

Síntese de estruvita a partir de biomassa algácea hidrolisada pelas vias térmica e química alcalina



Synthesis of struvite from algae biomass hydrolyzed by thermal and alkaline chemical pathways



- **Data de entrada:**
30/12/2021
- **Data de aprovação:**
09/08/2023

Miriam Patricia Loureiro^{1*} | Ricardo Franci Gonçalves¹ | Rodrigo Nunes Oss¹ | Janaína Simões Lima¹

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2024.043>

ORCID ID

Loureiro MP  <https://orcid.org/0000-0001-9442-9315>
Gonçalves RF  <https://orcid.org/0000-0002-2048-9451>

Oss RN  <https://orcid.org/0009-0006-5399-3394>
Lima JS  <https://orcid.org/0000-0002-5386-4115>

Resumo

Esta pesquisa estudou a síntese de estruvita a partir de biomassa algácea obtida no tratamento de esgoto e submetida a tratamentos hidrolíticos térmico e químico alcalino. Amostras da biomassa foram coletadas em duas lagoas de alta taxa, sendo submetidas aos tratamentos para extração do hidrolisado rico em nitrogênio e fósforo. Foram realizados testes de cristalização da estruvita com adição de dosagens de óxido de magnésio (MgO), calculadas pela relação molar de magnésio com as concentrações de fósforo total encontradas nas amostras após hidrólise, e posterior separação dos cristais formados por sedimentação. Os tratamentos térmicos se mostraram mais eficientes ao promover a destruição de sólidos voláteis e solubilização de matéria orgânica, nitrogênio e fósforo. A micrografia dos cristais obtidos revelou similaridade aos cristais de estruvita, exceto para algumas amostras, e os resultados evidenciaram a viabilidade técnica da recuperação de nitrogênio e fósforo da biomassa.

Palavras-chave: Esgoto. Biomassa algácea. Estruvita.

Abstract

This research studied the synthesis of struvite from algae biomass obtained from sewage treatment and subjected to hydrolytic treatments by thermal and alkaline chemical. Samples of algae biomass were collected from two High Rate Lagoons, being subjected to treatments to extract the hydrolyzate rich in nitrogen and phosphorus. Struvite crystallization tests were carried out with the addition of magnesium oxide (MgO) dosages, calculated by the molar ratio of magnesium to the concentrations of total phosphorus found in the samples after hydrolysis, and subsequent separation of the crystals formed by sedimentation. Thermal treatments proved to be more efficient when promoting solubilization of most compounds. The micrograph of the crystals obtained revealed similarity to struvite crystals, except for some samples, and the results highlighted the technical feasibility of recovering nitrogen and phosphorus from biomass.

Keywords: Sewage. Algae biomass. Struvite.

¹ Universidade Federal do Espírito Santo – Vitória – Brasil

* **Autora correspondente:** loureiro.paty@gmail.com

1 INTRODUÇÃO

Para atender às necessidades de uma população global em rápido crescimento, a produção agrícola e pecuária foi intensificada, resultando em poluição ambiental, mudança climática e declínio da saúde do solo (Muhmood *et al.*, 2019). Em consequência desse desenvolvimento, a necessidade de aumentar a produtividade agrícola para atender à demanda por alimentos é acompanhada por uma maior necessidade de fertilizantes (Nicolodelli *et al.*, 2016). Desta forma, o crescimento populacional global requer a intensificação da agricultura, para a qual um suprimento sustentável de fósforo (P) é essencial (Kataki *et al.*, 2016). Em paralelo a este cenário, o tratamento de águas residuárias atualmente se concentra na remoção de fósforo e nitrogênio (N) devido ao seu potencial em causar eutrofização em corpos d'água (Sena *et al.*, 2021). A eutrofização é o aumento da concentração de nutrientes como fósforo e nitrogênio na água. Uma das consequências da eutrofização é o aumento da quantidade de organismos como algas e plantas aquáticas. O aumento desses organismos reduz a quantidade de oxigênio no corpo hídrico, gerando a morte de peixes, além de dificultar a entrada de luz na água, atrapalhando a fotossíntese (Seção de Tecnologia da Informação, 2019).

Segundo Kataki *et al.*, (2016), uma vez que as reservas naturais de P estão diminuindo, a recuperação deste nutriente de águas residuárias e resíduos é uma perspectiva cada vez mais atrativa, principalmente porque o potencial técnico e econômico da região estará em crescimento. Além de fornecer fósforo para uso agrícola, a precipitação de fósforo a partir de resíduos e de efluentes reduz a carga destes nutrientes antes do descarte (Kataki *et al.*, 2016). 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 pro-

missoras 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 no que concerne à produção de energia e à recuperação de recursos (Solé-Bundó *et al.*, 2017). Uma vez que as águas residuárias podem fornecer água e nutrientes para as microalgas, muitos estudos têm sido realizados para cultivá-las em diferentes tipos de águas municipais, agrícolas e industriais (LV *et al.*, 2017; Guldhe *et al.*, 2017; Kinnunen; Rintala, 2016). 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 nitrogênio e fósforo das águas residuárias junto ao 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, Sialve e Molinuevo-Salces (2015), a bioderagação 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, foram relatadas na literatura, como as seguintes: térmica, microondas, sonicação, alta pressão homogeneização, álcali, hidrólise ácida (Gonzalez-Fernandez; Sialve; Molinuevo-Salces, 2015).

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 via química alcalina.

2 OBJETIVO

Estudar a precipitação de estruvita a partir de biomassa algácea submetida a tratamentos hidrolíticos pela via térmica e pela via química alcalina.

3 METODOLOGIA

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

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

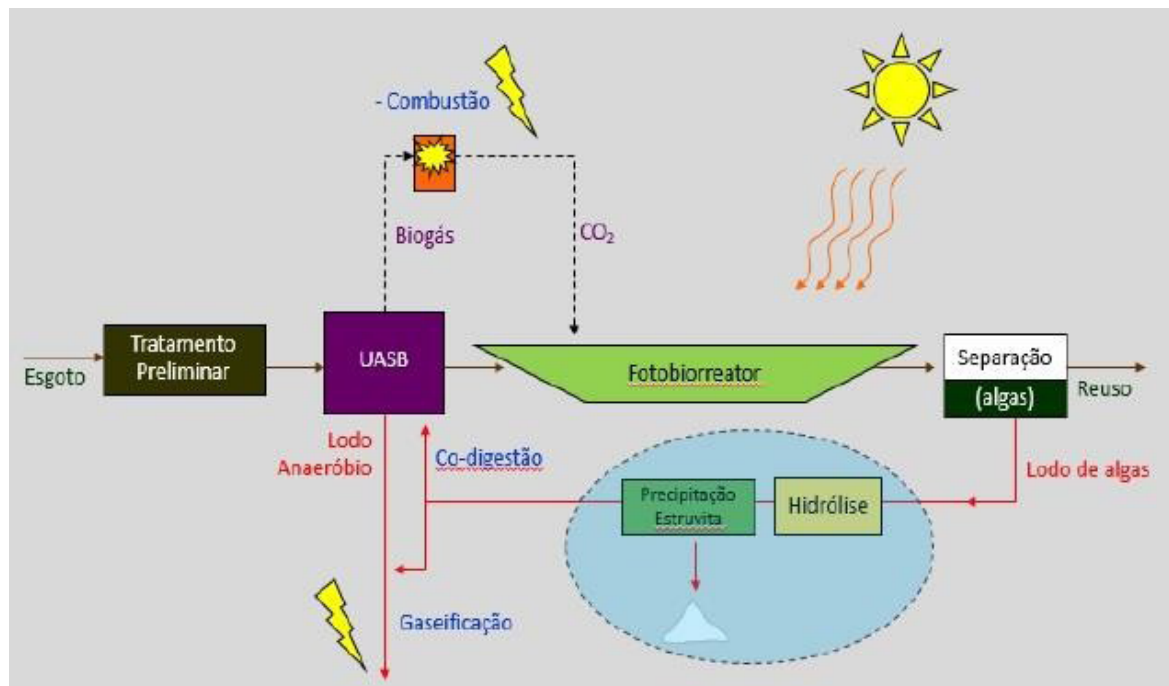


Figura 1 – Fluxograma do sistema de tratamento de esgoto da ETE Piloto.

Fonte: Gonçalves, 2007.

A coleta das amostras para a produção da biomassa algácea nesta pesquisa foi feita diariamente, no período de 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 análises posteriores. Para as coletas, foi utilizado um sistema com uma bomba submersa da Sarlo Better SB1000A e duas bombonas de 200 L como reservatórios, tanques floculadores e flotores/decantadores. Como coagulante, foi utilizado o Tanfloc® SL da TANAC, com dosagem de 50 mg/L e agitação por 4 minutos por meio de bomba submersível Grundfos KPC 300a. Esse produto foi utilizado por ser um floculante 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



Figura 2 – Lagoas de alta taxa da ETEpiloto.

Os tratamentos hidrolíticos foram realizados conforme metodologia proposta por Lamberti (2017). A hidrólise alcalina foi realizada com a adição de NaOH (1 M) 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 30 minutos por um período de quatro horas. Esses primeiros ensaios foram feitos no

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



Figura 3 – Biomassa algácea concentrada após filtração em tela.

Teste de Jarro Ethik 218-2, para que ocorressem quase simultaneamente, tendo em vista que o equipamento dispõe de seis jarros de 2000 mL. Para o teste foi utilizado um volume de amostra de 2000 mL em cada jarro. No ensaio da hidrólise térmica também foi utilizado um volume de 2000 mL da amostra, distribuído em *beckers* de 500 mL. Os *beckers* foram aquecidos em banho-maria no

equipamento Nova Ética 316/9, a 70° C, 80° C e 90° C em duplicata, por um período de quatro horas, com homogeneização das amostras a cada 20 minutos. As amostras aquecidas a 70° C, 80° C e 90° C apresentaram pH 6,87, 6,69 e 6,78 após hidrólise. Após os tratamentos hidrolíticos alcalino e térmico as amostras foram centrifugadas e filtradas para a realização das análises de caracterização após hidrólises. As amostras foram preservadas em 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-NH₄⁺, P total, P-PO₄³⁻, 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 de 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 minutos em 200 rpm. Antes da adição do MgO foi feito o ajuste do pH para 9,00 em todas as amostras, para assegurar a formação e a síntese da estruvita. As doses de MgO foram adicionadas com base na relação molar de MgO para P-PO₄³⁻ 1:1 e 1,4:1. Após a adição de MgO, as amostras foram deixadas em repouso por uma hora em cones de *Imhoff*, verificando-se, em seguida, a formação de flocos e sedimentos. Os sedimentos obtidos no cone *Imhoff* foram filtrados e secos em temperatura ambiente. Para fins comparativos, o material sedimentado foi submetido a uma avaliação quantitativa de seus pesos obtidos em balança analítica (Tabela 3).

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 a 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 5 e 6) foram comparados ao da estruvita padrão (Figura 7), 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.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Produção e características da biomassa algácea

A biomassa algácea adensada apresentou uma concentração de ST de aproximadamente 37,3 gST/L (3,7% ST), com o SV representando 62,8% dos sólidos totais (Tabela 1). A 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 ± 11 mg/L e 167 ± 70 mg/L, 82 ± 15 mg/L e 159 ± 38 mg/L, respectivamente, para um tempo de detenção hidráulico (TDH) de seis e três dias, e profundidade útil (H_{util}) diferentes no efluente dessas LATs. 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.

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

A concentração média de NTK foi de 560 mg/L, o que corresponde a 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 71,7 mg/L, o que

corresponde a 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 nela.

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 |
| DQO _f | 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 |

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

4.1.2 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 a 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 Lambert (2017), os processos hidrolíticos podem ser otimizados através do tempo de reação, da mudança de temperatura ou da 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 |

A hidrólise térmica foi mais efetiva nas três temperaturas quando comparada à hidrólise alcalina, apesar do pH 12,00 ter resultado na maior concentração de DQO após a hidrólise entre todos os testes, 3296 ± 280 mg/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, Betenbaugh e Bouwer, (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 a 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 os incrementos das amostras da hidrólise alcalina de pH 10,00, pH 11,00 e 12,00 foram de 302, 345 e 558%.

Foi possível observar 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 de 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, 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 a 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 (NH_3), que é passível de remoção por volatilização.

No tocante às concentrações de ortofosfato, as amostras da hidrólise térmica de 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-PO_4^{3-} de $71,66 \pm 9,1$ mg/L. A concentração de P-PO_4^{3-} , 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-PO_4^{3-} , com o aumento do pH e as maiores concentrações para o pH 11,00 e pH 12,00, que apresentaram os valores de $31,70 \pm 4,8$ e $31,30 \pm 0,3$ mg/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-NH_4^+ . O rompimento da parede celular ocasionou a solubilização do conteúdo intracelular, incrementando 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-PO_4^{3-} se mostraram elevadas o suficiente para se cotejar a recuperação destes nutrientes através da síntese de cristais de estruvita.

4.1.3 Ensaio de síntese da estruvita

O resultado da cristalização e síntese dos cristais de estruvita pode ser visualizado nas Figuras 4 (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-PO_4^{3-} decorrente da dosagem de magnésio à amostra de biomassa (Tabela 3).

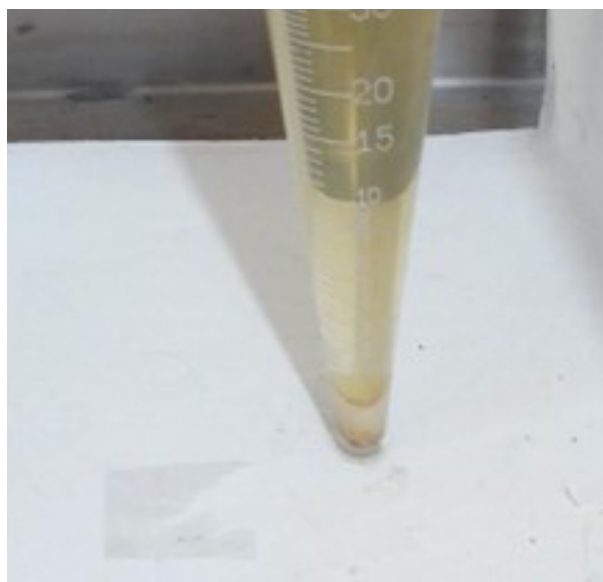
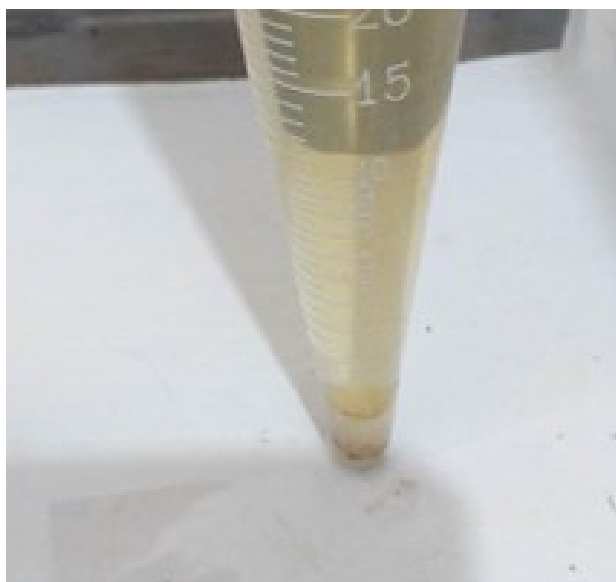


Figura 4 – Sedimentos obtidos no cone *Imhoff* (a), (b).

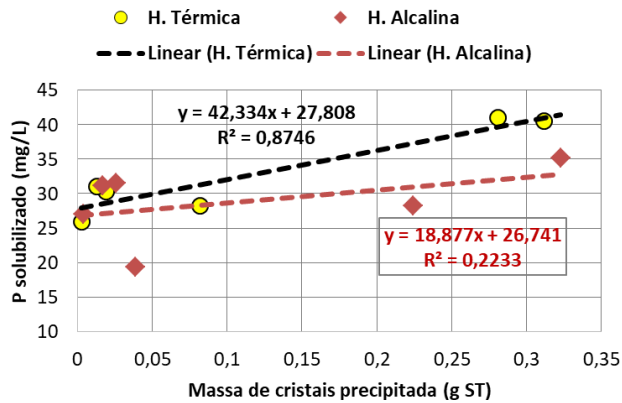


Figura 5 – Regressões lineares entre a massa de cristais precipitados e a concentração de P solúvel na biomassa algácea hidrolisada.

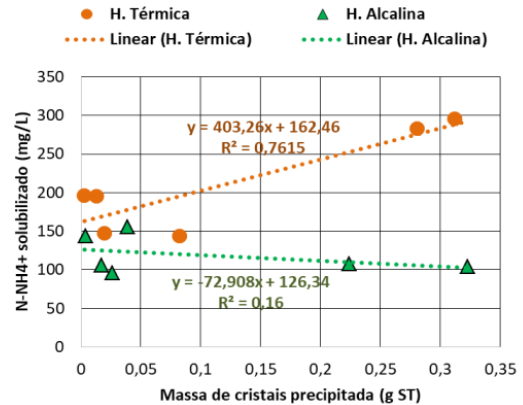


Figura 6 – Regressões lineares entre a massa de cristais precipitados e a concentração de N-NH₄⁺ solubilizada na biomassa algácea hidrolisada.

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 |

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 5). 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 determi-

nação 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 5

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 (Tabela 3 e Figura 6). 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 403,26 mg 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.

4.1.4 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-Ivančić, Kontrec e Brečević (2004), Kontrec, Babić-Ivančić e Brečević (2005) e Munch e Barr (2001) (Figuras 7a, 7b, 7c e 7d). 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 8). (Munch; Barr, 2001).

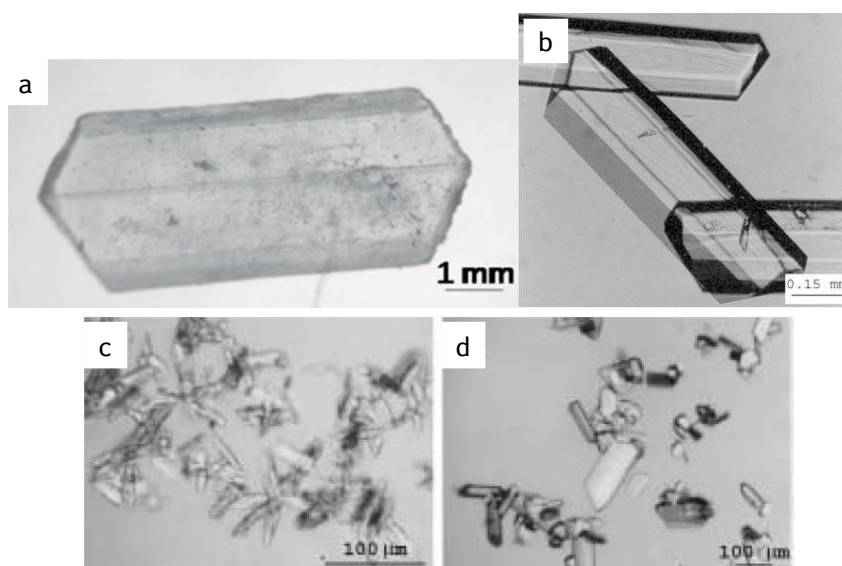


Figura 7 – Micrografia óptica do cristal da estruvita (a), (b), (c), (d)

Fonte: Leela *et al.* (2019) (Figura a); Babić-Ivančić *et al.* (2004) (Figura b); Kontrec, Babić-Ivančić e Brečević (2005) (Figuras c e d).

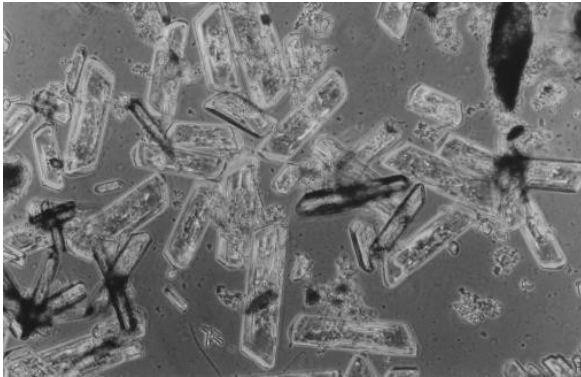


Figura 8 – Micrografia do cristal trapezoidal típico da estruvita

Fonte: Munch e Barr (2001).

A morfologia dos cristais obtidos nos ensaios de precipitação é apresentada pelas Figuras 9, 10, 11 e 12.

Os resultados após cálculo das fases cristalográficas presentes são apresentados na Tabela 4. Estes resultados foram obtidos a partir da análise dos difratogramas das Figuras 14 e 15 e comparadas à Figura 13 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.

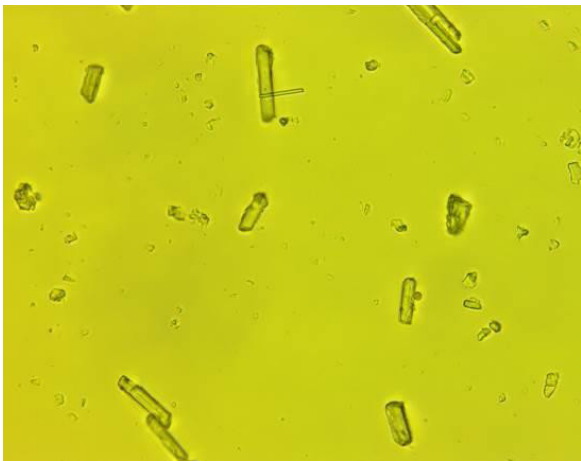


Figura 9 – Cristais da amostra 70° C relação molar 1:1 de Mg para $P-PO_4^{3-}$

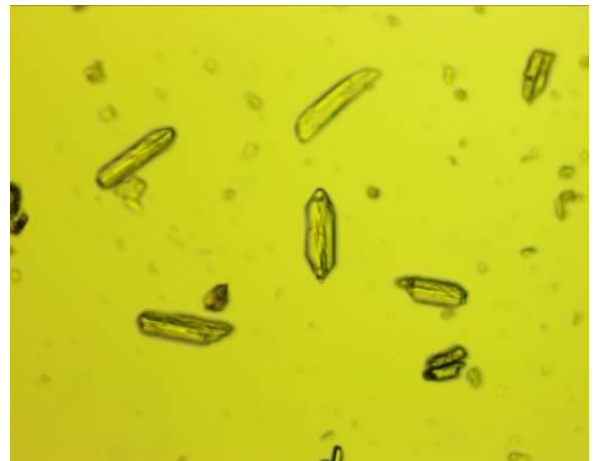


Figura 10 – Cristais da amostra 70° C relação molar 1,4:1 de MgO para $P-PO_4^{3-}$



Figura 11 – Cristais da amostra pH 12,00 relação molar 1:1 de MgO para $P-PO_4^{3-}$

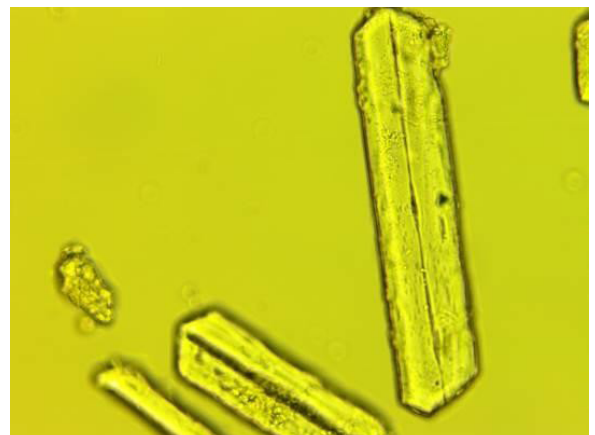


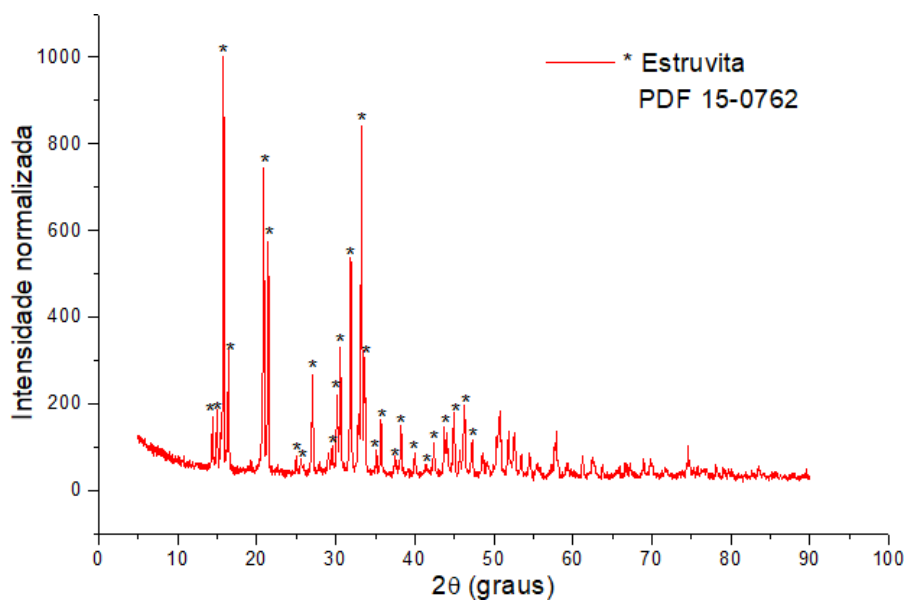
Figura 12 – Cristais da amostra pH 12,00 relação molar 1,4:1 de MgO para $P-PO_4^{3-}$

Tabela 4 – 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)) 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%). Também foram identificados 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 e não tiveram interferência na análise (Tabela 4).

**Figura 13** – Difratograma da amostra de pH 11,00 proporção molar 1:1 MgO/P-PO₄³⁻

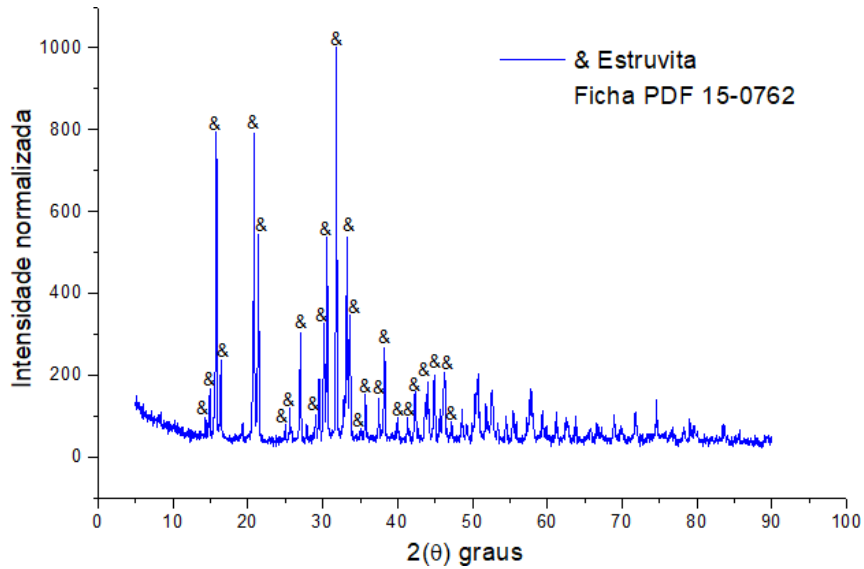


Figura 14 – Difratograma da amostra de 90°C proporção molar 1,4:1 MgO/P-PO₄³⁻

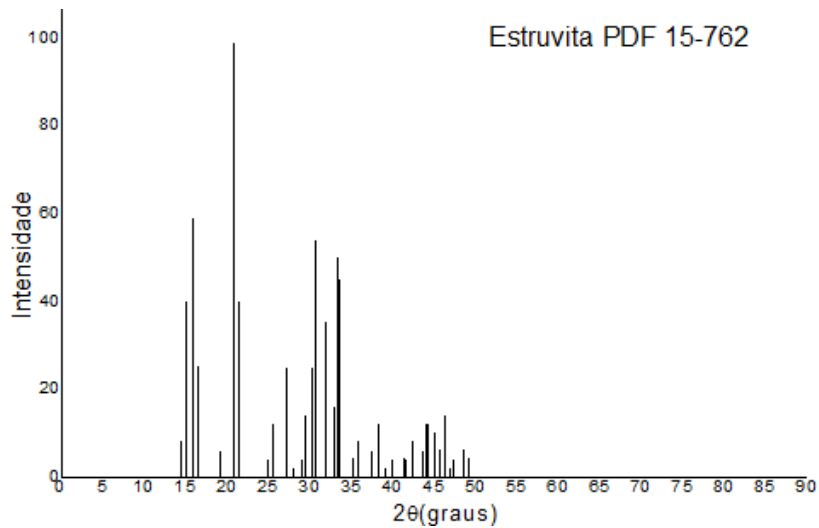


Figura 15 – Difratograma de referência - estruvita

Fonte: Banco de dados do Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos – UFES.

5 CONCLUSÃO

A biomassa algácea coletada a partir de duas LATs que tratam esgoto sanitário apresentou elevados teores de ST, SV, NTK e de P-PO₄³⁻. Os tratamentos hidrolíticos pela via térmica e pela via química alcalina se mostraram satisfatórios para a solu-

bilização de NTK, N-NH₄⁺, P-PO₄³⁻ e PO₄³⁻, DQO e SDT e síntese de estruvita a partir de biomassa algácea. As melhores condições de hidrólise observadas foram para os processos térmicos que apresentaram melhor solubilização para a maioria dos compostos analisados. Os ensaios de precipitação da biomassa algácea se revelaram

favoráveis e apontaram que os melhores processos de solubilização de íons $P-PO_4^{3-}$ foram também os que apresentaram precipitados de maior peso em massa e percentual de estruvita acima de 50%. Os resultados de DRX revelaram que as amostras hidrolisadas pela via química alcalina e termicamente apresentaram as seguintes fases (compostos): estruvita (ortorrômbica), moscovita (monoclínica), artinita (monoclínica), albita (triclínica), brucita (hexagonal), quartzo (hexagonal) e picos não identificados, com predominância de estruvita para a amostra hidrolisada via química alcalina (pH 11,00, proporção 1:1 MgO/P- PO_4^{3-}), que apresentou percentual de 65,7%, e para a amostra hidrolisada termicamente ($T = 90^\circ C$, proporção 1,4:1 MgO/P- PO_4^{3-}) 59%. A amostra hidrolisada $T = 90^\circ C$ também apresentou melhor solubilização dos compostos NTK, $N-NH_4^+$, $P-PO_4^{3-}$ e DQO. Contudo, a amostra de pH 11,00 apresentou maior peso em massa de cristais precipitados e maior percentual de estruvita, sendo assim, para esta pesquisa, a amostra hidrolisada termicamente se mostrou mais propensa para viabilizar a recuperação de nutrientes (N e P) através da síntese de cristais de estruvita. A morfologia dos cristais variou de acordo com parâmetros como temperatura, pH, molaridade de cada amostra. Não obstante, percebeu-se pela micrografia dos cristais a superfície com quinas características e a forma típica trapezoidal da estruvita na maioria das amostras.

Conclui-se que a recuperação de fósforo e nitrogênio através da síntese de estruvita a partir da biomassa algácea cultivada com esgoto sanitário apresenta-se como uma alternativa atraente sob o ponto de vista sanitário e ambiental, sobretudo quando se pensa na sua utilização como insumo agrícola.

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Resumo; Introdução; Materiais e Métodos; Resultados (Planejamento, implementação e

desenvolvimento da pesquisa; escrita; Coleta de amostras; Análises laboratoriais; Análise dos dados; Discussão dos resultados; Escrita da segunda versão; Ampliação do texto; Revisão): Loureiro MP e Oss RN; **Resumo; Introdução; Materiais e Métodos; Resultados** (Orientação; Planejamento, implementação e desenvolvimento da pesquisa; Análise dos dados; Escrita da segunda versão; Ampliação do texto; Discussão dos resultados; Revisão): Gonçalves RF; **Materiais e Métodos; Resultados** (Análises laboratoriais; Análise dos dados; Discussão dos resultados): Lima, JS.

7 AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal do Espírito Santo-UFES e à Cia Espírito Santense de Saneamento-CESAN pelo estímulo ao desenvolvimento, colaboração e suporte intelectual e experimental em cada fase deste Projeto.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. **American Public Health Association**, Washington, DC, 2012.
- ASSIS, T. I. **Codigestão anaeróbia de esgoto sanitário e lodo algáceo em reatores anaeróbios do tipo UASB**. 2017. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.
- BABIĆ-IVANČIĆ, V.; KONTREC, J.; BREČEVIĆ, L. Formation and Transformation of Struvite and Newberyite in Aqueous Solutions under Conditions Similar to Physiological. **Urological Research**, Berlin, v. 32, p. 350-356, 2004. <https://doi.org/10.1007/s00240-004-0427-5>
- BOECHAT, G. P. M. **Codigestão anaeróbia de biomassa de microalgas e esgoto sanitário em reator UASB**. 2019. Dissertação (Mestrado. em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.
- 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**, Barking, v. 155, p. 366-372, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.12.095>
- FERREIRA, G. H. L. **Avaliação do potencial metanogênico da biomassa algácea submetida à hidrólise térmica e hidrólise**

- alcalina**. Orientador: Ricardo Franci Gonçalves. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.
- GONZALEZ-FERNANDEZ, C.; SIALVE, B.; MOLINUEVO-SALCES, B. Anaerobic Digestion of Microalgal Biomass: Challenges, Opportunities and Research Need. **Bioresource Technology**, Barking, v. 198, p. 896-906, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.09.095>
- GULDHE, A. *et al.* Heterotrophic Cultivation of Microalgae using Aquaculture Wastewater: A Biorefinery Concept for Biomass Production and Nutrient Remediation. **Ecological Engineering**, Amsterdam, v. 99, p. 47-53, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2016.11.013>
- HUANG, H. *et al.* DOLOMITE application for the Removal of Nutrients from Synthetic Swine Wastewater by a Novel Combined Electrochemical Process. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 335, p. 665-675, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.013>
- JUÁREZ, J. M. *et al.* Effect of Pretreatments on Biogas Production from Microalgae Biomass grown in Pig Manure Treatment Plants. **Bioresource Technology**, Barking, v. 257, p. 30-38, 2018.
- KATAKI, S. *et al.* Phosphorus Recovery as Struvite from Farm, Municipal and Industrial Waste: Feedstock Suitability, Methods and Pre-Treatments. **Waste Management**, v. 49, p. 437-454, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.01.003>
- KINNUNEN, V.; RINTALA, J. The Effect of Low-Temperature Pretreatment on the Solubilization and Biomethane Potential of Microalgae Biomass Grown in Synthetic and Wastewater Media. **Bioresource Technology**, Barking, v. 221, p. 78-84, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.09.017>
- KONTREC, J.; BABIĆ-IVANČIĆ, V.; BREČEVIĆ, L. Formation and Morphology of Struvite and Newberyite in Aqueous Solutions at 25 and 37° C. **Collegium Antropologicum**, Zagreb, v. 29, n. 1, p. 289-294, 2005.
- LAMBERTI, G. G. **Solubilização de matéria orgânica e nutrientes do lodo algácea de uma lagoa de estabilização através de processos hidrolíticos alcalino e térmico**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.
- LEELA, S. *et al.* Characterization of Struvite Produced by an Algal Associated Agarolytic Bacterium *Exiguobacterium aestuarii* St. SR 101. **Journal of Pure and Applied Microbiology**, Bhopal, v. 13, n. 2, p. 1227-1234, 2019.
- 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**. 2017. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2017.
- LV, J. *et al.* Effect of Sulfate Ions on Growth and Pollutants Removal of Self-Flocculating Microalga *Chlorococcum* sp. GD in Synthetic Municipal Wastewater. **Bioresource Technology**, Barking, v. 234, p. 289-296, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.03.061>
- MAO, C.; FENG, Y.; WANG, X.; REN, G. Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, [S. l.], v. 45, p. 540-555, 2015.
- MEMELLI, S. M. **Produção de estruvita (MgNH₄PO₄.6H₂O) a partir da urina humana através de precipitação induzida por íons de magnésio**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.
- MUHMOOD, A. *et al.* Formation of Struvite from Agricultural Wastewaters and Its Reuse on Farmlands: Status and Hindrances to Closing the Nutrient Loop. **Journal of Environmental Management**, London, v. 230, p. 1-13, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.09.030>
- MUNCH, E.; BARR, K. Controlled Struvite Crystallization for Removing Phosphorus from Anaerobic Digester Side Streams. **Water Research**, Amsterdam, v. 35, p. 151-159, 2001. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(00\)00236-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(00)00236-0)
- NICOLODELLI, G. *et al.* Double Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy: a Potential Tool for the Analysis of Contaminants and Macro/Micronutrients in Organic Mineral Fertilizers. **The Science of the Total Environment**, Amsterdam, v. 565, p. 1116-1123, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.153>
- 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**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2019.
- RODRIGUEZ, C. *et al.* Pre-Treatment Techniques Used for Anaerobic Digestion of Algae. **Fuel Processing Technology**, Amsterdam, v. 138, p. 765-779, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.06.027>
- SEÇÃO DE TECNOLOGIA DA INFORMAÇÃO. Recuperação de recursos no tratamento de esgoto. **INCT. ETES SUSTENTÁVEIS**, Belo Horizonte, 8 out. 2019. Disponível em: <http://etes-sustentaveis.org/recuperacao-recursos-no-tratamento-de-esgoto/>. Acesso em: 18 abr. 2021.
- SENA, M. *et al.* Environmental Impacts of Phosphorus Recovery through Struvite Precipitation in Wastewater Treatment. **Journal of Cleaner Production**, Amsterdam, v. 280, p. 124222, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124222>

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**, Amsterdam, v. 47, p. 101864, 2020.

SOLÉ-BUNDÓ. *et al.* Enhancement of Microalgae Anaerobic Digestion by Thermo-Alkaline Pretreatment with Lime (CaO). **Algal Research**, Amsterdam, v. 24, p. 199-206, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2017.03.025>

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2005.

ZHANG D. *et al.* Optimization of Struvite Crystallization Protocol for Pre-Treating the Swine Wastewater and Its Impact on Subsequent Anaerobic Biodegradation of Pollutants. **Bioresource Technology**, Barking, v. 116, p. 386-395, 2012. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.03.107>