



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO UNIVERSITÁRIO NORTE DO ESPÍRITO SANTO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENERGIA

NÍCHOLAS ALEXANDRE BERGER BENTO

INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DA ESTRUVITA ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) SINTETIZADA
EM REATOR *AIR-LIFT* NO CULTIVO DE MICROALGA *NANNOCHLOROPSIS*
OCULATA

SÃO MATEUS – ES
2023

NÍCHOLAS ALEXANDRE BERGER BENTO

INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DA ESTRUVITA ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) SINTETIZADA
EM REATOR *AIR-LIFT* NO CULTIVO DE MICROALGA *NANNOCHLOROPSIS*
OCULATA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Energia do Centro Universitário Norte do Espírito Santo, da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Energia, na área de eficiência energética.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto

Coorientador: Prof. Dr. Aloísio José Bueno Cotta

SÃO MATEUS – ES

2023

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de
Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

B478i Bento, Nicholas Alexandre Berger, 1994-
Influência do potencial da estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)
sintetizada em reator air-lift no cultivo de microalga
Nannochloropsis Oculata / Nicholas Alexandre Berger Bento. -
2023.
112 f. : il.

Orientador: Paulo Sérgio da Silva Porto.
Coorientador: Aloísio José Bueno Cotta.
Dissertação (Mestrado em Energia) - Universidade Federal do
Espírito Santo, Centro Universitário Norte do Espírito Santo.

1. Resíduos industriais. 2. Adubos e fertilizantes - Indústria.
3. Algas marinhas - Cultura e meios de cultura. I. Porto, Paulo
Sérgio da Silva. II. Cotta, Aloísio José Bueno. III. Universidade
Federal do Espírito Santo. Centro Universitário Norte do
Espírito Santo. IV. Título.

CDU: 620.9

NICHOLAS ALEXANDRE BERGER BENTO

**INFLUÊNCIA DO POTENCIAL DA ESTRUVITA (MgNH₄PO₄.6H₂O)
SINTETIZADA EM REATOR AIR-LIFT NO CULTIVO DE MICROALGA
NANNOCHLOROPSIS OCULATA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Energia da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Energia.

Aprovada em 14 de dezembro de 2023.

COMISSÃO EXAMINADORA



**Prof(a). Dr(a). Paulo Sérgio da Silva
Porto
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador(a)**



**Prof(a). Dr(a). Aloisio José Bueno Cotta
Universidade Federal do Espírito Santo
Coorientador(a)**



**Prof(a). Dr(a). Laura Marina Pinotti
Universidade Federal do Espírito Santo**


gov.br

Documento assinado digitalmente

PAULO FERNANDO MARQUES DUARTE FILHO

Data: 14/12/2023 21:49:45-0300

Verifique em <https://validar.it.gov.br>



**Prof(a). Dr(a). Paulo Fernando Marques
Duarte Filho
Universidade Federal do Pampa**

*“A verdade é que para vencer a gente tem que juntar os cacos
e se recompor, se reciclar, ter forças para continuar
e principalmente para recomeçar”.*

- Autor desconhecido

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me inspirar e me iluminar durante todos os momentos, me concedendo força e coragem para superar todos os obstáculos nesse desafio.

Agradeço a Thales Rodrigues Barbosa, Bárbara Zon e Vinícius Molini, por todos os conselhos compartilhados nessa trajetória.

Agradeço aos meus amigos por toda força e torcida! Em especial Vitória Guedes, Victor Coutinho e Diego Alves e Thales Amaral por me apoiarem e se fazerem presente sempre!

Agradeço aos melhores Técnicos da Ufes: Pedro Couto, Jean Fiorotti, Welber Duarte e Flaviane Ambrozim, por todo o apoio e disponibilidade durante esse período. Em especial a Pedro e Jean que me acompanham desde a graduação!

Agradeço aos alunos de iniciação científica do Laboratório de Operações Unitárias e amigos: André Loures, Juliana Bibiano, Lucas Zacharias, Igor Gomes, por tornarem os momentos no laboratório mais divertidos. E em especial a Paulo Simionato e Lyon Cosme a quem eu tive o privilégio de supervisionar diretamente, e me auxiliaram na reta final.

Agradeço a todos os colegas de mestrado por dividir momentos de luta e de alegria, em especial a Odilon, Dâmaris e Daniela Luz, com quem tive a oportunidade trabalhar junto.

Agradeço a todos os meus professores do CEUNES pelo carinho e por todo conhecimento compartilhado!

Agradeço imensamente e em especial a minha grande amiga Patrícia Alves dos Santos (mãe da Antonella), minha dupla na graduação e no mestrado. Obrigado por permitir dividir e compartilhar todos os momentos com você, e por me encorajar nos piores e nos melhores momentos. Com o fim do mestrado, para ambos, encerra-se um ciclo de parceria nos estudos, e apenas nos estudos, pois a amizade construída, será para sempre. E com toda certeza, sem você teria sido muito mais difícil.

Agradeço imensamente ao meu coorientador Prof. Dr. Aloísio José Bueno Cotta, por toda a contribuição, ensinamentos, zelo e paciência durante o desenvolvimento dessa pesquisa.

Agradeço especialmente ao Prof. Dr. Paulo Sérgio da Silva Porto. Agradeço por ter sido meu orientador na IC, TCC e agora no Mestrado. Agradeço por me conceder a oportunidade de me desenvolver profissionalmente, por todo o conhecimento e por todos os ensinamentos compartilhados durante todos esses anos. Agradeço por sempre se mostrar disponível e por ser um exemplo de profissional para mim. E principalmente, obrigado por se importar!

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES), Edital FAPES nº 11/2020 - PROCAP MESTRADO 2021.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES).

RESUMO

Este estudo investigou a potencialidade nutricional da estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), um fertilizante composto por magnésio, amônio e fosfato, obtido sinteticamente e a partir de um efluente industrial. Além de contribuir para recuperação de corpos d'água ao reduzir concentrações de amônio e fosfato, prevenindo a eutrofização, essa técnica de precipitação resulta em um produto comercialmente valioso devido à crescente demanda por fertilizantes. O objeto de estudo foi avaliar o potencial nutricional da estruvita sintetizada em reator *air-lift* no cultivo de microalgas, a partir da determinação da condição de precipitação de estruvita mais eficiente e economicamente viável, utilizando-se efluente sintético. Foram analisadas variações nas razões molares (sem; 25% e 50% de excesso de Mg) e velocidades de ar de agitação ($3, 4,5$ e $6 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$) do leito fluidizado, assim como a supersaturação da reação, como base na concentração de amônio ($125, 250$ e $375 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e as respostas avaliadas incluíram a remoção de amônio, fosfato e magnésio, além da precipitação de estruvita e o teor de formação de precipitados. Os resultados indicam 95% de rendimento de precipitados, destacando a influência da concentração de amônio nas remoções de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} . Nos cultivos da *Nannochloropsis oculata*, realizados com 'meio de Guillard', 'Guillard enriquecido com estruvita sintética', 'Guillard enriquecido com estruvita industrial' e 'apenas estruvita', o cultivo apenas com estruvita demonstrou potencial como fonte nutricional, alcançando densidade celular de $2,57 \times 10^7 \text{ cel}\cdot\text{mL}^{-1}$. A comparação entre a estruvita produzida sinteticamente e a partir de um efluente industrial revelou comportamento de crescimento celular similar, sugerindo equivalência no potencial nutricional. Conclui-se que, sob as condições experimentais estudadas, os resultados são satisfatórios, permitindo a produção de um fertilizante pelo reator *air-lift* utilizado e a aplicação eficaz da estruvita como fonte nutricional no cultivo da microalga *Nannochloropsis oculata*.

Palavras-Chave: recuperação de nutrientes; fertilizante; potencial nutricional; cultivo; *Nannochloropsis oculata*;

ABSTRACT

This study investigated the nutritional potential of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), a fertilizer composed of magnesium, ammonium, and phosphate, obtained synthetically and from an industrial effluent. In addition to contributing to the recovery of water bodies by reducing concentrations of ammonium and phosphate, and preventing eutrophication, this precipitation technique results in a commercially valuable product due to the growing demand for fertilizers. The objective of the study was to evaluate the nutritional potential of struvite synthesized in an air-lift reactor in the cultivation of microalgae, based on determining the most efficient and economically viable struvite precipitation condition using synthetic effluent. Variations in molar ratios (without excess Mg; 25% and 50% excess Mg) and air agitation velocities (3, 4.5, and 6 $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$) in the fluidized bed, as well as reaction supersaturation based on ammonium concentration (125, 250, and 375 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$), were analyzed. The evaluated responses included the removal of ammonium, phosphate, and magnesium, as well as struvite precipitation and the content of precipitate formation. The results indicate a 95% precipitate yield, highlighting the influence of ammonium concentration on the removals of Mg^{2+} , NH_4^+ , and PO_4^{3-} . In *Nannochloropsis oculata* cultures, conducted with 'Guillard medium,' 'Guillard enriched with synthetic struvite,' 'Guillard enriched with industrial struvite,' and 'only struvite,' cultivation with only struvite demonstrated potential as a nutritional source, achieving a cell density of 2.57×10^7 $\text{cells}\cdot\text{mL}^{-1}$. The comparison between synthetically produced struvite and struvite from an industrial effluent revealed similar cellular growth behavior, suggesting equivalence in nutritional potential. It is concluded that, under the studied experimental conditions, the results are satisfactory, allowing to production of a fertilizer by the used *air-lift* reactor and effective application of struvite as a nutritional source in the cultivation of the microalga *Nannochloropsis oculata*.

Keywords: nutrient recovery; fertilizer; nutritional potential; cultivation; *Nannochloropsis oculata*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cristais de estruvita precipitados.	18
Figura 2 - Imagem microscópica eletrônica de varredura de estruvita tipo agulha. ...	19
Figura 3 - Três categorias em que os processos de recuperação de estruvita na Europa podem ser classificados.	21
Figura 4 - Biossíntese de triglicerídeos em microalgas.	24
Figura 5 - Imagem de <i>Nannochloropsis oculata</i>	25
Figura 6 - Processo de transesterificação de triglicerídeos para obtenção de biodiesel	31
Figura 7 - Aparato Experimental.	36
Figura 8 - Projeto da Bancada Experimental com dimensões em milímetros.	37
Figura 9 - Fluxograma das etapas do processo	44
Figura 10 - Estante de cultivo de microalgas com cultivo em andamento.	45
Figura 11 – Diluição da cepa para construção da curva.	48
Figura 12 - Quadrantes da câmara de Neubauer.	48
Figura 13 – Microscopia de varredura eletrônica da estruvita obtido por Meira (2020).	66
Figura 14 - Microscopia obtida para os ensaios de 1 a 4.	67
Figura 15 – Microscopia obtida para os ensaios de 5 a 8.	68
Figura 16 - Microscopia obtida para os ensaios do ponto central	69
Figura 17 - Microscopia obtida para os ensaios utilizando o efluente industrial	69
Figura 18 – Medição da salinidade a partir de um refratômetro.	78
Figura 19 - Efeito do processo de centrifugação na colheita de microalgas.	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Macro Indicadores da Pesquisa Setorial de Fertilizantes no Brasil.	23
Tabela 2 - Comparativo entre os métodos de colheita de microalgas mais usados. .	28
Tabela 3 - Teor de óleo e produtividade de diversas oleaginosas.	32
Tabela 4 - Vantagens e desvantagens verificadas na produção de óleo por microalgas.	32
Tabela 5 - Fatores do planejamento fatorial 2 ³	38
Tabela 6 - Planejamento fatorial 2 ³	39
Tabela 7 – Interpretação do resultado do índice volumétrico de lodo.	40
Tabela 8 - Distribuição do cultivo de microalgas na bancada.	46
Tabela 9 - Condição experimental dos ensaios e percentual de formação de precipitado.....	50
Tabela 10 - Tabela de efeitos estimados para o percentual de formação do precipitado.	51
Tabela 11 - Percentual de remoção de Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ e PO ₄ ³⁻ em efluente sintético.	53
Tabela 12 - Tabela de efeitos estimados para a remoção de magnésio.....	54
Tabela 13 - Tabela de efeitos estimados para a remoção de amônio.....	54
Tabela 14 - Tabela de efeitos estimados para a remoção de fosfato.....	56
Tabela 15 - Percentual de remoção de Mg ²⁺ , NH ₄ ⁺ e PO ₄ ³⁻ utilizando um efluente industrial.....	56
Tabela 16 – Modelo aplicado no Teste de Tukey.	57
Tabela 17 - ANOVA para o teste de Tukey.....	58
Tabela 18 – Deposição dos precipitados com o tempo.	59
Tabela 19 - Mensurabilidade das amostras	64
Tabela 20 - Custo de energia para o processo de produção de estruvita.	70
Tabela 21 - Custo de Reagente para o processo de produção de estruvita	70
Tabela 22 - Custo total de reagentes gasto no processo de produção.....	71
Tabela 23 - Dados para obtenção da curva de calibração.....	72
Tabela 24 - Duração das fases da curva de crescimento para o cultivo sem correção de pH.	74
Tabela 25 - Parâmetros do cultivo sem correção de pH.....	74
Tabela 26 – ANOVA para os parâmetros de cultivo celular.....	75
Tabela 27 – Concentração da biomassa obtida no cultivo sem controle de pH.	79

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Gráfico da probabilidade normal para o percentual de formação de precipitado.	51
Gráfico 2 - Gráfico das Médias Marginais para o percentual de formação de precipitado.	52
Gráfico 3 – Análise comparativa dos dados dos pontos centrais entre os efluentes sintético e industrial.	57
Gráfico 4 – Sedimentabilidade dos precipitados em função do tempo.....	59
Gráfico 5 - Gráfico comparativos dos difratogramas obtidos em cada ensaio da matriz experimental.	60
Gráfico 6 - Difratograma para o ensaio 1 sem refino.....	61
Gráfico 7 – Difratograma para o ensaio 1.....	62
Gráfico 8 - Difratograma para o ensaio realizado com efluente industrial.	63
Gráfico 9 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 1 em diferentes pH.	65
Gráfico 10 - Curva de calibração da absorvância pela densidade celular.....	72
Gráfico 11 - Crescimento celular sem correção do pH.....	73
Gráfico 12 – Crescimento celular com correção de pH.....	76
Gráfico 13 - Desenvolvimento do pH do cultivo.....	77
Gráfico 14 - Análise termogravimétrica para o cultivo "estruvita"	80
Gráfico 15 - Análise TGA para o cultivo "Guillard + estruvita sintética".	81

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. OBJETIVO.....	17
2.1 Objetivo geral.....	17
2.2 Objetivos específicos.....	17
3. REFERENCIAL TEÓRICO	18
3.1 Estruvita.....	18
3.2 Produção de Estruvita	20
3.3 Mercado de fertilizantes	22
3.4 Microalgas	24
3.5 <i>Nannochloropsis oculata</i>	25
3.6 Cultivo de microalgas	26
3.7 Colheita das Microalgas.....	27
3.8 Fatores que afetam o crescimento de microalgas.....	29
3.9 Cultivo de microalgas com estruvita	30
3.10 Viabilidade econômica	33
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1 Síntese da estruvita	35
4.2 Aparato experimental	35
4.3 Procedimento experimental para produção de estruvita.....	37
4.4 Matriz de planejamento experimental.....	38
4.5 Procedimento analítico aplicado ao precipitado.....	39
4.5.1 Rendimento de massa	39
4.5.2 Índice volumétrico de lodo.....	39
4.5.3 Análise morfológica	41
4.5.4 Potencial ZETA	41
4.5.5 Difração de Raios-X	41

4.6	Análise do efluente	42
4.6.1	Determinação da remoção de amônio	42
4.6.2	Determinação da remoção de Mg^{2+}	42
4.6.3	Determinação da remoção de PO_4^{3-}	43
4.7	Avaliação do consumo energético na etapa de produção de estruvita.....	43
4.8	Análise do uso da estruvita como fonte de nutrientes no cultivo de microalgas	44
4.8.1	Crescimento celular	47
4.8.2	Parâmetros de crescimento celular	49
4.8.3	Análise termogravimétrica	49
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
5.1	Etapa de produção de estruvita	50
5.1.1	Processo reacional	50
5.1.2	Remoção de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}	52
5.1.3	Índice Volumétrico de Lodo	58
5.1.4	Análise de difração de raios-X.....	60
5.1.5	Potencial Zeta.....	64
5.1.6	Microscopia do precipitado.....	66
5.2	Viabilidade econômica	70
5.3	Etapa de cultivo de microalgas	71
5.2.1	Crescimento celular	73
5.2.2	pH do cultivo	76
5.2.3	Salinidade	78
5.2.4	Rendimento de biomassa.....	78
5.2.5	Análise termogravimétrica da biomassa	80
6.	CONCLUSÃO	83
7.	PROPOSTAS FUTURAS	84

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85
APÊNDICE A.....	91
APÊNDICE B.....	97
APÊNDICE C.....	98
APÊNDICE D.....	108

1. INTRODUÇÃO

A mudança climática tem se tornado uma preocupação global, impulsionando a busca por ações que minimizem as emissões de gases de efeito estufa. O aumento no consumo de energia, em paralelo ao desenvolvimento econômico, demanda estratégias para aprimorar a eficiência energética e reduzir as emissões de carbono (LI; ZHANG, 2017).

Atualmente muitos equipamentos e processos, desenvolvidos em épocas de energia abundante e barata, tornam-se essenciais para atender às atuais demandas de eficiência e sustentabilidade ambiental (GOLDEMBERG, 2000). Legislações rigorosas, como a Resolução Conama Nº 430/2011 no Brasil, estabelecem a necessidade de tratamentos adequados para empresas que liberam volumes expressivos de águas residuais, visando a responsabilidade ambiental (ROCHA MORETO et al., 2020).

Nesse contexto, surge a necessidade de encontrar alternativas eficazes para tratar efluentes ricos em $\text{NH}_4\text{-N}$, sendo a recuperação da estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$) uma opção que não apenas minimiza a carga dos efluentes, mas também reduz custos de tratamento e oferece ganhos financeiros por meio da produção de um fertilizante de liberação lenta rico em fósforo (TANG et al., 2019).

A estruvita, outrora considerada um problema nas estações de tratamento de águas residuais devido a incrustações, é agora valorizada como um produto de alto valor agregado. Suas características, como liberação lenta de nutrientes e baixa solubilidade, a tornam uma fonte eficaz de macronutrientes vegetais, reduzindo perdas por lixiviação e volatilização (INÁCIO et al., 2022).

Em um contexto agrícola, no qual o Brasil é o quarto maior produtor mundial de alimentos e depende significativamente da importação de fertilizantes, a estruvita surge como uma alternativa promissora, especialmente para reduzir os custos associados à obtenção desses insumos (OLIVEIRA; MALAGOLLI; CELLA, 2019). O processo de precipitação da estruvita, mesmo considerando custos, pode ser economicamente sustentável se valorizar a destinação dos resíduos e a rapidez da reação (MOREIRA, 2009).

Este estudo propõe otimizar a produção de estruvita em um reator *air-lift*, explorando a recuperação de amônio de um efluente sintético. Além do tratamento de efluentes, a estratégia visa oferecer uma solução economicamente viável para setores

agroindustriais e energéticos. A pesquisa aborda a influência de fatores como vazão de ar e razão molar de magnésio na precipitação de estruvita. Na segunda etapa, o estudo concentra-se em avaliar o potencial nutricional e econômico da estruvita como fonte de nutrientes para o cultivo da microalga *Nannochloropsis oculata*. As microalgas, reconhecidas como fontes sustentáveis de bioprodutos, oferecem benefícios como a fixação de CO₂ e a matriz energética limpa. Apesar dos desafios de custos associados à produção de microalgas, sua capacidade de gerar bio-óleo, uma fonte de energia renovável, destaca seu potencial (CARNEIRO et al., 2018). A pesquisa visa contribuir para a produção agrícola e a geração sustentável de energia, explorando uma alternativa economicamente viável e sustentável no cultivo de microalgas, por meio da otimização do processo de produção de estruvita.

2. OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Este estudo tem como objetivo geral produzir e avaliar o uso da estruvita sintetizada em reator *air-lift* como fonte de nutriente para o cultivo de microalgas.

2.2 Objetivos específicos

- Determinar utilizando um planejamento experimental as melhores condições operacionais quanto à síntese da estruvita em reator *air-lift* sob diferentes condições de vazão de ar e razões molares amônio-fosfato versus íons magnésio (NH_4^{1+} - PO_4^{3-} / Mg^{2+});
- Comparar o cultivo com meio nutricional convencional, e o mesmo meio com adição de estruvita como suplemento, permitindo avaliar se a estruvita implica em algum ganho.
- Contabilizar os gastos do processo de produção da estruvita;

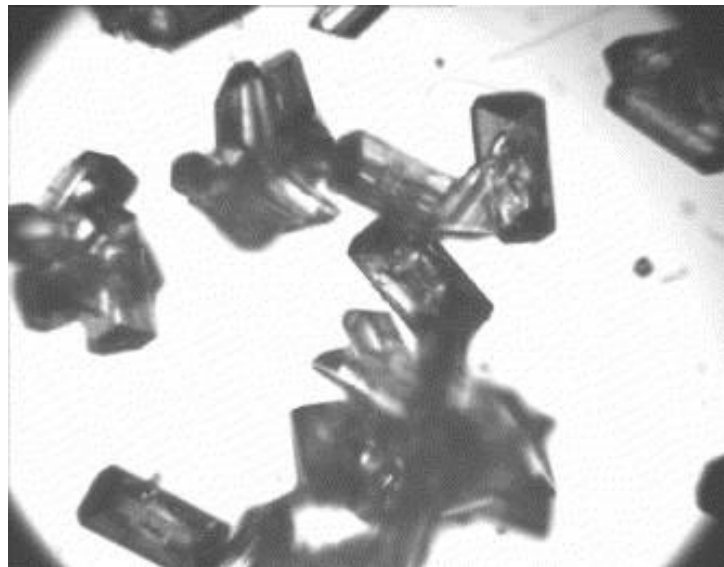
3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Estruvita

Estruvita é fosfato de amônio de magnésio ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), podendo se obter de diferentes formas, seja por meio da reação de excrementos de pássaros ou ossos de peixes com detritos animais não digeridos. Foi observada pela primeira vez acumulada em tubulações de águas residuais em 1937, em um sistema de digestão de lodo de múltiplos estágios (LE CORRE et al., 2009). Desde então, o controle da deposição de estruvita tem sido amplamente investigado, para reduzir os bloqueios de dutos e a carga de nutrientes em toda a planta. (LI et al., 2019).

Os cristais de estruvita têm uma estrutura ortorrômbica distinta conforme evidenciado na Figura 1. Estes podem ser identificados por difração de raios X, combinando a intensidade e a posição dos picos produzidos com um banco de dados para a estrutura cristalina (DOYLE; PARSONS, 2002).

Figura 1 - Cristais de estruvita precipitados.

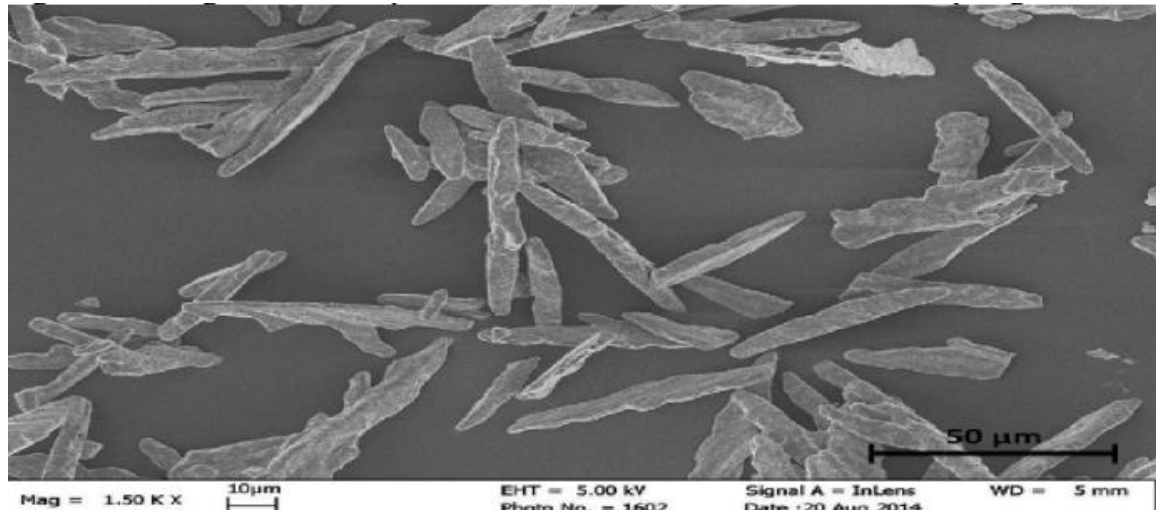


Fonte: Disponível em Doyle e Parsons (2002).

A estruvita, é muito pouco solúvel em água, com K_{ps} em torno de 10^{-13} ; no entanto, é solúvel em soluções ácidas (LE CORRE et al., 2009). Com essa característica, a possibilidade que ocorra lixiviação da fração solúvel e consequente eutrofização do meio ambiente é baixa, mesmo com uma alta dose de estruvita adicionada ao solo (MENDES, 2019).

A morfologia dos cristais da estruvita apresenta semelhanças com a de um pó branco, diferindo suas características dependendo das condições de formação e tem aspecto similar a uma agulha (SHIH; YAN, 2016). Na Figura 2, observa-se o formato tipo agulha da estruvita obtido por meio de imagem de microscopia eletrônica de varredura (MENDES, 2019).

Figura 2 - Imagem microscópica eletrônica de varredura de estruvita tipo agulha.



Fonte: Disponível em Shih e Yan (2016).

MORITA; AVILA; AIDAR (2019) elencaram as vantagens da estruvita em relação a outros fertilizantes, tais como:

- Por possuir dissolução lenta, o que implica em maiores intervalos entre as aplicações, reduzindo os custos operacionais e redução nas perdas pelo escoamento superficial, evitando a eutrofização dos corpos d'água;
- Minimização dos problemas relacionados à hipersaturação de nutrientes;
- Menor teor de metais pesados quando comparada com os fertilizantes de origem mineral;
- Os macronutrientes essenciais N, P e Mg são introduzidos simultaneamente;

Mesmo diante dessas vantagens, a estruvita não é produzida em grande escala, pois requer grandes quantidades de magnésio e de álcali, elevando os custos operacionais. Além disso, é difícil obter estruvita quando produzida a partir de efluentes reais, e faltam incentivos legais e econômicos para a recuperação do fósforo buscando a segurança alimentar no futuro (MENDES, 2019).

Grande parte das pesquisas atuais sobre a cristalização de estruvita se concentra na aplicação do processo a diferentes fluxos de águas residuais, no efeito das variáveis do processo (temperatura, íons estranhos, pH etc.), no projeto do reator e na combinação com outras tecnologias de tratamento de águas residuais. No entanto, a falta de pesquisas sobre a qualidade do produto e a viabilidade econômica incerta aumentam os riscos para aplicação em escala industrial. Portanto, uma revisão abrangente da cristalização de estruvita, sob uma perspectiva de aplicação de processo, deve ser realizada (LI et al., 2019).

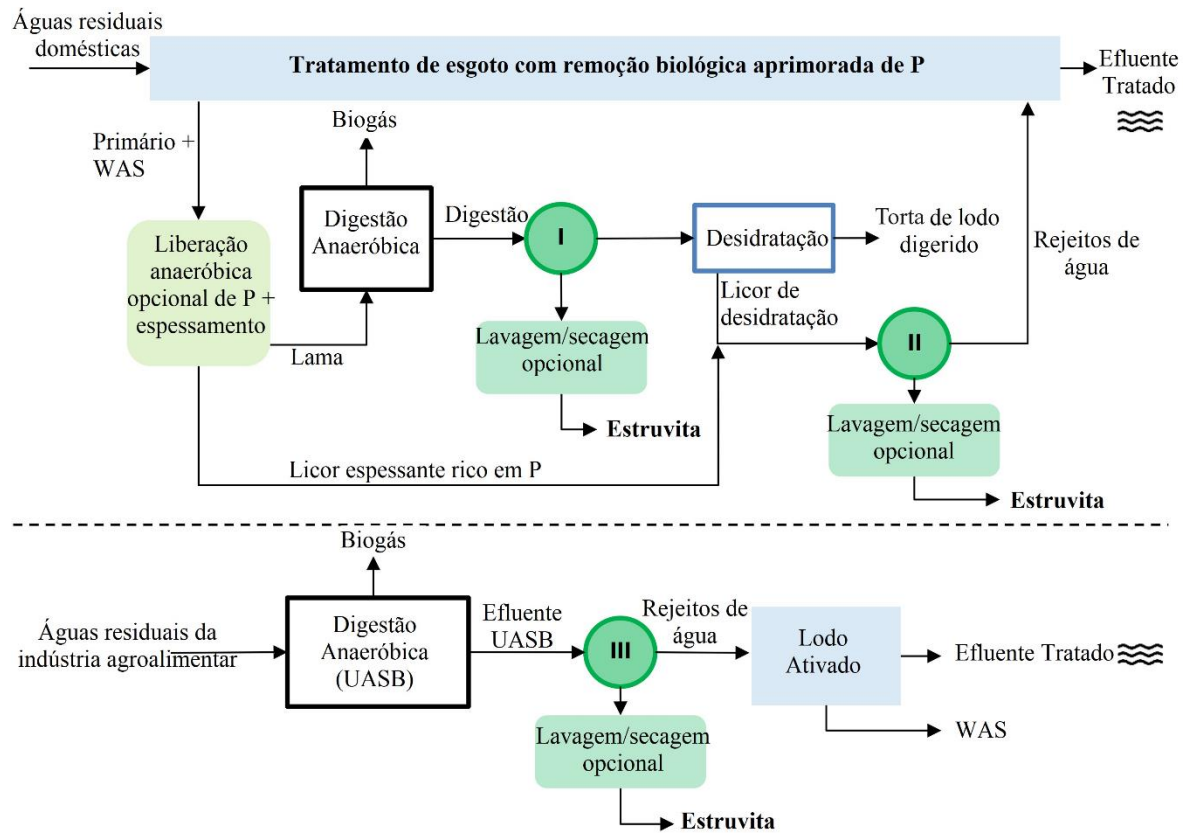
3.2 Produção de Estruvita

A produção de estruvita a partir de fluxos de resíduos é um recurso cada vez mais implementado para recuperar fósforo (P), uma vez que é listado como matéria-prima crítica na União Europeia (UE). Portanto, para facilitar o comércio em toda a UE de matérias-primas secundárias contendo P, como a estruvita, a UE emitiu um regulamento de fertilizante revisado em 2019. Atualmente, falta uma visão abrangente do fornecimento de estruvita e sua qualidade (MUYS et al., 2021).

Segundo SHADDEL et al. (2019), a eficiência de um processo de produção de estruvita e a qualidade do produto podem ser aprimoradas controlando a reação de precipitação para otimizar o tempo de reação, bem como o tamanho e a morfologia dos cristais. Isso é crucial, uma vez que a forma e o tamanho dos cristais têm um forte impacto nas propriedades do produto obtido, assim como na eficiência dos processos posteriores, sedimentação, filtração e secagem.

As tecnologias de produção de estruvita progrediram desde sua primeira aplicação. Estudos identificaram 80 plantas produtoras de estruvita em todo o mundo, operando 19 tecnologias diferentes, onde três tipos básicos de processos de precipitação de estruvita podem ser distinguidos (Figura 3) (MUYS et al., 2021).

Figura 3 - Três categorias em que os processos de recuperação de estruvita na Europa podem ser classificados.



Fonte: Adaptado de Muys et al. (2021).

A estruvita obtida pelo tipo I (Figura 3) recebe o lodo ativado residual (WAS e lodo primário, se aplicável) e/ou digerido proveniente de digestão anaeróbica (AD) em reatores tipo tanque agitado contínuo (CSTR), enquanto a estruvita obtida no tipo II (Figura 3) é precipitada no licor de desidratação do digerido WAS após uma etapa de separação sólido-líquido. Uma diferença fundamental entre os dois fluxos é o menor teor de sólidos suspensos totais (TSS) no efluente para o reator de estruvita, segundo MUYS et al. (2021).

Ainda de acordo com MUYS et al. (2021), a estruvita obtida no tipo III é proveniente do tratamento de águas residuais agroindustriais (ou seja, processamento de batata, laticínios). Nestas aplicações, a estruvita é precipitada diretamente do efluente líquido da digestão anaeróbica em reatores anaeróbica de fluxo ascendente (UASB). Esses efluentes líquidos normalmente são relativamente baixos em teor de TSS.

A qualidade da estruvita pode ser afetada pelos diferentes tipos de efluentes e tecnologias que podem ser implementadas, pois a cristalização da estruvita é governada por vários parâmetros de interação, incluindo, entre outros, concentração

de Mg/P no efluente, tempo de retenção de cristal, concentração de TSS, viscosidade, presença de substância coloidal, razão Mg:P, pH e condições de mistura (DOYLE; PARSONS, 2002). Sendo assim, a estruvita produzida pode variar em tamanho de cristal, presença de outros precipitados e inclusão de orgânicos e outros contaminantes. No entanto, atualmente não há estudos que façam uma comparação sistemática da qualidade da estruvita de diferentes instalações em escala real. Contudo, tal análise é imperativa no contexto da recente publicação do novo regulamento europeu de fertilizantes que está definindo padrões de qualidade em toda a UE para estruvita (MUYS et al., 2021).

3.3 Mercado de fertilizantes

Os fertilizantes minerais (ou químicos) estão sendo utilizados desde o século XIX. Após isso, o uso deles aumentou nos países industrializados, intensificando-se após a Segunda Guerra Mundial. Para comparativo, em 1900, o consumo global dos três principais minerais fertilizantes – nitrogênio (N), ácido fosfórico (P_2O_5) e potássio (K_2O) – era próximo a 4 milhões de toneladas de unidades fertilizantes; em 1950, o consumo ultrapassava mais de 17 milhões de toneladas e, no final da década de 1980, saltou para 130 milhões de toneladas (OLIVEIRA; MALAGOLLI; CELLA, 2019).

A partir da década de 60, a Revolução Verde, aderida pelos agricultores capazes de obter novos meios de produção e rentabilizá-los, impulsionou o desenvolvimento mais amplamente nos países menos desenvolvidos. A partir da década de 1990, observou-se um aumento de concentração no setor de fertilizantes, e as empresas começaram a busca por eficiência operacional por meio dos ganhos de produtividade, aumentando a competitividade (OLIVEIRA; MALAGOLLI; CELLA, 2019).

Segundo OGINO et al. (2020), ao longo das últimas décadas, com o aumento da produtividade agrícola, a produção de fertilizantes minerais tem sido escassa para satisfazer a demanda dos produtores agrícolas no Brasil, sendo necessário que o país importe em média aproximadamente 70% de nitrogênio (N), 50% de fósforo (P_2O_5) e mais de 90% de potássio (K_2O) do total consumido (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS, 2022). Acrescentando ao fato de a matéria-prima para a produção dos fertilizantes ser escassa, sendo sua extração praticável em poucos lugares no mundo, e com uma alta demanda energética para sua síntese.

Deste modo a produção agrícola brasileira fica a mercê da importação de fertilizantes minerais sendo exposta a possíveis variações provenientes do mercado externo (OGINO et al., 2020). A Tabela 1 abaixo, evidencia e mostra a tendência como o mercado de fertilizantes, revelando como nos tornamos cada vez mais dependentes das importações para satisfazer a demanda nacional.

Tabela 1 - Macro Indicadores da Pesquisa Setorial de Fertilizantes no Brasil.

Fertilizantes Entregues ao Mercado (em toneladas de produto)					
	2019	2020	2021	2022	2022/2021
Fevereiro	2.235.156	2.571.859	3.042.183	2.508.739	-17,5%
Janeiro a fevereiro	4.997.313	5.618.605	6.440.135	5.731.255	-11,0%
Total do Ano	36.238.381	40.564.138	45.855.071		

Produção Nacional de Fertilizantes Intermediários (em toneladas de produto)					
	2019	2020	2021	2022	2022/2021
Fevereiro	561.222	547.619	462.616	563.684	21,8%
Janeiro a fevereiro	1.239.491	1.143.533	982.353	1.157.653	17,8%
Total do Ano	7.182.751	6.516.205	6.990.065		

Importação de Fertilizantes Intermediários (em toneladas de produto)					
	2019	2020	2021	2022	2022/2021
Fevereiro	1.214.879	1.613.872	2.356.086	2.978.830	26,4%
Janeiro a fevereiro	3.733.400	3.797.645	5.237.257	6.236.346	19,1%
Total do Ano	29.578.620	32.872.543	39.201.535		

Obs.: Não inclui importações para uso não fertilizante

Principais Exportações de Fertilizantes e Formulações NPK (em toneladas de produto)					
	2019	2020	2021	2022	2022/2021
Fevereiro	8.140	30.464	37.891	26.829	-29,2%
Janeiro a fevereiro	21.673	75.663	87.705	96.041	9,5%
Total do Ano	278.632	584.118	683.830		

Estoques de Produtos Intermediários para Fertilizantes e Formulações NPK (em toneladas de produto)					
	2018	2019	2020	2021	2021/2020
31 de dezembro	6.057.250	6.788.848	6.199.703	7.273.637	17,3%

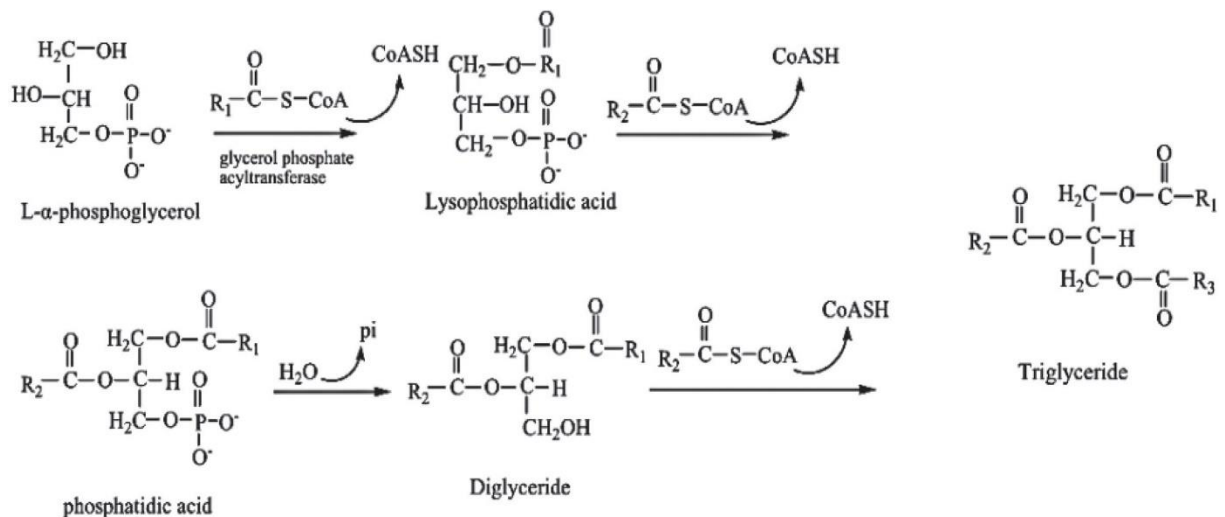
Obs.: Estoques disponíveis na Indústria (SSP e TSP na forma granulada)
 Fonte: Adaptado de (ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS, 2022).

3.4 Microalgas

As microalgas são organismos microscópicos constituídos por células que são impelidas pelo mesmo processo fotossintético presentes nas plantas superiores. A constituição das células das microalgas compreende parede celular, membrana plasmática, citoplasma, núcleo e organelas. Também possuem plastídios que contêm clorofila, responsável pela fabricação de alimentos por meio da fotossíntese (CHAI et al., 2021). Sendo assim, as microalgas constituem num grupo diversificado de organismos que, em grande parte, são microscópicos e aquáticos, abrangendo espécies eucarióticas e procarióticas (DIAS et al., 2019).

DIAS et al. (2019) constataram, em seu estudo, que as microalgas são microrganismos, suscetíveis de serem inseridas em aplicações na área de bioenergia, sem comprometer as terras utilizadas para produção de alimentos. Isso tornam as microalgas capazes de biossintetizar triglicerídeos como forma de armazenamento energético, sendo o L- α -fosfoglicerol e acetil-coA os principais primers aplicados na biossíntese de triglicerídeos, cujos mecanismos podem ser visualizados na Figura 4.

Figura 4 - Biossíntese de triglicerídeos em microalgas.



Fonte: Adaptado de DIAS et al. (2019).

As microalgas apresentam grande potencial para suprir a crescente demanda de energia prevista para as próximas décadas, pois são vantajosas quando comparadas às culturas tradicionais na produção de biocombustíveis. Grande parte das espécies de microalgas apresentam crescimento superior às plantas terrestres,

obtendo-se maior rendimento de biomassa. Um exemplo são as microalgas do gênero *Nannochloropsis*, que cada vez mais têm sido objeto de estudo por pesquisadores, devido à sua alta taxa de acumulação de biomassa e alto teor de lipídios (GALINA; PORTO; FREITAS, 2018).

3.5 *Nannochloropsis oculata*

A riqueza de certos compostos bioativos em microalgas tem inspirado sua exploração para a nutrição humana. Entretanto, são poucas as espécies autorizadas para esta finalidade até o momento. As microalgas do gênero *Nannochloropsis* já vem sendo exploradas na aquicultura por seu alto teor em ácidos graxos poli-insaturados (PUFAs), carotenoides, polifenóis e vitaminas. Além disso, a *Nannochloropsis* é cultivada com eficiência em escala industrial em fotobiorreatores, sem o uso de agrotóxicos e evitando contaminações biológicas ou químicas (ZANELLA; VIANELLO, 2020).

HIBBERD (1981), em seu estudo descreveu o gênero *Nannochloropsis*, família *Monodopsidaceae*, ordem *Eustigmatales*, classe *Eustigmatophyceae*, que mais tarde foi intensamente explorado por sua rica composição em PUFAs, taxa de crescimento favorável e alta densidade celular em condições de cultivo. A sistemática do gênero *Nannochloropsis* é extremamente difícil devido à sua morfologia simples e pouco variável (Figura 5) (ZANELLA; VIANELLO, 2020).

Figura 5 - Imagem de *Nannochloropsis oculata*.



Fonte: Disponível em MALAKOOTIAN et al. (2016).

As células esféricas não móveis possuem diâmetros que variam de 2 a 8 μm , com membrana plastidial externa separado do envelope nuclear externo, onde essas organelas são duplicadas e segregadas de forma coordenada através da replicação celular (ZANELLA; VIANELLO, 2020).

A *Nannochloropsis* é adequada para cultivo em fotobiorreatores (PBRs), ou seja, biorreatores fechados nos quais uma fonte de luz, seja ela natural ou artificial, é utilizada para o cultivo autotrófico desta espécie e para produção de biomassa algal de forma contínua. Os PBRs são considerados mais eficientes que os tradicionais sacos de polietileno e adequados para produzir culturas monoespecíficas de alta densidade em meio líquido, mantidas sob agitação por insuflação de ar filtrado enriquecido com CO_2 para promover a fotossíntese. O meio de cultura consiste em água do mar estéril suplementada com micronutrientes minerais, evitando-se produtos químicos perigosos, como antibióticos ou pesticidas (ZANELLA; VIANELLO, 2020).

3.6 Cultivo de microalgas

Parâmetros como, taxa de crescimento, densidade celular e o teor de lipídios das microalgas são essenciais contribuintes para a produtividade lipídica, reduzindo de forma análoga, o custo total da produção de biodiesel. Por isso, determinar as condições ideais de cultivo de microalgas contribui para aumentar a produtividade lipídica, promovendo níveis de investigação de biodiesel e seu uso em escala industrial (MALAKOOTIAN et al., 2016).

Ainda segundo estudo feito por MALAKOOTIAN et al. (2016), um dos fatores importantes do cultivo de microalgas é a temperatura, que afeta os componentes estruturais das células, controla as taxas básicas de todas as reações químicas e causa mudanças significativas nos mecanismos reguladores metabólicos, especificidade das reações enzimáticas, permeabilidade celular e composição celular. Contudo não há um padrão consistente no que se remete ao efeito da temperatura na produção de lipídios. Nos estudos sobre *Nannochloropsis oculata* investigaram apenas os efeitos de vários fatores na produção de biomassa ou na taxa de lipídios celulares; menos atenção tem sido dada à produtividade lipídica.

Cultivos de microalgas, tanto em nível de laboratório quanto industrial, dependem de parâmetros cruciais para sua realização, como a disponibilidade de nutrientes no

meio, temperatura, irradiação entre outros. O cultivo de microalgas pode ser dividido em dois tipos de sistemas que se relaciona à troca direta ou não dos gases com a atmosfera: aberto (lagoas) e fechado (fotobiorreatores). De modo geral, cultivos em escala industrial utilizam sistemas abertos; entretanto, para a obtenção de biocompostos de maior valor agregado, fotobiorreatores são utilizados. Para a implementação de sistemas fechados, os custos de instalação e operação são dominantes (COSTA et al., 2022).

Alguns fatores, como luz, pH e temperatura, influenciam o crescimento robusto no cultivo de microalgas, ocasionando em uma quantificação previsível de biomassa para produção de biocombustíveis (SUPARMANIAM et al., 2019).

Ao selecionar a linhagem mais adequada para o estudo, é preciso considerar o ambiente de cultivo (o habitat das microalgas), como água doce, água salgada e águas residuais. Pois diferentes águas fornecem diferentes nutrientes e aspectos ambientais que afetam o crescimento das células. No mais, existem diferentes tipos de modos de crescimento disponíveis para microalgas que incluem crescimento fotoautotrófico, heterotrófico, mixotrófico e fotoheterotrófico. A taxa de crescimento e o conteúdo celular das microalgas são altamente dependentes do método de cultivo, que desempenha um papel significativo na produtividade das microalgas. Cada método possui características distintas, como agitação em fotorreatores que concede maiores taxas de cisalhamento, sistemas abertos que são expostos diretamente à luz solar intensa e vários tamanhos que proporcionam diferentes capacidades (CHEW et al., 2018).

3.7 Colheita das Microalgas

Uma das vantagens oriundas do cultivo de microalgas é o baixo custo de energia e fácil operação de colheita. As microalgas podem ser recuperadas do caldo de cultura por filtração, coagulação ou flotação. A solução de microalgas deve ser mais concentrada. Por exemplo, no sistema tradicional de cultivo de microalgas suspensas, a recuperação e a concentração de microalgas do sistema de cultura suspenso consomem muita energia. Entretanto, em um sistema anexado, o biofilme de algas pode ser raspado mecanicamente do meio de suporte, com uma eficiência de desidratação similar à centrifugação para o sistema suspenso. Em comparação, a

necessidade de energia para o processo de desaguamento diminuiu significativamente em 99,7% (ZHUANG et al., 2018) .

A colheita é necessária e importantíssima para coletar as algas para processamento posterior em produtos utilizáveis. As microalgas podem ser colhidas usando força de centrifugação, sedimentação das algas em direção ao fundo por gravidade, método de filtração com o uso de membranas e diferença de pressão, e também método de flutuação, onde as algas de baixa densidade são capazes de flutuar na superfície após a aeração (CHEW et al., 2018).

A técnica ideal de colheita deve ser capaz de produzir biomassa de alta concentração, com baixos custos operacionais, energéticos e de manutenção. A Tabela 2 a seguir traz um comparativo entre diferentes tipos de colheitas (CRUZ; SANTIAGO; PEREIRA, 2019).

Tabela 2 - Comparativo entre os métodos de colheita de microalgas mais usados.

Processo de Colheita	Rendimento	Gasto Energético	Desvantagens
Floculação	Acima de 95% de remoção das microalgas.	Baixa para fraca agitação	Custo com floculantes e risco de contaminação.
Centrifugação	95% de colheita de células e 22% de sólidos suspensos totais.	Alta, 8 kWh/m ³	Consumo de Energia
Sedimentação	0,5-1,5% de sólidos suspensos totais	Baixa, 0,1 kWh/m ³	Processo lento
Filtração	1-6% de sólidos suspensos totais	Baixa, 0,4 kWh/m ³	Filtros precisam ser trocados periodicamente
Filtração (pressão)	5-27% de sólidos suspensos totais	Média, 0,88 kWh/m ³	Filtros precisam ser trocados periodicamente
Floculação – Flotação	90% de remoção de microalgas e 1-6% de sólidos suspensos totais.	Alta, 10 a 20 kWh/m ³	
Eletrocoagulação	Acima de 95% de remoção das microalgas	Média-Alta, 0,8-1,5 kWh/m ³	Eletrodos precisam ser trocados periodicamente
Eletroflotação	3-5% de sólidos suspensos totais	Elevada	Eletrodos precisam ser trocados periodicamente
Eletrofloculação	Acima de 90% de remoção das microalgas	Baixa-média, 0,33 kWh/m ³	Eletrodos precisam ser trocados periodicamente

Fonte: Adaptado de CRUZ; SANTIAGO; PEREIRA, (2019).

3.8 Fatores que afetam o crescimento de microalgas

O cultivo de microalgas requer condições ambientais específicas que variam de espécie para espécie. (MAGRO et al., 2016). O estresse por limitação de nitrogênio se mostra uma forma potencial de aumentar o conteúdo lipídico das microalgas e, conseqüentemente, a produção de óleo. Entretanto, não existe ainda um consenso sobre o assunto (MARTINS; FERNANDES, 2016).

O nitrogênio é um nutriente crítico necessário no crescimento de todos os organismos. O nitrogênio orgânico é encontrado em uma variedade de substâncias biológicas. As microalgas desempenham um papel fundamental na conversão de nitrogênio inorgânico em sua forma orgânica por meio de um processo chamado assimilação. A assimilação, realizada por todas as algas eucarióticas, requer que o nitrogênio inorgânico esteja apenas nas formas de nitrato, nitrito e amônio. Acredita-se que o amônio seja a forma preferida de nitrogênio, pois uma reação redox não está envolvida em sua assimilação; assim, requer menos energia. Compostos nitrogenados, especialmente amônio e nitrato, são importantes substratos para o crescimento de microalgas. Esses compostos contribuem com mais de 10% da biomassa de microalgas (CAI; PARK; LI, 2013).

Outro fator importantíssimo para o crescimento microbiano é o carbono. Uma vez que o carbono está presente na estrutura da matéria viva, o que o torna importante para todos compostos orgânicos. A presença de CO₂ no ar atmosférico em baixas concentrações pode limitar o crescimento rápido. Como cerca de 50% da biomassa das microalgas é composta por carbono, é preciso fornecer este carbono em forma de suplemento para que se possa aumentar a taxa de crescimento. O CO₂ é usualmente inserido em culturas gaseificadas ou em culturas de microalgas realizadas em sistema fechados como fotobiorreatores ou em tanques abertos (MAGRO et al., 2016).

O fósforo tem um importante papel no metabolismo energético das microalgas e é encontrado em ácidos nucleicos, lipídios, proteínas e intermediários do metabolismo de carboidratos. Ele desempenha um papel significativo no crescimento e metabolismo das células das microalgas. Durante o metabolismo das algas, o fósforo, preferencialmente nas formas de H₂PO₄⁻ e HPO₄²⁻, é incorporado em compostos orgânicos por meio de fosforilação, grande parte da qual envolve a geração de ATP a partir de difosfato de adenosina (ADP), acompanhado por uma forma de entrada de

energia. Não apenas as formas inorgânicas de fósforo são utilizadas por microalgas, mas algumas variedades de algas são capazes de usar o fósforo encontrado em ésteres orgânicos para o crescimento (CAI; PARK; LI, 2013).

A luz é uma das principais preocupações limitantes no cultivo de microalgas, pois a duração, intensidade, composição espectral e fotoperíodo da luz afetam diretamente a taxa de fotossíntese na célula verde. Modelando o sistema de cultivo de microalgas, seja ao ar livre ou fechado, tanto a taxa de crescimento quanto a produtividade da biomassa são previstas em função da luz (SUPARMANIAM et al., 2019).

O pH do meio de cultivo afeta o crescimento das microalgas. Cada cultivo tem diferentes valores de pH, e faixas de pH de 6 a 8,76 são preferíveis pela maioria das espécies de microalgas. Grande parte das espécies é sensível a pequenas mudanças nos valores pH, criando ambiente desfavorável para o crescimento celular (SUPARMANIAM et al., 2019).

A temperatura é um fator que altera os processos bioquímicos na célula de microalgas. Enquanto a maioria das espécies de microalgas tem uma faixa de temperatura ideal de 20 a 30 °C, as algas termófilas, como *Anacystis nidulans* e *Chaetoceros*, podem suportar temperaturas de até 40 °C e as algas que crescem em fontes termais severas perto da temperatura de 80 °C. A importância da temperatura é que o cultivo de microalgas em áreas com temperaturas não ideais provocará altas perdas de biomassa, especialmente em sistemas de cultivo ao ar livre como lagoas abertas (SUPARMANIAM et al., 2019)

A contaminação por outras espécies, principalmente em sistemas de tanques abertos é outro parâmetro que pode inibir a taxa de crescimento, pois pode acontecer com espécies indesejadas sejam introduzidas forçosamente, reduzindo o rendimento e competindo com as espécies inoculadas (MAGRO et al., 2016).

3.9 Cultivo de microalgas com estruvita

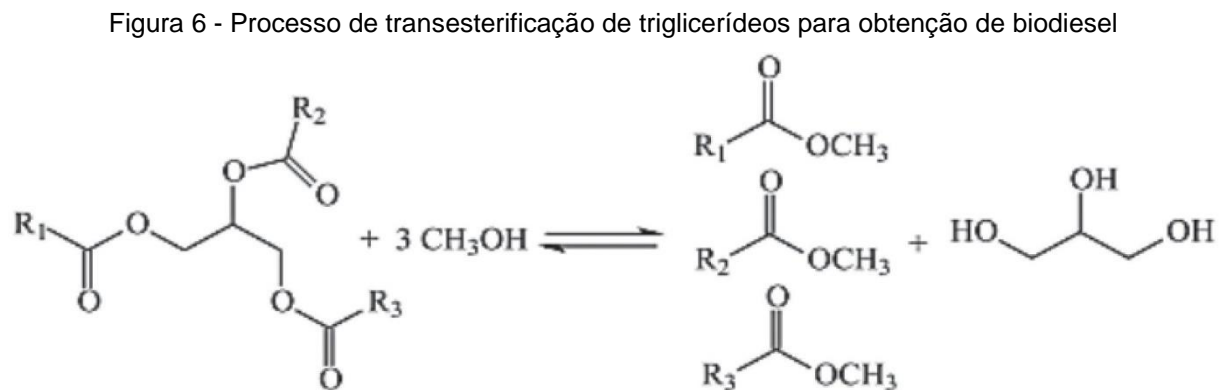
Há certas dificuldades em atender aos parâmetros exigidos por lei para o descarte de efluente contendo nitrogênio e fósforo com os métodos tradicionais de tratamento de efluentes líquidos. O nitrogênio e o fósforo são elementos fundamentais para o crescimento de microalgas e demais microrganismos aquáticos. Dessa forma controlar a concentração destes elementos em despejos industriais e esgotos para evitar o crescimento desabalado de algas nos corpos hídricos, é de extrema

importância, o que pode ocasionar à eutrofização do meio, considerada altamente prejudicial (GERHARDT; REISDORFER; CARDOSO, 2018).

Ainda segundo GERHARDT; REISDORFER; CARDOSO (2018), a precipitação de estruvita pode remover tanto a amônia (NH_3) quanto o íon fosfato (PO_4^{3-}), dependendo da composição do efluente tratado. Sendo assim, a estruvita pode ser explorada como fonte de nutrientes, uma vez que possui nutrientes necessários para o cultivo de microalgas.

Estudos recentes mostraram que a produção de biocombustíveis por meio das microalgas está relativamente próxima de se tornar economicamente viável, dada a ascensão esperada em relação às condições de mercado e tecnologia de produção. Além dos carboidratos encontrados nas microalgas, considerados matéria prima para a produção de bioetanol, a biomassa de microalgas contém também vários outros componentes já mencionados, como os lipídios, que podem ser convertidos em biodiesel (MAGRO et al., 2016).

Os triglicerídeos obtidos de microalgas podem ser incluídos na transesterificação com álcoois de cadeias menores, utilizando de catalisadores básicos ou ácidos, como esquematizado na Figura 6 (DIAS et al., 2019).



Fonte: Disponível em DIAS et al. (2019).

Atualmente, esse grupo de microrganismos tem recebido muita atenção em relação à aplicação deles na obtenção de biocombustíveis, como o biodiesel. Sendo possível obter até 100 mil litros de óleo por hectare (Tabela 3) dependendo da espécie, um valor significativo quando comparado ao óleo de dendê, uma das plantas com maior produção de óleo, cuja média de 4-6 t/ha/ano é obtida (DIAS et al., 2019).

Tabela 3 - Teor de óleo e produtividade de diversas oleaginosas.

Oleaginosa	Teor de óleo (%)	Prod. de Óleo (kg ha ⁻¹ ano ⁻¹)
Microalga	20	100.000
Soja	18	396
Dendê	20	4000
Amendoim	39	702

Fonte: Adaptado de DIAS et al. (2019)

Ainda segundo DIAS et al. (2019), o crescimento microalgal, envolvendo a produção de óleo, pode ser vinculada estações de tratamento de esgotos (ETE). Essas estações têm a capacidade de realizar um papel altamente efetivo na remoção de nutrientes para o crescimento e propagação das microalgas. Isso resulta na geração simultânea de compostos que podem ser aplicados em diversos processos. Considerando apenas a produção de óleo pelas microalgas, a Tabela 4 menciona as principais vantagens e desvantagens já constatadas.

Tabela 4 - Vantagens e desvantagens verificadas na produção de óleo por microalgas.

Vantagens	Desvantagens
Composição dos ácidos graxos semelhante à dos óleos vegetais comuns	O custo de cultivo é maior quando comparado com óleos oriundos de culturas comuns
Dependendo da espécie e das condições de cultivo, a quantidade de óleo pode atingir até 85% do peso seco	Necessidade de operações unitárias para romper a parede celular para obtenção do óleo
Meios de cultivo relativamente simples	Facilidade em ocorrer contaminações

Fonte: Adaptado de DIAS et al. (2019)

As microalgas possuem capacidade para produzir 58700 litros de óleo por hectare que podem gerar 121104 litros de biodiesel por hectare, o que aparentar ser promissor em relação aos combustíveis fósseis convencionais. Contudo, a sustentabilidade econômica da produção em escala comercial de biomassa de microalgas ainda consta gargalos, principalmente em relação ao processo de cultivo e colheita (SUPARMANIAM et al., 2019).

3.10 Viabilidade econômica

Quando a viabilidade de um projeto deve ser avaliada, uma análise técnico-econômica é realizada, principalmente quando não há informações prévias de instalações industriais semelhantes. Embora a análise técnico-econômica tenha sua devida importância, tanto o desempenho econômico quanto o impacto ambiental do processo precisam ser otimizados (GUTIÉRREZ ORTIZ, 2020).

Os fertilizantes demandam uma grande quantidade de energia em seu processo de fabricação, a maior parte energia fóssil, implicando aumento do custo energético e ambiental, o que evidencia problemas ecológicos e socioeconômico. Segundo JUNIOR; BUENO (2015) constata-se que a utilização de energia no processo de produção dos fertilizantes nitrogenados para a produção de 1 kg de N são necessários 18.750 kcal em países “subdesenvolvidos” e 25000 kcal em países “em desenvolvimento”, tendo em vista as tecnologias disponíveis.

Em outro cenário, as microalgas podem ser cultivadas em vários ambientes, desde que se tenha a presença do meio adequado de cultivo para seu desenvolvimento. Contudo, meios de cultivo naturais nem sempre estão disponíveis, implicando o emprego de métodos artificiais para o cultivo (AVERSARI et al., 2018). A grande questão para cultivar e converter algas em biocombustíveis é a enorme quantidade de energia necessária, uma vez que a demanda energética existe em todas as etapas do processo de produção (GUTIÉRREZ ORTIZ, 2020).

Diante disso, as estimativas de custos durante os estudos para a implementação de um novo processo químico são uma das fases críticas que determinam se o empreendimento será viável ou não. Sendo assim, o desenvolvimento ou o projeto de um processo só será válido financeiramente se for mais atrativo que outras formas de investimento, como, por exemplo, aplicações no mercado financeiro (FRARE; GIMENES; PEREIRA, 2006).

Com auxílio da bibliografia *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes* (TURTON et al., 2009), torna-se possível estimar desde o custo total dos equipamentos para a implantação de uma planta nova de processos químicos, juntamente com o custo relacionado à mão de obra, matéria-prima e utilidades, e assim avaliar a eficiência do processo de produção do projeto em estudo.

Para calcular o custo dos equipamentos em condições básicas, a Equação 2 pode ser utilizada:

$$CUSTO = 10^{[K_1 + K_2 \log(A) + K_3 [\log(A)]^2]} \quad \text{Equação 2}$$

Em que A é o fator de capacidade (volume, área, potência, etc.), variando conforme tipo de equipamento, enquanto os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 são valores tabelados. Para calcular o custo do equipamento instalado, utiliza-se a Equação 3, pois é necessário considerar os custos diretos e indiretos que são envolvidos no projeto.

$$C_{BM} = CUSTO * F_{BM} = CUSTO * (B_1 + B_2 F_M F_P) \quad \text{Equação 3}$$

Os fatores F_M e F_P são correções adotadas para materiais de fabricação dos equipamentos e condições de pressão de operação diferentes do padrão (aço-carbono e pressão atmosférica, neste caso $F_M=1$ e $F_P=1$), respectivamente. Os parâmetros B_1 e B_2 são tabelados e dependem do tipo de equipamento.

Os custos diretos englobam todas as despesas relacionadas à instalação da usina, enquanto os custos indiretos são aqueles não diretamente relacionados à instalação da usina. Existem basicamente três tipos de métodos para calcular o custo de capital fixo de uma planta (GUTIÉRREZ ORTIZ, 2020):

- estimativas de expoentes que usam dados retirados de plantas operacionais e aplicam o índice de capacidades elevado a um expoente para calcular o custo de capital de uma nova planta; a regra dos seis décimos é usada principalmente para todos os equipamentos, embora diferentes expoentes possam ser aplicados a diferentes unidades de processo. Este método calcula o custo do equipamento multiplicando o custo conhecido das unidades de processo reais pela razão das capacidades do equipamento aumentadas para um expoente. É útil para prever o impacto do tamanho da planta ao aumentar/diminuir para uma nova capacidade, considerando a economia de escala.
- estimativas fatoriais que calculam uma estimativa de custo para a planta geral multiplicando alguns custos da planta por um conjunto de fatores, e
- estimativas de unidades funcionais onde os parâmetros da planta conhecidos no estágio inicial de desenvolvimento são as variáveis nas equações aplicadas considerando o número de unidades funcionais como uma variável.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, descrevem-se as sequências experimentais conduzidas no Laboratório de Operações Unitárias/DET/CEUNES/Ufes. Inicialmente, foi realizada a síntese de estruvita, tanto de forma sintética quanto a partir da precipitação de um efluente com elevador teor de amônio e adição de fosfato com solução de magnésio. Os precipitados gerados foram posteriormente caracterizados, armazenados e identificados. Em seguida, foram conduzidos cultivos de microalgas com o objetivo de investigar o potencial aumento da biomassa resultante da adição de estruvita. Os dados obtidos foram analisados e comparados com os resultados do cultivo controle.

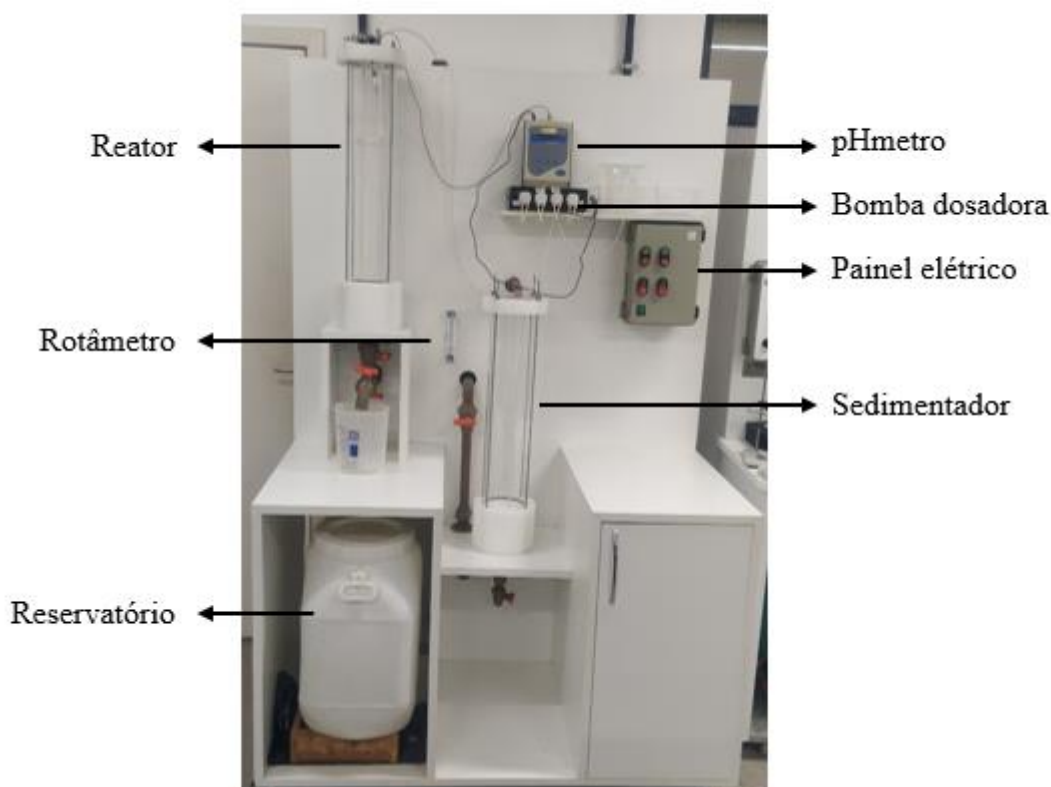
4.1 Síntese da estruvita

A estruvita sintética e a estruvita produzida a partir de um efluente real foram obtidas utilizando soluções contendo quantidades predefinidas de íons magnésio (Mg^{2+}), amônio (NH_4^+) e fosfato (PO_4^{3-}), resultando na formação de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

4.2 Aparato experimental

O sistema que compõe o reator *air-lift* (Figura 7) é constituído por diversos componentes, incluindo um tanque de alimentação, um sistema de bombeamento, o próprio reator, um rotâmetro e um sedimentador.

Figura 7 - Aparato Experimental.

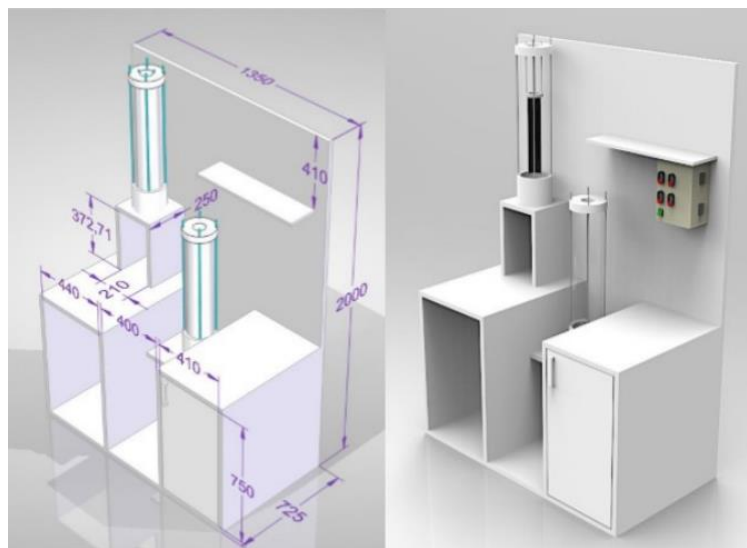


Fonte: Disponibilizada pelo autor.

O reator *air-lift* é do tipo bitubular, o que significa que possui um cilindro externo conhecido como “*downcomer*” e um tubo interno chamado “*riser*” ou tubo “*draft*”, ambos construído em cloreto de polivinila (PVC). O reator tem uma capacidade máxima de operação 10 L de efluente e conta com sensores de pH e termômetro para monitoramento. Ressalta-se que a movimentação e circulação da solução no interior do reator *air-lift* são exclusivamente impulsionadas pela injeção de ar na parte central do tubo concêntrico (tubo interno). Essa injeção de ar é controlada por um rotâmetro com capacidade máxima de 10 L/min. O gás, proveniente do compressor, induz o movimento ascendente da solução, deslocando as bolhas de ar da base até a parte superior da fase líquida, resultando em movimentos cíclicos contínuos. Essa ação do compressor é fundamental para fornecer a vazão de ar necessária e promover a movimentação interna adequada para a reação desejada no reator. A solução de magnésio é introduzida no reator por meio de uma bomba peristáltica, com uma vazão predefinida e constante. O controle de pH é executado manualmente pela adição de solução de hidróxido de sódio com auxílio de uma pipeta Pasteur. Quando o leitor de

pH indica um valor inferior a 8,5, aproximadamente 1,5 mL da solução é adicionada. Para este estudo foi utilizado um reator com um volume de 8 L, composto por 7,5 L de efluente e 0,5 L de solução de magnésio. As dimensões detalhadas do projeto da bancada experimental, já construído e empregada neste estudo, estão especificadas na Figura 8.

Figura 8 - Projeto da Bancada Experimental com dimensões em milímetros.



Fonte: Disponível em BARBOSA (2020).

4.3 Procedimento experimental para produção de estruvita

As soluções de amônio e fosfato foram preparadas separadamente e, em seguida, transferidas para um único tanque de alimentação, resultando em uma solução inicial de amônio/fosfato, denominada de efluente sintético. Simultaneamente, uma solução de magnésio com concentração variada, conforme matriz de experimentos, foi preparada e armazenada em um segundo tanque de alimentação com capacidade de 1 L. A seguir, a bomba de injeção de ar (marca VigoAr 300) foi acionada e o controle da vazão de ar foi ajustado utilizando o rotâmetro para iniciar a agitação da solução amônio/fosfato por meio da introdução do borbulhamento de gás. Em seguida, a solução de magnésio foi bombeada do segundo tanque e introduzida para a parte superior do reator, estimulando a síntese da estruvita. O pH da solução foi monitorado com um pHmetro (Marca Lucadema, modelo LUCA-210) e uma solução de hidróxido de sódio (3 mol.L^{-1}) foi adicionada para manter o pH ajustado em torno de $8,5 \pm 0,3$. O tempo de reação foi fixado em 10 minutos após a adição completa da solução de

magnésio, seguido por 10 minutos para decantação, sem agitação. Após o término do tempo de reação, observou-se a formação de cristais que se acumularam na parte inferior do reator. A região sedimentada dentro do reator foi removida por meio de uma válvula na tubulação localizada no fundo do reator *air-lift*. O sedimentado úmido foi filtrado e seco em dessecador contendo sílica até atingir massa constante. As amostras secas foram armazenadas e devidamente identificadas para posterior caracterização.

4.4 Matriz de planejamento experimental

Neste trabalho, na fase de produção de estruvita, empregou-se uma matriz de planejamento experimentos de dois níveis a três fatores (2^3) com repetição no ponto central. Essa abordagem permitiu a investigação simultânea dos fatores que influenciam na(s) variável(eis) resposta(s). Dentre os fatores considerados, a vazão de ar para recirculação de líquido é um parâmetro importante para a qualidade da formação dos cristais de estruvita. Portanto, foram investigadas as vazões de 3, 4,5 e 6 L/min; variações na razão molar nas condições: valores mínimos (sem excesso), valores intermediários (25% de excesso de Mg) e valores superiores (50% de excesso de Mg) em relação a proporção de amônio e fosfato e, concentrações de amônia de 125, 250 e 375 mg.L⁻¹. Os limites dos fatores estudados e a disposição dos ensaios na forma de matriz de planejamento experimental podem ser encontrados na Tabelas 5 e 6, respectivamente.

Tabela 5 - Fatores do planejamento fatorial 2^3 .

Fatores	(-1) Limite Inferior	(0) Ponto Central	(+1) Limite Superior
X ₁ = Razão molar (Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻)	1:1:1	1,25:1:1	1,5:1:1
X ₂ = Vazão de ar [L.min ⁻¹]	3	4,5	6
X ₃ = Concentração base de operação [mg.L ⁻¹ de NH ₄ ⁺]	125	250	375

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 6 - Planejamento fatorial 2³.

Ensaio	X ₁	X ₂	X ₃
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0

Fonte: Elaborado pelo autor.

A massa do material particulado após a secagem foi determinada em balança analítica. Além disso, as concentrações de amônia, magnésio e fosfato no sobrenadante foram determinadas com o propósito de avaliar o percentual de remoção dos reagentes após a precipitação.

4.5 Procedimento analítico aplicado ao precipitado

4.5.1 Rendimento de massa

Para calcular o percentual de formação de precipitado considerou-se o rendimento como 100 % quando toda a amônia do meio é convertida em estruvita. Assim, tomando como base a variável concentração de amônio nas concentrações de 125, 250 e 375 mg.L⁻¹ para cada ensaio realizado.

$$\% \text{ Formação de precipitado} = \frac{\text{Massa obtida (g)}}{\text{Massa esperada (g)}} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

4.5.2 Índice volumétrico de lodo

A análise do índice volumétrico de lodo (IVL) constata a sedimentabilidade do lodo, baseando-se na metodologia adaptada da (APHA, 2005). Essa análise determina a velocidade de sedimentação do lodo ou sua sedimentabilidade. Após a conclusão da síntese da estruvita para cada experimento, uma alíquota de 100 mL da solução presente no reator em agitação, foi coletada e transferida para uma proveta. Para

calcular o IVL, os valores da posição da interface entre o líquido clarificado e a suspensão da estruvita foram registrados a cada 30 segundos durante os primeiros 3 minutos e, posteriormente, a cada 1 minuto no intervalo entre 3 e 30 minutos. Um cronômetro foi utilizado para marcar os tempos de registro, conforme descrito em (AMORIM; VARGAS; JESUS, 2014). A Equação 5 foi utilizada para determinação do IVL.

$$IVL = \frac{H_{30,min}}{H_{0,min} \cdot ST} \quad \text{Equação 5}$$

Em que:

- H_{30min} representa a altura da coluna de precipitado medida na proveta após 30 minutos ($t = 30$ minutos);
- H_{0min} representa a altura inicial da coluna de precipitado disperso na proveta no início da medida quando $t = 0$ minutos;
- ST representa o teor de sólidos totais determinado por métodos gravimétricos ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$).

A classificação do IVL, expresso em $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$, seguiu os critérios estabelecidos por SPERLING (2016), no qual materiais com IVL menor que $50 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ são considerados como tendo uma ótima capacidade de sedimentação. Os dados experimentais foram então comparados com os valores de referência listados na Tabela 7.

Tabela 7 – Interpretação do resultado do índice volumétrico de lodo.

Sedimentabilidade	Faixa de Valores de IVL ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
Ótima	0 – 50
Boa	50 – 100
Média	100 – 200
Ruim	200 – 300
Péssima	> 300

Fonte: Adaptado de (AMORIM; VARGAS; JESUS, 2014; SPERLING, 1996)

4.5.3 Análise morfológica

Os materiais sólidos particulados resultantes foram examinados sob um microscópio (MANNHEIMER et al., 2002) da marca Alpha®. O registro das imagens foi realizado utilizando o *software DinoCapture 2.0 Versão 1.4.2.D*, permitindo a análise da morfologia dos precipitados formados durante o processo reacional.

4.5.4 Potencial ZETA

Para a análise do potencial Zeta, aproximadamente 500 mg do precipitado foram macerados e peneirados em uma malha com abertura menor que 100 micrometros. Porções de 50 mg foram, então, medidas e transferidas para tubos de centrífuga de 50 mL. Para cada amostra, 10 mL de solução de NaCl 0,10 mol.L⁻¹ foram adicionadas utilizando pipeta automática. A mistura foi agitada em vórtex e, posteriormente, transferida para o copo de medição do *Stabino*. Os dados do potencial Zeta das amostras foram registrados em função do pH. O aparelho realizou as titulações empregando soluções padronizadas de HCl 0,10 mol.L⁻¹ e NaOH 0,10 mol.L⁻¹ para variar o pH, entre 8 e 10, enquanto simultaneamente registrava o potencial Zeta. Os resultados obtidos foram comparados para determinar se as condições de síntese interferem sobre o potencial Zeta do material obtido (FROMBERG; PAWLIK; MAVINIC, 2020).

4.5.5 Difração de Raios-X

Para realizar uma análise semi-qualitativa dos precipitados obtidos na síntese de estruvita, empregou-se a técnica de espectrometria por difração de raios-X. Esta metodologia possibilitou identificação da presença de estruvita, bem como de outros compostos inorgânicos cristalinos e/ou sólidos amorfos na amostra. As amostras foram submetidas a análise por difração de raios-X, no difratômetro Rigaku, modelo *MiniFlex 600*. Este equipamento utiliza radiação Cu-K α com comprimento de onda de 1,5418 Å e efetua a varredura dos ângulos 2 θ na faixa de 5 a 80 graus. Com intuito de obter informações sobre a estrutura cristalina, identificar as fases presentes, os difratogramas foram comparados com um padrão de difração de estruvita fornecido na literatura utilizando o *software X'Pert High Score version 3.0*. Isso possibilitou uma

análise comparativa verificar a presença dos picos característicos da estruvita e de outros compostos existentes no precipitado.

4.6 Análise do efluente

4.6.1 Determinação da remoção de amônio

Para determinar a concentração de N-NH₃, foi utilizado o Eletrodo Combinado de Íon Seletivo (ISE) para Amônia da marca *HANNA Instruments HI 4101*. Este equipamento é composto por um eletrodo de vidro contido em um cilindro plástico. Na parte inferior do cilindro, uma membrana permeável a gás separa a amostra da solução eletrolítica de referência de amônia contida no interior do cilindro. Após a adição de 0,6 mL de reagente alcalino (ISA) a uma amostra de 50 mL da amostra (assegurando um pH da solução superior a 11, no qual todo o N-NH₄⁺ em solução está sob a forma de NH₃), o NH₃ se difunde através da membrana na parte inferior do eletrodo, ocasionando uma alteração do potencial elétrico no interior do eletrodo. Esse potencial é medido para determinar a concentração de N-NH₃.

Antes de realizar as medições das amostras de interesse, foi efetuada a verificação do *slope* no equipamento, seguida de uma calibração com soluções padrões de amônia de concentrações 0,1; 1,0; 10,0 e 100 mg.L⁻¹, que foram preparadas pela diluição do padrão 1000 mg.L⁻¹. A partir das medições da concentração inicial (antes da reação) e da concentração final (após a reação) foi possível estimar o percentual de remoção de amônia em cada ensaio, utilizando-se a Equação 6. Essas medições foram realizadas no efluente antes e depois da produção da estruvita permitindo a determinação da eficiência na remoção da amônia fixada sob a forma de estruvita.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{[(\text{Concentração Inicial N-NH}_3) - (\text{Concentração Final N-NH}_3)]}{(\text{Concentração Inicial N-NH}_3)} * 100 \quad \text{Equação 6}$$

4.6.2 Determinação da remoção de Mg²⁺

A remoção de Mg²⁺ foi determinada empregando-se o método titulométrico com EDTA, conforme descrito nas normas da ABNT (ABNT, 1995). Cada amostra foi titulada com uma solução de EDTA preparada no laboratório e padronizada com uma solução de Ca²⁺.

O procedimento envolveu a adição dos seguintes componentes em um Erlenmeyer: 10 mL da amostra do efluente, 30 ml de água destilada, 1 mL do tampão de amônio com pH 10 e aproximadamente 0,1 g do indicador conhecido como Negro de Eriocromo-T. Em seguida, procedeu-se à titulação da solução no Erlenmeyer utilizando a solução titulante de EDTA, que foi preparada previamente.

Após obter os valores das concentrações no início e no final da reação, tornou-se viável calcular o percentual de remoção de Mg^{2+} em cada experimento empregando a Equação 7.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{[(\text{Concentração Inicial } Mg^{2+}) - (\text{Concentração Final } Mg^{2+})]}{(\text{Concentração Inicial } Mg^{2+})} * 100 \quad \text{Equação 7}$$

4.6.3 Determinação da remoção de PO_4^{3-}

Para determinar a remoção de PO_4^{3-} empregou-se o método colorimétrico do ácido ascórbico, conforme especificado pela norma “4500-P PHOSPHORUS - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater”, [s.d.]. A determinação da concentração de PO_4^{3-} baseou-se na espectrofotometria, que envolve a conversão da substância de interesse em um complexo colorido. O espectrofotômetro Modelo 4802 UV-VIS *Double Beam* na Marca Quimis® registrou a transmitância da luz em um comprimento de onda de 882 nm. A concentração da solução foi determinada a partir da relação entre a transmitância e a concentração, utilizando a curva construída com soluções padrão de PO_4^{3-} , com base na absorbância medida.

$$\% \text{ Remoção} = \frac{[(\text{Concentração Inicial } PO_4^{3-}) - (\text{Concentração Final } PO_4^{3-})]}{(\text{Concentração Inicial } PO_4^{3-})} * 100 \quad \text{Equação 8}$$

4.7 Avaliação do consumo energético na etapa de produção de estruvita

O consumo energético foi avaliado considerando a energia necessária para conduzir os experimentos de produção e separação da estruvita. Realizou-se um levantamento de todos os equipamentos presentes no sistema e seus consumos individuais para estimar os custos de produção com base em dados disponíveis na literatura, conforme TURTON et al. (2009). A Figura 9 ilustra o fluxograma básico que abrange todas as etapas no processo aplicado na produção de estruvita.

Figura 9 - Fluxograma das etapas do processo



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.8 Análise do uso da estruvita como fonte de nutrientes no cultivo de microalgas

O cultivo foi conduzido em bancada projetada por NASCIMENTO (2018). Esta consiste em uma estante de madeira compensada (conforme Figura 10). A estante é equipada com lâmpadas do tipo led e sistema de aeração composto por compressores de ar, com uma vazão de $1,5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ para cada fotobiorreator medida por meio de um rotâmetro. Para melhorar uma distribuição do ar comprimido, foram empregados divisores de ar, mangueiras de silicone e pedras porosas de 150 mm em cada fotobiorreator. As lâmpadas foram posicionadas objetivando maximizar a incidência de luz, com intensidade constante a 2200 lux, medida com um luxímetro marca *Instrutemp* modelo ITLD 260. As cepas da microalga marinha *Nannochloropsis oculata* foram adquiridas na empresa AlgaSul Biotecnologia de Microalgas localizada em Rio Grande/RS, cultivada inicialmente em meio de Guillard.

Figura 10 - Estante de cultivo de microalgas com cultivo em andamento.



Fonte: Disponibilizada pelo autor.

O fotobiorreator é um material plástico (Polietileno tereftalato ou pet) transparente, que permite a passagem da luz. Cada recipiente, com capacidade de 3000 mL, foi mantido aberto, revestido por uma tela de proteção, para impedir a entrada de insetos. Além disso, o material apresenta baixo custo e fácil limpeza. Os fotobiorreatores foram dispostos sobre a estante de cultivo e monitorados durante todo o período de cultivo até atingir a fase de morte das microalgas (NASCIMENTO, 2018).

A fim de se analisar o potencial nutricional da estruvita como fonte de nutriente, para fins de comparação cultivos foram realizados no período de 24 dias. A concentração inicial de microalga *Nannochloropsis oculata* no início do cultivo foi fixada em $2,2 \times 10^4$ cels.mL⁻¹ nos seguintes tratamentos:

- 1) Cultivo de microalgas controle apenas com Método Guillard (LOURENÇO, 2006);
- 2) Cultivo de microalgas com Método Guillard e adição de estruvita sintético;
- 3) Cultivo de microalgas com Método Guillard e adição de estruvita de efluente industrial;
- 4) Cultivo de microalgas com a adição de estruvita sintética;

Não houve troca e nem adição de água durante o período experimental. A temperatura foi mantida constante em 23 °C com o auxílio de ar-condicionado.

Antes do cultivo, realizou-se o pré-tratamento da água salgada adquirida na Bacia Oceanográfica da UFES em Aracruz/ES, adicionando-se cloro (1 gota para 1 L de água) para eliminar possíveis contaminantes. Antes de adicionar ao meio de cultivo, necessitou-se remover o cloro residual adicionando-se 1 g de tiosulfato de sódio para cada 1 L de água salgada. De modo a garantir que o cloro não causasse danos às microalgas, foi utilizado o reagente O-Toluidine (THERIAULT, 1927) para verificar a remoção total do cloro (reação incolor).

Tabela 8 - Distribuição do cultivo de microalgas na bancada.

Estante	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator
1	1 Guillard	2 Guillard	3 Guillard	4 Guillard	5 Estruvita Sintética
Estante	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator
2	6 Guillard + Estruvita Sintética	7 Guillard + Estruvita Sintética	8 Guillard + Estruvita Sintética	9 Guillard + Estruvita Sintética	10 Estruvita Sintética
Estante	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator	Fotobiorreator
3	11 Guillard + Estruvita efluente industrial	12 Guillard + Estruvita efluente industrial	13 Guillard + Estruvita efluente industrial	14 Guillard + Estruvita efluente industrial	15 Estruvita Sintética

Fonte: Elaborado pelo autor.

A alimentação dos cultivos foi realizada de acordo com o método Guillard, conforme descrito em LOURENÇO (2006) e com composição detalhada no Quadro 1. Para cada litro de cultivo, foi adicionado 1 mL do meio de Guillard totalizando 3 litros de cultivo. A quantidade de estruvita a ser adicionada foi determinada estequiometricamente, considerando a fonte de nitrogênio presente no meio de Guillard. A mesma quantidade de nitrogênio foi adicionada na forma de estruvita nos respectivos fotobiorreatores. Os cultivos foram realizados separadamente, em duas condições: sem a correção do pH, partindo inicialmente de um pH 7,5, e com correção do pH onde se utilizou da solução de hidróxido de sódio 3 mol.L⁻¹ para manter o pH em torno de 7,5 ± 0,3. A salinidade do meio foi de 28 ppt.

O pH dos cultivos foi monitorado a cada 2 dias e a influência do pH no crescimento da biomassa foi acompanhada através da medição da absorvância medido por espectroscopia.

Quadro 1 – Composição do Meio de Guillard.

Composto	Concentração
Nitrato de sódio	75 g.L ⁻¹
Fosfato de sódio	5 g.L ⁻¹
Sulfato de cobre	9,8 mg.L ⁻¹
Sulfato de zinco	22 mg.L ⁻¹
Cloreto de cobalto	10 mg.L ⁻¹
Cloreto de manganês	180 mg.L ⁻¹
Molibdato de sódio	6,3 mg.L ⁻¹
Cloreto de Ferro	3,15 g.L ⁻¹
EDTA	4,36 g.L ⁻¹
Biotina	100 mg.L ⁻¹
Cianocobalamina	0,5 mg.L ⁻¹
Tiamina	0,5 mg.L ⁻¹

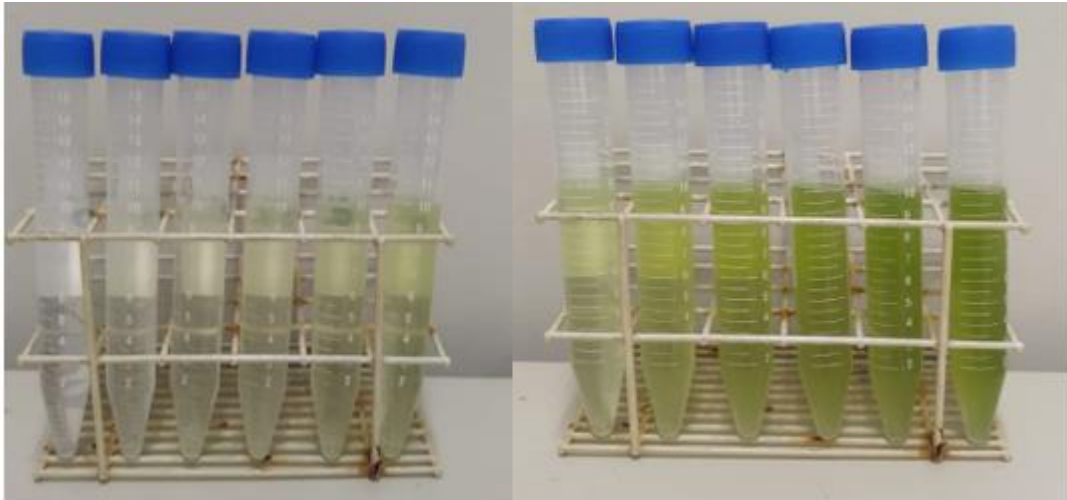
Fonte: Elaborado pelo autor (2023).

4.8.1 Crescimento celular

A análise do crescimento celular das microalgas foi realizada por meio da contagem celular em câmara de Neubauer, bem como pela obtenção dos espectros de absorvância a cada 2 dias utilizando um espectrofotômetro Modelo 4802 UV-VIS *Double Beam* na Marca Quimis®.

Antes de iniciar o cultivo, uma curva da absorvância em função da densidade celular foi construída. Para isso, foram realizadas diluições conhecidas e crescentes da cepa da microalga em estudo, conforme ilustrado na Figura 11.

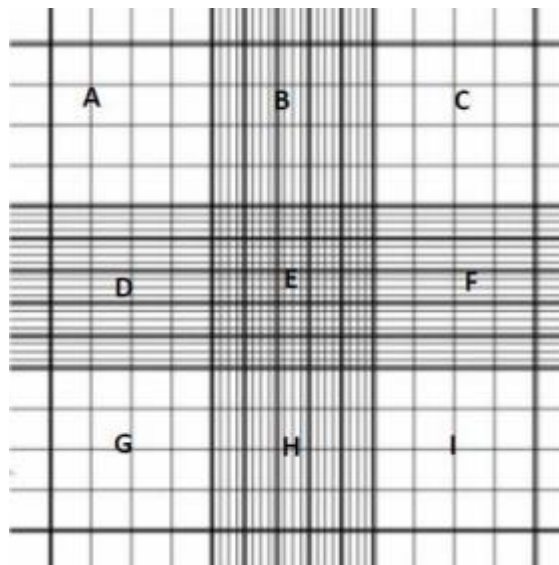
Figura 11 – Diluição da cepa para construção da curva.



Fonte: Obtido pelo autor.

Posteriormente, os esporos de cada diluição foram contados na câmara de Neubauer (Figura 12) utilizando um microscópio óptico. Foram coletadas alíquotas de 0,001 L de cada diluição por meio de uma pipeta automática. Em seguida, a absorbância de cada diluição foi medida a um comprimento de onda de 570 nm, conforme sugerido por LOURENÇO (2006), foi estabelecida uma relação entre a quantidade de esporos contados e a respectiva absorbância, a fim de construir a curva.

Figura 12 - Quadrantes da câmara de Neubauer.



Fonte: Lourenço (2006).

4.8.2 Parâmetros de crescimento celular

Para analisar o crescimento celular, foram calculados os parâmetros de taxa de Crescimento Específico (μ) (Equação 9) e da velocidade de crescimento (k) (Equação 10). A taxa de crescimento específico permitiu monitorar a variação na concentração das microalgas, comparando com outros métodos de cultivo. A velocidade do crescimento celular foi empregada para estimar o consumo do substrato utilizado.

$$\mu = \frac{\ln(X) - \ln(X_0)}{t} \quad \text{Equação 9}$$

$$k = \left(\frac{3,322}{t}\right) \cdot \log\left(\frac{X}{X_0}\right) \quad \text{Equação 10}$$

4.8.3 Análise termogravimétrica

As análises termogravimétricas das amostras da biomassa seca e material lipídico, foi utilizado o equipamento *Shimadzu DTG-60 Simultaneous DTA-TG Apparatus* com as seguintes configurações empregando-se 13 ± 2 mg da massa seca de da biomassa em cadinho de platina. Os ensaios partiram de 50 até 850 °C, taxa de aquecimento de 20 °C.min⁻¹, em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂), e vazão do gás de 50 mL.min⁻¹, cadinho de platina e 15 mg da massa seca de cada amostra da biomassa e extrato. O objetivo foi caracterizar os materiais, medindo-se a variação de massa das amostras em função da variação de temperatura impostas aos materiais analisados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Etapa de produção de estruvita

5.1.1 Processo reacional

A Tabela 9 exibe os percentuais de rendimento em massa referentes à formação de estruvita a partir de efluente sintético, conforme a matriz de planejamento experimental. Esses valores, determinados para o precipitado após filtração a vácuo e secagem em dessecador à temperatura ambiente, foram comparados com os valores estimados, considerando um rendimento de 100% de estruvita com base no conteúdo inicial de amônia, levando-se em consideração a estequiometria equimolar.

Tabela 9 - Condição experimental dos ensaios e percentual de formação de precipitado

Ensaio	Excesso de Magnésio	Vazão de ar (L.min ⁻¹)	Concentração de amônio	Massa esperada (g)	Massa obtida (g)	Percentual de formação de precipitado
1	-1	-1	-1	13,6134	8,5901	63,1
2	1	-1	-1	13,6083	8,2725	60,8
3	-1	1	-1	13,6175	8,7099	64,0
4	1	1	-1	13,6166	8,7169	71,0
5	-1	-1	1	40,6457	35,8554	88,2
6	1	-1	1	44,5797	38,8346	95,2
7	-1	1	1	44,5791	34,7062	85,0
8	1	1	1	44,5788	35,1161	86,1
9	0	0	0	29,7142	22,5686	82,9
10	0	0	0	29,7145	23,1843	85,2
11	0	0	0	29,7190	22,7752	83,7

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 10 exibe os valores dos efeitos estimados para o percentual de formação. Na análise foram considerados os fatores significativos para o intervalo de confiança de 95% ($p < 0,05$). Observa-se que a variável concentração de amônio e a interação concentração de amônio e vazão de ar foram significativas em relação a formação de precipitados. A variável concentração de amônio é uma variável que permitiu avaliar como a supersaturação do meio reacional influencia no processo. SÁNCHEZ LEDESMA (2015) em seu estudo, constata meios reacionais com maiores saturações

favorecem a formação de estruvita, o que influencia na remoção de outros compostos como íon fosfato.

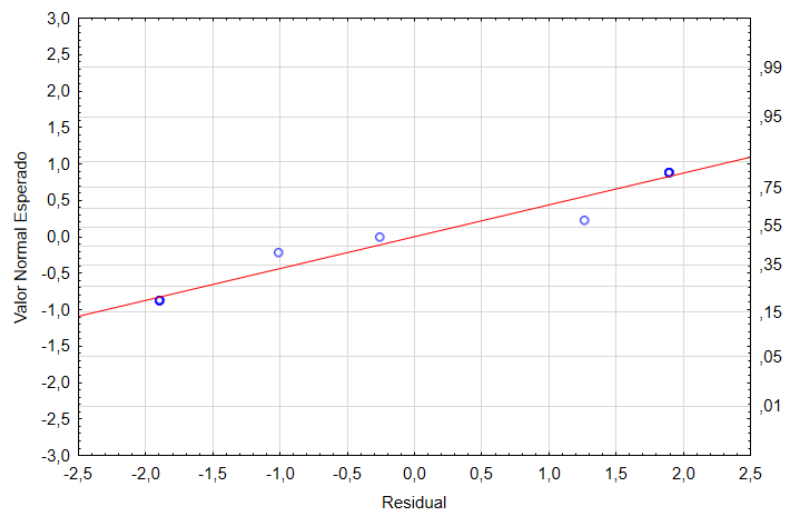
Tabela 10 - Tabela de efeitos estimados para o percentual de formação do precipitado.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p
Média/Interc.	76,67	0,41	186,79	> 0,0001
Curvatura	14,53	1,57	9,25	0,0115
(1) Excesso de Magnésio	3,15	0,82	3,84	0,0616
(2) Vazão de Ar	-0,31	0,82	-0,38	0,7401
(3) Concentração de Amônio	23,90	0,82	29,11	0,0012
1 com 2	0,83	0,82	1,01	0,4196
1 com 3	0,85	0,82	1,03	0,4104
2 com 3	-5,85	0,82	-7,12	0,0191

Fonte: Obtido pelo autor.

O gráfico de probabilidade normal (Gráfico 1) indica que os pontos experimentais encontram-se distribuídos ao longo da linha normal. Entretanto pontos que se encontram próximos da linha, seja acima ou abaixo, indicam a variabilidade dos resíduos.

Gráfico 1 - Gráfico da probabilidade normal para o percentual de formação de precipitado.

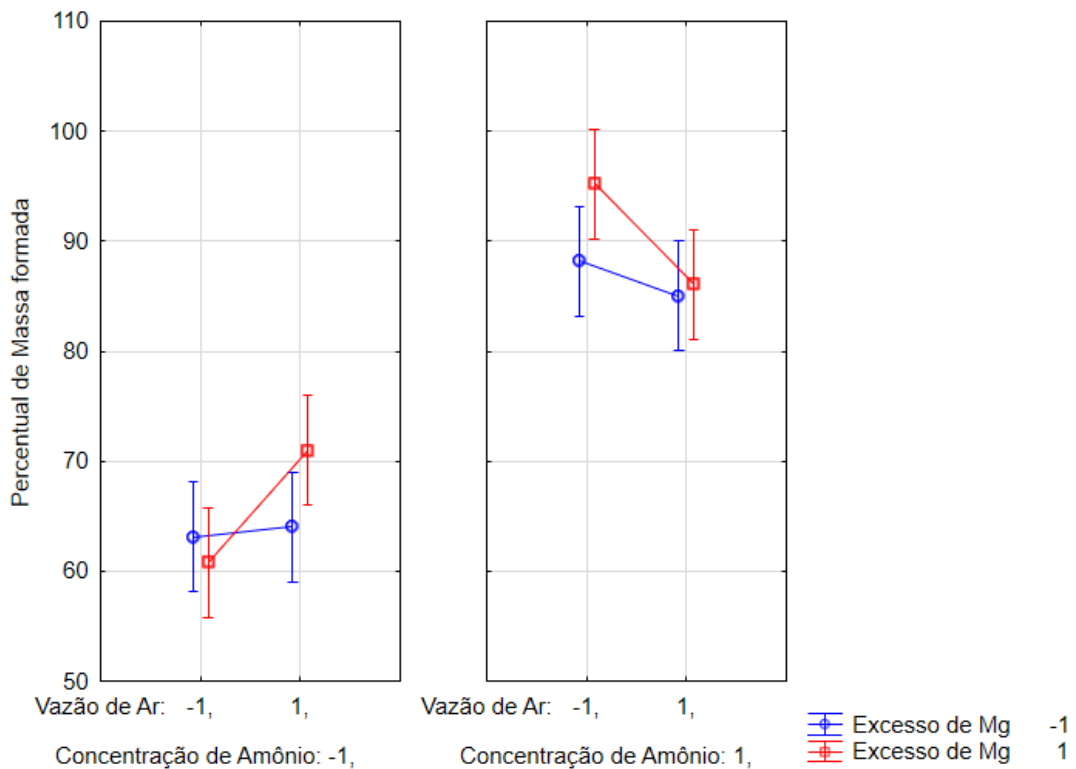


Fonte: Obtido pelo autor.

O Gráfico 2 das médias para o percentual de formação de precipitado oferece outra abordagem para comparar os efeitos das variáveis estudadas e como elas se

correlacionam. Nota-se que na máxima concentração de amônio, a formação de precipitados tende a ser superior em condições mínimas de vazão de ar e a variável excesso de magnésio não é significativa. Contudo, em condições mínimas de concentração de amônio, a formação de precipitados tende a ser superior em condições de máxima vazão de ar. Esta análise indica que a saturação do meio influencia no processo reacional, em que, para reações menos saturadas é necessária uma maior vazão de ar para facilitar a cinética da reação para a precipitação de estruvita.

Gráfico 2 - Gráfico das Médias Marginais para o percentual de formação de precipitado.



Fonte: Obtido pelo autor.

5.1.2 Remoção de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}

A Tabela 11 contém os resultados analisados do sobrenadante após a filtração do precipitado. Os dados estão registrados individualmente para cada componente proporcionando uma estimativa do quanto de reagente foi consumido no reator *air-lift*. Dados complementares encontram-se no Apêndice A.

Tabela 11 - Percentual de remoção de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} em efluente sintético.

Ensaio	Excesso de Mg^{2+}	Vazão de Ar ($L \cdot min^{-1}$)	Concentração base de NH_4^+ ($mg \cdot L^{-1}$)	Percentual de Remoção de Mg^{2+} (%)	Percentual de Remoção de NH_4^+ (%)	Percentual de Remoção de PO_4^{3-} (%)
1	-1	-1	-1	78,2	89,9	97,5
2	1	-1	-1	51,4	84,0	97,4
3	-1	1	-1	59,4	78,5	95,8
4	1	1	-1	58,2	91,3	98,2
5	-1	-1	1	92,0	95,4	99,4
6	1	-1	1	69,3	98,1	99,9
7	-1	1	1	93,0	95,2	99,3
8	1	1	1	68,2	98,0	99,6
9	0	0	0	73,8	94,7	99,6
10	0	0	0	79,9	96,4	99,3
11	0	0	0	76,7	92,6	99,6

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao analisar inicialmente a remoção de magnésio, observa-se que para condições de maior concentração de amônio resultou nos maiores índices de remoção, indicando a influência da supersaturação no meio reacional. A comparação entre os ensaios 7 e 8, revela que mantendo-se as maiores condições de amônio e vazão de ar, aumentando o excesso de magnésio da condição mínima para a máxima nota-se uma redução de 93 para 68 % do magnésio presente. Uma vez que no ensaio 8, o excesso de magnésio inicial foi 50% maior se comparado ao ensaio 7 (condição estequiométrica -1:1:1), pode-se perceber que o excesso de magnésio não contribui significativamente para a variável resposta. Quando se compara os ensaios 5 e 7, fixando a máxima condição para a variável concentração de amônio e mínima condição para o excesso de magnésio, observa-se que a variável vazão de ar não influencia percentual de remoção de magnésio.

A Tabela 12 contém os dados dos efeitos estimados para a remoção de magnésio considerando um nível de significância de 95% ($p < 0,05$). Verifica-se que as variáveis concentração de amônio e excesso de magnésio foram significativas em relação ao percentual de remoção de magnésio, pois a adição de magnésio proporciona a reação de interesse.

Tabela 12 - Tabela de efeitos estimados para a remoção de magnésio.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p
Média/Interc.	71,19	1,08	65,97	0,0002
(0) Excesso de Magnésio	-18,88	2,16	-8,75	0,0128
(1) Vazão de Ar	-3,04	2,16	-1,41	0,2943
(2) Concentração de Amônio	18,83	2,16	8,72	0,0129
1 com 2	5,87	2,16	2,72	0,1128
1 com 3	-4,89	2,16	-2,26	0,1519
2 com 3	3,00	2,16	1,39	0,2996

Fonte: Obtido pelo autor.

Em relação a remoção de amônio, nota-se que os dados se encontram acima de 95% quando se utilizou máximas condições de concentração de amônio. Este comportamento é corroborado pela tabela de efeitos estimados para a remoção de amônio (Tabela 13), indicando que, com um nível de significância de 95%, a concentração de amônio apresentou um efeito significativo sobre a variável resposta.

Tabela 13 - Tabela de efeitos estimados para a remoção de amônio.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p
Média/Interc.	92,20	0,57	160,63	<0,0001
(0) Excesso de Magnésio	3,12	1,35	2,32	0,1463
(1) Vazão de Ar	-1,10	1,35	-0,81	0,5014
(2) Concentração de Amônio	10,76	1,35	7,99	0,0153
1 com 2	4,68	1,35	3,48	0,0737
1 com 3	-0,37	1,35	-0,27	0,8092
2 com 3	0,95	1,35	0,70	0,5553

Fonte: Obtido pelo autor.

Para avaliar a influência da aeração na remoção do amônio, realizou-se um ensaio investigativo sob condição máxima da vazão de ar e condições de ponto central para concentração de amônio. O ensaio ocorreu sem a adição de magnésio, mantendo o efluente sintético composto por amônio e fosfato em aeração constante no período de uma hora. Após o período, o sobrenadante foi analisado e observou que as concentrações de amônio e fosfato permaneceram constante. Indicando que a vazão

de ar não influenciou na perda de amônio pela vazão de ar. (HIGARASHI et al., 2009) investigou a utilização de sistemas de aeração intermitentes para redução de amônio em efluentes de suinocultura, e, ao avaliar a remoção de amônio por nitrificação-desnitrificação que efluentes com concentrações de Nitrogênio Total Kjeldah (NTK) acima de 250 mg.L^{-1} demonstraram baixa eficiência na nitrificação, não sendo constada eficiência menores na oxidação NH_4^+ e uma vez que aeração iniciou, observou-se que a redução na concentração do N-NH_3 e NTK só começa a ser presenciada aproximada após dez dias do início do experimento, o que corrobora com os dados neste trabalho uma vez que o tempo de reação foi de 10 minutos.

O controle do pH durante o ensaio investigativo teve como resposta um pH constante e inalterado, o que indica que a presença de CO_2 não foi significativa no meio reacional, uma vez que não se observou acidificação do meio, por meio do decréscimo de pH.

Na análise dos dados de remoção de fosfato, observa-se que o comportamento do percentual de remoção de fosfato assemelha-se ao padrão de remoção de amônio, alcançando índices superiores a 97%. Sob condições de máxima concentração de amônio registrou-se uma remoção de 99,9%. A tabela de efeitos estimados para a remoção de fosfato (Tabela 14), indica que, com um nível significância de 95%, as variáveis concentração de amônio e excesso de magnésio foram significantes, assim como a interação entre as variáveis excesso de magnésio e concentração de amônio, independentemente da vazão de ar utilizada. Verifica-se que para os ajustes foi considerado uma relação linear de dependência da resposta para com os fatores. Entretanto ao incluir a análise da curvatura verificou-se que a mesma ao ser significativa indica que em algum momento, esses dados apresentam uma “torção” no plano devido a interação.

Tabela 14 - Tabela de efeitos estimados para a remoção de fosfato.

	Efeito	Erro Puro	t(2)	p
Média/Interc.	98,39	0,06	1606,66	<0,0001
Curvatura	2,23	0,23	9,49	0,0109
(0) Excesso de Magnésio	0,78	0,12	6,33	0,0241
(1) Vazão de Ar	-0,33	0,12	-2,65	0,1175
(2) Concentração de Amônio	2,33	0,12	18,98	0,0028
1 com 2	0,58	0,12	4,70	0,0425
1 com 3	-0,38	0,12	-3,06	0,0922
2 com 3	0,13	0,12	1,02	0,4148

Fonte: Obtido pelo autor.

De forma semelhante aplicado para o efluente sintético, a Tabela 15 retrata os dados experimentais para precipitação de estruvita utilizando-se, porém, efluente industrial rico em amônio e com presença de potássio. Esses dados foram obtidos respeitando-se, semelhantemente, a estequiometria e as condições estabelecidas para os pontos centrais da matriz experimental.

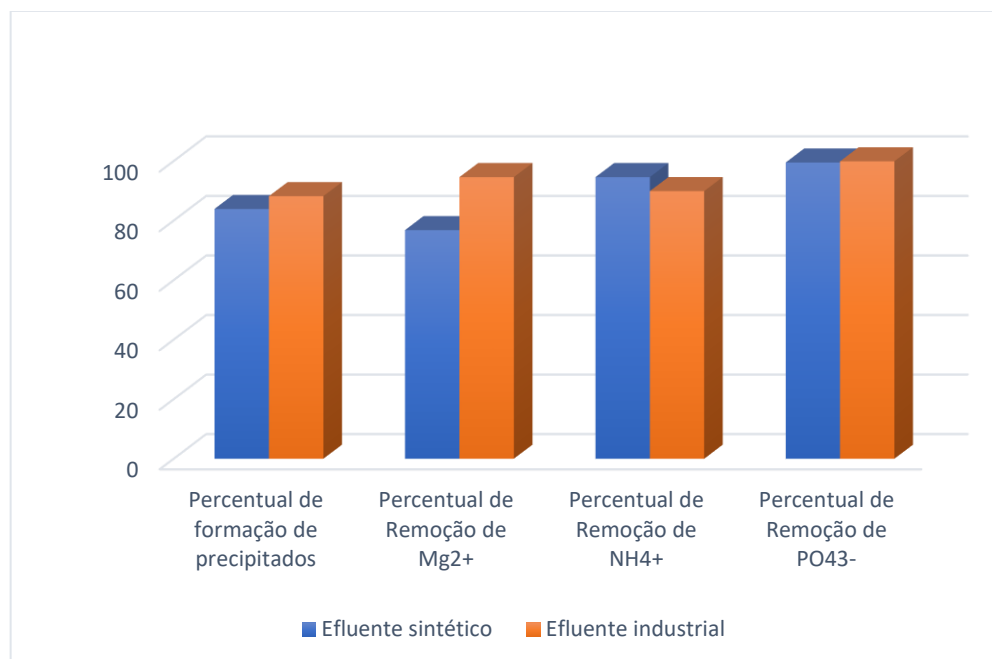
Tabela 15 - Percentual de remoção de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} utilizando um efluente industrial.

Ensaio	Percentual de formação de precipitados	Percentual de Remoção de Mg^{2+}	Percentual de Remoção de NH_4^+	Percentual de Remoção de PO_4^{3-}
12	90,4	96,1	88,5	99,9
13	87,6	92,7	90,1	99,9
14	86,5	94,9	90,8	99,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

Comparando-se os dados entre os pontos centrais determinados para efluente sintético e industrial, verifica-se que os ensaios conduzidos com o efluente industrial demonstraram percentuais superiores de remoção de magnésio e fosfato, assim como maiores percentuais de formação de precipitados em relação ao efluente sintético (Gráfico 3).

Gráfico 3 – Análise comparativa dos dados dos pontos centrais entre os efluentes sintético e industrial.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 16 demonstra os dados obtidos para a análise da comparação entre os tratamentos aplicando-se o teste de Tukey. Esse teste permite avaliar se existe uma diferença significativa entre os pontos centrais do efluente sintético e os experimentos realizados com efluente industrial. Dados adicionais estão no Apêndice B.

Tabela 16 – Modelo aplicado no Teste de Tukey.

Tratamentos	Réplica	Percentual de formação de precipitados	Percentual de Remoção de Mg ²⁺	Percentual de Remoção de NH ₄ ⁺	Percentual de Remoção de PO ₄ ³⁻
Efluente Sintético	1	82,9	73,8	94,7	99,6
	2	85,2	79,9	96,4	99,3
	3	83,7	76,7	92,6	99,6
Efluente Industrial	1	90,4	96,1	88,5	99,9
	2	87,6	92,7	90,1	99,9
	3	86,5	94,9	90,8	99,9

Fonte: Obtido pelo autor.

O teste de ANOVA na Tabela 17, evidencia que o F calculado é muito superior ao F tabelado. Isso indica uma diferença significativa entre os efluentes industrial e sintético com relação aos parâmetros estudados. Nesse caso, aceita-se a condição que a hipótese alternativa, ou seja, os percentuais de remoção de magnésio, amônio e

formação de precipitado são superiores para os testes realizados com efluente industrial, por apresentar diferenças significativas para p-valor muito menor que 5%. A exceção existe apenas em relação ao percentual de remoção de fosfato que alcançaram percentuais de remoção ótimos em torno de 99,5% para o efluente sintético e 99,9% para o efluente industrial, o que indica que as diferenças mínimas não foram significativas.

Tabela 17 - ANOVA para o teste de Tukey.

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	p-valor	F tabelado
Amostra	778,94	3	259,65	91,37	2,79E-10	3,24
Colunas	116,60	1	116,60	41,03	8,7E-06	4,49
Interações	418,08	3	139,36	49,04	2,73E-08	3,24
Dentro	45,47	16	2,84			
Total	1359,10	23				

Fonte: Obtido pelo autor.

A recuperação de nutrientes a partir da precipitação de estruvita pode ser inserida em diversas categorias de águas residuais. Nesse contexto, uma melhor eficiência na remoção de nutrientes e a qualidade da estruvita são influenciadas pela composição da solução, além de fatores como pH, proporção molar de P:N:Mg, temperatura, tempo de reação, taxa de aeração do reator e a presença de matéria orgânica (SHARMA et al., 2021).

AKA et al. (2023) utilizaram um reator eletrolítico, *air-lift*, inovador, empregando ânodo de magnésio para recuperação de águas residuais de aves digeridas, anaerobicamente, por meio da formação de estruvita eletroquímica alcançando as máximas eficiências de remoção de PO_4^{3-} e $\text{NH}_3\text{-N}$ de 99,9% e 97,3%, respectivamente.

5.1.3 Índice Volumétrico de Lodo

Os dados determinados e o comportamento da sedimentabilidade do precipitado, referentes aos pontos centrais para os efluentes sintético e industrial, estão registrados na Tabela 18 e Gráfico 4, respectivamente. Nota-se que o tempo de deposição do precipitado foi mais rápido que o sugerido pela metodologia, conforme evidenciado pelos valores determinados para o IVL. Isso indica que a

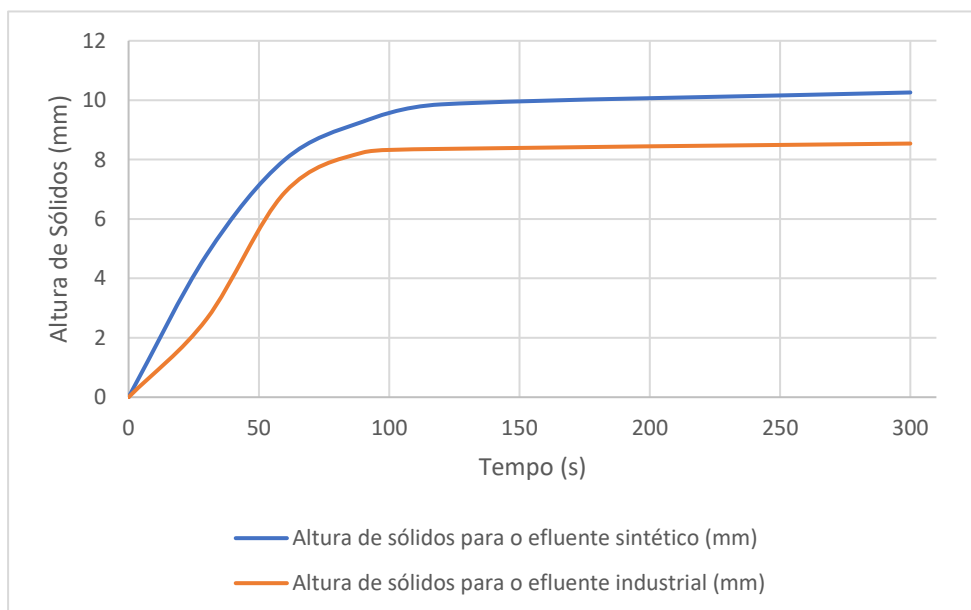
sedimentabilidade do precipitado pode ser considerada ótima tanto para efluente sintético quanto para o efluente industrial. Além disso, é importante ressaltar que o precipitado do efluente sintético apresentou a menor altura no final do ensaio, indicando maior compactação dos grãos. Esse fenômeno reflete uma diminuição na repulsão entre os cristais.

Tabela 18 – Deposição dos precipitados com o tempo.

Tempo (s)	Altura de sólidos para o efluente sintético (mm)	Altura de sólidos para o efluente industrial (mm)
0	0	0
30	4,8	2,64
60	8	6,9
90	9,28	8,24
120	9,86	8,36
300	10,26	8,54
Valor estimado IVL [mL.g⁻¹]	0,01	0,01

Fonte: Elaborado pelo autor.

Gráfico 4 – Sedimentabilidade dos precipitados em função do tempo

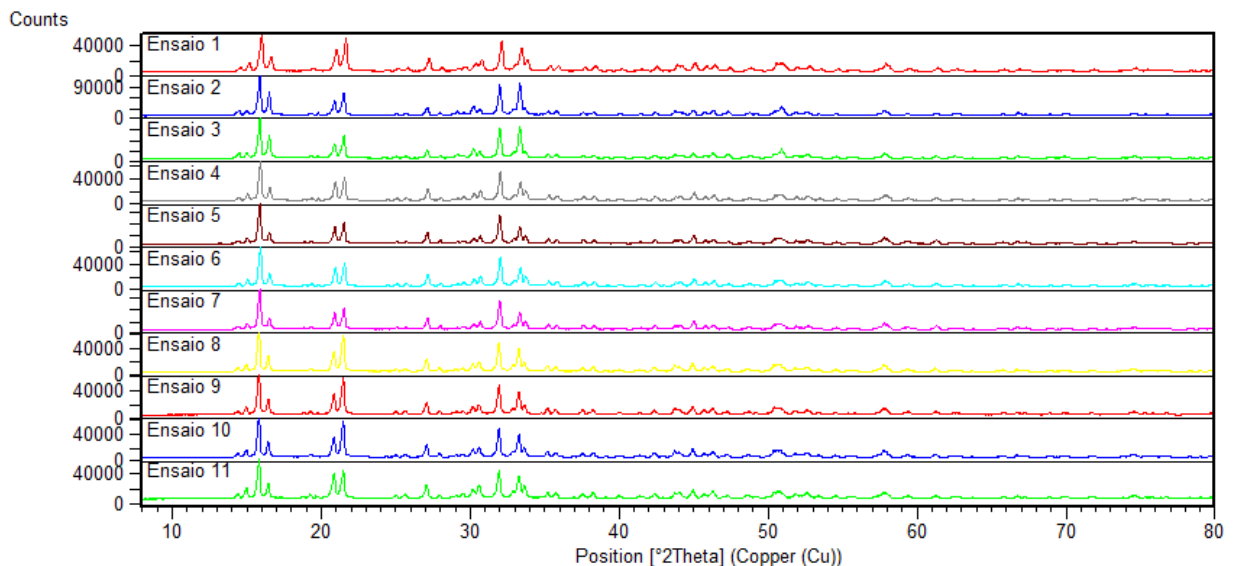


Fonte: Obtido pelo autor.

5.1.4 Análise de difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X do precipitado foi analisado com ajuda do software *X'Pert High Score version 3.0*. para identificar as fases cristalograficas existentes no precipitado de cada ensaio, e confirmar a presença de estruvita, como produto de interesse. Nas amostras analisadas foi possível identificar a formação de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) como componente majoritario. O Gráfico 5 revela a comparação dos difratogramas para cada ensaio da matriz experimental, na qual se evidencia a a reprodutibilidade dos picos mais significativos e de maior intensidade em seus respectivos ângulos.

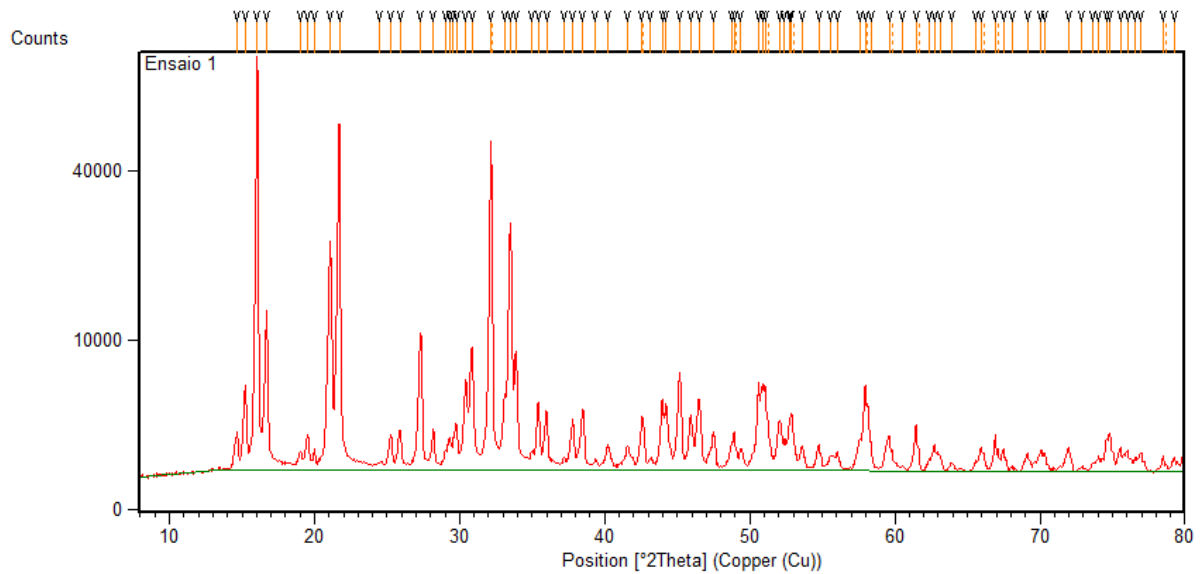
Gráfico 5 - Gráfico comparativos dos difratogramas obtidos em cada ensaio da matriz experimental.



Fonte: Obtido pelo autor.

Na análise de cada difratograma (Apêndice C), foi possível identificar os picos representativos para cada um deles. Utilizando o Gráfico 6 como exemplo, cada pico identificado pelo *software* é visível na parte superior do difratograma, sendo identificado pela linha laranja acompanhada de setas cinzas. Cada pico corresponde a uma fase cristalográfica presente na amostra.

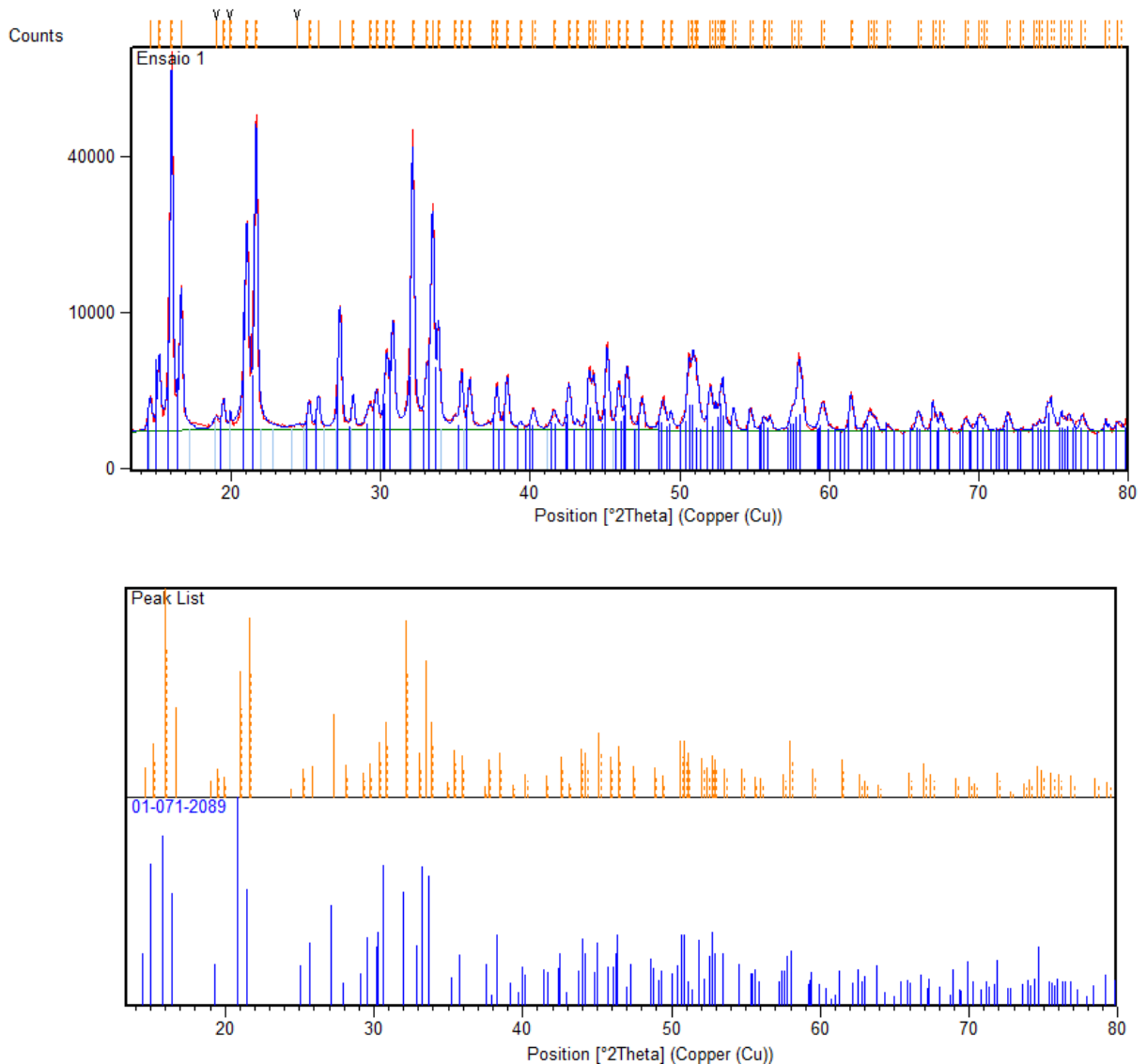
Gráfico 6 - Difratoograma para o ensaio 1 sem refino.



Fonte: Obtido pelo autor.

Ao fazer a identificação dos picos, pode-se observar no Gráfico 7 que a maior parte das setas cinzas desapareceram, indicando que os respectivos picos foram associados a uma respectiva fase. Para o ensaio 1 assim como para os demais ensaios realizados sinteticamente, a fase foi associada a estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), implicando que houve formação majoritária da estruvita nos ensaios. Abaixo do difratograma no Gráfico 7, observa-se a comparação dos picos da amostra com o pico da estruvita sendo identificado pelo código 01-071-2089.

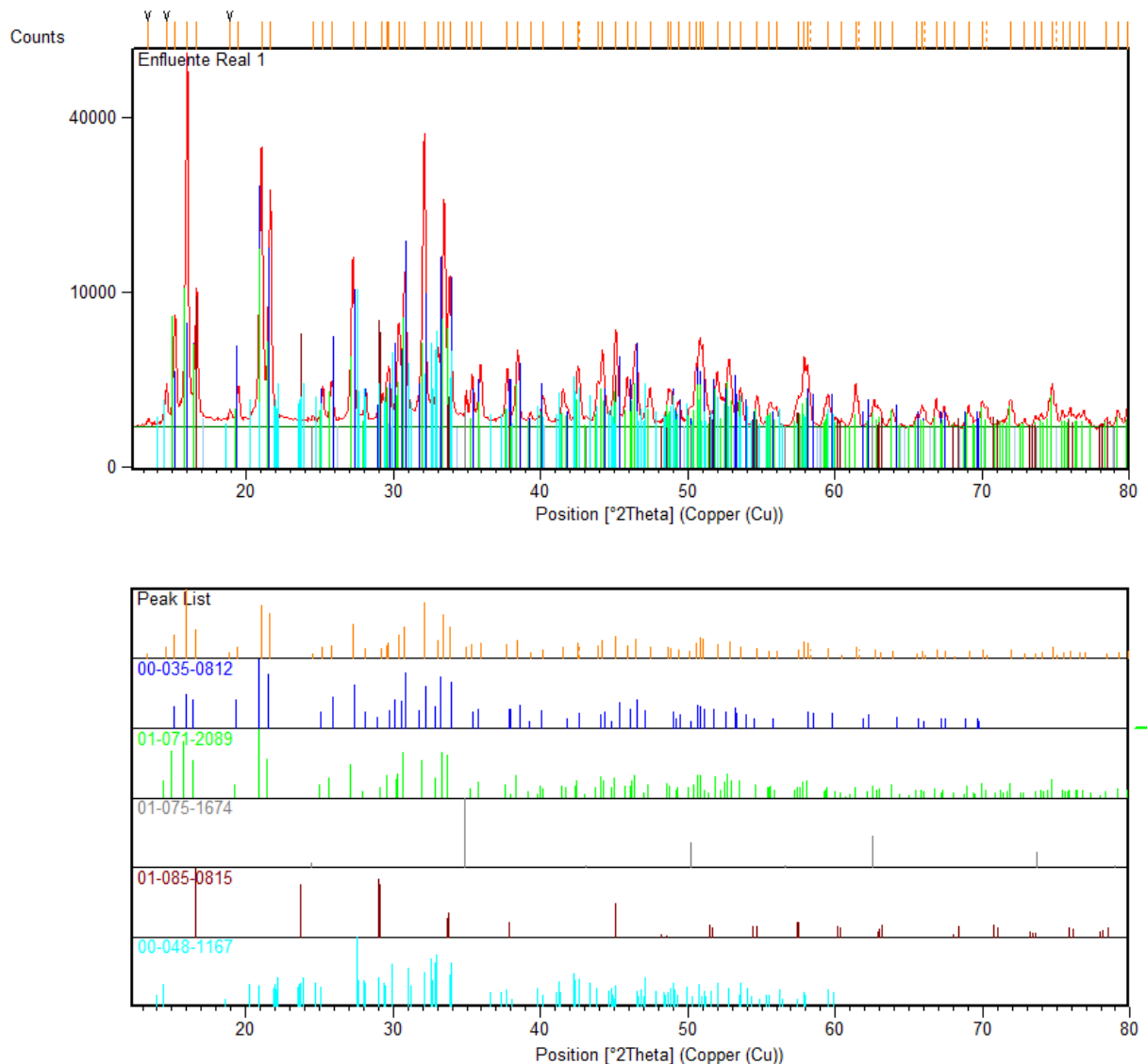
Gráfico 7 – Difratoograma para o ensaio 1.



Fonte: Obtido pelo autor.

O Gráfico 8 apresenta o difratograma obtido para ensaio produzida a partir de um efluente industrial rico em amônio. É possível notar que além da fase da estruvita identificada com o código 01-071-2089, existe a presença da estruvita-k reconhecida pelo código 00-035-0812. Esse indica a presença de potássio no meio, elemento que compete com o amônio para a formação de estruvita-k. Isto demonstra que a amostra de efluente industrial estudada, é um potencial na recuperação de compostos na forma de precipitação química da estruvita.

Gráfico 8 - Difratoograma para o ensaio realizado com efluente industrial.



Fonte: Obtido pelo autor.

Um aspecto a ser considerado é que a estruvita pode demandar suplementação com potássio para atender aos requisitos de NPK (nitrogênio: fósforo: potássio) específicos de determinadas culturas (DOYLE; PARSONS, 2002). Isso justifica a presença de estruvita-k no lixiviado utilizado. No entanto, busca-se obter um produto com alto índice de pureza.

DE TEVES INÁCIO et al. (2022) identificaram o mineral estruvita-k nas amostras, o que é justificado pela elevada presença de K^+ no lixiviado utilizado. Isso indica que quanto maior a concentração de K^+ em relação ao NH_4^+ maior será a formação de estruvita-K. Segundo o autor, os resultados sugerem uma alternativa favorável para

recuperação de N e K de lixiviados de compostagem, seja na forma amoniacal, seja na forma de estruvita-K. Isso se torna uma perspectiva promissora para a recuperação de nutrientes em diferentes efluentes agroindustriais, como a vinhaça sucroalcooleira, por exemplo.

5.1.5 Potencial Zeta

As partículas de estruvita foram analisadas quanto ao potencial Zeta, proporcionando informações importantes acerca da estabilidade e comportamento das partículas em suspensão. Inicialmente, avaliou-se a mensurabilidade da amostra, sendo que a medição teve início com a amostra em seu estado original, sem qualquer alteração.

Tabela 19 - Mensurabilidade das amostras

Ensaio	Potencial (Sinal) (mV)	Potencial Zeta (PZ) (mV)	pH	Temperatura (°C)	Condutividade (mS.cm ⁻¹)
1	-681,3	56,0	8,7	25,0	1,9
2	-706,5	58,1	8,7	24,2	1,9
3	-725,1	59,6	8,7	24,5	1,9
4	-704,2	57,9	8,7	25,2	1,9
6	-553,0	45,5	8,7	24,8	2,0
8	-679,2	55,9	8,7	24,6	1,9
9	-700,2	57,6	8,7	24,5	1,9
10	-733,8	60,3	8,8	24,2	1,9
11	-678,6	55,8	8,8	25,0	2,0
12	-704,2	57,9	8,7	25,2	1,9
13	-709,6	58,3	8,9	24,6	1,9
14	-696,8	57,3	8,8	24,4	1,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

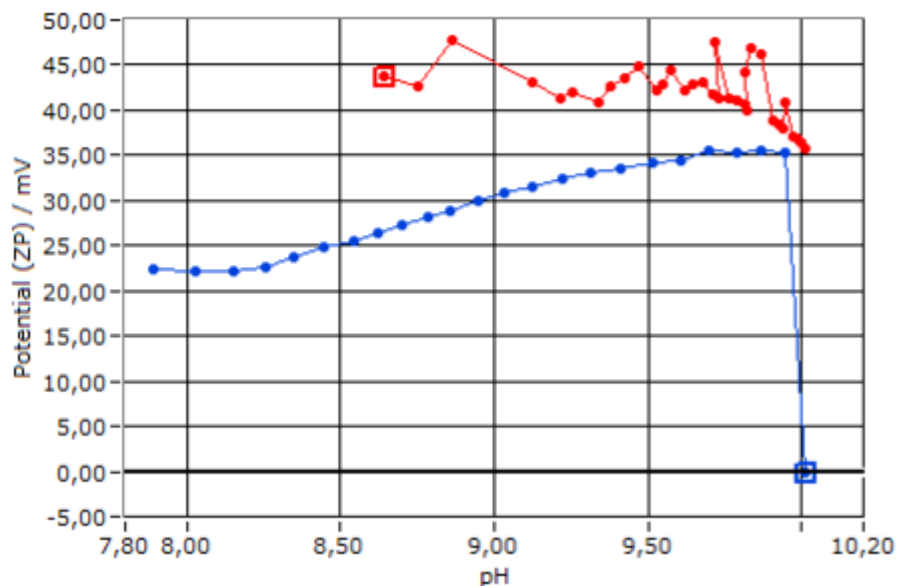
Com base nos dados registrados na Tabela 19, a análise do potencial aferido indica estabilidade e o sistema não gerou ruídos desconhecidos da célula de medição. As análises foram, então, iniciadas. Todos os dados encontram-se no Apêndice D.

No estudo de FROMBERG et al. (2020) destaca-se que a medição do potencial possibilita a estimativa das forças repulsivas entre as partículas em solução. Estudos anteriores mostram, que valores relatados para estruvita envelhecida em suspensão variam de +32 a -35 mV dependendo do meio. Conforme a teoria de sistemas coloidais proposta por DERJAGUIN; LANDAU (1993) valores elevados de potencial Zeta, tanto positivo quanto negativos, indicam uma suspensão estável. Considerando os

resultados da Tabela 19, observa-se inicialmente que o potencial Zeta das amostras indicam alta estabilidade dos precipitados obtidos nos ensaios.

O Gráfico 9 ilustra o comportamento potencial Zeta para diferentes valores de pH. O aumento do pH está representado em vermelho, seguido pelo decréscimo em azul. Nota-se que o potencial Zeta permanece relativamente constante ao elevar o pH até 10. Entretanto, ao diminuir o pH com a adição $\text{HCl}_{(aq)}$ observa-se uma variação significativa do potencial Zeta, mantendo valores considerados altos para estruvita. Esse comportamento indica, a estabilidade do precipitado, sendo considerado fertilizante de liberação lenta (LE CORRE et al., 2009).

Gráfico 9 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 1 em diferentes pH.



Fonte: Obtido pelo autor.

No estudo de ALBUQUERQUE; DA SILVA (2013) e em trabalhos anteriores, é destacado que os cristais de estruvita apresenta uma alta carga negativa resultando em uma repulsão eletrostática intensa. Essa característica dificulta a formação de flocos de estruvita, uma vez que os cristais têm uma propensão a repulsão. Contrariamente, os resultados deste trabalho indicam que além de uma alta estabilidade do cristal, o potencial Zeta aferido possui carga positiva considerável. A explicação para esse fenômeno reside no uso de um reator *air-lift* neste estudo. A elevada vazão de ar empregada, otimizou a adesão de bolhas aos cristais reduzindo a repulsão eletrostática na superfície do cristal estruvita. Ensaio de flotação

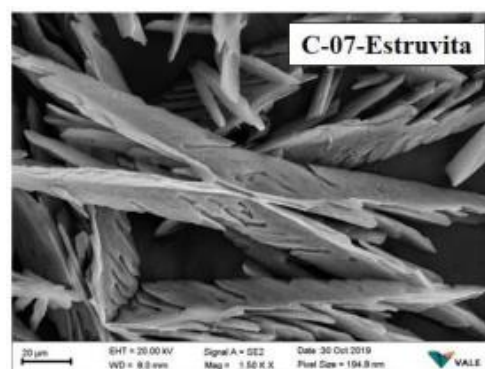
realizados corroboram a ideia de que bolhas de ar, que normalmente tem potencial negativo, foram repelidas pelos cristais estruvitas, naturalmente negativos. No entanto, o reator *air-lift*, devido a sua agitação cíclica e intensa por bolhas de ar, favorece o transporte de massa, superando essa repulsão eletrostática. Isso resulta em uma adesão mais eficaz entre bolhas e cristais, promovendo um excelente índice volumétrico de lodo e facilitando a aglomeração de cristais no meio reacional. Esses resultados são particularmente quando a reação ocorre em pH elevados acima, de 9,5 o favorecendo a formação de outros precipitados com potencial Zeta positivo. Vale mencionar que, no presente estudo, a reação ocorreu em pH 8,5.

Até o momento, não foram encontradas pesquisas que estabeleçam parâmetros para a análise de potencial no contexto da nucleação e crescimento de estruvita.

5.1.6 Microscopia do precipitado

As Figuras 14, 15, 16 e 17 exibem as imagens microscópicas resultados dos ensaios conduzidos neste estudo, proporcionando uma análise qualitativa detalhada, da estrutura do precipitado (estruvita) formado. A investigação da morfologia dos cristais, conduzida por MEIRA (2020) em seu trabalho, utilizou microscopia eletrônica de varredura eletrônica (MEV). Nas imagens percebe-se na morfologia dos cristais de estruvita uma configuração em forma de “X” ou “borboleta” conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Microscopia de varredura eletrônica da estruvita obtido por Meira (2020).

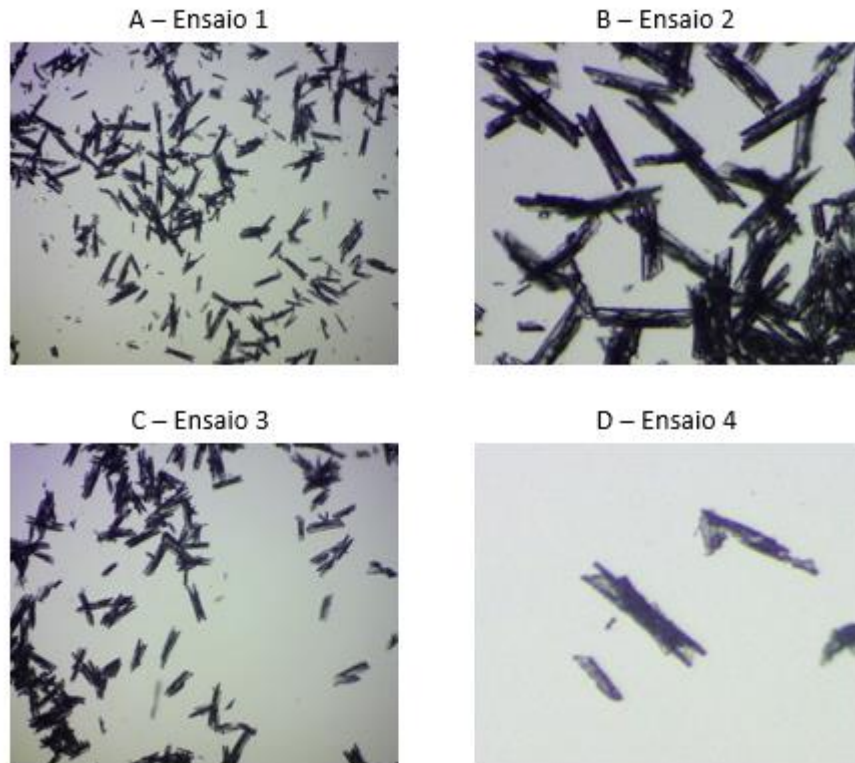


Fonte: Obtida por MEIRA (2020).

Na Figura 14 visualizam-se imagens de microscopia obtidas nos ensaios de 1 a 4, conduzidas sob condições idênticas de mínima concentração de amônio. Essas

imagens revelam um padrão recorrente em forma de “X” sendo que a curvatura o “X” é menor em comparação com as encontradas na Figura 16, 17 e 18.

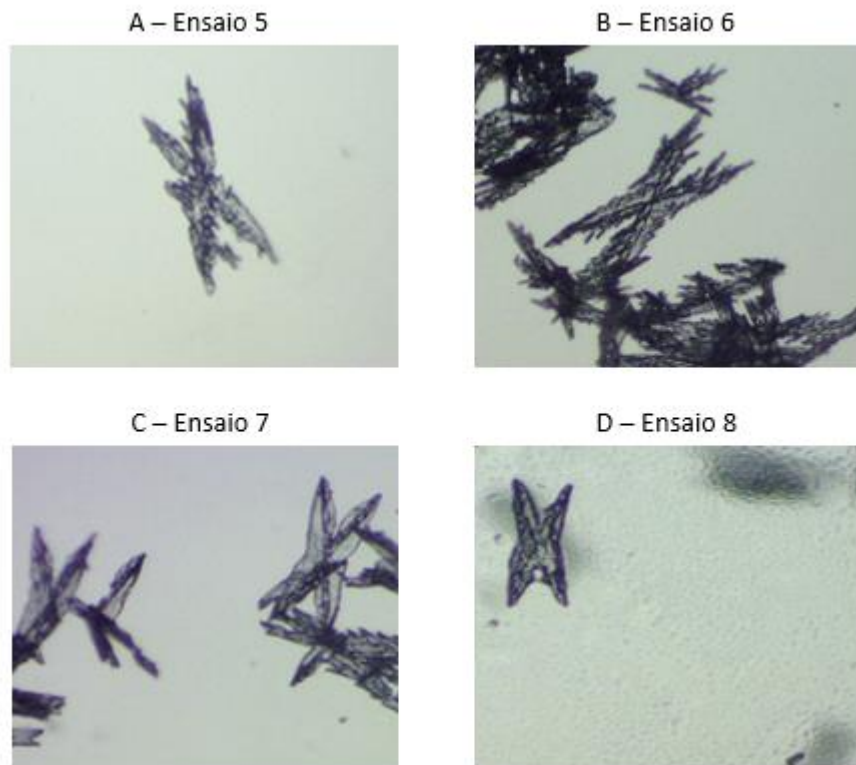
Figura 14 - Microscopia obtida para os ensaios de 1 a 4.



Fonte: Obtido pelo autor.

A Figura 15 exibe a microscopia óptica dos precipitados obtidos nos ensaios de 5 a 8, realizados sob a mesma condição de máxima concentração de amônio. Nessa estrutura, observa-se a formação em “X”, mas com uma curvatura visivelmente maior em comparação a estrutura encontrada na Figura 14.

Figura 15 – Microscopia obtida para os ensaios de 5 a 8.

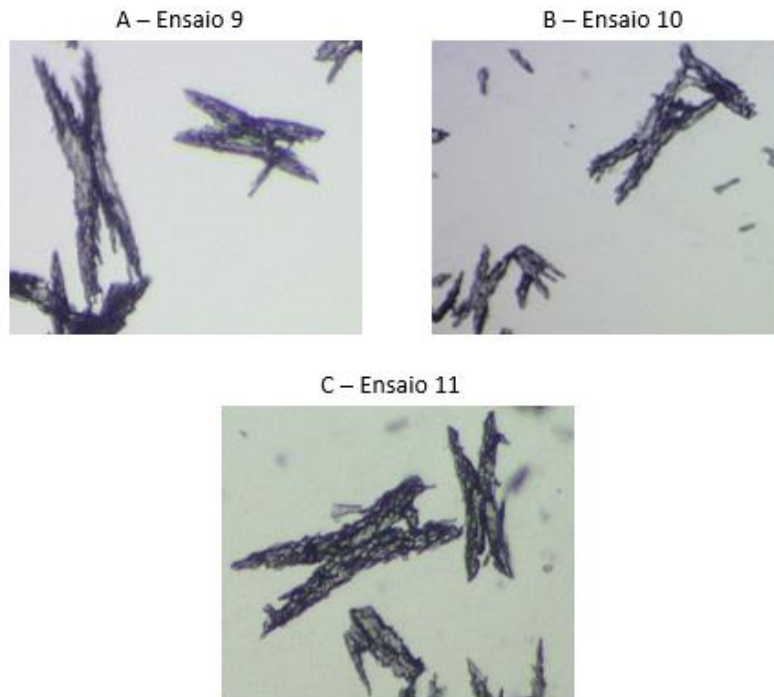


Fonte: Obtido pelo autor.

Na Figura 16 evidencia a imagem com traços semelhantes realizada por microscopia obtida nos ensaios do ponto central, da matriz de planejamento. Destaca-se que a estrutura coincide com a microscopia encontrada na Figura 15, diferenciando-se da Figura 14. Essa observação, implica que a concentração de amônio e a supersaturação do meio exerceram no processo de nucleação da estruvita. Esse padrão, se repete na Figura 17, que mostra o precipitado obtido a partir do uso de um influente industrial, indicando que o modo operacional é capaz de gerar partículas com uma estrutura semelhante à estruvita encontrada se produzida empregando efluente sintético e em outros estudos.

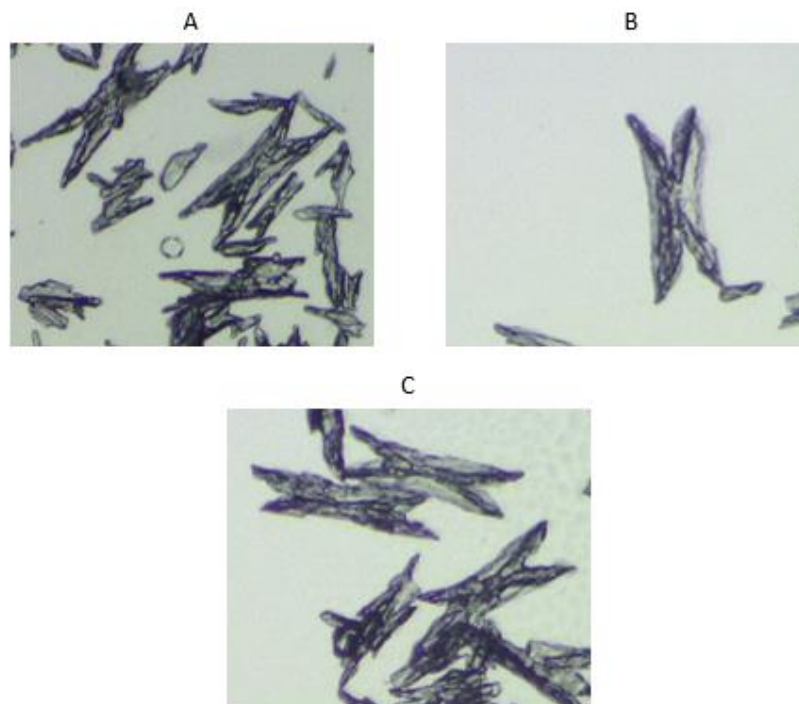
É importante observar que, na microscopia, pequenas partículas sólidas e fragmentos podem ser identificados, os quais podem ter sido originados tanto no processo reacional quanto durante a etapa de separação da amostra para realização da microscopia.

Figura 16 - Microscopia obtida para os ensaios do ponto central



Fonte: Obtido pelo autor.

Figura 17 - Microscopia obtida para os ensaios utilizando o efluente industrial



Fonte: Obtido pelo autor.

5.2 Viabilidade econômica

A Tabela 20 especifica de forma detalhada o custo de energia associado ao processo de produção de estruvita a partir de um efluente sintético, considerando como base apenas um ensaio. Para o cálculo do custo em kWh, utilizou-se de 0,70 R\$.kWh⁻¹, dado extraído da distribuidora de energia do estado do Espírito Santo (EDP).

Tabela 20 - Custo de energia para o processo de produção de estruvita.

Equipamento	Quantidade	Potência (W)	Tempo de Operação (s)	kWh	Custo de operação (R\$)
Compressor de Ar	3	3,5	1200	0,0035	0,0024
Bomba dosadora	1	5,5	450	0,00069	0,0005
pHmetro	1	5	1200	0,0017	0,0012
Destilador de água	1	2000	14400	8,00	5,5848
Bomba de vácuo (Filtração)	1	180	5400	0,27	0,1885
Custo kWh	R\$	0,70		Total	5,78

Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se que o destilador de água é o equipamento com maior custo de operação, consumindo 2000 Wh para produzir 2 L de água destilada e, aproximadamente 150 L.h⁻¹ de água tratada para obter cerca de 2 L.h⁻¹, visando um produto com alto índice de pureza.

Na Tabela 21 encontram-se especificados os custos individuais de cada reagente utilizado nos experimentos. O efluente industrial é listado como tendo custo zero, uma vez que obtido gratuitamente.

Tabela 21 - Custo de Reagente para o processo de produção de estruvita

Reagente	R\$.kg ⁻¹
MgCl ₂ .6H ₂ O	47,00
Na ₂ HPO ₄ .7H ₂ O	81,00
NH ₄ Cl	76,00

Fonte: Obtido pelo autor.

A Tabela 22 mostra o custo de produção para cada ensaio da matriz experimental para a produção de estruvita.

Tabela 22 - Custo total de reagentes gasto no processo de produção.

Ensaio	Custo Total do Processo (R\$)	Custo de Produção (R\$.g⁻¹)
1 ou 3	1,96	0,87
2 ou 4	2,22	0,97
5 ou 7	5,88	0,31
6 ou 8	6,67	0,32
Ponto central	4,18	0,44

Fonte: Obtido pelo autor.

Em sua pesquisa sobre a recuperação de fósforo por meio da precipitação de estruvita para a produção de fertilizantes, MENDES (2022) constatou que o preço de venda da estruvita é aproximadamente 1225 R\$.ton⁻¹ (ou 1,23 R\$.g⁻¹). No entanto, o custo de produção pode variar entre 2600 a 14000 R\$.ton⁻¹, incluindo todos os custos operacionais.

Considerando apenas os custos de operação e de reagentes e desconsiderando outros custos envolvidos no processo, os custos de produção da estruvita neste estudo variaram entre 0,31 e 0,44 R\$.g⁻¹. Esses valores quando comparados ao preço de venda da estruvita de 1,23 R\$.g⁻¹, indicam uma viabilidade no processo de produção estruvita proposto neste estudo.

A viabilidade econômica da estruvita pode ser ainda mais promissora se a otimização da produção de óleo de microalgas se mostrar viável, sendo este o produto de interesse.

5.3 Etapa de cultivo de microalgas

Inicialmente, foi estabelecida a curva de calibração relacionando a absorbância pela densidade celular, como evidenciado na Tabela 23. A leitura da absorbância foi conduzida em 570 nm, conforme recomendado por LOURENÇO (2006). Dado que as microalgas possuem pigmentos fotossintetizantes, optou-se por utilizar comprimentos de onda que não correspondem ao pico de absorção desses pigmentos. A faixa de 570 nm representa um intervalo considerável afastado da absorção máxima de luz pelos pigmentos fotossintéticos. Isso resulta em uma absorbância registrada pouco

influenciada pelos pigmentos fotossintéticos, atribuindo-se principalmente às células em suspensão.

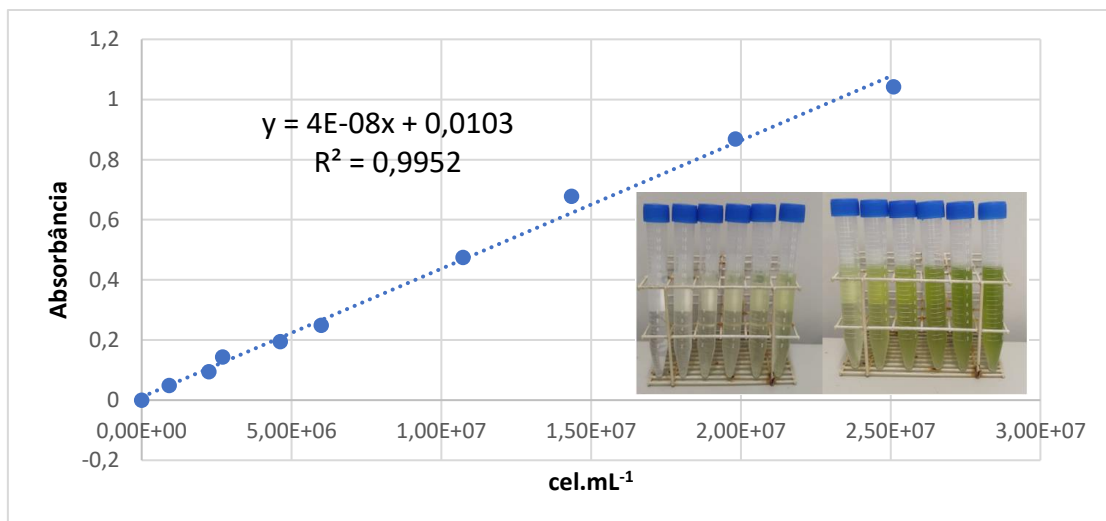
Tabela 23 - Dados para obtenção da curva de calibração.

Tubo	Volume de cultivo (mL)	Volume de água (mL)	nº de esporos 1	nº de esporos 2	nº de esporos Média	Concentração (cel.mL ⁻¹)	Absorbância
1	0	10	0	0	0	0,00E+00	-0,0004
2	0,2	9,8	14	23	18,5	9,25E+05	0,0486
3	0,4	9,6	41	49	45	2,25E+06	0,0946
4	0,6	9,4	56	52	54	2,70E+06	0,1436
5	0,8	9,2	97	88	92,5	4,63E+06	0,1943
6	1	9	117	123	120	6,00E+06	0,2493
7	2	8	211	218	214,5	1,07E+07	0,4747
8	3	7	288	286	287	1,44E+07	0,6782
9	4	6	428	365	396,5	1,98E+07	0,8686
10	5	5	504	500	502	2,51E+07	1,0426

Fonte: Elaborado pelo autor.

O Gráfico 11 ilustra a curva de calibração obtida, a qual foi empregada para avaliar o crescimento celular ao longo do cultivo. Posteriormente, estabeleceu-se uma densidade celular inicial padrão aplicada uniformemente em todos os fotobiorreatores como quantidade inicial dos microrganismos nos cultivos, definida como: $X_0 = 2,0 \times 10^4 \text{ cel.mL}^{-1}$.

Gráfico 10 - Curva de calibração da absorbância pela densidade celular.



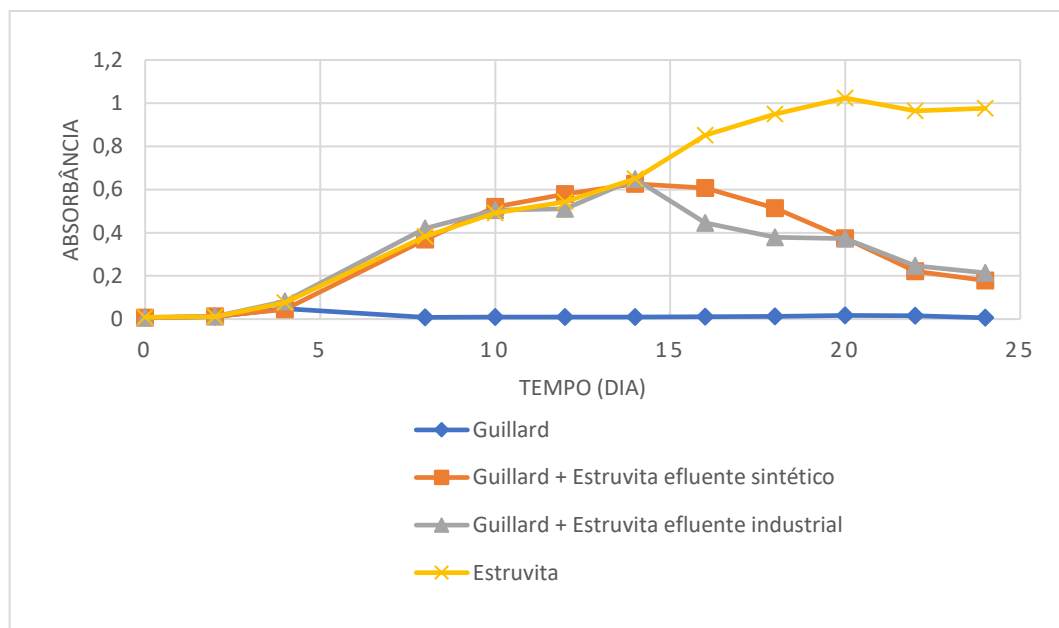
Fonte: Elaborado pelo autor.

Os cultivos foram realizados sem e com ajuste de pH conforme arranjo demonstrado na Tabela 8.

5.2.1 Crescimento celular

Estabelecida a densidade celular inicial, procedeu-se ao cultivo com medições a cada dois dias utilizando a câmara de Neubauer e realizando análises por espectroscopia UV-visível. O Gráfico 11 estão disponibilizados os resultados da absorbância ao longo do tempo nos cultivos realizados sem ajuste do pH conforme especificado na Tabela 8 e indicado na legenda do Gráfico 11.

Gráfico 11 - Crescimento celular sem correção do pH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se no Gráfico 11 que o cultivo realizado apenas o meio de Guillard como fonte nutricional não obteve sucesso sem a correção de pH. Notavelmente, o cultivo exclusivamente com estruvita sintética com fonte nutricional, apresentou o maior desenvolvimento em comparação aos demais cultivos. Esse cultivo manteve a fase de crescimento até o 20º dia, os cultivos “Guillard + estruvita sintética” e “Guillard + estruvita efluente industrial” permaneceram na fase de crescimento até o 10º dia.

Em relação a análise dos cultivos “Guillard + estruvita sintética” e “Guillard + estruvita efluente industrial” observa-se que as curvas de crescimento são semelhantes, indicando que as estruvitas produzidas sinteticamente e a partir do efluente industriais não apresentam diferenças visíveis. Isso justifica que as propriedades fertilizantes da estruvita obtida do efluente industrial são similares a estruvita produzida de forma sintética.

Quanto às fases da curva de crescimento, podem ser observadas ao longo dos cultivos, conforme demonstrados no Gráfico 11. A Tabela 24 detalha a duração de cada fase para o cultivo sem correção de pH.

Tabela 24 - Duração das fases da curva de crescimento para o cultivo sem correção de pH.

Fases	Guillard	Guillard + Estruvita efluente sintético	Guillard + Estruvita efluente industrial	Estruvita
Adaptação	Até 4º dia	Até 4º dia	Até 4º dia	Até 4º dia
Exponencial	-	4º ao 12º dia	4º até 12º dia	4º ao 20º dia
Estacionária	-	12º ao 16º dia	12º ao 16º dia	20º ao 24º dia
Declínio	A partir do 4º dia	A partir do 16º dia	A partir do 16º dia	-

Fonte: Elaborado pelo autor.

Estabelecidas as fases da curva de crescimento celular, calcularam-se os parâmetros de taxa de crescimento específico (μ) e velocidade de crescimento (k) utilizando as equações 4 e 5, respectivamente. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 25.

Tabela 25 - Parâmetros do cultivo sem correção de pH

	Guillard + estruvita sintética	Guillard + estruvita efluente industrial	Estruvita
μ (dia ⁻¹)	0,32	0,25	0,16
K (dia ⁻¹)	0,46	0,36	0,23
Densidade celular máxima (cel.mL ⁻¹)	1,54x10 ⁷	1,60x10 ⁷	2,53x10 ⁷

Fonte: Elaborado pelo autor.

Na análise comparativa entre a Tabela 25 e o Gráfico 11, destacam-se que embora a densidade celular máxima tenha sido atingida no cultivo exclusivo com estruvita como fonte de nutrientes, o cultivo “Guillard + estruvita sintética”, apresentou uma taxa de crescimento superior. Contudo é relevante ressaltar que a que a densidade celular foi aproximadamente 40% maior no cultivo exclusivo com estruvita. Adicionalmente, os cultivos “Guillard + estruvita sintética” e “Guillard + estruvita real”, apesar das diferenças na taxa de crescimento, obtiveram densidades celulares similares.

No estudo de PARSY et al. (2020), que abordou o cultivo da *Nannochloropsis oculata* em uma mistura de água do mar e água salina, suplementada com digerido líquido do processo de digestão anaeróbica como fonte de nutrientes, as taxas máximas de crescimento celular foram de 0,35, 0,27 e 0,16 dia⁻¹. Esses resultados estão em consonância com os apresentados na Tabela 25, indicando coerência com outros estudos na literatura.

A Tabela 26 fornece uma análise de variância dos parâmetros de cultivo celular, evidenciando uma variação significativa entre os cultivos realizados, com um nível de significância de 95%.

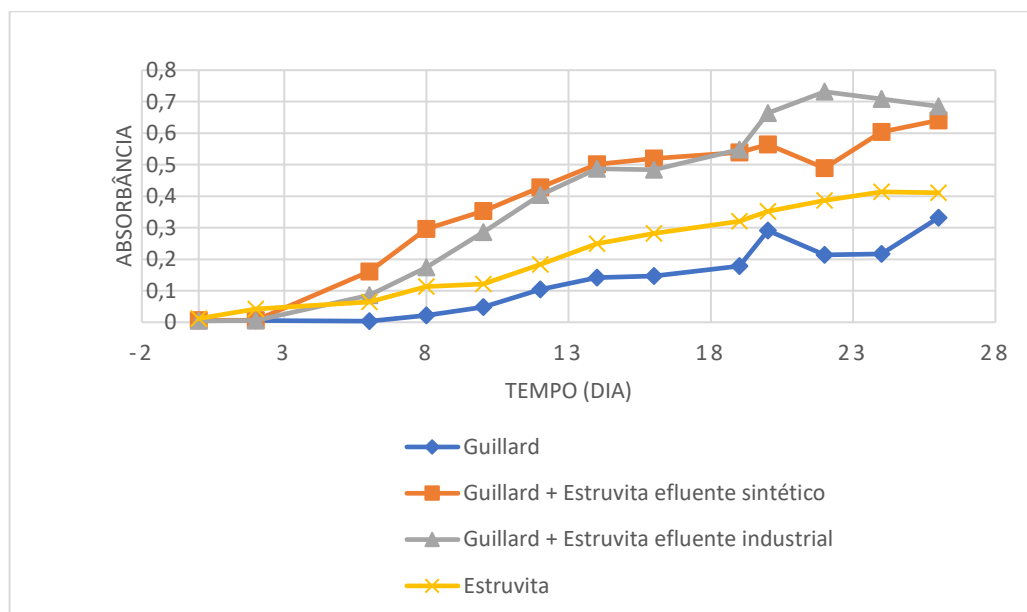
Tabela 26 – ANOVA para os parâmetros de cultivo celular.

Fonte da variação	SQ	gl	MQ	F	valor-P	F tabelado
Linhas	0,038233333	2	0,019117	31	0,03125	19
Colunas	0,017066667	1	0,017067	27,67568	0,034285	18,51282
Erro	0,001233333	2	0,000617			
Total	0,056533333	5				

Fonte: Obtido pelo autor.

Para avaliar a influência da correção do pH no meio cultivo sobre a variável resposta, realizou-se um novo cultivo, corrigindo o pH a cada dois dias para manter o valor de em torno de $7,5 \pm 0,3$. O Gráfico 12 ilustra o comportamento do crescimento celular no cultivo com correção de pH.

Gráfico 12 – Crescimento celular com correção de pH.



Fonte: Elaborado pelo autor.

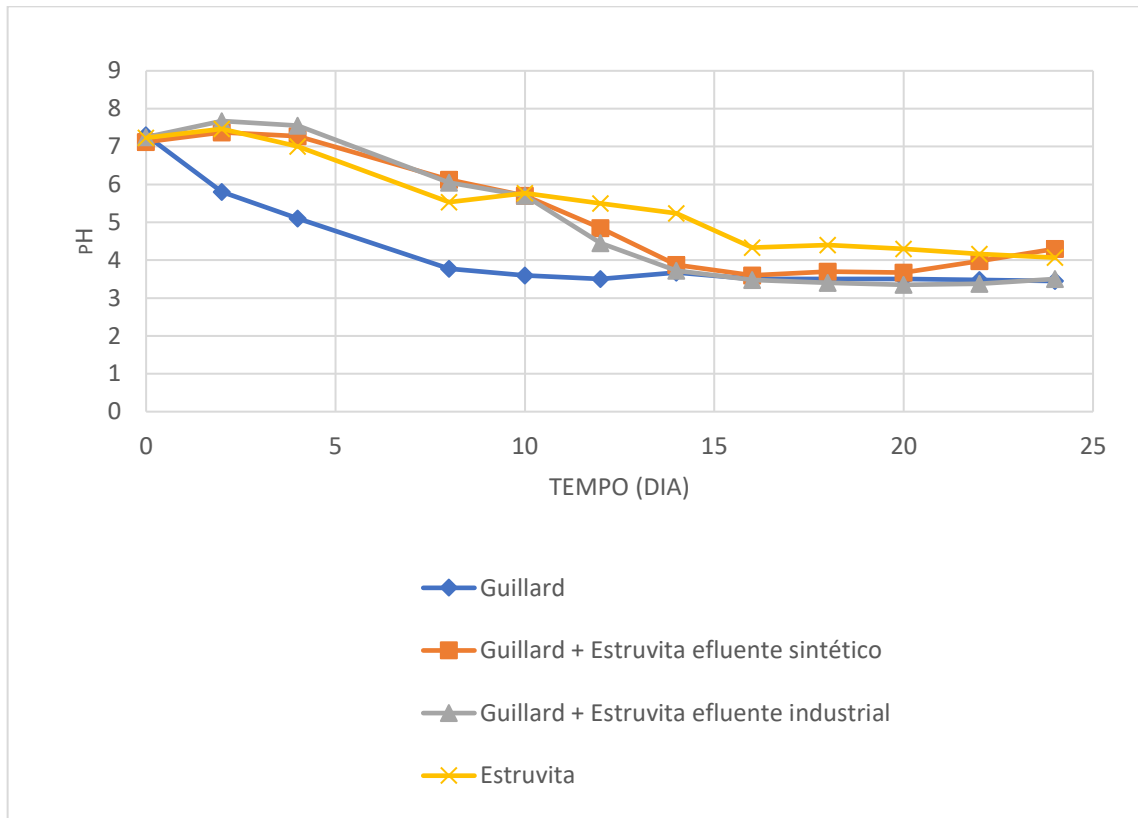
Comparando se os cultivos com e sem correção de pH, é evidente, primeiramente, que em relação ao cultivo utilizando apenas o meio de Guillard, houve um impacto significativo, pois foi observado crescimento celular. De acordo com RAZZAK et al. (2017), valores de pH alcalinos (pH 7 – 9) são benéficos para o crescimento de algas verdes de água salgada. No entanto, ao comparar o cultivo realizado apenas com estruvita, nota-se que o crescimento celular foi menor quando realizado com correção de pH em comparação com o cultivo sem correção de pH. Isso se justifica pelo fato de que a estruvita é um fertilizante indicado para meios mais ácidos, favorecendo a liberação dos nutrientes em sua composição. Analisando os demais cultivos, observa-se, que os máximos valores de absorbância para os cultivos “Guillard + estruvita sintética” e “Guillard + estruvita efluente industrial” realizados com correção de pH foram semelhantes ao cultivo sem correção de pH. No entanto, a taxa de crescimento ao longo do tempo foi maior com correção de pH, exigindo mais tempo para atingir a densidade celular máxima.

5.2.2 pH do cultivo

O Gráfico 13 ilustra o comportamento do pH no cultivo realizado sem correção de pH. Durante o cultivo de microalgas, ocorre a fotossíntese, na qual as microalgas absorvem dióxido de carbono (CO_2) da água e liberam oxigênio (O_2), resultando em

um aumento na concentração de íons hidrogênio (H^+) na água. Isso leva à acidificação da solução, refletida na diminuição do pH (NOGUEIRA; VIANA; SANTOS, 2023). Portanto, a análise do pH é fundamental, pois serve como indicativo do crescimento celular no meio.

Gráfico 13 - Desenvolvimento do pH do cultivo.



Fonte: Elaborado pelo autor.

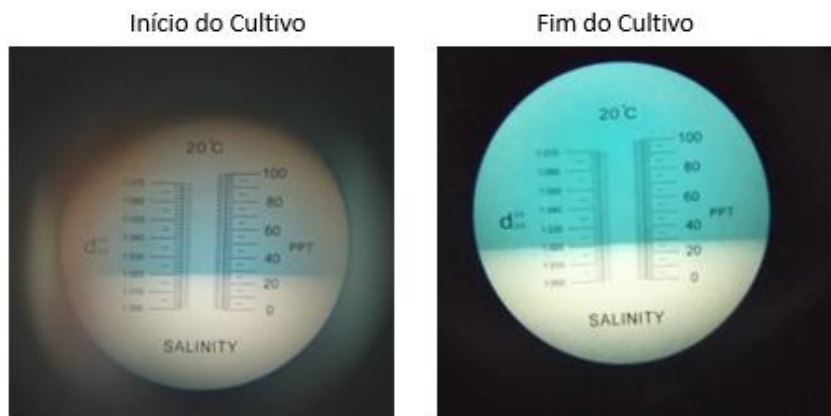
Na comparação entre os cultivos realizados, destaca-se que o cultivo de Guillard, o único conduzido sem a presença de estruvita, seja como aditivo nutricional ou exclusivamente com estruvita, evidenciou um declínio mais acelerado do pH. Esse comportamento está em consonância com a curva de crescimento celular, na qual não foi observado crescimento.

A qualidade de um fertilizante está intrinsecamente relacionada à taxa mais lenta de perda de nutrientes por lixiviação, e essa característica é distinta da estruvita. Comparativamente, a estruvita exhibe excelência em qualidade quando confrontada com os fertilizantes convencionais (TANG et al., 2019).

5.2.3 Salinidade

A Figura 18 exemplifica a avaliação da salinidade utilizando-se um refratômetro de salinidade. Isso permitiu averiguar que o teor de sal do meio permaneceu constante no início e no término do cultivo em todos os experimentos realizados, como demonstrado na Figura 18.

Figura 18 – Medição da salinidade a partir de um refratômetro.

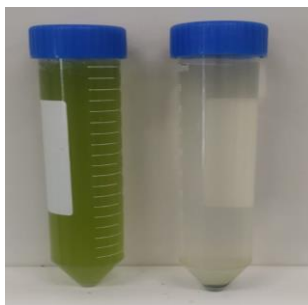


Fonte: Obtido pelo autor.

5.2.4 Rendimento de biomassa

Após o período de cultivo, procede-se à colheita das microalgas. Em seguida, a biomassa foi centrifugada, visando assegurar o máximo de rendimento de biomassa. A centrífuga foi operada a 2600 rpm, por 3 minutos utilizando-se tubos Falcon de 50 mL. Para garantir a eficácia do processo, foram realizadas as análises de absorvância antes e após a centrifugação do sobrenadante, conforme representado na Figura 20. O procedimento demonstrou uma eficiência de remoção de 93% em relação à absorvância inicial.

Figura 19 - Efeito do processo de centrifugação na colheita de microalgas.



Fonte: Obtido pelo autor.

Após o processo de centrifugação, a biomassa úmida foi submetida à secagem em estufa a 40 °C. Os dados resultantes desse processo foram quantificados e estão detalhados na Tabela 27.

Tabela 27 – Concentração da biomassa obtida no cultivo sem controle de pH.

	Concentração de biomassa (g.L ⁻¹)
Guillard	-
Guillard + estruvita sintética	0,42
Guillard + estruvita efluente industrial	0,29
Estruvita	0,53

Fonte: Elaborado pelo autor.

Analisando a Tabela 27, observa-se que o cultivo utilizando meio de Guillard não apresentou resultados, uma vez que o cultivo não prosperou sem correção de pH. Entre os demais cultivos, destaca-se que o cultivo “Estruvita” obteve uma maior concentração de biomassa, o que era esperado, dado que foi o cultivo com maior densidade celular.

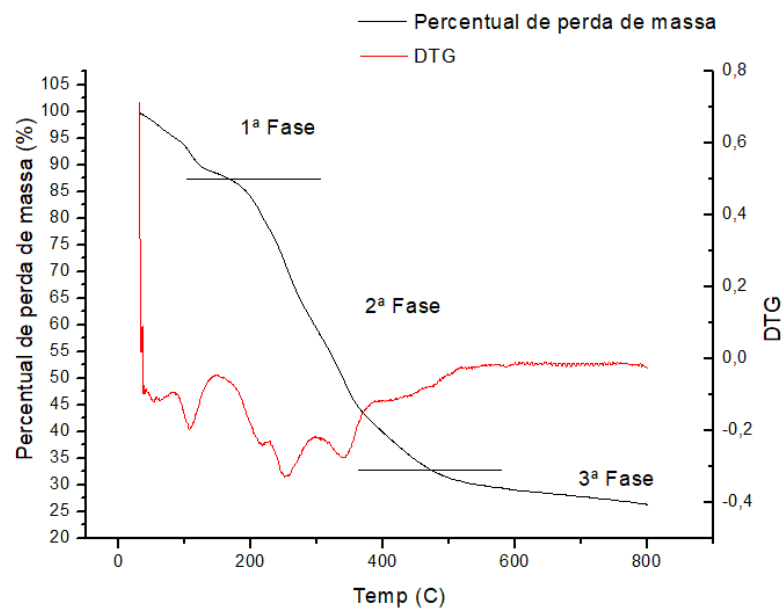
Em um estudo conduzido por OLIVEIRA et al. (2020) a microalga *N. oculata* foi cultivada em meio Guillard F/2, com salinidade 20 ppt em condições de aeração e iluminação constantes de 7.000 lux e temperatura a 24 °C. Nesse estudo, foi obtida uma concentração mínima de biomassa de 2,38 g.L⁻¹, valor superior ao encontrado neste trabalho. Essa disparidade pode ser justificada pelo período prolongado de colheita utilizado no referido estudo, enquanto neste trabalho, a colheita durou dias devido a utilização de uma única centrífuga. A interrupção do cultivo pode ter

contribuído para a degradação da biomassa obtida, mesmo considerando que a densidade celular encontrada neste trabalho foi similar ou superior a estudos anteriores envolvendo o cultivo de *N. oculata*.

5.2.5 Análise termogravimétrica da biomassa

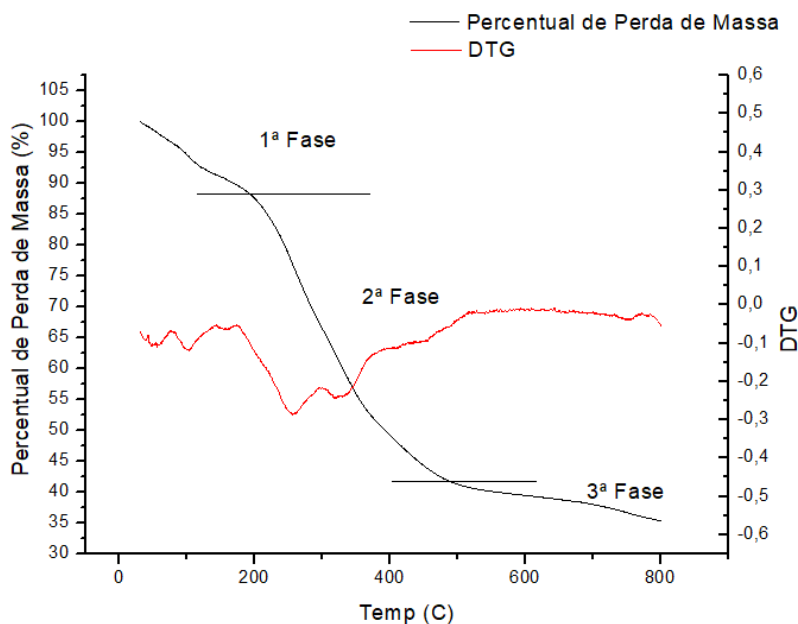
Os Gráficos 14 e 15 ilustram a análise das propriedades pirolíticas da biomassa microalgal por meio da técnica termogravimétrica (TGA). O processo de decomposição térmica da biomassa microalgal evidenciou três fases distintas, sendo que a maior parte do teor de umidade e dos compostos altamente voláteis foi perdida na primeira fase, ocorrendo até uma temperatura de 200 °C. A redução máxima da biomassa foi observada durante a segunda fase, que compreende em temperaturas de 200 e 500 °C.

Gráfico 14 - Análise termogravimétrica para o cultivo "estruvita"



Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico 15 - Análise TGA para o cultivo "Guillard + estruvita sintética".



Fonte: Obtido pelo autor.

Ao fazer a caracterização de espécies de microalgas *nanocloropsis* por meio de análise termogravimétrica, MARCILLA et al. (2009) observaram que em concordância com a literatura, o TGA e o DTG correspondentes às microalgas mostram três etapas principais de decomposição sendo, temperatura menor que 180 °C correspondente à desidratação, entre 180 e 540 °C correspondente à desvolatilização e em temperaturas maiores que 540 °C correspondente à lenta decomposição do resíduo sólido resultante da etapa anterior. E os resultados obtidos permitem observar que a principal etapa de decomposição (entre 180-540 °C) é uma etapa complexa, envolvendo pelo menos três etapas sobrepostas, os picos sobrepostos observados na curva DTG correspondente. Resultados similares ao encontrado no presente trabalho, em que se observam três picos evidente presentes na segunda etapa (Gráficos 14 e 15). Vale constar, que os resíduos fixos foram de aproximadamente 30% a 800 °C, enquanto MARCILLA et al. (2009) obtiveram aproximadamente 40%. A diferença, pode estar relacionada com a diferença na metodologia empregada na análise termogravimétrica.

No estudo de ARIF et al. (2021), a decomposição dos principais compostos orgânicos presentes na biomassa microalgal, como lipídios, proteínas e carboidratos, foi identificada na segunda fase, indicando que essa etapa é reconhecida como zona pirolítica ativa. Na última fase, ocorreu a decomposição de compostos termicamente

estáveis a 500-800 °C, resultando na formação de biocarvão. A curva termogravimétrica (TGA) da biomassa, obtida em ambos os ensaios, apresentou comportamento semelhante, representando uma perda de biomassa de 10% a 15% na primeira fase, 45% a 50% na segunda e 10% a 15% na fase final.

Os espectros termogravimétricos diferenciais (DTG) para toda a biomassa de microalgas exibiram um pico de desvolatilização à temperatura de 170-270 °C, indicando a máxima decomposição da biomassa. Dois outros picos importantes foram observados à direita e à esquerda dos picos principais nas faixas de temperatura de 90 a 110 °C e 330-370°C, respectivamente. Esse padrão comportamental foi consistente em todos os cultivos.

6. CONCLUSÃO

Neste estudo foi avaliado a viabilidade nutricional da estruvita sintetizada em reator *air-lift* para o cultivo de microalgas, buscando oferecer uma alternativa de produção eficiente como fonte de nutrientes, em substituição ou complementação aos insumos atualmente utilizados. Os resultados apresentados indicam um rendimento de 95% de precipitados, formados, consistiam predominantemente em estruvita, tanto a partir de um efluente sintético quanto industrial.

Diante das variáveis estudadas, a concentração de amônio destacou-se como a principal influenciadora do processo, alcançando índices de 93% de remoção de Mg^{2+} , 98,1% de remoção de NH_4^+ e aproximadamente 99,9% de remoção de PO_4^{3-} para um efluente sintético. A estruvita obtida demonstrou alta estabilidade estrutural por meio da análise do potencial Zeta.

Ao avaliar o potencial da estruvita produzida no cultivo da microalga *Nannochloropsis oculata*, conclui-se que ela é adequada, atingindo uma densidade celular de $2,57 \times 10^7$ cel.mL⁻¹. Os cultivos com estruvita como aditivo nutricional em relação ao meio de Guillard mostraram-se promissores.

A comparação entre a estruvita produzida sinteticamente e a partir de um efluente industrial, revelou comportamento de crescimento celular semelhante, indicando que o potencial nutricional da estruvita industrial foi equiparável ao da sintética.

A análise termogravimétrica da biomassa cultivada confirmou a presença de bio-óleo, um resultado promissor, considerando que o bio-óleo derivado de microalgas é reconhecido como biocombustível de 3ª geração.

Em resumo, os resultados satisfatórios sob as condições experimentais estudadas permitem a produção de um fertilizante a partir do reator *air-lift* estudado, utilizando a estruvita como fonte nutricional no cultivo da microalga *Nannochloropsis oculata*. Apesar dos rendimentos de biomassa estarem abaixo da média da literatura, as densidades celulares obtidas são comparáveis, sugerindo a necessidade de aprimoramentos nas práticas de colheita de microalgas.

7. PROPOSTAS FUTURAS

- Avaliar o potencial da estruvita no cultivo de diferentes espécies de microalgas;
- Influência da estruvita no teor lipídico no cultivo de microalgas;
- Influência da temperatura na morfologia do cristal estruvita;
- Análise da supersaturação no crescimento do cristal estruvita;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

4500-P PHOSPHORUS - Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. Disponível em:

<<https://www.standardmethods.org/doi/10.2105/SMWW.2882.093>>. Acesso em: 9 nov. 2023.

ABNT. Águas - Determinação da dureza total - Método titulométrico do EDTA - Na-Método de ensaio. Disponível em:

<<https://www.abntcatalogo.com.br/norma.aspx?Q=QjNGRVllcnoyM0VxNF14dEMxelA4Y3lXM3FETWVzZHJvdEtEMWlZTlZkND0%3d#>>. Acesso em: 5 jun. 2022.

AKA, R. J. N. et al. Nutrient recovery through struvite precipitation from anaerobically digested poultry wastewater in an air-lift electrolytic reactor: Process modeling and cost analysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 465, p. 142825, 1 jun. 2023.

ALBUQUERQUE, L.; DA SILVA, A. Separação de cristais de estruvita de percolado de lodo por flotação por ar dissolvido. 6 set. 2013.

AMORIM, L. L. G.; VARGAS, K. P.; JESUS, E. H. A. DE. **ANÁLISE DE EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE LODO ATIVADO NO TRATAMENTO DE EFLUENTES DE UM CURTUME NA CIDADE DE UERLÂNDIA-MG.** (L. L. G. Amorim, K. P. Vargas, E. H. A. de Jesus, Eds.)V Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental. **Anais...**2014. . Acesso em: 5 jul. 2022

APHA. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater Analysis. . **Scientific Research Publishing**, 2005.

ARIF, M. et al. A complete characterization of microalgal biomass through FTIR/TGA/CHNS analysis: An approach for biofuel generation and nutrients removal. **Renewable Energy**, v. 163, p. 1973–1982, 1 jan. 2021.

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Pesquisa Setorial.** Disponível em: <http://anda.org.br/pesquisa_setorial/>. Acesso em: 31 maio. 2022.

AVERSARI, M. et al. Cultivo de microalgas em meio alternativo e de baixo custo, enriquecido com resíduos de compostagem: uma proposta para melhoria de vida dos pescadores da Paraíba. **Revista Brasileira de Gestao Ambiental e Sustentabilidade**, v. 5, n. 11, p. 969–985, 31 dez. 2018.

BARBOSA, T. R. **REMOÇÃO DE AMÔNIA ATRAVÉS DA PRECIPITAÇÃO DA ESTRUVITA EM UM REATOR AIRLIFT: CONSTRUÇÃO DE UMA UNIDADE EXPERIMENTAL E ANÁLISE DE EFICIÊNCIA DO PROCESSO.**

CAI, T.; PARK, S. Y.; LI, Y. Nutrient recovery from wastewater streams by microalgae: Status and prospects. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 19, p. 360–369, 1 mar. 2013.

CARNEIRO, A. et al. Uso de Microalgas para Produção de Biodiesel. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 5, 22 dez. 2018.

CHAI, W. S. et al. Multifaceted roles of microalgae in the application of wastewater biotreatment: A review. **Environmental Pollution**, v. 269, p. 116236, 15 jan. 2021.

CHEW, K. W. et al. Effects of water culture medium, cultivation systems and growth modes for microalgae cultivation: A review. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 332–344, 1 out. 2018.

COSTA, M. H. J. DA et al. Occurrences and applications of microalgae consortium: a systematic review of the literature. **Research, Society and Development**, v. 11, n. 1, p. e11511124421–e11511124421, 3 jan. 2022.

CRUZ, R. P.; SANTIAGO, B. L. S.; PEREIRA, E. L. MICROALGAS COMO MATÉRIA-PRIMA NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL: UMA REVISÃO. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 5, n. 3, p. 0244–0256, 28 jun. 2019.

DE TEVES INÁCIO, C. et al. Precipitação de Estruvita em Lixiviado de Compostagem para uso como Fertilizante Struvite Precipitation in Composting Leachate for Use as Fertilizer. **Rev. Virtual Quim**, v. 2022, n. 5, p. 870–876, [s.d.].

DERJAGUIN, B.; LANDAU, L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. **Progress in Surface Science**, v. 43, n. 1–4, p. 30–59, 1 maio 1993.

DIAS, G. et al. BIORREMEDIAÇÃO DE EFLUENTES POR MEIO DA APLICAÇÃO DE MICROALGAS - UMA REVISÃO. **Química Nova**, v. 42, n. 8, p. 891–899, 21 out. 2019.

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 3925–3940, 1 set. 2002.

FRARE, L. M.; GIMENES, M.; PEREIRA, N. Correlações para estimativas de custos na remoção de ácido sulfídrico de biogás = Correlations for cost estimates in the sulfidric acid removal from biogas. **Acta Scientiarum Technology**, 2006.

FROMBERG, M.; PAWLIK, M.; MAVINIC, D. S. Induction time and zeta potential study of nucleating and growing struvite crystals for phosphorus recovery improvements within fluidized bed reactors. **Powder Technology**, v. 360, p. 715–730, 15 jan. 2020.

GALINA, D.; PORTO, P. S. DA S.; FREITAS, R. R. DE. Study of the technologies for biodiesel production from microalgae of the genus *nannochloropsis*. **Research, Society and Development**, v. 7, n. 12, 23 ago. 2018.

GERHARDT, R.; REISDORFER, G.; CARDOSO, M. G. Remoção de nitrogênio e fósforo de efluente industrial através da precipitação de estruvita. **Tecno-Lógica**, v. 22, n. 1, p. 35–40, 22 jan. 2018.

GOLDEMBERG, J. Pesquisa e desenvolvimento na área de energia. **São Paulo em Perspectiva**, v. 14, n. 3, p. 91–97, jul. 2000.

GUTIÉRREZ ORTIZ, F. J. Techno-economic assessment of supercritical processes for biofuel production. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 160, p. 104788, 1 jun. 2020.

HIBBERD, D. J. Notes on the taxonomy and nomenclature of the algal classes Eustigmatophyceae and Tribophyceae (synonym Xanthophyceae). **Botanical Journal of the Linnean Society**, v. 82, n. 2, p. 93–119, 1 fev. 1981.

HIGARASHI, M. M. et al. A utilização de sistemas de aeração interminente para redução de amônia dos efluentes da suinocultura. **Revista Acta Ambiental Catarinense**, v. 6, n. 1/2, p. 35–42, 2009.

INÁCIO, C. DE T. et al. Struvite Precipitation in Composting Leachate for Use as Fertilizer. **Revista Virtual de Química**, 2022.

JUNIOR, A. A. M.; BUENO, O. D. C. Participação da energia fóssil na produção dos fertilizantes industriais nitrogenados com ênfase na uréia. **Revista Energia na Agricultura**, p. 442–447, dez. 2015.

LE CORRE, K. S. et al. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review. <http://dx.doi.org/10.1080/10643380701640573>, v. 39, n. 6, p. 433–477, 2009.

- LI, B. et al. Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design. **Science of The Total Environment**, v. 648, p. 1244–1256, 15 jan. 2019.
- LI, W.; ZHANG, H. Decomposition analysis of energy efficiency in China's Beijing-Tianjin-Hebei region. **Polish Journal of Environmental Studies**, v. 26, n. 1, p. 189–203, 2017.
- LOURENÇO, S. O. **Cultivo de microalgas marinhas Princípios e aplicacoes**. [s.l: s.n.].
- MAGRO, F. G. et al. Bioethanol Production Using Microalgae: A Review. **Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 37, n. 1, p. 159–174, 16 mar. 2016.
- MALAKOOTIAN, M. et al. Growth and Lipid Accumulation in Response to Different Cultivation Temperatures in *Nannochloropsis Oculata* for Biodiesel Production . **Environmental Health Engineering and Management Journal**, p. 29–34, 28 fev. 2016.
- MANNHEIMER, W. A. et al. Microscopia dos materiais : uma introdução. 2002.
- MARCILLA, A. et al. Characterization of microalgal species through TGA/FTIR analysis: Application to *nannochloropsis* sp. **Thermochimica Acta**, v. 484, n. 1–2, p. 41–47, 20 fev. 2009.
- MARTINS, G. B.; FERNANDES, V. DE O. Efeitos da depleção de nitrogênio sobre a biomassa e produção lipídica de três espécies de microalgas. **Iheringia, Série Botânica**, v. 71, n. 2, p. 117–123, 19 set. 2016.
- MEIRA, R. C. DE S. Otimização da síntese de estruvita e seus análogos visando a recuperação de fósforo, magnésio, nitrogênio e potássio de águas residuais. **1 CD-ROM**, 13 mar. 2020.
- MENDES, J. N. Recuperação de nutrientes da urina humana por precipitação de estruvita. **Locus: Repositório Institucional da UFV**, 23 dez. 2019.
- MENDES, L. S. F. Recuperação de fósforo através da precipitação de estruvite para a produção de fertilizantes. **Recuperação de fósforo através da precipitação de estruvite para a produção de fertilizantes**, 17 out. 2022.
- MOREIRA, F. A. REMOÇÃO DE AMÔNIA EM LIXIVIADO DE ATERRO SANITÁRIO COMO ESTRUVITA. **Universidade Federal de Minas Gerais**, 2009.
- MORITA, D. M.; AVILA, R. D. L.; AIDAR, F. N. Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 24, n. 4, p. 637–654, 1 jul. 2019.

MUYS, M. et al. A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. **Science of The Total Environment**, v. 756, p. 143726, 20 fev. 2021.

NASCIMENTO, R. ANÁLISE DA REDUÇÃO ENERGÉTICA E DE INSUMO ATRAVÉS DA ALTERAÇÃO DE PARÂMETROS PROMOTORES DE CRESCIMENTO MICROALGAL DA ESPÉCIE *Nannochloropsis oculata*. [s.l: s.n.].

NOGUEIRA, S. M. S.; VIANA, A. F.; SANTOS, P. F. DOS. Acidificação oceânica: uma questão negligenciada. **Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology**, v. 27, n. 2, p. 2–7, 18 out. 2023.

OGINO, C. M. et al. Poder de compra, preço e consumo de fertilizantes minerais: uma análise para o centro-oeste brasileiro. **Revista de Economia e Sociologia Rural**, v. 59, n. 1, 31 jul. 2020.

OLIVEIRA, I. B. R. DE et al. Influência da depleção da fonte de nitrogênio no meio de cultura sobre o rendimento de biomassa da *nannochloropsis oculata* / Influence of the depletion of the nitrogen source in the culture media on the biomass income of *nannochloropsis oculata*. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, n. 2, p. 5670–5675, 4 fev. 2020.

OLIVEIRA, M. P.; MALAGOLLI, G. A.; CELLA, D. **MERCADO DE FERTILIZANTES: dependência de importações do Brasil**. Disponível em: <<https://revista.fatectq.edu.br/index.php/interfacetecnologica/article/view/606>>. Acesso em: 8 maio. 2022.

PARSY, A. et al. Cultivation of *Nannochloropsis oculata* in saline oil & gas wastewater supplemented with anaerobic digestion effluent as nutrient source. **Algal Research**, v. 50, p. 101966, 1 set. 2020.

RAZZAK, S. A. et al. Biological CO₂ fixation with production of microalgae in wastewater – A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 379–390, 1 set. 2017.

ROCHA MORETO, E. et al. ANÁLISE BIBLIOMÉTRICA DE ALTERNATIVAS PARA REMOÇÃO DE NUTRIENTES DE ÁGUAS RESIDUAIS NAS BASES SCOPUS, WEB OF SCIENCE E SCIELO. **Brazilian Journal of Production Engineering**, p. 133–149, 17 dez. 2020.

SÁNCHEZ LEDESMA, L. M. Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico. 9 out. 2015.

SHADDEL, S. et al. Engineering of struvite crystals by regulating supersaturation – Correlation with phosphorus recovery, crystal morphology and process efficiency. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 1, p. 102918, 1 fev. 2019.

SHARMA, N. et al. Effect of catalyst and temperature on the quality and productivity of HTL bio-oil from microalgae: A review. **Renewable Energy**, v. 174, p. 810–822, 1 ago. 2021.

SHIH, K.; YAN, H. The Crystallization of Struvite and Its Analog (K-Struvite) From Waste Streams for Nutrient Recycling. **Environmental Materials and Waste: Resource Recovery and Pollution Prevention**, p. 665–686, 1 jan. 2016.

SPERLING, M. VON. **Introdução à qualidade das águas e aos tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1996. v. 1

SUPARMANIAM, U. et al. Insights into the microalgae cultivation technology and harvesting process for biofuel production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 115, p. 109361, 1 nov. 2019.

TANG, C. et al. New insights into the interaction between heavy metals and struvite: Struvite as platform for heterogeneous nucleation of heavy metal hydroxide. **Chemical Engineering Journal**, v. 365, p. 60–69, 1 jun. 2019.

THERIAULT, E. J. The Orthotolidine Reagent for Free Chlorine in Water. **Public Health Reports (1896-1970)**, v. 42, n. 10, p. 668, 1927.

TURTON, R. et al. **Analysis, Synthesis and Design of Chemical Processes - - Google Livros**. 3^a ed. [s.l: s.n.].

ZANELLA, L.; VIANELLO, F. Microalgae of the genus *Nannochloropsis*: Chemical composition and functional implications for human nutrition. **Journal of Functional Foods**, v. 68, p. 103919, 1 maio 2020.

ZHUANG, L. L. et al. The characteristics and influencing factors of the attached microalgae cultivation: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 94, p. 1110–1119, 1 out. 2018.

APÊNDICE A

Tabela A. 1 - Tabela ANOVA para a remoção de magnésio.

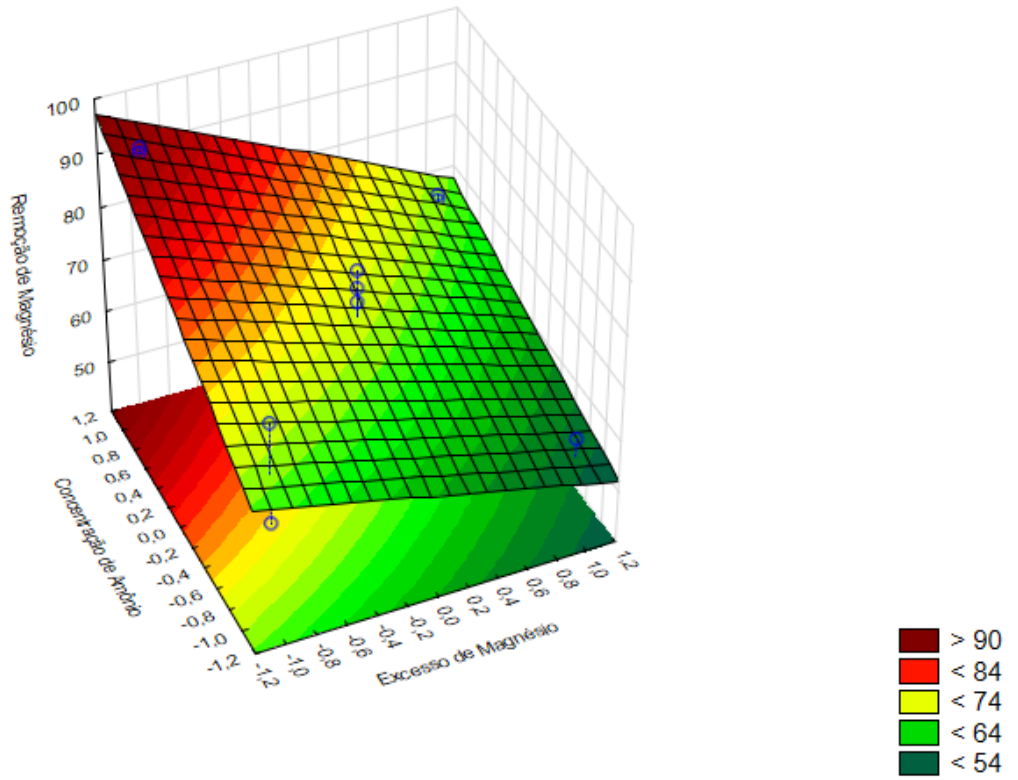
	SQ	GL	MQ	F	p
(1) Excesso de Magnésio	712,909	1	712,9088	76,53725	0,012815
(2) Vazão de Ar	18,483	1	18,4832	1,98434	0,294284
(3) Concentração de Amônio	708,761	1	708,7613	76,09198	0,012888
1 com 2	68,914	1	68,9138	7,39852	0,112757
1 com 3	47,726	1	47,7264	5,12387	0,151912
2 com 3	17,940	1	17,9401	1,92603	0,299586
Falta de Ajuste	95,634	1	95,6345	10,26723	0,085143
Erro Puro	18,629	2	9,3145		
Soma Quadrática Total	1758,195	10			

Fonte: Obtido pelo autor.

A análise de variância (ANOVA) aplicada para o percentual de remoção de magnésio apresentado na Tabela A.1 foi considerado ajustado aos dados experimentais quando o coeficiente de determinação (R^2) foi igual ou maior que 93% e ajustado de 78%. A análise constata que as variáveis concentração de amônio e excesso de magnésio com probabilidade maior que 95% foram consideradas significantes para o modelo, contudo as interações entre as variáveis não foram significativas.

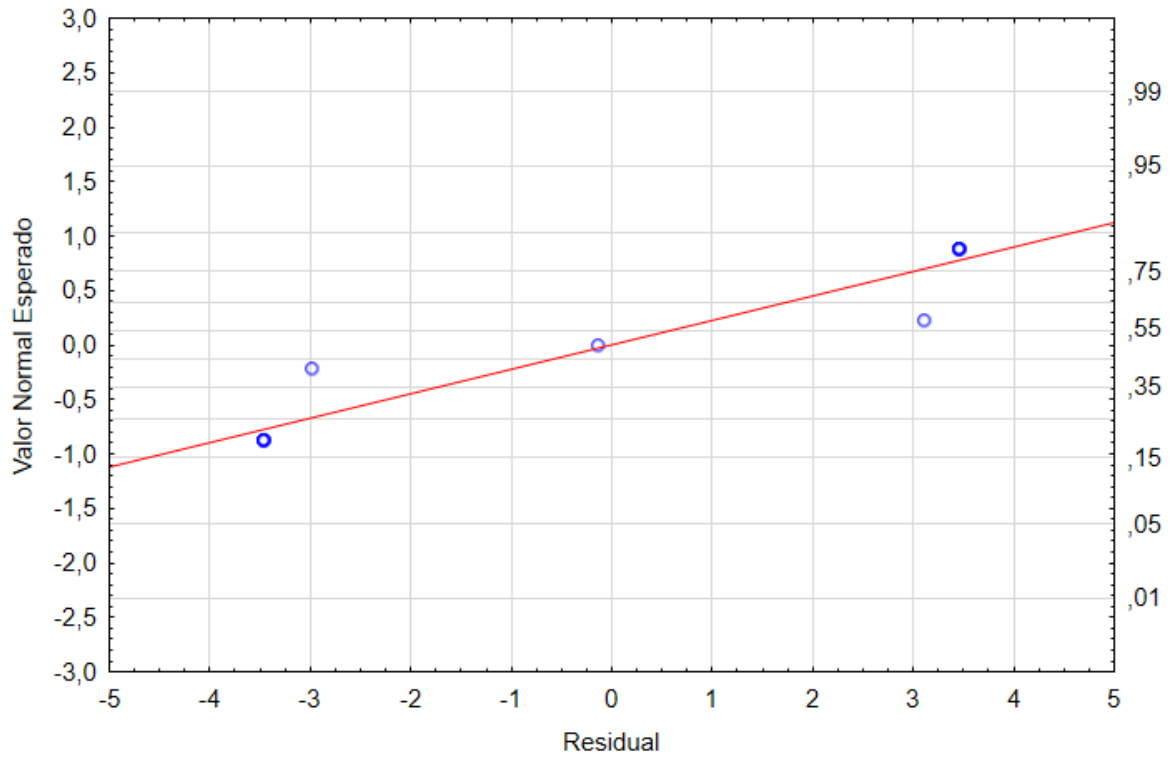
O Gráfico A.1. mostra a superfície de resposta do modelo para remoção de magnésio em que para maiores concentrações de amônio e menores excesso de magnésio a região de máximo é atingida. O gráfico de probabilidade normal (Gráfico A.2.) constata que os resíduos para o modelo em relação a remoção de magnésio possuem uma distribuição normal.

Gráfico A. 1 - Gráfico de superfície para a remoção de magnésio.



Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico A. 2 - Probabilidade normal para a remoção de magnésio.



Fonte: Obtido pelo autor.

A análise de variância (ANOVA) aplicada para o percentual de remoção de amônio apresentado na Tabela A.2 foi considerado ajustado aos dados experimentais quando o coeficiente de determinação (R^2) foi igual ou maior que 86,5% e coeficiente ajustado de 55,1%. A análise constata que a variável concentração de amônio com probabilidade maior que 95% foi considerada significativa para o modelo.

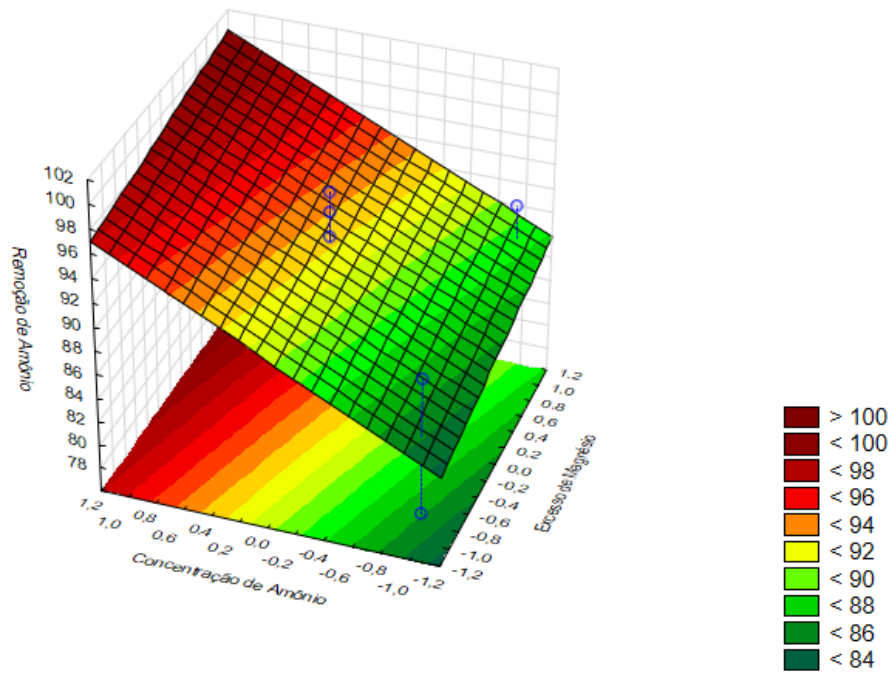
Tabela A. 2 – ANOVA para a remoção de amônio.

	SQ	GL	MQ	F	P
(1) Excesso de Magnésio	19,4688	1	19,4688	5,37317	0,146334
(2) Vazão de Ar	2,3980	1	2,3980	0,66184	0,501363
(3) Concentração de Amônio	231,3400	1	231,3400	63,84730	0,015304
1 com 2	43,8048	1	43,8048	12,08964	0,073689
1 com 3	0,2738	1	0,2738	0,07557	0,809193
2 com 3	1,7861	1	1,7861	0,49293	0,555330
Falta de Ajuste	66,1919	2	33,0959	9,13411	0,098677
Erro Puro	7,2467	2	3,6233		
Soma Quadrática Total	372,5101	10			

Fonte: Obtido pelo autor.

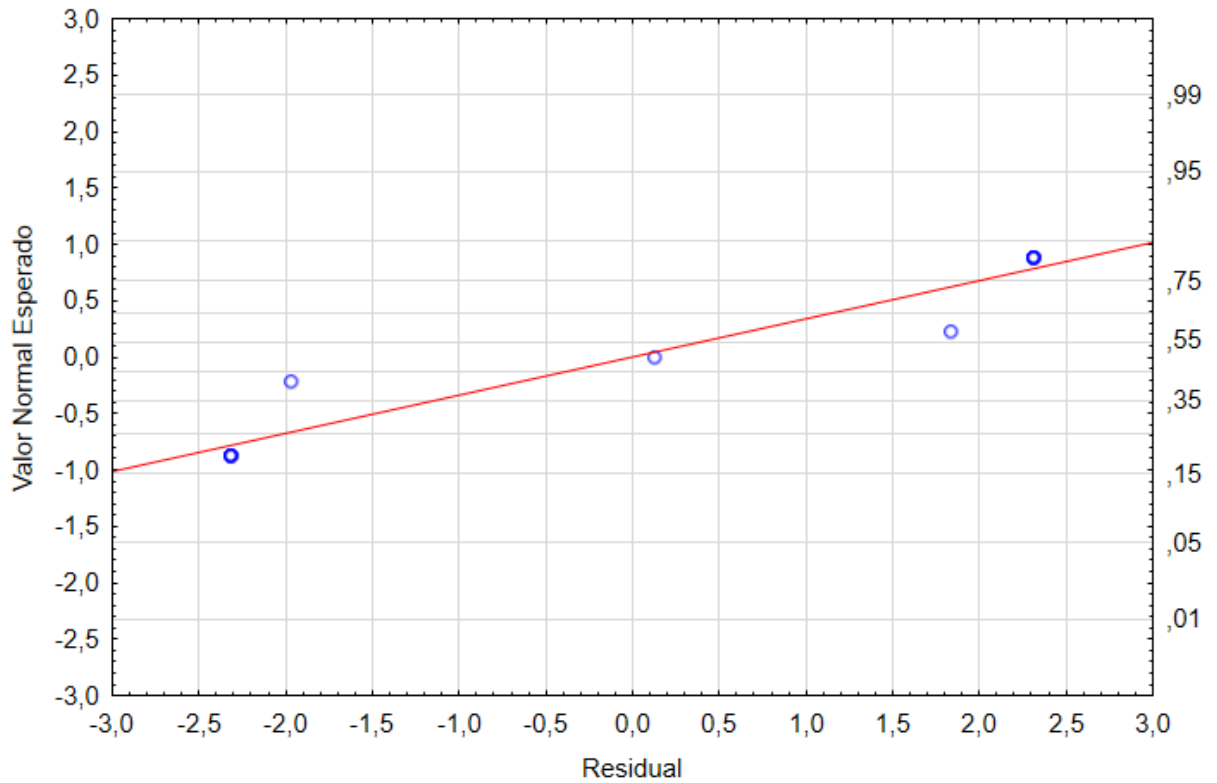
O Gráfico A.3 mostra a superfície de resposta do modelo para remoção de amônio, onde para maiores concentrações de amônio a região de máximo é atingida, e independe das demais variáveis. O gráfico de probabilidade normal (Gráfico A.4) constata que os resíduos para o modelo em relação a remoção de amônio possuem uma distribuição normal.

Gráfico A. 3 - Gráfico de superfície para a remoção de amônio.



Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico A. 4 - Probabilidade normal para a remoção de amônio.



Fonte: Obtido pelo autor.

A análise de variância (ANOVA) aplicada para o percentual de remoção de fosfato (Tabela A.3) foi considerado ajustado aos dados experimentais quando o coeficiente de determinação (R^2) foi igual ou maior que 94% e coeficiente ajustado de 80,8%. A análise constata que as variáveis concentração de amônio e excesso de magnésio, com probabilidade maior que 95%, foram consideradas significante para o modelo.

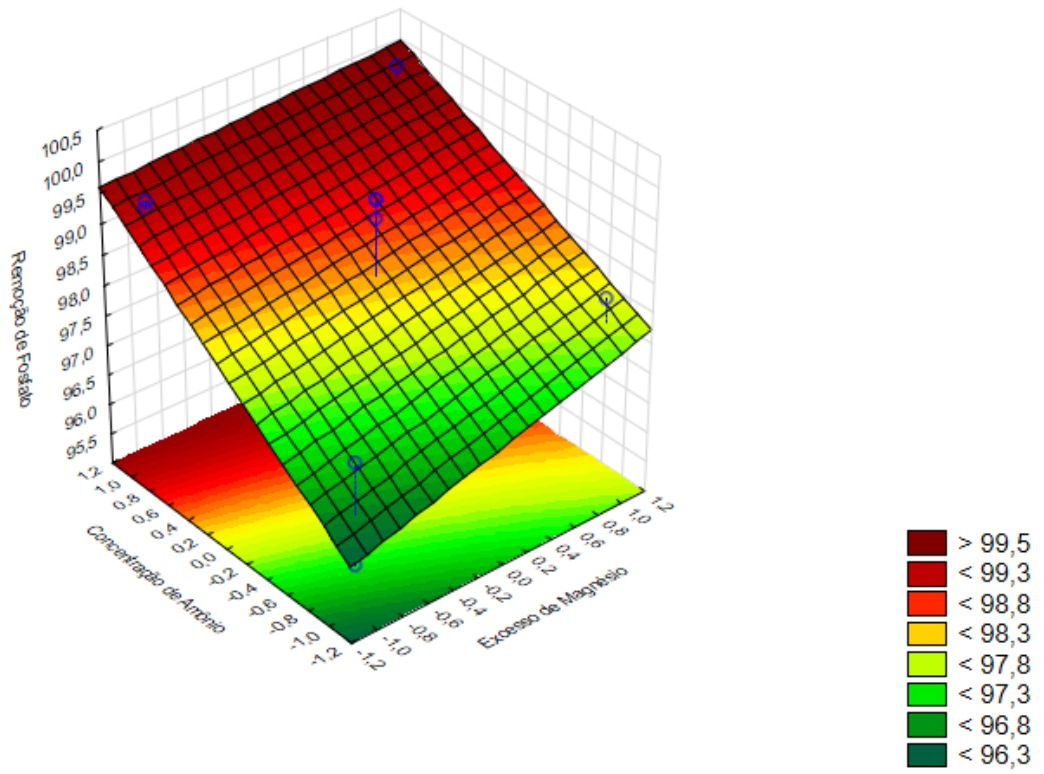
Tabela A. 3 - ANOVA para a remoção de fosfato.

	SQ	GL	MQ	F	p
Curvatura	2,70034	1	2,70034	90,0114	0,010928
(1) Excesso de Magnésio	1,20125	1	1,20125	40,0417	0,024076
(2) Vazão de Ar	0,21125	1	0,21125	7,0417	0,117502
(3) Concentração de Amônio	10,81125	1	10,81125	360,3750	0,002763
1 by 2	0,66125	1	0,66125	22,0417	0,042497
1 by 3	0,28125	1	0,28125	9,3750	0,092159
2 by 3	0,03125	1	0,03125	1,0417	0,414794
Falta de Ajuste	0,91125	1	0,91125	30,3750	0,031380
Erro Puro	0,06000	2	0,03000		
Soma Quadrática Total	16,86909	10			

Fonte: Obtido pelo autor.

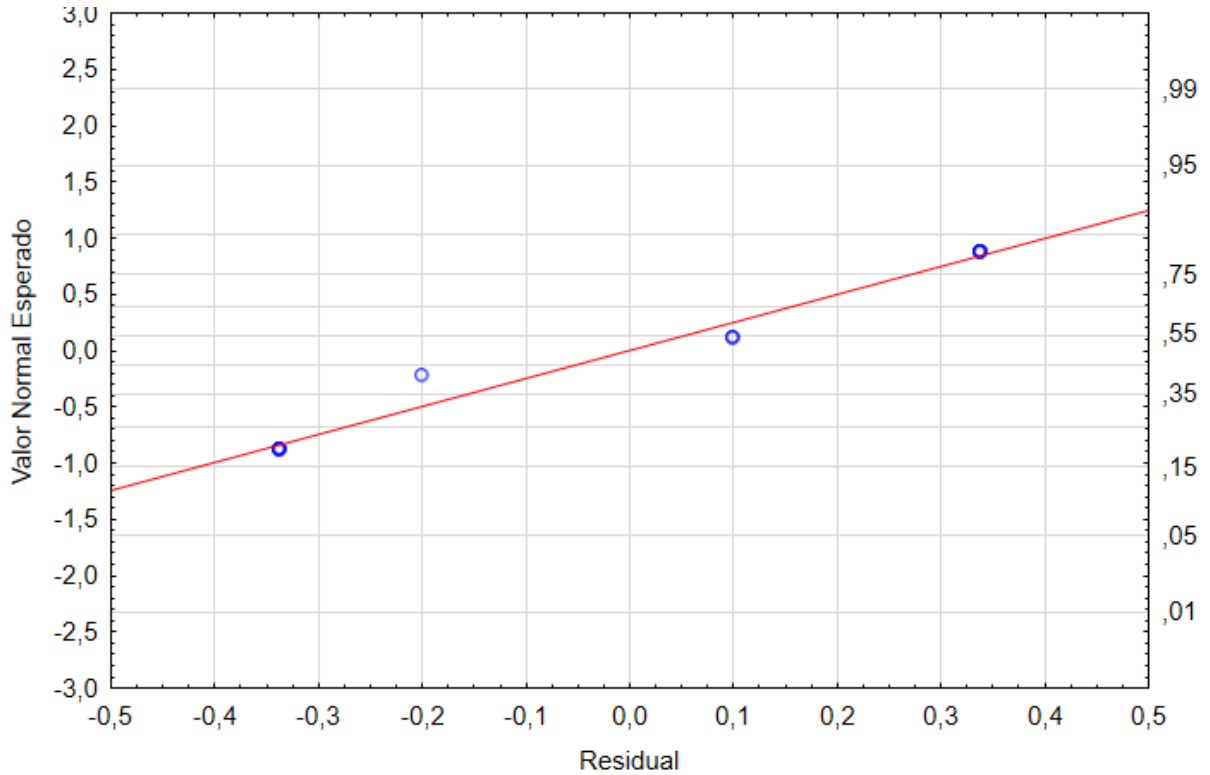
O Gráfico A.5 mostra a superfície de resposta do modelo para remoção de fosfato, implicando que para maiores concentrações de amônio a região de máximo é atingida, e independe das demais variáveis. O gráfico de probabilidade normal (Gráfico A.6) constata que os resíduos para o modelo em relação a remoção de amônio possuem uma distribuição normal.

Gráfico A. 5 – Gráfico de superfície para a remoção de fosfato.



Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico A. 6 - Probabilidade Normal para a remoção de fosfato.



Fonte: Obtido pelo autor.

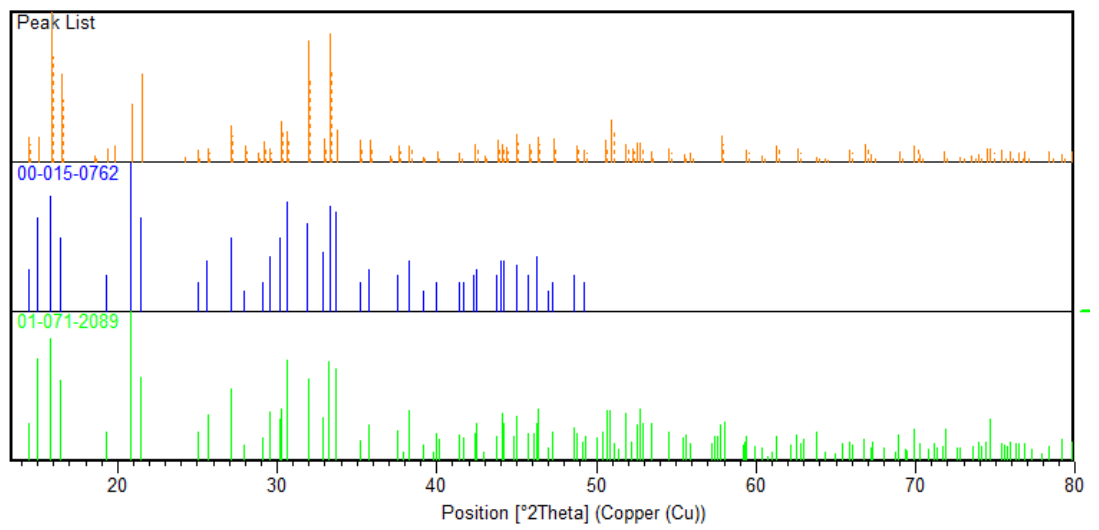
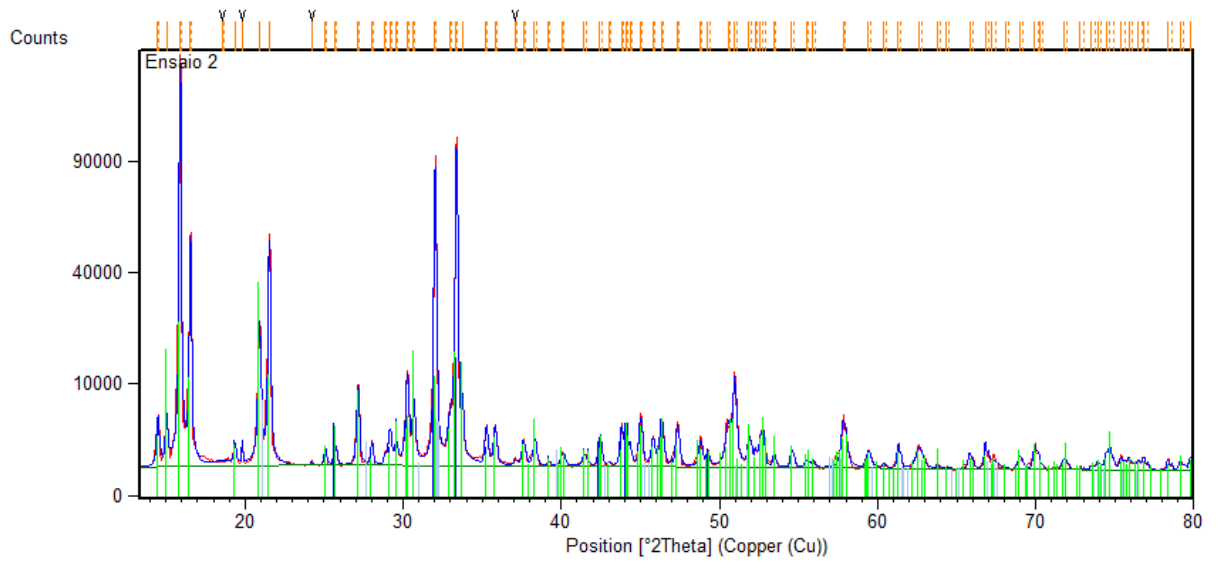
APÊNDICE B

Teste de Tukey realizado para comparar os experimentos realizados utilizando um efluente sintético e um efluente industrial. Quando o Módulo da média é maior que a diferença mínima significativa.

dms (Diferença Mínima Significativa)	2,9198		
Percentual de formação de precipitados	Média 1	Média 2	Módulo da média
Efluente Sintético - Efluente Industrial	83,9333	88,1667	4,2333
Percentual de Remoção de Mg^{2+}	Média 1	Média 2	Módulo da média
Efluente Sintético - Efluente Industrial	76,8000	94,5667	17,7667
Percentual de Remoção de NH_4^+	Média 1	Média 2	Módulo da média
Efluente Sintético - Efluente Industrial	94,5667	89,8000	4,7667
Percentual de Remoção de PO_4^{3-}	Média 1	Média 2	Módulo da média
Efluente Sintético - Efluente Industrial	99,5000	99,9000	0,4000

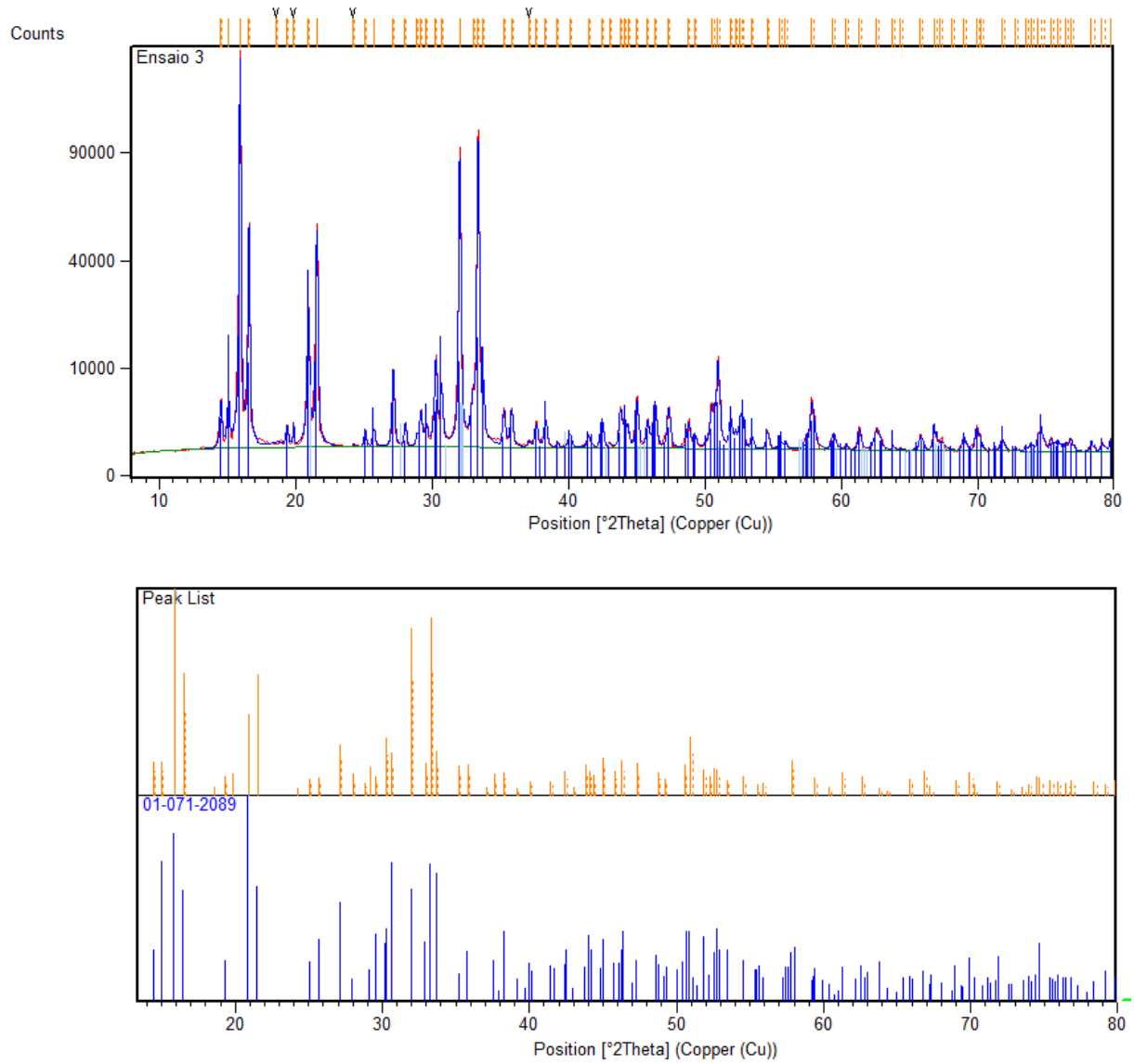
APÊNDICE C

Gráfico C. 1 - Difratoograma para o ensaio2.



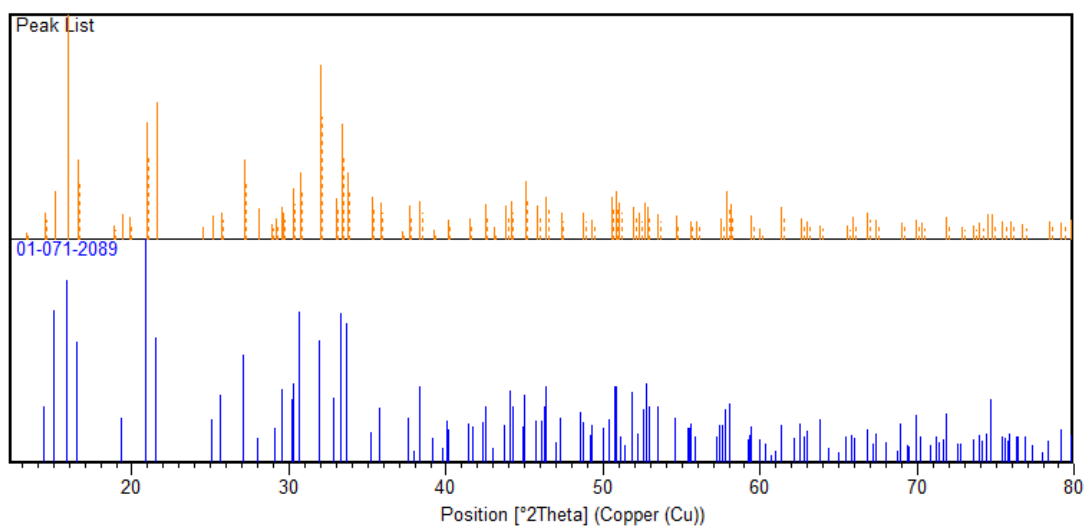
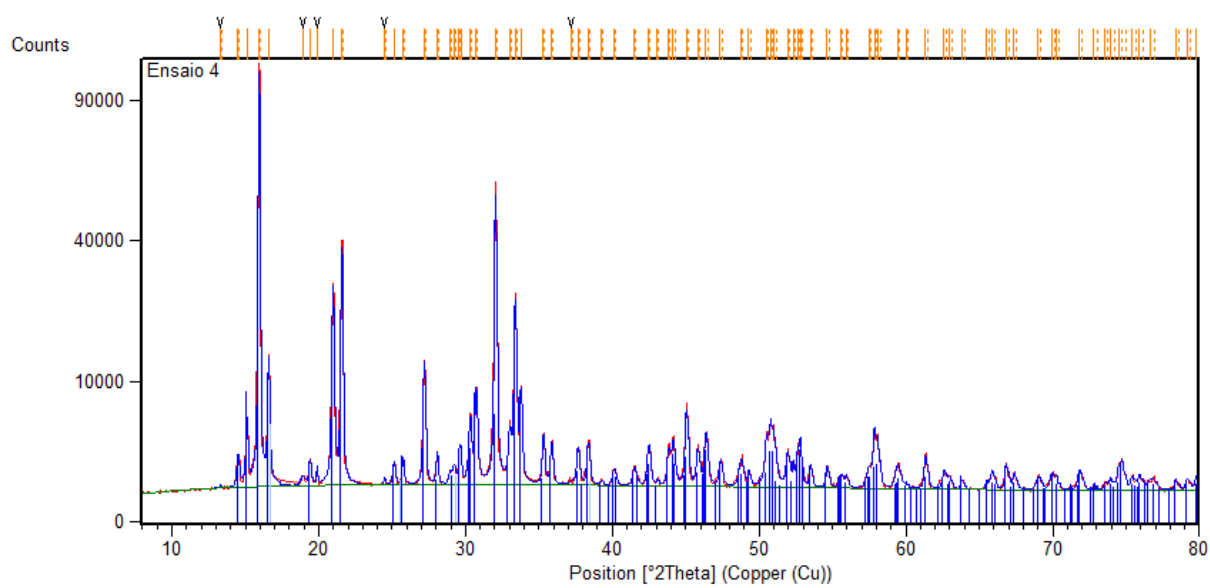
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico C. 1 - Difratoograma para o ensaio 3.



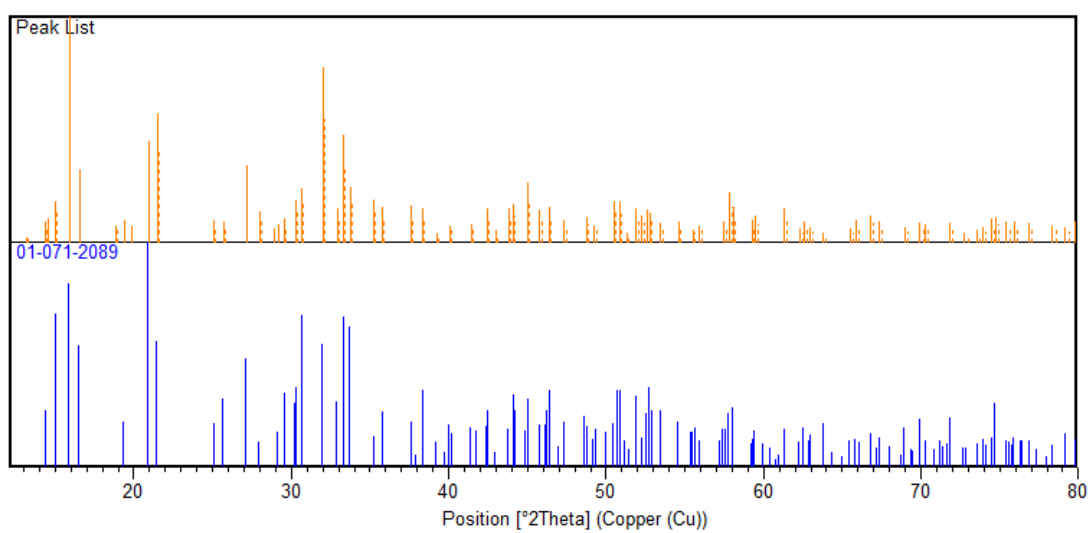
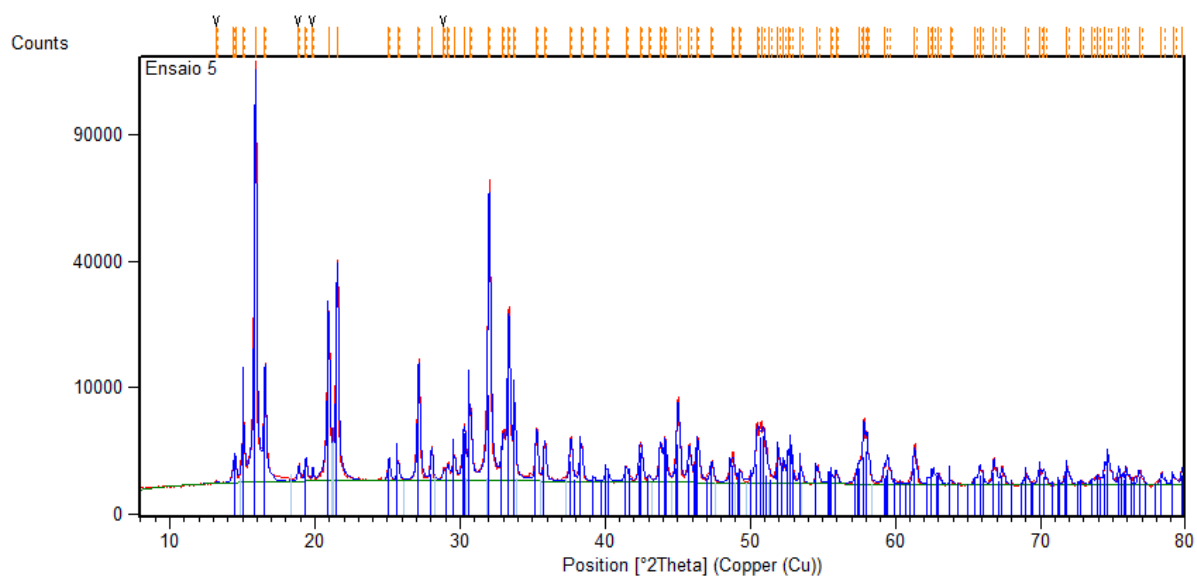
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico C. 2 - Difratoograma para o ensaio 4.



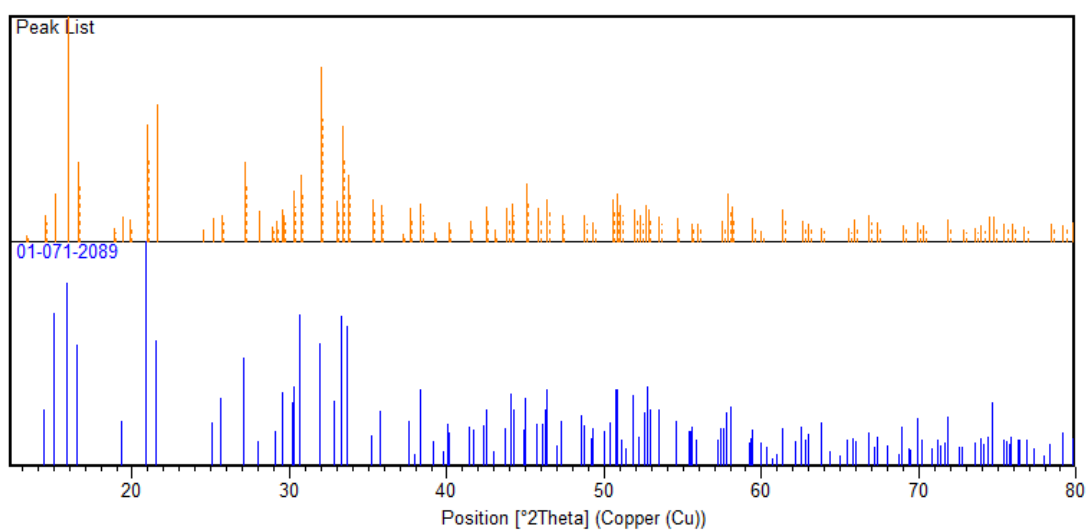
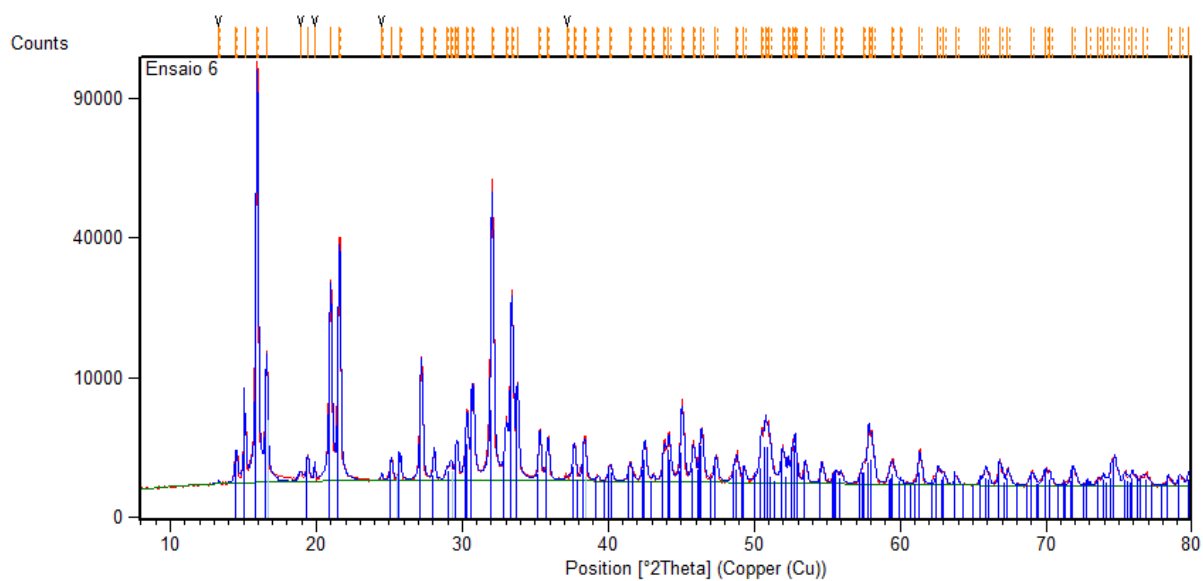
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico C. 3 - Difratoograma para o ensaio 5.



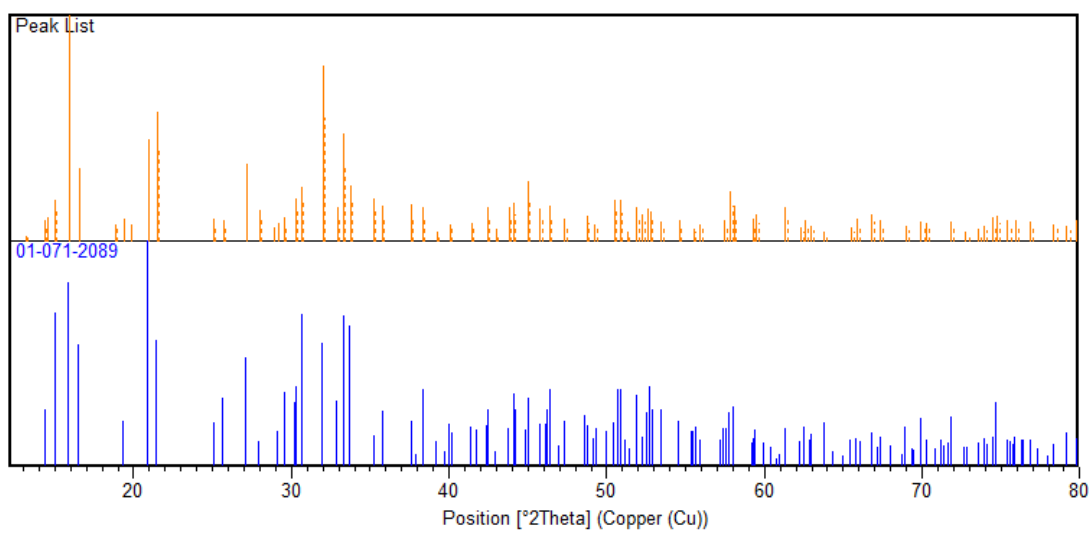
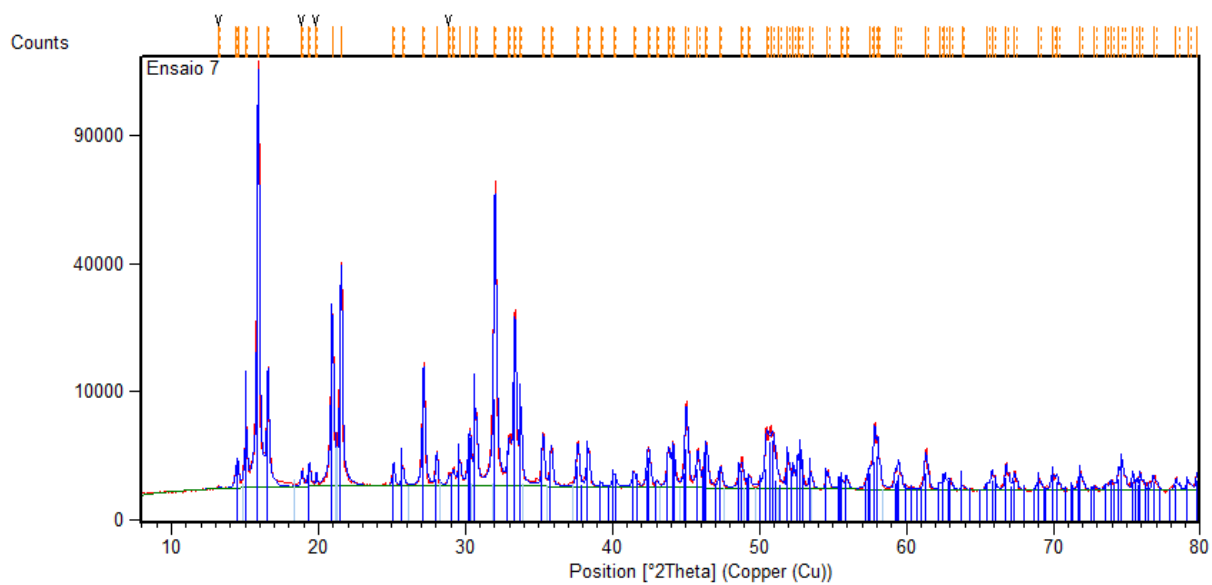
Fonte: Obtido pelo autor

Gráfico C. 4 - Difratoograma para o ensaio 6.



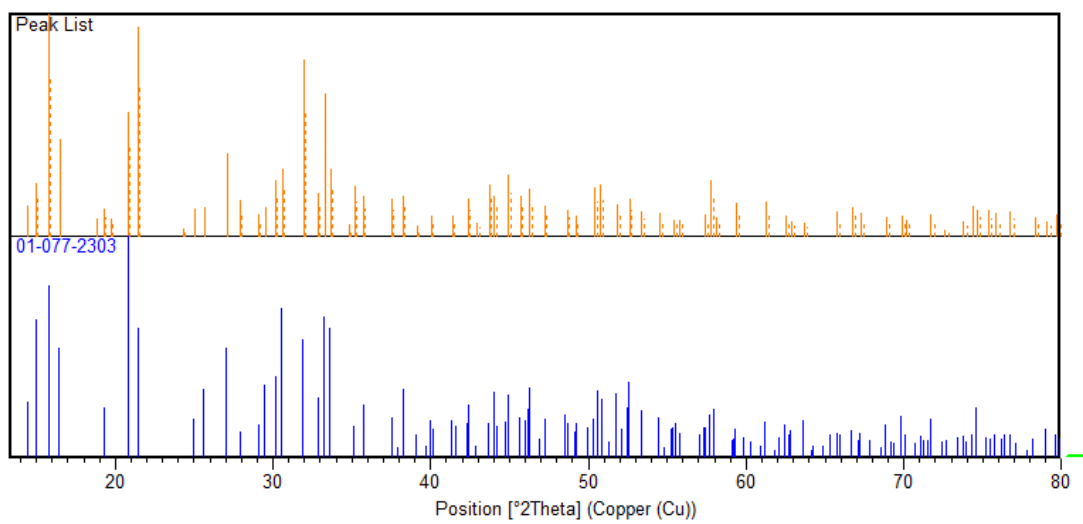
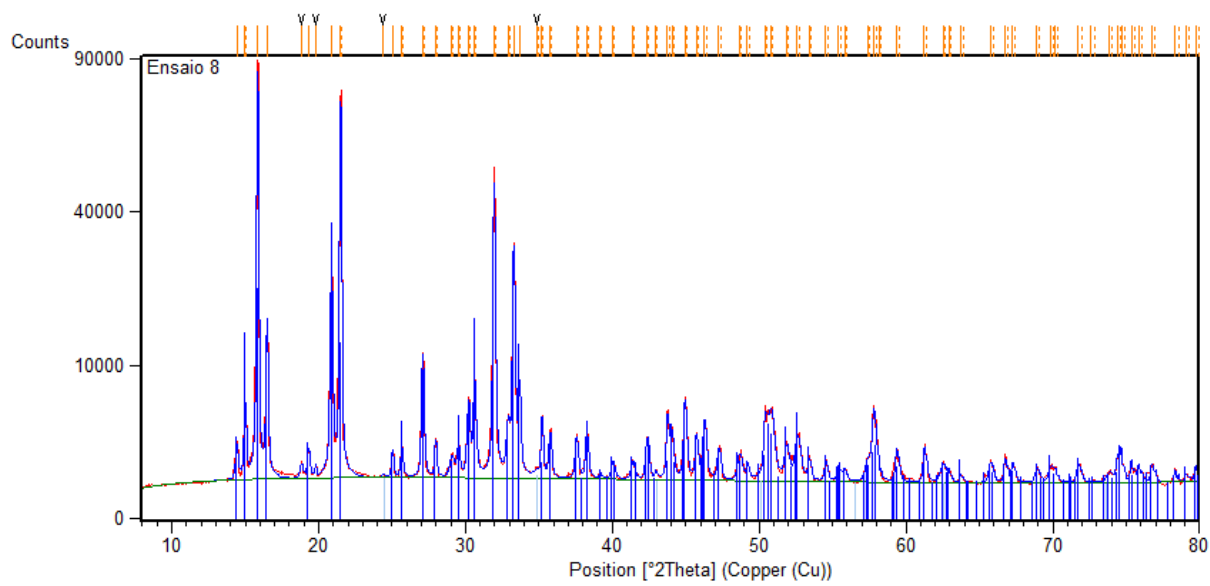
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico C. 5 - Difratoograma para o ensaio 7.



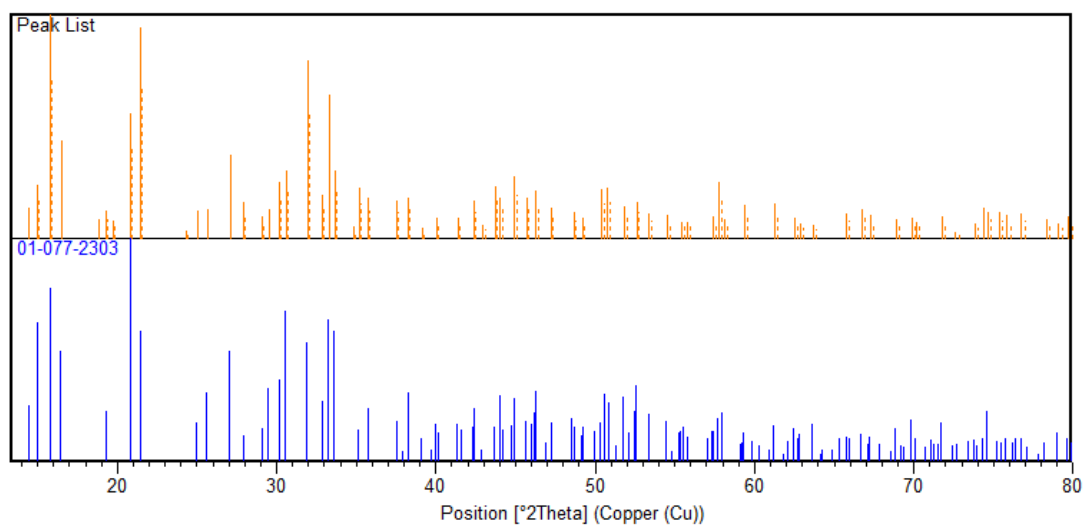
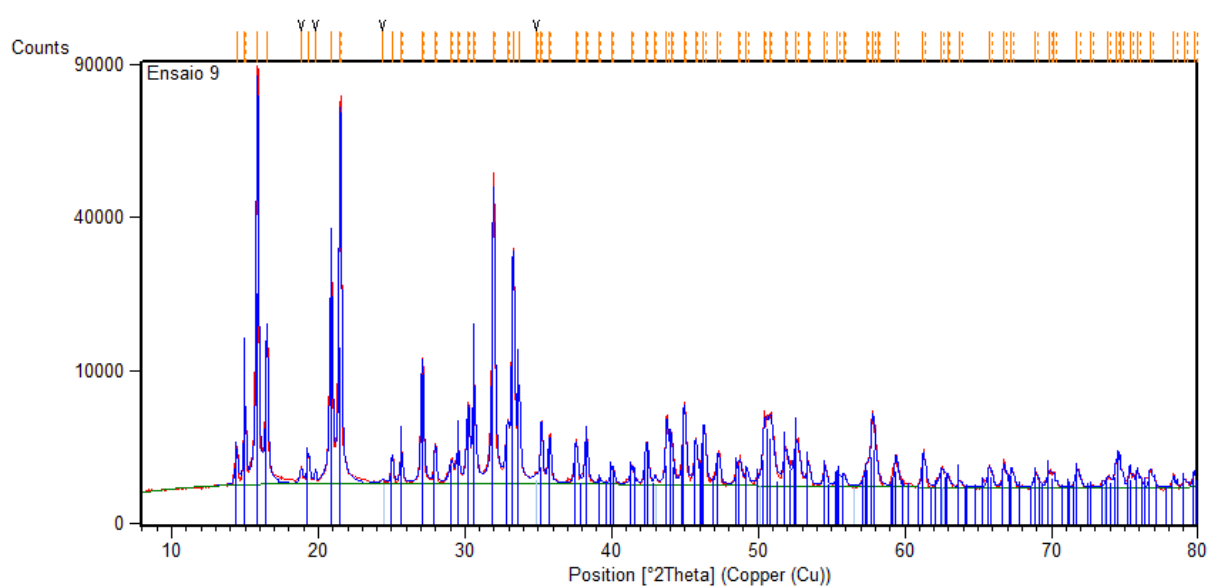
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico C. 6 - Difratoograma para o ensaio 8.



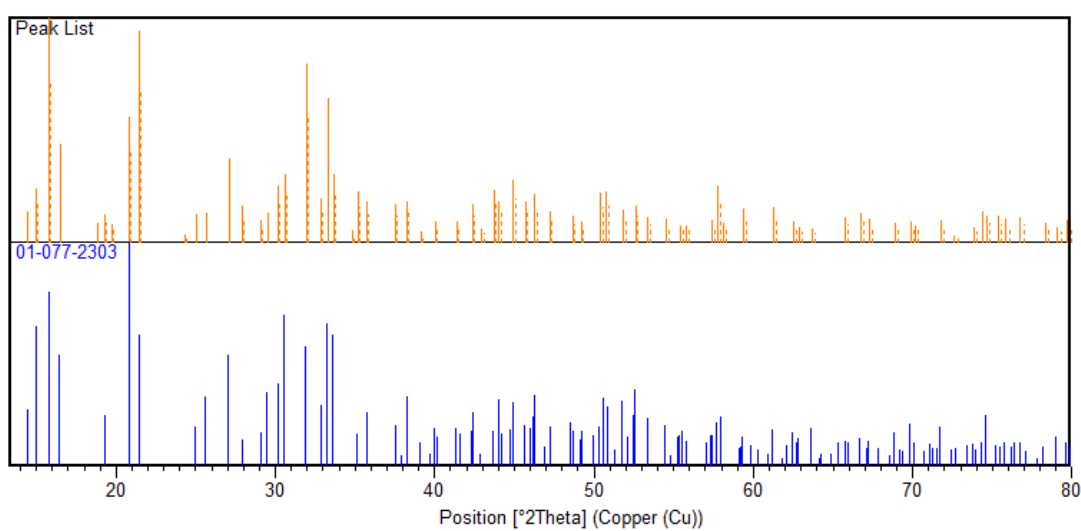
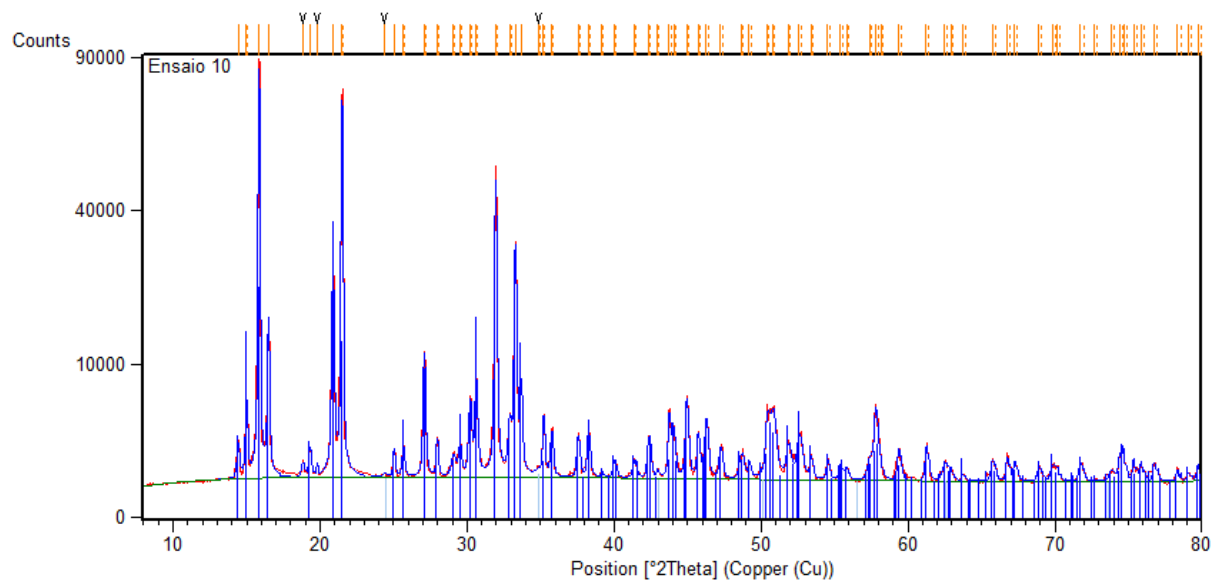
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico C. 7 - Difratoograma para o ensaio 9.



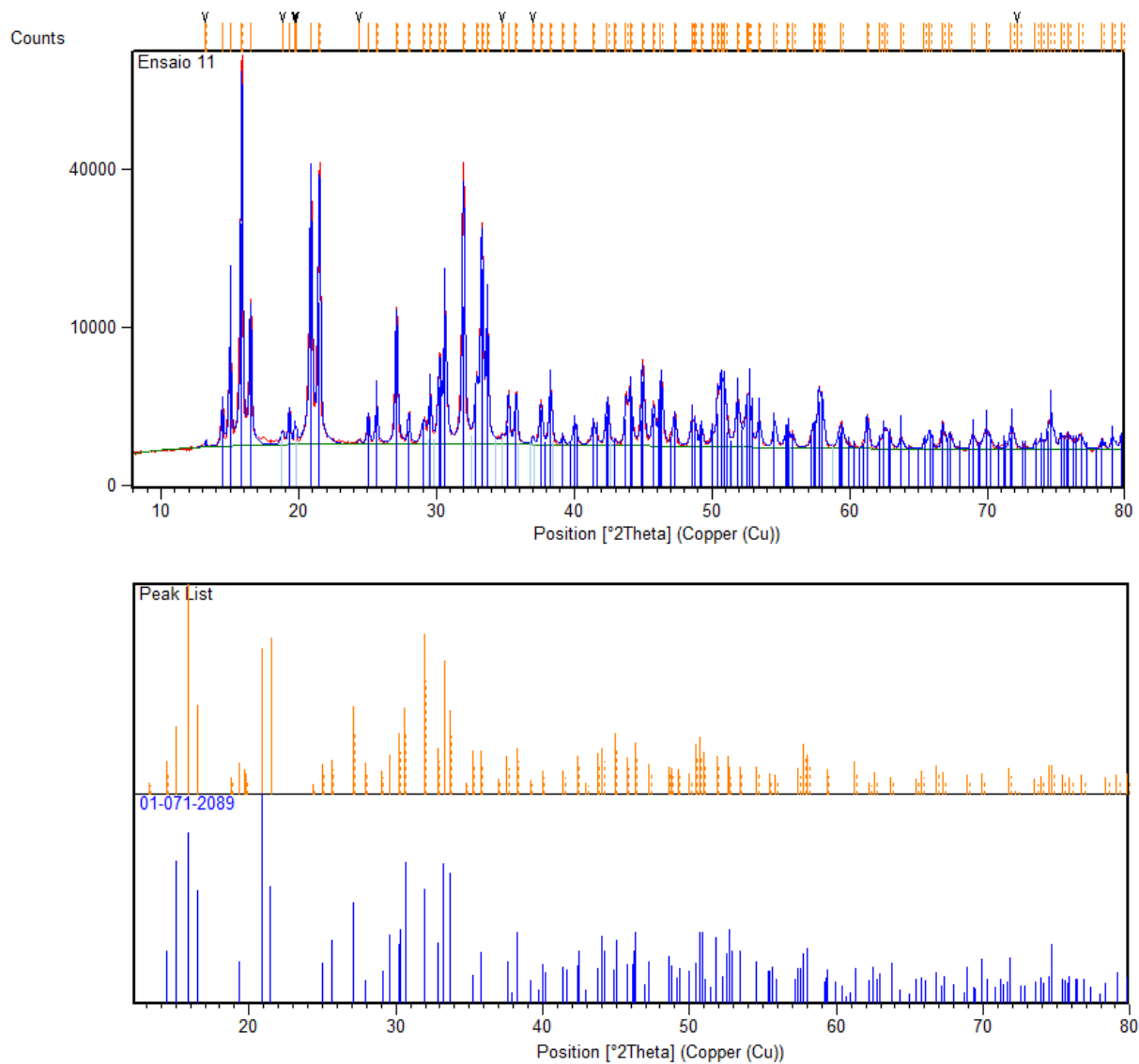
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico C. 8 - Difratograma para o ensaio 10.



Fonte: Obtido pelo autor.

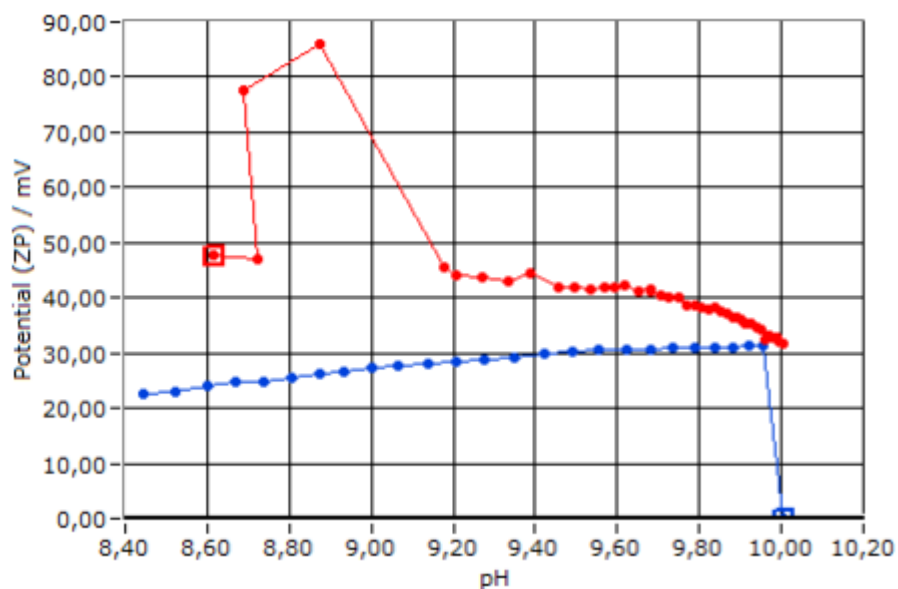
Gráfico C. 9 - Difratoograma para o ensaio 11.



Fonte: Obtido pelo autor.

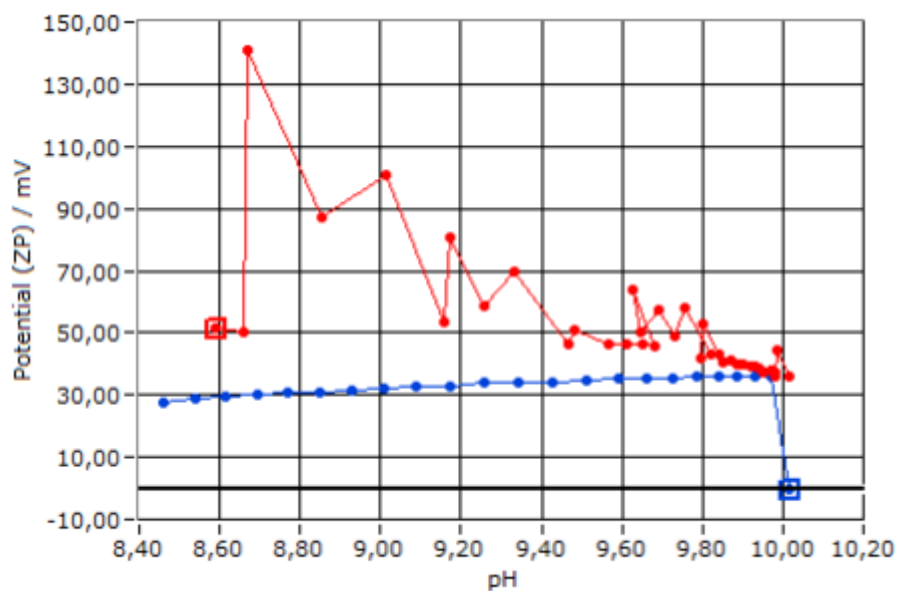
APÊNDICE D

Gráfico D. 1 - Medição do potencial Zeta para ensaio 2.



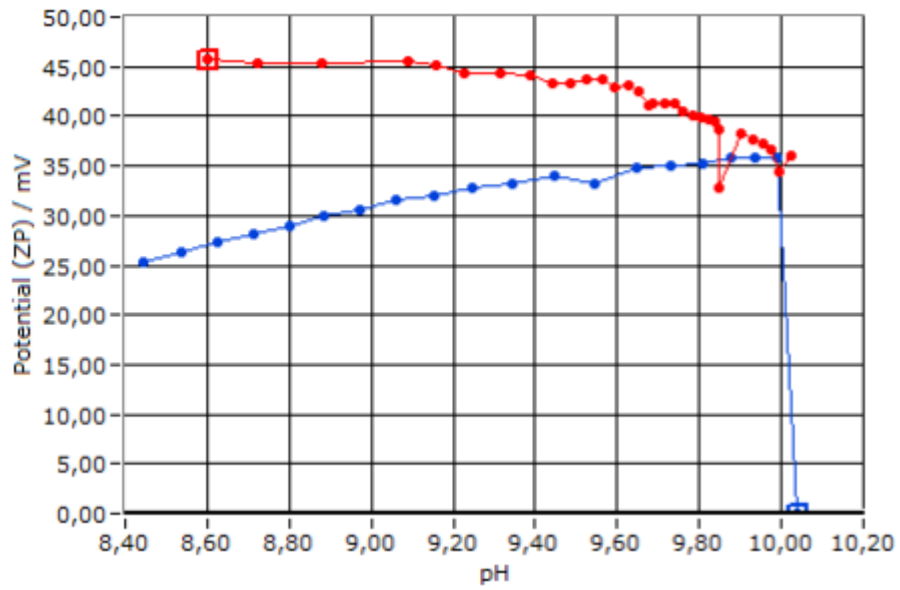
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 2 - Medição do potencial Zeta para ensaio 3.



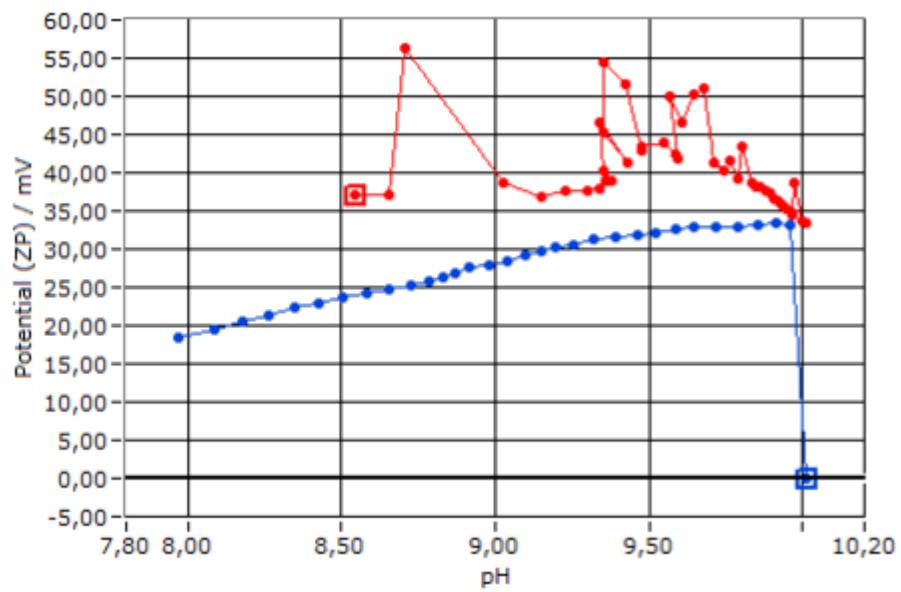
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 3 - Medição do potencial Zeta para ensaio 4.



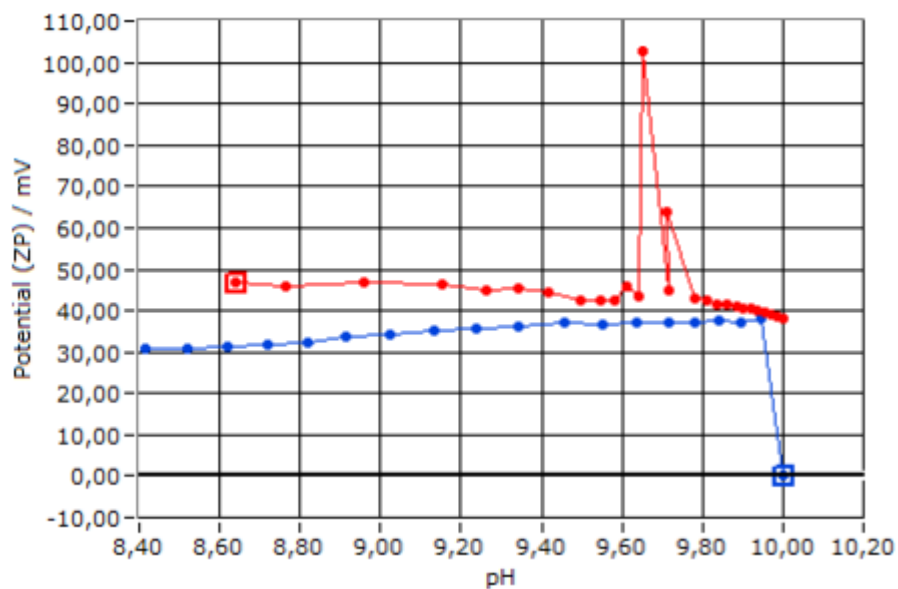
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 4 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 6.



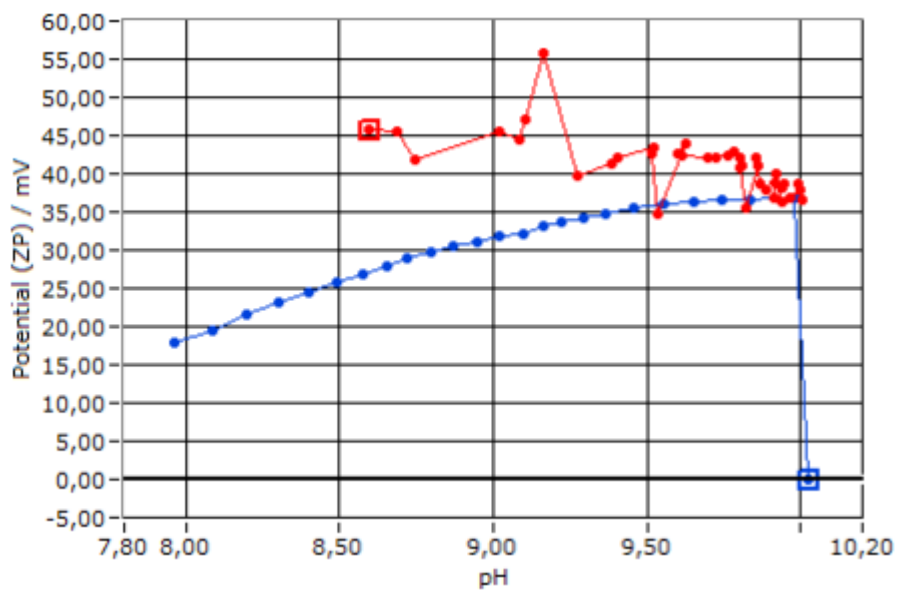
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 5 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 8.



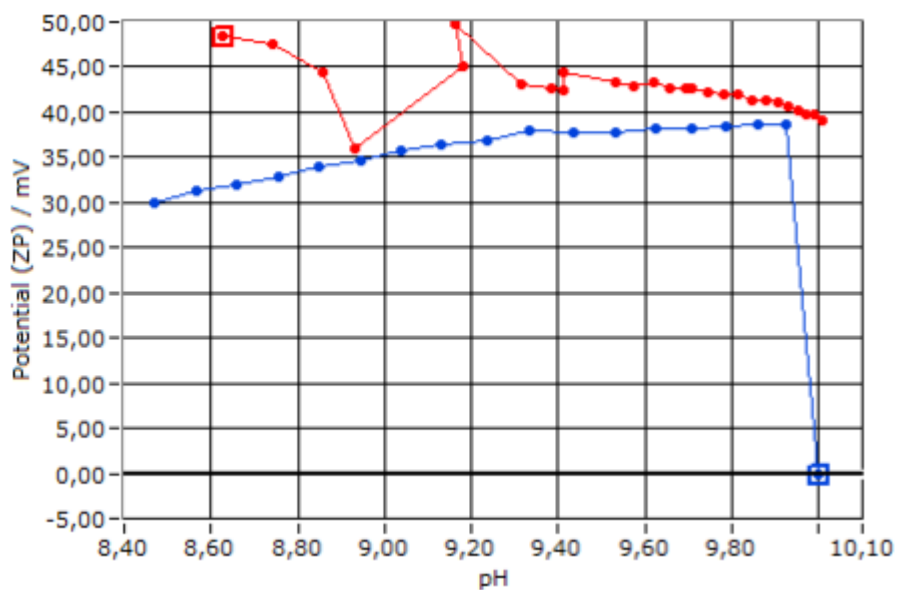
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 6 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 9.



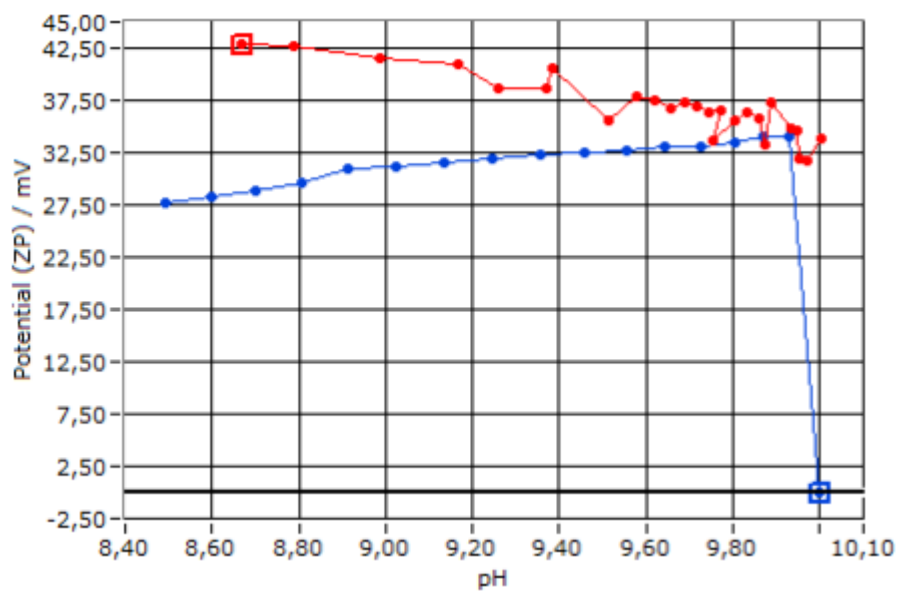
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 6 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 10.



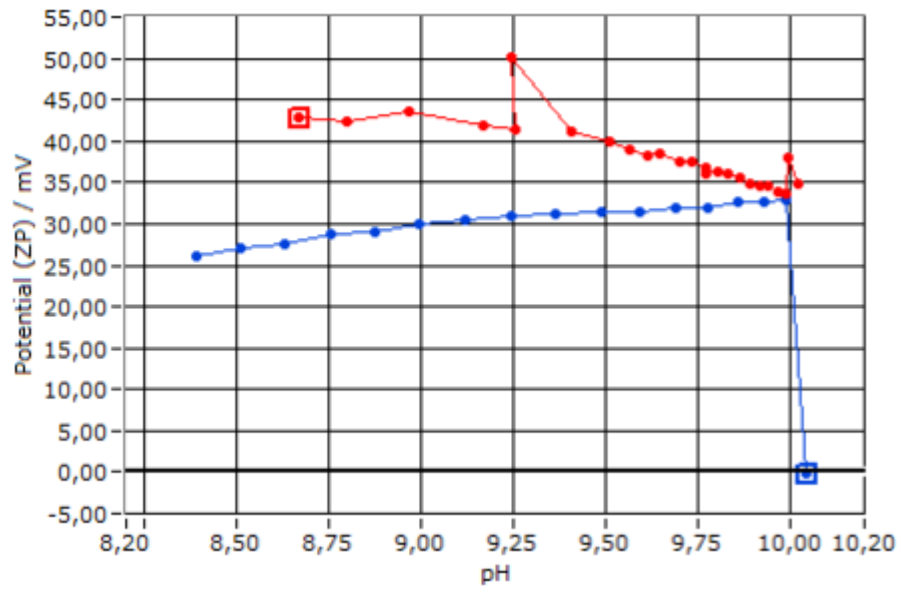
Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 7 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 11



Fonte: Obtido pelo autor.

Gráfico D. 8 - Medição do potencial Zeta para o ensaio 12.



Fonte: Obtido pelo autor.