso em: 24 nov 2011.

GAO, S.; YANG, H. J.; TIAN, J.; MA, F.; TU, G.; DU, M.. Electro-coagulation-flotation process for algae removal. **Journal of Hazardous Materials**, v.177, p. 336-343, 2010.

GONZÁLEZ, L. E.; CAÑIZARES, R. O.; BAENA, S. Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. **Bioresource Technology**. v. 60, p. 259-262, 1997.

GUIBAL, E.; ROUSSY, J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). **Reactive & Functional Polymers**, v. 67, p. 33-42, 2007.

HALPERIN, DELLA R.; ZULPA DE CAIRE, G.; ZACCARO DE MULLE, M. C. Contenido Proteico de *Aphanothece stagnina* (Sprengel). A. Braun (*Cyanophyta, Chroococcaceae*). **Physis sección B**. Buenos Aires, v.33, n. 87, p. 159 -164, 1974.

HAMDANI, A.; MOUNTADAR, M.; ASSOBHEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. **International Journal of Dairy Technology**. v. 58, p. 83-88, 2005.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14 p.1037–1047, 2010.

HENDERSON, R.; PARSONS, S.A.; JEFFERSON, B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid-liquid separation of algae. **Water Research**, v. 42, p. 1827-1845, 2008.

HENG, L.; JUN, N.; WEN-JIE, H.; GUIBAL, L. Algae removal by ultrasonic irradiation-coagulation. **Desalination**, v. 239, p. 191-197, 2009.



HORNE, D. S. Casein micelle structure: Models and muddles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 11, p. 148-153, 2006.

HORNES, M.; QUEIROZ, M.I. Efeito da razão C/N e do inóculo na remoção de nitrogênio do efluente da indústria da pesca pela cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Vetor**, Rio Grande, v. 15, n. 1, p. 25-32, 2005.

HORNES, M.; SILVA, A. G.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M.I. Influência dos compostos nitrogenados na concentração de proteína da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 3, p. 364-371, 2010.

IBGE. Pesquisa da Pecuária municipal. **R. Zoccal**. Ranking da produção Anual Leite por Estado no Brasil no ano de 2007. Disponível em: <<http://www.cnp.gl.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/producao/tabela0240.p>> Último acesso: 24 nov 2012.

IRDEMEZ, S.; DEMIRCIOGLU, N.; SEVKI, Y.; BINGUL, Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology**, v. 52, p. 218-23, 2006.

JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.Q.; PINTO, L.A.A.; QUEIROZ, M.I. Characteristics of thin-layer drying of the cyanobacterium *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Chemical Engineering and Process**. v. 46, p. 63-69, 2007.

JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.Q.; QUEIROZ, M.I.; NETTO, F.M. Caracterização da fração protéica da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli cultivada no efluente da parboilização do arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**., v. 26, p. 482-488, 2006.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M.. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production., **Bioresource Technology**, v. 99, p. 4199-4205, 2008.

JARUSUTTHIRA, C., AMY, G., CROU'E, J.P., Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EFOM) isolates on NF and UF membranes, **Desalination**, v. 145, p. 247-258, 2002.

JEFFERSON, B.; BURGESS, J. E.; PICHON, A.; HARKNESS, J.; JUDD, S. J. Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater. **Water Research**, v. 35, p. 2702-2710, 2001.

KUSHWAHA, J. P., SRIVASTAVA, V. C., MALL I. D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. **Water Research**, v. 44, p. 5867-5874, 2010.

LALIBERTÉ, G.; LESSARD, P.; DE LA NOÛE, J.; SYLVESTRE, S. Effect of phosphorus addition on nutrient removal from wastewater with the cyanobacterium *Phormidium bohneri*. **Bioresource Technology**. v. 59, p. 227-233, 1997.

LINCOLN, E. P.; WILKIE, A. C.; FRENCH, B. T. Cyanobacterial process for renovating dairy wastewater. **Biomass and Bioenergy**. v. 10, n. 1, p. 63-68, 1996.

LOURENZO, S.O.; MARQUEZ. U.; FILHO. J. M.; BARBARINO, E.; AIDAR. E. Changes in Biochemical profile of *Tetraselmis gracilis* I. Compostion of two culture media. **Aquaculture**. v.148, p.153 -168, 1997.

MAJETI, N.V.; RAVI KUMAR. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**. v. 46, p. 1-27, 2000.

MASSÉ, L.; MASSÉ, D. I. The effect of environmental and process parameters on flocculation treatment of high dry matter swine manure with polymers. **Bioresource Technology**, v.101, n.16, p. 6304-6308, 2010.

MATHUR, N. K.; NARANG, K. C. Chitin and chitosan: versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v. 67, n. 11, p. 938-942, 1990.

MOLINA-GRIMA, E., BELARBI, E.-H., ANCIÉN FERNÁNDEZ, F.G., ROBLES-MEDINA, A., CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnol. Adv.** v. 20, p. 491–515, 2003.

MULBRY, W., KEBEDE-WESTHEAD, E., PIZARRO, C., SIKORA, L. Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer. **Bioresour. Technol.** v. 96, p. 451-458, 2005.

MUNAVALLI, G.R.; SALER, P.S. Treatment of dairy wastewater by water hyacinth. **Water Science Technology**. v. 59, p.713-722, 2009.

MUNÖZ,R. GUIEYSSE, B. Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. **Water Research**, v. 40, p. 2799-2815, 2006.

NAKANO,Y.; TAKESHITA, K.; TSUTSUMI, T. Adsorptionmechanismof hexavalent chromium by redox within condensed tannin gel, **Water Reseacher**, v. 35, p. 496-500, 2001.

ÖZACAR, M., SENGIL, A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles, Colloids and Surfaces A: **Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 229, n. 1, p. 85-96, 2003.

PIZARRO, C.; MULBRY, W.; BLERSCHA, D.; KANGASA, P. An economic assessment of algal turf scrubber technology for treatment of dairy manure effluent. **Ecological engineering**. v. 26, p. 321-327, 2006.

PIZZI, Tannins: major sources, properties and applications, in: M. Belgacem,A.Galdini (Eds.), Monomers, Polymers and Composites from Renewable Sources, **Elsevier**, Amsterdam, 2008.

QUEIROZ, M. I.; BASTOS, R. G.; BENERI, R. L.; ALMEIDA, R. G. Evaluación del crecimiento de la *Aphanothece microscopica* Nägeli en las aguas residuales de la parbolización del arroz. **Información Tecnológica**. La Serena. v. 13, n. 1, p. 61-66, 2002.

QUEIROZ, M. I.; BENERI, R.; BASTOS, R.; ALMEIDA, R. Single-cell protein production by *Aphanothece microscopica* Nägeli in rice parboiled effluent. **Food Science and Biotechnology**. v. 13, n. 1, p. 142-150, 2004.

QUEIROZ, M. I. ; LOPES, E. J. ; ZEPKA, L. Q. ; NETTO, F. M. . Caracterização da Fração Protéica da Cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli Cultivada no Efluente da Parboilização do Arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 482-488, 2006.

QUEIROZ, M.I. ; JACOB, E.; ZEPKA, L.Q.; BASTOS, R. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 2163-2169, 2007.

QUEIROZ, M. I.; HORNES, M.; SILVA, A. G. ; MITTERER, M. L. . Application of coagulants in pretreatment of fish wastewater using factorial design. **Desalination** ,Amsterdam, v. 1, p. 208-214, 2009.

ROMANO, I.; BELLITTI, R.; NICOLAUS, B.; LAMA, N.; MANCA, C.; PAGNOTA, E.; GAMBACORTA, A. Lipid profile: a useful chemotaxonomic marker for classification of a new cyanobacterium in *Spirulina* genus. **Phytochemistry**, n. 50, p. 560-568, 2000.

ROUX, D.G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application, **Applied Polymer Symposium**, v. 1, n. 28, p. 335-353, 1975.

RYPKA, R., DERUELLES, J., WATERBURY, J.B., HERDMAN, M.; STANIER, R.Y., 1979. Generic assignments. Strain Histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **J. of General Microbiol.** Ano III, p.111, 1979.

SAG, Y., AKTAY, Y. Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. **Process Biochem**, v. 36, n. 1-2, p. 157-173, 2001.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W.. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Hazardous Materials*, v. 145, n. 1, p. 250-255, 2007.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GRAGERA-CARVAJAL, J. ; SALGUERO-FERNÁNDEZ ,J.. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials**, v.174, p. 9-16, 2010.

SANCHO, M. E. M.; CASTILLO, J. M. J.; YOUSFI, F. Photoautotrophic consumption of phosphorus by *Scenedesmus obliquus* in a continuous culture. Influence of light intensity. **Process Biochemistry**. v. 34, p. 811-818, 1999.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P.P.; VIJAYKUMAR,A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse. **Desalination**, v. 195, p. 141-152, 2006.

SCHOFIELD, P., MBUGUA, D.M., PELL, A.N. Analysis of condensed tannins: a review, *Animal Feed Science and Technology*, v. 91, n.1, p. 21-40, 2001.

SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Application of coagulants in pretreatment of fish wastewater using factorial Design. *Desalination and Water Treatment*, v. 1, p. 208-214, 2009.

SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Fish processing wastewater treatment by combined biological and chemical processes aiming at water reuse. *Desalination and Water Treatment*. v. 29, p.196-212, 2011.

SILVA, E. B.; ISOLDI, L. A.; QUEIROZ, M. I.; KOETZ, P. R.; PIEDRAS, S.R. N. Remoção de nutrientes em águas residuária da industria de conservas utilizando *Aphanothece microscopica* Nägeli. *Vetor*, Rio Grande, v. 15, n. 1, p.19-23, 2005.

SINHA, S., YOON, Y., AMY, G., YOON, J. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes, *Chemosphere*, v. 57, p. 1115-1122, 2004.

SONGKROAH, C; NAKBANPOTE, W; THIRAVETYAN, P. Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin. *Process Biochemistry*, v. 39, n. 11, p. 1553-1559, 2004.

SYDNEY E. B.; STURMA W.; CARVALHO J. C. DE; THOMAZ-SOCCOL V.; LARROCHE C., PANDEY A.; SOCCOL C. R. Potential carbon dioxide fixation by industrially important microalgae. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 5892–5896, 2010.

SYNOWICKI, J.; AL-KATEEB, N. A. A. Q.. The recovery of protein hydrolysate during enzymatic isolation of chitin from shrimp *Crangon crangon* processing discards. *Food Chemistry*, v. 68, n. 2, p. 147-152, 2003.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Effect of immobilized microalgal bead concentrations on wastewater nutrient removal. *Environmental Pollution*, v. 107, p. 145-151, 2000.

TING, C. S.; ROCAP, G.; KING, J.; CHISHOLM, S. W. Cyanobacterial photosynthesis in the oceans: The origins and significance of divergent light-harvesting strategies. *Trends in Microbiology*, v 10, p. 134-142, 2002.

TOILAIMATE, A.; DESBRIČRES, J.; RHAZIA, M.; ALAGUIC, A.; VINCENDOND, M.; VOTTERO, P.. On the Influence of Deacetylation Process on the Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin. *Polymer*: v. 41, p. 256-269, 2000.

TONDI, G., OO, C.W., PIZZI, A., THEVENON, M.F. Metal absorption of tannin-based rigid foams, *Industrial Crops and Products*, v. 29, n. 2-3, p. 336-340, 2009.

UZUN, I.; GÜZEL, F.. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylate (mcm)-chitosan from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*, v. B118, p. 141-154, 2005.

VIEIRA, J.G.; MANETTI, A. G. S.; JACOB-LOPES, E.; QUEIROZ, M.I. Uptake of phosphorus from dairy wastewater by heterotrophic cultures of cyanobacteria. **Deswater**, v. 40, p. 224-230, 2012.

VOLTOLINA, D.; CORDERO, B.; NIEVES, M.; SOTO, L. P. Growth of *Snedesmus* sp. in artificial wastewater. **Bioresource Technology**. v. 68, p. 265-268, 1998.

VOURCH, M., BALANNEC, B., CHAUFER B., DORANGE G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**. v. 219, p. 190-202, 2008.

WALSTRA, P. Casein sub-micelles: do they exist. **International Dairy Journal**, v. 9, p. 189-192, 1999.

WESKA, R.F.; MOURA, J.M.; BATISTA, L.M.; RIZZI, J.; PINTO, L.A.A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering**. v. 80, p. 749-753, 2007.

WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Adsorption of Acid Dyes on Chitosan – Equilibrium Isotherm Analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004.

YANG, SHU-FANG; TAY, JOO-HWA, LIU, Y. Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules. **Biochemical Engineering Journal**. v. 17, p. 41-48, 2004.

YOO, S., KEPPEL C., SPALDING M., JANE J. Effects of growth condition on the structure of glycogen produced in cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 40, p. 498-504, 2007.

ZENG, Y., PARK, J. Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant—Poly-zinc-silicate-sulfate. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 334, p. 147-154, 2009.

ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; GOLDBECK, R.; QUEIROZ, M. I. Production and biochemical profile of the microalgae *Aphanothece microscopica* Nageli submitted to different drying conditions. **Chemical Engineering and Processing**, v. 47, p. 1305-1310, 2008.

**CAPÍTULO 3**  
**DESENVOLVIMENTO DO TRABALHO**

## **ARTIGO 1**

“Separação de biomassa gerada no tratamento de efluente de laticínio por cianobactéria (*Aphanothece microscópica* Nägeli) utilizando coagulantes inorgânicos”

## Separação de biomassa gerada no tratamento de efluente de laticínio por cianobactéria (*Aphanothece microscópica* Nägeli) utilizando coagulantes inorgânicos

C. P. FONSECA; M. I. QUEIROZ

Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Laboratório de Biotecnologia, Rua Eng. Alfredo Huch 475, 96201-900, Rio Grande, RS, Brasil. Tel. +555332338636; email: biotecnofurg@yahoo.com.br

### RESUMO

A coagulação química é considerada um meio eficiente e econômico para separação de microalgas. Neste sentido, a aplicação de coagulantes inorgânicos (cloreto férrico e sulfato de alumínio) na separação da biomassa gerada no tratamento de efluentes da indústria de laticínios por *Aphanothece microscópica* Nägeli foi investigada. Experimentos foram realizados na ausência de luz, a 20°C, pH 7,8 e com aeração constante (1VVM). Para cada coagulante, foram testadas as concentrações de 50 mg.L<sup>-1</sup>, 300 mg.L<sup>-1</sup> e 550 mg.L<sup>-1</sup> e pH 6,0; 7,0; 8,0. Os ensaios foram realizados em Teste de Jarros, agitação rápida de 110rpm/30s, lenta de 50rpm/10s e tempo de sedimentação de 15 min. Um planejamento experimental foi aplicado, considerando como resposta a turbidez do efluente após tratamento químico. Em adição, a influência dos parâmetros DQO (Demanda química de oxigênio), sólidos fixos (SF), voláteis (SV) e totais (ST), sólidos suspensos (SS) e turbidez do sobrenadante foi avaliada. Os resultados indicaram importante efeito da matéria orgânica e sólidos suspensos na turbidez do efluente tratado, demonstrando ainda que a melhor condição foi atribuída ao cloreto férrico na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6,0.

**Palavras-chave:** Cianobactéria. Coagulantes. Efluente de laticínio. Separação de biomassa.

### ABSTRACT

Coagulation through chemical agents is an efficient and economical way for microalgae biomass separation. Thereby the use of inorganic coagulants (ferric chloride and aluminum sulfate) in separation of *Aphanothece microscópica* Nägeli biomass generated by dairy effluent treatment was investigated in this work. Experiments were performed in absence of light at 20°C, pH 7,8 and continuous aeration (1VVM). For each coagulant, concentrations of 50 mg.L<sup>-1</sup>, 300 mg.L<sup>-1</sup> and 550 mg.L<sup>-1</sup> and pH of 6.0, 7.0, 8.0 were evaluated. Jar tests with initial rapid agitation of 110 rpm for 30 s followed by slow agitation of 50 rpm for 10 s and sedimentation time of 15 min. A central composite design considering effluent turbidity after chemical treatment as response was conducted for choosing the best condition. In addition, influence of COD (chemical oxygen demand), fixed solids, volatile solids and total solids, suspended solids and supernatant turbidity was evaluated. Results indicated significant effect of organic matter and suspended solids in turbidity of treated effluent. The best condition was achieved by using ferric chloride at concentration of 300 mg.L<sup>-1</sup> and pH 6,0.

**Keywords:** Biomass separation. Coagulants. Cyanobacteria. Dairy wastewater.



## 1 INTRODUÇÃO

O processamento de laticínio gera em torno de 10 litros de efluente por litro de leite processado e, é constituído por compostos facilmente biodegradáveis, como carboidratos, proteínas, lipídios, altos níveis de sólidos dissolvidos, em suspensão, óleos e gorduras. A água residuária difere tanto em quantidade como em qualidade, dependendo do produto processado, irá apresentar características físico-químicas distintas (SARKAR et al., 2006; JANCZUKOWICZ et al., 2008; VOURCH et al., 2008; KUSHWAHA et al., 2010).

Tanto a utilização de microalgas e cianobactérias têm sido enfocadas como importante alternativa para os sistemas de tratamento de efluentes convencionais, promovendo uma série de vantagens como: não causar poluição secundária e produzir biomassa e compostos celulares passíveis de serem explorados biotecnologicamente para diversos propósitos, ou seja, insumos intermediários e produtos finais de processos relacionados à bioenergia, alimentação e fármacos (CHEN et al., 1998; LALIBERTÉ et al., 1997; TAM; WONG, 2000; SUBRAMANIAN, THAJUDDIN, 2005; CHENG et al., 2006; QUEIROZ et al., 2007; ZEPKA et al., 2008; WANG et al., 2008; HARUN et al., 2010; HORNES et al., 2010; VIEIRA et al., 2012). No entanto, um dos problemas que tem sido gerado está fortemente associado a sua separação do efluente tratado, uma vez que as características microalgal como diâmetro entre 15 $\mu$  e 100  $\mu$ , densidade específica ligeiramente maior que a água e carga elétrica superficial fortemente negativa, mantendo-as dispersas, tornam o processo de separação uma etapa de difícil execução (LALIBERTÉ et al., 1997; CRAGGS et al. ;1997; YOO et al. 2007; HENDERSON et al., 2008; HARUN et al., 2010).

Segundo Molina-Grima et al. (2003), a remoção da biomassa, do meio em que foi gerada, requer uma ou mais etapas de separação sólido-líquido, como por centrifugação, filtração, ou em alguns casos, por sedimentação. Estes processos podem ser precedidos por uma etapa de floculação.

Muitos são os trabalhos disponíveis que versam sobre a remoção de microalgas do meio de cultivo (BILANOVIC, SHELEF, 1988; CHEN et al., 1998; TAM; WONG, 2000; MOLINA-GRIMA et al., 2003; YOO et al., 2007; MASSÉ, MASSÉ, 2010; UDUMAN et al., 2010; SILVA – MANETTI et al., 2011). No entanto,

muitas técnicas, quando utilizadas em alta escala, tornam-se inviáveis e dispendiosas, em função da complexidade operacional, requerendo, muitas vezes, várias etapas para atingir a eficiência necessária (MOLINA-GRIMA et al., 2003; UDUMAN et al., 2010). Um dos processos que vem sendo estudado, com relevantes resultados, tanto operacional como econômico é a coagulação química (SUKENIK et al., 1988; BILANOVIC; SHELEF, 1988; MOLINA-GRIMA et al., 2003; SINHA et al., 2004; UDUMAN et al., 2010; SILVA-MANETTI et al., 2011; DE GODOS et al., 2011).

O processo de coagulação leva em conta variáveis como pH, concentração iônica do meio, heterogeneidade da suspensão, intensidade da mistura e tipo e concentração do coagulante a ser utilizado (CHEN et al., 1998; AL-MUTAIRI et al., 2004; VENDRUSCOLO, MARTIN, 2005 ; MASSÉ, MASSÉ, 2010; KUSHWAHA et al., 2010).

Os coagulantes mais utilizados são os sais trivalentes, incluindo os de alumínio e ferro, os polímeros sintéticos e os naturais. Dentre estes, em função do baixo custo associado a sua alta eficiência na remoção de sólidos e matéria orgânica, o sulfato de alumínio é o mais empregado (SUKENIK et al., 1988; BILAVONIC, SHELEF, 1988; MOLINA-GRIMA, 2003; AL-MUTAIRI et al., 2004; SARKAR et al., 2006; AL-MALACK et al., 2007; UDUMAN et al., 2010; DE GODOS et al., 2011; SILVA- MANETTI et al., 2011).

*Aphanothece microscópica* Nägeli é uma cianobactéria que vem sendo estudada com duplo propósito de tratar efluentes agroindustriais e produzir proteínas unicelulares, com importantes resultados (BASTOS et al., 2004; QUEIROZ et al., 2004; QUEIROZ et al., 2007; ZEPKA et al., 2008; HORNES et al., 2010; SILVA-MANETTI et al., 2011; VIEIRA et al., 2012). Este microrganismo é caracterizado pela formação de colônias macroscópicas amorfas, com mucilagem abundante, firme e rígida, coloração verde-azulada escura, células adultas elípticas e cilíndricas com conteúdo celular, granuloso, com dimensões de 9,0 – 9,5 x 4,2 µm, cerca de 2,1 vezes mais comprida que largas (HALPERIN et al; 1974). Estas características, somadas ao grande volume de efluente tratado, requerem maior atenção por parte dos pesquisadores no que se refere à remoção desta biomassa do efluente tratado. Em face disto, o trabalho teve por objetivo avaliar o efeito do uso dos coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio, na separação da biomassa de *Aphanothece microscópica* Nägeli gerada no tratamento do efluente da indústria de laticínio.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 OBTENÇÃO DO EFLUENTE

O efluente foi coletado na planta de tratamento de efluente de uma indústria de laticínio localizada na cidade de Capão do Leão, RS, Brasil. As amostras foram transportadas em garrafas de polietileno para o Laboratório de Biotecnologia da Universidade Federal Rio Grande (FURG), e caracterizado quanto a Sólidos Suspensos (SS), Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF), Sólidos Voláteis (SV), Nitrogênio Total Kjeldahl (N-NTK), demanda química de oxigênio (DQO), turbidez (NTU). A metodologia utilizada seguiu os procedimentos descritos na Metodologia Padrão para análise de águas e efluentes (APHA, 2005).

### 2.2 PREPARO DO INÓCULO

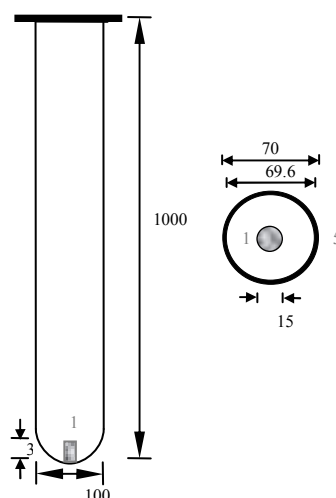
As suspensões de *Aphanothece microscópica* Nägeli foram mantidas em meio BG-11 (Braun – Grunow Medium), (RIPPKA et al., 1979), por 48 horas, a 30°C, pH 7,8, foto-período de 12 h e 2000 lux de luminosidade (QUEIROZ et al., 2002). A concentração celular foi determinada gravimetricamente, através da filtração de volume conhecido de meio de cultura, na fase exponencial de crescimento, em filtro de diâmetro 0,45 µm, seco a 60°C por 24 h.

O meio BG-11 é composto por:  $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$  (0,04 g.L<sup>-1</sup>),  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  (0,075g.L<sup>-1</sup>),  $Na_2CO_3$  (0,2g.L<sup>-1</sup>),  $NaNO_3$  (1,5g.L<sup>-1</sup>),  $C_6H_8O_7$  (0,006g.L<sup>-1</sup>),  $FeC_6H_5O_7$  (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (0,006g.L<sup>-1</sup>),  $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8$  (0,001g.L<sup>-1</sup>),  $H_3BO_3$  (2,86g.L<sup>-1</sup>),  $MnCl_2 \cdot 4H_2O$  (1,81 g.L<sup>-1</sup>),  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  (0,222 g.L<sup>-1</sup>),  $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$  (0,39 g.L<sup>-1</sup>),  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  (0,079 g.L<sup>-1</sup>) e  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  (0,040 g.L<sup>-1</sup>).

### 2.3 DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

Os experimentos foram conduzidos em bioreator tipo coluna de bolhas, conforme Figura 1, em sistema descontínuo, constituído de uma extensão cilíndrica de PVC com dimensões de 100 cm de altura e 10 cm de diâmetro e volume útil de 4,5L, tendo sua parte inferior acoplada a um sistema para promover a aeração de 1 VVM, no centro da base. O meio de cultivo utilizado foi o efluente de laticínio,

previamente esterilizado a  $1,1 \text{ Kgf cm}^{-2}$  por 15 minutos. Um volume de meio de cultivo, contendo em torno de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$  de células da cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli na fase exponencial de crescimento foi separado do sobrenadante e transferido para o reator sob aeração constante em pH 7,8 a  $20^\circ\text{C}$ , ausência de luminosidade, razão C/N 20 (glicose e cloreto de amônio), N/P 10 (cloreto de amônio e fosfato de sódio) e tempo de cultivo de 24 h. Os experimentos foram conduzidos em câmara com controle de temperatura (QUEIROZ et al., 2004).



**Figura 1** - Diagrama esquemático do bioreator heterotrófico  
Fonte: Elaboração do autor

## 2.4 SEPARAÇÃO DA BIOMASSA

Para separar a biomassa foram realizados ensaios em Teste de Jarros (Jar-Test Milan- Modelo JT 101), utilizando seis jarros (copos com capacidade de 2000 mL, altura de 19 cm e largura de 12,5 cm) com agitação rápida de 110 rpm durante 30 s, seguida de etapa lenta com velocidade de 50 rpm durante 10 s e tempo de sedimentação de 15 minutos (SILVA-MANETTI et al., 2011). O sobrenadante clarificado foi avaliado quanto aos parâmetros DQO (demanda química de oxigênio), Turbidez (NTU), SS (sólidos suspensos), ST (sólidos totais), SF (sólidos fixos) e SV (sólidos voláteis).

### 2.4.1 Planejamento Experimental

Um planejamento fatorial  $3^2$  com duas variáveis independentes (concentração e pH), com três níveis e uma variável independente (tipo de coagulante) em dois níveis foi realizado para avaliar o efeito destas variáveis sob a remoção de DQO, Turbidez, SS, ST, SF e SV.

**Tabela 1 - Matriz do planejamento experimental utilizada para avaliar os efeitos das variáveis concentração e pH sobre as respostas**

Tratamento	Concentração de coagulante $X_1$	pH $X_2$
1	-1(50)	-1(6,0)
2	0(300)	-1(6,0)
3	+1(550)	-1(6,0)
4	-1(50)	0(7,0)
5	0(300)	0(7,0)
6	+1(550)	0(7,0)
7	-1(50)	+1(8,0)
8	0(300)	+1(8,0)
9	+1(550)	+1(8,0)

$X_1$ : concentração de coagulante ( $\text{mgL}^{-1}$ );  $X_2$ : pH; -1; 0; +1: níveis do experimentos; 18 experimentos realizados em duplicata.

Fonte: Elaboração do autor

A eficiência de remoção da demanda química de oxigênio (DQO), turbidez, SS, ST, SF e SV, avaliados segundo metodologia indicada em Método Padrão para Análise de Água e Efluentes (APHA, 2005).

As eficiências de remoção foram calculadas de acordo com a Equação 1

Equação 1

$$E = \left( 1 - \frac{C_B}{C_A} \right) \times 100$$

Onde:  $C_A$  = concentração do constituinte no efluente antes da adição do coagulante;  
 $C_B$  = concentração do constituinte após o tratamento com coagulante.

Utilizando-se a análise de regressão múltipla foram gerados modelos quadráticos, calculados com a soma de uma constante mais os efeitos de primeira

ordem, efeitos de interação e os efeitos de segunda ordem das variáveis independentes, conforme expresso na equação 2. As superfícies de resposta foram obtidas no sentido de entender o efeito global da concentração de coagulante e pH empregado na remoção dos parâmetros com os maiores coeficientes de regressão.

#### Equação 2

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2$$

Onde:  $X_1$  e  $X_2$  são os níveis codificados das variáveis independentes;  $\beta$  é o coeficiente de regressão ( $\beta_0$ : interceptação;  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ : linear;  $\beta_{12}$ : interação e  $\beta_{11}$ ,  $\beta_{22}$ : coeficientes quadráticos) estimado para cada efeito principal, quadrático e de interação e  $Y$  é a resposta predita para a variável dependente.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE DE LATICÍNIO BRUTO E APÓS TRATAMENTO COM CIANOBACTÉRIA

Em se tratando de uma água residuária, tratada pelo processo químico de coagulação/floculação, uma das características a ser considerada é a eliminação de materiais suspensos e coloidais. De igual modo, o máximo de matéria orgânica possível, visando a remoção da turbidez (AL-MUTAIRI et al., 2004), promovendo a desestabilização das partículas presentes e, resultando em sua sedimentação. A performance do coagulante utilizado é dependente da qualidade do efluente (SARKAR et al., 2006). Por outro lado, a eficácia de um coagulante em particular, depende da qualidade da água a ser tratada (SARKAR et al., 2006). Nesse sentido, a Tabela 2 apresenta os resultados da caracterização do efluente de laticínio quanto a DQO, sólidos totais, suspensos e voláteis e turbidez, para uma frequência amostral de 2 meses, por um período de um ano, bem como a quantificação dos parâmetros considerados, após tratamento por *Aphanothece microscópica* Nägeli. Observa-se para o efluente bruto, amplas variações nos valores dos parâmetros avaliados. De acordo com diferentes autores, o efluente de laticínios difere largamente, tanto em quantidade como em qualidade, dependendo do tipo de produto processado. Muitos deles são processados separadamente, fazendo com

que a carga poluidora apresente mudanças ao longo do período de produção (SARKAR et al., 2006; VOURCH et al., 2008; JANCZUCKOWICZ et al., 2008; KUSHWAHA et al., 2010). Assim, a concentração de matéria orgânica e sólidos suspensos em efluente industriais podem apresentar variações importantes durante o dia (CONTRERAS et al., 2000; MULKERRINS et al., 2004), o que justifica os dados obtidos neste trabalho.

**Tabela 2 - Caracterização do efluente bruto, após o tratamento com *Aphanothece microscópica* Nägeli e taxas de remoções para os parâmetros**

Parâmetros	Bruto	Tratado	Eficiência de Remoção(%)
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	1186	154	87,01
N-NTK (mg.L <sup>-1</sup> )	39,4	4,5	88,6
SS (mg.L <sup>-1</sup> )	366	588	-
ST (mg.L <sup>-1</sup> )	1884	1945	-
SF (mg.L <sup>-1</sup> )	1200	1337	-
SV (mg.L <sup>-1</sup> )	685	608	11,24
Turbidez (NTU)	175	225	-
pH	8,8	8,5	

Número de repetições: 6; Efluente Tratado: efluente após o tratamento com *Aphanothece microscópica* Nägeli; DQO: demanda química de oxigênio ; SS: sólidos suspensos (mg.L<sup>-1</sup>); ST: sólidos totais (mg.L<sup>-1</sup>); sólidos fixos; sólidos voláteis; N-NTK: nitrogênio total Kjeldahl; Turbidez; Eficiência de Remoção; pH: potencial hidrogeniônico.

Fonte: Elaboração do autor

Os dados disponíveis na literatura indicam que a água residuária do processamento do leite se assemelha a outros efluentes agroindustriais notadamente pela matéria orgânica constituída por componentes facilmente biodegradáveis como lactose, lipídios e proteínas entre elas, e, principalmente a caseína (GOUGH et al., 2000), apresentando concentrações de DQO na ordem de 1500mg.L<sup>-1</sup> -3000 mg.L<sup>-1</sup>, bem como ampla faixa de N-NTK (16,5 mg. L<sup>-1</sup> – 113,18 mg.L<sup>-1</sup>), P-PO<sub>4</sub> ( 2,4 mg.L<sup>-1</sup> – 38,6 mg.L<sup>-1</sup> ), e teores de SS, variando de 250mg.L<sup>-1</sup>-600 mg.L<sup>-1</sup> (SARKAR et al., 2006; JANCZUKOWICHZ et al., 2008; BANU et al., 2008; KUSHAWHA et al., 2010). Os resultados da Tabela 2 situam-se nestes intervalos de concentração, com exceção da DQO, cujo valor médio situa-se abaixo do mínimo registrado pela literatura. Este fato está associado à possível diluição do efluente, mediante a água de lavagem das várias unidades de processamento juntamente com o fato de o tempo de homogeneização não ser ideal (HAMDANI et al., 2005; VOURCH et al; 2008; JANCZKOWICHZ et al., 2008; MUNAVALLI et al., 2009).

Neste contexto, é importante salientar ainda, no que se refere aos constituintes da água residuária em análise, que os SV perfazem 63,6% dos ST, sugerindo a existência de importante fração dos ST como material orgânico. Isso é mais bem elucidado pela análise da matriz de correlação (Tabela 3), onde são registradas importantes correlações entre a turbidez, DQO e SS. Fato este justificado, uma vez que a DQO inclui as partículas em suspensão na massa líquida.

A partir da Tabela 3 é possível observar altos coeficientes de variação dos parâmetros avaliados, fato justificável pela variação qualitativa e quantitativa do ciclo industrial. Observa-se também a significativa remoção de DQO e N-NTK e pela cianobactéria apresentando eficiência de remoção de 87% e 88%, respectivamente.

**Tabela 3 - Matriz de correlação entre os diferentes parâmetros avaliados da caracterização do efluente da indústria de laticínios**

	DQO	Turbidez	SS	ST	SF	SV
DQO		0,43	0,91	0,77	0,98	- 0,29
Turbidez	0,43		0,70	0,12	- 0,47	0,51
SS	0,91	0,70		- 0,59	- 0,93	0,49
ST	0,77	0,12	- 0,59		0,78	0,36
SF	0,98	- 0,47	- 0,93	0,78		- 0,30
SV	- 0,29	0,51	0,49	0,36	-0,30	

DQO: demanda química de oxigênio; SS: sólidos suspensos; ST: sólidos totais; SF: sólidos fixos; SV: sólidos voláteis; coeficiente de correlação.

Fonte: Elaboração do autor

As microalgas apresentam destacada importância, no que se refere à remoção de nutrientes (GONZÁLES et al., 1997; VOLTOLINA et al., 1998; SANCHO et al., 1999; TAM; WONG, 2000; DE-BASHAM et al., 2002; QUEIROZ et al., 2004; ZEPKA et al., 2008; SILVA-MANETTI et al., 2011). A cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli, vem sendo aplicada para remover matéria orgânica, nitrogênio e fósforo de efluentes agroindustriais, como da parboilização de arroz, processamento de milho, frutas, pescado e laticínios, com excelentes resultados (BASTOS et al., 2004; QUEIROZ et al., 2004; ZEPKA et al., 2008; SILVA-MANETTI et al., 2011; VIEIRA et al., 2012). Isso também se reflete, nos resultados obtidos no trabalho em análise. Foram registradas taxas de remoção de DQO e N-NTK da ordem de 87% e 88,6%, respectivamente. Os referidos valores estão bastante próximos ao que têm sido encontrados nos efluentes da parboilização do arroz e do processamento de pescado com este microrganismo (BASTOS et al., 2004;



QUEIROZ et al., 2004; HORNES et al., 2010; ZEPKA et al., 2008; SILVA-MANETTI et al., 2011).

As cianobactérias são procariontes cujo principal modelo metabólico é a fotossíntese. No entanto, algumas linhagens apresentam a capacidade de utilizarem compostos orgânicos heterotroficamente (ARDELEAN, ZARNEA et al., 1995; SUBRAMANIAN et al., 2005). A alta eficiência de remoção de DQO, registrada na Tabela 2, pode ser explicada, pela habilidade da *Aphanothece microscópica* Nägeli, crescer em condições heterotróficas, na ausência de luz (BASTOS et al., 2004; QUEIROZ et al., 2004; QUEIROZ et al., 2007; ZEPKA et al., 2008; SILVA-MANETTI et al., 2011).

No que se refere aos parâmetros ST, SS e turbidez, é notório o aumento substancial destes constituintes pós-tratamento com a cianobactéria, o que é atribuído ao crescimento celular. No entanto, estes microorganismos são carregados negativamente, o que impede a autoagregação no material suspenso, dificultando a separação do efluente tratado (LALIBERTÉ et al., 1997; HENDERSON et al., 2008).

Os efluentes de laticínios são tratados por métodos biológicos e físico-químicos (KUSHWAHA et al., 2010). Entre os métodos físico-químicos, a coagulação/floculação tem sido utilizada para remover o material suspenso e coloidal da água residuária oriunda do processamento de leite (AL-MUTAIRI et al., 2004; SARKAR et al., 2006; KUSHWAHA et al., 2010). Em paralelo, esta técnica vem sendo aplicada para desestabilizar as suspensões formadas pelas microalgas, provocando a aglomeração das partículas para posterior separação do meio em que foi cultivada (LALIBERTÉ et al., 1997; HENDERSON et al., 2008; CHEN et al., 2009; HENDERSON et al., 2008).

### 3.2 SEPARAÇÃO DE BIOMASSA DO EFLUENTE DE LATICÍNIO TRATADO COM CIANOBACTÉRIA

O efeito do pH, concentração e tipo de coagulante (cloreto férrico e sulfato de alumínio) obtido da matriz do planejamento experimental são descritos na Tabela 1, e, para as respostas DQO, turbidez e Sólidos, após os tratamentos do efluente de laticínio por *Aphanothece*, seguido por coagulantes, podem ser avaliados nas Tabelas 4 e 5.

Os resultados expostos nas Tabelas 4 e 5 indicam como sendo a melhor condição para separação da biomassa, o cloreto férrico na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> a pH 6, onde são registradas eficiências de 100% de remoção de DQO e 89% de SS e, conseqüentemente, melhor condição de turbidez (91 %) da água residual. De acordo com Al-Mutairi et al. (2004), o processo de tratamento de águas residuárias por coagulação/floculação é usado para remover o material coloidal e turbidez, bem como SS e matéria orgânica. Para o sulfato de alumínio, os melhores resultados de turbidez também se situaram entre 300mg.L<sup>-1</sup>, pH 6,0 e na maior concentração (550 mg.L<sup>-1</sup>) a pH 7,0 e 8,0, sendo constatadas menores remoções nos parâmetros avaliados, quando comparadas as efetuadas pelo cloreto férrico em sua melhor condição.

Silva-Manetti et al. (2011) trabalhando com o efluente da indústria da pesca, encontrou maior eficácia quanto a turbidez para o cloreto de férrico e sulfato de alumínio na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> a pH 7,0, não sendo registrada a diferença quanto ao valor da turbidez. No entanto, melhor desempenho para o cloreto de férrico, no que se refere à remoção de DQO e SS.

**Tabela 4 - Matriz do Planejamento experimental e os resultados das eficiências de remoção obtidos para cada variável resposta avaliada utilizando cloreto férrico como coagulante**

Trat.	Conc. Coag.	pH	DQO	E	Turbi dez	E	SS	E	ST	E	SF	E	SV	E
<b>FeCl<sub>3</sub></b>														
1	50	6,0	40	74	60	73	182	69	1705	12	1185	11	520	14
2	300	6,0	0	0	20	91	65	89	1503	23	1283	4	220	64
3	550	6,0	38	75	16	28	147	75	1643	15	1279	4	364	40
4	50	7,0	80	62	84	63	166	72	1542	21	1037	22	505	17
5	300	7,0	57	73	34	85	85	85	1505	23	1220	9	285	53
6	550	7,0	19	91	16	96	25	96	1474	24	1322	1	152	75
7	50	8,0	100	35	87	61	203	65	1583	21	1099	18	439	28
8	300	8,0	77	50	66	70	72	87	1436	26	1126	16	310	49
9	550	8,0	19	87	27	88	182	69	1355	30	1186	11	169	72

Trat: tratamento; Conc. Coag: concentração de coagulante; pH: potencial hidrogênio; DQO: demanda química de oxigênio (mg.L<sup>-1</sup>); SS: sólidos suspensos (mg.L<sup>-1</sup>); ST: sólidos totais (mg.L<sup>-1</sup>); sólidos fixos (mg.L<sup>-1</sup>); sólidos voláteis (mg.L<sup>-1</sup>); N-NTK: nitrogênio total Kjeldahl (mg.L<sup>-1</sup>); E: Eficiência de Remoção (%)

Fonte: Elaboração do autor

**Tabela 5 - Matriz do Planejamento experimental e os resultados das eficiências de remoção obtidos para cada variável resposta avaliada utilizando sulfato de alumínio como coagulante**

Trat.	Conc. Coag.	pH	DQO	E	Turbidez	E	SS	E	ST	E	SF	E	SV	E
<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>														
1	50	6,0	147	12	37	83	85	85	1637	16	1274	5	362	40
2	300	6,0	38	75	18	92	65	89	1670	14	1218	9	452	26
3	550	6,0	19	87	29	87	110	81	1800	7	1292	3	508	16
4	50	7,0	96	54	75	66	213	64	1585	19	1143	14	441	27
5	300	7,0	58	72	30	87	115	81	1553	20	1250	6	303	50
6	550	7,0	19	91	21	91	60	90	1514	22	1285	4	229	62
7	50	8,0	153	1	86	62	270	54	1555	20	980	57	575	5
8	300	8,0	19	87	46	80	152	74	1427	27	896	60	531	13
9	550	8,0	0	100	21	91	68	88	1585	18	1108	64	477	22

Trat: tratamento; Conc. Coag: concentração de coagulante; pH: potencial hidrogênio; DQO: demanda química de oxigênio (mg.L<sup>-1</sup>); Turbidez :unidade nefelométrica (NTU); SS: sólidos suspensos (mg.L<sup>-1</sup>); ST: sólidos totais (mg.L<sup>-1</sup>); sólidos fixos (mg.L<sup>-1</sup>); sólidos voláteis (mg.L<sup>-1</sup>); N-NTK: nitrogênio total Kjeldahl (mg.L<sup>-1</sup>); E: Eficiência de Remoção (%)

Fonte: Elaboração do autor

### 3.2.1 Efeito do pH e Concentração de Coagulante na Separação da Biomassa

Os resultados expressos nas Tabelas 6 e 7 demonstram a influência dos efeitos e as interações entre os fatores, concentração de coagulante (cloreto férrico e sulfato de alumínio) e pH, na remoção dos parâmetros DQO, turbidez e sólidos.

As dosagens de coagulantes variam em uma ampla faixa, objetivando o máximo de eficiência de remoção dos constituintes considerados, usando as menores concentrações a pH ótimos (AL-MUTAIRI et al., 2004). No presente trabalho, observa-se que os efeitos de ordem maior foram verificados para a variável pH, sendo todos os fatores significativos para todas as respostas a um nível de confiança de 95%. Isso demonstra que tanto a concentração do coagulante, o pH e o tipo de coagulante exercem influência nas respostas, quando se avalia a remoção de células microalgais do meio em que foram cultivadas.

Na Tabela 6, verifica-se que as maiores eficiências de remoção deram-se nas maiores concentrações de coagulante (X<sub>1</sub>) e esta exerce efeito positivo e significativo sobre as respostas, exceto para SF, assim como o efeito negativo

exercido pela variável pH( $X_2$ ) sobre as resposta DQO e SS. Observa-se também baixos valores de erro puro para todos os parâmetros avaliados.

Na Tabela 7, verifica-se o efeito da variável concentração ( $X_1$ ) ao passar do nível inferior para o superior, o que resultou no aumento da eficiência de remoção dos parâmetros DQO, Turbidez SS e SV, fato que não ocorreu para as respostas ST e SF, assim como o efeito negativo exercido pela variável pH ( $X_2$ ) sobre as respostas turbidez, SS e SV, verificando-se que a concentração de coagulante ( $X_1$ ), demonstra importante influência na remoção de DQO.

**Tabela 6 - Análises dos efeitos principais e interações para a ação do coagulante cloreto férrico na remoção dos parâmetros avaliados**

Fator	DQO			Turbidez			SS			ST			SF			SV		
	Efeito	Err.P	P	Efeito	Err.P	P	Efeito	Err.P	p	Efeito	Err.P	p	Efeito	Err.P	p	Efeito	Err.P	p
Interc.	68,9	0,09	<0,01	73,1	0,06	<0,01	78,7	0,11	<0,01	21,8	0,16	<0,01	10,8	0,15	<0,01	45,7	0,4	<0,01
X <sub>1</sub>	31,6	0,23	<0,01	3,9	0,15	<0,01	11,5	0,28	<0,01	5,4	0,40	<0,01	-11,8	0,36	<0,01	43,1	1,1	<0,01
X <sub>2</sub>	-25,6	0,20	<0,01	7,1	0,15	<0,01	-3,0	0,28	<0,01	8,9	0,40	<0,01	8,1	0,36	<0,01	10,0	1,1	<0,01
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	25,8	0,25	<0,01	35,5	0,14	<0,01	-1,4	0,35	<0,01	3,0	0,50	<0,01	-7,2	0,38	<0,01	11,5	1,2	<0,01

X<sub>1</sub>: concentração de coagulante; X<sub>2</sub>: pH; X<sub>1</sub> X<sub>2</sub>: interação concentração de coagulante e pH; p: grau de influência dos fatores (p≤0,05).  
Fonte: Elaboração do autor

**Tabela 7 - Análises dos efeitos principais e interações para a ação do coagulante sulfato de alumínio na remoção dos parâmetros avaliados**

Fator	DQO			Turbidez			SS			ST			SF			SV		
	Efeito	Err.P	p	Efeito	Err.P	P	Efeito	Err.P	p	Efeito	Err.P	p	Efeito	Err.P	p	Efeito	Err.P	p
Interc.	59,9	0,35	<0,01	81,9	0,05	<0,01	78,6	0,22	<0,01	18,2	0,15	<0,01	24,6	0,23	<0,01	29,6	0,40	<0,01
X <sub>1</sub>	79,6	0,87	<0,01	18,7	0,13	<0,01	18,6	0,50	<0,01	-2,03	0,37	<0,01	-1,5	0,58	<0,01	9,29	0,95	<0,01
X <sub>2</sub>	7,7	0,87	<0,01	-10,0	0,13	<0,01	-12,9	0,50	<0,01	9,12	0,37	<0,01	55,1	0,58	<0,01	-15,1	0,95	<0,01
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>	7,20	1,07	<0,01	12,8	0,16	<0,01	19,2	0,61	<0,01	3,6	0,46	<0,01	4,5	0,71	<0,01	20,2	1,17	<0,01

X<sub>1</sub>: concentração de coagulante; X<sub>2</sub>: pH; X<sub>1</sub> X<sub>2</sub>: interação concentração de coagulante e pH; p: grau de influência dos fatores (p≤0,05).  
Fonte: Elaboração do autor

### 3.2.2 Modelos Gerados a partir do Planejamento Experimental

Na Tabela 8, observa-se as equações que representam os modelos gerados para as remoções de DQO, turbidez e SS, considerando os efeitos significativos e a interação dos fatores em análise, quando são usados como agentes coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio.

**Tabela 8 - Modelos estatísticos para as variáveis respostas na remoção da biomassa utilizando os coagulantes cloreto férrico e sulfato de alumínio**

Modelos Codificados	R <sup>2</sup>
<b>FeCl<sub>3</sub></b>	
DQO = 297,4066 – 57,8830X <sub>1</sub> + 5,0259X <sub>2</sub> + 3,1256X <sub>1</sub> <sup>2</sup> – 1,3007X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> + 0,0840 X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> – 0,0111X <sub>2</sub> <sup>2</sup> + 0,0029 X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub> – 0,0002 X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,99
TURBIDEZ= 174,5994 + 3,8680X <sub>1</sub> – 0,0136 X <sub>1</sub> <sup>2</sup> – 35,2525X <sub>2</sub> + 2,6276X <sub>2</sub> <sup>2</sup> – 0,09005X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> + 0,0523X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> + 0,0035X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub> – 0,0002X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,99
SS = - 427,713 + 6,195X <sub>1</sub> – 0,013 X <sub>1</sub> <sup>2</sup> + 143,756X <sub>2</sub> – 10,407X <sub>2</sub> <sup>2</sup> – 1,765X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> + 0,127X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> + 0,006X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub>	0,99
ST= - 336,7 + 2,654X <sub>1</sub> – 0,004 X <sub>1</sub> <sup>2</sup> + 96,234X <sub>2</sub> – 6,460X <sub>2</sub> <sup>2</sup> – 0,0723X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> + 0,049X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> + 0,001X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub>	0,99
SF= - 0,1184X <sub>1</sub> + 0,0011X <sub>1</sub> <sup>2</sup> + 2,32X <sub>2</sub> + 0,0015X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> - 0,002X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub>	0,88
SV = - 85,21 + 0,07695X <sub>1</sub> – 0,038X <sub>1</sub> <sup>2</sup> + 13,41X <sub>2</sub> – 0,011X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> + 0,0007X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub>	0,97
<b>Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub></b>	
DQO=-2552,21 + 19,41X <sub>1</sub> – 0,03X <sub>1</sub> <sup>2</sup> + 741,05X <sub>2</sub> -53,17X <sub>2</sub> <sup>2</sup> -5,56X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> +0,40X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> + 0,01X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,99
TURBIDEZ= 552,97 – 2,20X <sub>1</sub> + 0,002X <sub>1</sub> <sup>2</sup> -129,24X <sub>2</sub> + 8,41X <sub>2</sub> <sup>2</sup> + 0,65X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> – 0,046X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> – 0,0001X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub>	0,99
SS= 183,26 – 0,36X <sub>1</sub> – 0,0002X <sub>1</sub> <sup>2</sup> – 17,0X <sub>2</sub> + 0,10X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> – 0,005X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,97
ST= 12,53 – 0,81X <sub>1</sub> + 0,0002X <sub>1</sub> <sup>2</sup> + 0,21X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> – 0,013X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup> – 0,00004X <sub>1</sub> <sup>2</sup> X <sub>2</sub>	0,94
SF= 653,62 + 1,23X <sub>1</sub> – 209,34X <sub>2</sub> + 16,85X <sub>2</sub> <sup>2</sup> – 0,34X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> +0,024X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,99
SV= -4,06X <sub>1</sub> + 1,14X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> – 0,07X <sub>1</sub> X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	0,98

X<sub>1</sub>: concentração de coagulante; X<sub>2</sub>: pH; X<sub>1</sub> X<sub>2</sub>: interação concentração de coagulante e R<sup>2</sup>: coeficiente de determinação

Fonte: Elaboração do autor

A validação dos modelos estatísticos é confirmada por ANOVA a partir da distribuição de Fisher, e que 0,88 a 0,99 da variabilidade das respostas pode ser explicada pelos modelos propostos, indicando que estes se ajustam aos dados experimentais. Os resultados para os parâmetros de remoção de DQO, Turbidez, SS, ST, SF e SV são mostrados nas Tabelas 9 e 10, indicando que o valor de F<sub>calculado</sub> dos parâmetros DQO, ST, SF, SV foram muito maiores que os valores de F<sub>tabelado</sub>. Conclui-se que os modelos são significativos e preditivos, considerando ainda

os coeficientes de determinação destes parâmetros conforme Tabela 9 que indica boa repetibilidade dos dados experimentais.

**Tabela 9 - Análise de variância para o ajuste dos modelos gerados para o coagulante cloreto férrico**

Fonte de variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
<b>DQO</b>					
Regressão	7540	6	1256	8373	3,09
Resíduo	1,55	11	0,15		
Falta de Ajuste	0,05	2			
Erro Puro	1,505	9			
Total	7541	17			
<b>Turbidez</b>					
Regressão	7053	6	1175	1846	3,09
Resíduo	0,70	11	0,063		
Falta de Ajuste	0,022	2			
Erro Puro	0,674	9			
Total	7054	17			
<b>SS</b>					
Regressão	1904	6	317	1543	3,09
Resíduo	2,26	11	0,20		
Falta de Ajuste	0,073	2			
Erro Puro	2,19	9			
Total	1907	17			
<b>ST</b>					
Regressão	456	6	76	193	3,09
Resíduo	4,33	11	0,4		
Falta de Ajuste	0,217	2			
Erro Puro	4,12	9			
Total	461	17			
<b>SF</b>					
Regressão	790	6	132	395	3,09
Resíduo	3,67	11	0,33		
Falta de Ajuste	0,117	2			
Erro Puro	3,56	9			
Total	794	17			
<b>SV</b>					
Regressão	8290	6	1381	417	3,09
Resíduo	36,43	11	3,31		
Falta de Ajuste	1,03	2			
Erro Puro	35,4	9			
Total	8327	17			

DQO: demanda química de oxigênio; Turbidez :unidade nefelométrica; SS: sólidos suspensos; ST: sólidos totais; SF: sólidos fixos; SV: sólidos voláteis; SQ: soma quadrática; GL: graus liberdade; MQ: média quadrática; F: fonte de variação para 95% de confiança.

Fonte: Elaboração do autor

**Tabela 10 - Análise de variância para o ajuste dos modelos gerados para o coagulante sulfato de alumínio.**

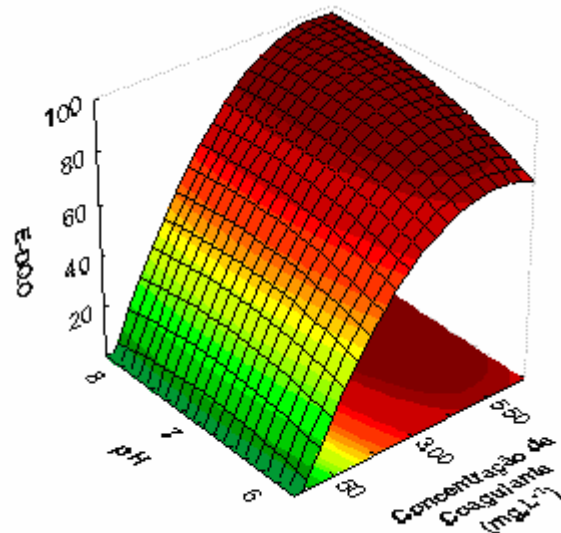
Fonte de Variação	SQ	GL	MQ	Fcal	Ftab
<b>DQO</b>					
Regressão	23470	6	3911		
Resíduo	24,36	11	2,21	1766	3,09
Falta de Ajuste	3,76	2			
Erro Puro	20,60	9			
Total	23495	17			
<b>Turbidez</b>					
Regressão	1900	6	316,7		
Resíduo	0,529	11	0,05	6585	3,09
Falta de Ajuste	0,08	2			
Erro Puro	0,449	9			
Total	1901	17			
<b>SS</b>					
Regressão	2442	6	407		
Resíduo	8,18	11	0,74	547	3,09
Falta de Ajuste	1,29	2			
Erro Puro	6,89	9			
Total	2451	17			
<b>ST</b>					
Regressão	400,3	6	66,71		
Resíduo	62,36	11	5,70	11,76	3,09
Falta de Ajuste	58,53	2			
Erro Puro	3,83	9			
Total	462,65	17			
<b>SF</b>					
Regressão	11741	6	1582,28		
Resíduo	9,62	11	58,63	26,98	2,31
Falta de Ajuste	0,33	2			
Erro Puro	9,29	9			
Total	11751	17			
<b>SV</b>					
Regressão	5645	6	941		
Resíduo	31,38	11	2,85	330	3,09
Falta de Ajuste	6,73	2			
Erro Puro	24,65	9			
Total	5677	17			

DQO: demanda química de oxigênio; Turbidez :unidade nefelométrica; SS: sólidos suspensos; ST: sólidos totais; SF: sólidos fixos; SV: sólidos voláteis; SQ: soma quadrática; GL: graus liberdade; MQ: média quadrática; F: fonte de variação para 95% de confiança.

Fonte: Elaboração do autor

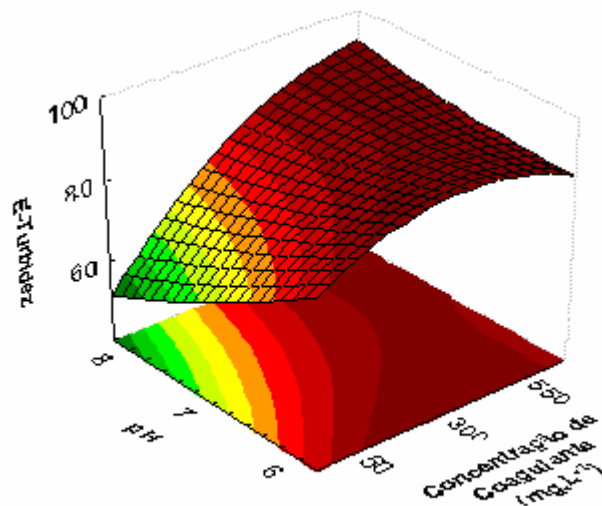


Analisando as Figuras 2 e 3, que apresentam os diagramas das superfícies de respostas elaborados a partir dos modelos de regressão, expressos na Tabela 7, observa-se o comportamento da remoção dos parâmetros DQO e Turbidez em função dos fatores pH e concentração.



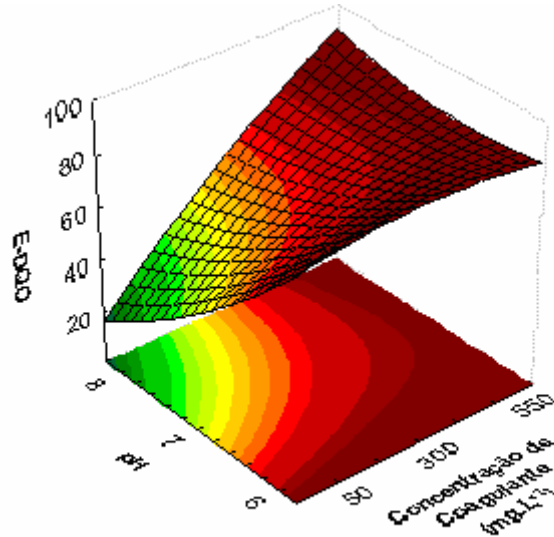
**Figura 2** - Superfícies de respostas para eficiência de remoção de DQO utilizando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulante  
Fonte: Elaboração do autor

Na Figura 2, observa-se que a tendência dos resultados para a remoção de DQO ocorre nas maiores concentrações de sulfato de alumínio independente do pH.



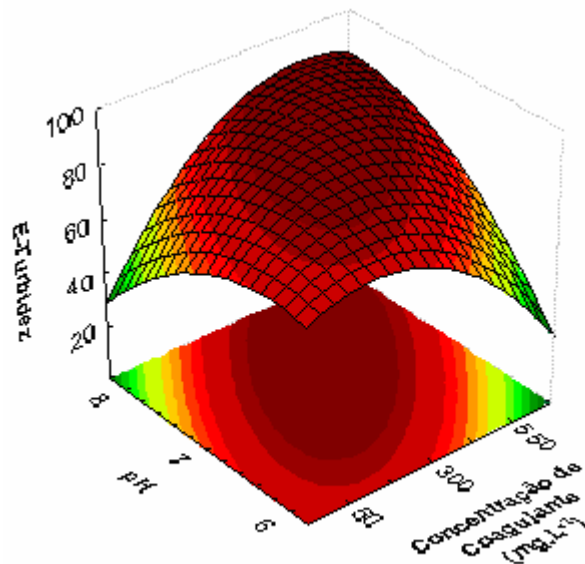
**Figura 3** - Superfícies de resposta para eficiência de remoção de turbidez utilizando  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  como coagulante  
Fonte: Elaboração do autor

Avaliando a Figura 3, observa-se que a tendência para eficiência de remoção de turbidez ocorre nas maiores concentrações de coagulante e para as maiores faixas de pH 7,0.



**Figura 4** - Superfícies de resposta para eficiência de remoção de DQO utilizando  $\text{FeCl}_3$  como coagulante  
Fonte: Elaboração do autor

Na Figura 4, observa-se que a tendência do aumento da remoção de DQO é na faixa de concentração de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  -  $550 \text{ mg.L}^{-1}$  para pH 7 e 6, respectivamente.



**Figura 5** - Superfícies de resposta para eficiência de remoção de turbidez utilizando  $\text{FeCl}_3$  como coagulante  
Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 5, observa-se forte tendência de remoção de turbidez na concentração  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  a pH 6,0.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados mostraram claramente que as eficiências de remoção dos parâmetros DQO, turbidez, SS, ST, SF e SV foram influenciadas pelo pH e pela dosagem de coagulante. Verificou-se que a máxima eficiência de remoção de sólidos suspensos e turbidez para o sulfato de alumínio foi obtida em pH 8,0 e  $550 \text{ mg.L}^{-1}$  de dosagem de coagulante, e para o cloreto férrico deu-se no pH 6,0 com uma dosagem de coagulante de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ , apresentando melhor precipitação dos flocos.

#### 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas e apoio financeiro (Processos 307206/2011 e 564588/2008-3/ MCT/CNPQ 027/2007, aprovados por edital).

#### 6 REFERÊNCIAS

AL-MALACK, M.H.; ABUZAIID, N.S.; EL-MUBARAK, A.H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory, **Water Res.**, v. 33, p. 521-529, 2007.

AL-MUTAIRI, N.Z., HAMODA, M.F., AL-GHUSAIN, I.A. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Bioresource Technology** v. 95, p. 115-119, 2004.

APHA – American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2005.

BANU, R.; ANANDAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I.-T. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy** v. 82, p. 812-819, 2008.

BASTOS, R.G.; QUEIROZ, M.I.; ALMEIDA, T.L.; BENERI, R.L.; ALMEIDA, R.V.; PADILHA, M.. Remoção de nitrogênio e matéria orgânica do efluente da parboilização do arroz por *Aphanothece microscópica Nägeli* na ausência de luminosidade. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental**. v. 9, n. 2, p. 112-116, 2004.

BILANOVIC, S.; SHELEF, G. Flocculation of microalgal with cationic Polymers- effects of medium salinity. **Biomass**, v. 17, p. 65-76, 1988.

CHEN, Y. M., LIU, J.C., YIH-HSU JU. Flocculation removal of algal from water. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** v. 12, p. 49-55, 1998.

CHEN, J-J; YEH, H-H.;TSENG, I-C.; Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. **Chemosphere** v. 74, p. 840-846, 2009.

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, p. 324-329, 2006.

CONTRERAS, E. M.; GIANNUZZI, L.; ZARITZKY, N. E. Growth kinetics of the filamentous microorganism *Sphaerotilus natans* in a model system of a food industry wastewater. **Water Research**. v. 34, n. 18, p. 4455-4463, 2000.

CRAGGS, R. J.; McAULEY, P. J.; SMITH, V. J. Wastewater nutrient removal by marine microalgae grown on a corrugated raceway. **Water Research**. v. 31, n. 7, p. 1701-1707, 1997.

DE-BASHAN, L. E; MORENO, M; HERNANDEZ, J.P.; BASHAN, Y. Removal bacterium *Azospirillum brasilense* of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting. **Water Research**. v. 36, p. 2941-2948, 2002.

DE GODOS, I.; GUZMAN, H. O.;SOTO, R.;GARCÍA-ENCINA, P. A., BECARES, E.; MUÑOZ, R.; VARGAS, V. A. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. **Bioresource Technology** v. 102, p. 923-927, 2011.

GONZÁLEZ, L. E.; CAÑIZARES, R. O.; BAENA, S. Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. **Bioresource Technology**. v. 60, p. 259-262, 1997.

HALPERIN, DELLA R.; ZULPA DE CAIRE, G.; ZACCARO DE MULLE, M. C. Contenido Proteico de *Aphanothece stagnina* (Sprengel). A. Braun (*Cyanophyta, Chorococcaceae*). **Physis sección B**. Buenos Aires, v.33, n.87, p. 159-164, 1974.

HAMDANI, A.; MOUNTADAR, M.; ASSOBBHEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. **International Journal of Dairy Technology**. v. 58, p. 83-88, 2005.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14 p.1037–1047, 2010.

HENDERSON, R.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid–liquid separation of algae. **Water Research** v. 42, p. 1827-1845, 2008.

HORNES, M.; SILVA, A. G.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Influência dos compostos nitrogenados na concentração de proteína da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. v. 3, p. 364-371, 2010.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M.. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production., **Bioresource Technology** v. 99, p. 4199-4205, 2008.

KUSHWAHA, J. P., SRIVASTAVA, V. C., MALL I. D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. **Water research** v. 44, p. 5867-5874, 2010.

LALIBERTÉ, G.; LESSARD, P.; DE LA NOÛE, J.; SYLVESTRE, S. Effect of phosphorus addition on nutrient removal from wastewater with the cyanobacterium *Phormidium bohneri*. **Bioresource Technology**. v. 59, p. 227-233, 1997.

MASSÉ, L.; MASSÉ, D. I. The effect of environmental and process parameters on flocculation treatment of high dry matter swine manure with polymers. **Bioresource Technology**, v.101, n.16, p. 6304-6308, 2010.

MOLINA-GRIMA, E., BELARBI, E.-H., ANCIÉN FERNÁNDEZ, F.G., ROBLES-MEDINA, A., CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnol. Adv.** v. 20, p. 491-515, 2003.

MULKERRINS, D.; O'CONNOR, E.; LAWLEE, B.; BARTON, P.; DOBSON, A. Assessing the feasibility of achieving biological nutrient removal from wastewater at an Irish food processing factory. **Bioresource Technology**. v. 91, p. 207-214, 2004.

QUEIROZ, M. I.; BASTOS, R. G.; BENERI, R. L.; ALMEIDA, R. G. Evaluación del crecimiento de la *Aphanothece microscopica* Nägeli en las aguas residuales de la parbolización del arroz. **Información Tecnológica**. La Serena. v. 13, n. 1, p. 61-66, 2002.

QUEIROZ, M. I.; BENERI, R.; BASTOS, R.; ALMEIDA, R. Single-cell protein production by *Aphanothece microscopica* Nägeli in rice parboiled effluent. **Food Science and Biotechnology**. v. 13, n. 1, p. 142-150, 2004.

QUEIROZ, M. I. ; JACOB, E.; ZEPKA, L. Q.; BASTOS, R. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. **Bioresource Technology**. v. 98, p. 2163-2169, 2007.

- RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**. Great Britain. n. 111. p. 01-61, 1979.
- SANCHO, M. E. M.; CASTILLO, J. M. J.; YOUSFI, F. Photoautotrophic consumption of phosphorus by *Scenedesmus obliquus* in a continuous culture. Influence of light intensity. **Process Biochemistry**. v. 34, p. 811-818, 1999.
- SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P.P.; VIJAYKUMAR,A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse. **Desalination** v. 195, p. 141-152, 2006.
- SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Fish processing wastewater treatment by combined biological and chemical processes aiming at water reuse. **Desalination and Water Treatment**. v.29, p.196- 212, 2011.
- SINHA, S., YOON, Y., AMY, G., YOON, J. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes,**Chemosphere** v. 57, p. 1115-1122, 2004.
- SUKENIK, A.; BILANOVIC, D.; SHELEF, G. Flocculation of Microalgae in Brackish and Sea W..**Biomass** v. 15, p. 187-199, 1988.
- SUBRAMANIAN, G.; THAJUDDIN, N. Cyanobacterial biodiversity and potential applications in biotechnology. **Current Science** v.89, n.1, p.47-57, 2005.
- TAM,N.F.Y.; WONG, Y.S. Effect of immobilized microalgal bead concentrations on wastewater nutrient removal. **Environmental Pollution**, v. 107, p. 145-151, 2000.
- UDUMAN, N., QI Y.; DANQUAH, M.K.; HOADLEY, A. F.A. Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement. **Chemical Engineering Journal** v. 162, p. 935-940, 2010.
- VENDRUSCOLO, N.; MARTINS, A.S. Tratamento de Efluente de Industria de Transformadores pó meio de processos de coagulação/Floculação, Fotoperoxidação e Adsorção em Carvão Ativado. **Sociedade Brasileira de Química**, SP, 2005.
- VIEIRA, J.G.; MANETTI, A. G. S.; JACOB-LOPES, E.; QUEIROZ, M.I. Uptake of phosphorus from dairy wastewater by heterotrophic cultures of cyanobacteria. **Deswater**, v. 40, p. 224-230, 2012.
- VOLTOLINA, D.; CORDERO, B.; NIEVES, M.; SOTO, L. P. Growth of *Snedesmus* sp. in artificial wastewater. **Bioresource Technology**. v. 68, p. 265-268, 1998.
- VOURCH, M., BALANNEC, B., CHAUFER B., DORANGE G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination**. v. 219, p. 190-202, 2008.
- WANG, B., LI, Y., WU, N., LAN, C.Q. CO<sub>2</sub> mitigation using microalgae. **Appl. Microbiol. Biotechnol** v. 79, p. 707-718, 2008.

YOO, S., KEPPEL C., SPALDING M., JANE J. Effects of growth condition on the structure of glycogen produced in cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 40, p. 498-504, 2007.

ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; GOLDBECK, R.; QUEIROZ, M. I. Production and biochemical profile of the microalgae *Aphanothece* *microscopic* *Nageli* submitted to different drying conditions. **Chemical Engineering and Processing** v. 47, p. 1305-1310, 2008.

## **ARTIGO 2**

“Efeito do tanino e da quitina na separação da biomassa do efluente da indústria de laticínio tratado com cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli”



**Efeito do tanino e da quitina na separação da biomassa do efluente da indústria de laticínio tratado com cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli**

C. P., FONSECA; M. I., QUEIROZ

*Escola de Química e Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande, Laboratório de Biotecnologia, Rua Eng. Alfredo Huch 475, 96201-900 Rio Grande, RS, Brasil. Tel. +55 5332338636; email: biotecnofurg@yahoo.com.br*

## RESUMO

O trabalho teve como objetivo investigar o uso de quitina e tanino para separação da biomassa gerada no tratamento biológico do efluente de laticínio. O micro-organismo foi cultivado em sistema descontínuo a partir do inóculo de 200 mg.L<sup>-1</sup> de células de *Aphanothece microscópica* Nägeli na fase exponencial de crescimento. Para determinar a eficiência dos polímeros utilizados na remoção de biomassa, experimentos foram conduzidos em testes de jarros, agitação rápida de 110 rpm/30s, lenta de 50 rpm/20s e tempo de sedimentação de 15 min. As dosagens usadas tanto para o tanino como para a quitina, foram de 50mg.L<sup>-1</sup>, 300mg.L<sup>-1</sup> e 500 mg.L<sup>-1</sup>, a pH 3,4 e 5 e para quitina pH 6,7 e 8 para o tanino. A eficiência no processo de separação foi avaliada, tomando como base a eficiência de remoção de DQO, sólidos suspensos (SS), sólidos totais (ST) e turbidez, através do tratamento biológico e após o tratamento com os polímeros naturais a diferentes pH. Os resultados indicaram melhor desempenho, quando foi utilizado o tanino, em qualquer condição avaliada, quando comparado a quitina. O melhor desempenho para este polímero foi obtido na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> a pH 7,0. Quando a quitina foi utilizada, o melhor desempenho foi registrado a pH 4 e 5, independente da concentração utilizada. Ficando demonstrado ainda, que a quitina, foi menos eficaz que o tanino, pode ser uma alternativa disponível a ser utilizada na separação de biomassa.

**Palavras-chave:** Efluente de laticínio. Polímeros naturais. Separação de biomassa

## ABSTRACT

This study aimed to investigate chitin and tannin utilization for separation of biomass generated in dairy wastewater biological treatment. The microorganism (*Aphanothece microscopica* Nägeli) was grown in a batch reactor from an inoculum of 200 mg.L<sup>-1</sup> from the microorganism in the exponential growth phase. To determine polymers efficiency on biomass removal, experiments were conducted in a jar test with initial rapid agitation of 110 rpm for 30 s followed by slow agitation of 50 rpm for 20 s and sedimentation time of 15 min. Dosages used for both the tannin and chitin were 50, 300 and 500 mg.L<sup>-1</sup>, in pH of 3,4 e 5 for chitin and 6,7 e 8 for tannin. Separation process efficiency was evaluated based on the removal efficiency of COD, suspended solids, total solids and turbidity when the biologically treated effluent was subjected to natural polymers at different pH. Results indicated better performance for tannins used in any evaluated condition compared to chitin. The best condition obtained for this polymer was in a concentration of 300 mg.L<sup>-1</sup> and pH of 7.0. When chitin is used, the best result was achieved at pH 4, independent of the concentration level. It was demonstrated that chitin, although it's less efficiency compared with tannin, can be an available alternative to be used for biomass separation.

**Keywords:** biomass separation; dairy wastewater; natural polymers.

## 1 INTRODUÇÃO

A crescente industrialização, juntamente com a rápida urbanização, tem aumentado consideravelmente o nível de poluição das águas. Tal recurso natural tem diminuído e com isso causado grave restrição ao crescimento industrial. O complexo agroindustrial do leite merece grande destaque, na área econômico-social e ambiental, devido ao nível de impactos negativos causados, decorrente das grandes quantidades de efluentes gerados em decorrência do volume de água utilizado nas etapas de limpeza, sanitização, aquecimento, refrigeração e lavagem de pisos. Os resíduos de laticínios distinguem-se pela elevada carga de matéria orgânica, como a lactose, gorduras e proteínas. Apresentam ainda altos níveis de sólidos dissolvidos ou suspensos (HAMDANI et al., 2005; SARKAR et al., 2006; JANCZUKOWICZ et al., 2008).

A maioria dos métodos convencionais de tratamentos de efluentes abrange diferentes processos anaeróbicos, aeróbicos, bem como métodos físico-químicos. Estes tratamentos apresentam elevado potencial de redução de carga orgânica residual, incluindo várias etapas como biológicas e físico-químicas, sendo a coagulação, precipitação, oxidação e filtração por membranas (CHIMENOS et al., 2006; BANU et al., 2008; SATYAWALI, BALAKRISHNAN, 2008).

O tratamento de efluentes a partir da utilização de microalgas é uma alternativa que vem sendo estudada visando à remoção não só de substâncias orgânicas, como também inorgânicas e principalmente nitrogênio e fósforo. Além de atuarem como agentes purificantes, se destacam por produzirem biomassa e compostos celulares passíveis de serem explorados biotecnologicamente (LALIBERTÉ et al., 1997; SANCHO et al., 1999; QUEIROZ et al., 2002; BASTOS et al., 2004; PIZARRO et al., 2006; JACOB- LOPES et al., 2006; QUEIROZ et al., 2007; ZEPKA et al., 2008; WANG et al., 2008; HARUN et al., 2010; BASTOS et al., 2010; SILVA-MANETTI et al., 2011; VIEIRA et al., 2012). No entanto, a remoção desta biomassa, em sistemas de produção em larga escala, é um problema, devido ao pequeno tamanho das algas (3µm a 5 µm) e sua lenta velocidade de sedimentação (BILANOVIC, SHELEF, 1988; BUELNA, et al; 1990; DE-GODOS et al; 2011). Desta forma, a exploração de biomassa conduz a uma outra fase do

processo, que requer o desenvolvimento e otimização de técnicas que permitam a remoção destes micro-organismos do meio de cultivo em que foram gerados.

A literatura contempla uma série de técnicas desenvolvidas, buscando a solução deste problema. A coagulação/floculação, processo de desestabilização de partículas coloidais, é considerada um dos processos físico-químico mais importantes na redução de materiais em suspensão (ÖZACAR, SENGIL, 2003; MOLINA-GRIMA et al., 2003; AL-MUTAIRI et al., 2004; SINHA et al., 2004; KUSHWAHA et al., 2010; SILVA-MANETTI, 2011). Este processo se desenvolve mediante adição de compostos como: sais de ferro, alumínio, polímeros sintéticos ou naturais, que têm a função de desestabilizar as partículas provocando sua aglomeração (BUELMA et al., 1990; ÖZACAR, SENGIL, 2003; SINHA et al., 2004; ZENG et al., 2008; HORNES et al., 2010; DE GODOS et al., 2011). No que se refere a polímeros, quer sintéticos ou naturais, vários estudos têm sido realizados no sentido de sua utilização na remoção de biomassa microalgais do meio líquido. Em decorrência das preocupações ambientais e econômicas vigentes estes compostos melhor contribuem para a preservação ambiental quando comparados a coagulantes inorgânicos por possuírem caráter biodegradável (BUELMA et al., 1990; ÖZACAR, SENGIL, 2003; MULBRY et al., 2005; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

Os taninos são polímeros de destaque no âmbito do tratamento de efluentes. Estes compostos pertencem a um grupo de compostos fenólicos, provenientes do metabolismo secundário de plantas, difundidos como polímeros fenólicos (BATESTIN; MTSUDA, MACEDO, 2004). São caracterizados, por sua afinidade por proteínas, íons metálicos e corantes. Estas características são atribuídas a seus grupos funcionais: grupos fenólicos, carboxílicos, alcoóis, éter e anéis aromáticos, capazes de adsorverem poluentes, dispersos, na massa líquida (NAKANO et al., 2001; ANIRUDHAM et al., 2008; PIZZI et al., 2008; TONDI et al., 2009; BELTRÁN-HEREDIA et al., 2010; SANCHEZ-MARTIN, 2010; DOLPHEN et al., 2011)

A literatura nos reporta ao trabalho de Buelna et al.(1990), que mostra que o uso de polímeros naturais como a quitosana há muito vem sendo estudado, visando sua aplicação na remoção de algas de meios de cultivos. No entanto, no que se refere ao uso da quitina como tal, não se tem qualquer informação.

A quitina é um polímero natural constituído de 2-acetamido-2-desoxi- $\beta$ -D-glucose através de umaligação  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4), com alta densidade de carga positiva,

encontrado abundantemente na natureza. Tem sua aplicabilidade demonstrada no tratamento de efluentes principalmente na remoção de metais pesados e corantes (TOLAIMATE et al., 2000; MAJETI, RAVI KUMAR, 2000; BENGUELLA, BENAÏSS, 2002; SONGKROAH et al., 2004; DOLPHEN et al., 2007; SATYAWALI et al., 2008; DOLPHEN et al., 2011; SARATALE et al., 2011).

Na natureza, a quitina é encontrada nas carapaças e exoesqueleto de crustáceos, cutículas de muitos invertebrados, paredes celulares de fungos e algumas algas (MAJETI, RAVI KUMAR, 2000).

A quitina é o segundo amino polisacarídeo natural mais abundante, sendo estimada uma produção superior a da celulose. Seu uso industrial se torna importante por ser um polímero natural com excelentes propriedades como biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades de adsorção e ausência de toxidez (MAJETI, RAVI KUMAR, 2000). Economicamente, apresenta um aspecto interessante para regiões litorâneas, uma vez que tem como matéria-prima, resíduos de crustáceos (MAJETI, RAVI KUMAR, 2000; CRINI, BADOT; 2008).

A pesca extrativa de crustáceos marinhos no Brasil atinge 57.142 ton./ano, deste total, 67% correspondem ao camarão (BRASIL, 2012), importante fonte de renda e por sua vez geradora de resíduos em área litorânea. Resíduos estes, que uma vez aproveitados, poderão resultar em postos de trabalho e de possível redução de custo em processos de tratamento de efluentes, bem como a redução do impacto ambiental, proporcionada pela disposição destes resíduos no meio ambiente. Assim, considerando a aplicação da quitina para separação de biomassa de meio de cultivos, não se tem qualquer informação. Para tanto, o trabalho teve por objetivo investigar comparativamente o efeito de quitina em relação ao tanino na eficiência de remoção de biomassa de *Aphanothece microscópica* Nägeli cultivada no efluente da indústria de laticínio.

## **2 MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 OBTENÇÃO DO EFLUENTE E CARACTERIZAÇÃO DO EFLUENTE**

O efluente foi coletado na planta de tratamento de efluente de uma indústria de laticínio localizada na cidade de Capão do Leão, RS, Brasil. As amostras foram transportadas em garrafas de polietileno para o Laboratório de Biotecnologia

localizado na Universidade Federal Rio Grande (FURG), e caracterizadas a partir de três repetições, quanto a Sólidos Suspensos (SS), Sólidos Totais (ST), Sólidos Fixos (SF), Sólidos Voláteis (SV), nitrogênio Total Kjeldahl (N-NTK), demanda química de oxigênio (DQO), turbidez (NTU) e Fósforo (P- $\text{PO}_4^{3-}$ ). A metodologia utilizada seguiu os procedimentos descritos no Método Padrão para análise de águas e efluentes (APHA, 2005).

## 2.2 PREPARO DO INÓCULO

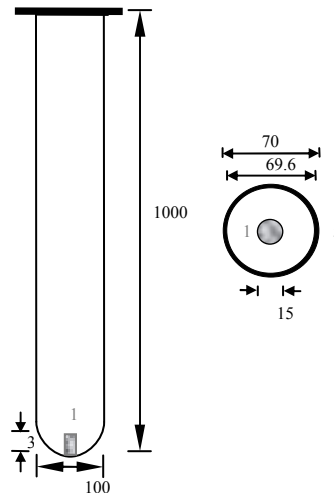
As suspensões de *Aphanothece microscópica* Nägeli foram mantidas em meio BG-11 (Braun – Grunow Medium), (RIPPKA et al., 1979), por 48 horas, à 30°C, pH 7,8, foto-período de 12 h e 2000 lux de luminosidade (QUEIROZ et al., 2002). A concentração celular foi determinada gravimetricamente, através da filtração de volume conhecido de meio de cultura, na fase exponencial de crescimento, em filtro de diâmetro 0,45 $\mu\text{m}$ , seco a 60°C por 24 h.

O meio BG-11 é composto por:  $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0,04  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,075 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,2 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{NaNO}_3$  (1,5 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (0,006 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{FeC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  ( $(\text{NH}_4)_2\text{HC}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (0,006 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8$  (0,001 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (2,86 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (1,81  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (0,222  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,39  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,079  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,040  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ).

## 2.3 DESENVOLVIMENTO DO EXPERIMENTO

Os experimentos foram conduzidos em bioreator tipo coluna de bolhas, conforme Figura 1, em sistema descontínuo, constituído de uma extensão cilíndrica de PVC com dimensões de 100 cm de altura e 10 cm de diâmetro e volume útil de 4,5L, tendo sua parte inferior acoplada a um sistema para promover a aeração de 1 VVM, no centro da base. O meio de cultivo utilizado foi o efluente de laticínio, previamente esterilizado a 1,1  $\text{Kgf cm}^{-2}$  por 15 min. Um volume de meio de cultivo, contendo em torno de 200  $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de células da cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli na fase exponencial de crescimento foi separado do sobrenadante e transferido para o reator sob aeração constante em pH 7,8 a 20°C, ausência de luminosidade, razão C/N 20 (glicose e cloreto de amônio), N/P 10(cloreto de amônio e fosfato de sódio) e tempo de cultivo de 24 h. Os

experimentos foram conduzidos em câmara com controle de temperatura (QUEIROZ et al., 2004).



**Figura 1** - Diagrama esquemático do bioreator heterotrófico  
Fonte: Elaboração do autor

## 2.4 SEPARAÇÃO DA BIOMASSA

A separação da biomassa foi realizada mediante ensaios em Teste de Jarros (Jar-Test Milan- Modelo JT 101) com seis jarros (copos com capacidade de 2000 mL, altura de 19 cm e largura de 12,5 cm), a temperatura ambiente de 25°C, com agitação rápida de 110 rpm durante 30 segundos, seguida de etapa lenta com velocidade de 50 rpm durante 10 segundos e tempo de sedimentação de 15 minutos (SILVA-MANETTI et al., 2011). Para isso, foram utilizados dois coagulantes: quitina em pH 3,0, 4,0 e 5,0 e tanino em pH 6,0, 7,0 e 8,0. Ambos coagulantes foram utilizados nas concentrações de 50 mg.L<sup>-1</sup>, 300 mg.L<sup>-1</sup> e 550 mg.L<sup>-1</sup>. Após o repouso, o sobrenadante foi coletado 2 cm abaixo da superfície e foi avaliado quanto aos parâmetros DQO, Turbidez, SS e ST, afim de verificar a eficiência de separação da biomassa, conforme Equação 1.

Equação 1

$$E = \left( 1 - \frac{C_B}{C_A} \right) \times 100$$

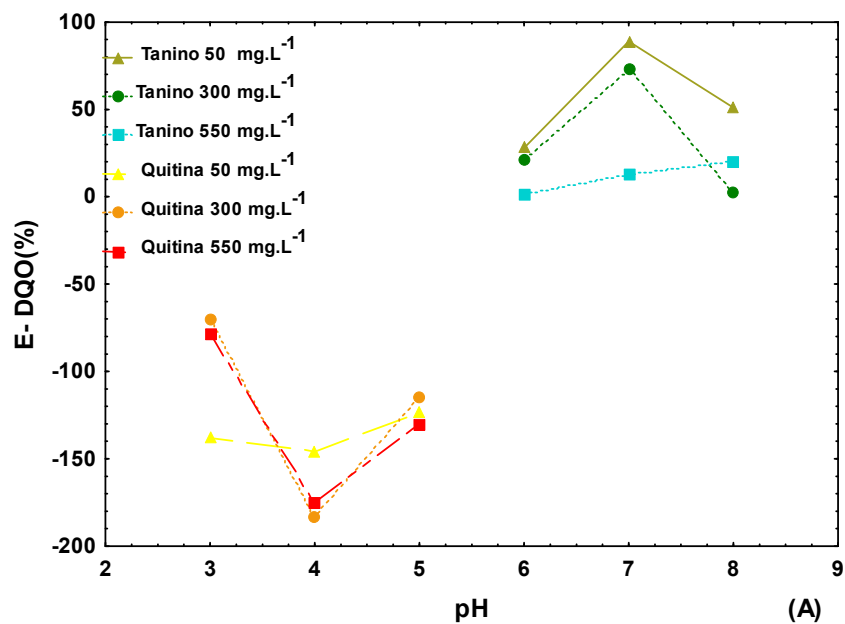
Onde: CA = concentração do constituinte no efluente antes da adição do coagulante;  
CB = concentração do constituinte após o tratamento com coagulante.

## 2.5 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados foram estatisticamente avaliados, conforme análise de variância e teste de comparação de média segundo Tukey a 95% de confiança.

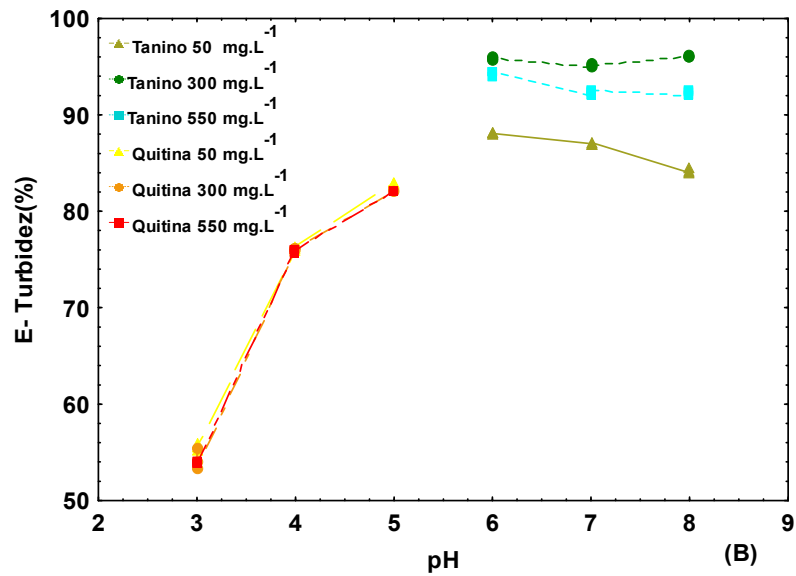
## 3 RESULTADO E DISCUSSÃO

As Figuras 2, 3, 4 e 5, juntamente com os dados da Tabela 1, expressam o efeito do pH e das concentrações dos polímeros quitina e taninona eficiência de remoção dos parâmetros considerados para avaliar a eficiência de separação da biomassa de *Aphanothece microscópica* Nægeli desenvolvida no efluente da indústria de laticínio.



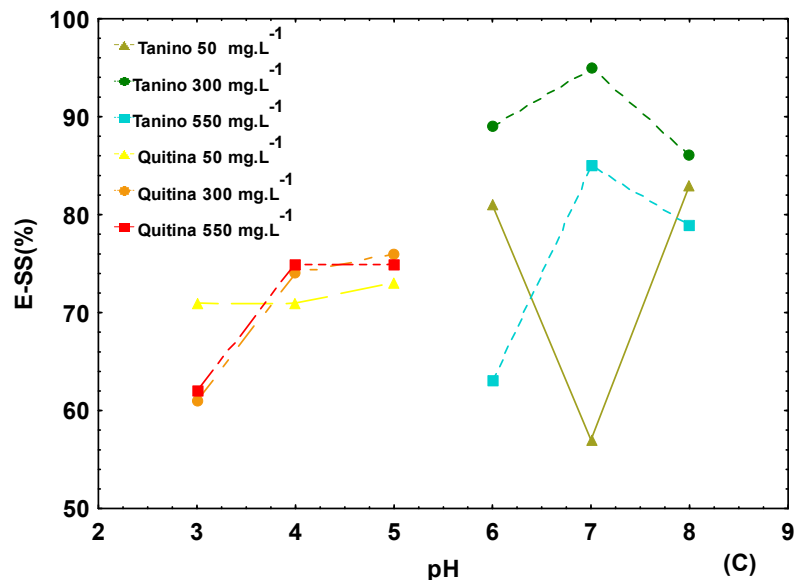
**Figura 2** - Efeito do pH e da concentração de coagulante na eficiência de remoção do parâmetro DQO pelos polímeros quitina e tanino  
Fonte: Elaboração do autor

Na Figura 2, observa-se que a eficiência de remoção do parâmetro DQO foi de 89% utilizando-se o tanino na concentração de 50 mg.L<sup>-1</sup> e de 73% na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>, ambas a pH 7,0.



**Figura 3** - Efeito do pH e da concentração de coagulante na eficiência de remoção de turbidez pelos polímeros quitina e tanino  
Fonte: Elaboração do autor

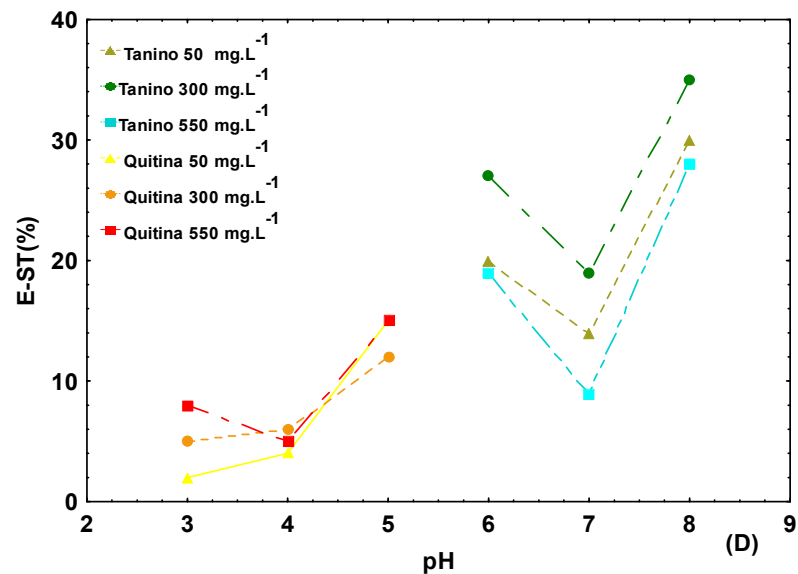
Na Figura 3, nota-se que ao utilizar quitina como coagulante obteve-se eficiências de remoção de turbidez superiores a 80%, utilizando-se pH 5,0, indiferente da concentração de quitina.



**Figura 4** - Efeito do pH e da concentração de coagulante na remoção de sólidos suspensos (SS) pelos polímeros quitina e tanino  
Fonte: Elaboração do autor

A partir da Figura 4 é possível verificar que, em pH 7,0, a eficiência de remoção de sólidos suspensos atingiu 95%, quando utilizou tanino como coagulante.





**Figura 5** - Efeito do pH e da concentração de coagulante nas eficiências de remoção de sólidos totais (ST) pelos polímeros quitina e tanino

Fonte: Elaboração do autor

Através dos dados expressos na Figura 5 foi possível verificar que as maiores remoções de sólidos totais se deram em pH 8,0, independente da concentração de tanino utilizada. Já o coagulante quitina apresentou menor eficiência, uma vez que estruturas de flocos maiores tendem a sofrer cisalhamento dificultando a sedimentação.

Analisando as figuras 2, 3, 4 e 5, verifica-se que é notória a superioridade do desempenho do tanino, quando comparado a quitina, para todos os parâmetros avaliados.

As microalgas apresentam a superfície carregada negativamente, o que as mantém dispersas. A carga elétrica superficial pode ser modificada pela adição de coagulantes, neutralizando ou invertendo as cargas elétricas repulsoras entre as células microalgais, promovendo a formação de agregados celulares. Esta técnica tem sido aplicada em tratamento de efluentes e remoção de microalgas (BUELNA et al., 1990; VOTOLINA et al., 1998; BASHAN et al., 2002; HARUN et al., 2010; DE GODOS et al., 2011).

Em decorrência das preocupações ambientais e econômicas, pesquisas que visam a aplicação de polímeros orgânicos para a remoção de biomassa tem sido destaque, por contribuírem para a redução de riscos ambientais, em função de suas propriedades biodegradáveis, quando comparados a coagulantes inorgânicos

(ÖZACAR; SENGIL, 2003; MULBRY et al., 2005; BOLTO; GREGORY, 2007; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010). Entre estes polímeros, os taninos são amplamente aplicados nas estações de tratamento de efluentes, por apresentarem a habilidade de desestabilizar colóides aniônicos (BELTRÁN-HEREDIA et al., 2010), e resultarem em elevadas remoções de matéria orgânica (SCHOFIELD; MBUGUA, 2001; SÁNCHEZ-MARTÍN et al., 2010).

Segundo Buelna et al. (1990), o processo de floculação aplicado em grandes escalas para separação de algas do meio de cultivo envolve diferentes fatores como pH, natureza do coagulante e concentração. Estes autores verificaram ao trabalhar com efluente de suinocultura, utilizando quitosana como coagulante, que a eficiência da floculação diminui com a concentração do coagulante. Esta constatação se reflete nos dados obtidos nas condições experimentais deste trabalho, quanto a remoção de DQO quando se utiliza o tanino em pH 7,0 (Figura 2). Observa-se maiores remoções de matéria orgânica de 89% e 73% a pH 7,0 e concentrações de 50mg.L<sup>-1</sup> e 300 mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente, com significativa diferença ( $p \leq 0,05$ ) em eficiência a 550 mg. L<sup>-1</sup> para o mesmo pH (Tabela 1). Isso sugere a necessidade de investigar o efeito deste coagulante em menores intervalos de concentração. Por outro lado, as maiores eficiências de remoção de turbidez e SS são registradas quando se utiliza a concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup>. Este comportamento é elucidado pelas Figuras 3 e 4.

**Tabela 1** - Teste de Tukey para avaliação das diferentes médias para os parâmetros avaliados utilizando tanino e quitina como coagulante.

Conc. (mg.L <sup>-1</sup> )	Tanino			Quitina		
	pH 6,0	pH 7,0	pH 8,0	pH 3,0	pH 4,0	pH 5,0
E-DQO(%)						
50	28,35 <sup>aA</sup>	88,82 <sup>aB</sup>	51,02 <sup>aC</sup>	-137,90 <sup>aA</sup>	-145,50 <sup>aA</sup>	-123,10 <sup>aA</sup>
300	20,79 <sup>bA</sup>	73,39 <sup>bB</sup>	2,67 <sup>bC</sup>	-70,23 <sup>bA</sup>	-183,30 <sup>bB</sup>	-115,3 <sup>aC</sup>
550	1,66 <sup>cA</sup>	13,69 <sup>cB</sup>	20,47 <sup>cB</sup>	-77,78 <sup>bA</sup>	-175,70 <sup>bB</sup>	-130,70 <sup>aC</sup>
E-Turbidez(%)						
50	87,66 <sup>aA</sup>	86,38 <sup>aA</sup>	83,25 <sup>aB</sup>	55,55 <sup>aA</sup>	76,63 <sup>aB</sup>	82,67 <sup>aC</sup>
300	97,33 <sup>bA</sup>	96,76 <sup>bA</sup>	95,98 <sup>bA</sup>	53,71 <sup>aA</sup>	76,67 <sup>aB</sup>	83,53 <sup>aC</sup>
550	92,67 <sup>cA</sup>	92,87 <sup>cA</sup>	92,71 <sup>cA</sup>	53,57 <sup>aA</sup>	74,84 <sup>aB</sup>	82,23 <sup>aC</sup>
E-SS(%)						
50	81,33 <sup>aA</sup>	51,17 <sup>aB</sup>	83,26 <sup>aA</sup>	71,18 <sup>aA</sup>	70,80 <sup>aA</sup>	73,30 <sup>aA</sup>
300	88,71 <sup>bA</sup>	94,95 <sup>bB</sup>	85,99 <sup>bC</sup>	60,70 <sup>bA</sup>	73,91 <sup>bB</sup>	75,39 <sup>bB</sup>
550	63,03 <sup>cA</sup>	84,48 <sup>cB</sup>	78,6 <sup>cC</sup>	61,90 <sup>bA</sup>	74,71 <sup>bB</sup>	74,70 <sup>bB</sup>
E-ST(%)						
50	20,45 <sup>aA</sup>	13,78 <sup>aB</sup>	29,76 <sup>aC</sup>	10,37 <sup>aA</sup>	15,45 <sup>aB</sup>	1,53 <sup>aC</sup>
300	27,06 <sup>bA</sup>	19,23 <sup>bB</sup>	36,47 <sup>bC</sup>	1,56 <sup>bA</sup>	1,24 <sup>aA</sup>	5,88 <sup>bB</sup>
550	18,66 <sup>aA</sup>	8,6 <sup>aB</sup>	28,8 <sup>aC</sup>	3,21 <sup>cA</sup>	4,34 <sup>aB</sup>	1,86 <sup>aC</sup>

Letras minúsculas comparação de diferentes concentrações de coagulantes no mesmo pH; letras maiúsculas comparação de diferentes pH na mesma concentração; letras iguais não apresenta diferença significativa;  $p \leq 0,05$ ; letras diferentes apresenta diferença significativa

Fonte: Elaboração do autor

Bolto e Gregory (2007), salientam particular atenção que deve ser dada a presença de polímeros residuais na água tratada. Esta questão se reflete nas eficiências de remoção registradas principalmente quando a quitina é utilizada.

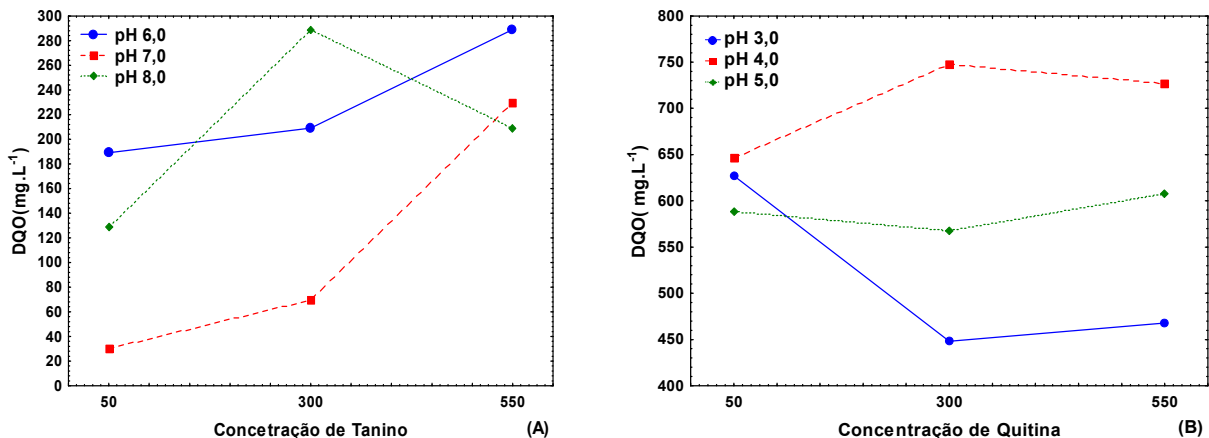
Avaliando os dados da Tabela 2, que caracteriza o efluente após tratamento por *Aphanthece microscópica* Nageli, observa-se elevada concentração em sólidos e alta turbidez, situação esta esperada, uma vez que dispersas na massa líquida, encontram-se os micro-organismos gerados no processo de tratamento. No entanto, são registradas concentrações de DQO (264 mg.L<sup>-1</sup>), dentro dos limites indicados pela legislação (CONSEMA 128/2006). Neste sentido, eficiências negativas de DQO registradas, quando se utiliza a quitina, podem ser atribuídas a DQO gerada em excesso em função da concentração de coagulante aplicado.

**Tabela 2** - Caracterização do efluente após o tratamento com *Aphanothece microscópica* Nägeli

Parâmetros	Bruto	Tratado
DQO(mg.L <sup>-1</sup> )	1288	264
SS(mg.L <sup>-1</sup> )	562	642
ST(mg.L <sup>-1</sup> )	1998	1699
SF(mg.L <sup>-1</sup> )	1430	1181
SV(mg.L <sup>-1</sup> )	856	729
Turbidez, NTU	293	314
pH	8,9	8,6

6 de repetições: Efluente Tratado: efluente após o tratamento com *Aphanothece microscópica* Nägeli; DQO: demanda química de oxigênio (mg L<sup>-1</sup>); SS: sólidos suspensos (mg L<sup>-1</sup>); ST: sólidos totais (mg L<sup>-1</sup>); sólidos fixos (mg L<sup>-1</sup>); sólidos voláteis (mg L<sup>-1</sup>); Turbidez(NTU); pH: potencial hidrogeniônico.  
Fonte: Elaboração do autor

A baixa solubilidade da quitina tem sido indicada como o maior fator limitante de sua utilização. Isso à parte, várias aplicações têm sido reportadas, dentre elas o tratamento de efluentes, tem recebido muita atenção (MAJETI, RAVI KUMAR, 2000). Por outro lado, segundo Damian et al., (2005), a massa molar da quitina é maior que 1000.000 Da, enquanto que nos taninos é da ordem de 500 a 3000 Da (BATTESTIN; MATSUDA, MACEDO, 2004).



**Figura 6** - Concentração de DQO(mg.L<sup>-1</sup>) residual do tanino(A); Concentração de DQO(mg.L<sup>-1</sup>) residual da quitina(B), após a separação da biomassa  
Fonte: Elaboração do autor

Bilanovic e Shelef (1988), chamam a atenção para o efeito da força iônica do meio e da massa molar do polímero no processo de separação de microalgas, podendo estar atribuído às diferenças no comportamento dos polímeros e ao peso molecular, afetando a força iônica da solução. As diferenças de massa associadas às propriedades específicas de cada polímero, como a solubilidade, podem justificar as ineficiências de remoção de DQO obtidas, quando a quitina é utilizada.

O efluente quando tratado com tanino, em qualquer condição, apresenta concentrações de DQO nos limites indicados pela legislação (CONSEMA 128/2006). O mesmo não é observado para os valores de DQO residual obtidos para o efluente tratado com quitina.

As figuras 6A e 6B expressam as concentrações em DQO residual no efluente após separação da biomassa e mediante ação dos polímeros em análise. Observa-se um aumento nas concentrações de DQO mais fortemente evidenciado sob a ação da quitina.

No entanto, no que se refere a remoção da turbidez e SS são registradas eficiências de remoção na ordem de 80% e 75%, para as maiores concentrações de tanino (300- 550mg.L<sup>-1</sup>) e ao maior pH avaliado (7). Por outro lado, são registradas importantes eficiências de remoções de turbidez e SS a pH 4 e 5, independente da concentração quando se utiliza a quitina como coagulante (Tabela 1). Estes dados demonstram que a quitina pode ser uma alternativa para a remoção de biomassa, se devidamente otimizadas as condições de sua aplicação.

O desempenho de coagulantes orgânicos a diferentes concentrações e pH é amplamente estudado (BILANOVIC; SHELEF, 1988; BUELNA et al., 1990; SARKAR et al., 2006). A concentração de coagulante é um parâmetro crítico no processo de floculação aliada fortemente à dependência do pH, principalmente no que diz respeito a velocidade de floculação. Tem sido evidenciado nível menor de concentração de coagulante para máximas remoções de biomassa, bem como de parâmetros referenciais, de separação de biomassa a um dado pH (BUELNA et al., 1990). Nesse sentido, novos intervalos de concentrações de quitina devem ser testados, visando obter maior eficiência de remoção de DQO, de modo que o efluente tratado encontre-se dentro dos limites indicados pela legislação.

#### **4 CONCLUSÕES**

Foi avaliado o efeito dos polímeros quitina e tanino na separação de biomassa de *Aphanothece microscópica* Nägeli desenvolvido no efluente da indústria de laticínio. Nas condições experimentais ficou demonstrada maior

eficiência quando utiliza o tanino na concentração de 300 mg.L<sup>-1</sup> em pH7,0, sendo registradas eficiências de remoção de turbidez e SS.

Os resultados demonstram ainda que a quitina pode ser uma alternativa no uso do processo de separação de biomassa, uma vez otimizada as condições para sua aplicação.

## 5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas concedidas e apoio financeiro (Processos 307206/2011 e 564588/2008-3/ MCT/CNPQ 027/2007, aprovados por edital).

## 6 REFERÊNCIAS

AL-MUTAIRI, N.Z., HAMODA, M.F., AL-GHUSAIN, I.A. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Bioresource Technology** v. 95, p. 115-119, 2004.

ANIRUDHAN, T. S.; SUCHITHRA, P. S. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. **Applied Clay Science** v. 42, p. 214-223, 2008.

APHA – American Public Health Association. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. Washington, 2005.

BANU, R.; ANANDAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I.-T. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy** v. 82, p. 812-819, 2008.

BASHAN, L. E; MORENO, M; HERNANDEZ, J.P.; BASHAN, Y. Removal bacterium *Azospirillum brasilense* of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting. **Water Research** v. 36, p. 2941-2948, 2002.

BASTOS, R.G.; QUEIROZ, M.I.; ALMEIDA, T.L.; BENERI, R.L.; ALMEIDA, R.V.; PADILHA, M.. Remoção de nitrogênio e matéria orgânica do efluente da parboilização do arroz por *Aphanothece microscópica Nægeli* na ausência de luminosidade. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental** v. 9, n. 2, p. 112-116, 2004.

- BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. Fontes e Aplicações de Tanino e tanases em Alimentos.. **Alimento Nutrição**, Araraquara, v.15, n.1, p.63-72, 2004.
- BENGUELLA, B; BENAÏSS, H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 201, n. 1-3, 5, p.143-150, 2002.
- BELTRÁN-HEREDIA, J. SÁNCHEZ-MARTÍN, J. GÓMEZ-MUNOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal** v.162, p. 1019-1025, 2010.
- BILANOVIC, S.; SHELEF, G. Flocculation of microalgal with cationic Polymers- effects of medium salinity. **Biomass**, v.17, p.65-76, 1988.
- BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2301-2324, 2007.
- BUELNA, G.; BHATTARAI, K.K.; NOUE, J. DE LA.; TAIGANIDES, E. P.; Evolution of various flocculants for the recovery of algal biomass grown on pig-waste. **Biological wastes** v. 31, p. 211-222, 1990.
- BRASIL. IBAMA – Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. II. CEPERG – Centro de Pesquisa e Gestão dos Recursos Pesqueiros Lagunares e Estuarinos. III. Projeto Estatística Pesqueira. DESEMBARQUE DE PESCADOS NO RIO GRANDE DO SUL 2006, 2007, 2009. Disponível em : <<http://www4.icmbio.gov.br/ceperg/paginas/menu.php?id=8>>. Acesso em: 20 mar 2012.
- CHIMENOS, J.M.; FERNANDEZ, A.I.; HERNANDEZ, A.; HAURIE, L.; ESPIELL, F.; AYORA, C. Optimization of phosphate removal in anodizing aluminum wastewater. **Water Research** v. 40, p.137-43, 2006.
- CRINI, G.; BADOT, P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.** v. 33, p. 399-447, 2008.
- DAMIAN, C.; BEIRÃO, L, H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M, L P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais.**Alim. Nutr.**, Araraquara, v. 16, n. 2, p. 195-205, 2005.
- DE-GODOS, I.; GUZMAN, H. O.;SOTO, R.;GARCÍA-ENCINA, P. A., BECARES, E.;MUÑOZ, R.; VARGAS, V. A. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. **Bioresource Technology** v. 102, p. 923-927, 2011.
- DOLPHEN,R; SAKKAYAWONG, N; THIRAVETYAN, P; NAKBANPOTE, W. Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. **Journal of Hazardous Materials** v.145, p. 250-255, 2007.

DOLPHEN, R; THIRAVETYAN, P. Adsorption of melanoidins by chitin nanofibers. **Chemical Engineering Journal** v.166, p. 890-895, 2011.

HAMDANI, A.; MOUNTADAR, M.; ASSOBEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. **International Journal of Dairy Technology**. v. 58, p. 83-88, 2005.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** v.14 p.1037-1047, 2010.

HORNES, M.; SILVA, A. G.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M.I. Influência dos compostos nitrogenados na concentração de proteína da cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** v. 3, p. 364-371, 2010.

JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.Q.; QUEIROZ, M.I.; NETTO, F.M. Caracterização da fração protéica da cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli cultivada no efluente da parboilização do arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** v. 26, p. 482-488, 2006.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M.. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production., **Bioresource Technology** v. 99, p. 4199-4205, 2008.

KUSHWAHA, J. P., SRIVASTAVA, V. C., MALL I. D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants:Parametric and disposal studies. **Water Research** v. 44, p. 5867-5874, 2010.

LALIBERTÉ, G.; LESSARD, P.; DE LA NOÛE, J.; SYLVESTRE, S. Effect of phosphorus addition on nutrient removal from wastewater with the cyanobacterium *Phormidium bohneri*. **Bioresource Technology**. v. 59, p. 227-233, 1997.

MAJETI, N.V.; RAVI KUMAR. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers** v. 46, p. 1-27, 2000.

MOLINA-GRIMA, E., BELARBI, E.-H., ANCIÉN FERNÁNDEZ, F.G., ROBLES-MEDINA, A., CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnol. Adv.** v. 20, p. 491-515, 2003.

MULBRY, W., KEBEDE-WESTHEAD, E., PIZARRO, C., SIKORA, L. Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer. **Bioresour. Technol.** v. 96, p. 451-458, 2005.

NAKANO, Y.; TAKESHITA, K.; TSUTSUMI, T. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed tannin gel, **Water Res.** v. 35, p. 496-500, 2001.

ÖZACAR, M., SENGIL, A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 229, n. 1, p. 85-96, 2003.



PIZARRO, C.; MULBRY, W.; BLERSCHA, D.; KANGASA, P. An economic assessment of algal turf scrubber technology for treatment of dairy manure effluent. **Ecological engineering**. v. 26 p. 321-327, 2006.

PIZZI, Tannins: major sources, properties and applications. In: M. Belgacem, A. Galdini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Sources*, **Elsevier**, Amsterdam, 2008.

QUEIROZ, M. I.; BASTOS, R. G.; BENERI, R. L.; ALMEIDA, R. G. Evaluación del crecimiento de la *Aphanothece microscopica* Nägeli en las aguas residuales de la parbolización del arroz. **Información Tecnológica**. La Serena. v. 13, n. 1, p. 61-66, 2002.

QUEIROZ, M. I.; BENERI, R.; BASTOS, R.; ALMEIDA, R. Single-cell protein production by *Aphanothece microscopica* Nägeli in rice parboiled effluent. **Food Science and Biotechnology**. v. 13, n. 1, p. 142-150, 2004.

QUEIROZ, M.I. ; JACOB, E.; ZEPKA, L.Q.; BASTOS, R. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. **Bioresource Technology** v. 98, p. 2163-2169, 2007.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**. Great Britain. n. 111. p. 01-61, 1979.

SINHA, S., YOON, Y., AMY, G., YOON, J. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes, **Chemosphere** n. 57, p. 1115-1122, 2004.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GRAGERA-CARVAJAL, J.; SALGUERO-FERNÁNDEZ, J. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. **Kinetics and equilibrium studies Journal of Hazardous Materials** v. 174, p. 9-16, 2010.

SANCHO, M. E. M.; CASTILLO, J. M. J.; YOUSFI, F. Photoautotrophic consumption of phosphorus by *Scenedesmus obliquus* in a continuous culture. Influence of light intensity. **Process Biochemistry**. v. 34, p. 811-818, 1999.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P.P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse. **Desalination** v. 195, p. 141-152, 2006.

SARATALE, R.G.; SARATALE, G.D.; CHANG, J.S.; GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* v. 42, p. 138-157, 2011.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. **Journal of Environmental Management** v. 86, p. 481-497, 2008.

SCHOFIELD, P., MBUGUA, D.M., PELL, A.N. Analysis of condensed tannins: a review, *Animal Feed Science and Technology* v. 91, n. 1, p. 21-40, 2001.

SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Fish processing wastewater treatment by combined biological and chemical processes aiming at water reuse. **Desalination and Water Treatment**. v. 29, p. 196-202, 2011.

SINHA, S., YOON, Y., AMY, G., YOON, J. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes, **Chemosphere** v. 57, p. 1115-1122, 2004.

SONGKROAH, C; NAKBANPOTE, W; THIRAVETYAN, P. Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin. *Process Biochemistry* v. 39, n. 11, p.1553-1559, 2004.

TOLAIMATE, A.; DESBRICRES, J.; RHAZIA, M.; ALAGUIC, A.; VINCENDOND, M.; VOTTERO, P.. On the Influence of Deacetylation Process on the Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin. **Polymer** v. 41, p. 256-269, 2000.

TONDI, G., OO, C.W., PIZZI, A., THEVENON, M.F. Metal absorption of tannin-based rigid foams, **Industrial Crops and Products** v. 29, n. 2-3, p. 336-340, 2009.

VIEIRA, J.G.; MANETTI, A. G. S.; JACOB-LOPES, E.; QUEIROZ, M.I. Uptake of phosphorus from dairy wastewater by heterotrophic cultures of cyanobacteria. **Deswater** v. 40, p. 224-230, 2012.

VOLTOLINA, D.; CORDERO, B.; NIEVES, M.; SOTO, L. P. Growth of *Snedesmus* sp. in artificial wastewater. **Bioresource Technology**. v. 68, p. 265-268, 1998.

WANG, B., LI, Y., WU, N., LAN, C.Q. CO<sub>2</sub> mitigation using microalgae. **Appl. Microbiol. Biotechnol** v. 79, p. 707-718, 2008.

WANG, L, LI, Y., CHEN, P., MIN, M., CHEN, Y., ZHU, J., RUAN, R. Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp. **Bioresour. Technol.** v.101, p. 2623-2628, 2010.

ZENG, D.; WU, J.; KENNEDY, J. F. Application of a chitosan flocculant to water treatment. **Carbohydrate Polymers** v. 71, p. 135-139, 2008.

ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; GOLDBECK, R.; QUEIROZ, M. I. Production and biochemical profile of the microalgae *Aphanothece microscópica* Nageli submitted to different drying conditions. **Chemical Engineering and Processing** v. 47, p.1305-1310, 2008.

**CAPÍTULO 4**  
**CONCLUSÃO GERAL**

#### 4 CONCLUSÃO GERAL

O processo de coagulação/floculação mostrou-se eficiente na remoção de biomassa, resultante do tratamento biológico do efluente de laticínio com a cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli. O pH, o tipo e a concentração de coagulante influenciam significativamente na remoção dos parâmetros avaliados. As melhores condições para remoção de biomassa para cada coagulante se deu com: cloreto férrico 300 mg.L<sup>-1</sup> em pH 6,0, sulfato de alumínio 550 mg.L<sup>-1</sup> em pH 8,0, tanino 300 mg.L<sup>-1</sup> no pH 7,0. O cloreto férrico mostrou-se mais eficiente no processo de coagulação/floculação, obtendo maiores eficiência de remoção de DQO e turbidez, além de causar menor impacto ao meio ambiente.

Porém, quando utilizado quitina como coagulante, verificou-se que em pH 4,0 e 5,0 a concentração utilizada mostrou-se indiferente, uma vez que o potencial de remoção de SS e turbidez não foi influenciado pela concentração. Isso sugere que este polímero necessita de mais investigações para sua utilização na remoção de biomassa.

**CAPÍTULO 5**  
**REFERÊNCIAS**

## REFERÊNCIAS

ABNT – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR-9800**: para lançamento de efluentes líquidos industriais no sistema coletor público de esgoto sanitário. Rio de Janeiro, 1987. 6 p.

AHMAD, A. L.; SUMATHI, S.; HAMEED, B. H.. Residual oil and suspended solid removal using natural adsorbents chitosan, bentonite and activated carbon: A comparative study. **Chemical Engineering Journal** v. 108, n. 1, p. 175-185, 2005.

AL-MALACK, M.H.; ABUZAID, N.S.; EL-MUBARAK, A.H. Coagulation of polymeric wastewater discharged by a chemical factory, **Water Res.**, v. 33, p. 521-529, 2007.

AL-MUTAIRI, N.Z., HAMODA, M.F., AL-GHUSAIN, I.A. Coagulant selection and sludge conditioning in a slaughterhouse wastewater treatment plant. **Bioresource Technology** v. 95, p. 115-119, 2004.

ANIRUDHAN, T. S.; SUCHITHRA, P. S. Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments. **Applied Clay Science** v. 42, p. 214-223, 2008.

ANNADURAI, G.; LING, L. Y.; LEE, J. F.. Adsorption of reactive dye from an aqueous solution by chitosan: isotherm, kinetic and thermodynamic analysis. *Journal of Colloid and Interface Science* n. 286, p. 36-42, 2008.

APHA. American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington, 2005.

ARAÚJO, S. C.; GARCIA, V.M.T. Growth and biochemical composition of the diatom *Chaetoceros* cf. *wighamii* brightwell under different temperature, salinity and carbon dioxide levels. I. Protein, carbohydrates and lipids. **Aquaculture** n. 246, p. 405- 412, 2005.

ARDELEAN, I., ZARNEA, G. Photosynthesis respiration interplay in cyanobacteria: fundamentals and application. In: Subramanian, G., Kaushik, B.D., Venkataraman, G.S. (Eds.), *Cyanobacterial Biotechnology*. **Science Publishers Inc.** USA, p. 103-107, 1995.

BABU, G. S.; et al.. Effect of lindane on the growth and metabolic activities of cyanobacteria. **Ecotoxicology and Environmental Safety**. v. 48, p. 219-221, 2001.

BAGGIO, O. C.; STANDLER, E.; LARANJEIRAS, M. C. M., “Extração e Preparação de Quitinae Quitosana”. **Revista de Química Industrial**. Departamento de Química – UFSC. Florianópolis, SC. 1989.

BAIRD, M. E.; MIDDLETON, J. H. On relating physical limits to the carbon: nitrogen ratio of unicellular algae and benthic plants. **Journal of Marine Systems**, 2004.

BALANNEC, B.; VOURCH, M.; RABILLER-BAUDRY, M.; CHAUFER, B. Comparative study of different nanofiltration and reverse osmosis membranes for dairy effluent treatment by dead-end filtration. **Separation and Purification Technology** v. 42, p. 195-200, 2005

BANU, R.; ANANDAN, S.; KALIAPPAN, S.; YEOM, I.-T. Treatment of dairy wastewater using anaerobic and solar photocatalytic methods. **Solar Energy** v. 82, p. 812-819, 2008.

BASHAN, L. E.; et al. Removal of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting bacterium *Azospirillum brasilense*. **Water Research** v. 36, p. 2941-2948, 2002.

BASTOS, R.G.; QUEIROZ, M.I.; ALMEIDA, T.L.; BENERI, R.L.; ALMEIDA, R.V.; PADILHA, M.. Remoção de nitrogênio e matéria orgânica do efluente da parboilização do arroz por *Aphanothece microscópica Nägeli* na ausência de luminosidade. **Revista Engenharia Sanitária e Ambiental** v. 9, n. 2, p. 112-116, 2004.

BASTOS,R.G.; SEVERO, M.; VOLPATO, G.; JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.; QUEIROZ, M.I. Bioconversão do nitrogênio do efluente da parboilização do arroz por incorporação em biomassa da cianobactéria *Aphanothece microscópica* Nägeli. **Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal of Applied Science** v. 5, n. 3, p. 258-264, 2010.

BATTESTIN, V.; MATSUDA, L. K.;MACEDO, G. A. Fontes e Aplicações de Tanino e tanases em Alimentos.. **Alimento Nutrição**, Araraquara, v.15, n.1, p.63-72, 2004.

BEART, J. E.; LILLEY, T. H.; HASLAM, E. Plant polyphenols-secondary metabolism and chemical defence. **Phytochemisrry** v. 24, n.1, p. 33-38, 1985.

BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUNOZ, M.C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal** n. 162, p. 1019-102, 2010.

BENGUELLA, B; BENAÏSS, H. Effects of competing cations on cadmium biosorption by chitin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 201, n. 1-3, 5, p. 143-150, 2002.

BILANOVIC, D., ANDARGATCHEW, A., KROEGER, T., SHELEF, G. Freshwater and marine microalgae sequestering of CO<sub>2</sub> at different C and N concentrations – response surface methodology analysis. **Energy Convers. Manage** v. 50, p. 262-267, 2009.

BILANOVIC, S.; SHELEF, G. Flocculation of microalgal with cationic Polymers- effects of medium salinity. **Biomass** v. 17, p. 65-76, 1988.

BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. **Water Research** v. 41, n.11, p. 2301-2324, 2007.

BRASIL, Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura, MPA Ministério da Pesca e Aquicultura, Brasília, 2012. Disponível em: <[http://www.mpa.gov.br/images/Docs/Informacoes\\_e\\_Estatisticas/Boletim%20Estat%20C3%ADstico%20MPA%202010.pdf](http://www.mpa.gov.br/images/Docs/Informacoes_e_Estatisticas/Boletim%20Estat%20C3%ADstico%20MPA%202010.pdf)>. Acesso em: 20 mar 2012.

BRASIL. IBAMA - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis. II. CEPERG – Centro de Pesquisa e Gestão dos Recursos Pesqueiros Lagunares e Estuarinos. III. Projeto Estatística Pesqueira. DESEMBARQUE DE PESCADOS NO RIO GRANDE DO SUL 2006, 2007, 2009. Disponível em: <<http://www4.icmbio.gov.br/ceperg/paginas/menu.php?id=8>>. Acesso em: 20 mar 2012.

BRASIL. **LO n. 1898/2009 - DL. LICENÇA DE OPERAÇÃO DA COOPERATIVA SUL RIOGRANDENSE DE LATICÍNIOS Ltda.** Capão de Leão, RS, 2009.

BUELNA, G.; BHATTARAI, K.K.; NOUE, J. DE LA.; TAIGANIDES, E. P.; Evolution of various flocculants for the recovery of algal biomass grown on pig-waste. **Biological wastes** v. 31, p. 211-222, 1990.

CALIJURI, M. C.; ALVES, M. S.A.; SANTOS, A. A. **Cianobactérias e Cianotoxinas em Águas Continentais.** São Carlos, Ed. Rima, 109p, 2006.

CASTAING, J.-B.; MASSÉ, A. PONTIÉ, M; SÉCHET, V.; HAURE, J.; JAOUEN, P. Investigating submerged ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) membranes for seawater pre-treatment dedicated to total removal of undesirable micro-algae. **Desalination** v. 253, p. 71-77, 2010.

CHEN, J.-J.; YEH, H.-H. The mechanisms of potassium permanganate on algae removal. **Water Research** v. 39, p. 4420-4428, 2005.

CHEN, J-J; YEH, H-H.;TSENG, I-C.; Effect of ozone and permanganate on algae coagulation removal – Pilot and bench scale tests. **Chemosphere** v. 74, p. 840-846, 2009.

CHEN, Y. M., LIU, J.C., YIH-HSU JU. Flocculation removal of algal from water. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces** v. 12, p. 49-55, 1998.

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, p. 324-329, 2006.

CHIMENOS, J.M.; FERNANDEZ, A.I.; HERNANDEZ, A.; HAURIE, L.; ESPIELL, F.; AYORA, C. Optimization of phosphate removal in anodizing aluminum wastewater. **Water Research** v. 40, p.137-143, 2006.

CONTRERAS, E. M.; GIANNUZZI, L.; ZARITZKY, N. E. Growth kinetics of the filamentous microorganism *Sphaerotilus natans* in a model system of a food industry wastewater. **Water Research.** v. 34, n. 18, p. 4455-4463, 2000.



CRAGGS, R. J.; McAULEY, P. J.; SMITH, V. J. Wastewater nutrient removal by marine microalgae grown on a corrugated raceway. **Water Research**. v. 31, n. 7, p. 1701-1707, 1997.

CRAVEIRO, A. A.; QUEIROZ, D. C. Quitosana a fibra do futuro, **Parque de Desenvolvimento Tecnológico** – PADETEC, Fortaleza – CE, 1999.

CRINI, G.; BADOT, P-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. **Prog. Polym. Sci.** v. 33, p. 399-447, 2008.

DAMIAN, C.; BEIRÃO, L, H.; FRANCISCO, A.; ESPÍRITO SANTO, M, L P.; TEIXEIRA, E. Quitosana: um amino polissacarídeo com características funcionais. **Alim. Nutr.**, Araraquara v. 16, n. 2, p. 195-205, 2005.

DE GODOS, I., VARGAS, V.A., BLANCO, S., GARCÍA, M.C., SOTO, R., GARCÍA-ENCINA, P.A., BECARES, E., MUÑOZ, R. A comparative evaluation of microalgae for the degradation of piggery wastewater under photosynthetic oxygenation. **Bioresour. Technol.** v. 101, n. 14, p. 5150-5158, 2010.

DEGODOS, I.; GUZMAN, H. O.;SOTO, R.;GARCÍA-ENCINA, P. A., BECARES, E.;MUÑOZ, R.; VARGAS, V. A. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. **Bioresource Technology** v. 102, p. 923-927, 2011.

DE-BASHAN, L. E; MORENO, M; HERNANDEZ, J.P.; BASHAN, Y. Removal bacterium *Azospirillum brasilense* of ammonium and phosphorus ions from synthetic wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* coimmobilized in alginate beads with the microalgae growth-promoting. **Water Research**. v. 36, p. 2941-2948, 2002.

DE-GODOS, I.; GUZMAN, H. O.;SOTO, R.;GARCÍA-ENCINA, P. A., BECARES, E.;MUÑOZ, R.; VARGAS, V. A. Coagulation/flocculation-based removal of algal-bacterial biomass from piggery wastewater treatment. **Bioresource Technology** v. 102, p. 923-927, 2011.

DOLPHEN, R; THIRAVETYAN, P. Adsorption of melanoidins by chitin nanofibers. **Chemical Engineering Journal** v. 166, p. 890-895, 2011.

DOLPHEN,R; SAKKAYAWONG, N; THIRAVETYAN, P; NAKBANPOTE, W. Adsorption of Reactive Red 141 from wastewater onto modified chitin. **Journal of Hazardous Materials** v. 145, p. 250-255, 2007.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G, GONÇALVES, J. O.; PINTO L. A. DE A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de solução aquosa utilizando carvão ativado, terra diatomácea, quitina e quitosana: Estudos de equilíbrio e termodinâmica . **Química Nova** v. 34, n. 7, 2011.

FAO. Programa de leite e Qualidade Embrapa Gado de corte. **R. Zoccal** 2008. Classificação mundial dos principais países produtores de leite de vaca no ano de

2007. Disponível em: <<http://www.cnp.gl.embrapa.br/nova/informacoes/estatisticas/producao/tabela0212.php>>. Acesso em: 24 nov 2011.

GAO, S.; YANG, H. J.; TIAN, J.; MA, F.; TU, G.; DU, M.. Electro-coagulation–flotation process for algae removal. **Journal of Hazardous Materials** v.177, p. 336-343, 2010.

GONZÁLEZ, L. E.; CAÑIZARES, R. O.; BAENA, S. Efficiency of ammonia and phosphorus removal from a Colombian agroindustrial wastewater by the microalgae *Chlorella vulgaris* and *Scenedesmus dimorphus*. **Bioresource Technology**. v. 60, p. 259-262, 1997.

GUIBAL, E.; ROUSSY, J. Coagulation and flocculation of dye-containing solutions using a biopolymer (Chitosan). **Reactive & Functional Polymers** v. 67, p. 33-42, 2007.

HALPERIN, DELLA R.; ZULPA DE CAIRE, G.; ZACCARO DE MULLE, M. C. Contenido Proteico de *Aphanothece stagnina* (Sprengel). A. Braun (*Cyanophyta, Chorococcaceae*). **Physis sección B**. Buenos Aires, v. 33, n. 87, p. 159-164, 1974.

HAMDANI, A.; MOUNTADAR, M.; ASSOBBHEI, O. Comparative study of the efficacy of three coagulants in treating dairy factory waste water. **International Journal of Dairy Technology**. v. 58, p. 83-88, 2005.

HARUN, R.; SINGH, M.; FORDE, G. M.; DANQUAH, M. K. Bioprocess engineering of microalgae to produce a variety of consumer products. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v.14, p.1037-1047, 2010.

HENDERSON, R. K.; BAKER, A.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The impact of differing cell and algogenic organic matter (AOM) characteristics on the coagulation and flotation of algae. **Water Research** v. 44, p. 3617-3624, 2010.

HENDERSON, R.; PARSONS, S. A.; JEFFERSON, B. The impact of algal properties and pre-oxidation on solid–liquid separation of algae. **Water Research** v. 42, p. 1827-1845, 2008.

HENG, L.; JUN, N.; WEN-JIE, H.; GUIBAL, L. Algae removal by ultrasonic irradiation–coagulation. **Desalination** v. 239, p. 191-197, 2009.

HORNES, M.; QUEIROZ, M. I. Efeito da razão C/N e do inoculo na remoção de nitrogênio do efluente da indústria da pesca pela cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Vetor**, Rio Grande v. 15, n. 1, p. 25-32, 2005.

HORNES, M.; SILVA, A. G.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Influência dos compostos nitrogenados na concentração de proteína da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** v. 3, p. 364-371, 2010.

IBGE. Pesquisa da Pecuária municipal. **R. Zoccal**. Ranking da produção Anual Leite por Estado no Brasil no ano de 2007. Disponível em: <<http://www.cnp.gl.embrapa>>.

br/nova/informacoes/estatisticas/producao/tabela0240.p. Último acesso em: 24 nov 2012.

IRDEMEZ, S.; DEMIRCIOGLU, N.; SEVKI, Y.; BINGUL, Z. The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. **Separation and Purification Technology** v. 52, p. 218-23, 2006.

JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.Q.; PINTO, L.A.A.; QUEIROZ, M.I. Characteristics of thin-layer drying of the cyanobacterium *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Chemical Engineering and Process** v. 46, p. 63-69, 2007.

JACOB-LOPES, E.; ZEPKA, L.Q.; QUEIROZ, M.I.; NETTO, F.M. Caracterização da fração protéica da cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli cultivada no efluente da parboilização do arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos** v. 26, p. 482-488, 2006.

JANCZUKOWICZ, W.; ZIELINSKI, M.; DEBOWSKI, M.. Biodegradability evaluation of dairy effluents originated in selected sections of dairy production., **Bioresource Technology** v. 99, p. 4199-4205, 2008.

JARUSUTTHIRA, C., AMY, G., CROU'É, J.P., Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EFOM) isolates on NF and UF membranes, **Desalination** v. 145, p. 247-258, 2002.

JEFFERSON, B.; BURGESS, J. E.; PICHON, A.; HARKNESS, J.; JUDD, S. J. Nutrient addition to enhance biological treatment of greywater. **Water Research**, v. 35, p. 2702-2710, 2001.

KUSHWAHA, J. P., SRIVASTAVA, V. C., MALL I. D. Treatment of dairy wastewater by inorganic coagulants: Parametric and disposal studies. **Water research** v. 44, p. 5867-5874, 2010.

LALIBERTÉ, G.; LESSARD, P.; DE LA NOÛE, J.; SYLVESTRE, S. Effect of phosphorus addition on nutrient removal from wastewater with the cyanobacterium *Phormidium bohneri*. **Bioresource Technology**. v. 59, p. 227-233, 1997.

LINCOLN, E. P.; WILKIE, A. C.; FRENCH, B. T. Cyanobacterial process for renovating dairy wastewater. **Biomass and Bioenergy**. v. 10, n. 1, p. 63-68, 1996.

LOURENZO, S.O.; MARQUEZ. U.; FILHO. J. M.; BARBARINO, E.; AIDAR. E. Changes in Biochemical profile of *Tetraselmis gracilis* I. Compostion of two culture media. **Aquaculture** n.148, p.153 -168, 1997.

MAJETI, N.V.; RAVI KUMAR. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers** v. 46, p. 1-27, 2000.

MASSÉ, L.; MASSÉ, D. I. The effect of environmental and process parameters on flocculation treatment of high dry matter swine manure with polymers. **Bioresource Technology**, v.101, n.16, p. 6304-6308, 2010.

MATHUR, N. K.; NARANG, K. C. Chitin and chitosan: versatile polysaccharides from marine animals. **Journal of Chemical Education**, v.67, n. 11, p. 938-942, 1990.

MOLINA-GRIMA, E., BELARBI, E.-H., ANCIÉN FERNÁNDEZ, F.G., ROBLES-MEDINA, A., CHISTI, Y. Recovery of microalgal biomass and metabolites: process options and economics. **Biotechnol. Adv.** v. 20, p. 491-515, 2003.

MULBRY, W., KEBEDE-WESTHEAD, E., PIZARRO, C., SIKORA, L. Recycling of manure nutrients: use of algal biomass from dairy manure treatment as a slow release fertilizer. **Bioresour. Technol.** v. 96, p. 451-458, 2005.

MULKERRINS, D.; O'CONNOR, E.; LAWLEE, B.; BARTON, P.; DOBSON, A. Assessing the feasibility of achieving biological nutrient removal from wastewater at an Irish food processing factory. **Bioresource Technology** v. 91, p. 207-214, 2004.

MUNAVALLI, G.R.; SALER, P.S. Treatment of dairy wastewater by water hyacinth. **Water Science Technology** v. 59, p.713-722, 2009.

MUNÖZ, R. GUIEYSSE, B. Algal-bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: A review. **Water Research** v. 40, p. 2799-2815, 2006.

NAKANO, Y.; TAKESHITA, K.; TSUTSUMI, T. Adsorption mechanism of hexavalent chromium by redox within condensed tannin gel, **Water Researcher** v. 35, p. 496-500, 2001.

ÖZACAR, M., SENGIL, A. Evaluation of tannin biopolymer as a coagulant aid for coagulation of colloidal particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* v. 229, n. 1, p. 85-96, 2003.

PIZARRO, C.; MULBRY, W.; BLERSCHA, D.; KANGASA, P. An economic assessment of algal turf scrubber technology for treatment of dairy manure effluent. **Ecological engineering** v.26, p.321-327, 2006.

PIZZI, Tannins: major sources, properties and applications, in: M. Belgacem, A. Galdini (Eds.), *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Sources*, Elsevier, Amsterdam, 2008.

QUEIROZ, M. I.; BASTOS, R. G.; BENERI, R. L.; ALMEIDA, R. G. Evaluación del crecimiento de la *Aphanothece microscopica* Nägeli en las aguas residuales de la parbolización del arroz. **Información Tecnológica**. La Serena. v. 13, n. 1, p. 61-66, 2002.

QUEIROZ, M. I.; BENERI, R.; BASTOS, R.; ALMEIDA, R. Single-cell protein production by *Aphanothece microscopica* Nägeli in rice parbolized effluent. **Food Science and Biotechnology**. v. 13, n. 1, p. 142-150, 2004.

QUEIROZ, M. I. ; LOPES, E. J. ; ZEPKA, L. Q. ; NETTO, F. M. . Caracterização da Fração Protéica da Cianobactéria *Aphanothece microscopica* Nägeli Cultivada no Efluente da Parboilização do Arroz. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, p. 482-488, 2006.

QUEIROZ, M.I. ; JACOB, E.; ZEPKA, L.Q.; BASTOS, R. The kinetics of the removal of nitrogen and organic matter from parboiled rice effluent by cyanobacteria in a stirred batch reactor. **Bioresource Technology** v. 98, p. 2163-2169, 2007.

QUEIROZ, M. I.; HORNES, M.; SILVA, A. G.; MITTERER, M. L. . Application of coagulants in pretreatment of fish wastewater using factorial design. **Desalination** ,Amsterdam, v. 1, p. 208-214, 2009.

RIPPKA, R.; DERUELLES, J.; WATERBURY, J. B.; HERDMAN, M.; STANIER, R. Y. Generic assignments strain histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **Journal of General Microbiology**. Great Britain. n. 111. p. 01-61, 1979.

ROMANO, I.; BELLITTI, R.; NICOLAUS, B.; LAMA, N.; MANCA, C.; PAGNOTA, E.; GAMBACORTA, A. Lipid profile: a useful chemotaxonomic marker for classification of a new cyanobacterium in *Spirulina* genus. **Phytochemistry** n. 50, p. 560-568, 2000.

ROUX, D.G.; FERREIRA, D.; HUNDT, H.L.; MALAN, E. Structure, stereochemistry, and reactivity of natural condensed tannins as basis for their extended industrial application, **Applied Polymer Symposium** v. 1, n. 28, p. 335-353, 1975.

RYPKA, R., DERUELLES, J., WATERBURY, J.B., HERDMAN, M.; STANIER, R.Y., 1979. Generic assignments. Strain Histories and properties of pure cultures of cyanobacteria. **J. of General Microbiol** n. III, p.111, 1979.

SAG, Y., AKTAY, Y. Mass transfer and equilibrium studies for the sorption of chromium ions onto chitin. **Process Biochem** v. 36, n. 1-2, p. 157-173, 2001.

SAKKAYAWONG, N.; THIRAVETYAN, P.; NAKBANPOTE, W.. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan. *Journal of Hazardous Materials*: v. 145, n. 1, p. 250-255, 2007.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; GRAGERA-CARVAJAL, J.; SALGUERO-FERNÁNDEZ, J.. Novel tannin-based adsorbent in removing cationic dye (Methylene Blue) from aqueous solution. Kinetics and equilibrium studies. **Journal of Hazardous Materials** n. 174, p. 9-16, 2010.

SANCHO, M. E. M.; CASTILLO, J. M. J.; YOUSFI, F. Photoautotrophic consumption of phosphorus by *Scenedesmus obliquus* in a continuous culture. Influence of light intensity. **Process Biochemistry**. v. 34, p. 811-818, 1999.

SARATALE, R.G.; SARATALE, G.D.; CHANG, J.S.; GOVINDWAR, S.P. Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* v. 42, p. 138-157, 2011.

SARKAR, B.; CHAKRABARTI, P.P.; VIJAYKUMAR, A.; KALE, V. Wastewater treatment in dairy industries-possibility of reuse. **Desalination** v. 195, p. 141-152, 2006.

SATYAWALI, Y.; BALAKRISHNAN, M. Wastewater treatment in molasses-based alcohol distilleries for COD and color removal: A review. **Journal of Environmental Management** n. 86, p. 481-497, 2008.

SCHOFIELD, P., MBUGUA, D.M., PELL, A.N. Analysis of condensed tannins: a review, **Animal Feed Science and Technology** n. 91. n. 1, p. 21-40, 2001.

SILVA, E. B.; ISOLDI, L. A.; QUEIROZ, M. I.; KOETZ, P. R.; PIEDRAS, S.R. N. Remoção de nutrientes em águas residuária da indústria de conservas utilizando *Aphanothece microscopica* Nägeli. **Vetor**, Rio Grande v. 15, n. 1, p. 19-23, 2005.

SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Application of coagulants in pretreatment of fish wastewater using factorial Design. **Desalination and Water Treatment** v. 1, p. 208-214, 2009.

SILVA-MANETTI, A. G.; HORNES, M. O.; MITTERER, M. L.; QUEIROZ, M. I. Fish processing wastewater treatment by combined biological and chemical processes aiming at water reuse. **Desalination and Water Treatment**. v. 29, p.196- 212, 2011.

SINHA, S., YOON, Y., AMY, G., YOON, J. Determining the effectiveness of conventional and alternative coagulants through effective characterization schemes, **Chemosphere** v. 57, p. 1115-1122, 2004.

SONGKROAH, C; NAKBANPOTE, W; THIRAVETYAN, P. Recovery of silver-thiosulphate complexes with chitin. **Process Biochemistry** v. 39, n. 11, p. 1553-1559, 2004.

SUBRAMANIAN, G.; THAJUDDIN, N. Cyanobacterial biodiversity and potential applications in biotechnology. **Current Science** v.89, n.1, p. 47-57, 2005.

SUKENIK, A.; BILANOVIC, D.; SHELEF, G. Flocculation of Microalgae in Brackish and Sea W.. **Biomass** v. 15, p. 187-199, 1988.

SYDNEY E. B.; STURMA W.; CARVALHO J. C. DE.; THOMAZ-SOCCOL V.; LARROCHE C., PANDEY A.; SOCCOL C. R. Potential carbon dioxide fixation by industrially important microalgae. **Bioresource Technology** v. 101, p. 5892-5896, 2010.

SYNOWICKI, J.; AL-KATEEB, N. A. A. Q.. The recovery of protein hydrolysate during enzymatic isolation of chitin from shrimp *Crangon crangon* processing discards. **Food Chemistry** v. 68, n. 2, p. 147-152, 2003.

TAM, N.F.Y.; WONG, Y.S. Effect of immobilized microalgal bead concentrations on wastewater nutrient removal. **Environmental Pollution** v. 107, p. 145-151, 2000.

TING, C. S.; ROCAP, G.; KING, J.; CHISHOLM, S. W. Cyanobacterial photosynthesis in the oceans: The origins and significance of divergent light-harvesting strategies. **Trends in Microbiology** v 10, p. 134-142, 2002.

TOILAIMATE, A.; DESBRIČRES, J.; RHAZIA, M.; ALAGUIC, A.; VINCENDOND, M.; VOTTERO, P.. On the Influence of Deacetylation Process on the Physicochemical Characteristics of Chitosan from Squid Chitin. **Polymer** v. 41, p. 256-269, 2000.

TONDI, G., OO, C.W., PIZZI, A., THEVENON, M.F. Metal absorption of tannin-based rigid foams, **Industrial Crops and Products** v. 29, n. 2-3, p. 336-340, 2009.

TRAVIESO, L.; BENÍTEZ, F.; SÁNCHEZ, E.; BORJA, R.; MARTÍN, A.; COLMENAREJO, M.F. Batch mixed culture of *Chlorella vulgaris* using settled and diluted piggery waste. **Ecological Engineering** v. 28, p. 158-165, 2006.

UDUMAN, N., QI Y.; DANQUAH, M.K.; HOADLEY, A. F.A. Marine microalgae flocculation and focused beam reflectance measurement. **Chemical Engineering Journal** n. 162, p. 935-940, 2010.

UZUN, I.; GÜZEL, F.. Rate studies on the adsorption of some dyestuffs and p-nitrophenol by chitosan and monocarboxymethylate (mcm)-chitosan from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials** n. B118, p. 141-154, 2005.

VENDRUSCOLO, N.; MARTINS, A.S. Tratamento de Efluente de Industria de Transformadores pó meio de processos de coagulação/Floculação, Fotoperoxidação e Adsorção em Carvão Ativado. **Sociedade Brasileira de Química**, SP, 2005.

VIEIRA, J.G.; MANETTI, A. G. S.; JACOB-LOPES, E.; QUEIROZ, M.I. Uptake of phosphorus from dairy wastewater by heterotrophic cultures of cyanobacteria. **Deswater** v. 40, p. 224-230, 2012.

VOLTOLINA, D.; CORDERO, B.; NIEVES, M.; SOTO, L. P. Growth of *Snedesmus* sp. in artificial wastewater. **Bioresource Technology** v. 68, p. 265-268, 1998.

VOURCH, M., BALANNEC, B., CHAUFER B., DORANGE G. Treatment of dairy industry wastewater by reverse osmosis for water reuse. **Desalination** v. 219, p. 190-202, 2008.

WALSTRA, P. Casein sub-micelles: do they exist. **International Dairy Journal** n. 9, p. 189-192, 1999.

WANG, B., LI, Y., WU, N., LAN, C.Q. CO<sub>2</sub> mitigation using microalgae. **Appl.Microbiol. Biotechnol** v. 79, p. 707-718, 2008.

WANG, L, LI,Y., CHEN, P., MIN, M., CHEN, Y., ZHU, J., RUAN, R. Anaerobic digested dairy manure as a nutrient supplement for cultivation of oil-rich green microalgae *Chlorella* sp. **Bioresour. Technol.** v. 101, p. 2623-2628, 2010.

WESKA, R.F.; MOURA, J.M.; BATISTA, L.M.; RIZZI, J.; PINTO, L.A.A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. **Journal of Food Engineering** v. 80, p. 749-753, 2007.

WONG, Y.C.; SZETO, Y.S.; CHEUNG, W.H.; MCKAY, G. Adsorption of Acid Dyes on

Chitosan – Equilibrium Isotherm Analyses. **Process Biochemistry**, v. 39, n. 6, p. 695-704, 2004.

YANG, SHU-FANG; TAY, JOO-HWA, LIU, Y. Inhibition of free ammonia to the formation of aerobic granules. **Biochemical Engineering Journal**. v. 17, p. 41-48, 2004.

YOO, S., KEPPEL C., SPALDING M., JANE J. Effects of growth condition on the structure of glycogen produced in cyanobacterium *Synechocystis* sp. PCC6803. **International Journal of Biological Macromolecules** v. 40, p. 498-504, 2007.

ZENG, D. ; WU, J.; KENNEDY, J. F. Application of a chitosan flocculant to water treatment. **Carbohydrate Polymers** v. 71, p. 135-139, 2008.

ZENG, Y., PARK, J. Characterization and coagulation performance of a novel inorganic polymer coagulant—Poly-zinc-silicate-sulfate. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** v. 334, p. 147-154, 2009.

ZEPKA, L. Q.; JACOB-LOPES, E.; GOLDBECK, R.; QUEIROZ, M. I. Production and biochemical profile of the microalgae *Aphanothece microscópica* Nageli submitted to different drying conditions. **Chemical Engineering and Processing** v. 47, p. 1305-1310, 2008.