



CÓD. 73 SÍNTESE DE ESTRUVITA A PARTIR DE BIOMASSA ALGÁCEA HIDROLISADA PELAS VIAS TÉRMICA E QUÍMICA ALCALINA

Miriam Patrícia Loureiro⁽¹⁾

Química Industrial pela Universidade Vale do Rio Doce - UNIVALE. Engenheira Química pela Faculdade do Centro Leste - UCL. Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável pela Universidade Federal do Espírito Santo – UFES.

Ricardo Franci Gonçalves⁽²⁾

Engenheiro Civil pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Especialização em Engenharia de Saúde Pública na ENSP - FIOCRUZ (RJ), DEA Sciences Et Techniques de L'environnement - Ecole Nationale Des Ponts Et Chaussées. Dr. em Engenharia do Tratamento de Águas - Institut National Des Sciences Appliquées Toulouse e pós-doutorado no Depto de Gestão de Águas Urbanas da Universidade Técnica de Berlim - Alemanha. Professor Titular do Depto de Engenharia Ambiental da Univ. Federal do Espírito Santo-UFES.

Rodrigo Nunes Oss⁽³⁾

Bacharel em Ciências Biológicas e Mestre em Ecologia de Ecossistemas e Doutor em Engenharia Ambiental. Atua como Técnico de Laboratório/área: Biologia da Universidade Federal do Espírito Santo, Depto de Engenharia Ambiental.

Janaína Simões Lima⁽⁴⁾

Engenheira Mecânica pela Faculdade de Aracruz (FAACZ), Mestrado em Engenharia Mecânica pela Universidade Federal do ES (UFES) e Doutorado em Engenharia Ambiental (UFES).

Endereço⁽¹⁾: Av. Hugo Musso, 2340, Ed. VERDEN, Itapuã, Vila Velha – Espírito Santo- Brasil. +55 (27) 99229-4742 - e-mail: loureiro.paty@gmail.com

RESUMO

O estudo aborda a síntese de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ - fosfato de amônio e magnésio hexahidratado) a partir de biomassa algácea desenvolvida no tratamento de esgoto, mais especificamente em Lagoas de Alta Taxa (LAT) submetida a tratamentos hidrolíticos por via térmica e química alcalina.

A concentração média de sólidos totais na biomassa algácea utilizada no estudo foi de aproximadamente 37,3gST/L, o que corresponde a 3,7% de sólidos totais. Os resultados dos testes de cristalização da estruvita com adição de óxido de magnésio mostraram que a amostra hidrolisada pela via alcalina apresentou uma maior concentração de estruvita (65,7%), seguida de moscovita (7,8%). Os processos hidrolíticos térmicos se mostraram mais eficientes em promover a destruição de sólidos voláteis e a solubilização de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. Isso foi evidenciado pela análise dos difratogramas e pela observação da precipitação de cristais semelhantes à estruvita, indicando a viabilidade técnica da recuperação de nutrientes (nitrogênio-N e fósforo-P) da biomassa algácea cultivada com esgoto em estações de tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Esgoto, microalgas, tratamentos hidrolíticos, recuperação de nutriente, estruvita.

INTRODUÇÃO

A intensificação da agricultura está diretamente relacionada à necessidade de aumentar a produtividade agrícola devido ao crescimento populacional global e à demanda crescente por alimentos (Muhmood, *et al.*, 2019). Com o aumento da população, há uma pressão maior sobre os sistemas agrícolas para produzir mais alimentos para atender às necessidades alimentares da sociedade. Isso leva os agricultores a adotarem práticas agrícolas mais intensivas, como o uso de fertilizantes, pesticidas, maquinários modernos e técnicas de cultivo avançadas, a fim de aumentar a produção por unidade de área cultivada (Nicolodelli *et al.*, 2016). Essa intensificação da



agricultura visa maximizar a produção de alimentos em áreas limitadas de terra, garantindo assim a segurança alimentar da população. No entanto, essa intensificação pode resultar em impactos ambientais negativos, como a poluição do solo e da água, a perda de biodiversidade e a degradação dos recursos naturais. Em paralelo a este cenário, o tratamento de águas residuárias atualmente se concentra na remoção de fósforo e nitrogênio devido ao seu potencial em causar eutrofização em corpos d'água (Sena, *et. al.*, 2021). A eutrofização é um processo que ocorre devido ao aumento da concentração de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, na água, resultando em consequências ambientais negativas. O aumento dos nutrientes na água estimula o crescimento excessivo de algas, resultando em “*blooms* de algas”. Essas algas podem formar camadas densas na superfície da água, conhecidas como algas tóxicas, que podem ser prejudiciais à vida aquática. O crescimento descontrolado de algas pode levar à diminuição da qualidade da água devido à produção de toxinas pelas algas, que podem afetar a saúde dos organismos aquáticos e até mesmo dos seres humanos que dependem desses recursos hídricos. O aumento da biomassa de algas leva a um aumento na demanda por oxigênio durante a decomposição das algas mortas. Isso pode resultar na diminuição do oxigênio dissolvido na água, levando à hipóxia e à morte de peixes e outros organismos aquáticos (INCT ETEs Sustentáveis, 2019). O crescimento excessivo de algas pode alterar a cadeia alimentar aquática, afetando a disponibilidade de alimentos para organismos aquáticos superiores e levando a desequilíbrios ecológicos. A eutrofização causada pelo aumento da concentração de fósforo e nitrogênio na água pode ter impactos significativos no ecossistema aquático, na biodiversidade e na qualidade da água, destacando a importância de práticas de gestão adequadas para prevenir e controlar esse fenômeno. Portanto, é importante buscar práticas agrícolas sustentáveis que equilibrem a necessidade de aumentar a produtividade com a conservação do meio ambiente e dos recursos naturais a longo prazo.

Segundo Kataki *et al.*, (2016b), a recuperação de fósforo de águas residuárias e resíduos é considerada uma perspectiva atraente por diversos motivos, pois o fósforo é um recurso natural finito e essencial para a produção de alimentos. Com o esgotamento das reservas naturais deste elemento, a recuperação desse nutriente de fontes alternativas, como águas residuárias e resíduos, torna-se crucial para garantir um suprimento sustentável no futuro. Essa recuperação também contribui para a redução da poluição ambiental, especialmente a eutrofização causada pelo excesso de fósforo na água. Ao recuperar e reciclar o fósforo, evita-se a sua liberação descontrolada no meio ambiente, minimizando os impactos negativos na qualidade da água e nos ecossistemas aquáticos (Kataki *et. al.*, 2016b). Essa prática de recuperação de fósforo de águas residuárias e resíduos apresenta um potencial econômico significativo, uma vez que o fósforo é um nutriente valioso utilizado na agricultura. Além de fornecer uma fonte alternativa de fósforo para uso agrícola, a recuperação desse nutriente pode gerar receitas adicionais por meio da comercialização de produtos derivados do fósforo recuperado. Estando alinhada com princípios de sustentabilidade e economia circular, promovendo a utilização eficiente de recursos e a redução do desperdício, pois ao fechar o ciclo do fósforo e reintegrá-lo na cadeia produtiva, contribui-se para a construção de um sistema mais sustentável e resiliente. Portanto, a recuperação de fósforo de águas residuárias e resíduos é considerada uma perspectiva atraente devido aos benefícios ambientais, econômicos e sociais que oferece, representando uma abordagem inovadora e sustentável para a gestão desse recurso essencial. Um método de recuperação de fósforo das águas residuárias é através da precipitação de fosfato de amônio e magnésio ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), ou estruvita (Sena, *et. al.*, 2021). A cristalização de estruvita a partir de águas residuárias tem atraído muitos interesses, visto que é uma das mais promissoras tecnologias de recuperação simultânea de P e N (Huang, *et. al.*, 2018).

Nesse contexto, os sistemas de tratamento de águas residuárias à base de microalgas são soluções promissoras para mudar o paradigma do tratamento destas águas quanto à produção de energia e recuperação de recursos (Solé-Bundó *et al.*, 2017). Uma vez que as águas residuárias podem fornecer a água e nutrientes para as microalgas, muitos estudos têm sido realizados para cultivá-las em diferentes tipos dessas águas municipais, agrícolas e industriais (Lv *et al.*, 2017; Guldhe *et al.*, 2017; Kinnunen and Rintala, 2016 adaptado). Nestes sistemas, as microalgas assimilam nutrientes e produzem oxigênio, que é usado por bactérias para biodegradar a matéria orgânica e melhorar a qualidade dessas águas. As microalgas são capazes de utilizar o nitrogênio e fósforo das águas residuárias junto o CO_2 , para produzir biomassa e oxigênio por meio da fotossíntese na presença de luz solar (Solé-Bundó *et al.*, 2017). Os principais estudos a respeito da produção de microalgas em esgotos sanitários focam tanto na remoção da matéria orgânica remanescente quanto na remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo), e outros poluentes, assim como no controle das variáveis que otimizem a produção da biomassa de microalgas (Lopes, 2017).



A recuperação de nutrientes (nitrogênio e fósforo) na forma de estruvita obtida a partir da biomassa algácea cultivada em águas residuárias é uma forma interessante de recuperação destes efluentes como recurso utilizável. Contudo, segundo Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2015, a biodegradação da biomassa microalgal é limitada devido à estrutura celular complexa. A aplicação de pré-tratamentos para romper a parede celular representa uma alternativa promissora para aumentar a biodegradabilidade de biomassa de microalgas mista composta por espécies de microalgas recalcitrantes (Juárez, *et al.*, 2018). A lise (desintegração) de células de microalgas é essencial antes da biodegradação anaeróbica. Muitas técnicas de desintegração, térmica, microondas, sonicação, alta pressão homogeneização, álcali, hidrólise ácida foram relatados na literatura (Gonzalez-Fernandez *et al.*, 2015).

Para tanto nesta pesquisa buscou-se avaliar quais as condições ideais para a síntese de estruvita, após a realização de tratamentos hidrolíticos da biomassa algácea coletada no efluente de duas Lagoas de Alta Taxa (LATs) de uma estação de tratamento de esgoto localizada na cidade de Vila Velha-ES. Para essa avaliação, foi utilizado o óxido de magnésio (MgO) em pó (gramas), que é adicionado às amostras hidrolisadas via térmica e química alcalina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados na ETE Piloto instalada no Parque Experimental (Figuras 2 a, b, c, d), localizado em uma Estação de Tratamento de Esgoto da Companhia Espírito Santense de Saneamento (CESAN), ETE ARAÇAS (Coordenadas Geográficas 20°22'48"S, 40°19'31"W), situada no bairro Jardim Guaranhuns em Vila Velha/ES (Figura 1). Neste sistema piloto ocorre a integração do tratamento anaeróbico de esgoto sanitário com a produção de biomassa com microalgas, geração de água de reuso e recuperação de nutrientes (OSS, 2019).



Figura 1 - ETE ARAÇAS (localização da ETE Piloto). Fonte: Google Maps.



Figura 2 a: Parque Experimental. Fonte: autoria própria.



Figura 2 b – Parque Experimental Reactores UASB 1 e 2.
Fonte: autoria própria.



Figura 2 c - Parque Experimental (LATs).
Fonte: autoria própria.



Figura 2 d - Parque Experimental (LATs).
Fonte: autoria própria.

O reator UASB 1 (Figura 2 b), em operação durante a pesquisa, é constituído de plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV). O reator possui altura útil de 4,8 m, diâmetro de 1,0 m, volume útil total de 3,78 m³. As lagoas de alta taxa (Figuras 2 c e 2 d) foram construídas em plástico reforçado com fibra de vidro (PRFV), com volume útil total de 13,7 m³ cada uma, e são dotadas de dois canais com comprimento de 10,0 m, largura de 2,4 m e área de 22,8 m².

O fluxograma da ETE piloto que serviu de base para esta pesquisa é apresentado na figura 3. Neste sistema, pode-se observar a integração do processo de tratamento de esgoto sanitário, produção de biomassa com microalgas, geração de água de reuso, recuperação de nutrientes (precipitação de estruvita), os quais podem ser utilizados na agricultura, e geração de energia (Oss, 2019). A integração de tratamento de esgoto sanitário por sistema anaeróbio, com pós tratamento em sistemas com microalgas pode se encaixar no conceito NEXUS (Oss, 2019).

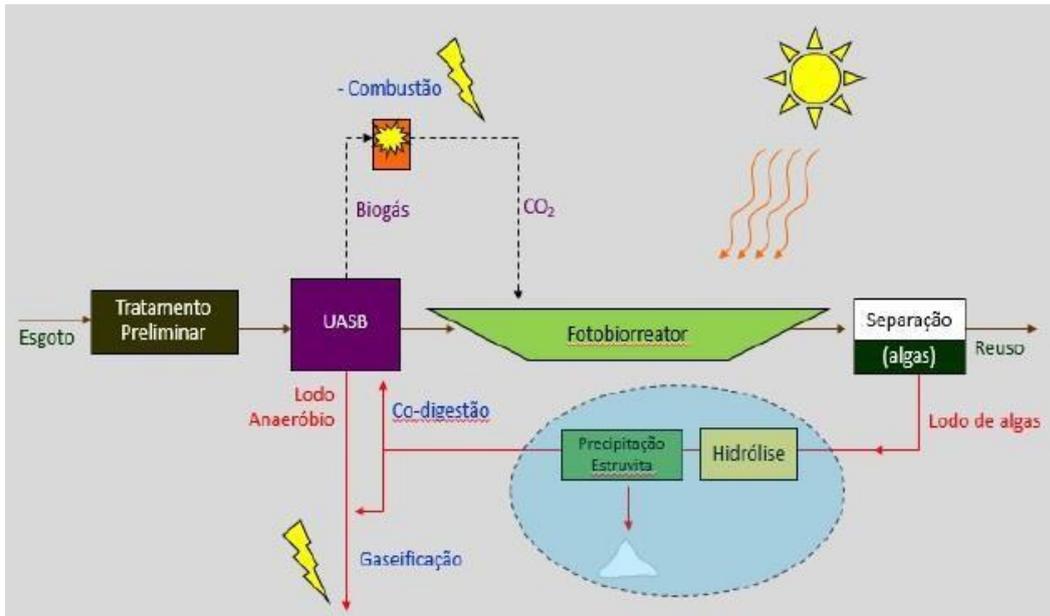


Figura 3: Fluxograma do sistema de tratamento de esgoto da ETE Piloto. Fonte: Gonçalves, 2007.

A coleta das amostras para produção da biomassa algácea nesta pesquisa foi feita diariamente no período de 1 (um) mês nas Lagoas de Alta Taxa da ETE Piloto de dezembro de 2020 a janeiro de 2021. A biomassa algácea coletada foi armazenada em conjunto para posterior análises. Para as coletas foi utilizado um sistema com uma bomba submersa da Sarlo Better SB1000A e duas bombonas de 200L como reservatórios, tanques flocladores e flutuadores/decantadores (Figuras 4a, 4b). Como coagulante foi utilizado o Tanfloc® SL da TANAC com dosagem de 50 mg/L e agitação por 4 min por meio de bomba submersível Grundfos KPC 300a. Esse produto foi utilizado por ser um floclante orgânico e natural. Nas bombonas ocorreu a separação sólido-líquido e o sobrenadante foi drenado, obtendo-se o lodo algáceo à concentração de sólidos próxima de 0,1% de sólidos totais (ST). Para aumentar a concentração de lodo algáceo para 3-4% de ST e melhorar a solubilização da matéria orgânica e nutrientes, foi utilizada a técnica de filtração através de tecido tipo voal para adensamento do lodo (Figura 5). Com base nos estudos de Lamberti (2017), sobre solubilização de matéria orgânica e nutrientes do lodo algáceo de uma lagoa de estabilização, os processos hidrolíticos não atingiram resultados esperados, mostrando baixa solubilidade da matéria orgânica (DQOs) em relação à biomassa bruta (DQOt) ao analisar a biomassa algácea a 0,1% de ST. Desta forma, foi feito o adensamento da biomassa através de filtração em tecido também nesta pesquisa.



Figura 4a e 4b: bombona de coleta, dosagem Tanfloc e separação
Fonte: autoria própria.



Figura 5 – lodo adensado
Fonte: autoria própria.



As amostras dessa biomassa algácea foram mantidas sob refrigeração (4°C) até o momento de realização das análises laboratoriais iniciais de caracterização e início das hidrólises térmicas e alcalinas. As análises físico-químicas foram realizadas nos laboratórios do Parque Experimental e no laboratório da Divisão de Controle de Qualidade da CESAN localizados na ETE ARAÇAS e foram iniciadas com amostras brutas da biomassa algácea concentrada.

A caracterização da biomassa algácea foi realizada com amostra bruta sem filtração e com filtração em membrana microfiltro fibra de vidro GF-1 47mm M. Nagel® para fins de comparação dos parâmetros de nitrogênio Kjeldahl (NTK), nitrogênio amoniacal $N-NH_4^+$, íon fósforo relativo ao fosfato ($P-PO_4^{3-}$), demanda química de oxigênio (DQO), sólidos totais (ST), sólidos suspensos totais (SST), sólidos suspensos voláteis (SSV) e sólidos voláteis (SV).

Os tratamentos hidrolíticos foram realizados conforme metodologia proposta por Lamberti (2017). A hidrólise alcalina foi realizada com adição de NaOH (1M) para ajuste em pH 10,00, 11,00 e 12,00 em duplicata. Para manter os pH nos respectivos valores foi dosada a solução de NaOH 6N a cada 30min por um período de 4 h. Esses primeiros ensaios foram feitos no Teste de Jarro Ethik 218-2 para que ocorressem quase simultaneamente, tendo vista que o equipamento dispõe de 6 jarros de 2000 mL (Figura 6). Para o teste foi utilizado um volume de amostra de 2000 mL em cada jarro.

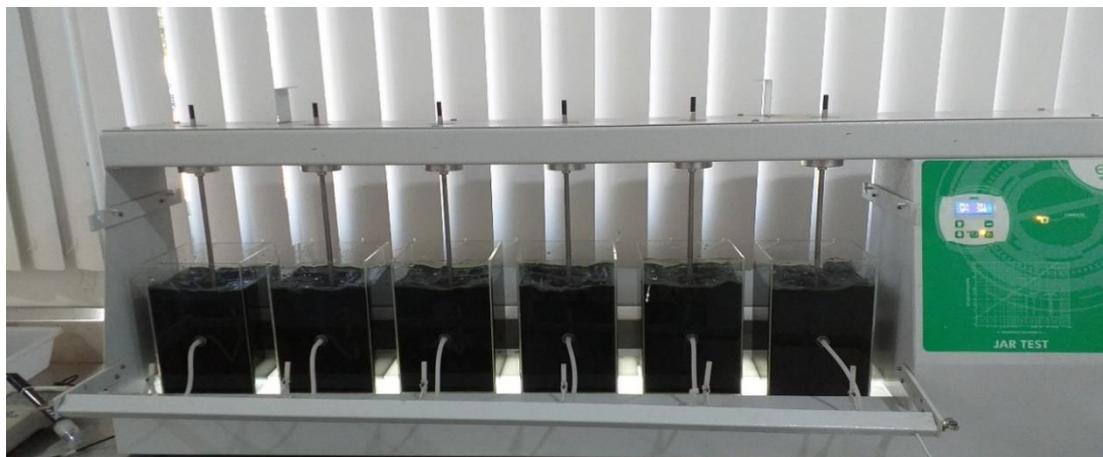


Figura 6: Processo hidrolítico alcalino no Teste de Jarro. Fonte: autoria própria.

No ensaio da hidrólise térmica também foi utilizado um volume de 2000mL da amostra, distribuído em beckers de 500mL. Estes beckers foram aquecidos em banho-maria no equipamento Nova Ética 316/9, à temperatura de 70°C, 80°C e 90°C em duplicata, por um período de 4 h com homogeneização das amostras a cada 20 min (Figura 7a, 7b, 7c). As amostras aquecidas às temperaturas de 70°C, 80°C e 90°C apresentaram pH 6,87, 6,69 e 6,78 após hidrólise.

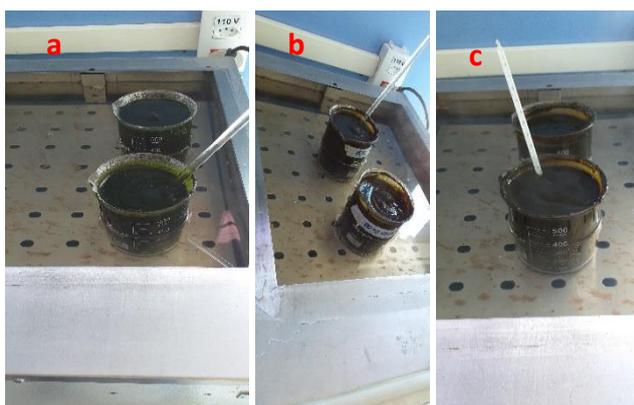


Figura 7a, 7b, 7c: Processo hidrolítico térmico a 70°C(a), 80°C(b) e 90°C(c). Fonte: autoria própria.

Após os tratamentos hidrolíticos alcalino e térmico as amostras foram centrifugadas e filtradas para realização das análises de caracterização após hidrólises. As amostras foram preservadas em $\text{pH} < 2,00$ com ácido sulfúrico concentrado e mantidas sob refrigeração a 4°C até a realização das análises de caracterização. Foram realizadas as análises de NTK, N-NH_4^+ , P total, P-PO_4^{3-} , DQO, ST, SST, SSV e SV. As análises realizadas das amostras hidrolisadas seguiram a metodologia proposta pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2012).

Com base na metodologia adaptada dos trabalhos de Memelli, (2019) e Zhang et al, (2012), especificamente nesta pesquisa, foi adicionado MgO às amostras hidrolisadas térmica e quimicamente, com o objetivo de sintetizar a estruvita. Os ensaios de precipitação foram feitos no equipamento Teste de Jarro Ethik 218-2 sob agitação por 30 min em 200 rpm (Figura 8). Antes da adição do MgO foi feito o ajuste do pH para 9,00 em todas amostras, para se assegurar a formação e síntese da estruvita. As doses de MgO foram adicionadas com base na relação molar de MgO para P-PO_4^{3-} 1:1 e 1,4:1.

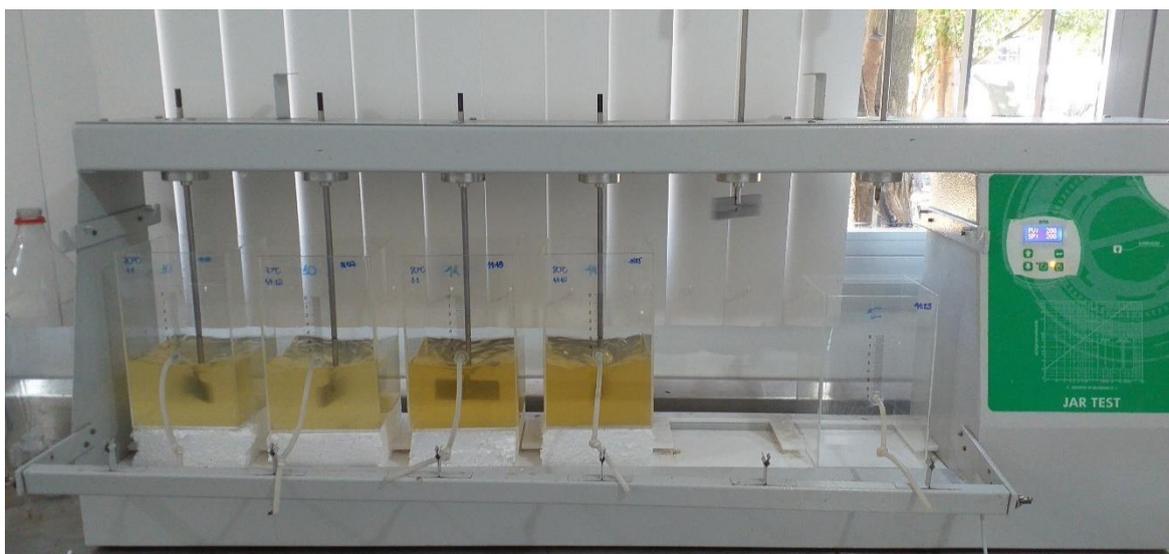


Figura 8: ensaios de precipitação. Fonte: autoria própria.

Após a adição de MgO as amostras foram deixadas em repouso por 1 h em cones de *Imhoff*, verificando-se em seguida a formação de flocos e sedimentos (Figura 9). Os sedimentos obtidos no cone *Imhoff* foram filtrados e secos a temperatura ambiente. Para fins comparativos, o material sedimentado foi submetido a uma avaliação quantitativa de seus pesos obtidos em balança analítica (Tabela 3).



Figura 9: amostras após adição de MgO nos cones *Imhoff*. Fonte: autoria própria.

Os cristais obtidos nos ensaios de precipitação foram visualizados no microscópio óptico Opticam 0400S. Para a análise cristalográfica, foi utilizado o método de difração de raios X do pó para a identificação e caracterização das amostras de precipitados obtidos nos processos hidrolíticos térmico a 90°C (proporção molar MgO:P-PO₄³⁻ 1,4:1) e químico alcalino a pH 11,00 (proporção molar MgO:P-PO₄³⁻ 1:1). Essas amostras apresentaram maior quantidade de material em massa. Esse método foi utilizado com o objetivo de avaliar as fases presentes em cada amostra e comparar o difratograma de raios X com a base de dados cristalográfica. Antes da realização de cada difração, as amostras foram maceradas. Os difratogramas (Figuras 19 e 20) foram comparados ao da estruvita padrão (Figura 21), que apresenta estrutura ortorrômbica, de acordo com a ficha padrão PDF 15-762. Para a análise de DRX foi utilizado o equipamento difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000 (Figura 22).

As análises de DRX foram realizadas no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) da UFES. Para cada difratograma, foi realizado o cálculo da área sob cada pico usando a função gaussiana. O uso de gaussiana se justifica, pois elas se ajustam bem aos picos em todo intervalo do espectro de raios X ($2\theta = 5^\circ$ a 90°), com um passo de $0,02^\circ$, com radiação Cu-K α e com o comprimento de onda do cobre ($\lambda=1,5418\text{Å}$). A voltagem do tubo foi de 40 kv e a corrente de 30 mA. Foi admitido que a área de uma fase dividida pela área total do espectro representa a proporção da fase presente na cerâmica. Assim, foi comparado o ângulo característico de cada pico com as respectivas fichas cristalográficas (Passos, 2001).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

PRODUÇÃO E CARACTERÍSTICAS DA BIOMASSA ALGÁCEA

A biomassa algácea adensada apresentou uma concentração de sólidos totais de aproximadamente 37,3gST/L (3,7% ST), com SV representando 62,8% dos sólidos totais (Tabela 1). A concentração de sólidos totais (ST) indica um adensamento muito eficiente por ocasião da coleta da biomassa algácea. Oss (2019) e Lopes (2017) estudaram as mesmas LATs deste estudo e detectaram SST médio de $89\pm 11\text{mg/L}$ e $167\pm 70\text{mg/L}$, $82\pm 15\text{mg/L}$ e $159\pm 38\text{mg/L}$, respectivamente, para um tempo de detenção hidráulico (TDH) de 6 e 3 dias e profundidade útil (H útil) diferentes, no efluente das mesmas. Oss (2019) calculou a produção de biomassa nas mesmas LATs estudadas nesta pesquisa a partir das concentrações de SSV e clorofila-a, concluindo que as maiores produtividades de biomassa coincidiram com as maiores concentrações de SSV. Esse autor observou uma relação biomassa algácea/SSV de 83,6%, sendo grande parte da biomassa constituída por organismos clorofilados, no caso microalgas.

Tabela 1 - Estatística descritiva da caracterização da biomassa algácea

Parâmetro	Unid.	Média	DP	Coef. Var.
ST	%	3,73	0,5	14,2
SF	%	1,30	1,3	15,3
SV	%	2,30	0,6	25,0
SV/ST	%	62,80		
SST	%	2,74	0,06	
SSV	%	2,47	0,12	
SSV/SST	%	90,20		
DQO	g/L	16,98	0,14	0,8
DQOf	mg/L	591,00	24,0	4,1
NTK	mg/L	560,00	39,6	7,1
N-NH ₃	mg/L	378,00	19,8	5,2
P total	mg/L	71,70	9,1	12,7
PO ₄ ³⁻	mg/L	2,60	0,3	11,8

Fonte: autoria própria.

A DQO média dessa biomassa algácea foi de $16,98\pm 0,14\text{g/L}$. A relação DQO/SSV exclusivamente do material particulado foi de $0,7\text{mg/mg}$, isto é, sem se considerar a concentração na fase líquida da biomassa algácea.

A concentração média de NTK foi de 560mg/L, o que corresponde à uma relação NTK/SV=2%. Esse percentual representa a porção de NTK associada exclusivamente aos sólidos orgânicos. A concentração média de Fósforo total foi de 71,7mg/L, o que corresponde à uma relação de P total/SV=0,3% no material particulado da biomassa algácea. Nesta pesquisa foram encontrados percentuais de SV e SSV em relação aos sólidos totais de 62,8% e 66,2 %, respectivamente, sendo que os SSV constituem um percentual de 93% dos SV. Como a biomassa em questão é constituída predominantemente por microalgas (Oss, 2019), conclui-se que as concentrações de nutrientes N e P decorrem da presença de grandes quantidades destes microrganismos na amostra da biomassa.

Amostras de biomassa algácea, coletadas em lagoas utilizadas como pós-tratamento de efluente de reatores UASB e caracterizadas por Lamberti, (2017), Ferreira, (2017), Assis (2017), Boechat (2019) e Soares, *et. al.*, (2020) apresentaram uma composição de sólidos voláteis em relação aos sólidos totais de 92,3%, 92,3%, 73%, 60% e 71,8%, respectivamente.

PRÉ-TRATAMENTOS HIDROLÍTICOS

O principal objetivo destes processos é promover a ruptura da parede celular das microalgas, para hidrolisar os polímeros de hemicelulose e celulose, aumentando assim a solubilização e biodegradabilidade da biomassa. Os resultados mostraram uma maior solubilização de DQO da biomassa algácea do que a solubilização de N e de P em todos os testes hidrolíticos (térmicos e alcalinos) (Tabela 2.) De acordo com Lamberti (2017), os processos hidrolíticos podem ser otimizados através do tempo de reação, mudança de temperatura ou pressão estabelecida, além de alterações na razão massa/volume de forma a minimizar a produção de compostos recalcitrantes e maximizar o ataque bacteriano à parede celular algácea.

Tabela 2 - Concentração de DQO das amostras bruta filtrada e após hidrólises

Amostra	DQO (mg/L)		NTK (mg/L)		N-NH ₄ ⁺ (mg/L)		P total(mg/L)		P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	
	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.	Média	D.P.
Bruta Filtrada	591	24	72,52	2,0	63,84	2,4	71,7	9,1	2,6	0,3
70°C	2706	325	185,50	3,0	145,88	2,4	29,2	1,5	9,7	0,3
80°C	2846	226	286,30	6,9	195,65	0,5	28,5	3,6	4,7	0,4
90°C	3076	156	310,10	16,8	289,10	8,9	40,7	0,3	5,1	0,1
pH 10,00	1786	150	154,70	6,9	149,45	5,9	23,2	5,4	16,2	1,1
pH 11,00	2071	35	124,60	13,9	105,70	3,0	31,7	4,8	15,5	1,0
pH 12,00	3296	280	118,30	4,9	100,80	4,9	31,3	0,3	17,8	4,5

Fonte: autoria própria.

Conforme Tabela 2, é possível verificar que a hidrólise térmica foi mais efetiva nas 3 temperaturas quando comparada à hidrólise alcalina, apesar do pH 12,00 ter resultado na maior concentração de DQO após hidrólise dentre todos os testes, 3296±280mg/L. Para Rodriguez *et al.*, (2015), a hidrólise alcalina solubiliza os polímeros favorecendo sua degradação e é mais eficiente na remoção de lignina. Os processos hidrolíticos químicos lançam mão de ácidos fortes, álcalis ou oxidantes, sendo estes caracterizados pelo seu baixo custo e pela alta eficiência (Mao *et al.* 2015). A hidrólise à temperatura de 90°C resultou em uma concentração de DQO 3076±156 mg/L. Bohutskyi *et al.*, (2014), observaram um aumento da DQO solúvel (DQOs) de 8% a 20% na biomassa microbiana do lodo ativado sem o pré-tratamento, e de 60 a 70% na DQO total após os pré- tratamentos aplicados para melhorar a solubilização e biodegradabilidade de biomassas. Os autores observaram que o pré-tratamento químico por adição de hidróxido de sódio ou combinado com o pré-tratamento térmico proporcionou o aumento significativo da DQOs da biomassa. As amostras da hidrólise térmica de 70°C, 80°C e 90°C tiveram um incremento de 458, 482 e 521%, enquanto que as amostras da hidrólise alcalina de pH 10,00, pH 11,00 e 12,00 os incrementos foram de 302, 345 e 558%.

Foi possível observar também pela Tabela 2 um aumento na concentração de NTK e N-NH₄⁺ em todas as amostras hidrolisadas em relação à amostra bruta da biomassa algácea filtrada. Nas amostras da hidrólise térmica



de 70°C, 80°C e 90°C o aumento foi de 256, 395 e 428% na concentração de NTK. Nas amostras submetidas à hidrólise alcalina com pH 10,00, pH 11,00 e pH 12,00 o aumento foi de 213, 172 e 163% na concentração de NTK, respectivamente. Em relação à concentração de N- NH₄⁺, as amostras da hidrólise térmica 70°C, 80°C e 90°C apresentaram um incremento de 229, 306 e 453% da sua concentração e maior solubilização destes compostos em relação à hidrólise alcalina. As amostras da hidrólise alcalina de pH 10,00, pH 11,00 e pH 12,00 tiveram um aumento de concentração de N-NH₄⁺ de 234, 166 e 158% respectivamente.

No tocante à hidrólise térmica, conforme a Tabela 2 também, foi nítido o acréscimo na concentração de NTK e N-NH₄⁺ no filtrado com o aumento da temperatura, assim como o pH quase neutro ao final do teste. Na hidrólise alcalina não foi possível perceber o mesmo acréscimo das concentrações de compostos nitrogenados com aumento do pH. De acordo com Von Sperling (2005), em pH próximo à 9,50, cerca de 50% da amônia se encontra na forma de NH₃ e 50% na forma de NH₄⁺. Para valores de pH maiores que 11,00, há a predominância de amônia livre (NH₃), que é passível de remoção por volatilização.

No tocante às concentrações de ortofosfato, as amostras da hidrólise térmica 70°C, 80°C e 90°C apresentaram um aumento percentual de 371, 181 e 197% no líquido filtrado. As amostras da hidrólise alcalina pH 10,00, pH 11,00 e pH 12,00 tiveram um aumento percentual de 617, 591 e 678%. A amostra bruta sem filtração apresentou concentração de P-PO₄³⁻ de 71,66±9,1mg/L. A concentração de P-PO₄³⁻ após a hidrólise térmica aumentou nas amostras de temperatura de 90°C em relação às de temperaturas de 70 e 80°C. Na hidrólise alcalina houve aumento na concentração de P-PO₄³⁻ com o aumento do pH e as maiores concentrações foram para o pH 11,00 e pH 12,00 que apresentaram os valores de 31,70±4,8 e 31,30±0,3mg/L respectivamente. O aumento percentual na hidrólise alcalina foi maior em relação à hidrólise térmica, no entanto não houve acréscimo e nem redução proporcional ao aumento do pH.

A partir dos resultados obtidos observou-se que os processos térmicos obtiveram melhor solubilização para os compostos NTK e N-NH₄⁺. O rompimento da parede celular ocasionou a solubilização do conteúdo intracelular, incrementando também a concentração destes compostos nas amostras hidrolisadas. Em relação à hidrólise alcalina, observou-se um aumento das concentrações de SDT das amostras hidrolisadas em decorrência da ruptura da parede celular de algas e bactérias, da quebra de material estrutural da biomassa e também da adição do próprio álcali à suspensão. As concentrações de NTK e P-PO₄³⁻ se mostraram elevadas o suficiente para se cotejar a recuperação destes nutrientes através da síntese de cristais de estruvita.

ENSAIOS DE SÍNTESE DA ESTRUVITA

O resultado da cristalização e síntese dos cristais de estruvita pode ser visualizado nas Figuras 10 (a) e (b). A massa de sólidos totais precipitada variou substancialmente entre os ensaios, constituindo os principais parâmetros de influência, o tipo de tratamento hidrolítico e a relação molar MgO/P-PO₄³⁻ decorrente da dosagem de Magnésio à amostra de biomassa (Tabela 3).

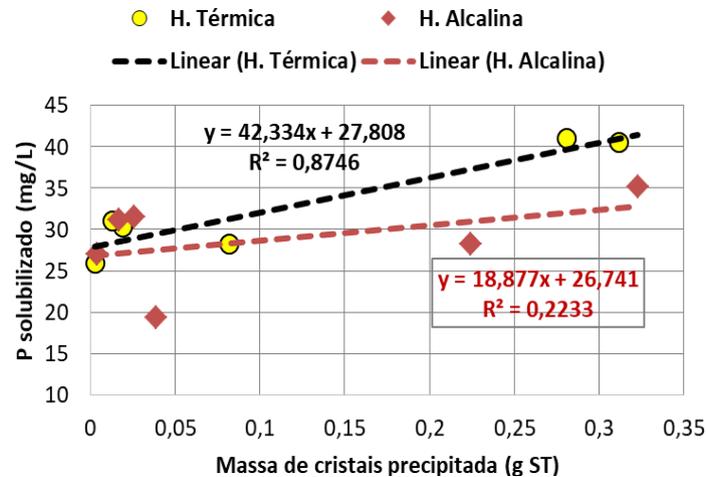
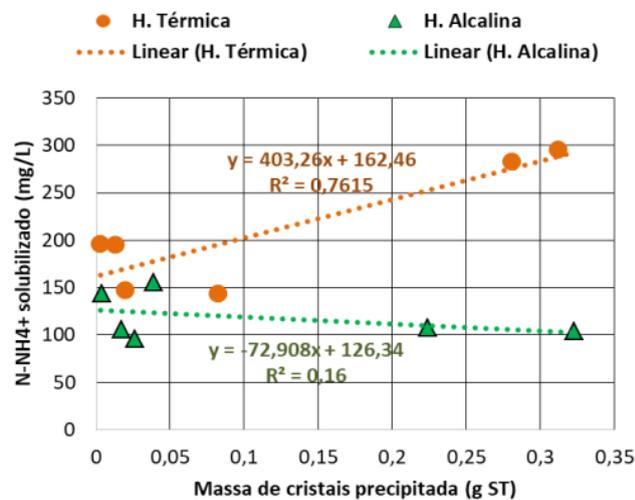


Figura 10 - Sedimentos obtidos no cone *Imhoff* (a), (b)

Tabela 3 - Comparativo do material precipitado em (g).

Amostra	Proporção molar MgO/P-PO ₄ ³⁻	Massa do precipitado (g)
70 °C	1:1	0,0821
70 °C	1,4:1	0,0194
80 °C	1:1	0,0028
80 °C	1,4:1	0,0132
90 °C	1,4:1	0,312
90 °C	1:1	0,2809
pH 10,00	1,4:1	0,0387
pH 10,00	1:1	0,004
pH 11,00	1:1	0,3228
pH 11,00	1,4:1	0,2242
pH 12,00	1:1	0,0169
pH 12,00	1,4:1	0,026

Fonte: autoria própria.

**Figura 11 - Regressões lineares entre a massa de cristais precipitados e a concentração de P solúvel na biomassa algácea hidrolisada. Fonte: autoria própria.****Figura 12 - Regressões lineares entre a massa de cristais precipitados e a concentração de N-NH₄⁺ solubilizada na biomassa algácea hidrolisada. Fonte: autoria própria.**



Os resultados indicam uma relação direta entre a massa de cristais precipitados e a concentração de P solubilizada nos pré-tratamentos hidrolíticos da biomassa algácea (Tabela 3 e Figura 11). Observou-se também uma maior eficiência de cristalização das amostras hidrolisadas termicamente, que apresentaram uma relação direta entre a massa de cristais precipitados e a concentração de P nelas solubilizada. Na regressão linear realizada entre estas duas variáveis, o coeficiente de determinação foi de $R^2 = 0,87$, mostrando que o modelo de regressão se ajusta bem aos dados utilizados. Ainda que apontando para uma tendência similar, este ajuste dos dados à curva teórica não foi observado nos testes com as amostras hidrolisadas pela via química alcalina. A regressão linear apresentou um coeficiente de determinação muito baixo ($R^2 = 0,22$), indicando que a concentração de P solubilizado não explica muitas das variações da massa de cristais precipitados. Não obstante, a figura 11 indica a quase independência entre a massa de cristais precipitados e a concentração de P no hidrolisado alcalino, uma vez que, à exceção de um ponto discrepante (Massa de cristais = 0,04 mg/L e P = 19,5 mg/L), esta última variou em uma faixa estreita de valores (27 a 35 mg/L) e a primeira entre (0,01 e 0,32 mg/L). Isso indica que a síntese da estruvita ocorreu em condições não limitantes de disponibilidade de fósforo em todos os ensaios. Por outro lado, duas tendências opostas foram observadas no tocante à relação entre a massa de cristais precipitados e a concentração de $N-NH_4^+$ solubilizada nas amostras de biomassa algácea hidrolisadas térmica e quimicamente (Figura 12). Nos testes com o hidrolisado térmico, o modelo de regressão linear se ajustou bem aos dados utilizados indicando que os dois fatores estão relacionados ($R^2=0,76$). O aumento da concentração de $N-NH_4^+$ foi seguido pelo aumento proporcional da massa de cristais precipitados, com um coeficiente angular da reta igual a 403,26mg $N-NH_4^+$ /gST. Por outro lado, no caso da hidrólise alcalina as maiores massas de cristais precipitados ocorreram nas menores concentrações de $N-NH_4^+$, com um $R^2=0,16$ e coeficiente angular da reta negativo (-72,9 mg $N-NH_4^+$ /gST precipitado). Essa fraca correlação também indica uma independência entre as duas variáveis, tendo em vista que a variação da massa de cristais precipitados (0,01 a 0,32 mg/L) é muito maior do que a da concentração de $N-NH_4^+$ solubilizado (100 a 150 mg/L). Por isso, fica evidente que os testes de síntese de estruvita ocorreram em condições não limitantes no tocante à concentração de nitrogênio amoniacal.

MICROGRAFIA E CRISTALOGRAFIA DOS CRISTAIS OBTIDOS NA SÍNTESE

As estruturas morfológicas das amostras de cristais precipitados obtidas nesta pesquisa são similares às imagens de cristais de estruvita apresentadas por Leela *et. al.* (2019), Babić - Ivancić *et. al.* (2004), Kontrec *et. al.*, 2005 e Munch e Barr, (2001) (Figuras 13 a, 13b, 13c, 13d). A morfologia dos cristais observados ao microscópio assemelha-se à da forma ortorrômbica, composta por um prisma reto e uma base rômica, típica dos cristais de estruvita (Figura 14). (Munch e Barr, 2001).

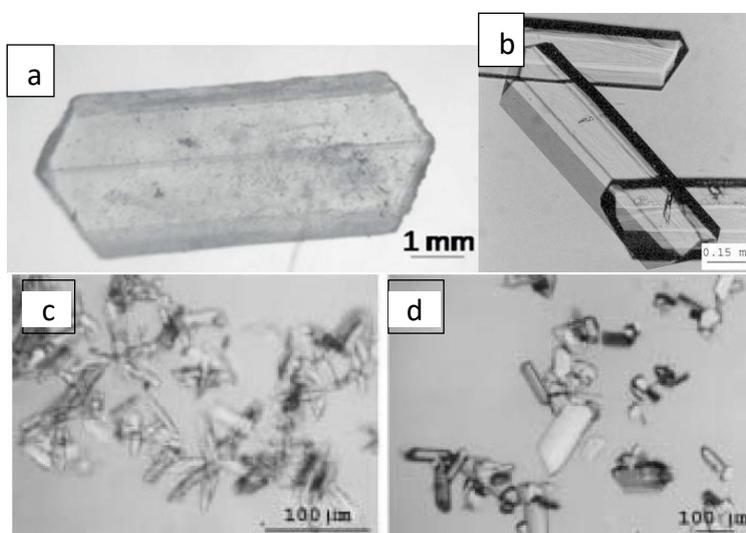
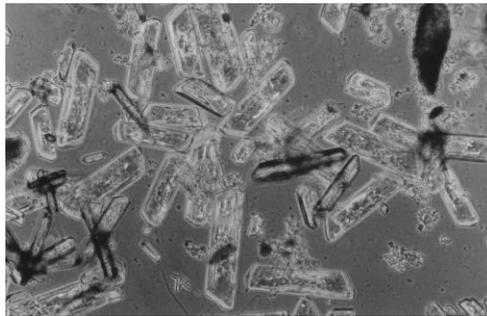


Figura 13 - Micrografia óptica do cristal da estruvita (a), (b), (c), (d).

Fonte: Leela *et. al.*, (2019) (a), Babić - Ivancić *et al.*, (2004) (b), Kontrec *et. al.*, 2005 (c) e (d).



**Figura 14 - Micrografia do cristal trapezoidal típico da estruvita.
Fonte: Munch e Barr, 2001.**

A morfologia dos cristais obtidos nos ensaios de precipitação é apresentada pelas Figuras 15,16, 17 e 18.

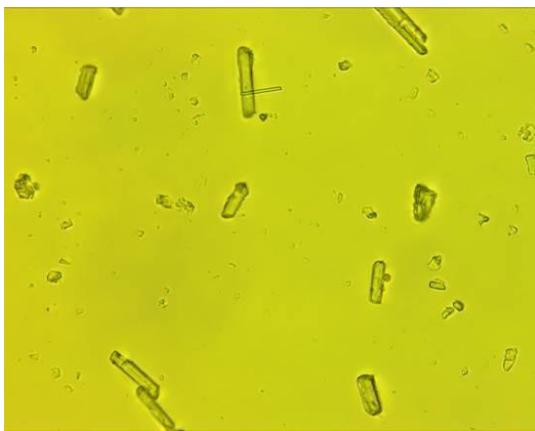


Figura 15 - Cristais da amostra 70°C relação molar 1:1 de MgO para P-PO₄³⁻. Fonte: autoria própria.



Figura 16 - Cristais da amostra 70°C relação molar 1,4:1 de MgO para P-PO₄³⁻. Fonte: autoria própria.



Figura 17 - Cristais da amostra pH 12,00 relação molar 1:1 de MgO para P-PO₄³⁻. Fonte: autoria própria.

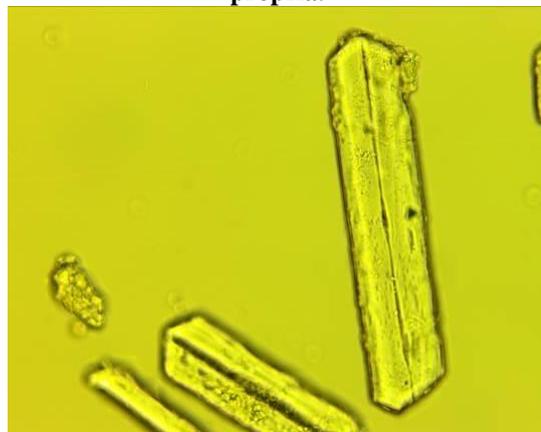


Figura 18 - Cristais da amostra pH 12,00 relação molar 1,4:1 de MgO para P-PO₄³⁻. Fonte: autoria própria.

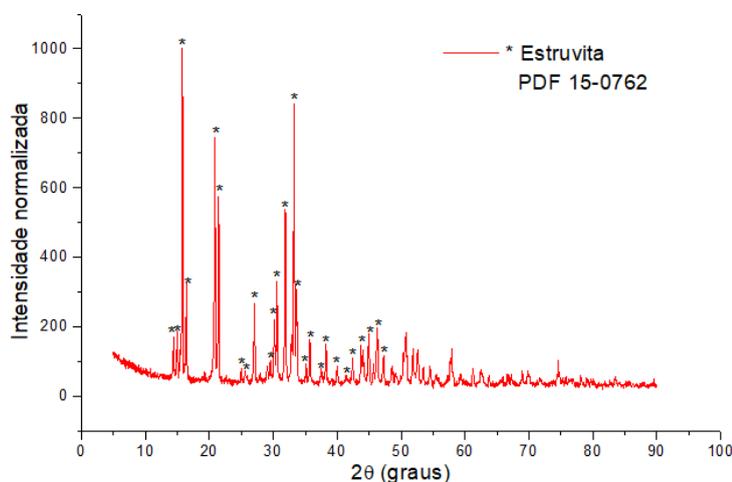


Os resultados após cálculo das fases cristalográficas presentes são apresentados na Tabela 6. Estes resultados foram obtidos a partir da análise dos difratogramas das Figuras 19 e 20 e comparadas à Figura 21 do difratograma de referência da estruvita, indicando que a amostra hidrolisada pela via alcalina apresentou maior concentração de estruvita (65,7%), seguida de moscovita (7,8%). A Moscovita é um mineral geralmente incolor muito comum nos granitos, do grupo dos filossilicatos.

Tabela 6 - Resultados das fases cristalográficas presentes

Descrição	Sistema cristalino	Amostras (Proporção molar MgO:P-PO ₄ ³⁻)	
		pH 11,00 (1:1)	90°C (1,4:1)
PDF 15-0762 (Estruvita) (NH ₄ MgPO ₄ ·6H ₂ O) (%)	Ortorrômbico	65,7	59,0
PDF 6-263 (Moscovita) ((KAl ₂ (Si ₃ Al)O) ₁₀ ((OH,F)) ₂) (%)	Monoclínico	7,8	10,2
PDF 6-484 (Artinita) (((Mg ₂ CO) ₃ (OH)) ₂) ₃ H ₂ O) (%)	Monoclínico	5,9	6,8
PDF 1-739 (Albita) NaAlSi ₃ O ₈ (%)	Triclínico	2,6	2,0
PDF 7-239 (Brucita) (Mg(OH)) ₂ (%)	Hexagonal	2,3	1,2
PDF 5-490 (Quartzo) (SiO ₂) (%)	Hexagonal	1,2	3,3
Picos não identificados (%)		14,5	17,5

A amostra hidrolisada termicamente (T = 90°C) também apresentou a estruvita como sendo o cristal com maior concentração no material precipitado, atingindo 59% da massa total. Também na amostra hidrolisada por via química alcalina (pH 11,00), o cristal com a segunda maior concentração no precipitado foi a moscovita (10,2%). Foram identificados também picos de materiais na análise de DRX que cristalizaram em picos não identificados, perfazendo 14,5% da massa das amostras de hidrólise térmica e 17,5% das amostras de hidrólise alcalina. Estes resultados indicam uma afinidade levemente superior da cristalização pelos íons K⁺ nos testes de hidrólise térmica e pelos íons Mg⁺² nos testes com hidrólise alcalina. Estes compostos foram considerados como impurezas de baixa intensidade que não tiveram interferência na análise (Tabela 6).



**Figura 19 - Difratograma da amostra de pH 11,00 proporção molar 1:1 MgO/P-PO₄³⁻
Fonte: autoria própria.**

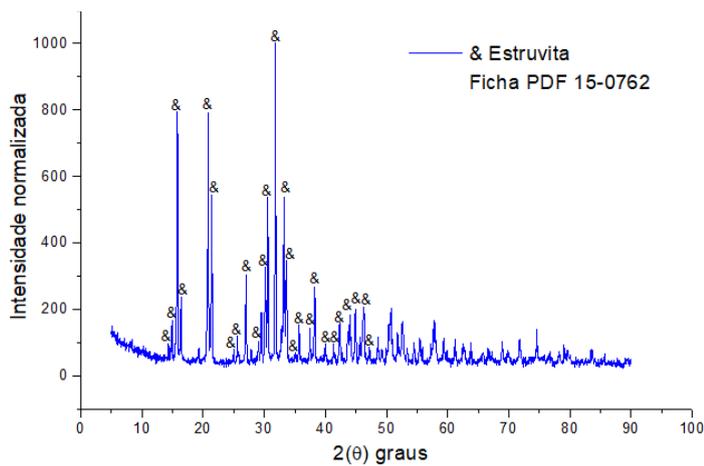


Figura 20 - Difratoograma da amostra de 90°C proporção molar 1,4:1 MgO/P-PO₄³⁻
Fonte: autoria própria.

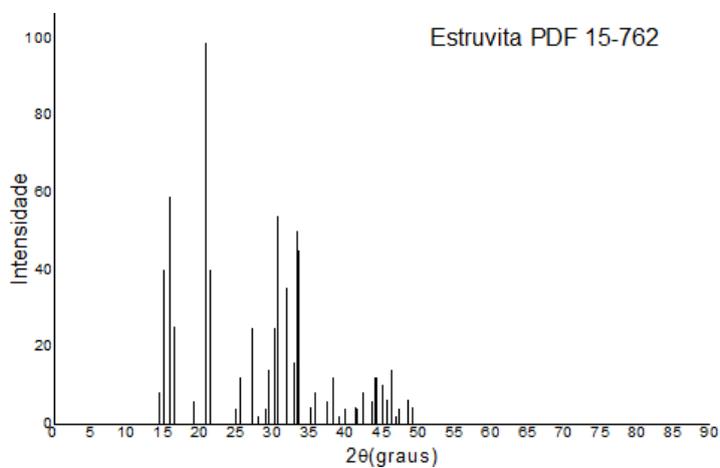


Figura 21 - Difratoograma de referência – estruvita
Fonte: Banco de dados do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos – UFES



Figura 22 - Difratorômetro modelo XRD-6000.
Fonte: autoria própria.

CONCLUSÃO

Nos processos de hidrólise térmica e química alcalina, os principais compostos solubilizados foram NTK, N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} , PO_4^{3-} , DQO e SDT a partir da biomassa algácea. Esses processos se mostraram eficazes na solubilização desses compostos, com destaque para a melhor solubilização observada nos processos térmicos para a maioria dos compostos analisados. Os resultados de precipitação foram favoráveis e indicaram que os melhores processos de solubilização de íons P-PO_4^{3-} foram aqueles que apresentaram precipitados de maior peso em massa e um percentual de estruvita acima de 50%. Esses resultados influenciaram na escolha dos melhores processos de solubilização, indicando que a eficiência na precipitação da biomassa algácea estava diretamente relacionada à solubilização dos íons P-PO_4^{3-} . A diferença de desempenho entre a amostra hidrolisada termicamente e a amostra hidrolisada via química alcalina em relação à solubilização de compostos NTK, N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} e DQO foi observada nos resultados de solubilização e precipitação. A amostra hidrolisada termicamente apresentou melhor solubilização dos compostos NTK, N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} e DQO em comparação com a amostra hidrolisada via química alcalina. Portanto, a amostra termicamente hidrolisada mostrou-se mais propensa para viabilizar a recuperação de nutrientes (N e P) através da síntese de cristais de estruvita, indicando um melhor desempenho nesse aspecto específico.

RECOMENDAÇÕES

- Estudar outros processos de coleta e concentração da biomassa algácea, em especial aqueles que não utilizam produtos químicos.
- Estudar processos biológicos para a hidrólise da biomassa algácea.
- Testar fontes alternativas de Mg para a precipitação de estruvita nas hidrólises de microalgas
- Realizar estudo de viabilidade econômica sobre a recuperação de nutrientes através da precipitação de estruvita em ETEs com lagoas de estabilização ou de alta taxa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (2012). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. American Public Health Association, Washington, DC.
2. ASSIS, T. I. Codigestão anaeróbia de esgoto sanitário e lodo algácea em reatores anaeróbios do tipo UASB, Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento sustentável, Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.
3. BABIĆ-IVANČIĆ, V., Kontrec, J., Brečević, L., 2004. Formation and transformation of struvite and newberyite in aqueous solutions under conditions similar to physiological. Urol. Res. 32,350–356.
4. BOECHAT, G. P. M. Codigestão anaeróbia de biomassa de microalgas e esgoto sanitário em reator UASB. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória ES, 2019.
5. BOHUTSKYI, P.; BETENBAUGH, M. J.; BOUWER, E.J. The effects of alternative pretreatment strategies on anaerobic digestion and methane production from different algal strains. Bioresource technology, v. 155, p. 366-372, 2014.
6. FERREIRA, G. H. L., Avaliação do Potencial Metanogênico da Biomassa algácea submetida à hidrólise térmica e hidrólise alcalina. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória ES, 2017.
7. GONZALEZ-FERNANDEZ, C., SIALVE, B., MOLINUEVO-SALCES, B., 2015. Anaerobic digestion of microalgal biomass: challenges, opportunities and research needs. Bioresour. Technol. 198, 896–906.
8. GULDHE, A.; ANSARI, F.A.; SINGH, P.; BUX, F. 2017. Heterotrophic cultivation of microalgae using aquaculture wastewater: A biorefinery concept for biomass production and nutrient remediation. Ecol. Eng. 99, 47-53.
9. HUANG, H.; ZHANG, D.; GUO, G.; JIANG, Y.; WANG, M.; ZHANG P.; LI, J. Dolomite application for the removal of nutrients from synthetic swine wastewater by a novel combined electrochemical process, Chem. Eng. J. 335 (2018) 665–675, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.013>.
10. INCT. ETEs SUSTENTÁVEIS. Recuperação de recursos no tratamento de esgoto. 2019. <http://etes-sustentaveis.org/recuperacao-recursos-no-tratamento-de-esgoto/>. Acesso em 18/04/2021.
11. JUÁREZ, J. M.; PASTOR, E. R.; SEVILLA, J. M. F.; TORRE, R. M.; GARCÍA-ENCINA, P. A.; RODRÍGUEZ, S. B. Effect of pretreatments on biogas production from microalgae biomass grown in pig manure treatment plants. Bioresource technology, v. 257, p. 30-38, 2018.



12. KATAKI, S.; WEST, H.; CLARKE, M.; BARUAH, D.C. (2016b) Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre- treatments. *Waste Management*, v. 49, p. 437-454. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003>
13. KINNUNEN, V.; RINTALA, J. 2016. The effect of low-temperature pretreatment on the solubilization and biomethane potential of microalgae biomass grown in synthetic and wastewater media. *Bioresour. Technol.* 221, 78-84.
14. KONTREC, J.; BABIĆ-IVANČIĆ, V.; BREČEVIĆ, L. Formation and morphology of Struvite and Newberyite in aqueous solutions at 25 and 37° C. *Collegium antropologicum*, v. 29, n. 1, p. 289-294, 2005.
15. LAMBERTI, G. G. Solubilização de matéria orgânica e nutrientes do lodo algáceo de uma lagoa de estabilização através de processos hidrolíticos alcalino e térmico. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2017.
16. LEELA, S., Ranishree, J. K., Perumal, R. K., & Ramasamy, R. Characterization of Struvite Produced By an Algal Associated Agarolytic Bacterium *Exiguobacterium aestuarii* St. SR 101. *J Pure Appl Microbiol*, v. 13, n. 2, p. 1227-1234, 2019.
17. LOPES, N. T. Influência do tempo de detenção hidráulica e da profundidade no desempenho de lagoas de alta taxa aplicadas ao pós-tratamento de efluente de reatores UASB. Dissertação, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento sustentável, Universidade Federal do Espírito Santo, 2017.
18. LV, J.; GUO, J.; FENG, J.; LIU, Q.; XIE, S.; 2017. Effect of sulfate ions on growth and pollutants removal of self-flocculating microalga *Chlorococcum* sp. GD in synthetic municipal wastewater. *Bioresour. Technol.* 234, 289-296.
19. MEMELLI, S. M. Produção de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) a partir da urina humana através de precipitação induzida por íons de magnésio. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória-ES, 2019.
20. MUHMOOD, A.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Formation of struvite from agricultural wastewaters and its reuse on farmlands: Status and hindrances to closing the nutrient loop. *Journal of environmental management*, v. 230, p. 1-13, 2019.
21. MUNCH, E.; BARR, K. 2001. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side streams. *Water Res.* 35:151-159.
22. NICOLODELLI, G.; SENESI, G. S.; DE OLIVEIRA PERAZZOLI, I. L.; MARANGONI, B. S.; BENITES, V. D. M.; MILORI, D. M. B. P. Double pulse laser induced breakdown spectroscopy: A potential tool for the analysis of contaminants and macro/micronutrients in organic mineral fertilizers. *Science of the Total Environment*, v. 565, p. 1116-1123, 2016.
23. OSS, R. N., Produção de biomassa com microalgas em lagoa de alta taxa aplicada ao pós- tratamento de um reator UASB tratando esgoto sanitário visando a produção de carvão ativado. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória ES. 2019.
24. PASSOS, C. Influência da oxigenação nas amostras supercondutoras do tipo $Hg_{0,82}Re_{0,18}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8+\delta}$. Vitória: Dissertação (Mestrado em Física), 2001. 77p.
25. RODRIGUEZ, C. et al. Pre-treatment techniques used for anaerobic digestion of algae. *Fuel Processing Technology*, v. 138, p. 765-779, 2015.
26. SENA, M.; SEIB, M.; NOGUERA, D. R.; HICKS, A. Environmental impacts of phosphorus recovery through struvite precipitation in wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, v. 280, p. 124222, 2021.
27. SOARES, R. B.; MARTINS, M. F.; GONÇALVES, R. F. Thermochemical conversion of wastewater microalgae: the effects of coagulants used in the harvest process. *Algal Research*, v. 47, p. 101864, 2020.
28. SOLÉ-BUNDÓ, M., CARRÈRE, H., GARFÍ, M., FERRER, I. Enhancement of microalgae anaerobic digestion by thermo-alkaline pretreatment with lime (CaO). *Algal Research*, v. 24, p. 199-206, 2017.
29. ZHANG D, CHEN Y, JILANI G, WU W, LIU W, HAN Z. Optimization of struvite crystallization protocol for pre-treating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. *Bioresour Technol* v. 116, p. 386-395, 2012.