

## Tratamento de águas residuárias de bovinos com mix de microalgas para produção de biodiesel de terceira geração

### *Treatment of cattle wastewater with a mix of microalgae for the production of third-generation biodiesel*

*Amanda Vieira Santa Rita<sup>1</sup>, Alice Lomeu<sup>1</sup>, Henrique Vieira de Mendonça<sup>2</sup>*

**RESUMO:** Na presente pesquisa, além da quantificação quantitativa e qualitativa do biodiesel produzido, também foi avaliada a capacidade do mix de microalgas na biorremediação da água residuária da bovinocultura (ARB). A separação da biomassa foi realizada por processo quimicamente assistido com adição de cloreto férrico. O sobrenadante (ARB tratada), foi verificada elevada eficiência de remoção de DQO, COT e  $\text{NH}_4^+$  de 99,5, 99 e 98,6%. A biomassa seca produzida ao longo do cultivo variou entre 0,488 e 5,08 g L<sup>-1</sup> e as concentrações lipídicas entre 11 e 14%. O ácido graxo em maior concentração na biomassa foi o palmítico (C16:0, variando entre 75,7 a 81%. O ácido linoleico (C18:3) variou entre 12,3 e 14,1%, indicando razoável estabilidade oxidativa do biodiesel. Os cálculos sobre a partir dos ácidos graxos evidenciaram número de cetano de 58,8, índice de iodo de 54,14 e estabilidade de oxidação de 7,75 h. Embora existam boas condições de uso do biodiesel produzido, é recomendado sua mistura com outros biocombustíveis que tenham maior estabilidade oxidativa. De forma geral esta é uma nova rota sustentável para produção de biocombustível com o benefício de realizar ao mesmo tempo a biorremediação da água residuária.

**Palavras-chave:** Bovinocultura; Tratamento de água residuária; Biomassa.

**ABSTRACT:** In this research, in addition to the quantitative and qualitative quantification of the biodiesel produced, the ability of the microalgae mix in the bioremediation of Cattle wastewater (CWW) was also evaluated. The biomass separation was conducted by a chemically assisted process with the addition of ferric chloride. The supernatant (treated ARB) showed high COD, TOC and  $\text{NH}_4^+$  removal efficiency of 99.5, 99 and 98.6%. The dry biomass produced during the cultivation varied between 0.488 and 5.08 g L<sup>-1</sup> and the lipid concentrations between 11 and 14%. The fatty acid in the highest concentration in the biomass was palmitic (C16:0, ranging from 75.7 to 81%. Linoleic acid (C18:3) ranged from 12.3 to 14.1%, indicating reasonable oxidative stability of biodiesel. The calculations based on the fatty acids showed a cetane number of 58.8, an iodine number of 54.14 and an oxidation stability of 7.75 h. Although there are good conditions for using the produced biodiesel, it's recommended that it be mixed with other biofuels that have greater oxidative stability. Overall this is a new sustainable route for biofuel production with the benefit of conducting wastewater bioremediation at the same time.

**Keywords:** Cattle raising; Wastewater treatment; Biomass.

**Autor correspondente:** Henrique Vieira de Mendonça  
E-mail: henriqueufv@gmail.com

Recebido em: 23/06/2023  
Aceito em: 13/03/2024

<sup>1</sup> Estudante de Iniciação Científica do curso de Engenharia Agrícola e Ambiental da UFRRJ, Seropédica (RJ), Brasil.

<sup>2</sup> Egresso do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental da UFRRJ, Seropédica (RJ), Brasil

<sup>3</sup> Doutor em Ecologia pela UFJF. Professor do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola e Ambiental da UFRRJ, Seropédica (RJ), Brasil.

## INTRODUÇÃO

O crescimento populacional afeta muitos âmbitos da nossa sociedade, como por exemplo, o aumento da demanda por alimento. Para suprir essa demanda ocorre o aumento na produção de gado para suprir a demanda de carne e leite (Moreira et al, 2016). Se o número de cabeças está aumentando, a quantidade de resíduo gerada também. Estes resíduos precisam ser tratados antes de ocorrer seu descarte aos ecossistemas (Marques et al, 2020). Os métodos de tratamento de efluente agroindustriais conhecidos são muitos, mas nem todos são completamente eficientes na remoção de nitrogênio, fósforo e matéria orgânica residual, o que pode ser contornado com uso das microalgas (Rajasulochana e Preethy, 2016).

A biorremediação proporciona que as microalgas retirem da água residuária nutrientes para seu crescimento, produzindo biomassa rica em macromoléculas que podem ser utilizadas para obtenção de vários bioprodutos, incluindo o biodiesel de terceira geração (Mendonça et al., 2022).

Por meio do processo de fotossíntese a microalga consome nutrientes e se o cultivo for mixotrófico também pode ser removida a matéria orgânica solúvel biodegradável (Souza et al., 2021; Souza et al., 2022).

Durante o cultivo é necessário que se tenha um bom controle da temperatura, pH, luminosidade, concentração de nutrientes e da operação dos sistemas agitação do reator, para que ocorra o sucesso no tratamento da água residuária e a remoção relevante dos poluentes e nutrientes eutrofizantes (Castro et al., 2020; Lomeu et al., 2023).

Portanto, por meio de experimentos onde se identifique as melhores espécies de microalga para produzir biomassa, os parâmetros ideais do ambiente, formas de cultivo, a caracterização das águas residuárias que será usada como substrato, o tempo de cultivo e tempo de duplicação, podemos coletar informações valiosas para dimensionamento de futuras instalações de biorrefinarias a base de microalgas. (do Santos., 2021; Mendonça et al., 2018).

Foram objetivos deste trabalho: 1) verificar a eficácia do tratamento (biorremediação) da ARB por meio de mix de microalgas, abrangendo os parâmetros: DQO, COT,  $\text{NH}_4^+$ , fósforo solúvel (Ps), pH e condutividade elétrica (EC). 2) Testar a técnicas de colheita da biomassa usando cloreto férrico. 2) Quantificar biomassa seca produzida, sua concentração lipídica e a qualidade do biodiesel produzido por meio dos ácidos graxos. 3) Realizar cálculo teórico para verificar as propriedades físicas do biodiesel produzido.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 CONDIÇÕES OPERACIONAIS DO FOTOBIOREATOR (FBR)

Os reatores foram operados em ARB coletada na Fazenda Agroecológica da UFRRJ (coordenadas: 22° 45' 21'' S; 43° 40' 28'' W). O experimento foi conduzido em um FBR de material reciclável translúcido (pet) com volume útil de 4,5 L. Foram aplicados no experimento iluminação e aeração, constantes, por 24 horas dia<sup>-1</sup>. Intensidade da iluminação foi de 16550 lux ( $220 \mu\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) e aeração realizada por meio de bomba com potência de 4 W, vazão de ar de 1,5 L min<sup>-1</sup> e pressão de operação de 0,002 Mpa (Aleas, AP-9804 model, China). O sistema foi operado em bateladas alimentadas, com uma alimentação na segunda semana e outra na sétima semana. A inoculação do FBR foi realizada com volume de 640 ml correspondendo a 1/7 do volume útil do reator (Mendonça et al., 2018). Foram utilizadas as seguintes microalgas no cultivo: *Chlorella* sp., *Scenedesmus* sp., *Anabaena* sp., *Euglena* sp.

### 2.2 CONSTRUÇÃO DA CURVA DE DENSIDADE ÓTICA E DETERMINAÇÃO DA CINÉTICA DE CRESCIMENTO

Diariamente sempre no mesmo horário eram retiradas 3 amostras de 3 ml do FBR para medição de densidade ótica (DO) ( $\lambda = 670 \text{ nm}$ ). Foi então traçada uma curva de crescimento a partir dos dados de

DO para se obter parâmetros cinéticos de crescimento como taxa específica máxima de crescimento ( $\mu_{\text{máx}}$ ) e tempo de duplicação (Td).

A equação para cálculo do tempo de duplicação, foi:

$$Td (d) = \frac{\ln (2)}{\mu_{\text{máx}}} \quad (1)$$

Onde;  $\mu_{\text{máx}}$  = taxa específica máxima de crescimento ( $d^{-1}$ ).

\*Correspondente ao declive máximo da curva traçada por meio dos logaritmos Neperianos (LN) dos valores de DO medidos na fase de crescimento exponencial (fase Log).

### 2.3 COLHEITA E SECAGEM DA BIOMASSA

A colheita era realizada de 6 em 6 dias, ao final de cada batelada. Eram retirados 3,4 L do mesmo e vertidos em 4 bécheres de 1 L (1 L em cada e 400mL no último), adicionava-se 1 gota/100mL do flocculante policloreto de alumínio (PAC) em cada bécher enquanto ocorria aeração por bomba de ar de aquário para auxiliar na floculação. Após a adição do PAC, os bécheres eram deixados para que ocorresse a decantação por 1 hora. Ao fim desse tempo, o sobrenadante (água tratada) era retirado por meio de sifão. O material floculado era peneirado e disposto em uma bandeja de plástico para liofilização (Liotop L 101 lyophilizer). Posteriormente a biomassa foi armazenada para extração de lipídios e quantificação de ácidos graxos de amostras obtidas na terceira, sexta, oitava e décima semanas, totalizando quatro amostragens.

### 2.4 MASSA SECA TOTAL E PRODUTIVIDADE

O processo de amostragem para construção da curva de biomassa seca era realizado ao longo da coluna do fotobiorreator, por meio de 3 amostras de 50 ml (topo, meio, fundo). Para que o teste fosse feito de forma correta e precisa, 2 horas antes da retirada da amostra 4 cadinhos de alumínio vazios eram colocados na estufa à 105°C. Ao fim das 2 horas, os cadinhos eram pesados na balança analítica. O peso era registrado e logo depois a amostra de 45mL era vertida no cadinho. Esse processo repetia-se com as 4 amostras (topo, meio, fundo) e os cadinhos eram levados devidamente identificados novamente para a estufa por 24 horas para que toda a água evaporasse e ficasse apenas a massa seca.

Com essa diferença e o volume de amostra coletada, calculou-se a biomassa seca total (DB) de todas as semanas.

$$\text{Massa seca (g)} = \text{Peso do cadinho vazio} - \text{Peso do cadinho} + \text{amostra (após estufa)}.$$

$$DB (g L^{-1}) = \text{Massa seca (g)} / \text{Volume da amostra (L)} \quad (2)$$

Pela comparação do valor de sólidos de uma semana com a posterior avaliávamos o crescimento das microalgas, a quantidade de biomassa que estava sendo produzida pela cultura no fotobiorreator e sua produtividade por meio da equação abaixo:

$$\text{Produtividade da biomassa (g L}^{-1} \text{ d}^{-1}) = (\text{Valor da massa seca final} - \text{Valor da massa seca inicial}) / (\text{Tempo final} - \text{Tempo inicial}).$$

### 2.5 DETERMINAÇÃO DE LIPÍDIOS TOTAIS

Os lipídios totais foram quantificados por extração em extrator Soxhlet com os solventes hexano (130 ml) em frascos de destilação de fundo redondo, com solubilização por 4h, utilizando o mesmo cartucho

contendo a biomassa. Após cada extração, o solvente foi evaporado em rotaevaporador (Buchi Waterbath B-480, Alemanha) com banho termostaticamente controlado a 50°C. As pressões utilizadas foram de 500 mbar para hexano.

## 2.6 DETERMINAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS

Para o preparo das amostras foram utilizadas alíquotas de 100 mg, individualmente saponificadas em 2,0 ml de solução metanólica de hidróxido de sódio ( $0.5 \text{ mol L}^{-1}$ ), que foi posta em banho térmico com agitação e temperatura de  $77,5 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 3,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ) por 25 minutos. A solução resultante foi transferida para tubo de ensaio de 5,0 ml e completada com metanol. As amostras foram analisadas por eletroforese capilar (EC) conforme trabalho de Lomeu *et al.*, (2023). Antes da injeção na EC cada amostra foi diluída em metanol 1:1 (v/v). Cada amostra foi replicada quatro vezes.

## 2.7 DETERMINAÇÃO DE DQO

Foram obtidas 8 amostras de água tratada durante o período de experimento que foram coletadas todos os dias de troca de água do fotobiorreator e devidamente armazenadas no congelador ( $-6^\circ\text{C}$ ).

Para determinação da DQO, inicialmente ligou-se o bloco digestor para que ele começasse a atingir a temperatura necessária para análise ( $150^\circ\text{C}$ ) e em uma estante identificou-se 9 tubos de ensaio (branco e as 8 amostras de sobrenadante de dias experimentais específicos). No branco adicionou-se 2,00 ml de água deionizada e no restante 2,00 ml das amostras sem diluição. Adicionou-se 1,50 ml do Reagente 1 (dicromato de potássio + sulfato de mercúrio) aos tubos e em seguida, adicionou-se 3,5 ml do Reagente 2 (solução de ácido sulfúrico + sulfato de prata) seguindo as instruções devidamente como descritas no manual do kit para determinação de DQO do laboratório.

Levou-se os 9 tubos para o bloco digestor e esperou-se as 2 horas necessárias para digestão. As análises foram feitas de acordo com Standard Methods - American Public Health Association (APHA, 2012) em triplicatas.

## 2.8 DQO E NITROGÊNIO

A determinação de nitrogênio foi realizada através do kit TNT 828 da marca Hach. Assim como na determinação de DQO, identificou-se 9 tubos (8 amostras e 1 branco). Neste caso, o bloco digestor operou sob  $120^\circ\text{C}$ . Foram adicionados 0,2 mL de amostra e 0,2 mL de água deionizada no branco, depois 2,3 mL do composto A (hidróxido de sódio) e rapidamente foi adicionada a pastilha B oxidante (persulfato de potássio) fechando o tubo imediatamente. Levou-se ao bloco e esperou o período de digestão (30 minutos). Ao fim, esperou-se o tubo esfriar e ele foi revertido 3 vezes. Desse tubo revertido, retirou 0,5 mL e colocou-se no tubo incluído no kit e logo após adicionou-se devagar 0,2 ml do composto D (ácido). Novamente os tubos foram revertidos e aguardou-se 15 minutos assim como estava descrito no kit. A análise foi feita de acordo como descrito no Standard Methods (APHA, 2012) em triplicata. Após todo esse procedimento, os tubos foram levados ao espectrofotômetro, já configurado para determinação de nitrogênio (mg/L), referenciou a curva com o branco e obtivemos nossos resultados.

A eficiência da biorremediação foi calculada a partir desses parâmetros (DQO e N) na equação:

$$\text{Eficiência de Remoção (\%)} = \left( \frac{\text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}}{\text{Concentração inicial}} \right) \times 100 \quad (5)$$

## 2.9 DETERMINAÇÃO TEÓRICA DOS ÍNDICES DO BIODIESEL

Durante todo o processo de cultura das microalgas com a água residuária bovina, a biomassa produzida era armazenada em congelador. Ao fim do experimento, 4 amostras foram coletadas para análise a fim de atestar a possibilidade de produção do biodiesel.

Através dos resultados dessas análises os índices para estudo do biodiesel foram sendo calculados.

O número cetano do biodiesel foi calculado através da equação abaixo:

$$\text{Número cetano} = 46,3 + \frac{5458}{\text{Valor de saponificação}} - (0,225 \times \text{Valor de Iodo}) \quad (6)$$

$$\text{VS} = \sum \left( \frac{(560 * Ni)}{\text{Peso molecular do ácido graxo}} \right) \quad (7)$$

O grau de saturação do biodiesel foi calculado através da equação abaixo:

$\text{DU} = \sum$  fração de massa de ácidos graxos monoinsaturados + (2x fração de massa de ácidos graxos poli-insaturados).

$$\text{DU} = \sum \text{MUFA} + (2 \times \text{PUFA}) \quad (8)$$

Onde MUFA é a fração de massa de ácidos graxos monoinsaturados; e Di é fração de massa de ácidos graxos poli-insaturados.

O fator de saturação de cadeia longa (LCSF) e o ponto de entupimento do filtro frio (CFPP) em °C também são calculados com base em:

$$\text{LCSF} = (0,1 \times \text{C16:0}) + (0,5 \times \text{C18:0}) + (1 \times \text{C20:0}) + (2 \times \text{C24:0}) \quad (10)$$

$$\text{CFPP} = (3,1417 \times \text{LCSF}) - 16,477 \quad (11)$$

A estabilidade oxidativa preditiva foi calculada seguindo a equação:

$$\text{OS} = \frac{117,9295}{X} + 2,5905 \quad (0 < X < 100) \quad (12)$$

onde X é o teor de ácidos linoleico e linolênico (% em peso) ( $0 < X < 100$ ); e OS é a oxidação estabilidade em horas.

O poder calorífico (HHV) pode ser calculado através da equação abaixo:

$$\text{HHV} = 46,19 - \frac{1794}{Mi} - 0,21 \times N \quad (13)$$

A viscosidade cinemática ( $\nu$ ) pode ser calculada através da equação abaixo:

$$\ln(\nu) = -12,503 + 2,496 \times \ln(Mi) - 0,178 \times N \quad (14)$$

A densidade ( $\rho$ ) pode ser calculada através da equação abaixo:

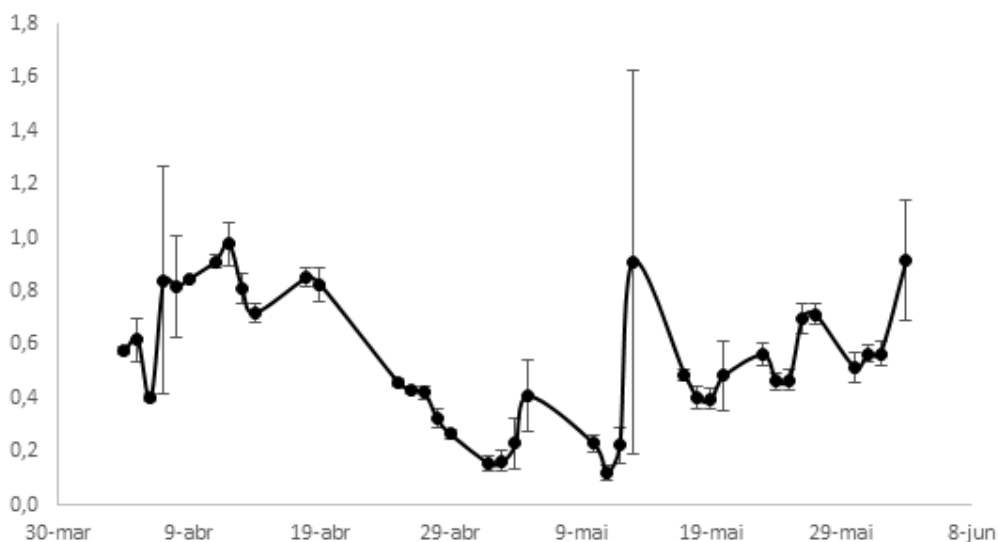
$$\rho = 0,8463 + \frac{4,9}{Mi} + 0,0118 \times N \quad (15)$$

onde Mi é o peso molecular do ácido graxo; e N é o número de ligações duplas em cada ácido graxo.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

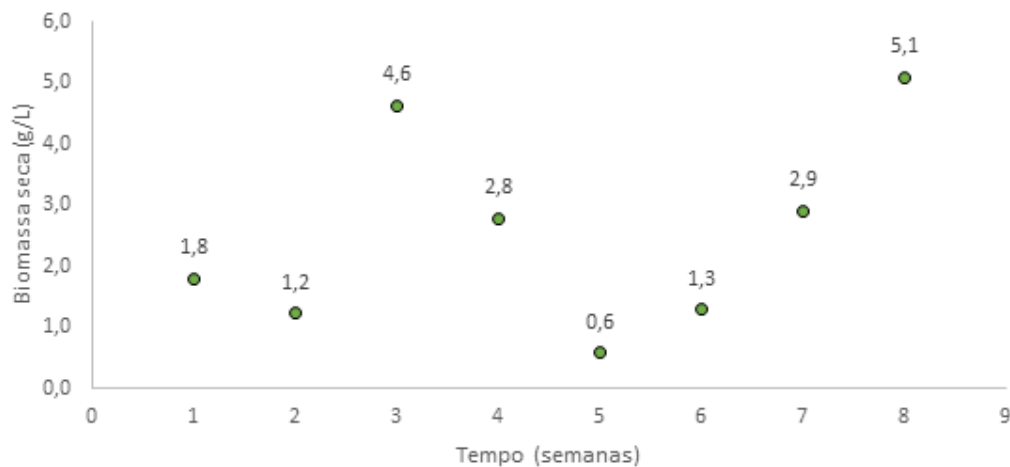
#### 3.1 DENSIDADE ÓTICA, PH, SALINIDADE E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

No dia primeiro dia da montagem do experimento, observou-se uma densidade ótica (DO) de 0,578 nm na qual durante os próximos dias se manteve e depois abaixou para 0,40 nm, comportamento esperado no cultivo de microalgas em um novo ambiente (tempo de aclimação). Depois dessa queda (Figura 1), a DO foi aumentando cada vez mais mostrando que havia um crescimento contínuo das microalgas. Ao fim da primeira semana obteve-se o valor de 0,910 nm, A cada troca de água residuária no biorreator ao início das semanas, observou-se que as microalgas diminuía no início dos dias como um período de adaptação desse novo ambiente (adição de 3,4 L de água residuária da bovinocultura nova) e depois começavam a crescer fazendo a biorremediação novamente. Em algumas semanas do experimento a água residuária coletada estava mais carregada com nutrientes e o crescimento das microalgas aumentava de forma mais acelerada atingindo taxas específicas de crescimento ( $\mu_{\text{máx}}$ ) na gama de 0,40 d<sup>-1</sup>, o que levada a um tempo de duplicação de 2 dias, curto, considerando o tipo de efluente que estava sendo tratado. Em média o tempo de duplicação para cada fase de crescimento foi de 2,7 dias.



**Figura 1.** Curva de crescimento das microalgas mensurada por meio de DO.

Por meio da densidade ótica podemos correlacionar a produção de biomassa seca, quanto maior densidade obtemos maior a produção da microalga, sabendo disso quando comparamos o gráfico de DO com o gráfico de biomassa seca produzida vemos picos próximos ao mesmo período. Em Hena et al (2017), os autores relataram média de 4,98 g/L de produção de biomassa com um ápice de 5,35 g/L, valores bem próximos aos obtidos na presente pesquisa.



**Figura 2.** Curva de produção de biomassa seca por semana.

Diariamente media-se também no mesmo horário da densidade ótica: pH, temperatura (°C), salinidade (ppm) e condutividade (uS/cm) e por meio desses dados foi possível analisar que as microalgas alteram o pH do meio, tornando-o mais alcalino e diminuem sua atividade sob menores temperaturas do meio de cultivo. Podemos correlacionar as densidades óticas mais baixas com os dias mais frios e a finalização de nutrientes no meio. Havendo aumento da temperatura havia também o aumento do pH (Tabela 1), frente a maior atividade biológica.

**Tabela 1.** Medições de parâmetros de operação do meio de cultivo.

(Continua)

Dias de operação	pH	Salinidade (ppm)	Condutividade Hidráulica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Temperatura (°C)
1	8,07	405	607	28,1
2	8,03	343	689	28,7
3	9,24	312	635	25,3
4	8,65	299	599	27,2
5	8,06	382	744	27,9
6	8,05	400	791	29
7	8,08	380	768	28,3
8	7,95	372	737	27,1
9	7,55	507	1004	22,6
10	7,86	404	814	24,8
11	7,59	486	977	25
12	8,47	430	865	26,6
13	8,54	385	775	27,2
14	8,45	375	774	27,9
15	8,37	372	746	27,5
16	8,2	547	1131	27
17	8,64	553	1050	27,8

Dias de operação	pH	Salinidade (ppm)	Condutividade Hidráulica ( $\mu\text{S cm}^{-1}$ )	Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )
18	8,9	516	1009	28
19	9,34	505	1001	27
20	8,98	488	975	28,2
21	8,22	546	1025	24
22	8,66	460	941	26,3
23	9,46	423	857	25,8
24	10,13	407	798	22,8
25	7,39	564	1140	23,8
26	8,64	494	995	22,7
27	8,57	492	968	21,6
28	8,33	462	928	22,1
29	8,3	531	1048	20,3
30	8,5	523	1055	22,8
31	8,5	485	975	23,9
32	9,18	695	1402	25,6
33	8,99	691	1391	25,8
34	7,97	673	1351	24,8
35	8,54	599	1192	26,3

Até o dia 24, obteve-se temperaturas na faixa de  $25^{\circ}\text{C}$  a  $29^{\circ}\text{C}$  mantendo o ambiente favorável para o crescimento das microalgas, atingindo  $\mu_{\text{máx}}$  entre 0,39 e 0,40  $\text{d}^{-1}$  e tempos de duplicação de aproximadamente 2 dias. Sob a faixa de temperatura entre  $20^{\circ}\text{C}$  a  $23^{\circ}\text{C}$ , os tempos de duplicação foram elevados para faixas entre 2,5 a 3 dias.

### 3.2 MASSA SECA E PRODUTIVIDADE

A produção de massa seca, assim como a densidade ótica, é influenciada pela atividade das microalgas, logo em dias com temperaturas mais baixas e adição de águas residuárias menos carregadas com nutrientes, não se obteve relevantes quantidades de massa seca, como vemos nas semanas 5, 6 e 7, concomitante a isso obteve-se também baixas densidades óticas (Tabela 2).



**Tabela 2.** Massa seca e produtividade volumétrica

Amostra	antes (g)	depois (g)	diferença (g)	Volume (ml)	SST (g/L)	Pv (g/L/d)
<b>SEMANA 1</b>						
Topo	25,7620	25,7954	0,0334	50,00	0,6680	
Meio	26,2236	26,2531	0,0295	50,00	0,5900	0,1713
Fundo	16,6751	16,7006	0,0255	50,00	0,5100	
Inóculo	25,5313	25,6118	0,0805	45,00	1,7889	
<b>SEMANA 2</b>						
Topo	25,6873	25,7246	0,0373	50,00	0,7460	
Meio	25,2402	25,2842	0,0440	50,00	0,8800	0,0632
Fundo	17,6000	17,6366	0,0366	50,00	0,7320	
Inóculo	25,5313	25,5866	0,0553	45,00	1,2289	
<b>SEMANA 3</b>						
Topo	25,7839	25,7964	0,0125	50,00	0,2500	
Meio	17,1899	17,2113	0,0214	50,00	0,4280	0,4712
Fundo	25,8094	25,8587	0,0493	50,00	0,9860	
Inóculo	25,6353	25,8087	0,1734	45,00	3,8533	
<b>SEMANA 4</b>						
Topo	25,7486	25,7930	0,0444	50,00	0,8880	
Meio	25,2292	25,2679	0,0387	50,00	0,7740	0,2162
Fundo	26,2093	26,2461	0,0368	50,00	0,7360	
Inóculo	25,5347	25,6388	0,1041	45,00	2,3133	
<b>SEMANA 5</b>						
Topo	25,5352	25,5626	0,0274	50,00	0,5480	
Meio	25,2410	25,2610	0,0200	50,00	0,4000	
Fundo	25,6902	25,7146	0,0244	50,00	0,4880	
<b>SEMANA 6</b>						
Topo	25,7461	25,7893	0,0432	50,00	0,8640	
Meio	25,6795	25,7639	0,0844	50,00	1,6880	-0,0487
Fundo	17,1458	17,1974	0,0516	50,00	1,0320	
Inóculo	25,5308	25,5692	0,0384	45,00	0,8533	
<b>SEMANA 7</b>						
Topo	25,2279	25,2920	0,0641	50,00	1,2820	
Meio	26,2067	26,2642	0,0575	50,00	1,1500	-0,0668
Fundo	25,6801	25,7373	0,0572	50,00	1,1440	
Inóculo	25,5348	25,5674	0,0326	45,00	0,7244	
<b>SEMANA 8</b>						
Topo	25,7213	25,8167	0,0954	50,00	1,9080	
Meio	25,2249	25,2994	0,0745	50,00	1,4900	
Fundo	26,1993	26,2721	0,0728	50,00	1,4560	0,4958
Inóculo	25,5318	25,7608	0,2290	45,00	5,0889	

Obteve-se a maior produtividade volumétrica de biomassa (Pv) na semana 8. Nessa mesma semana a água residuária da bovinocultura foi coletada em um estado ideal para uso e a temperatura estava dentro da faixa ótima, auxiliando a eficiência da biorremediação como também é visto na produtividade volumétrica da *Spirulina platensis* em Souza *et al.*, (2022) que obteve Pv de 0,5578 g/L/d, corroborando que o estado do ambiente influencia no crescimento e na biorremediação das microalgas. Porém na semana 5 não houve produtividade, pois, a água residuária coletada e usada estava praticamente translúcida, sem odor, sem carga orgânica e conseqüentemente sem nutrientes necessários para as microalgas produzirem a biomassa. As condições dessa água se mantiveram nas semanas 6 e 7 e por isso, a produção de biomassa foi mínima sendo menor que a anterior levando ao valor negativo. Neste caso, houve morte celular e declínio da população de microalgas por falta de “alimento”, neste caso nutrientes.

Foram registradas menores produções de biomassa nas semanas 5, 6 e 7, onde a temperatura esteve mais baixa e a água continha menos nutrientes.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA RESIDUÁRIA ANTES E DEPOIS DA BIORREMEDIAÇÃO

Nesse projeto de pesquisa, ao fim de cada semana a troca de água do biorreator resultava em uma amostra de água tratada. Analisou-se as 8 amostras com parâmetros indicadores de eficiência no tratamento de água: nitrogênio total, demanda química de oxigênio, pH e condutividade (Tabela 3).

**Tabela 3.** Valores finais de poluentes orgânicos e N na água residuária tratada.

Datas	N (mg/L)	DQO (mg/L)	COT
08/04	2	0	1,3
11/04	2	0	1,3
18/04	5	0	1,3
25/04	3	0	1,3
02/05	3	0	1,3
10/05	1	11	4,1
23/05	0	24	7,3
30/05	1	11	4,05
Média	2,12 <sub>(1,55)</sub>	5,75 <sub>(8,89)</sub>	2,73 <sub>(2,22)</sub>

Ao comparar com a caracterização da água residuária antes da biorremediação foram obtidos resultados relevantes em termos de remoção de matéria orgânica. A DQO foi removida em 94,24% e o nitrogênio total 98,28%. No trabalho de Almomani *et al.*, (2019) os autores registraram remoção de 97,2% de matéria orgânica com mix de algas contando *Spirulina plantesis*, um número próximo ao obtido na presente pesquisa, também utilizando ARB. Pode-se observar também o aumento do pH, comportamento esperado no cultivo de microalgas e a baixa da condutividade elétrica da água, que indiretamente demonstra menor salinidade uma vez que as microalgas também absorvem os sais dissolvidos na água (dos Santos *et al.*, 2021). Na análise visual, o tratamento da água também é perceptível, pois a ARB coletada na fazenda tem odor forte, coloração escura e presença de material particulado enquanto a água tratada retirada do biorreator após floculação da biomassa ficou translúcida e inodora, livre de boa parte da matéria orgânica antes nela presente (Figura 3). Na Tabela 4 estão apresentados os valores de DQO, COT, nitrogênio amoniacal, pH e condutividade médios, antes e depois do tratamento, incluindo a separação da biomassa.



Figura 3. Comparação da ARB antes e depois da biorremediação.

Tabela 4. Valores entre parâmetros indicam desvio padrão.

Amostra	DQO (mg L <sup>-1</sup> )	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	pH	Condutividade (μS cm <sup>-1</sup> )	COT
ARB antes da biorremediação	1100 <sub>(133)</sub>	150 <sub>(2,9)</sub>	7,2 <sub>(0,01)</sub>	1496 <sub>(0,6)</sub>	276,3 <sub>(0)</sub>
ARB após biorremediação	5,75 <sub>(8,89)</sub>	2,12 <sub>(1,55)</sub>	8,48 <sub>(0,57)</sub>	935,91 <sub>(206)</sub>	2,73 <sub>(0,22)</sub>
Eficiência de Remoção (%)	94,25	98,58	-	-	98,9

Em Mendonça *et al.*, (2018) foi reportada uma eficiência de remoção de nitrogênio de 99%, número bem próximo ao obtido no experimento atual e com biorremediação de ARB (água residuária de bovinocultura) porém com a microalga *Scenedesmus obliquus*.

### 3.4 BIODIESEL PRODUZIDO E SUA QUALIDADE

Na Tabela 5 são apresentados os índices qualitativos e quantitativos sobre o biodiesel obtido.

**Tabela 5.** Características do biodiesel produzido

Quantificação dos ácidos graxos de cadeia saturada e insaturada						
Ácido graxo	Nome	Amostras compostas				
		Amostra 1 (%)	Amostra 2 (%)	Amostra 3 (%)	Amostra 4 (%)	Média (%)
C 16:0	Palmítico	80 <sub>(3,0)</sub>	81 <sub>(1)</sub>	77 <sub>(1)</sub>	75,7 <sub>(2,67)</sub>	78,4 <sub>(2,48)</sub>
C 18:0	Esteárico	1,5 <sub>(0,01)</sub>	1,2 <sub>(0,0)</sub>	1,2 <sub>(0,1)</sub>	1,1 <sub>(0,01)</sub>	1,25 <sub>(0,17)</sub>
C 18:1	Oléico	0,8 <sub>(0,02)</sub>	0,7 <sub>(0,01)</sub>	0,6 <sub>(0,08)</sub>	0,9 <sub>(0,02)</sub>	0,75 <sub>(0,13)</sub>
C 18:2	Linoléico	8,5 <sub>(0,5)</sub>	10,2 <sub>(1,5)</sub>	11 <sub>(0,3)</sub>	9,5 <sub>(1,3)</sub>	9,80 <sub>(1,06)</sub>
C 18:3	Linolênico	13,1 <sub>(2)</sub>	12,5 <sub>(3,4)</sub>	12,3 <sub>(0,3)</sub>	14,1 <sub>(1,1)</sub>	13,05 <sub>(0,75)</sub>
Quantificação da quantificação de lipídios totais						
Lipídio total		11 <sub>(0,5)</sub>	13 <sub>(0,2)</sub>	14 <sub>(0,3)</sub>	11 <sub>(0,1)</sub>	12,25 <sub>(1,5)</sub>
Índices Biodiesel						
	Número Cetano				58,82	
	IV				54,14	
	MUFA				0	
	PUFA				22	
	Grau de insaturação				46,45	
	LCSF				8,3	
	CFPP (°C)				9,6	
	CP (°C)				36,2	
	OS (horas)				7,95	
	HHV				40,5	
	v (mm <sup>2</sup> /s)				1,30	
	ρ (g/cm <sup>3</sup> )				0,88	

Analisando os resultados dessa extração, assegura-se dois pontos de atenção para a viabilidade de produção do biodiesel: baixo percentual lipídico, com valor de 12%, onde estudos evidenciam que a faixa razoável para produção de biodiesel está entre 18% a 22% (Mendonça *et al.*, 2022), sendo que a maioria das espécies geralmente acumulam 12% a 20% (Gramegna *et al.*, 2020).

O número de cetano é uma das principais características analisadas para produção de diesel e influencia diretamente na sua qualidade. Em Gramegna *et al.*, (2020), na determinação de lipídios totais na produção de *C. vulgaris*, *C. sorokiniana*, *C. saccharophila* e *A. protothecoides* obteve-se porcentagens de 14,2% a 20,7%, uma faixa próxima do experimento atual, porém com números mais promissores.

Para que um diesel tenha um bom poder calorífico necessitamos de pelo menos 58 cetanos e CP de 38°C ajudando na boa ignição do combustível. Obtivemos 59,85 cetanos e 36,04 °C de ponto de explosão então obtemos resposta positiva sobre a procedência do biodiesel, porém não quanto a possibilidade de uso direto no motor, mas sim considerando a possibilidade de usá-lo como aditivo de um outro biocombustível, ou mistura com diesel convencional. Valores percentuais de ácido Linolênico (C18:3), acima de 12% conferem alta explosividade ao motor, podendo danificá-lo com uso direto. Desta forma, o biodiesel poderia ser utilizado como aditivo com outros biocombustíveis com baixos percentuais deste composto.

Em Mendonça *et al.*, (2022), foram obtidas porcentagens de ácido linoleico acima de 12%, próximo o valor máximo encontrado na presente pesquisa que foi de 11%.

#### 4 CONCLUSÃO

Conclui-se através dos resultados das eficiências de remoção: DQO (94,25%) e nitrogênio (98,28%) que o tratamento de águas residuárias de bovinocultura através da biorremediação pelo cultivo de microalgas é um método eficiente e inovador para remoção de impurezas e adequação de padrões de qualidade da água. O modelo de fotobiorreator proporcionou relevante produção de biomassa (5,1 g L<sup>-1</sup>), indicando bom rendimento na produção de biomassa via água residuária. Os resultados da extração de ácidos graxos e lipídios totais deram alguns pontos de atenção, como o valor de ácido linoleico alto afetando a estabilidade oxidativa do combustível e os lipídios totais com valores menores de 12%, saindo da faixa ótima para produção de biodiesel, indicando que ele poderá ser usado como aditivo a outro tipo de biodiesel ou mesmo em misturas com diesel convencional.

#### REFERÊNCIAS

- CESÁRIO, M. T; FONSECA, M. M. R., MARQUES, M. M.; ALMEIDA, M. C. M. D. **Carboidratos de algas marinhas como fontes de carbono para a produção de bioquímicos e biomateriais**. Adv., v. 36, n.3, p. 798-817, 2018. DOI: 10.1016/j.biotechadv.2018.02.006
- RAJASULOCHANA, P.; PREETHY, V. **Comparação da eficiência de várias técnicas no tratamento de águas residuais e de esgoto – Uma revisão abrangente**. Resource-Efficient Technologies, v. 2, n. 4, p. 175-184, 2016. DOI:10.1016/j.refit.2016.09.004
- MARQUES, A. de S. PINHEIRO, E. F. M. OLIVEIRA, A. P. de S. CAMPOS, D. V. B. de OLIVEIRA, R. S. de SILVA, R. M. da MATOS, C. F. **Tratamento da água residuária da bovinocultura utilizando resíduos agroflorestais: retenção de poluentes ambientais**. Revista Virtual de Química, v. 12, n. 2, p. 335-344, mar./abr. 2020.
- AMORIM, T. L. et al. **O método validado de eletroforese capilar para determinação de ácidos graxos em suplementos de óleos vegetais encapsulados**. LWT, v. 114, p. 108380, nov. 2019.
- MELO, A. F. M; MOREIRA, J. M.; ATAÍDES, D. S.; GUIMARÃES, R. A. M.; LOIOLA, J. L.; OLIVEIRA, R. Q. **Fatores que influenciam na qualidade da carne bovina: Revisão**. PUBVET [online]. 2016; 10: 785-794. Disponível em: <https://www.pubvet.com.br/uploads/34faf0194c8d64cb5ea9b8103824ed77.pdf>
- DE OLIVEIRA, M. et al. **20 anos de análise de ácidos graxos por eletroforese capilar**. Molecules, v. 19, n. 9, p. 14094–14113, 9 set. 2014.
- DE OLIVEIRA, M. A. L. et al. **Desenvolvimento do método para análise de ácidos graxos trans em óleos hidrogenados por eletroforese capilar**. ELECTROPHORESIS, v. 24, n. 10, p. 1641–1647, maio 2003.
- SATO, R. T. et al. **Um método de eletroforese capilar para triagem de ácidos graxos livres e determinação de acidez em biodiesel**. ELECTROPHORESIS, v. 42, n. 9–10, p. 1135–1142, 12 maio 2021.
- TAVARES, M. F. M. **Eletroforese capilar: conceitos básicos**. Química nova, v. 19, 1995.

FRANCO, A. L. C, et al. **Biodiesel de microalgas: avanços e desafios**. Química Nova 36 (3). 2013. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300015>

Mendonça, H. **Biorremediação mediada por microalgas e valorização de efluentes bovinos previamente digeridos em reator anaeróbico híbrido usando fotobiorreator: comparação entre operação descontínua e contínua**, Sci. Total Environ., Nº 633, c. 1, 2018.

CASTRO, A. A.; KONRAD, O.; MARDER, M.; FILHO, M. G. **Cultivo de microalgas para tratamento de águas residuais: revisão de literatura**. Revista Geama, [S. l.], v. 6, n. 2, p. 60–71, 2020. Disponível em: <http://www.journals.ufrpe.br/index.php/geama/article/view/3346>. Acesso em: 29 ago. 2022.

MENDONÇA HV, OTENIO MH, MARCHÃO L, LOMEU A, DE SOUZA DS. **Recuperação de biocombustível a partir de biomassa de microalgas cultivadas em águas residuais de laticínios tratadas com lodo ativado: o próximo passo na produção sustentável**. Sci Total Environ. 2022 Jun 10; 824:153838. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2022.153838. Epub 2022 Feb 15. PMID: 35176365.

MENDONÇA, H. V., ASSEMAN, P., ABREU, M., COUTO, E., MACIEL, A. M., DUARTE, R. L., ... & REIS, A. (2021). **Microalgae in a global world: new solutions for old problems?** *Renewable Energy*, 165, 842-862. DOI: 10.1016/j.renene.2020.11.014

SANTOS, M.G.B., DUARTE, R.L., MACIEL, A.M. et al. **Microalgae Biomass Production for Biofuels in Brazilian Scenario: A Critical Review**. Bioenerg. Res. 14, 23–42 (2021). <https://doi.org/10.1007/s12155-020-10180-1>

SOUZA, D. S., VALADÃO, R. C., DE SOUZA, E. R. P., BARBOSA, M. I. M. J., & DE MENDONÇA, H. V. (2022). **Enhanced *Arthrospira platensis* biomass production combined with anaerobic cattle wastewater bioremediation**. *Bioenergy research*, 15(1), 412-425. DOI: 10.1007/s12155-021-10258-4

American Public Health Association [APHA]. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington, DC: APHA

SOUZA, DENISE & VALADÃO, ROMULO & LIOI NASCENTES, ALEXANDRE & SILVA, LEONARDO & MENDONÇA, HENRIQUE. (2022). **Use of the cyanobacterium *Spirulina platensis* in cattle wastewater bioremediation**. *Acta Scientiarum Technology*. 44. e58806. 10.4025/actascitechnol.v44i1.58806. DOI: <https://doi.org/10.4025/actascitechnol.v44i1.58806>

ALMOMANI, F., JUDD, S., BHOSALE, R. R., SHURAIR, M., ALJAML, K., & KHRAISHEH, M. (2019). **Intergraded wastewater treatment and carbon bio-fixation from flue gases using *Spirulina platensis* and mixed algal culture**. *Process Safety and Environmental Protection*, 124, 240–250. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2019.02.009>

HENA, S., ZNAD, H., HEONG, K. T., & JUDD, S. J. (2017). **Dairy farm wastewater treatment and lipid accumulation by *Arthrospira platensis***. *Water Research*, 128, 267–277. DOI: <http://doi.org/10.1016/j.watres.2017.10.057>

G. Gramegna, A. Scortica, V. Scafati, F. Ferella, L. Gurrieri, M. Giovannoni, R. Bassi, F. Sparla, B. Mattei, M. Benedetti. **Exploring the potential of microalgae in the recycling of dairy wastes**. *Bioresource Technology Reports*. Volume 12. 2020. 100604. ISSN 2589-014X. [grhttps://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100604](https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100604).