

(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00886

(22) Data de depozit: 11/12/2019

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2021 BOPI nr. 6/2021

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
CHIMIE ȘI PETROCHIMIE - ICECHIM,  
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• VELEA SANDA, STR.ZAMBILELOR NR.6,  
BL.60, ET.2, AP.5, SECTOR 2, BUCUREȘTI,  
B, RO;

• GALAN ANA-MARIA, ȘOS.SĂLAJ,  
NR.349, BL.1, SC.1, AP.46, SECTOR 5,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PAULENCO ANCA, STR.SĂNDULEȘTI,  
NR.1, BL.Z11, SC.1, ET.10, AP.66,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• VINTILA ALIN CRISTIAN NICOLAE,  
STR.ALEXANDRU LĂPUȘNEANU, NR.19,  
BL.7, SC.A, AP.1, PLOIEȘTI, PH, RO

(54) **PROCEDEU ȘI ECHIPAMENT PENTRU RECOLTAREA  
ÎN REGIM CONTINUU A BIOMASEI MICROALGALE  
PRIN PROCESE DE ELECTROCOAGULARE-FLOCULARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu și la un echipament pentru recoltarea în regim continuu a biomasei microalgale prin procese de electrocoagulare-floculare, procedeu având o productivitate ridicată de 300 litri suspensie algală/24 ore, o eficiență de recuperare de 90%, la o intensitate a curentului electric de 90 mA/cm<sup>2</sup>, cu timp de staționare de 30 secunde și timp de sedimentare de 5 minute. Procedeu conform invenției utilizează o tulpină algală de 424 - 1 *Nannochloris* sp. cu care se prepară inoculul necesar experimentului în pahare Erlenmeyer, timp de 8...10 zile până la atingerea densității optice de 0,8 și până la atingerea fazei exponențiale de creștere, timp în care se păstrează temperatura la 25±2°C, după care inoculul este transferat într-un bazin (c) deschis de cultivare, la un raport volumetric de 1 volum inocul la 9 volume de mediu nutritiv Zarrouk, unde începe procesul de recoltare zilnică a unei cantități de 300 litri de suspensie microalgală care se prelucrează pentru concentrare în sistemul de electro-coagulare și floculare - sedimentare alcătuit dintr-o incintă (a) din Al cu un volum de 120 ml și un volum util de 100 ml și un electrod sacrificial tot din Al cu suprafața de 24,55 cm<sup>2</sup> alimentat cu o sursă de curent tip MPS 6003 la o intensitate de 3,22 A, suspensia microalgală coagulată fiind evacuată continuu într-un bazin (d) separator de unde se separă 85% supernatant, care conține 10% din biomasa algală și, la partea inferioară a vasului separator se colectează biomasa algală concentrată de 20 g/l cu factor de concentrare 5, care va fi ulterior supusă operației de centri-

fugare, iar suspensia algală recuperată, cu o concentrație de 0,2 g/l Al se utilizează într-o nouă etapă de cultivare. Echipamentul conform invenției este constituit dintr-un reactor (a) de electrocoagulare, o sursă (b) de curent electric, un bazin (c) cu suspensie microalgală, un bazin (d) cu suspensie microalgală coagulată și pompe (e) pentru recircularea suspensiei.

Revendicări: 4  
Figuri: 2

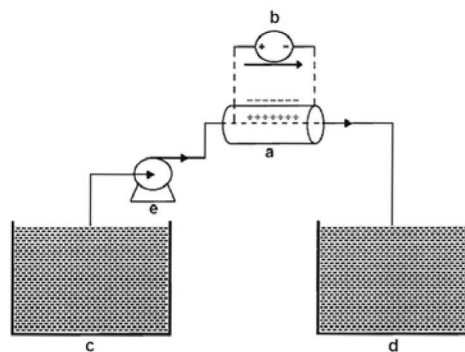


Fig. 1



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI	
Cerere de brevet de invenție	
Nr. ....	a 2019 ep 886
Data depozit .....	11-12-2019

**PROCEDEU SI ECHIPAMENT PENTRU RECOLTAREA IN REGIM CONTINUU A  
BIOMASEI MICROALGALE PRIN PROCESE DE ELECTROCOAGULARE  
FLOCULARE.**

Prezenta invenție se refera la un procedeu inovativ de intensificare a procesului de recoltare a biomasei microalgale in regim continuu si la un echipament de realizare a acesteia prin procese de electro-coagulare si floculare, procedeu si echipament care asigura performante comparabile cu cele publicate (Shuman et al., 2014), respectiv eficienta de recuperare de cca 90 %, la o intensitate a curentului electric de  $90 \text{ mA/cm}^2$ , timp de aplicare 30 secunde si timp de sedimentare 5 minute.

Cultivarea si utilizarea microalgelor au capatat o dezvoltare spectaculoasa in ultimele trei decenii, datorita multiplelor aplicații, cum ar fi captarea si sechestrarea durabila a dioxidului de carbon din emisii industriale, epurarea avansata a apelor reziduale, utilizarea biomasei microalgale ca sursa neconventionala de lipide, antioxidanti, pigmenti, proteine, fitohormoni, fitocatalizatori, etc. Cu toate acestea, cultivarea si utilizarea microalgelor nu este sustenabila din punct de vedere economic datorita costurilor ridicate de recoltare ale acestora, costuri care ajung pana la 20-30% din costul biomasei microalgale (Mata, T.M., Martins, A.A., Caetano, N.S., 2010. Microalgae for biodiesel production and other applications: Review. Renew. Sustain. Energy Rev. 14 (1), 217-232) . Concentrațiile scazute ale microalgelor in mediul de crestere ( 2-5 g/litru) fac ca recoltarea si separarea acestora prin diverse tehnici, care includ coagularea și flocularea, flotarea, centrifugarea și filtrarea sau diverse combinatii ale acestora, sa fie foarte costisitoare. Se cunosc diverse tehnici de recoltare a microalgelor, bazate pe procese mecanice, chimice, biologice si electrice (Demirbas, 2010; Ho et al., 2011). De cele mai multe ori operatiile de centrifugare și filtrare sunt precedate de coagulare și floculare pentru a îmbunătăți eficiența recoltării și pentru a reduce costurile (Grima și colab., 2003). Cele mai frecvente metode utilizate pentru recoltarea microalgelor sunt procedee in doua etape care presupun treapta I de concentrare primara a suspensiei, de la cca 2% pana la 7% si ulterior concentrarea avansata pana la 15-25% substanta solida (Chen et al., 2011) sau procedee intr-o singura etapa (Uduman și colab., 2010; Brennan și Owende, 2010).



Eficiența procesului de recoltare se exprima prin Eficiența de Recuperare ( RE) și Factorul de Concentrare (CF) (Pahl și colab., 2013). Concentrația celulelor microalgale în mediul nutritiv de creștere pot fi determinate prin densitate optică ( absorbanta), prin măsurarea numărului de celule de microalgae cu microscopul electronic, prin măsuratori gravimetrice sau prin determinarea conținutului de clorofilă.

Recoltarea biomasei microalgale prin centrifugare prezintă, la nivel de laborator, o serie de avantaje legate de rata mare de recuperare a biomasei, dar pentru aplicarea la scară mare, consumul de energie, durata procesului, întreținerea echipamentului și mai ales costul ridicat al centrifugelor generează costuri ridicate ale procesului (Mata și colab., 2010).

Coagularea este o etapă utilă în procesul de recoltare a microalgelor, celulele microalgale prezentându-se sub forma unui sistem stabil, cu suprafața încărcată negativ, având ca rezultat o sedimentare foarte lentă. Treapta preliminară de coagulare-floculare, în procesul de recoltare, poate fi indusă cu ajutorul coagulanților chimici, care trebuie să îndeplinească anumite criterii de eficiență, toxicitate, durabilitate, să nu contamineze biomasa microalgala și nici mediul nutritiv, în vederea reutilizării acestuia. Flocularea poate fi realizată, de asemenea, cu ajutorul mijloacelor biologice, metoda nerecomandată la scară largă datorită unor dezavantaje ca sensibilitate ridicată la pH, contaminarea biomasei recoltate și imposibilitatea reciclării mediului nutritiv. Prezența nutrienților fosfor, azot, amoniac, materie organică dizolvată, tipul de algă și temperatura pot influența doza optimă de coagulant (Show și colab., 2015).

Tehnica de electro-coagulare este folosită în procesul de recoltare a algelor, cu avantaje legate de consumul redus de substanțe chimice și energie, comparativ cu centrifugarea (Vandamme și colab., 2011; Lee și colab., 2013; Chen și colab., 2015). În acest proces coagulanții sunt generați prin oxidarea electrolică a electrodului sacrificial, cu o eficiență de recuperare de 80 – 95% (Chen și colab., 2011). Eficiența procesului depinde de materialul din care este construit electrodul, timpul de electroliză, densitatea de curent, pH-ul și compoziția suspensiei de microalgae. Dintre materialele de construcție pentru electrod, sunt recomandate aluminiul și fierul (Lee și colab., 2013; Xu și colab., 2010; Dassey și Theegala, 2014).

Dezavantajele legate de acest procedeu se referă la necesitatea înlocuirii și întreținerii electrodului, creșterea temperaturii suspensiei micro- algale, modificări ale pH-ului, prezența ionilor metalici în mediul nutritiv (Vandamme și colab., 2011).



Electroflotarea este un proces de migrare a celulelor microalgale la suprafața apei cu ajutorul bulelor fine de hidrogen generate la catod, prin electroliza, proces ce nu necesită utilizarea de substanțe chimice, dar consumurile energetice mari reprezintă un dezavantaj principal al acestei metode. (Chen și colab., 2011).

Având în vedere criteriile care stau la baza selectării celor mai eficiente tehnici de recoltare pentru biomasa micro-algală, dintre care: specificitatea tulpinilor microalgale, calitatea biomasei, timpul de procesare, costurile echipamentelor, consumurile energetice, rezultă că procesele de recoltare prin coagulare / floculare, centrifugare și filtrare sunt cele mai recomandate tehnici de recoltare pentru aplicații cum ar fi biocombustibili, suplimente alimentare, epurări ape reziduale. Se recomandă utilizarea operației de centrifugare sau filtrare după etapa preliminară de coagulare/floculare.

Literatura de specialitate nu prezintă date referitoare la procedee și echipamente de recoltare a biomasei microalge prin procese de electro-coagulare. Informațiile existente se referă la studii comparative ale procesului în regim discontinuu, cu electrozi de aluminiu sau fier. Mecanismul de coagulare-floculare pe cale electrochimică este comparat cu cel în care se utilizează coagulanți chimici, iar cantitatea de aluminiu, respectiv, fier, necesară pentru coagularea unui litru de suspensie microalgală cu un conținut de 3 g/l a fost evaluată la 80 până la 250 mg alum/ 1 litru (Shelef și colab., 1984), pentru recoltarea algei *Chlorella minutissima*. Aceste constatări coincid cu rezultatele lui Cañizares et al. (2009) privind utilizarea electro-coagularii-flocularii pentru tratarea apelor reziduale provenite din industria textile. Experimentele au fost efectuate la temperatura camerei într-un reactor de PVC de 20/5/15 cm, cu 1 l suspensie microalgală, cu 2 electrozi sub formă de plăci metalice paralele, cu suprafața de 200 cm<sup>2</sup>, așezate la o distanță de 4,4 cm, un electrod de aluminiu sau fier, drept anod și un electrod inert, de IrO<sub>2</sub> / TiO<sub>2</sub>, drept catod. Anodul și catodul au fost conectați la o sursă de curent continuu (EHQ Power PS3010).

Eficiența de recuperare microalgală a fost determinată pe baza scăderii densității optice a suspensiei microalgale măsurată la 550 nm cu spectrometru UV-VIS Thermo Scientific Nicolet).

Principalul dezavantaj al procesului de recoltare prin electro-coagulare-floculare, descris până în prezent, constă în aceea că se propune utilizarea acestuia în sistem discontinuu, cu viteze mici de procesare, timpuri mari de staționare și productivitate scăzută.



Procedeul inovativ de recoltare a biomasei microalgale si echipamentul de electro-coagulare-floculare, prototip, conform prezentei inventii, prezentate in Fig.1 si Fig.2, inlatura dezavantajele majore ale sistemelor de pretratament existente, prin aceea ca opereaza in sistem continuu, cu o productivitate ridicata de 288 litri suspensie algala/24 ore, cu o eficienta de recuperare de cca 90 %, la o intensitate a curentului electric de 90 mA/cm<sup>2</sup>, timp de stationare de 30 secunde si timp de sedimentare 5 minute.

Este un alt obiect al prezentei inventii acela ca echipamentul prototip de electro-coagulare-floculare descries in Fig.2 alcatuit dintr-o incinta cilindrica din aluminiu si un electrod sacrificial din aluminiu, cu volumul de 120 ml. volum util 100 ml. si suprafata electrodului de Al de 24,55 cm<sup>2</sup>, alimentat cu o sursa de tip MPS 6003S (Matrix Electronica, Madrid, Spania), de intensitate și tensiune controlabile, poate fi integrat in sistemul de evacuare/colectare a suspensiei de biomasa microalgala.

Alt obiect al prezentei inventii il reprezinta performantele semnificative ale procedurii in ceea ce priveste eficienta de recuperare de peste 90%, factorul de concentrare de minim 5, timpul de stationare si consumul redus de energie, cu pana la 10% al procesului de electro-coagulare pentru sedimentarea si concentrarea suspensiei microalgale

Procedeul conform inventiei este alcatuit din urmatoarele etape :

Cultivarea heterotrofa a tulpinilor microalgale, pe mediul mineral specific, in bazin deschis de 10 m<sup>3</sup>, timp de 8 – 10 zile, pana la atingerea densitatii optice de 0,8 ( determinata cu un Spectrofotometru Biomate 3 Thermo, Scientific, Massachusetts, SUA)) cand se incepe recoltarea continua, a cca 10% din volumul suspensiei microalgale, concomitent cu completarea sistemului cu mediu nutrient recuperat dupa faza de recoltare a suspensiei microalgale prin procedeul de electro-floculare-coagulare si separare.

Procesarea continua a suspensiei microalgale recoltata, conform schemei prezentata in Fig.1, in echipamentul prototip de electro-coagulare-floculare descries in Fig.2, alcatuit dintr-o incinta cilindrica din aluminiu si un electrod sacrificial din aluminiu, cu volumul de 120 ml. volum util 100 ml. si suprafata electrodului de Al de 24,55 cm<sup>2</sup>, alimentat cu o sursa de tip MPS 6003S (Matrix Electronica, Madrid, Spania), la o intensitate a curentului de 3,22 A,

Sedimentarea suspensiei coagulate si separarea prin decantare, a cca 15% din aceasta ca suspensie de biomasa algala concentrate ( care contine cca 90% din biomasa algala ) in vederea procesarii ulterioare prin centrifugare, de restul de 85% suspensie de biomasa microalgala



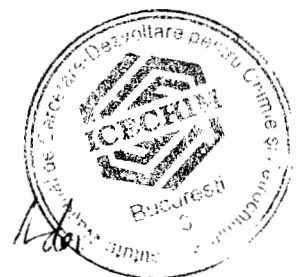
epuizata, care mai contine cca 10% biomasa algala, in vederea reutilizarii acesteia pentru completarea mediului nutrient de cultivare microalgae.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- Propune un procedeu de recoltare a biomasei microalgale, in sistem continuu, cu o productivitate ridicata de cca 300 litri suspensie algala/24 ore,
- Propune un echipamentul prototip de electro-coagulare-floculare de mici dimensiuni alcatuit dintr-o incinta cilindrica din aluminiu si un electrod sacrificial din aluminiu, cu volumul de 120 ml. volum util 100 ml. si suprafata electrodului de Al de 24,55 cm care asigura procesarea unui volum semnificativ de biomasa microalgala pe unitate de timp;
- Asigura obtinerea unor performante ridicate ale procesului de electro-floculare-coagulare, respectiv o eficienta de recuperare de peste 90% si un factor de concentrare de minim 5;
- Asigură recircularea a peste 85% din mediul nutrient de crestere recoltat zilnic, pentru o noua etapa de crestere a microalgelor;

Exemplu de realizare a inventiei :

Tulpina algala utilizata este tulpina 424-1 de *Nannochloris* sp., provenita din colectia de tulpini a INCDCP-ICECHIM, depozitata sub numărul CCAP 251/10 la Culture Collection of Algae and Protozoa (CCAP), SAM Research Services Ltd., Scottish Marine Institute, Aryll, UK. Inoculul necesar efectuării experimentului se prepara în pahare Erlenmeyer, timp de 8-10 zile, la temperatura ambiantă, până la faza exponențială de creștere. Monitorizarea spectrofotometrica a extincției probelor recoltate zilnic pe lungimea de unda 678 nm a permis identificarea punctului de trecere de la faza creșterii inductive la perioada creșterii exponențiale a vitezei de crestere a tulpinilor investigate. După atingerea fazei de crestere exponențiala, inoculul a fost transferat într-un bazin deschis de cultivare la un raport volumetric de 1 volum inocul la 9 volume mediu nutritiv Zarrouk ( Tabel 1.)



Tab. 1.Compoziția mediului nutritiv Zarrouk

Componenți mediu	Zarouk
NaHCO <sub>3</sub>	16,80 g/l
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,50 g/l
NaNO <sub>3</sub>	1,875 g/l
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,00 g/l
NaCl	1,00 g/l
MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O	0,20 g/l
CaCl <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	0,04 g/l
Soluție de microelemente*	1 ml
Soluție de Fe chelatat**	5 ml

\*Micronutrienți soluție stoc (g/l): H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, 2,860; MnSO<sub>4</sub> · 4H<sub>2</sub>O, 2,030; ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 0,222; MoO<sub>3</sub> (85%) 0,018; Cu SO<sub>4</sub> · 5H<sub>2</sub>O 0,079; Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 0,494.

\*\* Pentru prepararea soluției stoc de Fe chelatat s-au dizolvat în 80 ml de apă distilată 0,69 g de FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O și 0,93g Na<sub>2</sub>EDTA. După fierbere pentru o scurtă durată de timp și răcire la temperatura camerei se aduce soluția finală la un volum de 100 ml.

Se cultivă heterotrof tulpina de *Nannochloris* sp., timp de circa 8 zile, până la atingerea densității optice de 0,8 timp în care se pastrează temperatura în intervalul 25 ± 2<sup>0</sup>C , După 8-10 zile, când se ajunge în stadiul de creștere exponențială, se începe procesul de recoltare zilnică a unei cantități de cca 300 litri de suspensie microalgala, care se prelucrează pentru concentrare în sistemul de electro-coagulare și floculare-sedimentare descris în Figura nr.2, alcătuit dintr-o incintă cilindrică din aluminiu și un electrod sacrificial din aluminiu, cu volumul de 120 l.



volum util 100 ml. si suprafata electrodului de Al de  $24,55 \text{ cm}^2$ , alimentat cu o sursa de tip MPS 6003S (Matrix Electronica, Madrid, Spania), la o intensitate a curentului de 3,22 A,

Suspensia microalgala coagulata se evacueaza continuu intr-un vas separator, de unde se separa cca 85% supernatant, ce contine cca 10% din biomasa algala si, la partea inferioara a vasului separator se colecteaza biomasa algala concentrata (cca 20 g/l; Factor de concentrare 5) care va fi ulterior supusa operatiei de centrifugare in vederea procesarii avansate.

Continutul de Al prezent in suspensia microalgala in urma procesului de electroliza, determinata prin ICP-OS indica o concentratie de 0,2 g/l Al in suspensia algala recuperata, concentratie care face posibila reutilizarea acesteia intr-o noua etapa de cultivare a microalgelor.





## PROCEDEU SI ECHIPAMENT PENTRU RECOLTAREA IN REGIM CONTINUU A BIOMASEI MICROALGALE PRIN PROCESE DE ELECTROCOAGULARE FLOCULARE

### REVEDICARI

1. Procedeu *caracterizat prin aceea ca* propune un procedeu inovativ de recoltare a biomasei microalgale si un echipament prototip de electro-coagulare-floculare, conform Fig.1 si Fig.2, in sistem continuu, cu o productivitate ridicata de cca 300 litri suspensie algala/24 ore, cu o eficienta de recuperare de cca 90 %, la o intensitate a curentului electric de 90 mA/cm<sup>2</sup>, timp de stationare de 30 secunde si timp de sedimentare 5 minute.

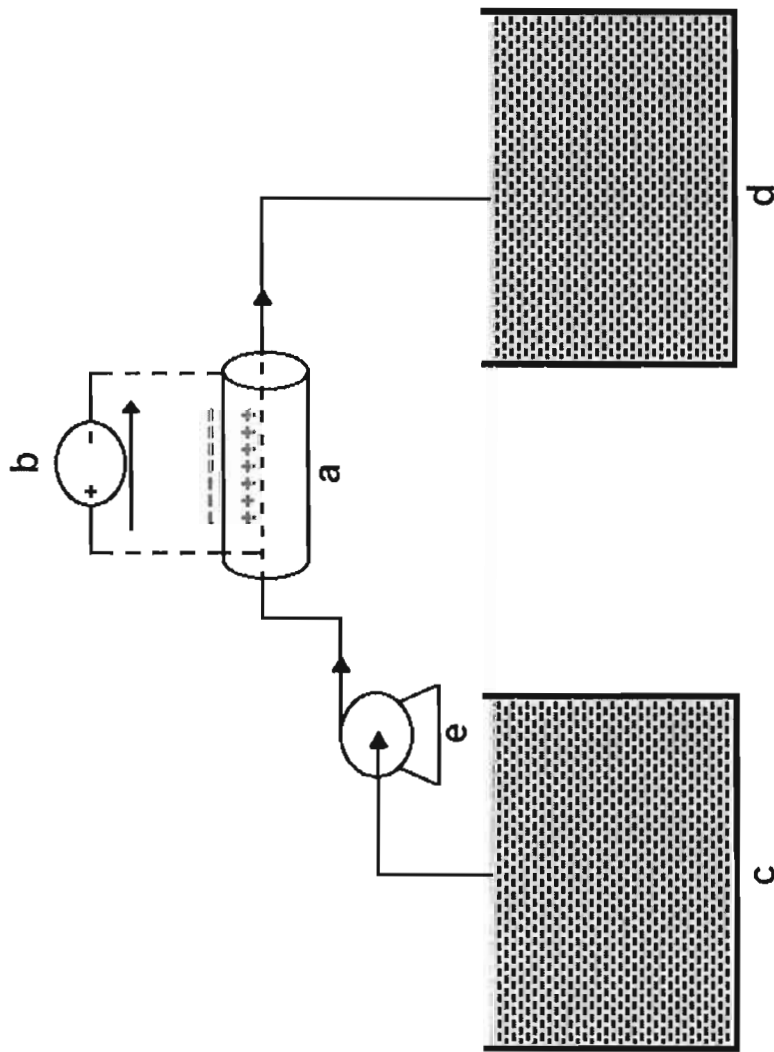
2. Procedeu conform revendicarii 1 *caracterizat prin aceea ca* echipamentul prototip de electro-coagulare-floculare descries in Fig.2 este alcatuit dintr-o incinta cilindrica din aluminiu, cu lungimea de 17 cm si diametrul de 3 cm. cu volumul de 120 ml. si volum util 100 ml. , si un electrod sacrificial din aluminiu, cu suprafata de 24,55 cm<sup>2</sup>, alimentat cu o sursa de tip MPS 6003S (Matrix Electronica, Madrid, Spania), de intensitate și tensiune controlabile, si poate fi integrat in sistemul de evacuare/colectare a suspensiei de biomasa microalgala.

3. Procedeu conform revendicarii 1 *caracterizat prin aceea ca* suspensia microalgala coagulata se evacueaza continuu intr-un vas separator, de unde se separa cca 85% mediu nutrient ce contine cca 10% din biomasa algala, care se reutilizeaza pentru completarea mediului nutrient din bazinul de cultivare a microalgelor, si, la partea inferioara a vasului separator se colecteaza biomasa algala concentrata (cca 20 g/l; Factor de concentrare 5) care va fi ulterior supusa operatiei de centrifugare in vederea procesarii avansate.

4, Procedeu conform revendicarii 1 *caracterizat prin aceea ca* asigură recircularea a peste 85% din mediul nutrient de crestere recoltat zilnic, care are un continut de maxim 0,2 g/l Al, concentratie care face posibila reutilizarea acesteia intr-o noua etapa de cultivare a microalgelor.

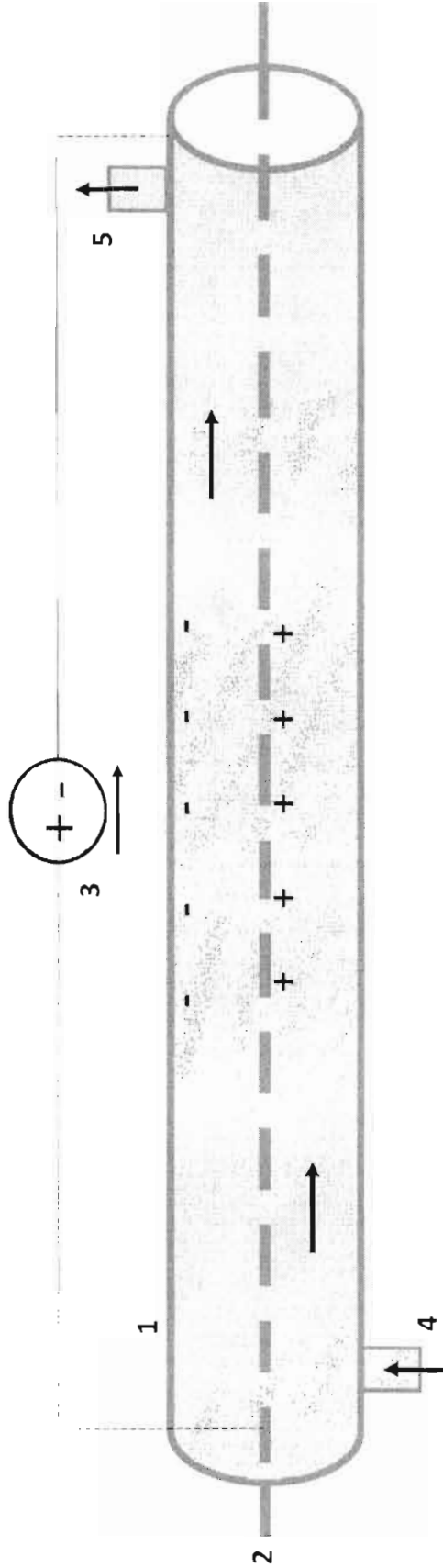


## FIGURI BREVET ELECTROCOAGULARE



**Figura1.** Schema instalatiei de electrocoagulare a suspensiei microalgale, unde (a) reactor de electrocoagulare a suspensiei microalgale, (b) sursa de curent electric, (c) bazin cu suspensie microalgala, (d) bazin cu suspensie microalgala coagulata, (e) pompa pentru circularea suspensiei in reactor.





**Figura 2.** Schema reactorului de electrocoagulare a suspensiei microalgale, unde (1) reactor tubular confecționat din aluminiu (catod), (2) electrod-bara confecționat din aluminiu (electrod de sacrificiu, anod), (3) sursa de curent electric, (4) stutintrare suspensiei microalgale, (5) stutiesire suspensiei electrocoagulate.

Date tehnice privind reactorul tubular pentru electrocoagulare:

- Lungime: 17 cm;
- Diametru: 3 cm;
- Volum reactor: 120 mL;
- Volum util: 100 mL;
- Suprafața anod de sacrificiu: 24.55 cm<sup>2</sup>;
- Timpi de staționare: 30 sec;
- Debit: 0.2 L/min - 12 L/h - 288 L/zi.

