

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Lucas Antonio de Oliveira Melgaço

**PROPOSIÇÃO E AVALIAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA
A RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DO DIGESTATO DE
RESÍDUOS ORGÂNICOS**

Belo Horizonte

2020

Lucas Antonio de Oliveira Melgaço

**PROPOSIÇÃO E AVALIAÇÃO DE PROCESSOS FÍSICO-QUÍMICOS PARA A
RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES DO DIGESTATO DE RESÍDUOS ORGÂNICOS**

Versão final

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos.

Orientador: Prof. Dr. César Rossas Mota Filho

Belo Horizonte

2020

M521p

Melgaço, Lucas Antonio de Oliveira.

Proposição e avaliação de processos físico-químicos para a recuperação de nutrientes do digestato de resíduos orgânicos [recurso eletrônico] / Lucas Antonio de Oliveira Melgaço. - 2020.

1 recurso online (x, 100 f. : il., color.) : pdf.

Orientador: César Rossas Mota Filho.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 93-100.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia sanitária - Teses. 2. Saneamento - Teses. 3. Digestão anaeróbia - Teses. 4. Precipitação (Química) - Teses. 5. Resíduos orgânicos - Teses. I. Mota Filho, César Rossas. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 628(043)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

*Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos
Hídricos Avenida Antônio Carlos, 6627 - 4º andar - 31270-901 - Belo
Horizonte – BRASIL Telefax: 55 (31) 3409-1882 - posgrad@desa.ufmg.br
<http://www.smarh.eng.ufmg.br>*

FOLHA DE APROVAÇÃO

Proposição e Avaliação de Processos Físico-químicos Para A Recuperação
de Nitrogênio e Fósforo
do Digestato de Resíduos Orgânicos

LUCAS ANTONIO DE OLIVEIRA MELGAÇO

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:

CÉSAR ROSSAS MOTA FILHO

MARCOS VON SPERLING

ANDRÉ BEZERRA DOS SANTOS

ISAAC VOLSCHAN JUNIOR

Roque Passos Piveli

ROQUE PASSOS PIVELI

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Prof. Antonio Teixeira de Matos
Coordenador

Belo Horizonte, 30 de junho de 2020.

Prof. Cesar Rossas Mota Filho
Orientador

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, por me dar forças para trilhar essa longa e prazerosa caminhada da Ciência, por ter colocado as pessoas certas no meu caminho e ter me iluminado para fazer as escolhas corretas.

Agradeço imensamente ao meu orientador, professor César Mota, pela oportunidade e confiança no meu trabalho e capacidade. Suas contribuições foram essenciais para o desenvolvimento desta tese.

Ao Professor Erik Meers e Dr. Ana Robles-Aguilar da Ghent University, por terem me proporcionado a oportunidade e privilégio de desenvolver parte do meu doutorado na Bélgica no grupo de pesquisa ECOCHEM. A todos “EcoChem Buddies”, meu muito obrigado pelo ótimo convívio e aprendizado durante os meses que morei em Ghent.

À todos os grandes mestres do saneamento com os quais tive o privilégio de aprender durante meu tempo de doutoramento no Programa de Pós Graduação SMARH. Em especial ao Professor Carlos Chernicharo, por ter confiado no meu potencial e ter me apresentado o professor César em 2014.

Agradeço também aos colegas da pMethar, DESA UFMG e técnicos do departamento e Escola de Engenharia pelos anos de convívio e aprendizagem. Em especial ao Gabriel Tadeu, por todo auxílio técnico durante a montagem dos aparatos de recuperação de amônia.

Aos professores membros da banca examinadora, que gentilmente aceitaram o convite de dividirem comigo suas perspectivas e contribuições para meu trabalho.

À CAPES e CNPq pela concessão de bolsa e financiamento desta pesquisa.

À minha noiva e grande companheira Marina, por estar ao meu lado durante toda esta trajetória, me incentivando e dando forças. Você foi imprescindível para vencer essa etapa.

Aos meus pais, Aparecida e Reinaldo, pelo apoio e amor incondicional. Sem o apoio de vocês essa conquista não seria possível.

Aos meus amigos Ceará, Paulo, Gui e os de Contagem, Ouro Preto, Pará de Minas e Pequi pela amizade e momentos de descontração.

Por fim (mas não menos importante), gostaria de agradecer a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

O nitrogênio e o fósforo são matérias primas essenciais para a produção de fertilizantes. Esses nutrientes são obtidos a partir de fontes não renováveis (fósforo – rocha fosfática) e/ou processos energeticamente dispendiosos (amônia – processo Haber-Bosch). Além disso, eles têm como destino os corpos d'água e o solo a partir da disposição inadequada de efluentes e resíduos, o que representa desperdício de recursos valiosos. Neste contexto, a digestão anaeróbia (DA) é uma alternativa para o tratamento de resíduos, devido à produção do biogás (que pode ser aproveitado para fins energéticos) e do digestato, que é rico em nutrientes. Os processos físico-químicos de stripping-absorção para recuperação de nitrogênio, e de precipitação química para recuperação de fósforo, a partir do digestato de resíduos orgânicos, são os mais viáveis do ponto de vista técnico-operacional. Contudo, os altos custos operacionais relacionados à adição de químicos (precipitação química) e aquecimento (stripping-absorção), dificultam maior aplicação destas tecnologias, especialmente em países em desenvolvimento. Sendo assim, os objetivos deste trabalho foram propor e avaliar alternativas com potencial para redução de custos operacionais para estas tecnologias. Para isto, foram usados dois digestatos de resíduos orgânicos: resíduos alimentares (DIG1) e resíduos agroindustriais (DIG2). Inicialmente, foi proposto e avaliado um sistema simplificado de stripping-absorção, que não utiliza químicos para ajuste do pH e usa aquecimento solar (tubos a vácuo), para recuperar amônia do DIG1 e produzir sulfato de amônio (fertilizante). Os resultados mostraram que o aquecimento solar foi capaz de manter a temperatura estável à 45°C ao longo de todo experimento. Além disso, foi possível obter remoções de NH₃ superiores a 91% em todas condições experimentais avaliadas. Em seguida, foi proposto e avaliado o uso de agentes precipitantes convencionais (Ca(OH)₂, Cal hidratada e Mg(OH)₂) para recuperação de fósforo do DIG1 por precipitação de fosfatos de cálcio (Ca-P) ou estruvita. Os resultados indicaram que foi possível promover remoção de mais de 95% do fósforo presente. Contudo, os precipitados recuperados apresentaram pequeno teor de fósforo, devido à baixa concentração deste elemento no DIG1. Por fim, foi proposto e avaliado o uso de precipitantes alternativos (água do mar e pó de rocha calcária) na recuperação de Ca-P ou estruvita a partir do DIG2. Os resultados mostraram que as maiores remoções de fósforo foram 44% e 66%, respectivamente para pó de rocha calcária e água do mar. Observou-se também que maiores remoções de fósforo usando o pó de rocha calcária foram inibidas devido à formação de calcita. Por outro lado, notou-se a formação de estruvita e K-estruvita nos experimentos utilizando água do mar. Conclui-se que este trabalho pode favorecer a implementação de métodos alternativos para gerenciamento de resíduos orgânicos agroindustriais e recuperação de nutrientes a partir de resíduos, especialmente em países de clima tropical, contribuindo com a sustentabilidade da agricultura e da produção de alimentos.

Palavras-chave: recuperação de nutrientes; stripping-absorção; precipitação química; digestão anaeróbia; resíduos orgânicos

ABSTRACT

Nitrogen and phosphorus are essential raw materials for fertilizers production. These nutrients are obtained through non-renewable sources (phosphorus – phosphate rock) and/or high energy-demanding processes (ammonia – Haber-Bosch process). Furthermore, they are wasted on soil and water bodies through inadequate effluents and waste disposal, which represents a waste of valuable resources. In this context, anaerobic digestion (AD) is an alternative for waste treatment, due to the production of biogas (that can be used for energy) and a nutrient-rich digestate. Physical-chemical processes like stripping-absorption for nitrogen recovery and chemical precipitation for phosphorus recovery can be used for nutrient recovery from digestate since they are most viable technical-operational options. However, the high operational costs related to chemical addition (chemical precipitation) and heating (stripping-absorption), hinder a wider application of these technologies, mainly in developing countries. Therefore, the aims of this work were to propose and to evaluate potential alternatives to reduce these operational costs. For this, two different organic-based digestates were used: food waste (DIG1) and agro industrial waste (DIG2). Initially, a simplified stripping-absorption process for ammonia recovery as ammonium sulfate from DIG1 was proposed and evaluated. This system used no chemicals for pH adjustment and solar energy for heating (vacuum tubes). Results showed that solar heating was able to keep temperature steady on 45°C throughout experiments. Besides, ammonia removal higher than 91% was achieved for all evaluated experimental conditions. In the second part, phosphorus recovery from DIG1 by calcium phosphate and struvite precipitation using conventional precipitants (Ca(OH)_2 , hydrated lime, Mg(OH)_2) was proposed and evaluated. Results showed phosphorus removal higher than 95%. However, recovered precipitates have a little phosphorus content due to the low concentration of this element in DIG1. Finally, phosphorus recovery from DIG2 by precipitation of calcium phosphates and struvite using low-cost precipitants (seawater and limestone powder) was proposed and evaluated. Results showed that phosphorus removal were 44% e 66%, respectively for limestone powder and seawater. Higher phosphorus removals were inhibited by calcite formation in experiments using limestone powder. On the other hand, phosphorus was removed by struvite and K-struvite precipitation in experiments using seawater. The results of this thesis may contribute to the implementation of alternative methods for managing agro-industrial organic waste and recovering nutrients from waste, especially in tropical countries, contributing to the sustainability of agriculture and food production.

Keywords: nutrient recovery; stripping-absorption; chemical precipitation; anaerobic digestion; organic wastes

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1- Emissões globais de GEE em 2007 (Fonte: adaptado de FAO (2011) <i>apud</i> FERREIRA (2015)).	17
Figura 2.2 - Contribuição das emissões de GEE derivadas dos resíduos por subsetor em 2012 (Fonte: adaptado de OC/SEEG (2018)).	18
Figura 2.3 - Composição dos resíduos sólidos no Brasil (Fonte: adaptado de ABRELPE (2013) <i>apud</i> FERREIRA (2015)).	19
Figura 2.4 - Principais etapas e tecnologias para o processamento do digestato (Fonte: próprio autor).	22
Figura 2.5 - Principais tipos de coluna em fluxo contracorrente utilizadas para o stripping de NH_3 .	36
Figura 2.6 - Diagrama de distribuição do equilíbrio $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ (Fonte: próprio autor).	37
Figura 5.1- Fluxograma operacional da Plataforma de Metanização de Resíduos Alimentares (pMethar) (Fonte: próprio autor).	50
Figura 5.2 – Diagrama do aparato experimental de recuperação de amônia (fonte: próprio autor).	51
Figura 5.3 – Taxas de remoção e concentrações de amônia em diferentes condições experimentais (esquerda: experimentos à 25°C; direita: experimentos à 45°C).	57
Figura 5.4 – Sulfato de amônio recuperado a partir da fração líquida do digestato de resíduos alimentares usando air stripping-absorção (a imagem mostra apenas uma porção do produto recuperado) (fonte: próprio autor).	60
Figura 6.1 - Variação do pH da FLD de resíduos alimentares a partir da adição dos diferentes agentes precipitantes (n=3).	69
Figura 6.2 - Eficiência da remoção de N- NH_3 e P-total com diferentes dosagens dos precipitantes (n=3).	71
Figura 6.3 - Variação do pH do digestato com a aeração do sistema.	75
Figura 6.4 - Remoção de P-total nos diferentes tempos de reação.	76
Figura 7.1 - Efeito da razão molar e do pH na remoção de fosfato.	93
Figura 7.2 - Concentração de cálcio e carbono inorgânico na FLD durante os experimentos com pó de rocha calcária.	95
Figura 7.3 – Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de cálcio sob razão molar 2-1 e pH 7.	97
Figura 7.4 - Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de cálcio sob razão molar 2-1 e pH 10.	98
Figura 7.5 - Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de magnésio sob razão molar 2-1 e pH 7.	98
Figura 7.6 - Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de magnésio sob razão molar 2-1 e pH 10.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Composição do digestato <i>in natura</i> (Fonte: adaptado de VANEECKHAUTE <i>et al.</i> (2017)	20
Tabela 2.2 - Sumário das tecnologias para recuperação de nitrogênio e/ou fósforo a partir da fração líquida do digestato de resíduos orgânicos	40
Tabela 3.1 - Premissas, hipóteses e objetivos específicos	45
Tabela 5.1 – Caracterização da fração líquida do digestato de resíduos alimentares.....	51
Tabela 5.2 – Condições experimentais dos experimentos de stripping-absorção	53
Tabela 5.3 – Comparação entre a performance da remoção de amônia obtida neste estudo com outros estudos reportados na literatura.	55
Tabela 5.4 – Sumário da performance da recuperação e balanço de massa da amônia ^a nas diferentes condições experimentais.	60
Tabela 5.5 - Balanço de energia e comparação de custos entre air stripping tradicional e assistido por aquecimento solar	61
Tabela 6.1 - Valores reportados na literatura para os parâmetros operacionais: relação molar Mg:N:P, tempo de reação e pH na recuperação de MAP ou HAP.....	65
Tabela 6.2 - Caracterização da fração líquida do digestato de resíduos alimentares	68
Tabela 6.3 - Concentração final dos íons Ca ²⁺ e CO ₃ ²⁻ nas diferentes dosagens avaliadas.....	73
Tabela 6.4 - Quantificação das fases cristalinas presente no sólido recuperado a partir dos experimentos com o hidróxido de cálcio PA e cal hidratada CH-I.	77
Tabela 6.5 - Quantificação das fases cristalinas presente no sólido recuperado a partir dos experimentos com o hidróxido de magnésio PA.....	77
Tabela 7.1 – Caracterização das fontes alternativas de íons.....	90
Tabela 7.2 – Caracterização da fração líquida do digestato	91
Tabela 7.3 – Concentração final de metais alcalinos e fosfato nos experimentos de precipitação.....	95

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais

Ca-P – Fosfatos de cálcio

DA – Digestão Anaeróbia

DQO – Demanda Química de Oxigênio

FAO – Food and Agriculture Organization of the United Nations

FLD – Fração Líquida do Digestato

FORSU – Fração Orgânica dos Resíduos Sólidos Urbanos

FSD – Fração Sólida do Digestato

GEE – Gases Efeito Estufa

HAP - Hidroxiapatita

IAP – Ionic Activity Product

ICP-OES – Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy

Ksp – Constante do produto de solubilidade

MAP – Magnésio Amônio Fosfato (Estruvita)

MF – Microfiltração

NF – Nanofiltração

OC – Observatório do Clima

OR – Osmose reversa

PA – Padrão Analítico

pMethar – Plataforma de Metanização de Resíduos Orgânicos

RA - Resíduos Alimentares

RSU - Resíduos Sólidos Urbanos

SEEG – Sistema de Estimativa de Emissão de Gases Efeito Estufa

SEM-EDS – Scanning Electronic Microscopy coupled with Energy Dispersive Spectrometer

SI – Saturation Index

UASB – Reator Anaeróbio de Manta de Lodo e Fluxo Ascendente

UF – Ultrafiltração

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REVISÃO DA LITERATURA	16
2.1	Resíduos alimentares: definição e problemas	16
2.2	Geração de resíduos alimentares: panoramas mundial e brasileiro	18
2.3	Características e manejo do digestato	20
2.4	Tecnologias para a remoção e recuperação de nutrientes a partir do digestato de resíduos orgânicos	22
2.4.1	Filtração por membrana	23
2.4.2	Produção de biomassa	26
2.4.3	Adsorção e Troca iônica	28
2.4.4	Precipitação química	30
2.4.5	Stripping-absorção:	34
2.5	Sumário e comparação das tecnologias de recuperação de nutrientes a partir da fração líquida do digestato.	39
3	PREMISSAS E HIPÓTESES DESTA PESQUISA	44
4	OBJETIVOS	46
4.1	Objetivo geral	46
4.2	Objetivos específicos	46
5	RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DO DIGESTATO DE RESÍDUOS ALIMENTARES USANDO PROCESSO DE STRIPPING-ABSORÇÃO ASSISTIDO POR AQUECIMENTO SOLAR	47
5.1	Introdução	47
5.2	Materiais e métodos	50
5.2.1	Caracterização e amostragem da fração líquida do digestato de resíduos alimentares	50
5.3	Experimentos de recuperação de amônia	51
5.3.1	Aparato experimental e monitoramento	51
5.3.2	Cálculo da eficiência de remoção e recuperação de amônia	54
5.3.3	Análises físico-químicas	54
5.4	Balanco de energia e estimativa de custos	54
5.5	Resultados e discussão	55
5.5.1	Eficiências de remoção de amônia	55
5.5.2	Efeito do aumento da razão G/L e da temperatura na remoção de amônia	56
5.5.3	Comportamento do pH e seu papel nos experimentos de remoção de amônia	58
5.5.4	Efeito da temperatura e razões G/L na recuperação e no balanço de massa da amônia	59
5.6	Balanco de energia e estimativa de custos	61
5.7	Conclusões	61
6	AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO PRESENTE NO DIGESTATO DE RESÍDUOS ALIMENTARES POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA	63
6.1	Introdução	64
6.2	Materiais e métodos	66
6.2.1	Coleta e caracterização do digestato de resíduos alimentares	66
6.2.2	Definição das dosagens de precipitantes a serem aplicadas:	66
6.2.3	Ensaio de recuperação de fósforo – parte I: efeito do tipo e dosagem de precipitante	67
6.2.4	Ensaio de recuperação de fósforo – parte II: efeito do tempo de reação	67
6.2.5	Caracterização dos sólidos	68

6.3	Resultados e discussão.....	68
6.3.1	Caracterização do digestato de resíduos alimentares.....	68
6.3.2	Definição das dosagens de precipitante a serem aplicadas:.....	69
6.3.3	Ensaio de recuperação de fósforo – parte I: efeito do tipo e dosagem do precipitante:.....	71
6.3.4	Ensaio de recuperação de fósforo – parte II: efeito do tempo de reação.....	74
6.3.5	Caracterização dos sólidos obtidos nos experimentos de precipitação química:..	77
6.4	Conclusões e recomendações	79
6.5	Anexos.....	80
7	RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DA FRAÇÃO LÍQUIDA DO DIGESTATO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA USANDO FONTES DE ÍONS DE BAIXO CUSTO	86
7.1	Introdução.....	87
7.2	Materiais e métodos.....	89
7.2.1	Aparato experimental e fontes alternativas de íons	89
7.2.2	Caracterização da fração líquida do digestato:	90
7.2.3	Experimentos de precipitação	91
7.2.4	Cálculos termodinâmicos.....	92
7.2.5	Caracterização dos sólidos	92
7.3	Resultados e discussão.....	92
7.3.1	Efeito do pH e da razão molar na remoção de fosforo	92
7.3.2	Caracterização do sólido recuperado	96
7.4	Conclusões:.....	100
8	CONSIDERAÇÕES FINAIS E IMPLICAÇÕES	103
9	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	104
9.1	Recuperação de nitrogênio por stripping-absorção	104
9.2	Recuperação de fósforo por precipitação química	105
10	REFERÊNCIAS	106

1. INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial representa um desafio para a sociedade atual, devido à maior demanda por alimentos, e consequentemente, insumos como os fertilizantes químicos e energia elétrica. Estes recursos são obtidos a partir de processos caros e que dependem da exploração de recursos não renováveis, o que compromete a sustentabilidade da produção de alimentos a médio e longo prazo. Por exemplo, o fósforo (P), que é utilizado para a produção de fertilizantes, é extraído a partir da mineração de rocha fosfática, cujas jazidas tem duração estimada entre 80 e 200 anos, de acordo com a atual demanda por este elemento. Além disso, fatores relacionados a geopolítica, localização e teor das jazidas, podem acarretar em escassez e aumento de preços desse nutriente em curto prazo. Isto por que, 2/3 das reservas de rocha fosfática estão concentradas em poucos países: Rússia, China, Estados Unidos e Marrocos, este último com 77% dessa quantidade (KLEEMANN, 2015). O nitrogênio (N), outro nutriente utilizado na produção de fertilizantes, é obtido a partir do processo Haber-Bosch, o qual converte o nitrogênio gasoso (N_2), presente na atmosfera, em amônia (NH_3), a partir do uso de grande quantidade de energia elétrica. Estima-se que cerca de 2% da energia elétrica gerada no mundo a partir de combustíveis fósseis, seja utilizada na produção de NH_3 por esse processo (VANEECKHAUTE, 2015).

Após serem incorporados aos fertilizantes químicos, os nutrientes nitrogênio e fósforo são perdidos, uma vez que têm como destino os resíduos (sólidos e efluentes domésticos e agroindustriais) que são gerados ao longo de toda cadeia de produção e consumo de alimentos. Em um cenário ideal, estes seriam direcionados a tratamentos convencionais, como os aterros sanitários e as estações de tratamento de esgoto convencionais (ETEs). Porém, estas alternativas não permitem recuperar estes nutrientes visando seu reuso imediato. Isto por que, quando há remoção de nutrientes, a maioria das ETEs utilizam processos biológicos que se baseiam na conversão do NH_3 a N_2 (ex. nitrificação-desnitrificação), que é liberado para a atmosfera; o fósforo por sua vez, é incorporado à fase sólida (lodo) do processo - a partir de processos químicos (precipitação química usando sais de alumínio e/ou ferro) ou biológicos (lodos ativados associado a remoção biológica de fósforo) - e é destinado a aterros sanitários. Além do desperdício desses nutrientes e da energia empregada para sua produção, a destinação inadequada destes resíduos (sólidos e líquidos) pode contribuir com o aporte de nutrientes em corpos d'água, causando impactos ambientais como a eutrofização, acidificação do solo e emissão de gases estufa (MELIA *et al.*, 2017).

Neste contexto, a digestão anaeróbia (DA) pode ser utilizada para o processamento de resíduos biológicos/orgânicos, como os alimentares, da suinocultura, laticínios, lodo de esgoto, dentre outros, visando a geração de energia (térmica ou elétrica), a partir do aproveitamento do biogás, e a recuperação dos nutrientes presentes no digestato, um dos subprodutos da DA (VANEECKHAUTE, 2015; MONFET *et al.*, 2018). A prática mais comum para reaproveitamento do digestato tem sido a sua aplicação no solo, devido à presença de nutrientes passíveis de serem utilizados pelas plantas (REHL e MULLER, 2011; KOSZEL e LORENCOWICZ, 2015). Contudo, trabalhos recentes como SIGURNJAK *et al.* (2019), apontam que a capacidade limitada das plantas em assimilar os nutrientes presentes no digestato (ex., nitrogênio) pode causar efeitos adversos devido a aplicação contínua no solo (ex., acidificação). Ademais, TAMPIO *et al.* (2016a); TIGINI *et al.* (2016) e SHEETS *et al.* (2015) relataram problemas relacionados a volatilização de amônia e N_2O , o que pode contribuir para a poluição atmosférica local e a emissão de gases de efeito estufa. Sendo assim, os processos adotados para o reaproveitamento do digestato, devem ser capazes de promover a separação efetiva entre nutrientes e matéria orgânica/sólidos e produzir um produto final com alta concentração de nutrientes (VANEECKHAUTE, 2015).

Para isso, o processamento do digestato se inicia com a etapa de separação sólido-líquido, onde ocorre a concentração dos sólidos e remoção de água, visando reduzir o volume para diminuir custos com transporte e estocagem. O digestato é então fracionado em porções sólida (FSD) e líquida (FLD), que podem ser processadas individualmente de forma a maximizar a recuperação dos nutrientes. O principal nutriente presente na FSD é o P, que se encontra associado à matéria orgânica (P-orgânico). Portanto, sua recuperação é mais difícil, uma vez que só é possível obter um produto concentrado a partir de extração ácida das cinzas, após processo de pirólise ou combustão. Por outro lado, a FLD é rica em nutrientes dissolvidos (NH_4^+ , K^+ e $P-PO_4^{3-}$), e por isso, apresenta maior potencial para recuperação. As principais tecnologias atualmente disponíveis para a recuperação de nitrogênio ou fósforo, a partir da FLD de resíduos orgânicos, são o stripping-adsorção, precipitação química (cristalização), filtração por membranas, produção de biomassa e adsorção/troca-iônica (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017; MONFET *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2018).

Do ponto de vista técnico-operacional, os processos de stripping-adsorção e precipitação química são, respectivamente, os mais viáveis para a recuperação dos nutrientes N e P, presentes na FLD. Isto por que, não há a necessidade de pré-tratamentos e os produtos recuperados podem ser utilizados diretamente como fertilizante ou matéria-prima para sua produção (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017). A recuperação do nitrogênio a partir do processo

de stripping-absorção, consiste em duas etapas: a primeira, envolve a transferência da amônia presente na fase líquida para a gasosa, a partir da injeção de ar no líquido com o auxílio de mecanismos de aeração (ex.: difusores, soprador de ar, compressor). Na segunda etapa, o NH_3 removido e presente na corrente gasosa, pode ser recuperado por absorção em soluções ácidas. A partir deste processo é possível remover o nitrogênio amoniacal (NH_3) dissolvido na FLD, e produzir sais de amônio que podem ser empregados como fertilizantes (ex., sulfato de amônio - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Por outro lado, a recuperação do fósforo por precipitação, se dá a partir da formação, em condições alcalinas (pH 8-10), de fosfatos de cálcio ou magnésio, como a hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e a estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), respectivamente. Estes produtos podem ser utilizados na agricultura como fertilizantes e/ou matéria prima para sua produção (MONFET *et al.*, 2018; SHI *et al.*, 2018).

Embora existam unidades destes processos em escala plena, principalmente na Europa e Estado Unidos, ajustes finos visando reduzir custos operacionais, ainda são necessários, de forma a ampliar o seu uso, sobretudo em países em desenvolvimento (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017). No processo de stripping-absorção os principais custos estão associados à energia (elétrica ou térmica) empregada para aumentar a temperatura da FLD, com vistas a incrementar a eficiência da remoção e recuperação do NH_3 . Usualmente, isto é realizado a partir do uso de energia elétrica ou do aproveitamento do calor proveniente no motor de cogeração (quando presente na usina de biogás). Porém, ambas alternativas apresentam alto custo de operação e/ou implementação. Por sua vez, para recuperar o fósforo por precipitação química, é necessário adicionar os íons Ca^{2+} ou Mg^{2+} , utilizando para isso, (hidr)óxidos ou sais de cálcio ou magnésio, o que aumenta substancialmente os custos do processo (ZAREBSKA *et al.*, 2015).

Desta forma, há uma lacuna de estudos na literatura da área que avaliem soluções alternativas e simplificadas para diminuir os custos operacionais com químicos e/ou energia nestes processos. Além disso, o aproveitamento do fósforo recuperado por precipitação química em processos convencionais é limitado (ex., recuperação de P do lodo de esgoto), uma vez que os contaminantes presentes no efluente podem ser incorporados ao precipitado (ex., metais pesados, patógenos). Portanto, estudos que avaliem a recuperação do fósforo por precipitação a partir de outros tipos de resíduos (ex., resíduos não-sanitários) podem contribuir com o desenvolvimento de uma economia circular.

Neste contexto, esta tese visa: i) propor e avaliar alternativas para diminuir os principais custos operacionais dos processos de precipitação química para a recuperação do fósforo, e

stripping-absorção para a recuperação do nitrogênio; ii) avaliar a recuperação do fósforo a partir da fração líquida do digestato de dois tipos de resíduos orgânicos: alimentares e agroindustriais. Para isso, este trabalho foi conduzido em três etapas: 1) proposta e avaliação de desempenho de um **processo simplificado de stripping-absorção, para recuperação do nitrogênio presente na fração líquida do digestato de resíduos alimentares**. O sistema simplificado proposto **não utilizou químicos para ajuste do pH, e o aquecimento da FLD foi realizada por energia solar**. 2) avaliou-se a **recuperação do fósforo por precipitação**, a partir da **fração líquida do digestato de resíduos alimentares**, usando **reagentes convencionais ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, Cal hidratada e $\text{Mg}(\text{OH})_2$) como fonte de íons**; 3) avaliação da **recuperação de fósforo por precipitação**, a partir da **fração líquida do digestato de resíduos agroindustriais**, usando **fontes de íons alternativas (água do mar como fonte de Mg^{2+} e pó de rocha calcária como fonte de Ca^{2+})**.

As premissas, hipóteses e objetivos específicos desta tese serão apresentados após a revisão da literatura, uma vez que julgou-se necessário, primeiramente, apresentar um panorama do estado da arte, de forma a melhor fundamentar as hipóteses levantadas.

Os resultados desta tese podem contribuir no avanço e implementação de soluções alternativas e descentralizadas para a recuperação de nutrientes a partir do digestato de resíduos orgânicos, de forma a contribuir para uma adequada disposição de resíduos orgânicos e assegurar a sustentabilidade da produção de alimentos a médio e longo prazos.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Resíduos alimentares: definição e problemas

Os resíduos orgânicos representam cerca de 50-60% dos resíduos sólidos urbanos (RSU). Esta porção é denominada fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos (FORSU), e é composta sobretudo por resíduos alimentares (RA) e da agricultura, representando de 20 a 60% da sua composição.

Os resíduos alimentares (RA) englobam os resíduos que são gerados ao longo de toda cadeia produtiva de alimentos, sendo classificados em dois grupos principais, em função da etapa a qual são gerados: resíduos pré-consumidor (ex.: resíduos da agricultura, processamento e transporte dos alimentos) e resíduos pós-consumidor (ex.: resíduos da preparação e consumo dos alimentos) (PHAM *et al.*, 2015). O foco deste tópico da revisão da literatura será os resíduos pós-consumidor, uma vez que estes foram utilizados durante a maior parte da etapa

experimental desta tese. Além disso, estes representam parcela significativa dos resíduos orgânicos presentes nos resíduos sólidos urbanos.

Um dos principais problemas associados ao aumento de resíduos orgânicos, dentre eles os RA, é a possível geração e liberação de gases efeito estufa (GEE) durante a sua disposição final. A emissão de GEE provenientes dos RA foi estimada em cerca de 3,3 bilhões de toneladas de dióxido de carbono em 2007 (FERREIRA, 2015). A Figura 2.1 apresenta a contribuição dos RA nas emissões globais de CO₂. Se comparada com o ranking de emissões de alguns países, pode-se observar que a contribuição dos RA encontra-se em 3º lugar, atrás apenas de EUA e China.

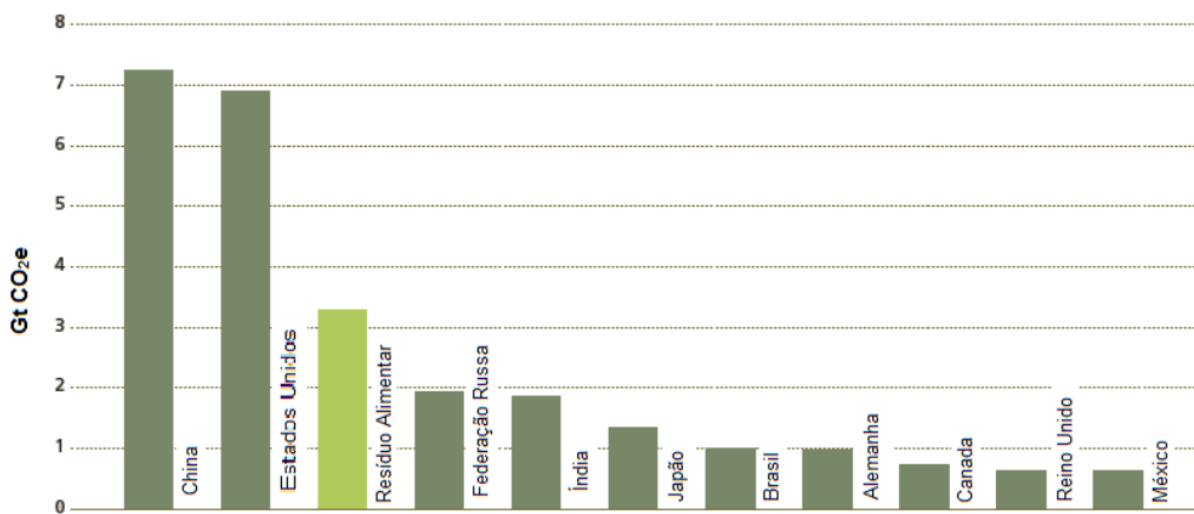


Figura 2.1- Emissões globais de GEE em 2007 (Fonte: adaptado de FAO (2011) *apud* FERREIRA (2015)).

Em relação às emissões de GEE no Brasil, o setor de resíduos ocupa o 3º lugar no ranking, superado apenas pelo de energia e da indústria. Dentro do setor de resíduos, mais de 50% das emissões de GEE são oriundas da disposição de RSU (Figura 2.2). Segundo FERREIRA (2015), a disposição de RSU foi responsável pela emissão de cerca de 47 MtCO₂e¹/ano, o que representa cerca de 3,2 % das emissões brutas de GEE no Brasil em 2012.

¹ Unidade padrão para emissão de CO₂: tonelada métrica de CO₂ equivalente.

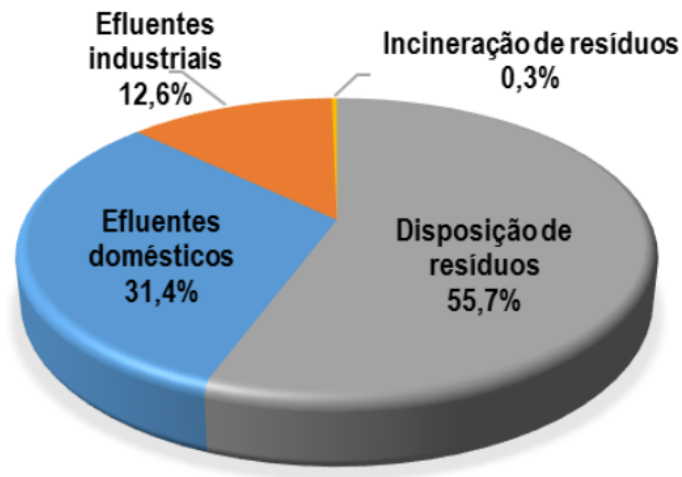


Figura 2.2 - Contribuição das emissões de GEE derivadas dos resíduos por subsetor em 2012 (Fonte: adaptado de OC/SEEG (2018)).

2.2. Geração de resíduos alimentares: panoramas mundial e brasileiro

A geração de RA tem sido expressiva em diferentes países do mundo, isto é, cerca de 30-40% de todo alimento produzido é desperdiçado ao longo do processamento e distribuição em países como EUA, Reino Unido e Japão (NRDC, 2012; PHAM *et al.*, 2015). De acordo com COMMISSION (2010) a geração de RA na União Europeia foi de cerca de 89 milhões de toneladas em 2006, e será de 126 milhões de toneladas em 2020. Relatório da Organização das Nações Unidas sobre Alimentos e Agricultura, aponta que cerca de 1,3 bilhões de toneladas de alimentos são descartados por ano (COMMISSION, 2010). Esse número inclui vegetais frescos, frutas, cereais e produtos de laticínios que se perdem ao longo de todo processo produtivo e de distribuição. THI *et al.* (2014) estimaram a produção total de resíduos alimentares em 21 países (desenvolvidos e em desenvolvimento), como sendo de aproximadamente 410 milhões de toneladas por ano.

No Brasil, a geração de RA também apresenta números expressivos de aumento. THI *et al.* (2015), apontaram que a quantidade de RA produzidos no Brasil foi de cerca de 34 milhões de toneladas em 2015, representando uma geração per capita de 0,17 Kg por dia. Isso representa aproximadamente 55% de RA nos RSU (THI *et al.*, 2015). Além disto, após a implementação da Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS, 2010), houve aumento sensível na coleta e disposição de resíduos sólidos urbanos, alcançando cerca de 58% dos RSU gerados com coleta e destinação correta. Apesar deste número estar aquém das metas de universalização da coleta e disposição de resíduos propostas por essa política pública, há perspectiva de aumento deste tipo de resíduo, pois segundo dados de 2013 do Sistema

Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS), são coletados cerca de 1,01 Kg/hab de RSU por dia. A figura 2.3 apresenta a composição do RSU no Brasil.

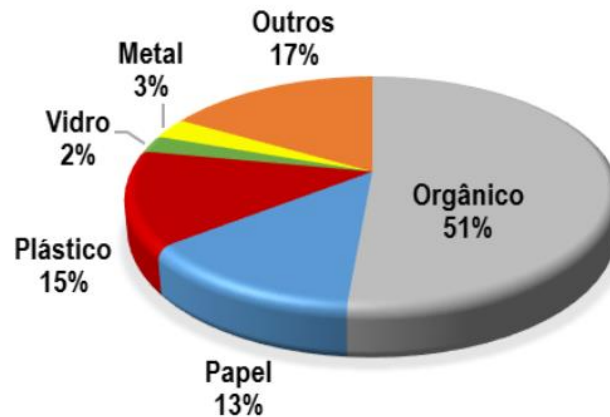


Figura 2.3 - Composição dos resíduos sólidos no Brasil (Fonte: adaptado de ABRELPE (2013) *apud* FERREIRA (2015)).

Os resíduos orgânicos representam no Brasil, cerca de 31 milhões de toneladas por ano (FERREIRA, 2015; THI *et al.*, 2015). Nas regiões urbanas grande parte da FORSU é proveniente de restaurantes, lanchonetes, residências e empresas. Estima-se que, anualmente, cerca de um terço de todo alimento produzido para o consumo humano são desperdiçados (ZHANG *et al.*, 2014; FERREIRA, 2015).

A partir desse cenário de aumento na produção de resíduos orgânicos, maior desperdício de alimentos e os impactos ambientais associados à essas práticas, diversas ações e estudos têm sido realizados com vistas a reduzir a geração e realizar o adequado gerenciamento e disposição final destes resíduos. Algumas das alternativas que têm sido adotadas estão relacionadas com a minimização da geração do resíduo alimentar, como por exemplo, o aproveitamento integral do alimento durante a preparação e a sua reutilização para alimentação animal. Contudo, essa prática só pode ser adotada se cumprir o estabelecido pelas legislações de nutrição animal e de saúde pública.

Outra alternativa atrativa que vem sendo estudada, é o reaproveitamento industrial deste resíduo para fins energéticos. Isto é realizado a partir do seu uso para a produção de biogás via digestão anaeróbia. A principal vantagem associada a esse processo é a possibilidade do aproveitamento energético do metano presente no biogás, contribuindo com a sustentabilidade do processo e a diversificação da matriz energética (FERREIRA, 2015; GIROTTO *et al.*, 2015).

2.3. Características e manejo do digestato

A produção de biogás via digestão anaeróbia têm como subproduto uma mistura de sólidos e água que é denominada digestato. Suas características estão relacionadas ao substrato utilizado e as condições operacionais do digestor anaeróbio (temperatura, tempo de detenção hidráulica, tempo de retenção de sólidos, etc). O digestato de resíduos orgânicos contém matéria orgânica, nutrientes - como potássio, nitrogênio, fósforo – e outros compostos que não são degradados durante a digestão anaeróbia.

A tabela 2.1 apresenta a composição média em termos de pH, matéria orgânica, sólidos totais nitrogênio e fósforo, obtida a partir da caracterização de 213 digestatos provenientes de biodigestores europeus, tratando diferentes tipos de resíduos orgânicos (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017).

Tabela 2.1 – Composição do digestato *in natura* (Fonte: adaptado de VANEECKHAUTE *et al.* (2017))

Parâmetro	Unidade	Digestato <i>in natura</i>		
		Percentil 10	Média	Percentil 90
pH	-	8,1	8,3	8,6
Matéria Orgânica	%m	2,8	5,3	7,6
Sólidos totais	%m	4,98	8,70	12,0
N-total	%m	0,17	0,42	0,75
N-NH ₃	g/L	0,52	2,15	3,41
P-total	%m	0,14	0,39	0,65

%m = porcentagem massa por massa de digestato

Os microrganismos envolvidos na DA assimilam pouco o nitrogênio e o fósforo presentes no substrato, por isso o digestato contém altas concentrações destes nutrientes. O nitrogênio, está presente, sobretudo, como nitrogênio amoniacal total (50-99%); e o fósforo, principalmente associado aos sólidos, compostos orgânicos e como ortofosfato. No trabalho conduzido por SHEETS *et al.* (2015), foi estimada a concentração de nitrogênio no digestato, como sendo cerca de 108g de nitrogênio amoniacal total por Kg de substrato seco. O fósforo por sua vez, encontra-se sobretudo na forma de polifosfatos (P₂O₅), e sua concentração varia de acordo com o resíduo orgânico utilizado no processo de DA. Por exemplo, resíduos provenientes da suinocultura podem conter 5 Kg de P₂O₅/tonelada substrato, enquanto a concentração deste

nutriente no lodo de esgoto digerido anaerobicamente, pode variar entre 0,04 e 0,7 Kg de P_2O_5 /tonelada.

Além de nutrientes como N e P, a matéria orgânica complexa que não foi degradada durante a DA, como por exemplo, a lignina e ácidos húmicos, também pode ser encontrada no digestato. Ademais, a concentração de metais alcalinos (ex. K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) e de transição (Zn^{2+} , Cu^{2+}), não se alteram durante a digestão anaeróbia, sendo então, incorporado ao digestato caso estejam presentes no substrato (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017; MONFET *et al.*, 2018).

Devido à presença de nutrientes e matéria orgânica no digestato, autores como HOLM-NIELSEN *et al.* (2009), (REHL e MÜLLER, 2011), SHEETS *et al.* (2015), KOSZEL e LORENCOWICZ (2015) e TAMPIO *et al.* (2016a), apontam que a prática mais comum para seu gerenciamento é a aplicação no solo como fertilizante, principalmente nas proximidades da planta de biogás. Essa prática tem sido usada com sucesso para fertirrigação de diversas culturas, como milho, silagem, legumes e frutas (KOSZEL e LORENCOWICZ, 2015; SHEETS *et al.*, 2015; TAMPIO *et al.*, 2016a).

Contudo, restrições legais relacionadas ao limite de N e P no solo e os custos com área para aplicação e com o transporte do digestato, podem inviabilizar esta prática em muitas regiões (SHEETS *et al.*, 2015; TAMPIO *et al.*, 2016a; VANEECKHAUTE *et al.*, 2017). Ademais, SIGURNJAK *et al.* (2019) apontam que a capacidade limitada das plantas em assimilar o nitrogênio presente no digestato limita a aplicação do digestato no solo, uma vez que o acúmulo de nutrientes pode causar impactos, como por exemplo a acidificação do solo. Além disso, estudos como TAMPIO *et al.* (2016a); TIGINI *et al.* (2016), SHEETS *et al.* (2015) apontam para outros problemas, uma vez que ainda não se conhecem os efeitos a longo prazo da aplicação do digestato nas propriedades físico-químicas do solo. Estes autores destacam as implicações da presença de patógenos, metais pesados e as consequências que a aplicação inadequada do digestato no solo podem acarretar. Por exemplo, o digestato que é aplicado no solo, pode evaporar ocorrendo volatilização de amônia e emissões de N_2O , contribuindo para a poluição atmosférica local e a emissão de gases efeito estufa. Ademais, a chuva pode carrear os nutrientes presentes em excesso no solo, contaminando corpos d'água próximos. Sendo assim, são necessários estudos em campo e em maior escala visando uma melhor compreensão dos efeitos da aplicação do digestato nas propriedades físico-químicas e biológicas do solo, assim como análises das emissões atmosféricas decorrentes desta prática.

Diante disso, novas alternativas para o gerenciamento desse resíduo visando a recuperação dos nutrientes devem ser estudadas.

2.4. Tecnologias para a remoção e recuperação de nutrientes a partir do digestato de resíduos orgânicos

Com a mudança no paradigma do tratamento de resíduos para um conceito de minimização, recuperação e reciclagem de recursos, a digestão anaeróbia surge como alternativa para o processamento de resíduos orgânicos devido à possibilidade de recuperação de energia e nutrientes. Neste contexto, o digestato se apresenta como uma fonte com alto potencial para a recuperação de recursos, devido a sua elevada concentração de nutrientes, especialmente nitrogênio e fósforo (VERSTRAETE *et al.*, 2009; MONFET *et al.*, 2018).

Para recuperar de forma eficiente estes nutrientes, diversas abordagens de processamento do digestato têm sido avaliadas. O fluxograma das principais etapas e tecnologias atualmente disponíveis são apresentados na figura 2.4.

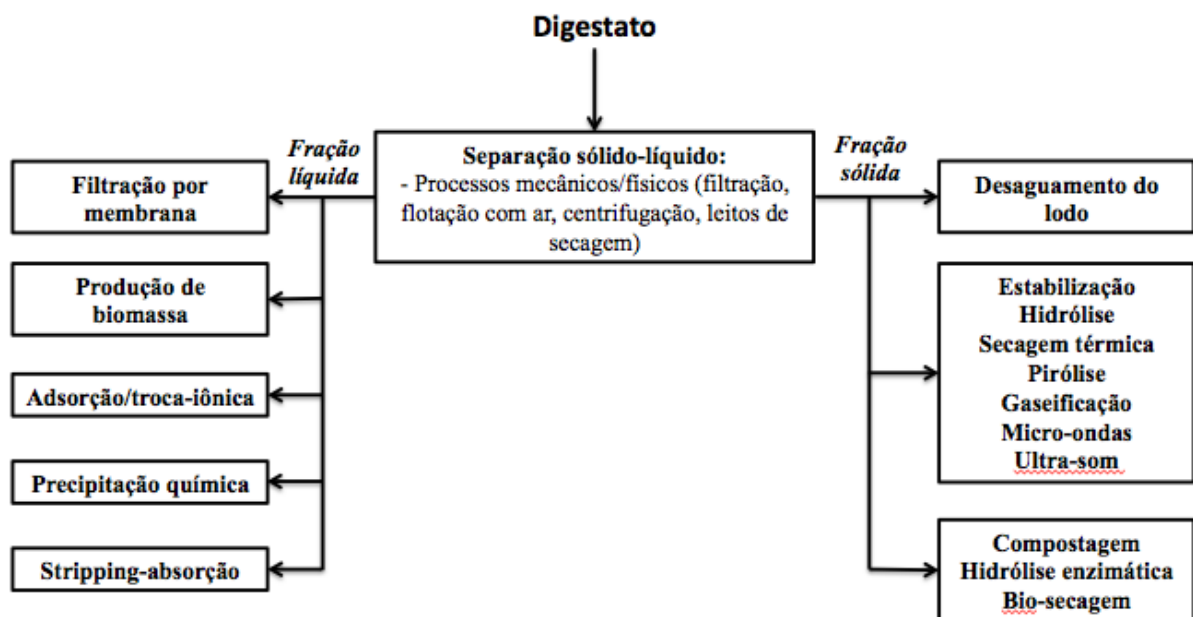


Figura 2.4 - Principais etapas e tecnologias para o processamento do digestato (Fonte: próprio autor).

Devido às características do digestato, seu processamento se inicia com a separação sólido-líquido. Esta etapa tem por objetivo concentrar os sólidos e remover água para reduzir o volume do digestato, diminuindo assim possíveis custos com o transporte e estocagem. Para isto, a separação sólido-líquido se dá a partir do adensamento e desaguamento do digestato utilizando processos mecânicos e/ou físicos como a decantação, filtração (filtro-prensa,

filtração a vácuo), centrifugação, dentre outros (MONFET *et al.*, 2018). Desta forma é possível separar o digestato em duas frações (sólido e líquido), que podem ser processadas separadamente. Isto torna o seu tratamento menos complexo, contribuindo para maximizar a recuperação dos nutrientes presentes. A fração sólida do digestato (FSD) contém matéria orgânica recalcitrante e nutrientes, como Ca, Mg e P associados à matéria orgânica e aos sólidos. A fração líquida do digestato (FLD), apresenta menor teor de sólidos que a FSD, além de matéria orgânica, nutrientes (ex., N, P e K) e outros sais minerais, na sua maior parte dissolvidos.

A recuperação dos nutrientes presentes na fração sólida do digestato é mais difícil, uma vez que estes se encontram, sobretudo, associados aos sólidos e matéria orgânica. Por exemplo, a recuperação do fósforo só é possível através de extração ácida das cinzas, após pirólise ou combustão. Por outro lado, a FLD apresenta grande potencial para recuperação de nutrientes, uma vez que estes se encontram na sua maior parte dissolvidos (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017).

A escolha das tecnologias para recuperação de nutrientes deve considerar as características do substrato processado na digestão anaeróbia, do digestato e dos produtos que serão recuperados (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017). Ademais, as tecnologias adotadas devem ser capazes de: i) recuperar um produto com elevado teor de nutriente; ii) promover a efetiva separação entre os nutrientes e a matéria orgânica (VANEECKHAUTE, 2015). Sendo assim, no contexto desta tese, serão abordados nesta revisão da literatura os principais processos para recuperação de nitrogênio e fósforo a partir da fração líquida do digestato de resíduos orgânicos (resíduos alimentares, resíduos agroindustriais, esgoto doméstico, etc.).

2.4.1. Filtração por membrana

O processo de filtração por membranas é um processo de separação sólido-líquido que consiste na passagem da FLD por membranas filtrantes de diferentes porosidades, com o auxílio da aplicação de elevadas pressões. A partir disto, é possível separar a FLD em duas porções: o concentrado (porção retida pela membrana), rico em matéria orgânica, sólidos suspensos e nutrientes, e o líquido permeado (porção que passa pela membrana), que possui menor concentração de sólidos e nutrientes. As características do concentrado e do permeado irão depender dos tipos de membranas utilizados, dos parâmetros operacionais e das características da FLD (SHI *et al.*, 2018).

Os principais métodos de filtração por membranas avaliados para recuperação de N e P da FLD são a nanofiltração (NF) e osmose reversa (OR). Estes processos são utilizados de forma conjunta à microfiltração (MF) e/ou ultrafiltração (UF), que atuam, usualmente, como etapas de pré tratamento. As membranas utilizadas na MF e UF são capazes de reter partículas maiores que $0,1\mu\text{m}$ e $0,01\mu\text{m}$, respectivamente. A partir disso, é possível concentrar a maior parte dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica presentes, produzindo um permeado rico em nutrientes dissolvidos (NH_4^+ , PO_4^{3-}). Na etapa de NF, os íons polivalentes são retidos pela membrana (ex., PO_4^{3-}), produzindo um permeado rico em íons monovalentes, como o NH_4^+ , K^+ , etc. Na OR, somente a água passa livremente pela membrana, e o concentrado produzido, contém íons monovalentes (ZAREBSKA *et al.*, 2015). A eficiência de retenção de nutrientes como o NH_4^+ neste processo pode chegar a 99,9% (SHI *et al.*, 2018).

Estudos como ZACHAROF *et al.* (2019), avaliaram a recuperação de NH_4^+ e PO_4^{3-} de um digestato de resíduos orgânicos misto (esterco animal, resíduos alimentares e silagem), por um processo de membranas em escala piloto (50L). Este processo consistia em etapa de pré-tratamento (pré-sedimentação, diluição 1:1, acidificação para pH 4, pós-sedimentação e filtração), seguidos de ultrafiltração (operando a 0,4 bar) e nanofiltração (operando a 17,5 bar). Neste trabalho foi possível fracionar os nutrientes, recuperando separadamente um concentrado rico em PO_4^{3-} na etapa de ultrafiltração e outro rico em NH_4^+ na nanofiltração. Além disso, os autores observaram que a eficiência do processo é dependente da remoção de sólidos totais (nas etapas prévias às membranas), sendo que maiores concentrações de sólidos diminuíram o fluxo de filtração nas membranas, e maiores pressões foram necessárias. Em outro estudo, conduzido por CHIUMENTI *et al.* (2013), um processo de membranas em escala plena (fluxo de 3600 kg/h) foi avaliado para o tratamento de um digestato de resíduos orgânicos (codigestão de esterco suíno e silagem). Este processo consistia de pré-tratamento (filtro-prensa seguido de adição de polímeros e decantador centrífugo) e etapas de ultrafiltração e osmose reversa (4 módulos: 2 de baixa pressão – 9 bar e 2 de alta pressão – 39 bar). Observou-se remoção de 99% do P após as etapas de pré-tratamento e UF, e remoções de 99% do N e o residual do P após a etapa de osmose reversa, sendo possível recuperar um permeado que atendesse os padrões de lançamento. Os autores destacaram que o processo apresentou alto custo com equipamentos (800 mil euros) e alta demanda de energia elétrica (20-25 kWh/m³), sendo que as etapas de ultrafiltração e osmose reversa representaram cerca de 53% dos custos operacionais.

Devido ao fato de que a eficiência do processo de membranas é altamente dependente da etapa de separação sólido-líquido, da remoção de partículas grosseiras (ex., pedras, areia, etc.)

e dos sólidos totais (ZAREBSKA *et al.*, 2015), o processamento do digestato por membranas se dá em uma configuração em cascata, onde a microfiltração e ultrafiltração normalmente são utilizadas como uma etapa de pré filtração para as etapas posteriores (ex., nanofiltração e osmose reversa). Isto é feito visando aumentar a vida útil das membranas, por que as partículas presentes na FLD se depositam sobre a sua superfície formando uma fina camada que dificulta a passagem do líquido. Este fenômeno é denominado *fouling*, e apesar de ser natural e inevitável, ocorre de forma acelerada durante o processamento da FLD (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017). Isto diminui a eficiência do processo e exige a aplicação de maiores pressões para compensar a perda nas velocidades de filtração, o que implica em maiores custos energéticos.

Por exemplo, GIENAU *et al.* (2018), avaliaram a recuperação dos nutrientes, por processo de membranas, de um digestato proveniente de uma planta de biogás recebendo resíduos agrícolas diversos. Após a separação sólido-líquido (filtro-prensa seguido de centrífuga), a fração líquida do digestato foi encaminhada para o processo de membranas, que consistia em ultrafiltração e 3 estágios de osmose reversa. Os autores observaram que o processo de membranas foi capaz de recuperar a maior parte dos nutrientes presentes na fração líquida do digestato. O concentrado da osmose reversa apresentou concentrações de NH_4^+ e K^+ em torno de 5-7 g/L, e recuperou-se cerca de 38% do volume do digestato em água passível de reuso no processo. Apesar disso, os autores observaram que a maior parte dos custos operacionais do processo de membranas avaliado, era relacionado a pressão necessária para a etapa de ultrafiltração.

Desta forma, apesar de ser uma tecnologia consolidada para o tratamento de efluentes industriais, especialmente não-biológicos, apresentando elevada eficiência, o uso de membranas para a recuperação de nutrientes da FLD ainda é um desafio no ponto de vista operacional, pois a presença de sólidos em suspensão, matéria orgânica e sais minerais como Ca e Mg, aceleram o *fouling* e a colmatação da membrana. Sendo assim, é necessário maior periodicidade na limpeza e troca das membranas (muitas vezes maior do que o previsto no projeto original), o que dificulta a operação, aumenta os custos e torna a adoção deste processo em escala plena inviável (SHI *et al.*, 2018). Ademais, a concentração dos nutrientes ocorre de forma não seletiva (especialmente no processo de OR), o que muitas vezes pode impedir o reuso agrícola do concentrado devido à alta salinidade (Na^+) e a presença de metais pesados (se presentes na FLD processada) (ZAREBSKA *et al.*, 2015).

Alguns processos por membranas emergentes como osmose direta, destilação por membranas e eletrodialise, tem sido estudados nos últimos anos. Contudo, estes processos ainda apresentam limitações técnico-operacionais relacionadas à presença de sólidos, matéria orgânica (dissolvida e coloidal) que podem acarretar na diluição e contaminação da solução de regeneração. Isto aumenta os custos operacionais e limita a ampliação de escala desses processos (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017; YAN *et al.*, 2018).

2.4.2. Produção de biomassa

Os principais processos biológicos para recuperação de nitrogênio e fósforo a partir de produção de biomassa são o uso de macrófitas ou microalgas. Estes são processos simples e consolidados para o tratamento de águas residuárias, e tem sido utilizados com sucesso para a remoção e recuperação de nutrientes presentes no esgoto doméstico e no polimento de outros tipos de efluentes. Na produção de biomassa por microalgas, podem ser utilizadas culturas puras ou mixotróficas. Neste caso, ocorre a simbiose entre microrganismos fototróficos e heterotróficos, que utilizam o oxigênio produzido pelas algas durante a fotossíntese para converter a matéria orgânica em CO₂, que é utilizado pelas microalgas. Estas, por sua vez, o utilizam juntamente com o nitrogênio, durante o processo de crescimento e multiplicação celular, produzindo então, uma biomassa rica em N e P. Esta biomassa algal pode ser recuperada (processo de colheita) e utilizada como matéria prima na indústria de químicos finos, biocombustíveis ou ração animal. O processo de colheita pode ser realizada por métodos convencionais de separação sólido-líquido como filtração, centrifugação ou sedimentação, ou métodos emergentes, como a eletrofloculação (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017).

O uso de processos com microalgas para o processamento da FLD tem sido investigado nos últimos anos, principalmente devido a simplicidade operacional e possibilidade de aplicações da biomassa recuperada para fins energéticos (biocombustíveis). Por exemplo, FRANCHINO *et al.* (2013) compararam a remoção de nutrientes de um digestato de resíduos agroindustriais por três culturas de microalgas (*Neochloris Oleoabundans*, *Chlorella Vulgaris* e *Scenedesmus Obliquos*) em reatores em escala de bancada (0,25L). Os autores avaliaram o crescimento e remoção de NH₄⁺ sob diferentes diluições (1:10, 1:15, 1:20 e 1:25), e observaram crescimento de todas as culturas nas condições avaliadas, sendo que *Chlorella Vulgaris* apresentou maior crescimento e remoção de NH₄⁺.

Apesar da reconhecida viabilidade técnica do uso de microalgas na remoção de N e P da FLD, as aplicações destes processos para o processamento da fração líquida do digestato de resíduos orgânicos ainda se limitam a unidades em escala piloto e de laboratório (PENG, LIHONG *et al.*, 2018). Isto por que alguns fatores relacionados às características da FLD dificultam uma maior aplicação e aumento de escala deste processo. Por exemplo, as concentrações de NH_4^+ usualmente presente na FLD (acima de 1000 mg/L), são tóxicas e inibem o crescimento das microalgas, sendo necessário realizar diluições, tornando a adoção desta tecnologia em escala comercial inviável e pouco sustentável (XIA e MURPHY, 2016). UGETTI *et al.* (2014) avaliaram o efeito de diferentes diluições e quantidades de inóculo (0,4 – 1,8 gSST/L e 50 – 260 mg NH_4^+ /L) no crescimento de uma cultura mista de microalgas no efluente do digestor de lodo, em escala de laboratório (0,5L). Os autores observaram que o aumento da proporção de digestato e inóculo reduziu a taxa de crescimento de 0,9 d⁻¹ para 0,04 d⁻¹. Ademais, a cor e a presença de sólidos em suspensão pode dificultar a penetração de luz, limitando o crescimento das microalgas (VANECKHAUTE *et al.*, 2017; PENG, LIHONG *et al.*, 2018). Por exemplo, MARCILHAC *et al.* (2014) avaliaram o efeito da cor e da intensidade luminosa na remoção de nutrientes por uma cultura mista microalga-bactéria crescendo em um digestato de resíduos agroindustriais (esterco animal, resíduo de abatedouro e laticínios). O experimento foi conduzido em reatores cilíndricos (2,5L) adotando uma diluição 1:10, e observou-se um impacto negativo da cor do digestato no crescimento e remoção de N.

Portanto, novos estudos devem ser conduzidos com vistas a identificar e isolar novas culturas de microalgas que sejam capazes de assimilar o carbono (orgânico e inorgânico), os nutrientes N e P, e acumular grandes quantidades de lipídeos e carboidratos nas condições extremas presentes na FLD. Além disso, é necessário otimizar fatores operacionais visando diminuir custos com diluições e adições de suplementos externos (ex., fornecimento de CO_2). Ademais, a estabilidade operacional e a performance deste processo a longo prazo e em maior escala devem ser avaliados. Isto por que a maior parte dos estudos com a FLD foram conduzidos em escala de bancada ou piloto, usando sistemas fechados, ou *indoor*, especialmente reatores tubulares. A performance deste processo em sistemas *outdoor*, como por exemplo, lagoas de alta taxa, deve ser avaliada, uma vez que pode haver a presença de contaminações biológicas, como bactérias e espécies de microalgas invasoras, que podem afetar o desempenho do processo (CHEN *et al.*, 2018).

Outrossim, a etapa da colheita da biomassa dificulta maior aplicação desta tecnologia, uma vez que os métodos atualmente disponíveis possuem diferentes demandas energéticas e de

químicos. A escolha do método de colheita irá depender, dentre outros fatores, do uso final da biomassa. Portanto, também devem ser realizados novos estudos de forma a reduzir custos e aumentar a eficiência da etapa de colheita da biomassa, assim como análises da viabilidade econômica de sua aplicação em maior escala (XIA e MURPHY, 2016).

Sendo assim, processos físico-químicos podem ser uma alternativa devido a sua robustez, simplicidade e estabilidade operacional.

2.4.3. Adsorção e Troca iônica

O tratamento via adsorção/troca iônica consiste no uso de materiais adsorventes para a remoção seletiva de NH_4^+ e PO_4^{3-} da FLD. Ambos fenômenos podem ocorrer simultaneamente, e a diferença se encontra no mecanismo de remoção: a adsorção se baseia nas forças intermoleculares e a troca iônica nas forças iônicas. Nesta tecnologia são utilizados materiais adsorventes, que podem ser naturais, como as zeólitas e argilas, ou sintéticos, como as cerâmicas, compósitos, resinas, biocarvão e hidrocarvão. Estes materiais podem ser modificados ou não, utilizando métodos químicos ou térmicos. O processo consiste na passagem do efluente por uma coluna preenchida com o material adsorvente, podendo ser realizado em regime batelada ou contínuo. Após a saturação do adsorvente (ocupação de todos os sítios de adsorção), o mesmo deve ser regenerado ou substituído, de forma a recuperar a capacidade de adsorção. O processo de regeneração pode ser feito a partir da lavagem do adsorvente com solução ácida, cloreto de sódio ou usando microrganismos. A partir da lavagem do adsorvente, é possível recuperar uma solução concentrada do nutriente removido (NH_4^+ ou PO_4^{3-}) (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017).

A remoção de nutrientes da FLD, especialmente o NH_4^+ , tem sido avaliado nos últimos anos usando materiais naturais, como as zeólitas, ou pré tratados como biocarvão e hidrocarvão, como adsorventes. Após saturação do adsorvente, este material pode ser reaproveitado e utilizado como fertilizante, devido a sua capacidade em liberar lentamente o NH_4^+ removido (SHI *et al.*, 2018).

Estudos recentes demonstraram que apesar de obter elevada eficiência no tratamento de efluentes com baixas concentrações de NH_4^+ e PO_4^{3-} , o aumento da carga diminui a eficiência de remoção, uma vez que as zeólitas possuem capacidade de adsorção limitada, o que implica no uso de grandes quantidades de adsorvente para tratar as concentrações de NH_4^+ usualmente presentes na FLD (KOCATURK-SCHUMACHER *et al.*, 2017). Por exemplo, KOCATÜRK-SCHUMACHER *et al.* (2017), avaliaram o uso de zeólita (clinoptilolita) como adsorvente,

para tratar FLD com concentrações de NH_4^+ de 4,1 g/L e PO_4 de 125mg/L, e obtiveram valores de capacidade de adsorção de 1,39 mg/g e 0,96 mg/g de adsorvente, respectivamente. Outro estudo conduzido por SHI *et al.* (2018), reportou valores de capacidade de adsorção de 19-21 g/Kg.

Adsorventes modificados por pré-tratamentos químicos ou térmicos, como o bio e hidrocarvão, apresentam capacidades de adsorção para NH_4^+ e PO_4^{3-} superiores às zeólitas. Por exemplo, KIZITO *et al.* (2015) avaliaram o uso de biocarvões feitos a partir de pirólise controlada de casca de arroz e madeira na adsorção do NH_4^+ presente no digestato de esterco de suinocultura. Este autores obtiveram uma capacidade de adsorção máxima de $44,64 \pm 0,60$ mg/g e $39,8 \pm 0,5$ mg/g, respectivamente para madeira e casca de arroz, tratando digestato com concentração inicial de NH_4^+ de 1400 mg/L. Em outro estudo, KIZITO *et al.* (2017), avaliaram adsorção de PO_4^{3-} da FLD de suinocultura utilizando quatro diferentes biocarvões preparados por pirólise controlada de madeira, casca de arroz, espiga de milho e serragem. Os autores observaram capacidade de adsorção máxima de 7,67, 6,43, 5,73 e 5,41, respectivamente para madeira, casca de arroz, espiga de milho e serragem, sob concentração inicial de 150 mg/L de PO_4^{3-} .

Apesar da simplicidade operacional, o uso deste processo para o tratamento de efluentes de alta carga, como o FLD, ainda não é viável em larga escala, uma vez que devido às elevadas concentrações iniciais, especialmente de NH_4^+ , seriam necessárias grande quantidades do adsorvente. Isto só seria viável economicamente se o adsorvente for obtido facilmente no local (no caso de zeólitas) e se o adsorvente enriquecido com o nutriente possa ser usado localmente como fertilizante. Caso contrário, os custos operacionais deste processo, principalmente com os pré-tratamentos necessários para preparação do adsorvente (bio e hidrocarvão), são superiores aos observados para outros processos físico-químicos (ZAREBSKA *et al.*, 2015).

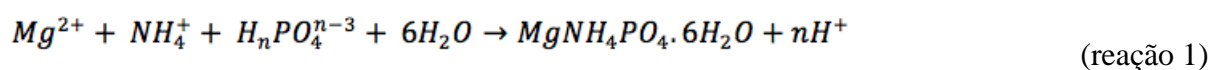
Além disso, fatores como competição com outros íons (como Ca^{2+} e Mg^{2+}) pelos sítios de ligação e a presença de sólidos em suspensão podem interferir no processo. Todos estes fatores citados, inviabilizam a adoção desta tecnologia em maiores escalas, limitando sua aplicação à efluentes com menores concentrações de N e P, e/ou para polimento visando adequar as concentrações aos padrões de lançamento ou reuso (CAPODAGLIO *et al.*, 2015; SHI *et al.*, 2018).

2.4.4. Precipitação química

A recuperação de fósforo por precipitação química é um dos principais métodos para a recuperação deste nutrientes a partir de águas residuárias (lodo de esgoto, lixiviado de aterro sanitário, urina, etc). Isto se deve a sua estabilidade, simplicidade operacional e a possibilidade da recuperação de um produto passível de uso como fertilizante ou matéria-prima para sua produção. Esta tecnologia é adotada em escala comercial em algumas ETEs no mundo, como, por exemplo, os processos *AirPrex* na Alemanha, *NuReSys* na Bélgica, *AnPhos* na Holanda, *Ostara* no Canadá e *Phosnix* no Japão (CIEŚLIK e KONIECZKA, 2017). A recuperação do fósforo por precipitação ocorre a partir da reação em solução aquosa, do fosfato com metais alcalinos ou de transição, formando compostos insolúveis (PENG, LIHONG *et al.*, 2018).

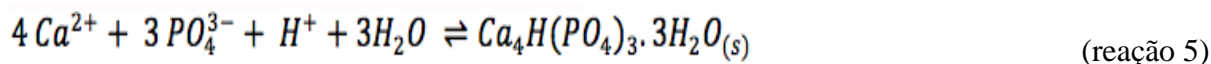
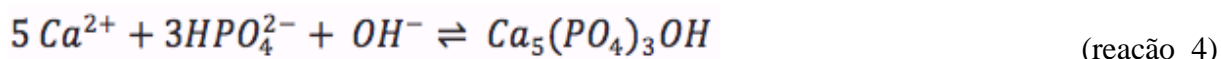
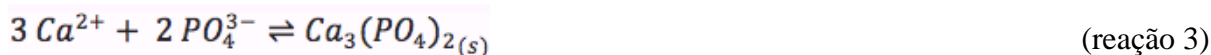
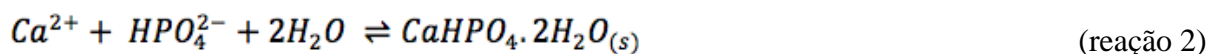
Compostos de ferro e alumínio tem sido amplamente utilizados em estações de tratamento de efluentes devido a sua elevada eficiência na remoção de fósforo. Contudo, os produtos desta reação (fosfato de ferro ou alumínio) são insolúveis, uma vez que possuem forte ligação química entre o íon metálico e o fosfato, o que diminui sua biodisponibilidade para a planta, inviabilizando o seu reuso como fertilizante. Por outro lado, o fosfato também pode reagir com os íons Mg^{2+} e Ca^{2+} para produzir fosfatos de magnésio ou cálcio, que podem ser utilizados como fertilizantes ou matéria-prima para a produção de fertilizantes e químicos (LAW e PAGILLA, 2018).

A recuperação de fósforo através da precipitação de fosfatos de magnésio, especialmente a estruvita (MAP - fosfato de magnésio e amônio hexa hidratado - $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), ocorre em soluções aquosas com pH ligeiramente alcalino (8-9) e concentrações equimolares dos íons Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} (reação 1).



onde $n=0,1,2,3\dots$ pH da solução.

O fósforo também pode ser recuperado a partir da precipitação de diferentes tipos de fosfatos de cálcio (Ca-P): fosfato de cálcio amorfo, fosfato dicálcico dihidratado (brushita – reação 2), fosfato tricálcico (whitlockita – reação 3), hidroxiapatita (HAP – reação 4) e fosfato tetracálcico (TCP – reação 5) (YONGHUI *et al.*, 2015; PENG, LIHONG *et al.*, 2018).



O interesse em recuperar fosfatos de cálcio é que este produto possui aplicações além do seu uso como fertilizante. Por exemplo, a hidroxiapatita pode ser utilizados como matéria prima para a indústria de fertilizantes, devido a sua semelhança química com a apatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), presente na rocha fosfática (MELIA *et al.*, 2017). Além disso, os custos para a recuperação de Ca-P são potencialmente menores que os observados para a estruvita, uma vez que os químicos necessários são mais baratos e facilmente disponíveis (ex., cal hidratada versus cloreto de magnésio). Além disso, o processo não precisa ser conduzido em reatores de leito fluidizado, usualmente necessários para recuperação de estruvita (LAW e PAGILLA, 2018).

A eficiência do processo de recuperação do fósforo por precipitação química e as características do sólido recuperado estão relacionadas ao pH, a dosagem do precipitante (razão molar Ca:P ou Mg:N:P) e a presença de íons concorrentes (relacionado às características da água residuárias).

Para a precipitação de Ca-P, valores de pH entre 8 e 8.5 podem favorecer a formação de um sólido com maior teor de fósforo. Em valores de pH entre 8.5 e 9.5, o Ca^{2+} pode reagir com íons carbonato (CO_3^{2-} e HCO_3^-) presentes na solução, inibindo a formação de Ca-P. Acima de 9.5, pode ocorrer a precipitação simultânea de carbonatos e fosfatos de cálcio (DESMIDT *et al.*, 2015; YONGHUI *et al.*, 2015). Enquanto valores de pH acima de 10 favorecem a formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (YE *et al.*, 2017). MEKMENE *et al.* (2009) avaliando a precipitação de Ca-P a partir de uma solução sintética, observaram que valores de pH próximo a 5, favorecem a precipitação de brushita; para valores entre 6-7, o TCP é a fase predominante; em valores de pH entre 7-8, há o predomínio de whitlockita, enquanto para valores acima de oito ocorre a formação de HAP, que é a fase mais estável termodinamicamente. Por outro lado, FERNANDES *et al.* (2012), avaliaram a remoção de fósforo por precipitação química a partir do efluente de suinocultura, utilizando cal hidratada como fonte de íons Ca^{2+} . Estes autores obtiveram remoção de 90% sob pH 8,5 e maior que 98% para pH 10,5. A caracterização do

sólido obtido neste estudo mostrou que o fósforo foi removido principalmente a partir da precipitação de fosfato de cálcio amorfo.

Por sua vez, a formação de estruvita pode ocorrer em valores de pH entre 8 e 10. Valores acima de 10, não favorecem a formação de estruvita, uma vez que o nitrogênio estará presente como $\text{NH}_3(\text{g})$. Além disso, nestes valores de pH, pode ocorrer a precipitação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (YE *et al.*, 2017; PENG, L. *et al.*, 2018). Entre os pH 8,5 e 9,5 pode ocorrer a precipitação simultânea de estruvita e CaCO_3 (caso a solução contenha íons cálcio) (LIU *et al.*, 2016).

A presença de íons concorrentes no sistema também influenciam a eficiência do processo e as características do sólido recuperado. Por exemplo, os íons HCO_3^{2-} e CO_3^{2-} podem afetar a eficiência do processo e pureza do produto recuperado, devido a formação de carbonatos de cálcio (DESMIDT *et al.*, 2015; YONGHUI *et al.*, 2015). A quantidade de N-NH_4^+ no sistema afeta a faixa de pH ótimo do processo, devido ao efeito tampão deste íon. Por exemplo, VASENKO e QU (2017) observaram que a faixa de pH a qual ocorre a nucleação dos cristais de Ca-P é diretamente proporcional a razão molar N/P do sistema. A presença dos íons Mg^{2+} e Ca^{2+} na solução pode induzir a precipitação simultânea de MAP e HAP, influenciando a pureza do produto recuperado (YE *et al.*, 2017). A proporção de MAP ou HAP no sólido irá depender do pH e da relação entre $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ do sistema (MUSTER, T.H. *et al.*, 2013). O aumento desta relação contribui para a formação de um sólido que contém, principalmente, fases amorfas, uma vez que a formação de fases cristalinas bem definidas é inibida devido a incorporação do Mg^{2+} no precipitado (CAO *et al.*, 2007).

Quando a solução contém íons K^+ , pode ocorrer a formação de K-estruvita ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Contudo, essa reação só é favorável termodinamicamente quando $[\text{K}^+] \gg [\text{NH}_4^+]$, uma vez que o K_{ps} da estruvita é maior que o K_{ps} da K-estruvita (DESMIDT *et al.*, 2015). A precipitação de Ca-P e estruvita também é afetada pela presença de íons de metais de transição como Fe^{3+} e Al^{3+} , uma vez que estes reagem preferencialmente com o fosfato (MUSTER, T.H. *et al.*, 2013). Além disso, o efeito da presença de sólidos em suspensão na precipitação de MAP e/ou Ca-P ainda é controverso na literatura. CAO *et al.* (2007), observaram que a presença de sólidos em suspensão acima de 1g/L interferem a precipitação, uma vez que estes podem ocupar os sítios ativos dos cristais, inibindo sua aglomeração e crescimento. Por outro lado, TARRAGÓ *et al.* (2018) avaliaram o efeito da concentração de sólidos em suspensão (entre 1 e 3 gSS/L) na precipitação de estruvita a partir de esterco suíno. Estes autores obtiveram remoção de 95% do fósforo a partir da precipitação da estruvita, e observaram que a presença dos sólidos em suspensão teve efeito positivo na formação dos

cristais, uma vez que estes atuaram como semente, favorecendo a nucleação heterogênea dos cristais e sua aglomeração.

O efeito da dosagem do agente precipitante está relacionada com a estequiometria de formação dos Ca-P ou do MAP. A relação estequiométrica teórica para formação de HAP e MAP é, respectivamente, 1,67:1 e 1:1:1,. Contudo, os valores experimentais podem ser maiores devido a influência das características de cada água residuária (YE *et al.*, 2017). Por exemplo, MEKMENE *et al.* (2009) observaram que quando não há controle do pH, a relação molar Ca:PO₄ não influencia na precipitação de Ca-P. Enquanto para pH constante, observou-se aumento da precipitação sob uma relação molar Ca:PO₄ 1.5. Em contrapartida, não houve aumento da remoção para as relações molares 1.0 e 2.0, uma vez que, respectivamente o Ca²⁺ e o PO₄³⁻ foram limitantes na reação.

Geralmente as concentrações de íons magnésio e cálcio presentes na FLD são baixas, sendo necessário adicionar íons para corrigir a relação estequiométrica e tornar a precipitação possível. Os compostos adicionados podem ser (hidr)óxidos e sais de magnésio (MgCl₂.6H₂O, MgO, Mg(OH)₂) e cálcio (CaCl₂.2H₂O, CaO, Ca(OH)₂) (PENG, L. *et al.*, 2018). Porém, a adição destes compostos são o principal custo do processo de recuperação de fósforo por precipitação química, podendo representar 75% dos custos operacionais (ZAREBSKA *et al.*, 2015). Desta forma, estudos recentes têm avaliado o uso de fontes alternativas de magnésio e cálcio. Por exemplo HUANG, CHEN, *et al.* (2014), avaliaram a recuperação de estruvita a partir da FLD de suinocultura em um reator contínuo. Estes autores avaliaram o uso do efluente de uma das etapas do beneficiamento de terras raras como fonte alternativa de magnésio para o sistema. Eles obtiveram remoção de 93% do NH₄⁺, sob relação molar entre Mg:NH₄:PO₄ de 1:1:1 e adição de semente. Em outro trabalho conduzido por HUANG, XIAO, *et al.* (2014), avaliou-se a recuperação de estruvita a partir do lixiviado de aterro sanitário, utilizando fontes alternativas de íons Mg²⁺ (óxido de magnésio agrícola) e PO₄³⁻ (efluente do processamento de ácido fosfórico). Estes autores obtiveram remoção de NH₄⁺ de 83% sob relação Mg:NH₄:PO₄ 3:1:1. Além disso, observou-se que o uso das fontes alternativas de íons Mg²⁺ e PO₄³⁻ reduziram os custos em 68% quando comparado com o uso de reagentes de pureza analítica. Em outro estudo, SICILIANO e DE ROSA (2014) avaliaram a recuperação de estruvita a partir do digestato de esterco de bovinos, utilizando bittern, um resíduo da produção de NaCl, como fonte de íons Mg²⁺. Estes autores obtiveram remoção de fósforo acima de 99% sob condições de pH 9 e razão molar Mg:N:P 1,3:1:1. CRUTCHIK *et al.* (2017), avaliaram a recuperação de estruvita em escala plena a partir do efluente do

digestor de lodo de uma ETE, utilizando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ industrial (menor pureza) como fonte de Mg^{2+} . Observou-se remoção de 77% do fósforo sob pH 8,3 e relação Mg:N:P 1,5:1:1.

Diante do exposto, pode-se concluir que apesar do efeito dos parâmetros operacionais do processo de precipitação química serem bem conhecidos e documentados na literatura científica, há uma grande variabilidade nos valores ótimos reportados para pH e relações estequiométricas (Ca:P e Mg:N:P). Aliados a isso, os custos observados para a obtenção de P a partir da mineração da rocha fosfática ainda são baixos (0,33\$/Kg), o que dificulta maior utilização de processos de recuperação de fósforo por precipitação química de estruvita e/ou fosfatos de cálcio. Neste sentido, novas pesquisas devem ser realizadas visando superar estes desafios operacionais, principalmente os relacionados a dosagem de químicos, uso de fontes alternativas de Ca^{2+} e Mg^{2+} , pureza e estabilidade do produto recuperado, de forma a diminuir custos deste processo e ampliar a sua adoção como método alternativo (e complementar) à rocha fosfática para obtenção do nutriente fósforo (LAW e PAGILLA, 2018; GHOSH *et al.*, 2019).

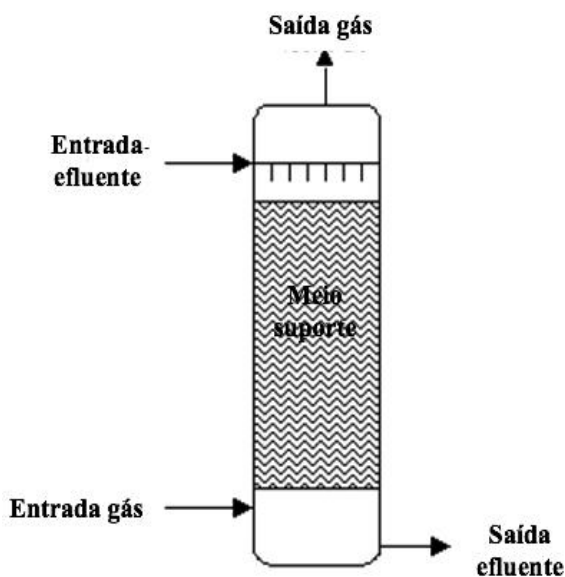
2.4.5. Stripping-absorção:

O processo de stripping-absorção é um dos métodos físico-químicos mais utilizados para o tratamento de efluentes com elevada concentração de nitrogênio amoniacal (ex.: lixiviado de aterro, efluente de digestão de lodo, efluentes de ramos específicos da indústria petroquímica), devido à sua elevada eficiência de remoção (usualmente acima de 90%), robustez, estabilidade e simplicidade operacional (LEI *et al.*, 2007; QUAN *et al.*, 2010; GUSTIN e MARINSEK-LOGAR, 2011; JIANG *et al.*, 2014; MCLEOD *et al.*, 2014; SERNA-MAZA *et al.*, 2014; CAPODAGLIO *et al.*, 2015; KAMARUDDIN *et al.*, 2015; OMAR e ROHANI, 2015).

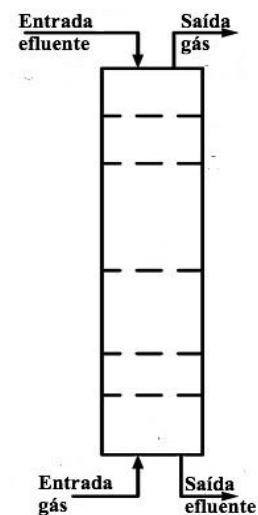
A recuperação de amônia a partir da fração líquida do digestato por *stripping-absorção* é conduzida em duas etapas: a primeira envolve a transferência da amônia presente na fase líquida para a fase gasosa, a partir da injeção de ar no líquido com o auxílio de mecanismos de aeração (ex.: difusores, soprador de ar, compressor). Na segunda etapa, o NH_3 removido e presente na corrente gasosa, pode ser recuperado por absorção em soluções ácidas (ácidos sulfúrico, nítrico, fosfórico, etc). Desta forma, é possível recuperar o NH_3 a partir da produção de soluções ricas em sais de amônio que podem ser utilizadas como fertilizante (ex.: sulfato de amônio) (JIANG *et al.*, 2014; MCLEOD *et al.*, 2014; SERNA-MAZA *et al.*, 2014; BOEHLER *et al.*, 2015; SIGURNJAK *et al.*, 2019).

A recuperação de amônia utilizando o processo de stripping-absorção têm sido avaliado em diferentes águas residuárias. Por exemplo FERRAZ (2010) estudou a recuperação de amônia a partir do lixiviado de aterro sanitário em um sistema em escala piloto (25L) constituído por coluna de stripping, seguido por frascos contendo solução de ácido sulfúrico para absorção. Foram avaliadas a influência de diferentes relações G/L na eficiência do processo (vazões de ar - 1200, 1600, 3600 L/h e vazões de líquido - 18 e 30 L/h). Os autores obtiveram remoção acima de 95% em todas as condições operacionais avaliadas e recuperação de 80% do NH_3 removido utilizando solução 0,4 mol/L de H_2SO_4 . ANTONINI *et al.* (2011) avaliaram a recuperação de NH_3 da urina humana em um sistema de stripping-absorção em escala piloto (50L). Estes autores obtiveram 90% de remoção e 100% de recuperação do NH_3 removido, sob temperatura de 40°C, pH 10 e relação G/L de 1650.

O processo de recuperação de NH_3 por *stripping*-absorção pode ser conduzido de forma otimizada em colunas a partir da aplicação dos fluxos de ar e líquido em sentido contracorrente. Os tipos de colunas usualmente aplicadas neste processo são as empacotadas e a de pratos (Figura 2.5).



Coluna empacotada - Fonte: próprio autor



Coluna de pratos - Fonte: próprio autor

Figura 2.5 - Principais tipos de coluna em fluxo contracorrente utilizadas para o stripping de NH_3

Os principais parâmetros operacionais que influenciam a eficiência do processo de stripping-absorção são pH, temperatura e razão entre a vazão de ar e líquido (razão G/L). Os efeitos do pH e da temperatura estão relacionados ao fato de que a amônia (NH_3) encontra-se no meio líquido em equilíbrio com a sua forma iônica (íon amônio - NH_4^+) (reação 6).



O equilíbrio entre as formas molecular e iônica da amônia é descrito pela equação 1:

$$K_a = \frac{[\text{NH}_3][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \quad (\text{equação 1})$$

onde: K_a é a constante de dissociação da amônia, $[\text{NH}_3]$ é a concentração de amônia em mg/L, $[\text{H}^+]$ é a concentração de íons H^+ em mg/L e $[\text{NH}_4^+]$ é a concentração de íons amônio em mg/L.

A constante de dissociação da amônia (K_a) depende da temperatura, conforme descrito pela equação 2.

$$pK_a = 0,09018 + \frac{2729,92}{T} \quad (\text{equação 2})$$

onde T é a temperatura em graus Kelvin ($^\circ\text{K}$).

Sendo assim, temperatura e pH são os parâmetros operacionais mais importantes no equilíbrio $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$, uma vez que o aumento do pH e da temperatura deslocam o equilíbrio no sentido da formação de NH_3 (Figura 2.6).

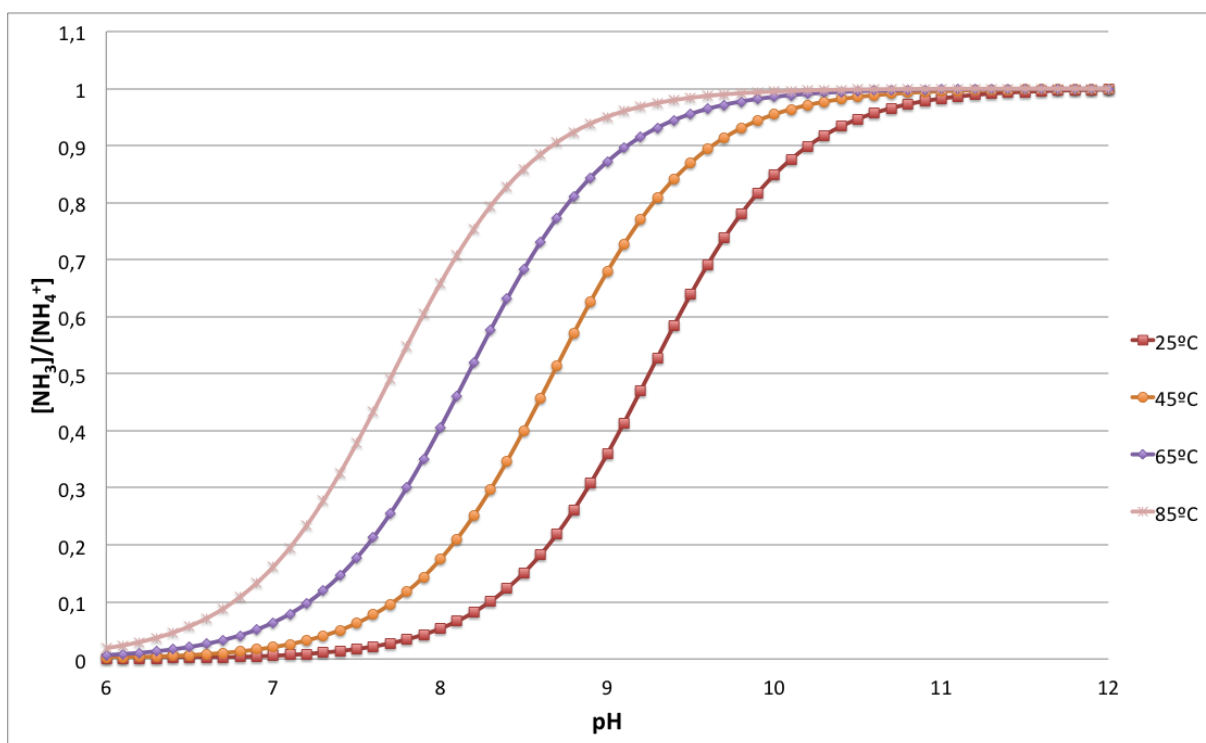


Figura 2.6 - Diagrama de distribuição do equilíbrio NH₃-NH₄⁺ (Fonte: próprio autor).

De forma a promover o aumento do pH, diferentes estratégias tem sido avaliadas, como a adição de bases (ex. cal hidratada, CaO, KOH, NaOH) ou a remoção do CO₂ dissolvido (BOEHLER *et al.*, 2015). Por exemplo, WALKER *et al.* (2011) avaliando a remoção de amônia do digestato de resíduos alimentares por processo de stripping em escala de bancada, observaram maiores taxas de remoção da amônia quando o aumento do pH foi realizado a partir da adição de base. Este resultado está em conformidade com o observado por GUŠTIN e MARINŠEK-LOGAR (2011), que avaliaram o efeito do aumento do pH, e obtiveram eficiências de remoção de 27,5%, 55%, 72%, 85%, 90% e 90%, respectivamente para os valores de pH 8,5, 9, 9,5, 10, 10,5 e 11. Por outro lado, o aumento excessivo do pH (valores acima de 10) não são favoráveis ao processo, uma vez que irá aumentar substancialmente os custos e não são observados efeitos no equilíbrio NH₃-NH₄⁺ (KINIDI *et al.*, 2018).

Alguns estudos também tem avaliado o aumento do pH a partir da remoção do CO₂ dissolvido no digestato, de forma a substituir parcialmente a adição de químicos. LIU *et al.* (2015) promoveram o ajuste parcial do pH (8,03 para 8,83) da fração líquida do digestato de resíduos da suinocultura. O ajuste parcial do pH por remoção do CO₂ dissolvido também foi realizado por BOEHLER *et al.* (2015), avaliando o stripping do NH₃ presente no efluente do digestor de lodo de uma ETE em escala real. JAMALUDIN *et al.* (2018) também reportaram aumento do pH (7,49 para 9,07) do digestato de resíduos orgânicos por stripping de CO₂. Isto é

possível pois durante o processo de remoção da amônia por stripping, o CO_2 é removido primeiro, uma vez que o valor de K_H para este composto é muito menor que o do NH_3 . A remoção do CO_2 desloca o equilíbrio carbonato do sistema, promovendo o consumo de ácido carbônico e, conseqüentemente, o aumento do pH (LIU *et al.*, 2015; JAMALUDIN *et al.*, 2018).

O aumento da temperaturas também favorecem a remoção de NH_3 por stripping. Nestas condições, também é possível conduzir o processo em valores de pH menores do que à temperatura ambiente. Normalmente, o aquecimento é realizado a partir de eletricidade ou do aproveitamento do calor gerado no motor CHP (quando disponível na planta de biogás) (VANEECKHAUTE, 2015). Por exemplo BONMATI e FLOTATS (2003), avaliaram a remoção de NH_3 por stripping do esterco de suinocultura bruto e após digestão anaeróbia. Estes autores conduziram os experimentos em escala de bancada, à uma temperatura de 80°C , utilizando eletricidade para o aquecimento. Observou-se que não foi necessário realizar o ajuste do pH para obter remoção completa da amônia do digestato do esterco suíno.

GUŠTIN e MARINŠEK-LOGAR (2011) avaliaram o efeito do pH e temperatura na remoção da amônia por stripping da fração líquida de um digestato de resíduos orgânicos contendo 2,2 g/L de NH_4^+ . O experimento foi conduzido em uma coluna em escala piloto, sob pH 10 e razão G/L 1875, de forma a avaliar o efeito do aumento da temperatura (aquecimento elétrico) na remoção do NH_3 . Estes autores avaliaram a remoção de NH_3 nas temperaturas de 30°C , 40°C , 50°C , 60°C e 70°C , e observaram que após 50°C não houve aumento significativo na remoção (95% de remoção). ZHAO *et al.* (2015) tratando digestato de esterco bovino, obtiveram remoções de NH_3 semelhantes (90%) sob temperatura de 55°C (aquecimento elétrico).

O aquecimento do digestato também pode ser realizado a partir do aproveitamento do calor proveniente do motor CHP presente na planta de biogás. Por exemplo MENKVELD e BROEDERS (2018), avaliaram a remoção de NH_3 por stripping a partir de um digestato de resíduos orgânicos em um processo conduzido em colunas em escala real. Estes autores obtiveram remoções na faixa de 85-90% sob temperatura de 70°C e realizando o ajuste do pH a partir do stripping do CO_2 dissolvido.

Os custos associados aos químicos para ajuste do pH e a energia empregada no aquecimento são os principais fatores que limitam uma maior aplicação do processo de stripping-absorção para recuperação de amônia do digestato, e outros efluentes com alta carga de nitrogênio

amoniaco (ex., efluente digestor de lodo, lixiviado, etc.). Conforme discutido acima, os custos com químicos podem ser reduzidos ou eliminados através do ajuste do pH a partir do stripping do CO₂ dissolvido. Entretanto, o custo para aumento da temperatura ainda é um desafio para este processo, uma vez que é realizado a partir do uso de energia elétrica ou aproveitando o calor proveniente do motor de cogeração (utilizando trocadores de calor). Esta alternativa só é possível em plantas de biogás que possuam capacidade e instalações adequadas para a geração e aproveitamento do calor excedente do motor CHP, o que representa custos significativos de implementação (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017). No estudo conduzido por ERRICO *et al.* (2018), o custo de um trocador de calor para aquecer o digestato à 90°C em uma planta de stripping-absorção com capacidade de tratamento de 30 t/h foi estimado em aproximadamente 190 mil dólares.

O uso de eletricidade para o aquecimento também representa custos significativos para o processo. ZAREBSKA *et al.* (2015) estimou o consumo elétrico para aquecer o digestato a uma temperatura de 80°C como sendo de 94 kWh/m³. Sendo assim, existe uma lacuna de estudos na área que avaliem o uso de métodos alternativos para aquecimento do digestato e a sua influência no processo de recuperação de amônia por stripping-absorção. O desenvolvimento de alternativas para aumentar a temperatura do digestato podem contribuir para viabilizar a adoção desta tecnologia como solução descentralizada para o recuperação de nutrientes a partir do digestato de resíduos orgânicos, especialmente em países em desenvolvimento.

2.5. Sumário e comparação das tecnologias de recuperação de nutrientes a partir da fração líquida do digestato.

A partir da revisão do estado da arte apresentado na sessão 2.4, elaborou-se a tabela 2.2:

Tabela 2.2 - Sumário das tecnologias para recuperação de nitrogênio e/ou fósforo a partir da fração líquida do digestato de resíduos orgânicos

Tecnologia	Mecanismo	Eficiência (%)	Vantagens	Limitações	Produto recuperado	Referências
Filtração por membranas	Físico-químico	Depende do pré-tratamento; pode chegar a 99% (NH_4^+ e PO_4^{3-})	Tecnologia consolidada para o tratamento de efluentes industriais (especialmente não-biológicos) Recuperação simultânea de nutrientes como NH_4^+ e PO_4^{3-} Recuperação de água	Necessidade de pré-tratamentos Fouling da membrana Custo operacional alto e de difícil previsão O concentrado recuperado pode conter elevada salinidade e contaminantes (ex., Na^+ e metais pesados)	Solução concentrada de NH_4^+ e PO_4^{3-} Água passível de reuso (osmose reversa)	(ZAREBSKA <i>et al.</i> , 2015; VANEECKHAUTE <i>et al.</i> , 2017; GIENAU <i>et al.</i> , 2018; SHI <i>et al.</i> , 2018)
Produção de biomassa	Biológico	84-98% NH_4^+ 90-99% P	Tecnologia consolidada Simplicidade operacional Baixo custo de operação	$[\text{NH}_4^+] > 60$ mg/L é tóxico para os organismos envolvidos Necessidade de diluições Grande demanda de área (podendo aumentar substancialmente os custos de implantação) Presença de sólidos em suspensão pode limitar o processo (bloqueio da penetração de luz) Colheita da biomassa	Biomassa com alta conteúdo de nutrientes e/ou proteínas	(XIA e MURPHY, 2016; VANEECKHAUTE <i>et al.</i> , 2017; PENG, LIHONG <i>et al.</i> , 2018)
Adsorção troca-iônica	Físico-químico	18% P	Processo simples e de fácil operação	Sólidos em suspensão podem bloquear os sítios	NH_3 -adsorvente (normalmente	(CAPODAGLIO <i>et al.</i> , 2015; ZAREBSKA <i>et al.</i> ,

		15-60% NH ₄ ⁺		ativos Adsorção de íons concorrentes como Ca ²⁺ e Mg ²⁺ Disponibilidade e custos do adsorvente	zeólita) que pode ser utilizado como fertilizante de liberação lenta	2015; KOCATÜRK- SCHUMACHER <i>et al.</i> , 2017; SHI <i>et al.</i> , 2018)
Precipitação de estruvita	Físico- químico	80-90% P 10-40% N	Processo consolidado, com diversas instalações em escala plena (sobretudo para o tratamento de esgoto) Alta recuperação de fósforo	Custos com adição de químicos (Mg ²⁺ e NaOH) Eficiência e características da estruvita recuperada dependem da concentração de Mg ²⁺ e PO ₄ ³⁻ presentes na FLD Dificuldade na separação da estruvita recuperada Ausência de legislação que regulamenta o uso da estruvita como fertilizante Pode ocorrer a formação de CaCO ₃	Estruvita (fertilizante de liberação lenta)	(MUSTER, T. H. <i>et al.</i> , 2013; MELIA <i>et al.</i> , 2017; YE <i>et al.</i> , 2017; MONFET <i>et al.</i> , 2018)
Precipitação de Ca-P	Físico- químico	50-90% P	Processo consolidado, com instalações em escala plena Recuperação de diferentes compostos aplicáveis como fertilizantes e/ou matéria prima para sua produção	Adição de químicos (Ca ²⁺ e NaOH) Remoção típica de 50-60% Custos operacionais dependem das características do digestato (alcalinidade, [PO ₄ ³⁻], etc)	Hidroxiapatita e Brushita	

Stripping- absorção	Físico- químico	Acima de 95% de NH ₄ ⁺	Processo consolidado, com diversas instalações em escala plena	Remoção de compostos odorantes	Custos com aumento do pH e temperatura	Sais de amônia que podem ser utilizados como fertilizantes (ex., (NH ₄) ₂ SO ₄)	(JIANG <i>et al.</i> , 2014; MCLEOD <i>et al.</i> , 2014; PROVOLO <i>et al.</i> , 2017; VANEECKHAUTE <i>et al.</i> , 2017; JAMALUDIN <i>et al.</i> , 2018; KINIDI <i>et al.</i> , 2018)
			Estabilidade operacional				
			Robustez				
			Simplicidade operacional				
			Baixa demanda de área				
			Startup imediato				

Atualmente as seguintes tecnologias para recuperação de nutrientes a partir da FLD estão disponíveis em larga escala: precipitação química, stripping-adsorção e filtração por membranas (membranas convencionais). Contudo, apenas as duas primeiras apresentaram viabilidade operacional e econômica para serem utilizadas em maior escala na recuperação de nutrientes a partir da FLD. Apesar disso, ainda são necessários novos estudos visando reduzir os principais custos operacionais do processo de precipitação química (adição de NaOH e fonte de Mg^{2+} ou Ca^{2+}) e stripping-adsorção (temperatura) (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017).

Embora os processos convencionais de filtração por membranas (MF, UF, NF e OR) apresentem elevada eficiência, sendo possível recuperar um concentrado rico em N e K, a aplicação em larga escala desta tecnologia para processamento da FLD ainda é limitada. Isto por que a presença de altas concentrações de sólidos em suspensão, matéria orgânica e microrganismos neste tipo de resíduo, aceleram o fouling das membranas, causando incrustações que diminuem a eficiência do processo e a vida útil da membrana. Devido à estas características, os custos operacionais são altos - havendo a necessidade de conduzir o processo sob altas pressões (tipicamente entre 27 a 83 bar) - e de difícil previsão (limpeza e troca de membranas), podendo extrapolar o estimado durante o projeto das unidades (BANELIS *et al.*, 2015; ZAREBSKA *et al.*, 2015). Outro aspecto a ser considerado, é que o uso desta tecnologia exige a adoção de etapas de pré-tratamento visando remover sólidos e matéria orgânica, o que aumenta a sua complexidade e custos. Processos por membranas emergentes como osmose direta, destilação por membranas e eletrodialise, apesar de promissores, ainda são caros e atualmente não estão disponíveis em escala comercial (SHI *et al.*, 2018).

Apesar do processo de adsorção/troca-iônica ser provavelmente uma das tecnologias mais simples (do ponto de vista operacional), dentre as avaliadas para processamento da FLD, seus custos dependem da disponibilidade e dos métodos adotados para pré-tratamento e regeneração do adsorvente. Além disso, as características da FLD (presença de sólidos em suspensão, matéria orgânica e íons concorrentes) fazem com que as capacidades de adsorção e eficiências relatadas na literatura para o tratamento de efluentes com alta concentração de NH_3 sejam baixas. Além disso, a incipiência de estudos que avaliaram o potencial fertilizante do produto recuperado (NH_3 -adsorvente), assim como a regulamentação do seu uso como fertilizante, dificultam a implementação desta tecnologia em escala comercial.

A partir do levantamento bibliográfico realizado, pode se concluir que os processos de precipitação química e stripping-absorção são, atualmente, as melhores tecnologias disponíveis para recuperação de nutrientes a partir da FLD. Isto por que estes processos apresentam as melhores performance em termos de eficiência, robustez operacional e potencial de reuso do produto recuperado. Fato que é evidenciado pela presença de dezenas de unidades em larga escala destes processos. Apesar disso, ainda há necessidade de ajustes finos - de forma a reduzir custos (especialmente com químicos e energia) e aumentar o rendimento e uso dos produtos recuperados – em ambas tecnologias (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017).

Sendo assim, nesta tese serão avaliados os processos de precipitação química e stripping-absorção para recuperação dos nutrientes presentes na fração líquida do digestato de resíduos orgânicos.

3. PREMISSAS E HIPÓTESES DESTA PESQUISA

A partir de extensa revisão do estado da arte, e da opinião de diversos especialistas da área de recuperação de nutrientes a partir do digestato, conclui-se que os processos de stripping-absorção e precipitação química são alternativas promissoras para a recuperação, respectivamente, do nitrogênio e fósforo presentes na fração líquida do digestato. Contudo, novos estudos são necessários no sentido de reduzir os principais custos operacionais destes processos, que estão relacionados à adição de químicos (precipitação química) e ao aumento da temperatura (stripping-absorção). Neste contexto, formularam-se as premissas e hipóteses que fundamentam este trabalho, e, a partir disso, foram estabelecidos os objetivos específicos desta tese, conforme apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Premissas, hipóteses e objetivos específicos

Premissa	Hipótese	Objetivo Específico
Os principais custos do processo de recuperação de nitrogênio por stripping-absorção estão relacionados à energia necessária para aumentar a temperatura da FLD e a químicos necessários para ajuste de pH. Isto é necessário uma vez que maiores eficiências de remoção ocorrem em temperaturas elevadas.	O ajuste do pH a partir da remoção de CO ₂ e o uso do aquecimento solar para aumento da temperatura da FLD de resíduos alimentares, promovem maior eficiência no processo de stripping-absorção para a recuperação de nitrogênio.	1
Uma das limitações associadas à recuperação de fósforo a partir do esgoto doméstico por precipitação química é a possível presença de patógenos e metais pesados no sólido recuperado. Neste sentido, a FLD de resíduos alimentares se apresenta como um fonte segura para a recuperação deste nutriente, devido à ausência destes contaminantes neste tipo de resíduos.	É possível promover a recuperação do fósforo presente na FLD de resíduos alimentares, por precipitação química, a partir da adição de agentes precipitantes convencionais como a cal hidratada e os hidróxidos de cálcio e magnésio.	2
Para promover a recuperação de fósforo por precipitação de fosfatos de cálcio ou magnésio, é necessária a presença de quantidades estequiométricas destes íons relação molar Ca:P 1,67:1 para hidroxiapatita e Mg:N:P 1:1:1 para a estruvita. Por isso, usualmente é necessário adicionar os íons (Mg ²⁺ ou Ca ²⁺) ao sistema, o que aumenta substancialmente os custos do processo, tornando-o inviável.	O pó de rocha calcária e a água do mar, podem ser utilizados, respectivamente, como fontes alternativas para os íons Ca ²⁺ e Mg ²⁺ , de forma a promover a recuperação do fósforo por precipitação a partir da FLD de resíduo orgânico agroindustrial.	3

4. OBJETIVOS

4.1. Objetivo geral

Propor e avaliar soluções alternativas para reduzir os principais custos dos processos de precipitação química para recuperação de fósforo e de stripping-absorção para recuperação de nitrogênio a partir da fração líquida do digestato de resíduos orgânicos.

4.2. Objetivos específicos

- 1) Construir e avaliar um sistema de stripping-absorção assistido por aquecimento solar para a recuperação de nitrogênio amoniacal da fração líquida do digestato de resíduos alimentares.
- 2) Avaliar a recuperação do fósforo presente na fração líquida do digestato de resíduos alimentares por precipitação química, a partir do uso de cal hidratada e hidróxidos de cálcio e magnésio como agentes precipitantes.
- 3) Avaliar a uso do pó de rocha calcária e água do mar, respectivamente, como fontes alternativas dos íons cálcio e magnésio, de forma a promover a recuperação, por precipitação química, do fósforo presente na fração líquida do digestato de resíduos orgânicos da agricultura.

5. RECUPERAÇÃO DE AMÔNIA DO DIGESTATO DE RESÍDUOS ALIMENTARES USANDO PROCESSO DE STRIPPING-ABSORÇÃO ASSISTIDO POR AQUECIMENTO SOLAR

(Artigo aceito para publicação no periódico Waste Management - aceito no dia 28/05/2020 e disponível online no dia 11/06/2020)

Lucas Antonio de Oliveira Melgaço¹, Erik Meers², César Rossas Mota Filho^{1a}

¹ Department of environmental and sanitary engineering, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

² Department of Green Chemistry and Technology, Ghent University, Ghent, Belgium

^a Corresponding author: cesar@desa.ufmg.br

Palavras-chave: nitrogen recovery, food waste, stripping-absorption, digestate

Resumo:

Os maiores custos do processo de stripping-absorção para recuperação de amônia estão relacionados à energia (para aquecimento e fornecimento de ar) e adição de químicos (para ajuste de pH). Neste trabalho, um sistema simplificado que não utiliza produtos químicos ou eletricidade para aquecimento foi testado para recuperar o nitrogênio como sulfato de amônio a partir do digestato de resíduos alimentares. O ajuste do pH foi realizado por stripping do CO₂ e coletores solares de tubo à vácuo foram usados para fornecer aquecimento. Foram avaliados o efeito de diferentes temperaturas (25°C e 45°C) e relação gás / líquido (1700 e 2600) na remoção e recuperação de amônia. Eficiências de remoção de amônia acima de 91% foram alcançadas para todas as condições experimentais avaliadas. O aquecedor solar apresentou capacidade adequada para aumentar a temperatura do digerido líquido em 21°C e manter a temperatura em 45°C durante todo o experimento. Os testes realizados a 45°C alcançaram a maior eficiência de remoção de amônia (98%) na menor razão G/L avaliada (1700). Melhor eficiência de absorção poderia ter sido alcançada se menores vazões de ar e material de empacotamento tivessem sido usados na coluna de absorção.

5.1. Introdução

A geração de grandes quantidades de resíduos sólidos é, atualmente, uma das grandes preocupações relacionadas ao aumento da população mundial e ao estilo de vida consumista

da sociedade atual. Os resíduos sólidos orgânicos, que incluem os resíduos alimentares, representam aproximadamente 50-60% dos resíduos sólidos municipais. De acordo com o relatório do comitê das Nações Unidas sobre Alimentos e Agricultura (FAO), quase 1/3 dos alimentos produzidos são desperdiçados (COMMISSION, 2010). Isto representa um problema do ponto de vista social e ambiental, uma vez que o gerenciamento inadequado deste resíduo pode causar emissões de gases estufa e eutrofização de corpos d'água. Além disso, há o desperdício de recursos, visto que o resíduo alimentar é rico em energia e nutrientes.

Neste sentido, iniciativas globais devem ter como foco a redução do desperdício de alimentos. Recentemente, tem crescido o interesse em utilizar resíduos orgânicos como substrato para a produção de biogás através da digestão anaeróbia (DA). A DA de resíduos alimentares (e outros resíduos da indústria alimentícia) podem promover a recuperação de recursos como o biogás (para produção de energia elétrica e/ou térmica), e o digestato, que é rico em nutrientes (VANEECKHAUTE, 2015). O digestato de resíduos alimentares apresenta potencial de ser aplicado no solo como fertilizante (TAMPIO *et al.*, 2016b). Contudo, a capacidade das plantas em absorver o nitrogênio presente no digestato é limitada e a longo prazo, a aplicação do digestato pode causar efeitos adversos (ex., acidificação do solo). Além disso, a aplicação direta e descontrolada do digestato no solo pode acarretar em impactos associados ao excesso de nutrientes, emissão de gases estufa (N_2O) e eutrofização de corpos d'água (SHEETS *et al.*, 2015; TIGINI *et al.*, 2016).

Nos últimos anos, a recuperação de nitrogênio amoniacal do digestato de resíduos orgânicos tem sido investigada como uma alternativa, ao dispendioso econômico e energeticamente, processo Haber-Bosch, para a produção de fertilizantes nitrogenados (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017; MONFET *et al.*, 2018; SIGURNJAK *et al.*, 2019). Processos físico-químicos, como recuperação de amônia por stripping-absorção, precipitação química, e filtração por membranas, podem recuperar os nutrientes presentes no digestato de resíduos orgânicos. Embora sejam altamente eficientes, os processos de membranas são caros uma vez que são necessários diversos pré-tratamentos para remover sólidos, o que torna esta tecnologia inviável na maioria dos casos (GIENAU *et al.*, 2018; ZACHAROF *et al.*, 2019). A precipitação química de estruvita é uma opção atrativa. Contudo, a quantidade de magnésio usualmente presente no digestato de resíduos alimentares é baixa, sendo necessário adicionar sais de magnésio para ajustar a relação estequiométrica (ZAREBSKA *et al.*, 2015). Além disso, elementos tóxicos, como os metais pesados, se estiverem presentes na fração líquida do

digestato, podem precipitar e contaminar a estruvita (ZHAO *et al.*, 2015; YE *et al.*, 2017; PENG, LIHONG *et al.*, 2018). O uso do processo de stripping-absorção para recuperação de amônia do digestato de resíduos orgânicos têm sido amplamente utilizado devido ao fato de ser simples e robusto operacionalmente, não exige pré-tratamentos, e o nitrogênio amoniacal pode ser recuperado como sais de amônio que possuem valor agregado como fertilizantes (ex., $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$ e $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) (GUŠTIN e MARINŠEK-LOGAR, 2011; WALKER *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2015; LIMOLI *et al.*, 2016; PROVOLO *et al.*, 2017; BALDI *et al.*, 2018).

Os principais custos do processo de recuperação de nitrogênio por stripping-absorção estão relacionados à energia utilizada para o aquecimento (maiores temperaturas favorecem o aumento da eficiências no stripping da amônia) e fornecimento de ar ao processo, de forma a garantir adequada razão entre a vazão de ar e líquido (razão G/L) (ZAREBSKA *et al.*, 2015). O uso de químicos para ajuste do pH também é um custo significativo no processo (KINIDI *et al.*, 2018). Estudos recentes (LIU *et al.*, 2015; ZHAO *et al.*, 2015) demonstraram que é possível obter remoções de amônia acima de 90% por stripping-absorção sem a adição de químicos, através do aumento do pH a partir do stripping do CO_2 dissolvido no digestato. Ainda assim, os altos custos relacionados à energia empregada no aquecimento dificultam uma maior aplicação desta tecnologia. O aquecimento geralmente é realizado a partir do uso de eletricidade ou do calor proveniente do motor CHP presente na planta de biogás (LIMOLI *et al.*, 2016; PROVOLO *et al.*, 2017; VANECKHAUTE *et al.*, 2017; BALDI *et al.*, 2018). Portanto, existe uma demanda por processos de baixo custo para aquecimento do digestato de forma a promover a recuperação da amônia por stripping-absorção, especialmente em países em desenvolvimento, onde o gerenciamento dos resíduos sólidos é mais problemático e a energia é mais cara.

O presente estudo tem por objetivo avaliar um processo inédito de stripping-absorção para recuperação de amônia da fração líquida do digestato de resíduos alimentares. Este processo não utiliza químicos para ajuste do pH, e o aquecimento do digestato (antes e durante o processo) foi realizado através de um aquecedor solar de tubos à vácuo. O efeito de diferentes temperaturas (25°C e 45°C) e razões G/L (1700 e 2600) na remoção e recuperação da amônia foram avaliados. O controle da temperatura e razão G/L foram escolhidos devido ao fato de que eles são os fatores de maior custo no processo de stripping (ZAREBSKA *et al.*, 2015). De forma a manter baixo os custos com o aquecedor solar e levando em consideração a perda de calor, foram avaliadas as temperaturas de 25°C (temperatura ambiente) e 45°C.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Caracterização e amostragem da fração líquida do digestato de resíduos alimentares

A fração líquida do digestato de resíduos alimentares foi obtida na plataforma de metanização de resíduos alimentares (pMethar), que recebe os resíduos alimentares dos restaurantes do campus Pampulha da UFMG. O diagrama do processo da pMethar é apresentado abaixo (Figura 5.1).

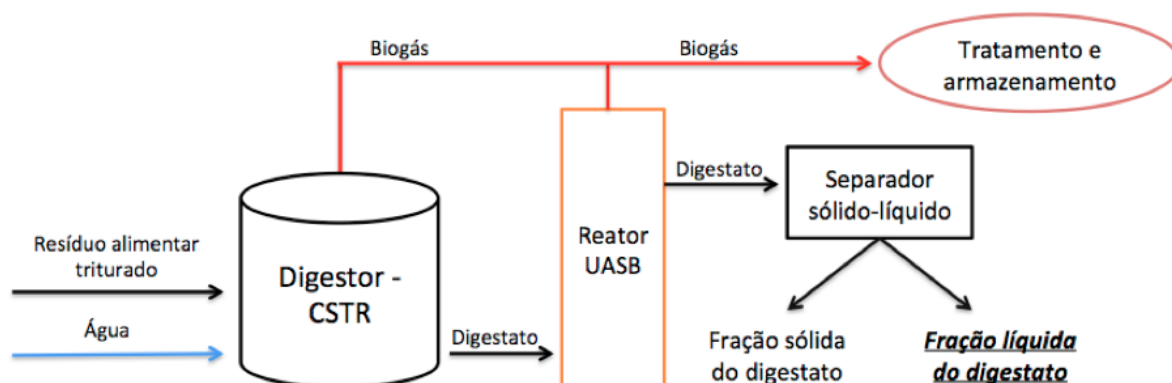


Figura 5.1- Fluxograma operacional da Plataforma de Metanização de Resíduos Alimentares (pMethar) (Fonte: próprio autor).

Na pMethar, inicialmente o resíduo alimentar é triado para remoção de materiais inertes (ex., plásticos, talheres, papel, etc.). Em seguida é triturado (*Tweeny tritury* – ACX500) e misturado com água para se obter uma mistura com $27,15 \pm 2,86\%$ de sólidos totais. As características desta mistura são pH de $7,5 \pm 0,5$, alcalinidade de 7697 ± 744 mgCaCO₃/L e demanda química de oxigênio (DQO) de 6548 ± 454 mg/L. Esta mistura é bombeada para um digestor do tipo completely stirred tank reactor (CSTR) com as seguintes características: Volume (V) = 18,8 m³; Tempo de detenção hidráulica (TDH) = 112 dias, temperatura (T) = 25°C. O digestato do CSTR é encaminhado para um reator UASB (V=1,87 m³; TDH=15 dias; T=25°C). O biogás produzido nos dois reatores é medido, coletado, tratado e armazenado sob pressão. A produção média de biogás é de $0,11 \pm 0,07$ m³CH₄/m³.d. O digestato proveniente do reator UASB é então encaminhado para o separador sólido-líquido (leito de secagem). A fração líquida do digestato de resíduos alimentares (FLD) foi caracterizada e usada nos experimentos de recuperação de amônia usando o processo de stripping-absorção assistido por aquecimento solar (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 – Caracterização da fração líquida do digestato de resíduos alimentares.

	Média	Desvio padrão
pH	8,01	0,21
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3985	150
DQO (mg.L ⁻¹)	4617	362
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	1235	142

n = 6 (número de amostras);

5.3. Experimentos de recuperação de amônia

5.3.1. Aparato experimental e monitoramento

A Figura 5.2 apresenta um esquema do processo de recuperação de amônia por stripping-absorção assistido por aquecimento solar.

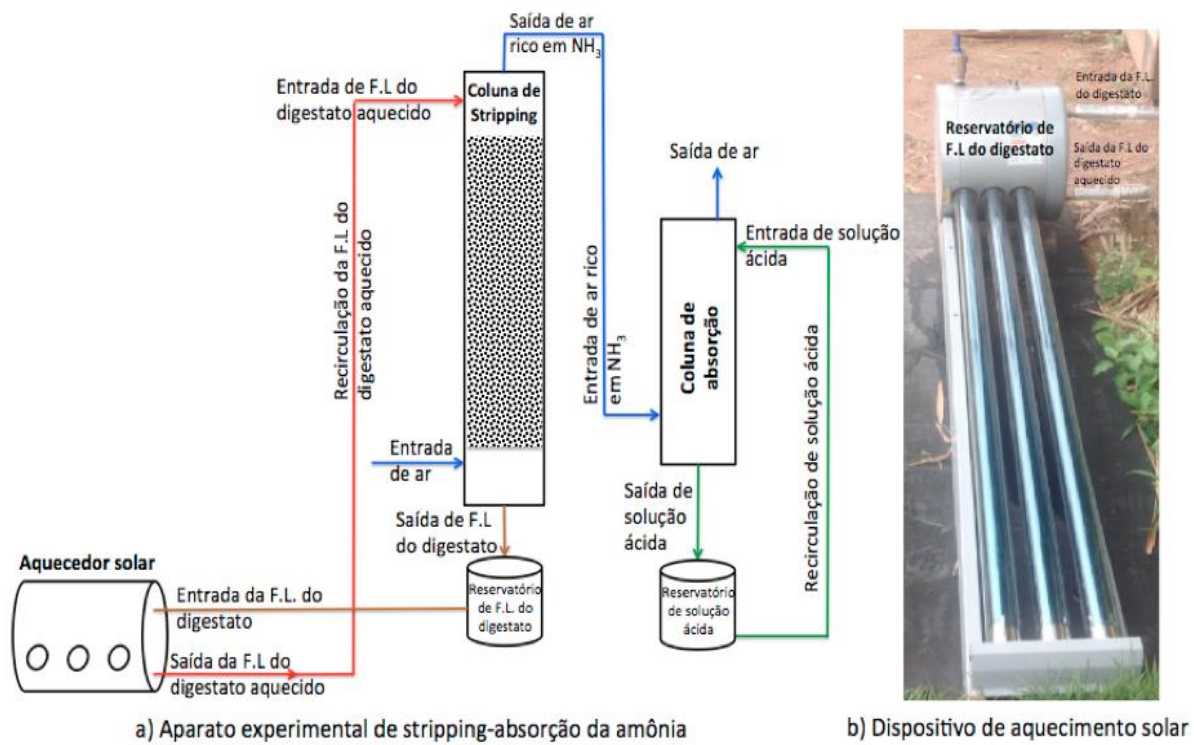


Figura 5.2 – Diagrama do aparato experimental de recuperação de amônia (fonte: próprio autor).

O aparato experimental consistia em duas colunas de PVC de 0,15m de diâmetro. A coluna de stripping tinha 1,80m de altura, volume total de 30L e possuía anéis corrugados de polietileno (diâmetro: 1,5cm; comprimento: 5cm; área superficial: 300 m².m⁻³), como material de enchimento, até altura de 1,20m e volume de 20L. A coluna de absorção tinha 1,20m, volume

total de 17L e não possuía enchimento. As colunas foram operadas em semibatelada sob diferentes condições operacionais, conforme apresentado na tabela 5.2. Todos os experimentos tiveram duração de 7 dias e foram realizados em duplicatas.

Tabela 5.2 – Condições experimentais dos experimentos de stripping-absorção

Experimento	Parâmetros		
	Temperatura (°C)	Taxa de Aplicação Volumétrica (KgNH ₄ ⁺ /m ³ .d)	Razão G/L
I	25	12	1700
II		8	2600
III	45	12	1700
IV		8	2600

*Outras razões G/L foram testadas no nosso estudo. Contudo, para razões G/L menores que 1700 as remoções de amônia foram insignificantes e valores maiores que 2600 não apresentaram aumentos significativos na eficiência, resultando em aumento de custos (dados não inclusos).

A fração líquida do digestato (FLD) foi bombeada por uma bomba dosadora peristáltica para o topo da coluna de stripping, onde um chuveiro de plástico dentro da coluna, foi utilizado como dispositivo de distribuição do FLD. A FLD percolou através do material de enchimento, foi coletado e recirculado a partir de um reservatório na base da coluna. O ar foi injetado na coluna de stripping em fluxo contracorrente (340 L/min), e as diferentes razões G/L foram obtidas diminuindo a vazão da FLD (0,2 L/min e 0,13 L/min). O topo da coluna foi fechado para evitar lançamentos de gases para a atmosfera. Um tubo de plástico conectava o topo da coluna de stripping com a coluna de absorção, onde o ar rico em NH₃ entrava pela base e saía pelo topo. Uma solução de ácido sulfúrico (0,18 mol/L) foi continuamente recirculada na coluna de absorção sob vazão de 0,1 L/min utilizando bomba dosadora peristáltica, de forma a recuperar a amônia removida como (NH₄)₂SO₄.

Para os experimentos realizados a 45°C, um dispositivo de aquecimento solar (aquecedor solar de tubos à vácuo, Figura 5.2b), foi acoplado à coluna de air stripping, substituindo o reservatório da fração líquida do digestato. Sendo assim, a FLD que saía da coluna de stripping era direcionada por gravidade ao aquecedor solar e foi recirculada para o topo da coluna de stripping usando bomba dosadora peristáltica.

Foram retiradas amostras diárias na base das colunas, da fração líquida do digestato e da solução de ácido sulfúrico, para análise de pH e concentração de N-NH₄⁺. Mediu-se o volume útil dos reservatórios (fração líquida do digestato e solução ácida) para determinas as perdas de água por evaporação ao longo dos experimentos.

Ao final de cada experimento, mediu-se o volume e retirou-se amostras da FLD pós-stripping e da solução ácida. A solução ácida foi seca em estufa a 50°C, e o sólido recuperado foi pesado.

5.3.2. Cálculo da eficiência de remoção e recuperação de amônia

As eficiências de remoção e absorção do N-NH₄⁺ foram calculadas, respectivamente, pelas equações 1 e 2:

$$\text{N-NH}_4^+ \text{ remoção (\%)} = [\text{N-NH}_4^+]_{\text{inicial}} - [\text{N-NH}_4^+]_{\text{final}} / [\text{N-NH}_4^+]_{\text{inicial}} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

$$\text{N-NH}_4^+ \text{ recuperação (\%)} = \text{N-NH}_4^+ \text{ final (g)} / \text{N-NH}_4^+ \text{ inicial (g)} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

A massa de N-NH₄⁺ utilizada na equação 2 foi obtida pela multiplicação da concentração de N-NH₄⁺ medidas nas amostras da FLD (ou na solução ácida) pelo volume da FLD (ou volume de solução ácida usada na absorção).

A taxa de remoção de amônia (k) foi calculada plotando o gráfico do logaritmo natural de [N-NH₄⁺]_t/[N-NH₄⁺]_{inicial} pelo tempo (dias) e realizando a regressão linear da curva, de acordo com a equação 3:

$$\ln [\text{N-NH}_4^+]_t / [\text{N-NH}_4^+]_{\text{inicial}} = k \times t \quad (\text{Equação 3})$$

5.3.3. Análises físico-químicas

O pH foi medido com um pHmêtro digital (DIGIMED model DM-44), e as análises de N-NH₄⁺, alcalinidade e demanda química de oxigênio (DQO), foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* (APHA *et al.*, 2012).

5.4. Balanço de energia e estimativa de custos

O balanço de energia foi realizado com base no caso da plataforma de metanização de resíduos alimentares, a qual produz 1 m³/dia de fração líquida do digestato com concentração de N-NH₄⁺ de 1,2 g/L. Foram comparados o consumo energético e os custos operacionais do processo convencional de stripping-absorção com processo assistido por energia solar descrito neste estudo. Para esta comparação, assumiu-se que as condições operacionais e performances de ambos os processos foram de (45°C, G/L 1700, pH 9; remoção de N-NH₄⁺ >98%). Os custos operacionais para o processo de stripping-absorção convencional são relacionados a

energia para o aquecimento do digestato e os químicos para ajuste do pH. O consumo energético para aquecimento foi calculado usando a equação 4 (adaptada de ANWAR e TAO (2016).

$$Eq = hv \times \Delta t \times q \times t \times 0,278 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde Eq = demanda energética (Wh), hv = calor específico do digestato (4,014 kJ/L/°C), $\Delta t = (45^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C})$, q = taxa de recirculação (288 L/d) e t = tempo total do experimento (7 dias). O consumo de químicos foi de 4,5 kg NaOH/m³ (ZHANG e JAHNG, 2010).

5.5. Resultados e discussão

5.5.1. Eficiências de remoção de amônia

A Tabela 5.3 apresenta uma comparação das remoções de amônia obtidas neste estudo com a literatura.

Tabela 5.3 – Comparação entre a performance da remoção de amônia obtida neste estudo com outros estudos reportados na literatura.

Referência	Tipo de digestato	Ajuste do pH	V.T (L)	T (°C)	G/L	[N-NH ₄ ⁺] _{inicial} (mg/L)	[N-NH ₄ ⁺] _{final} (mg/L)	Eficiência (%)
Este trabalho	Resíduo alimentar	pH 9 (CO ₂ strip.)	25	25	1700	1302	75	94
					2665	1386	32	97
			25	45	1700	1242	18	98
					2665	1276	53	97
LIMOLI <i>et al.</i> (2016)	Esterco	pH 10	0,2	23	-	4380	2229	51
		pH 11					2208	52
		pH 12 (NaOH)					2682	40
ZHAO <i>et al.</i> (2015)	Esterco	CO ₂ strip.	0,4	70	-	1760	176	90
				55			1056	40
PROVOLO <i>et al.</i> (2017)	Esterco de suíno e bovino	pH 9 (NaOH)	40	30	-	1840	660	64
				40			240	87
		CO ₂ strip.	30	2140	1250	49		
			40	2140	1670	41		
GUŠTIN e		pH 10	100	50		2200	1122	49
				50			450	84

MARINŠE	Esterco	(NaOH)	832	682	69
K-LOGAR			1400	682	69
(2011)			2100	264	88
			2500	484	78

V.T = volume tratado; G/L = razão gas/líquido;

O aparato avaliado neste estudo foi capaz de obter a menor concentração final e a maior eficiência de remoção de amônia entre os estudos citados. Além disso, os resultados sugerem que a performance do processo avaliado é robusta, sendo capaz de alcançar elevadas eficiências de remoção em diferentes concentrações iniciais de amônia, tipos de digestato, volume tratado, e condições experimentais. Os resultados apresentados neste estudo foram obtidos com tempos de detenção hidráulica (TDH) curtos (150 e 230 minutos, respectivamente para G/L 1700 e 2600), o que sugere que apesar do tempo total do experimento ser longo (7 dias), este sistema poderia ser aplicado para tratar maiores volumes mantendo baixa demanda de área. Além disso, o uso de diferentes colunas (ex., pratos) poderiam, teoricamente, aumentar o TDH e o tempo de contato e diminuir o tempo total da batelada.

5.5.2. Efeito do aumento da razão G/L e da temperatura na remoção de amônia

As concentrações finais e taxas de remoção de amônia obtidas nas diferentes condições experimentais (duas temperaturas e razões G/L) são apresentadas na Figura 5.3.

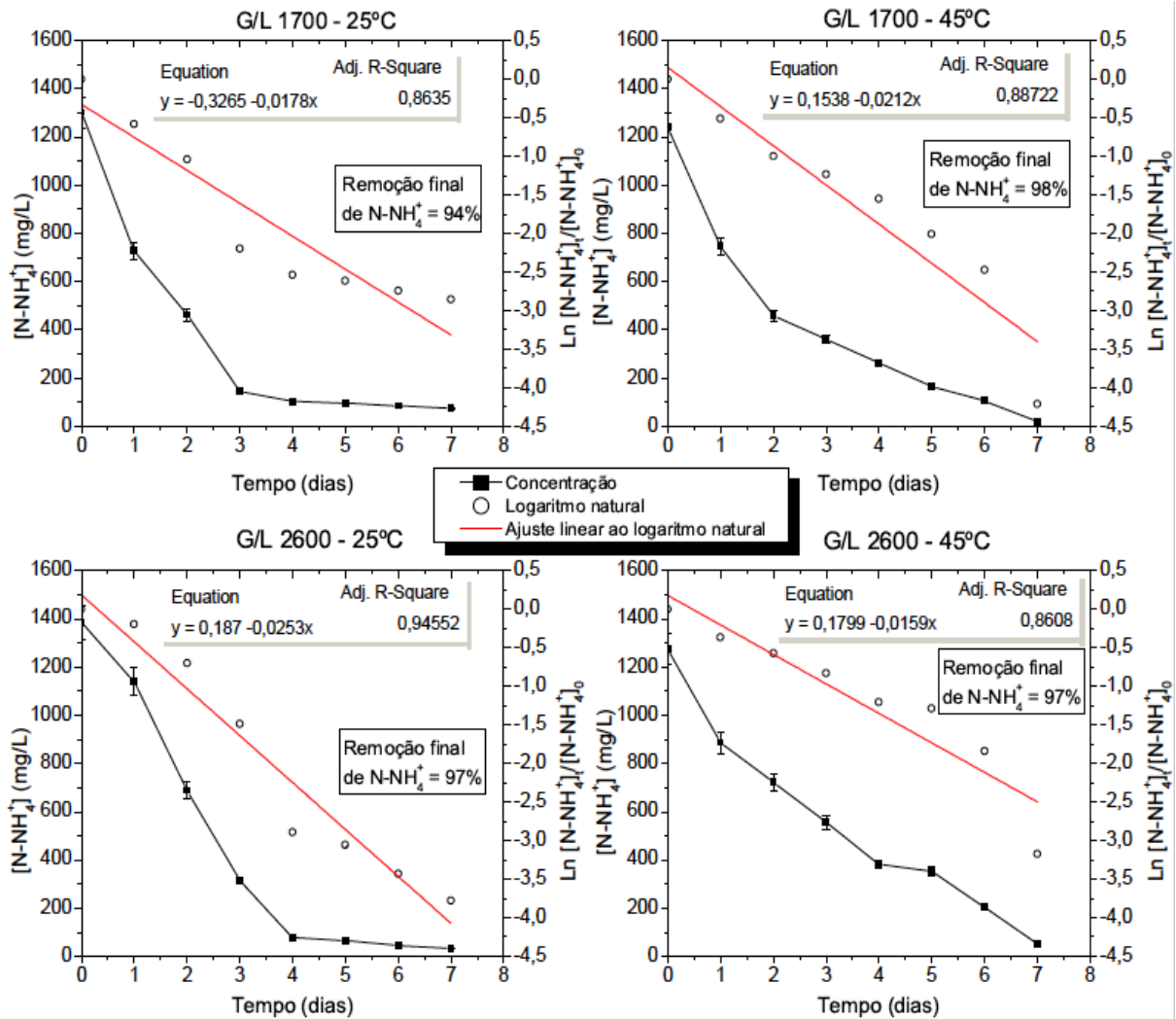


Figura 5.3 – Taxas de remoção e concentrações de amônia em diferentes condições experimentais (esquerda: experimentos à 25°C; direita: experimentos à 45°C).

A remoção de amônia seguiu uma cinética de primeira-ordem em todas as condições avaliadas, corroborando os resultados observados por WALKER *et al.* (2011). Isto indica uma relação direta entre a concentração de amônia e sua taxa de remoção, sugerindo que a concentração de amônia no líquido é a força-motriz para a remoção por stripping (PROVOLO *et al.*, 2017). Os baixos valores de $\ln [N-NH_4^+]_t/[N-NH_4^+]_0$ após 72 horas de experimento, principalmente à 25°C, suportam esta observação.

Entretanto, o aumento da razão G/L teve efeitos distintos para a mesma temperatura. Nos experimentos à 25°C, o aumento da razão G/L (1700 e 2665) resultou em aumento da taxa (k) (0,017 e 0,025 h^{-1}) e eficiência de remoção de amônia (94 e 97 %). Estes resultados podem estar relacionados à redução na vazão da FLD (para obter as diferentes razões G/L). Desta

forma, a FLD foi mantida por mais tempo dentro da coluna de stripping, aumentando o tempo de contato com o material de enchimento e o ar, o que corroborou para melhor transferência de massa da amônia presente na fase líquida para a gasosa. Além disso, observou-se que o aumento da razão G/L também contribuiu para obter menor concentração final de N-NH_4^+ (Tabela 3). O efeito positivo que maiores razões G/L têm na remoção de amônia também foi observado por GUŠTIN e MARINŠEK-LOGAR (2011). Estes autores avaliaram o efeito do pH, temperatura e razão G/L na remoção de amônia por stripping de um digestato de resíduos orgânicos, e observaram aumento na remoção de amônia de 49 para 88%, para G/L 412 e 2100, respectivamente. LIU *et al.* (2015) estudou a remoção de amônia do digestato de esterco suíno e também observou que o aumento da razão G/L tem um efeito maior na remoção de amônia, que o aumento na vazão de ar.

Nos experimentos conduzidos à 45°C, o aumento da razão G/L não resultou em maior remoção de amônia, conforme apresentado na Figura 5.3. A taxa de remoção (k) diminuiu de $0,021 \text{ h}^{-1}$ para $0,015 \text{ h}^{-1}$, e a eficiência de remoção de amônia diminuiu de 98% para 97% para G/L 1700 e 2600, respectivamente. A concentração final de N-NH_4^+ também foi afetada pelo aumento da razão G/L (Tabela 5.3). Este efeito da temperatura na eficiência de remoção de amônia foi diferente do observado por outros autores, como PROVOLO *et al.* (2017) e GUŠTIN e MARINŠEK-LOGAR (2011). Eles observaram maiores remoções de amônia com o aumento da temperatura. A diminuição da remoção de amônia observada nos experimentos à 45°C podem estar relacionadas às perdas de água (aproximadamente 20%) devido as altas temperaturas durante os experimentos à 45°C (PROVOLO *et al.*, 2017).

Ainda sim, nos experimentos a 45°C, foi possível obter elevada remoção de amônia (98%) e baixa concentração de N-NH_4^+ na FLD, sob a menor razão G/L avaliada. Além disso, o aparato de aquecimento solar utilizado para aquecer a FLD, foi capaz de aumentar a temperatura em $21 \pm 2^\circ\text{C}$ e apresentou excelente capacidade de manter a temperatura de entrada da FLD estável em $45 \pm 2^\circ\text{C}$ ao longo dos experimentos de stripping-absorção.

5.5.3. Comportamento do pH e seu papel nos experimentos de remoção de amônia

Este estudo foi conduzido sem a adição de base para aumentar o pH na etapa de stripping. Foram obtidos aumentos no pH de aproximadamente 8.1 para 9.1 através do stripping do CO_2 dissolvido na FLD. Aumentos substanciais no pH foram observados nas primeiras 24 horas

do experimentos em todas as condições avaliadas. Este efeito foi observado em outros estudos sobre remoção de amônia do digestato por air-stripping (ZHAO *et al.*, 2015; PROVOLO *et al.*, 2017).

Nos experimentos conduzidos à 45°C, após 24 horas, os valores de pH foram ligeiramente superiores a aqueles observados à 25°C. Isto pode estar relacionado ao efeito da temperatura na constante de Henry (K_H).

Os aumentos no pH durante o stripping da amônia provavelmente ocorrem devido ao stripping do CO_2 dissolvido na FLD, uma vez que o K_H do CO_2 ($3,03 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1}$) é muito maior que o K_H do NH_3 ($1,69 \text{ m}^3 \cdot \text{Pa} \cdot \text{mol}^{-1}$). Nas condições iniciais da FLD (pH 7-8), o íon amônio (NH_4^+) estava presente, sobretudo, na forma de bicarbonato de amônio ($\text{NH}_4^+\text{HCO}_3^-$). A elevada vazão de ar usada no processo de air stripping promove a remoção do CO_2 dissolvido na FLD, alterando o equilíbrio dos íons carbonato da solução (JAMALUDIN *et al.*, 2018). Em seguida, sob condições ligeiramente alcalinas, existem menos H^+ e mais íons hidroxilas no sistema. O aumento dos íons hidroxila, conduzido pelo stripping do CO_2 , contribui para manter condições alcalinas na FLD. Simultaneamente, o aumento do ácido carbônico causa ligeira diminuição no pH até que o equilíbrio seja reestabelecido. Embora a remoção de N-NH_4^+ possa provocar pequenas flutuações no pH, o efeito do stripping do CO_2 contribui de forma mais significativa, mantendo o pH da FLD alcalino até o fim dos experimentos (PROVOLO *et al.*, 2017).

5.5.4. Efeito da temperatura e razões G/L na recuperação e no balanço de massa da amônia

Para absorver a amônia removida na etapa de stripping, uma solução de ácido sulfúrico 0,18 mol/L foi utilizada para recuperar a amônia como sulfato de amônio. Esta quantidade de ácido foi calculada a partir da relação estequiométrica da reação entre a amônia e o sulfato. Além disso, considerou-se uma eficiência de remoção de amônia por stripping de 90%, e recuperação de 100% da amônia por absorção.

Após cada experimento, as soluções contendo sulfato de amônio foram secas em estufa à 50°C. Os sólidos recuperados foram pesados para realizar os cálculos de balanço de massa. Os dados relacionados à recuperação de amônia estão sumarizados na Tabela 5.4. As soluções e sólidos ricos em amônia que foram recuperados não possuíam cor e/ou partículas. A Figura

5.4 apresenta imagens ilustrativas do sulfato de amônio recuperado nos experimentos I e IV. O uso da solução de sulfato de amônio como fertilizante é uma opção mais econômica e sustentável à evaporação visando a recuperação deste sólido.

Tabela 5.4 – Sumário da performance da recuperação e balanço de massa da amônia^a nas diferentes condições experimentais.

Batelada	Condição experimental	NH ₃ inicial (g)	NH ₃ residual (g)	NH ₃ recuperado (g) (ef. %)	NH ₃ perdido (g) (ef. %)	Sulfato de amônio (g)
I	G/L 1700 – 25°C	34,1	0,3	32,2 (95,4)	1,6 (4,6)	118,0
II	G/L 2600 – 25°C	34,6	0,4	33,9 (99,2)	0,3 (1,4)	124,5
III	G/L 1700 – 45°C	32,5	0,3	26,1 (81,3)	6,0 (18,7)	95,9
IV	G/L 2600 – 45°C	31,9	1,0	16,4 (51,5)	14,4 (45,4)	60,2

a – o volume considerado para os cálculos foi de 25 litros da FLD.

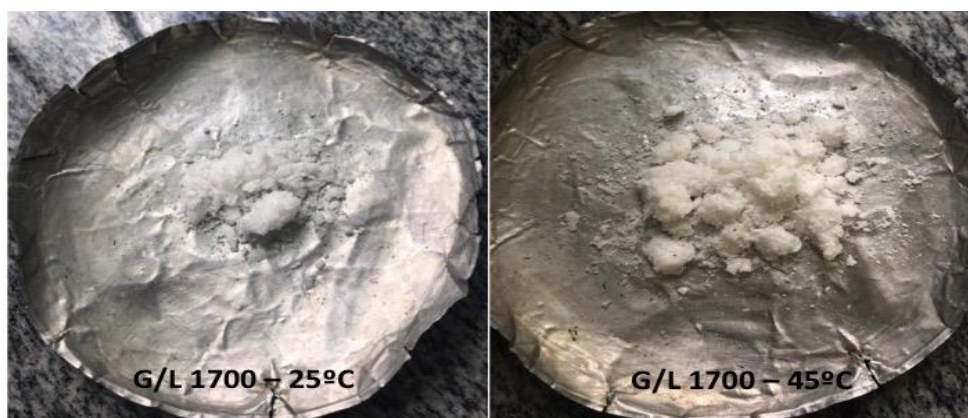


Figura 5.4 – Sulfato de amônio recuperado a partir da fração líquida do digestato de resíduos alimentares usando air stripping-absorção (a imagem mostra apenas uma porção do produto recuperado) (fonte: próprio autor).

Observou-se uma perda média de água de $6,69 \pm 0,89$ L e $3,41 \pm 0,87$ L da FLD, respectivamente, para os experimentos à 45°C e 25°C. As perdas de volume em processos de air stripping podem estar relacionadas à temperatura e a aeração (LIMOLI *et al.*, 2016). Foi obtida menor recuperação de amônia por absorção nos experimentos conduzidos à 45°C. Isto pode estar relacionado ao aumento de vazamentos sob condições de alta temperatura e pressão. Melhores eficiências de absorção podem potencialmente ser obtidas utilizando menores vazões de ar e com a presença de material de enchimento na coluna de absorção.

Recuperações de amônia na ordem de 99,9% já foram reportadas para unidades em escala plena (JAMALUDIN *et al.*, 2018).

5.6. Balanço de energia e estimativa de custos

Os custos operacionais do processo convencional de stripping-absorção estão relacionados a energia para o aquecimento do digestato e os químicos para ajuste do pH. Os principais insumos utilizados e os custos operacionais são apresentados na tabela 5.5.

Tabela 5.5 - Balanço de energia e comparação de custos entre air stripping tradicional e assistido por aquecimento solar

	Demanda energética para aquecimento (kWh) ^a	Demanda de químicos (Kg/m ³) ^b	Custos operacionais (€/m ³) ^{c, d}
Air-stripping convencional	56	4,5	8
Air-stripping assistido por aquecimento solar	Sem demanda	Sem demanda	Sem custos

a – calculado de acordo com a equação adaptada de ANWAR e TAO (2016); b – consumo de NaOH para ajuste do pH; c – custos relacionados à energia para aquecimento e adição de NaOH. Custos com ácido sulfúrico, bombeamento e fornecimento de ar não foram considerados, uma vez que são comuns a ambos processos; d – custo da energia considerado como 0,11 €/kWh (EUROSTAT, 2019) e preço do NaOH foi 450 €/ton (ICIS, 2019);

O processo de air-stripping assistido por aquecimento solar pode economizar aproximadamente 56 kWh de energia utilizada para aquecimento (assumindo as condições apresentadas no estudo de caso) e 8 €/m³ de custos operacionais para tratar o digestato de resíduos alimentares. Os custos operacionais calculados estão dentro da faixa reportada por ZAREBSKA *et al.* (2015) e VANEECKHAUTE *et al.* (2017).

5.7. Conclusões

Os maiores custos do processo de stripping-absorção para recuperação de amônia estão relacionados a energia (aquecimento e fornecimento de ar) e adição de químicos (ajuste do pH). O presente estudo propôs um sistema simplificado que não utiliza químicos e eletricidade para o aquecimento. O ajuste do pH foi realizado a partir do stripping do CO₂, e o aquecimento, a partir de um aquecedor solar de tubos a vácuo. Foram obtidas eficiências de

remoção de amônia acima de 91% em todas as condições experimentais avaliadas. Além disso, o aquecedor solar apresentou capacidade de aumentar a temperatura da fração líquida do digestato de resíduos alimentares em 21°C e mantê-la estável a 45°C ao longos dos experimentos. No experimento conduzido a 45°C, obteve-se a maior remoção de amônia (98%) sob a menor razão G/L avaliada (1700). Melhores eficiências de absorção poderiam ter sido obtidas aplicando menores vazões de ar e com a presença de material de enchimento na coluna de absorção.

6. AVALIAÇÃO DA RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO PRESENTE NO DIGESTATO DE RESÍDUOS ALIMENTARES POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA

(Capítulo a ser submetido para o periódico Process Safety and Environmental Protection)

Lucas A. O. Melgaço¹ e César R. Mota¹

1 – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, Brasil

Palavras-chave: phosphorus recovery, food waste, chemical precipitation, digestate.

Resumo

A recuperação de fósforo por precipitação química a partir do esgoto é um processo consolidado. Contudo, uma das suas principais limitações é que o produto recuperado pode conter patógenos e metais pesados. Neste contexto, a fração líquida do digestato de resíduos alimentares se apresenta como uma fonte segura para a recuperação deste elemento por precipitação química. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar a recuperação do fósforo presente no digestato de resíduos alimentares utilizando o processo de precipitação química. Para isso, foram realizados experimentos em batelada utilizando os agentes precipitantes: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A., $\text{Mg}(\text{OH})_2$ P.A. e cal hidratada CH-1, e avaliou-se o efeito da dosagem de precipitante e do tempo de reação na recuperação de fósforo. A caracterização do digestato evidenciou a presença de elevada alcalinidade e nutrientes como nitrogênio, potássio e fósforo que são passíveis de recuperação. Em relação à remoção de fósforo, o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ P.A. sob a dosagem de $1,3\text{g.L}^{-1}$ apresentou a maior remoção (98%), enquanto a cal hidratada CH-I apresentou remoção de 85% para a mesma dosagem. A remoção média para o hidróxido de cálcio P.A., foi de $50\pm 4\%$ em todas as dosagens avaliadas. Observou-se que a presença de alcalinidade nesta água residuária ($3,9\text{ g.L}^{-1}$) teve efeito negativo na eficiência da precipitação do fósforo quando o Ca^{2+} foi utilizado como agente precipitante, devido à formação de calcita (CaCO_3). Não houve diferença na remoção de fósforo entre os tempos de reação avaliados (30, 60 e 90 minutos) quando o Mg^{2+} foi utilizado como agente precipitante. O sólido recuperado quando o Ca^{2+} foi utilizado como precipitante apresentou conteúdo de fósforo de $14\pm 2\%$ para o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e $27\pm 3\%$ para a cal hidratada, sob a forma de whitlockita, hidroxiapatita e monetita. Para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ P.A., o maior teor de fósforo obtido no sólido foi de $33\pm 2\%$ e as fases cristalinas presentes foram a newberrita e a estruvita. O material

recuperado também apresentou carbonatos de cálcio (calcita), magnésio (magnesita) e cloreto de potássio (silvita) em sua composição. Além disso, não foi observado a presença de contaminantes como metais pesados e patógenos no sólido recuperado, reforçando o seu potencial para reuso como fertilizante.

6.1. Introdução

O aumento da população mundial implica numa maior demanda por alimentos e fertilizantes. Estima-se que em 2050 a população mundial alcance entre 9-10 bilhões de pessoas e, por isso, será necessário um aumento de 30% na produção de alimentos. Dentre os insumos utilizados na produção de alimentos, destacam-se os fertilizantes químicos fosfatados, uma vez que a produção deste tipo de fertilizante consome mais de 80% do fósforo extraído a partir da mineração da rocha fosfática (CIEŚLIK e KONIECZKA, 2017).

A rocha fosfática é um recurso mineral não renovável, cujas jazidas são limitadas e estão distribuídas desigualmente no planeta, uma vez que cerca de 2/3 destas reservas se concentram em 5 países: China, Estados Unidos, Rússia, Jordânia e Marrocos, este último com cerca de 75% dessa quantidade. Além disto, as jazidas de alto teor representam menos de 10% das reservas atuais, sendo então necessária a exploração de jazidas de difícil acesso, com menor teor e presença de impurezas (elementos radioativos e metais pesados), o que pode aumentar os custos do processo. Estes fatores contribuem diretamente para oscilações nos preços de fertilizantes e alimentos, uma vez que o fósforo é um elemento essencial e insubstituível para a agricultura (DESMIDT *et al.*, 2015). Sendo assim, um dos maiores desafios do século XXI é suprir de forma efetiva este aumento na demanda por fertilizantes fosfatados, uma vez que as jazidas de alto teor (cuja extração é comercialmente viável) irão exaurir neste século (RHODES, 2013).

Neste sentido, nos últimos anos, pesquisas tem investigado métodos de recuperação desse elemento a partir de resíduos. Isto por que cerca de 1/3 dos nutrientes extraídos e incorporados aos fertilizantes têm como destino final os resíduos domésticos e da agricultura. Por exemplo, estimativas apontam que a efetiva recuperação do fósforo presente no esgoto doméstico poderia suprir de 15-20% da demanda mundial por este elemento. Ademais, o fósforo também está presente em outros resíduos agrícolas gerados em grandes quantidades como esterco animal, resíduos da indústria alimentícia (farinha de osso, sangue, colágeno) e resíduos alimentares. Além disto, o aporte de fósforo em corpos d'água através da disposição

incorreta de resíduos, pode acarretar em impactos relacionados à eutrofização (CIEŚLIK e KONIECZKA, 2017).

Neste contexto, a precipitação química é uma alternativa atrativa e que tem sido utilizada com sucesso para a recuperação do fósforo presente em diferentes resíduos, como o lodo de esgoto, efluentes de suinocultura, lixiviado de aterro sanitário, dentre outros, devido a sua estabilidade e simplicidade operacional e a possibilidade da recuperação deste elemento como um subproduto passível de uso como fertilizante ou matéria-prima para a produção deste. A recuperação de fósforo pode ocorrer através da precipitação de compostos como a estruvita (MAP - fosfato de magnésio e amônio hexa hidratado - $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) ou os fosfatos de cálcio (Ca-P). Os principais parâmetros que influenciam a recuperação do fósforo por precipitação química de MAP e/ou Ca-P são: pH, dosagem, tipo do precipitante e tempo de reação (Tabela 6.1) (YONGHUI *et al.*, 2015; PENG, L. *et al.*, 2018).

Tabela 6.1 - Valores reportados na literatura para os parâmetros operacionais: relação molar Mg:N:P, tempo de reação e pH na recuperação de MAP ou HAP.

Produto	Água residuárias	Relação molar	Tempo de reação	pH	Remoção de P	Referencia
MAP	Lixiviado aterro	1.15:1:1	50 seg	9,5	100%	ZHANG <i>et al.</i> (2009)
	Esterco de aves pré tratado em UASB	1:1:1	15 min	9,0	99%	YETILMEZSOY e SAPCI-ZENGİN (2009)
	Efluente processamento terras-raras	2.2:1:2	20 min	9,2	100%	WANG <i>et al.</i> (2012)
	Efluente suinocultura	1:1.2:1	40 min	10	90%	ZHANG <i>et al.</i> (2012)
Ca-P	Sobrenadante digestor anaeróbio lodo	1.7:1	35 min	8,5	80%	DAI <i>et al.</i> (2016)
	Efluente ETE com remoção biológica de fósforo	1.7:1	1 hr	9,5	82%	BERG <i>et al.</i> (2005)
	Solução sintética	2	3 hr	9-10	96%	DUAN <i>et al.</i> (2010)

A partir da grande variabilidade dos valores reportados na literatura para os parâmetros operacionais relação molar, pH, tempo de reação, e da influência das características da água residuária, é necessário definir empiricamente os valores ótimos para a recuperação de estruvita e fosfatos de cálcio. Além disto, a recuperação de fósforo por precipitação química a partir do digestato de resíduos alimentares é uma alternativa à outros resíduos usualmente

avaliados para a precipitação de fósforo (ex., lodo de esgoto, suinocultura), devido à ausência de contaminantes como patógenos e metais pesados (PENG *et al.*, 2018).

Diante desta lacuna na literatura, o objetivo desse trabalho foi avaliar a recuperação de fósforo por precipitação química a partir da fração líquida do digestato de resíduos alimentares (FLD), e a influência dos parâmetros tempo de reação, tipo e dosagem do agente precipitante neste processo. Além disto, avaliaram-se as características dos sólidos recuperados a partir do teor de fósforo e da identificação das principais fases cristalinas. Os resultados obtidos podem contribuir com as discussões e avanços acerca da recuperação de nutrientes a partir do digestato de resíduos orgânicos.

6.2. Materiais e métodos

6.2.1. Coleta e caracterização do digestato de resíduos alimentares

Os experimentos descritos neste trabalho foram realizados utilizando a fração líquida do digestato obtido na Plataforma de Metanização de Resíduos Alimentares (pMethar). A pMethar recebe cerca de 300 kg por dia dos resíduos alimentares provenientes dos restaurantes de um campus universitário na cidade de Belo Horizonte, Brasil. O sistema de metanização consiste em um biodigestor anaeróbico de mistura completa seguido de um reator UASB. O biogás produzido no sistema é encaminhado para a unidade de armazenamento e aproveitamento do biogás, e o digestato segue para o sistema de separação sólido-líquido, que consiste em leitos de secagem. O líquido percolado aos leitos de secagem foi utilizado neste estudo para avaliar a recuperação de fósforo por precipitação química. Para isso, foi coletada amostra após o leito de secagem (fração líquida) e este foi caracterizado em termos do pH, alcalinidade, DQO, N-NH₃, P-total, P-PO₄, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺, CO₃²⁻ e conteúdo de sólidos.

6.2.2. Definição das dosagens de precipitantes a serem aplicadas:

De forma a avaliar o potencial de recuperação de fósforo por precipitação, foram utilizados como agentes precipitantes o íon Ca²⁺, a partir do uso do hidróxido de cálcio P.A. e da cal hidratada CH-I; e o íon Mg²⁺ utilizando o hidróxido de magnésio P.A. Devido a baixa solubilidade destes compostos em água, determinou-se previamente quais as dosagens seriam utilizadas. Para isso, uma alíquota de 200 mL do digestato foi adicionada à um béquer sob agitação constante e mediu-se a variação do pH da solução com a adição de pequenas porções (50mg) de cada um dos precipitantes (Ca(OH)₂, Mg(OH)₂ ou Cal hidratada CH-1). Adotaram-

se arbitrariamente os valores de pH 8, 8.5, 9, 9.5 e 10 como referência para estimar as dosagens a serem utilizadas, uma vez que os valores ótimos para recuperação de MAP e HAP relatados na literatura estão nessa faixa de pH.

6.2.3. Ensaios de recuperação de fósforo – parte I: efeito do tipo e dosagem de precipitante

Para avaliar o potencial de recuperação de fósforo a partir da fração líquida do digestato, realizaram-se experimentos em erlenmeyer de 250mL com 150mL da FLD e diferentes dosagens (definidas previamente, como 0, 1.3, 2.6, 4.0 e 5.3 g.L⁻¹) de cada um dos agentes precipitantes. Os frascos foram mantidos em *shaker* sob agitação constante (190rpm) e temperatura controlada (25°C) por 6 horas, e em seguida, foram deixados em repouso por 18 horas para sedimentação dos sólidos. Após o período de sedimentação, o pH final foi medido e amostras do sobrenadante da solução foram retiradas para análise de DQO, N-NH₃, P-total e íons (Ca²⁺, Mg²⁺ e CO₃²⁻). A solução final foi filtrada em filtro faixa azul, o sólido recuperado foi seco em estufa a 45°C e armazenado para caracterização.

6.2.4. Ensaios de recuperação de fósforo – parte II: efeito do tempo de reação

A fim de avaliar o efeito do tempo de reação na remoção dos parâmetros DQO, N-NH₃ e P-total, foram realizados experimentos em *jarrest*. Para isso, os frascos contendo 1 L da FLD foram submetidos à aeração constante (Q=4L.min⁻¹) por 90 minutos. Em seguida, a aeração foi desligada, adicionaram-se os respectivos agentes precipitantes na dosagem definida previamente, e o sistema permaneceu sob agitação constante (190rpm) por diferentes períodos de tempo (90, 60 e 30 minutos). Após a reação, o sistema foi mantido em repouso por 18 horas para sedimentação dos sólidos. O pH final foi medido e amostras do sobrenadante foram retiradas para análise de DQO, N-NH₃, P-total e íons (Ca²⁺, Mg²⁺ e CO₃²⁻). O restante da solução foi filtrada em filtro faixa azul e o sólido recuperado foi seco em estufa a 45°C e armazenado para caracterização.

Todos os experimentos foram realizados em duplicatas. As análises de DQO, N-NH₃ e P-total foram realizadas de acordo com o Standard Methods for Examination of Water and Wastewater, os íons Ca²⁺ e Mg²⁺ foram analisados por cromatografia iônica com detector por condutividade (Cromatógrafo Iônico METROHM - 850 Professional IC) e o conteúdo de CO₃²⁻ foi analisado por equipamento de Carbono Orgânico Total (Analisador TOC SHIMADZU - TOC-V CPN).

6.2.5. Caracterização dos sólidos

O sólido obtido foi caracterizado por difratometria de raio-X, de forma a avaliar as fases cristalinas presentes. A partir disto, com auxílio do software GSAS-II (TOBY e VON DREELE, 2013) empregou-se o método de Rietveld (PAUFLER, 1995) para determinar de forma semiquantitativa a porcentagem das fases cristalinas presentes nos sólidos recuperados.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Caracterização do digestato de resíduos alimentares

A tabela 6.2 apresenta a caracterização da fração líquida do digestato de resíduos alimentares.

Tabela 6.2 - Caracterização da fração líquida do digestato de resíduos alimentares

	Média	Desvio padrão
pH	7,9	0,2
Alcalinidade (mgCaCO ₃ .L ⁻¹)	3985	150
DQO (mg.L ⁻¹)	1040	223
N-NH ₄ ⁺ (mg.L ⁻¹)	1100	333
P-total (mg.L ⁻¹)	42	11
Na ⁺ (mg.L ⁻¹)	410	110
K ⁺ (mg.L ⁻¹)	624	84
Ca ²⁺ (mg.L ⁻¹)	137	50
Mg ²⁺ (mg.L ⁻¹)	175	85

n = 12 (número de amostras);

A fração líquida do digestato de resíduos alimentares apresentou composição variável, devido à variação diária no cardápio do restaurante e, conseqüentemente, das características do resíduo alimentar processado pelo sistema. A FLD possui pH na faixa da neutralidade e elevada alcalinidade, características que sugerem operação estável do sistema de metanização de resíduos orgânicos (FERREIRA, 2015). Além disto, este resíduo contém macro (NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ P-total e PO₃²⁻) e micro (Na⁺) nutrientes que são passíveis de recuperação.

Em relação aos nutrientes, o nitrogênio está presente sobretudo como íon amônio dissolvido na solução, e o fósforo como ortofosfato dissolvido e/ou associado aos sólidos em suspensão. Estes nutrientes são, respectivamente, os de maior e menor concentração no digestato. A elevada relação molar N/P (138), influencia no processo de precipitação química, uma vez que o pH o qual ocorre a nucleação é diretamente proporcional à esta relação, devido ao efeito de tamponamento que o íon amônio exerce (VASENKO e QU, 2017). Portanto, a recuperação

do P por precipitação química de MAP e/ou HAP a partir desse efluente deve ser conduzido em valores de pH entre 8-10. Além disto, não foram observados a presença de patógenos e metais pesados no digestato (dados não apresentados), o que reforça o potencial da recuperação de nutrientes a partir deste resíduo por precipitação química. Isto por que, o sólido recuperado pode ter maior aceitabilidade de uso como fertilizante do que aquele recuperado, por exemplo, a partir do lodo de esgoto (YE *et al.*, 2017).

6.3.2. Definição das dosagens de precipitante a serem aplicadas:

A definição da dosagem do precipitante foi realizada a partir do monitoramento da variação do pH com a adição do agente precipitante. Os resultados são apresentados na Figura 6.1.

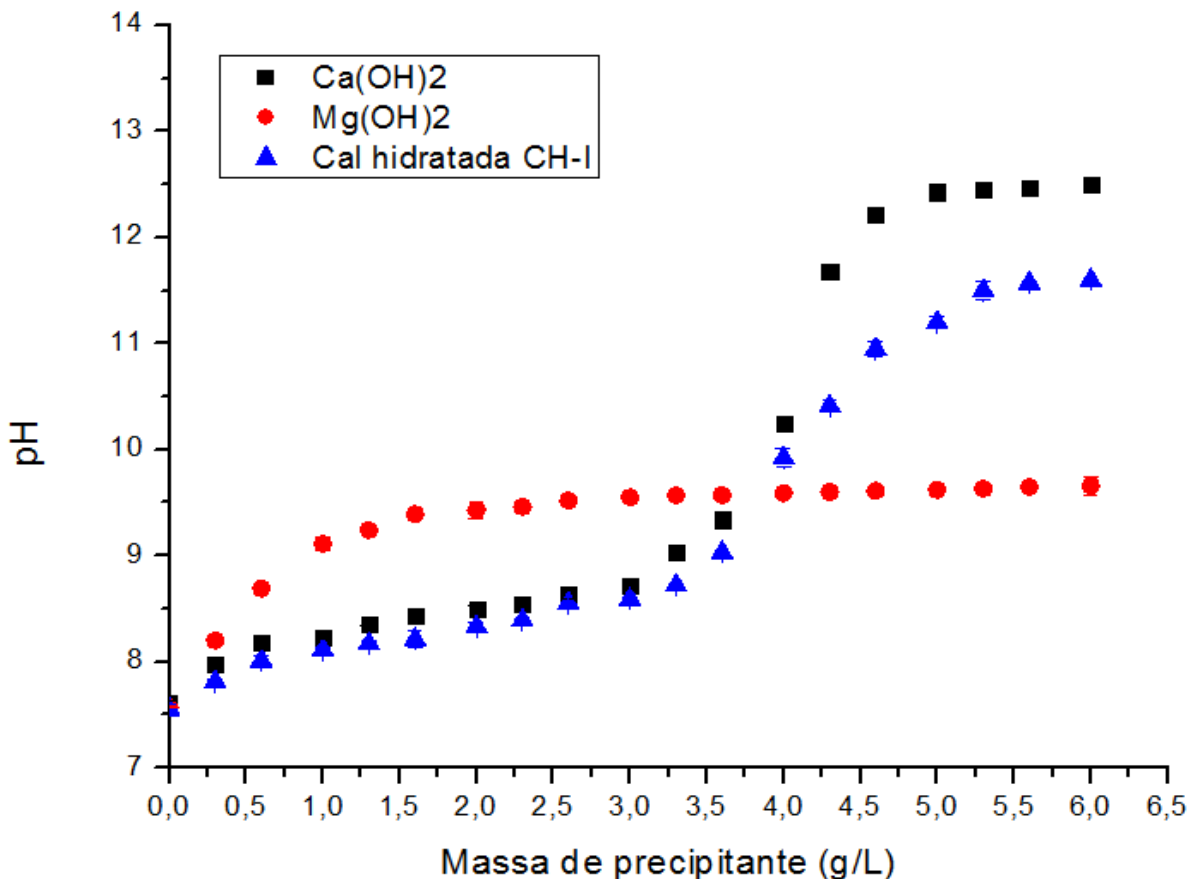
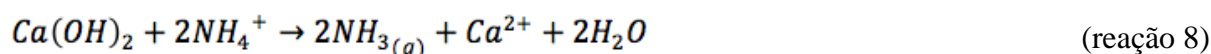
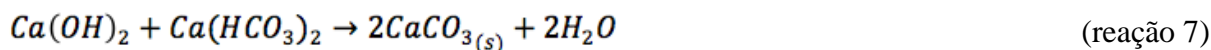


Figura 6.1 - Variação do pH da FLD de resíduos alimentares a partir da adição dos diferentes agentes precipitantes (n=3).

O gráfico da variação do pH com a adição do precipitante, apresenta o perfil de uma curva de titulação ácido-base: a medida que se adicionou o precipitante, o valor de pH sofreu pequenas variações, até que em determinado ponto houve um aumento súbito, se estabilizando em torno

do valor final. Este comportamento pode estar relacionado à presença de íons carbonato e amônio na FLD, que atuam como tampão, uma vez que estas espécies tem caráter ácido e podem reagir e consumir íons OH^- (reações 7 e 8).



Em valores de pH próximos a 9,5, o efeito tampão no sistema está relacionado principalmente a presença dos íons NH_4^+ . Acima do pH 9,5, este efeito está relacionado sobretudo à presença dos íons carbonato, uma vez que o nitrogênio estará presente majoritariamente como NH_3 dissolvido, não exercendo efeito tampão no sistema (YONGHUI *et al.*, 2015; YE *et al.*, 2017; PENG, LIHONG *et al.*, 2018).

Para ambos precipitantes contendo cálcio que foram avaliados, a variação do pH foi semelhante. A cal hidratada apresentou valores de pH ligeiramente menores que os observados para a mesma massa de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A, possivelmente devido a menor pureza da cal hidratada CH-I em relação ao composto de pureza analítica. Após a adição de 700mg destes precipitantes, observou-se a estabilização do pH, em valores de 11 e 12, respectivamente para cal hidratada CH-I e $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A.

Em relação ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$, foi observado aumento do pH de 7,66 para 9,34 com adição de 300mg de precipitante. A partir deste valor, não observou-se aumento no pH, que manteve-se constante em aproximadamente 9,5. Este resultado pode estar relacionado à baixa solubilidade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em água ($K_{ps} = 5,61 \times 10^{-12}$).

Devido ao perfil do gráfico da Figura 1 ser semelhante a uma curva de titulação ácido-base, as dosagens de precipitante foram definidas a partir da escolha arbitrária de 4 diferentes pontos na curva, correspondentes ao: início da variação do pH; antes do ponto de equivalência; após o ponto de equivalência e pH final. Além disso, estes valores de pH se encontram na faixa ótima relatada em diversos trabalhos da literatura. A partir disto, foram definidas as dosagens de 1.3, 2.6, 4.0 e 5.3 g.L^{-1} para todos os agentes precipitantes.

6.3.3. Ensaios de recuperação de fósforo – parte I: efeito do tipo e dosagem do precipitante:

A partir dos experimentos realizados utilizando diferentes dosagens dos precipitantes, avaliou-se o pH final da FLD e a eficiência de remoção dos parâmetros DQO, N-NH₃ e P-total.

A remoção média de DQO nos experimentos utilizando diferentes dosagens dos agentes precipitantes foi de 30%±3, não apresentando diferença significativa entre si. Valores semelhantes foram observados nos experimentos controle, o que sugere que parte da matéria orgânica pode estar presente associada aos sólidos em suspensão e a remoção da DQO ocorreu através da sua sedimentação.

Os experimentos controle (sem adição do precipitante) apresentaram ligeiro aumento do pH, possivelmente devido ao stripping do CO₂ dissolvido, causado pela agitação empregada nos experimentos (190rpm). Autores como DAI *et al.* (2016) observaram efeito semelhante de aumento do pH a partir da agitação do sistema, em experimentos de precipitação de fósforo a partir do efluente do digestor de lodo de uma estação de tratamento de esgoto.

Os resultados da remoção de N-NH₃ e P-total são apresentados na Figura 6.2.

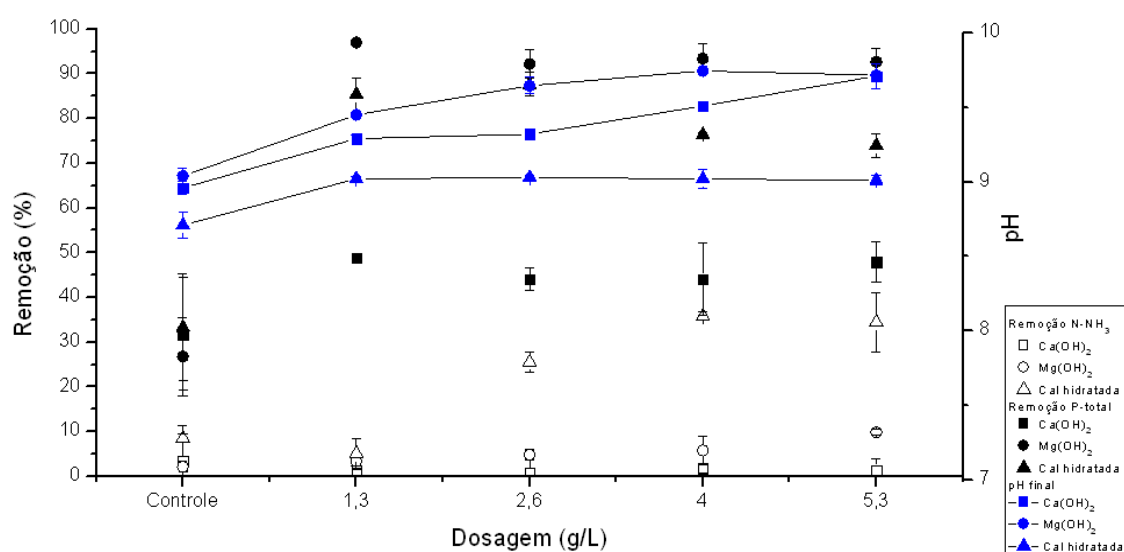


Figura 6.2 - Eficiência da remoção de N-NH₃ e P-total com diferentes dosagens dos precipitantes (n=3).

A remoção de P-total e N-NH₃ nos experimentos controle foram, respectivamente, 30%±4 e 7%±4. A remoção de P-total no experimento controle, possivelmente ocorreu devido a sedimentação dos sólidos em suspensão, uma vez que parte do conteúdo de fósforo pode estar associado à matéria orgânica e sólidos em suspensão. A baixa remoção de N-NH₃ indica que, apesar do aumento do pH para valores de 8,87±0,05, somente a agitação não foi suficiente para promover a remoção da amônia por volatilização. Isto por que, as interações entre as moléculas de água e da amônia dissolvida são muito fortes, implicando em uma maior resistência na transferência da amônia presente na fase líquida para a fase gasosa (DAI *et al.*, 2016).

O Mg(OH)₂ apresentou a maior eficiência de remoção de P-total quando comparado com os outros precipitantes avaliados. O valor máximo de remoção de P-total foi de 98%, obtido para a dosagem de 1,3g.L⁻¹ e pH final 9,6. WANG *et al.* (2012), obtiveram remoção de fósforo próxima à 100% e pH final 9,2 utilizando este precipitante para tratar o efluente do processamento de terras raras. Por outro lado, YETILMEZSOY e SAPCI-ZENGIN (2009) obtiveram remoção de 85% do fósforo para o mesmo valor de pH, em experimentos utilizando digestato de esterco de aves proveniente de reator UASB. As diferenças observadas entre os resultados destes trabalhos e do presente estudo, podem estar relacionadas às características do efluente utilizado (alcalinidade, presença de íons concorrentes).

A baixa remoção de N-NH₃ obtida nos experimentos utilizando o Mg(OH)₂ P.A, sugere que o P-total foi removido predominantemente a partir da formação de fosfatos de magnésio diferentes da estruvita. O difratograma de raio-X do sólido recuperado deste experimento corrobora esta hipótese, uma vez que apresentou picos correspondentes ao fosfato de magnésio denominado newberrita (MgHPO₄.3H₂O). Este resultado pode ser explicado devido a elevada relação molar N:P do digestato (167), uma vez que nesta condição o fósforo é o limitante para a formação da estruvita, que necessita da presença de quantidades equimolares entre os íons Mg²⁺, NH₄⁺ e PO₄³⁻ para sua efetiva formação (DARWISH *et al.*, 2016).

Em relação ao Ca(OH)₂ P.A, o aumento da dosagem não favoreceu a eficiência de remoção de P-total, que obteve valor máximo de 50% em todas as dosagens avaliadas. A remoção de fósforo utilizando o Ca(OH)₂ P.A. como agente precipitante ocorreu a partir da precipitação de fosfatos de cálcio como a hidroxiapatita (Ca₅(PO₄)₃(OH)), whitlockita (Ca₃(PO₄)₂) e monetita (CaHPO₄).

A menor eficiência na remoção de P-total usando o Ca(OH)_2 P.A. pode estar relacionado à presença da alcalinidade, sobretudo íons CO_3^{2-} , que podem reagir preferencialmente com os íons Ca^{2+} , produzindo CaCO_3 (calcita). O pH final do experimento, que foi em média de 9.5, favorece a formação de calcita preferencialmente a fosfatos de cálcio (LIU *et al.*, 2016). Além disso, observou-se a diminuição da concentração de íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} no sistema, com o aumento da dosagem deste precipitante, o que corrobora esta hipótese (tabela 6.3). HUANG *et al.* (2015) avaliaram os precipitantes AlCl_3 , CaCl_2 e MgCl_2 na recuperação de fósforo por precipitação química utilizando o efluente do digestor de lodo de uma estação de tratamento de esgoto. Estes autores também observaram o efeito negativo da presença de alcalinidade na remoção de fósforo por precipitação quando utiliza-se o íon Ca^{2+} como precipitante.

Tabela 6.3 - Concentração final dos íons Ca^{2+} e CO_3^{2-} nas diferentes dosagens avaliadas.

Dosagem Ca(OH)_2 (g.L^{-1})	$[\text{Ca}^{2+}]$ (mg.L^{-1})	$[\text{CO}_3^{2-}]$ (mg.L^{-1})
Controle	209±6	570±13
1.3	260±24	441±21
2.6	100±6	347±15
4.0	40±12	201±21
5.3	<2.5	85±9

Os difratogramas dos sólidos recuperados nos experimentos utilizando o Ca(OH)_2 P.A, apresentaram picos relacionados à presença de calcita para todas as dosagens avaliadas (ver anexo). A calcita é incorporada ao sólido, diminuindo a pureza do produto. Contudo, a presença deste composto no sólido, não inviabiliza sua aplicação no solo, uma vez que pode ser utilizado como corretor de acidez e o Ca^{2+} é um nutriente importante para as plantas (MELIA *et al.*, 2017).

A cal hidratada apresentou remoção máxima de P-total de 85% com a dosagem de 1.3g.L^{-1} . Observou-se que o aumento da dosagem deste precipitante, não favoreceu a eficiência de remoção de P-total, conforme discutido anteriormente.

Em relação ao agente precipitante Ca^{2+} , a remoção de P-total utilizando a cal hidratada CH-I foi maior que a observada utilizando o Ca(OH)_2 P.A. Este resultado pode estar relacionado ao pH final obtido nos experimentos com a cal hidratada CH-I ($8,97 \pm 0,02$), que foi menor que o observado com o Ca(OH)_2 ($12,3 \pm 0,04$). Isto por que o efeito da presença do íon CO_3^{2-} sobre

a precipitação de fosfatos de cálcio é reduzido para valores de pH menores que 9.5 (LIU *et al.*, 2016).

Observou-se aumento na remoção de N-NH₃ quando aplicaram-se dosagens maiores que 1.3g.L⁻¹ de cal hidratada CH-I. Este resultado, aliado à remoção do P-total sugere que o fósforo foi removido a partir da formação de estruvita. Contudo, a difratometria de raio-X dos sólidos recuperados nestes experimentos não apresentaram picos correspondentes a este composto. Apesar disso, é importante destacar que pode ter havido formação de pequenas quantidades de estruvita, mas que devido a limitação da técnica de difração de raio-X em não detectar as fases cristalinas cujo teor é menor que 5% do sólido, esta não foi detectada (TOBY e VON DREELE, 2013).

6.3.4. Ensaios de recuperação de fósforo – parte II: efeito do tempo de reação

A partir dos resultados obtidos na primeira parte do experimento, realizaram-se novos experimentos adotando a dosagem que apresentou melhor custo/eficiência. Sendo assim, utilizando a dosagem de 1.3g.L⁻¹ dos precipitantes, avaliaram-se o efeito da aeração e de diferentes tempos de reação na recuperação de fósforo por precipitação química.

Efeito da aeração

Os resultados obtidos nos experimentos controle da primeira parte deste trabalho, apontam que o pH do digestato pode ser parcialmente ajustado a partir da aeração do efluente. Para isso monitorou-se a variação do pH ao longo do tempo com a aeração contínua do digestato (figura 6.3).

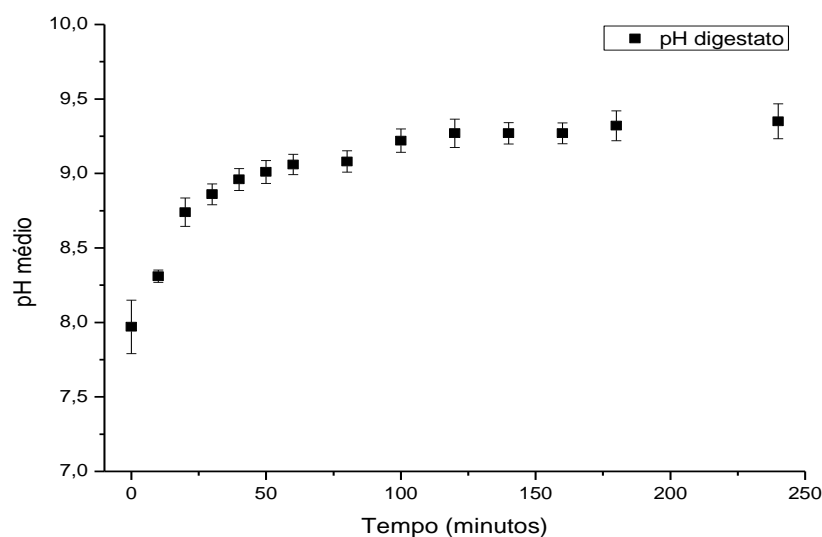


Figura 6.3 - Variação do pH do digestato com a aeração do sistema.

Pode-se observar que a aeração do digestato promoveu o aumento do pH para valores próximos a 9, o que pode ser explicado devido a remoção do CO_2 dissolvido. Inicialmente, esta molécula encontra-se em equilíbrio com a água, formando ácido carbônico (reação 9). Esta espécie se dissocia liberando íons H^+ , reduzindo o pH do sistema (reação 10 e 11).



A agitação e a aeração do sistema promovem a remoção por stripping do CO_2 dissolvido. Quando a concentração desta espécie diminui, o equilíbrio da reação 9 é deslocado no sentido de consumir o ácido carbônico, conseqüentemente diminuindo a concentração de íons H^+ e aumentando o pH da solução (DAI *et al.*, 2016)

Efeito do tempo de reação

A partir dos resultados obtidos nos experimentos utilizando diferentes dosagens dos precipitantes e a aeração do digestato, realizaram-se ensaios em *jarrest* para avaliar o efeito do tempo de reação (30, 60 e 90 minutos) na remoção do fósforo e nas características do digestato e do sólido recuperado. A remoção de P-total obtida nos diferentes tempos de reação usando os três agentes precipitantes estão apresentado na figura 6.4.

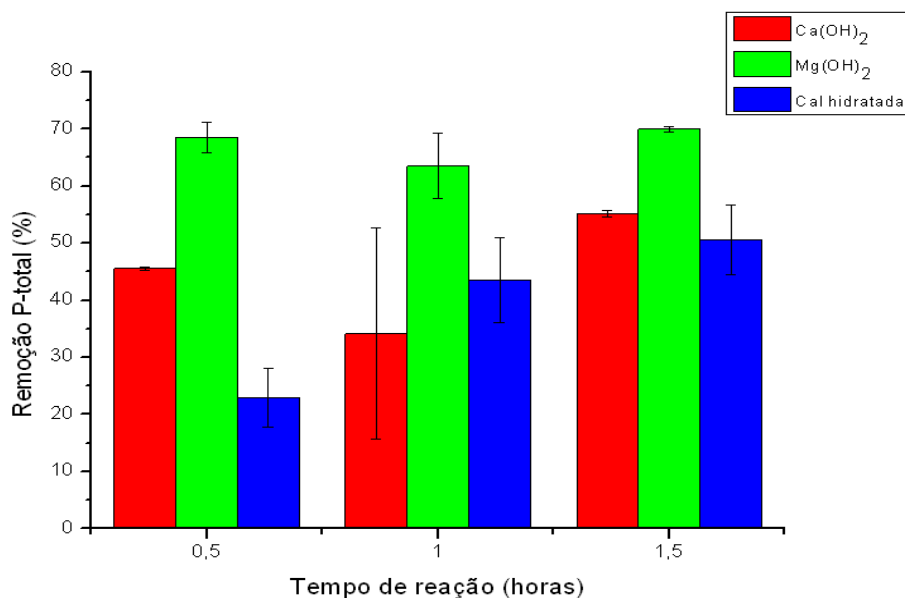


Figura 6.4 - Remoção de P-total nos diferentes tempos de reação.

A maior remoção de P-total foi obtida com o agente precipitante $Mg(OH)_2$, que apresentou remoção média de 70% para os três tempos de reação avaliados. A remoção do P-total, ocorreu predominantemente através da precipitação de newberrita, e em menor quantidade, estruvita, conforme evidenciado pelo difratograma do sólido obtido. O tempo de reação não influenciou a remoção de P-total utilizando o $Mg(OH)_2$, uma vez que a cinética de formação do MAP é rápida e ocorre nos minutos iniciais da reação (DARWISH *et al.*, 2016). Os resultados de remoção de P-total observados neste trabalho são inferiores ao obtido por ZHANG *et al.* (2009), que avaliaram a recuperação de estruvita a partir de lixiviado de aterro sanitário e obtiveram remoção de fósforo superior a 85% em 50 segundo de reação, sob uma relação molar $Mg:NH_4:PO_4$ de 1:1:1. Isto pode estar relacionado à menor relação $Mg:NH_4:PO_4$ da FLD de resíduos alimentares, e ao fato de que a solubilidade do $Mg(OH)_2$ é menor que a do $MgCl_2$ que foi utilizado no trabalho de ZHANG *et al.* (2009) como fonte de íons Mg^{2+} .

Em relação a cal hidratada, observou-se aumento progressivo da remoção de P-total com o tempo de reação. Este resultado pode estar associado ao fato de que a cinética de formação dos Ca-P é mais lenta que a da estruvita. DAI *et al.* (2016), obtiveram remoção de 85% do P-total em 35 minutos de reação, utilizando efluente do digestor de uma ETE. Os resultados de eficiência de remoção obtidos por este autor são superiores aos observados neste estudo devido ao menor conteúdo de alcalinidade presente no efluente do digestor de lodo, quando comparado a FLD de resíduos alimentares.

6.3.5. Caracterização dos sólidos obtidos nos experimentos de precipitação química:

As fases cristalinas dos sólidos obtidos na primeira etapa deste trabalho foram identificadas por difratometria de raio-X e a quantificação das fases foi realizada a partir do método de refinamento de Rietveld com auxílio do software GSAS-II (PAUFLER, 1995; TOBY e VON DREELE, 2013). As Tabelas 6.4 e 6.5 apresentam a caracterização semiquantitativa das fases cristalinas presentes nos sólidos recuperados a partir dos experimentos utilizando as diferentes dosagens dos agentes precipitantes.

Tabela 6.4 - Quantificação das fases cristalinas presente no sólido recuperado a partir dos experimentos com o hidróxido de cálcio PA e cal hidratada CH-I.

Fase cristalina	Ca(OH) ₂ P.A (g.L ⁻¹)				Cal hidratada CH-I (g.L ⁻¹)			
	1.3	2.6	4.0	5.3	1.3	2.6	4.0	5.3
	Porcentagem das fases (%)							
Calcita	71,2	72,3	81,0	85,5	50,1	54,7	55,2	59,9
Halita	11,2	10,9	7,6	2,8	10,1	10,3	9,2	2,8
Hidroxiapatita	3,2	8,3	2,1	7,4	5,0	12,1	14,6	11,4
Monetita	2,7	3,5	1,5	1,7	9,3	13,1	11,8	10,5
Portlandita	-	0,4	-	-	-	0,9	1,9	3,3
Silvita	11,0	5,4	6,4	2,6	19,0	12,3	11,0	12,6
Whitlockita	1,1	0,8	2,1	3,8	5,2	3,8	6,4	3,6

Tabela 6.5 - Quantificação das fases cristalinas presente no sólido recuperado a partir dos experimentos com o hidróxido de magnésio PA.

Fase cristalina	Mg(OH) ₂ P.A (g.L ⁻¹)			
	1.3	2.6	4.0	5.3
	Porcentagem das fases (%)			
Estruvita	2,9	2,1	2,5	3,1
Brucita	35,3	55,3	60,1	95,6
Halita	0,7	8,4	9,6	1,6
Magnesita	5,4	11,3	10,5	4,2
Newberrita	30,1	23,3	9,8	2,0
Silvita	11,3	-	14,3	1,1

Os sólidos recuperados em ambos experimentos de precipitação utilizando o íon Ca^{2+} apresentaram a calcita como fase majoritária em todas as dosagens avaliadas. Isto está relacionado à elevada alcalinidade carbonato presente na fração líquida do digestato de resíduos alimentares, conforme discutido anteriormente. Contudo, os sólidos recuperados nos experimentos utilizando a cal hidratada CH-I apresentaram menor quantidade de calcita em relação aos sólidos obtidos nos experimentos com $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A. Isto pode estar relacionado ao fato de que o pH final da solução nos experimentos com a cal hidratada, uma vez que este se manteve em valores de pH próximos a 9, onde ocorre menor precipitação de carbonatos (LIU *et al.*, 2016). A presença de calcita no sólido recuperado também foi observada no trabalho de DUAN *et al.* (2010), onde os autores avaliaram o uso de diferentes tipos de sementes na precipitação de fósforo como hidroxiapatita a partir de uma solução sintética.

A presença de fosfatos de cálcio (hidroxiapatita, monetita e whitlockita) também foi observada no sólido recuperado dos experimentos com os precipitantes contendo íon Ca^{2+} . Porém, o teor de fósforo no sólido recuperado utilizando a cal hidratada CH-I foi maior, quando comparado com o sólido obtido no experimento com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A. Isto pode estar relacionado ao pH da solução no experimento com a cal hidratada CH-I, que favorece uma menor precipitação de calcita, quando comparado com o pH final do experimento com o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ P.A. Desta forma, quando a cal hidratada foi utilizada como fonte de Ca^{2+} , houve maior quantidade de íons disponíveis no sistema para reagir com o fósforo, e portanto, o sólido recuperado apresentou maior porcentagem de fosfatos de cálcio.

Nos sólidos recuperados a partir dos experimentos utilizando o íon Ca^{2+} , também observou-se a presença de cloretos de magnésio e de sódio (silvita e halita, respectivamente). A precipitação destes sais possivelmente ocorreu devido à mudança na supersaturação da solução, ocasionado pelo aumento do pH, induzindo a nucleação destes cristais. A presença destes elementos no sólido (Na e K), também foi observada por ZHANG *et al.* (2009), que avaliaram a recuperação do fósforo a partir do lixiviado de aterro sanitário.

A pequena quantidade de portlandita ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) presente no sólido recuperado, sugere que praticamente toda a massa de precipitante adicionada à solução foi consumida através da formação de calcita e Ca-P.

Em relação ao sólido recuperado a partir dos experimentos com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pode-se observar que o aumento da dosagem do precipitante favoreceu a presença de maior porcentagem de

brucita, ou seja, apenas uma pequena porção do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ que é adicionado à solução é solubilizado. Os íons Mg^{2+} presentes no sistema, reagiram com os carbonatos, conforme evidenciado pela presença de carbonato de magnésio (magnesita) no sólido recuperado em todas as dosagens avaliadas. Os íons Mg^{2+} também reagiram com o fósforo presente no sistema, formando estruvita e, predominantemente, newberrita. O baixo teor de estruvita nos sólidos (2-3%) está relacionado a elevada relação N:P da FLD (167), onde o fósforo é o limitante para a formação deste composto. Além disso, esta limitação também está relacionada ao fato de que o aumento da dosagem de precipitante levou a diminuição no teor de newberrita no sólido.

6.4. Conclusões e recomendações

A recuperação do fósforo presente no digestato de resíduos alimentares é possível a partir da precipitação química utilizando os íons Ca^{2+} e/ou Mg^{2+} . Contudo, a presença da alta alcalinidade carbonato limitou a precipitação do fósforo nos experimentos utilizando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a cal hidratada CH-I, devido à formação de calcita. O $\text{Mg}(\text{OH})_2$ apresentou a melhor remoção de fósforo, produzindo um sólido que contém fosfatos de magnésio (estruvita 2,9% e newberrita 30,1%) em sua composição. Não foi possível obter um sólido com maior teor de estruvita devido a relação Mg:N:P desbalanceada e a presença limitada de P na FLD.

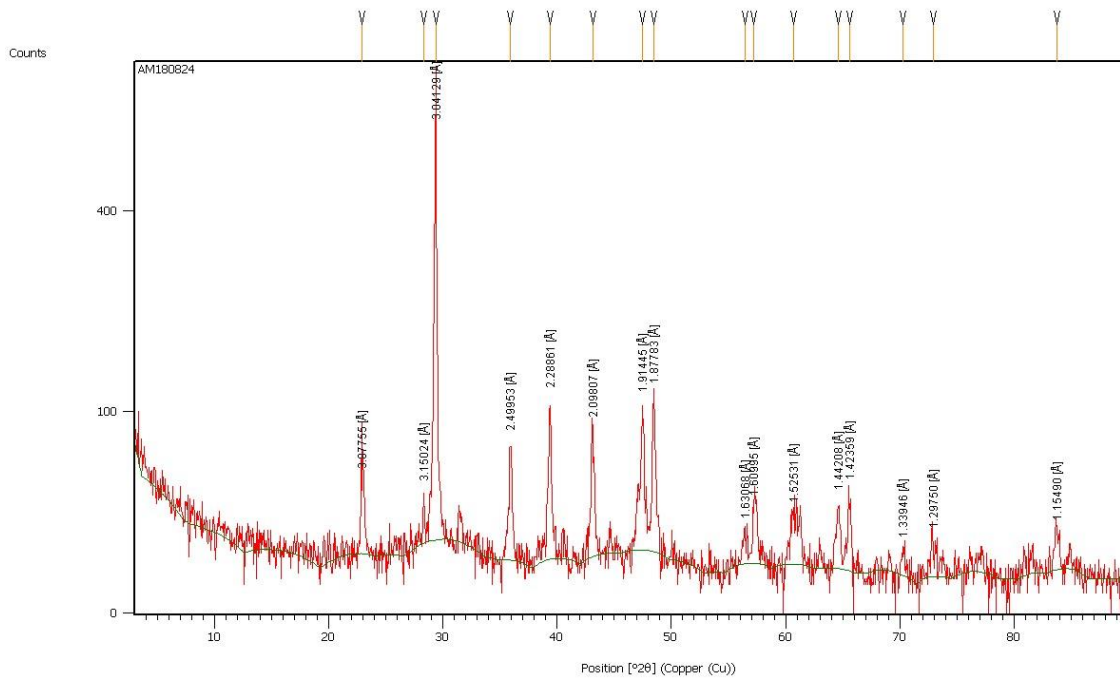
Os sólidos recuperados nos experimentos de precipitação química utilizando o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e a cal hidratada CH-I é constituído sobretudo por calcita. Contudo, observou-se também a presença de outros compostos como silvita, halita e fosfatos de cálcio (principalmente a hidroxiapatita, monetita e whitlockita).

Apesar do conteúdo de fósforo (fosfatos de cálcio ou estruvita) nos sólidos não ser majoritário, estes possuem potencial para aproveitamento agrícola. Isto por que há a presença de outros compostos, como a silvita e a calcita, que podem atuar como fontes de potássio, cálcio e carbono para o solo. Além disso, o sólido recuperado não possui outros contaminantes como patógenos e metais pesados, o que pode corroborar com maior aceitação do seu uso como fertilizante ou substituto para a rocha fosfática. Sendo assim, esta alternativa pode ser utilizada para remoção e recuperação de fósforo a partir deste tipo de água residuárias. Outros estudos devem ser realizados de forma a avaliar o potencial fertilizante dos sólidos recuperados por este processo no cultivo de diferentes culturas.

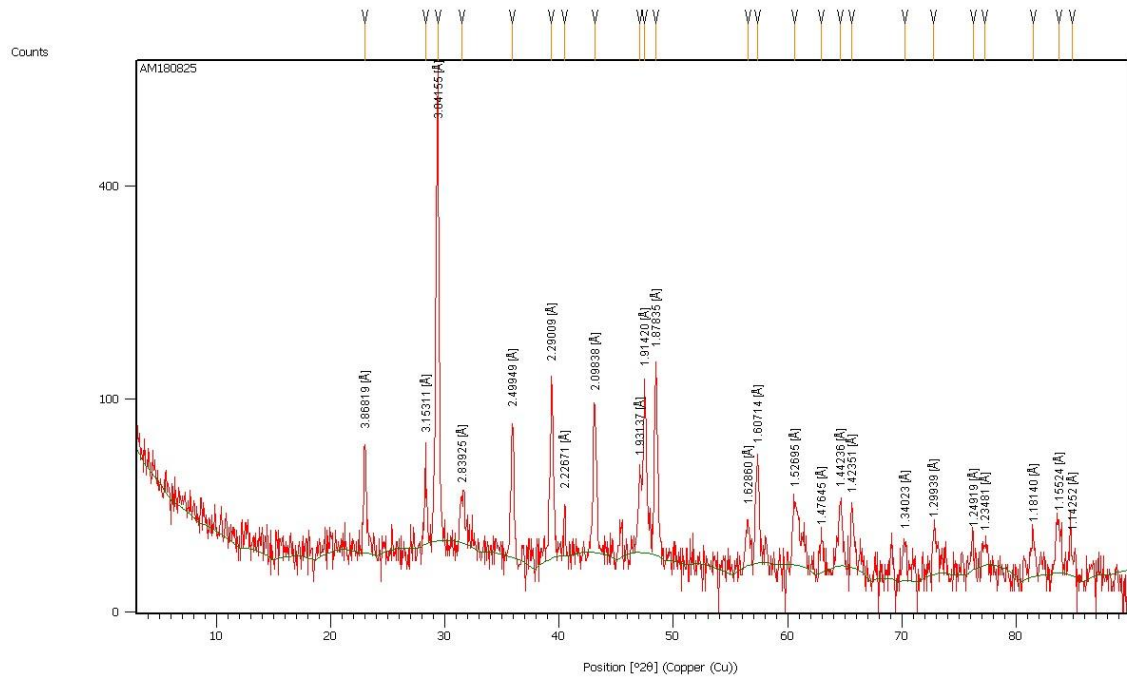
Também foram observados aspectos operacionais que podem servir como ponto de partida para o desenvolvimento de futuros trabalhos: i) foi possível aumentar o pH em mais de 1 unidade, a partir da aeração do sistema. Sugerindo que é possível realizar a precipitação química em pH alcalino sem a necessidade do uso de químicos para elevar o pH; ii) a melhor relação custo/eficiência para a remoção de fósforo neste estudo foi de 1.3 g.L^{-1} para todos os precipitantes avaliados; iii) o tempo de reação foi um fator limitante para os precipitantes Ca(OH)_2 e cal hidratada CH-I, enquanto para o Mg(OH)_2 , não foi observado diferença significativa na remoção do fósforo.

6.5. Anexos

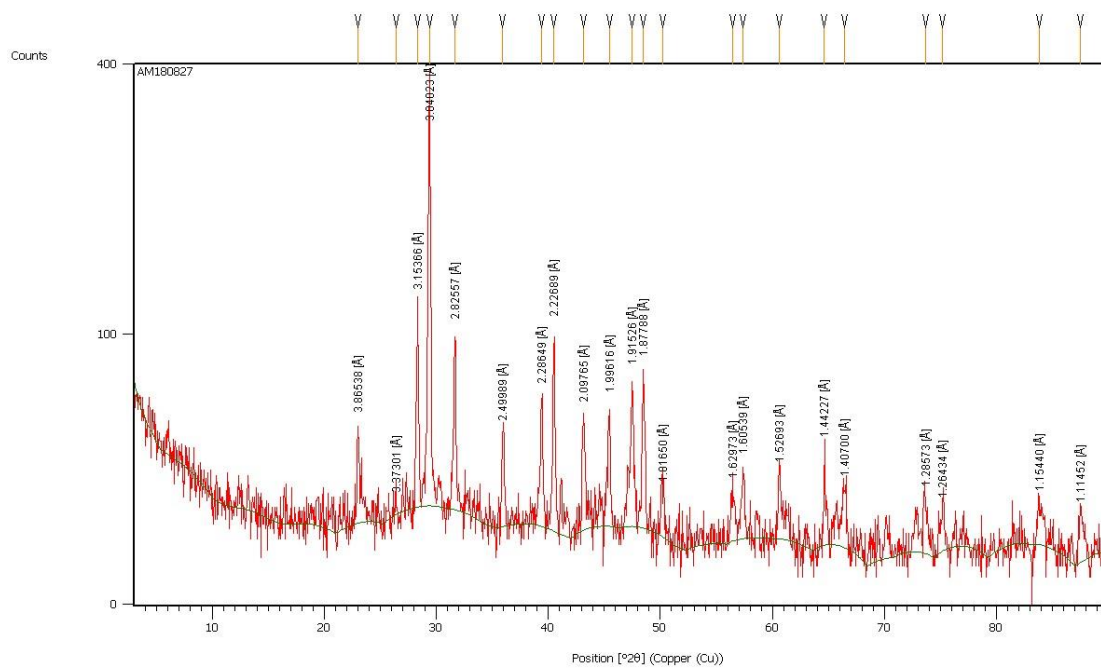
Amostra 1



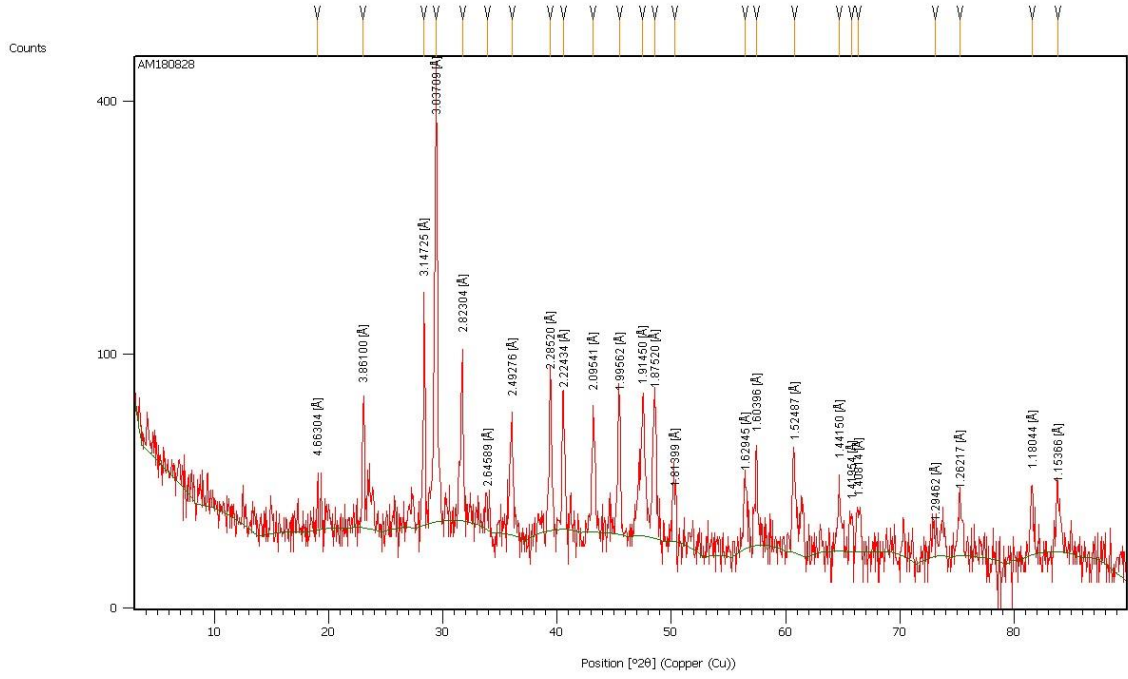
Amostra 2



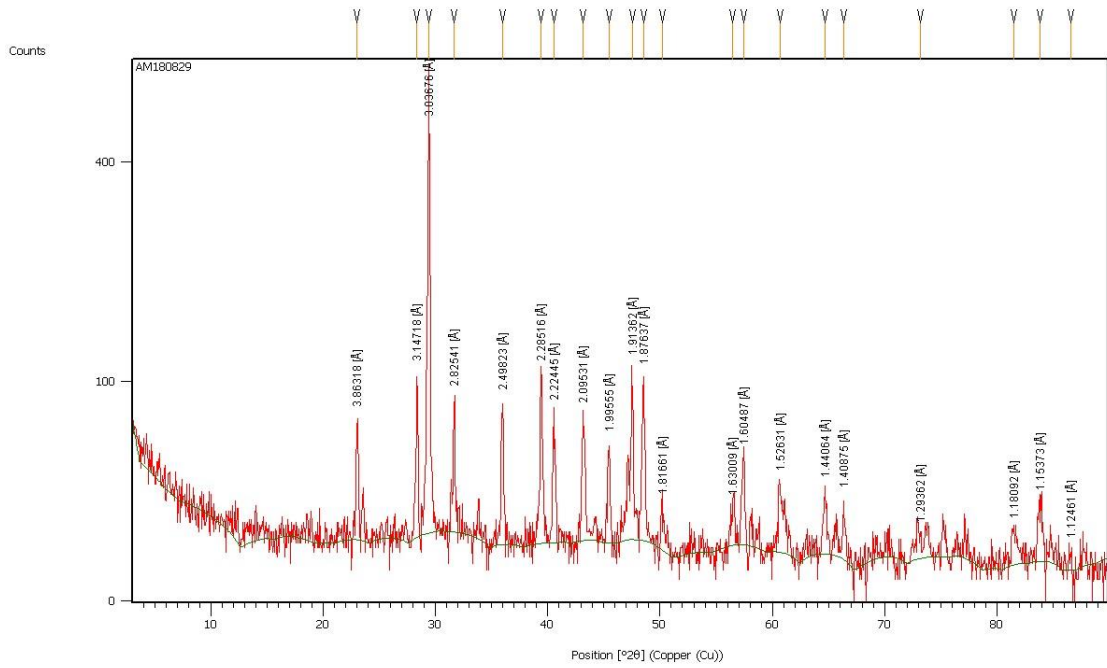
Amostra 4



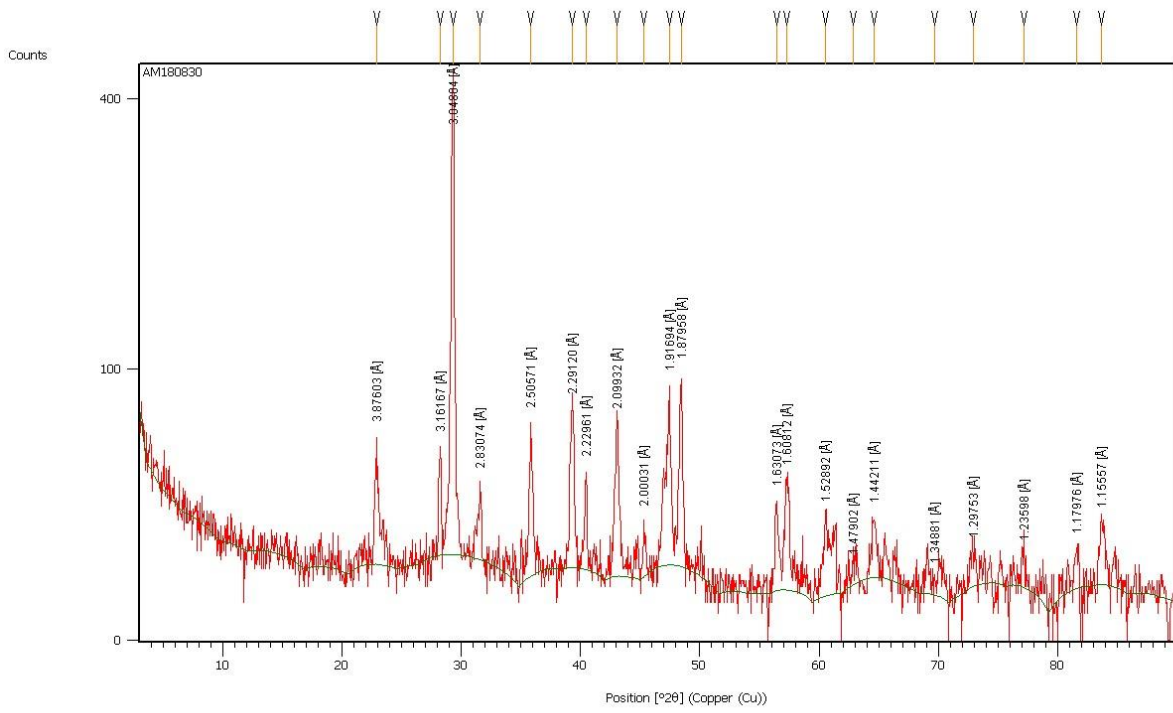
Amostra 5



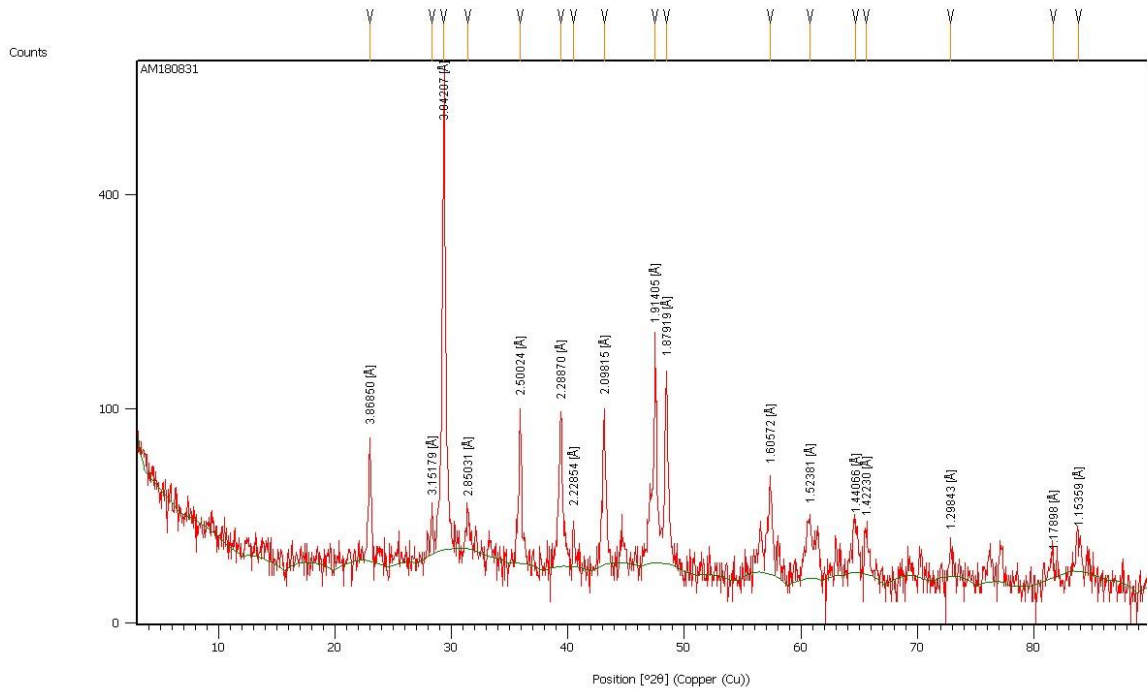
Amostra 6



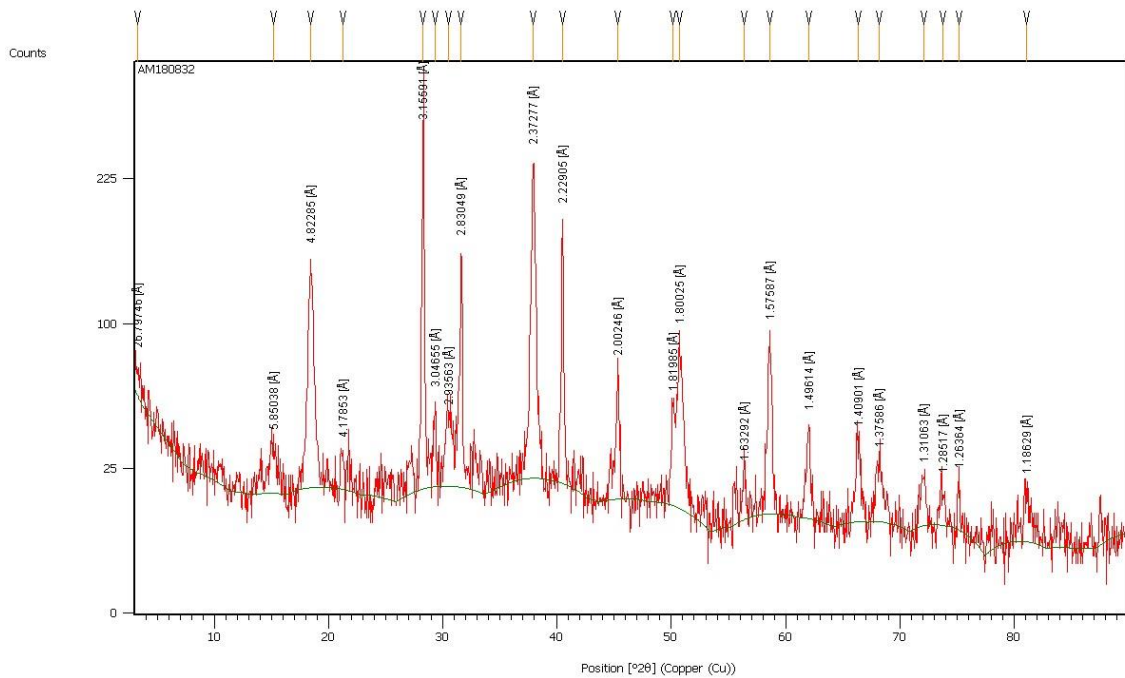
Amostra 7



Amostra 8

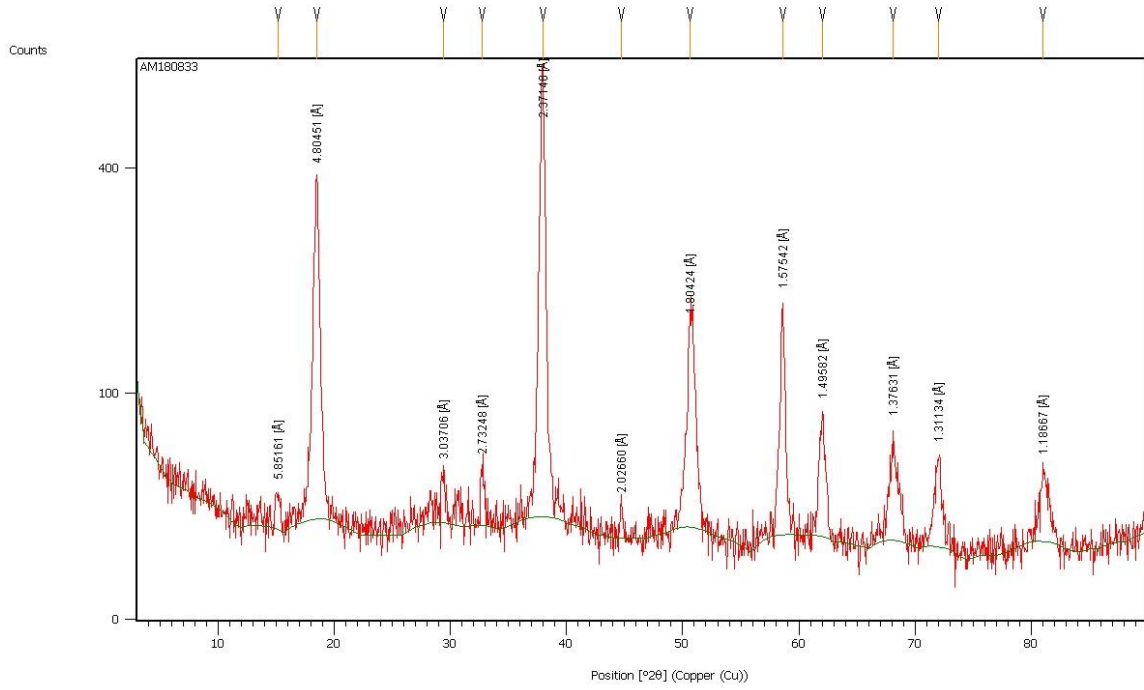


Amostra 9

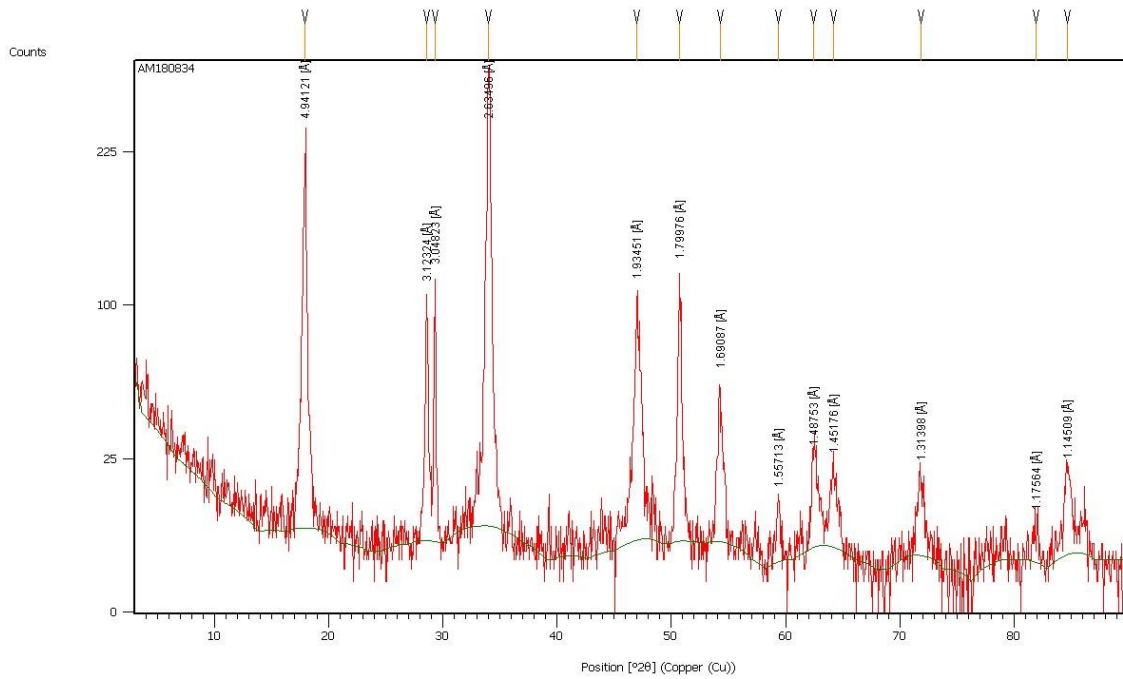


1 Amostra 10

2



Amostra 11



7. RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DA FRAÇÃO LÍQUIDA DO DIGESTATO POR PRECIPITAÇÃO QUÍMICA USANDO FONTES DE ÍONS DE BAIXO CUSTO

(Capítulo a ser submetido para o periódico Water Research, Journal of Environmental Management ou Process Safety and Environmental Protection)

Lucas Antonio de Oliveira Melgaço¹, Ana A. Robles-Aguilar², Erik Meers², César Rossas Mota Filho^{1a}

¹ Department of Environmental and Sanitary Engineering, Federal University of Minas Gerais, Belo Horizonte, Brazil

² Department of Green Chemistry and Technology, Ghent University, Ghent, Belgium

^a Corresponding author: cesar@desa.ufmg.br

Palavras-chave: phosphorus recovery, chemical precipitation, digestate, organic wastewaters, seawater, limestone powder.

Resumo

A segurança alimentar e hídrica depende do uso sustentável do fósforo (P). O P recuperado e reciclado a partir de resíduos agrícolas é uma abordagem importante para o desenvolvimento de fertilizantes ambientalmente sustentáveis e biologicamente eficientes. Neste contexto, um exemplo promissor para a recuperação de P é a produção de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e fosfatos de cálcio do efluente após digestão anaeróbica de resíduos agrícolas. A estruvita apresentou resultados positivos em relação à produtividade e pureza, e os fosfatos de cálcio são os principais componentes da rocha fosfática; no entanto, ainda existem algumas limitações em sua produção. O teor de magnésio e cálcio do digestato é geralmente baixo e é necessário suplementar íons (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) para a precipitação controlada de fósforo. Adições químicas são feitas usando (hidr)óxidos e sais de magnésio ou cálcio. No entanto, os altos custos com produtos químicos impedem uma aplicação mais extensa desse processo, uma vez que pode representar mais de 75% dos custos operacionais. Portanto, é necessário investigar fontes alternativas de íons para recuperar fósforo por precipitação. Para este estudo, investigamos o pó de calcário como fonte de cálcio e a água do mar como fonte de magnésio para a recuperação de fósforo por precipitação a partir da fração líquida do digestato. Também avaliamos os principais parâmetros que afetam a eficiência do processo de precipitação, analisando: i) quatro diferentes valores de pH e ii) três diferentes proporções

molares. A morfologia e a composição do produto recuperado dos experimentos de precipitação foram avaliadas, de forma a corroborar a precipitação de fósforo utilizando fontes de íons alternativas.

7.1. Introdução

O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento das plantas, e se tornou um elemento crítico para viabilizar a crescente demanda por alimentos impulsionada pelo aumento da população mundial. O fósforo é obtido principalmente através da mineração e processamento da rocha fosfática que é utilizada, sobretudo, para a produção de fertilizantes. A rocha fosfática é um recurso natural não-renovável com 2/3 das suas reservas concentradas em cinco países. Algumas previsões baseadas na atual demanda de fertilizantes fosfatados, estabelecem que estas fontes irão se esgotar em 80 anos (RHODES, 2013). Apesar disso, a gestão e uso desse nutriente é extremamente ineficiente, uma vez que a maior parte do fósforo é perdido no solo e em corpos d'água através da disposição inadequada de resíduos. Além disso, o excesso de fósforo nos corpos d'água pode acarretar em graves problemas ambientais associados a eutrofização (DESMIDT *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, diversos estudos tem sido realizados para avaliar métodos alternativos de disposição de resíduos de forma a reduzir/evitar a perda de nutrientes. Neste contexto, a digestão anaeróbia (DA) poderia ser utilizada como uma tecnologia sustentável para o processamento de resíduos agroindustriais. A quantidade de digestato (resíduo rico em nutrientes, proveniente da digestão anaeróbia) tem aumentado expressivamente devido ao crescimento do número de plantas de biogás. Portanto, recuperar os nutrientes do digestato em formas mais concentradas representa uma boa estratégia para sua disposição.

O processamento do digestato inicia-se com a separação sólido-líquido (centrífuga, filtro-prensa) de forma a concentrar os sólidos e remover água, reduzindo volume e custos associados ao armazenamento e transporte. A fração sólida contém principalmente matéria orgânica e grandes quantidades de fósforo. Contudo, este fósforo está, em sua maior parte, associado a fração orgânica, sendo de difícil recuperação, uma vez que as principais tecnologias para aproveitamento da fração sólida, como produção de biochar e extração do fósforo presentes nas cinzas, possuem alta demanda de químicos e energia (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017). A fração líquida do digestato (FLD) contém sólidos em suspensão e nutrientes solúveis, como os ortofosfatos (MONFET *et al.*, 2018). A recuperação do fósforo solúvel presente na FLD é mais fácil e pode ser feita de diferentes formas:

precipitação química, troca iônica/adsorção, filtração por membranas e produção de biomassa (CIEŚLIK e KONIECZKA, 2017).

Dentre estes métodos, a precipitação química é uma alternativa efetiva, robusta e de simples operação para a recuperação do fósforo a partir de diferentes tipos de águas residuárias, incluindo o digestato. Existem diversos processos em escala plena para recuperação de fósforo ao redor do mundo (ex., AirPrex - Alemanha, NuReSys – Bélgica, Pearl – Canadá, AnPhos e Crystalactor – Holanda). Este processo consiste na formação, sob condições controladas, de compostos insolúveis, especialmente fosfatos de cálcio ou magnésio (estruvita). O produto recuperado a partir da precipitação química pode ser utilizado na agricultura para melhorar a fertilidade do solo – no caso da estruvita (ROBLES-AGUILAR *et al.*, 2020), ou como matéria prima para produção de fertilizantes – no caso do fosfato de cálcio (uma vez que esse é o componente principal da rocha fosfática) (PENG, LIHONG *et al.*, 2018).

	Água do mar (mg/L)	Pó de rocha calcária (total – g/Kg)	Suspensão de pó de rocha calcária (1% m/v)
pH	7,95	-	9,59
Eh (mV)	-90,3	-	-178,4
Condutividade (µS/cm)	47,3	-	42,6
Ca ²⁺	394,1±33,5	302,8±101,6	273,91±105,50
K ⁺	427,7±38,8	N.D	N.D
Mg ²⁺	1243,1±8,9	N.A	6,44±1,58
Na ⁺	9815,1±552,3	N.D	2,19±1,98

PO_4^{3-}	N.D	N.D	N.D
Cl^-	8495,5±782,4	N.A	N.D
SO_4^{2-}	2788,8±66,5	N.A	58,47±5,14
CO_3^{2-}	N.A	N.A	8,63±0,07

Os principais parâmetros que influenciam a eficiência e as características do produto recuperado por precipitação são o pH (afeta a estabilidade termodinâmica de cada fase), razão molar (relacionado à estequiometria das reações de precipitação), e presença de íons concorrentes (podem reagir com o fósforo durante a precipitação). O efeito desses parâmetros é bem conhecido e documentado na literatura. Contudo, ajustes finos visando aumentar a eficiência e reduzir custos de acordo com a característica de cada tipo de digestato são necessários (VANEECKHAUTE *et al.*, 2017).

Ademais, usualmente a concentração de magnésio e cálcio na FLD é baixa, portanto é necessário adicionar os íons (Ca^{2+} ou Mg^{2+}) para induzir a precipitação controlada de fósforo. A adição desses íons é feita a partir de (hidr)óxidos e sais de magnésio ou cálcio. Contudo, os elevados custos com a adição de químicos pode dificultar uma aplicação mais ampla deste processo, uma vez que pode representar mais de 75% dos custos operacionais (ZAREBSKA *et al.*, 2015). Portanto, existe uma demanda de estudos que avaliem fontes de íons alternativas e de baixo custo para promover a recuperação de fósforo por precipitação.

Neste sentido, o objetivo desse trabalho foi avaliar o uso de duas fontes alternativas de íons: pó de rocha calcária como fonte de cálcio e água do mar como fonte de magnésio para a recuperação de fósforo por precipitação a partir da fração líquida do digestato. Foi avaliado o efeito de três diferentes razões molares e quatro valores de pH na eficiência do processo e nas características do sólido recuperado. Além disso, comparou-se as fases cristalinas obtidas experimentalmente com as previstas por um software de equilíbrio químico, de forma a compreender os fatores que controlam a precipitação.

7.2. Materiais e métodos

7.2.1. Aparato experimental e fontes alternativas de íons

Neste estudo, pó de rocha calcária e água do mar foram utilizados, respectivamente, como fontes de cálcio e magnésio. Para os experimentos com a fonte de cálcio, preparou-se uma suspensão com concentração de 1% m/v; diferentes volumes desta solução foram adicionados ao digestato, de acordo com a razão molar avaliada. Este procedimento foi necessário devido à baixa solubilidade em água do pó de rocha calcária. Para análise da concentração de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) presentes no pó de rocha calcária, realizou-se a digestão

assistida por micro ondas das amostras (Micro ondas MARS 6). Os metais (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e demais íons presentes na água do mar foram analisados, respectivamente, por espectrômetro de emissão óptica e cromatografia iônica (IC Metrohm), após filtração das amostras utilizando filtro de seringa de 0,45 μm e diluição com água milliQ. A caracterização das fontes alternativas de íons é mostrada abaixo (Tabela 7.1).

Tabela 7.1 – Caracterização das fontes alternativas de íons.

	Água do mar (mg/L)	Pó de rocha calcária (total – g/Kg)	Suspensão de pó de rocha calcária (1% m/v)
pH	7,95	-	9,59
Eh (mV)	-90,3	-	-178,4
Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	47,3	-	42,6
Ca^{2+}	394,1 \pm 33,5	302,8 \pm 101,6	273,91 \pm 105,50
K^+	427,7 \pm 38,8	N.D	N.D
Mg^{2+}	1243,1 \pm 8,9	N.A	6,44 \pm 1,58
Na^+	9815,1 \pm 552,3	N.D	2,19 \pm 1,98
PO_4^{3-}	N.D	N.D	N.D
Cl^-	8495,5 \pm 782,4	N.A	N.D
SO_4^{2-}	2788,8 \pm 66,5	N.A	58,47 \pm 5,14
CO_3^{2-}	N.A	N.A	8,63 \pm 0,07

N.D = não detectado; N.A – não disponível; média \pm desvio padrão; n = 6

7.2.2. Caracterização da fração líquida do digestato:

A fração líquida do digestato (FLD) foi coletada de uma planta de biogás de codigestão, que recebe como substrato uma mistura de resíduos vegetais e orgânicos (70%/30%). A amostra de FLD utilizada para os experimentos de precipitação foi coletada após o filtro-prensa e mantida armazenada a 4°C ao longo dos experimentos. Devido ao alto teor de sólidos presente na FLD (sólidos totais = 6,1 \pm 0,8%), as amostras foram centrifugadas (8500 rpm por 5 minutos) antes dos experimentos de caracterização e precipitação, de forma a obter uma FLD com menor concentração de sólidos (sólidos totais = 3,5 \pm 0,2%). Os metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) foram analisados por Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES VARIAN Vista MPX) após realizar digestão assistida por micro-ondas das amostras da FLD (Micro-ondas MARS 6 – CEM Corporation; condições de digestão: HNO_3 , 180°C por 40 minutos). Para as análises de PO_4^{3-} , NH_4^+ e CO_3^{2-} , as amostras foram filtradas usando filtro de seringa de 0,45 μm (Millipore). O conteúdo de PO_4^{3-}P foi medido seguindo o procedimento descrito no Standard Methods of Examination of Water and Wastewater. O nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_4^+\text{-N}$) foi analisado por cromatografia iônica (IC

Metrohm) e o carbono inorgânico (CO_3^{2-}) foi medido usando um analisador de COT (Shimadzu TOC-V CPN). A caracterização da FLD após centrifugação é mostrada na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 – Caracterização da fração líquida do digestato

Fração líquida do digestato ^a	
pH	8,20±0,07
Sólidos totais (%)	3,5±0,2
NH_4^+ - N (mg/L)	4424±157
K^+ (mg/L)	5115,7±2,7
Ca^{2+} (mg/L)	57,7±0,2
Mg^{2+} (mg/L)	N.D ^b
PO_4^{3-} - P (mg/L)	278,2±3,1
Carbono inorgânico ^c (mg/L)	3449±31

^a – caracterização de amostras centrifugadas; ^b – não detectado; ^c – concentração total considerando a soma de HCO_3^- e CO_3^{2-} ;

7.2.3. Experimentos de precipitação

Os testes foram realizados em frascos Erlenmeyer de 300 mL (volume de trabalho de 150 mL) em uma mesa agitadora orbital (Thermo Fisher Scientific) à temperatura ambiente (20±2°C). O efeito de três razões molares diferentes (Ca ou Mg para P: 1-1, 1,5-1, 2-1) e quatro valores de pH (7, 8, 9 e 10) na eficiência de remoção de fosfato foi avaliado. A quantidade de fonte alternativas de íons adicionada para cada razão molar foi calculada com base na concentração inicial de PO_4^{3-} do digestato. Após adição de Ca^{2+} ou Mg^{2+} e ajuste do pH, as soluções foram agitadas a 150 rpm durante 60 minutos nos experimentos com a fonte de cálcio e 30 minutos para a fonte de magnésio. Após o tempo de reação, a solução final foi centrifugada a 8500 rpm por 5 minutos e amostras do sobrenadante foram coletadas para análises (pH final, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} e CO_3^{2-}), de forma a avaliar a eficiência do tratamento. A eficiência de remoção do fosfato foi calculada após a determinação da concentração inicial e final de PO_4^{3-} . O sólido recuperado foi seco no forno a 50°C e armazenado para caracterização. Todos os experimentos foram feitos em três replicatas.

Após os experimentos, as amostras do sobrenadante foram submetidas a uma digestão assistida por micro-ondas (Micro-ondas MARS 6 – CEM Corporation; condições de digestão: HNO_3 , 180°C por 40 minutos) previamente à análise de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) por Espectrometria de Emissão por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES

VARIAN Vista MPX). Para as análises NH_4^+ , PO_4^{3-} e CO_3^{2-} , as amostras do sobrenadante foram filtradas usando filtro de seringa de 0,45m (Millipore), e o conteúdo de PO_4^{3-} -P foi medido seguindo o procedimento descrito no Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. O NH_4^+ foi analisado por cromatografia iônica (IC Metrohm) e o carbono inorgânico (CO_3^{2-}) foi medido usando um analisador de COT (Shimadzu TOC-V CPN).

7.2.4. Cálculos termodinâmicos

O software Visual MINTEQ 3.1 (GUSTAFSSON, 2019) foi utilizado para calcular o índice de saturação (SI) das fases cristalinas com potencial de serem formados no digestato após adição das fontes alternativas de íons em diferentes proporções molares e condições de pH. O SI é definido por $\text{SI} = \text{IAP} / \text{Ksp}$, em que IAP é o produto da atividade iônica e Ksp é a constante do produto de solubilidade. Quando $\text{SI} = 0$, a solução está em equilíbrio; quando $\text{SI} < 0$, a solução está insaturada e não pode ocorrer precipitação; quando $\text{SI} > 0$, a solução é supersaturada e pode ocorrer precipitação. Esses cálculos podem apoiar os resultados experimentais e ajudar a propor um mecanismo viável de remoção de fosfato. Os valores padrão para Ksp no banco de dados do programa foram usados para todas as constantes de equilíbrio.

As concentrações dos componentes químicos apresentados nas seções 7.2.1 e 7.2.2 foram usadas nos cálculos. Nos experimentos com a fonte de Ca^{2+} , nas proporções molares de 1:1, 1,5:1 e 2:1, a concentração total de Ca^{2+} foi, respectivamente, 116 mg/L, 174 mg/L e 232 mg/L. Para os experimentos com a fonte de Mg^{2+} , nas proporções molares de 1:1, 1,5:1 e 2:1, a concentração total de Mg^{2+} foi, respectivamente, 334 mg/L, 339 mg/L e 345 mg/L.

7.2.5. Caracterização dos sólidos

De forma a avaliar a morfologia e composição do produto recuperado a partir dos experimentos de precipitação analisou-se as amostras por microscopia eletrônica de varredura acoplado a espectrômetro de energia dispersiva (Quantafeg, FEI).

7.3. Resultados e discussão

7.3.1. Efeito do pH e da razão molar na remoção de fosforo

O efeito da razão molar e do pH na eficiência da remoção de fosfato é mostrado na Figura 7.1.

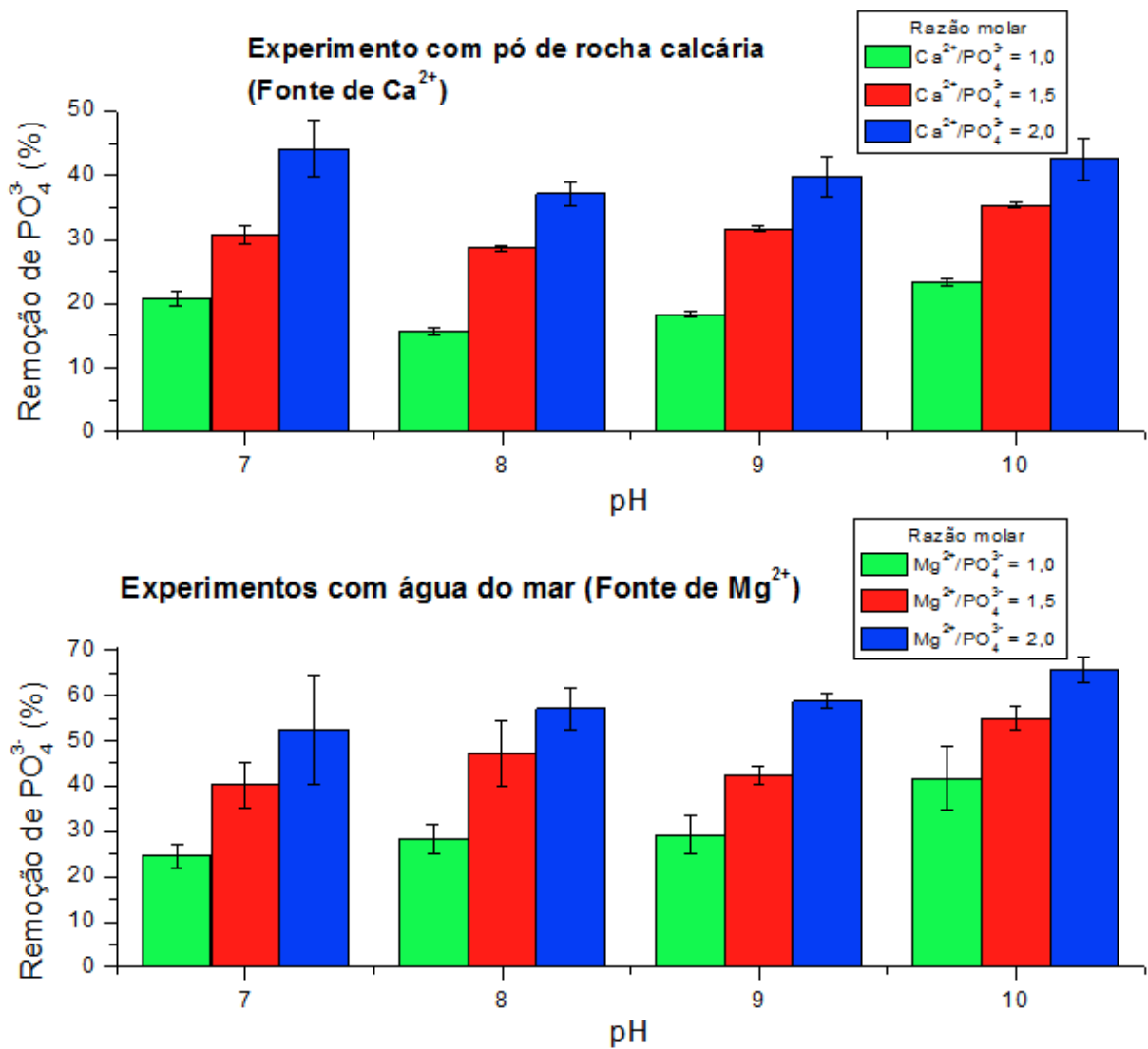


Figura 7.1 - Efeito da razão molar e do pH na remoção de fosfato

A maior remoção de fosfato utilizando a fonte de Mg²⁺ foi de 65,6±2,8% na razão molar 2-1 e pH 10. Esse resultado é menor do que o relatado em outros estudos que usaram fontes alternativas de íons. Por exemplo SICILIANO e DE ROSA (2014) avaliaram *bittern* como fonte de Mg²⁺ para recuperação de estruvita a partir de esterco de bezerro e obtiveram cerca de 99% de remoção de fosfato em pH 9 e razão molar Mg: N: P 1,3. CRUTCHIK *et al.* (2017) obtiveram 77% de remoção de fosfato do lodo de esgoto sob pH 8,3 e razão molar Mg: N: P 1,5 usando Mg(OH)₂ de baixo teor em um reator em larga escala. Esses resultados são diferentes dos obtidos neste trabalho, principalmente devido às características da FLD relacionadas ao teor de sólidos totais e íons competitivos (por exemplo, alcalinidade). Além disso, talvez algumas condições experimentais adotadas, como diferentes tempos de reação e condições de mistura, possam também ter influência na diferença de resultados.

De acordo com a Figura 7.1, a remoção de fosfato aumentou com maiores razões molares para ambas as fontes alternativas de íons. Esse resultado pode estar relacionado à maior disponibilidade de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , reduzindo o efeito da presença de íons competitivos, como a alcalinidade. Por outro lado, o efeito do aumento do pH na remoção de fosfato foi maior para os experimentos com água do mar (em comparação com os testes usando o pó de rocha calcária).

Para os experimentos usando a suspensão 1% m/v de pó de rocha calcária como fonte de Ca^{2+} , a maior taxa de remoção de fosfato foi de $44,1 \pm 4,4\%$ na razão molar 2:1 e pH 7. O fosfato foi removido principalmente por precipitação de fosfatos de cálcio, conforme sugerido pela diminuição da concentração de Ca^{2+} no sobrenadante com o aumento das proporções molares. Além disso, o valor de SI positivo para diferentes fases dos fosfatos de cálcio, principalmente a hidroxiapatita (informações suplementares), pode corroborar esta hipótese.

Atribui-se à alta alcalinidade o fato de não ter sido possível obter maior remoção de fosfato, conforme descrito por HUANG et al. (2015). Esse efeito está relacionado à presença de elevadas concentrações de carbonato na FLD (3449 ± 31 mg/L), que podem competir com o fosfato pelos íons Ca^{2+} para formar carbonato de cálcio (como suportado pelos valores positivos de S.I para as diferentes fases do CaCO_3 - informações suplementares). A diminuição da concentração de carbono inorgânico (CO_3^{2-}) com o aumento das proporções molares e do pH também corrobora essa hipótese (Figura 7.2).

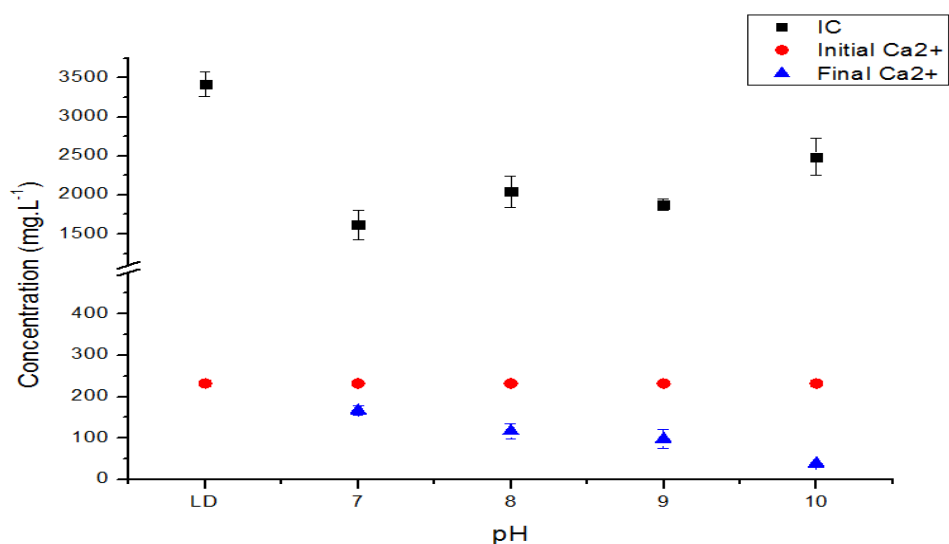


Figura 7.2 - Concentração de cálcio e carbono inorgânico na FLD durante os experimentos com pó de rocha calcária.

A tabela 7.3 apresenta a concentração final dos metais alcalinos (K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+}) e fosfato no sobrenadante após os experimentos com ambas fonte alternativas de íons.

Tabela 7.3 – Concentração final de metais alcalinos e fosfato nos experimentos de precipitação

Concentração final									
Razão molar	pH	Experimentos com fonte de Ca^{2+}				Experimentos com fonte de Mg^{2+}			
		K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)	K^+ (mg/L)	Ca^{2+} (mg/L)	Mg^{2+} (mg/L)	PO_4^{3-} (mg/L)
1-1	7	4573,2 ±81,3	145,1 ±1,8	258,2 ±0,1	187,7 ±2,6	4215,6 ±193,2	67,5 ±3,3	315,8 ±1,7	178,7 ±6,5
	8	4860,0 ±172,8	147,7 ±28,2	276,0 ±24,7	199,8 ±1,6	4357,3 ±152,3	65,8 ±2,9	304,2 ±0,3	170,0 ±7,8
	9	4795,0 ±125,6	84,7 ±2,5	257,4 ±0,1	193,5 ±1,0	4282,2 ±481,6	58,4 ±7,5	301,8 ±0,5	167,7 ±10,2
	10	4414,2 ±114,5	67,9 ±2,6	256,8 ±0,2	181,6 ±1,1	4192,7 ±240,0	26,2 ±10,4	301,2 ±0,4	138,1 ±16,8
1,5-1	7	4179,9 ±167,4	148,2 ±11,8	255,3 ±2,2	164,1 ±3,6	3880,5 ±150,0	73,8 ±3,1	338,8 ±3,8	141,6 ±11,7
	8	4332,4 ±156,1	113,6 ±8,4	253,6 ±0,4	169,1 ±1,0	4296,6 ±125,0	79,6 ±2,4	311,1 ±0,6	125,3 ±17,3
	9	4052,6 ±190,0	76,2 ±3,4	252,4 ±0,1	162,0 ±1,2	4352,6 ±277,3	56,6 ±3,7	303,2 ±0,2	136,2 ±4,6
	10	4027,5 ±50,84	63,1 ±2,9	252,0 ±0,03	153,2 ±1,0	4086,7 ±272,2	29,5 ±1,6	301,5 ±0,2	106,7 ±6,1
2-1	7	3476,1 ±187,1	166,9 ±10,6	274,5 ±0,8	132,4 ±10,4	534,3± 14,2	6,1 ±2,0	299,6 ±0,2	112,8 ±28,5

8	3297,5	116,7	274,0	149,0	629,3±	10,1	299,1	101,7±
	±470,6	±17,6	±0,5	±4,3	68,9	±1,9	±0,2	10,6
9	3539,6	98,1	273,7	142,6	1253,9	11,2	299,9	97,7
	±157,7	±22,3	±0,2	±7,1	±405,9	±2,8	±0,6	±3,7
10	3385,7	38,7	273,5	136,2	794,8±	8,0	299,0	81,4
	±86,4	±1,6	±0,1	±7,7	55,6	±1,0	±0,1	±6,7

A remoção de fosfato nos experimentos com a fonte de Mg^{2+} nas relações molares 1-1 e 1,5-1 pode estar relacionada à formação de estruvita, conforme sugerido pela diminuição da concentração de NH_4^+ , juntamente com um aumento na remoção de fosfato ($[NH_4^+]_{FLD} = 5232 \pm 180$; razão molar 1-1: $[NH_4^+]_{pH7} = 3512 \pm 544$, $[NH_4^+]_{pH8} = 3400 \pm 456$, $[NH_4^+]_{pH9} = 2733 \pm 330$, $[NH_4^+]_{pH10} = 2460 \pm 474$; razão molar 1,5-1: $[NH_4^+]_{pH7} = 3396 \pm 342$, $[NH_4^+]_{pH8} = 3514 \pm 341$, $[NH_4^+]_{pH9} = 3351 \pm 251$, $[NH_4^+]_{pH10} = 2492 \pm 401$). O valor positivo do índice de supersaturação calculado pelo Visual Minteq para a estruvita nessas condições, corrobora essa hipótese (informações suplementares).

Observou-se uma diminuição na concentração de K^+ no sobrenadante da FLD com o aumento das razões molares e do pH para todas as condições experimentais. Nos experimentos com a fonte de Ca^{2+} , a diminuição da concentração de K^+ pode estar relacionada à coprecipitação desse íon juntamente com fosfatos/carbonatos de cálcio. Para os experimentos com a fonte de Mg^{2+} , na razão molar 2-1, houve uma elevada diminuição na concentração de K^+ para todos os valores de pH avaliados. Além disso, a menor diminuição na concentração de NH_4^+ nessas condições ($[NH_4^+]_{LD} = 5232 \pm 180$; $[NH_4^+]_{pH7} = 3440 \pm 367$; $[NH_4^+]_{pH8} = 3855 \pm 373$; $[NH_4^+]_{pH9} = 3618 \pm 219$; $[NH_4^+]_{pH10} = 3666 \pm 805$) pode sugerir que a precipitação de fósforo ocorreu pela formação de K-estruvita e estruvita (como suportado pela análise SEM-EDS - figuras 7.5 e 7.6). O valor positivo do índice de supersaturação para K-estruvita em pH 9 e 10 também podem corroborar com esta hipótese.

7.3.2. Caracterização do sólido recuperado

As figuras 7.3 a 7.6 apresentam a análise de microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) de alguns dos sólidos recuperados dos experimentos com as fontes alternativas de íons.

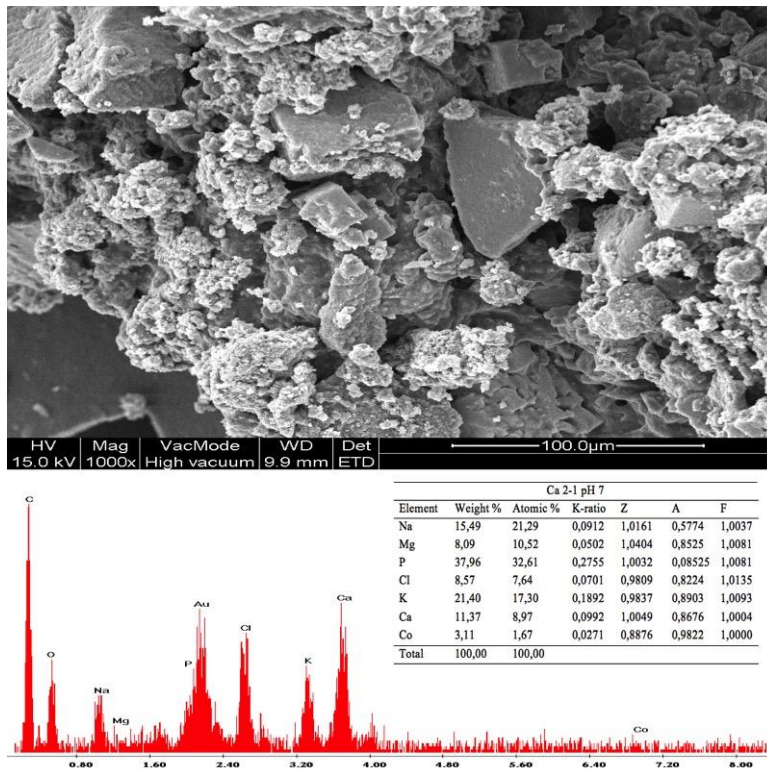


Figura 7.3 – Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de cálcio sob razão molar 2-1 e pH 7.

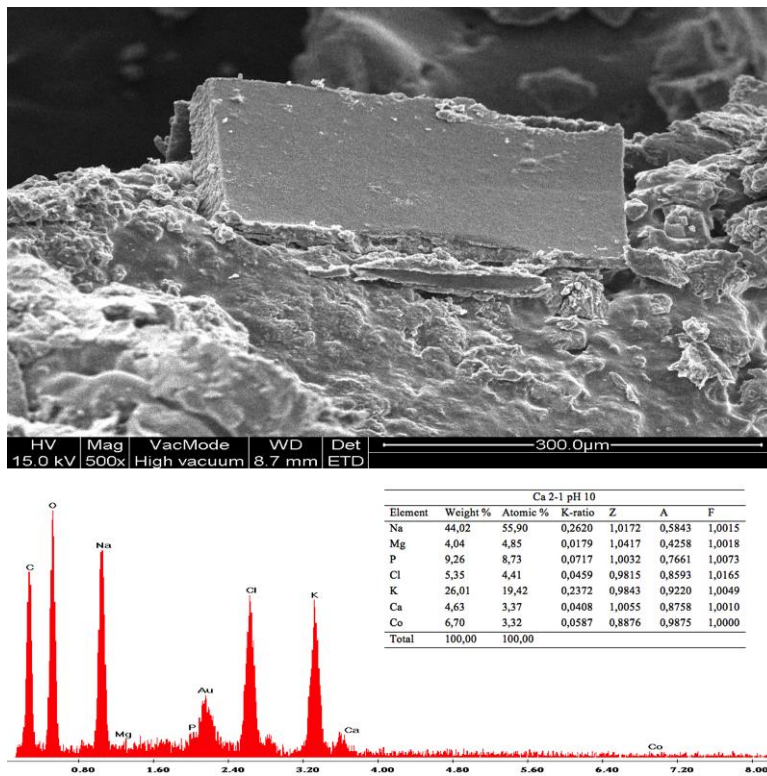


Figura 7.4 - Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de cálcio sob razão molar 2-1 e pH 10.

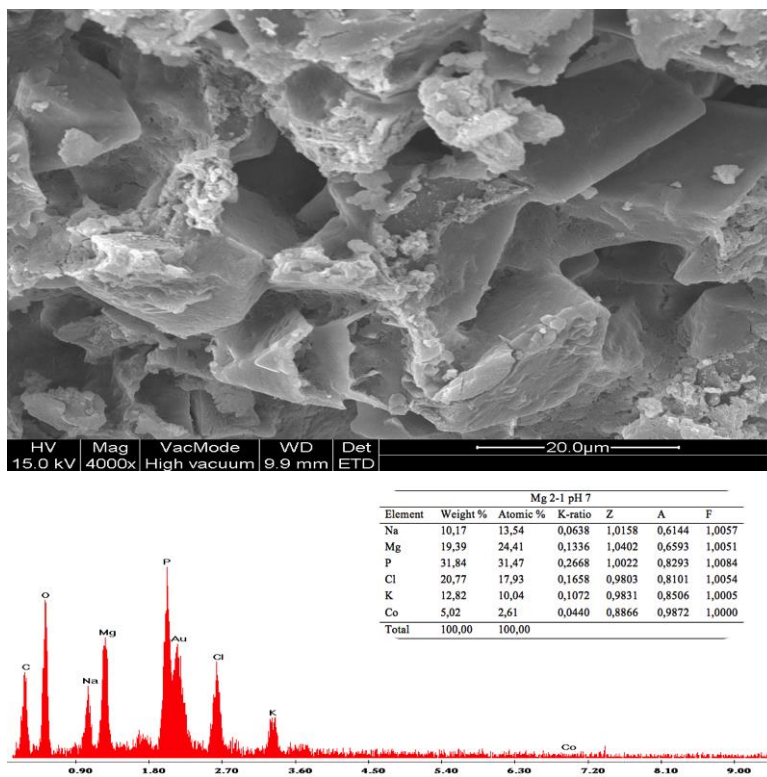


Figura 7.5 - Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de magnésio sob razão molar 2-1 e pH

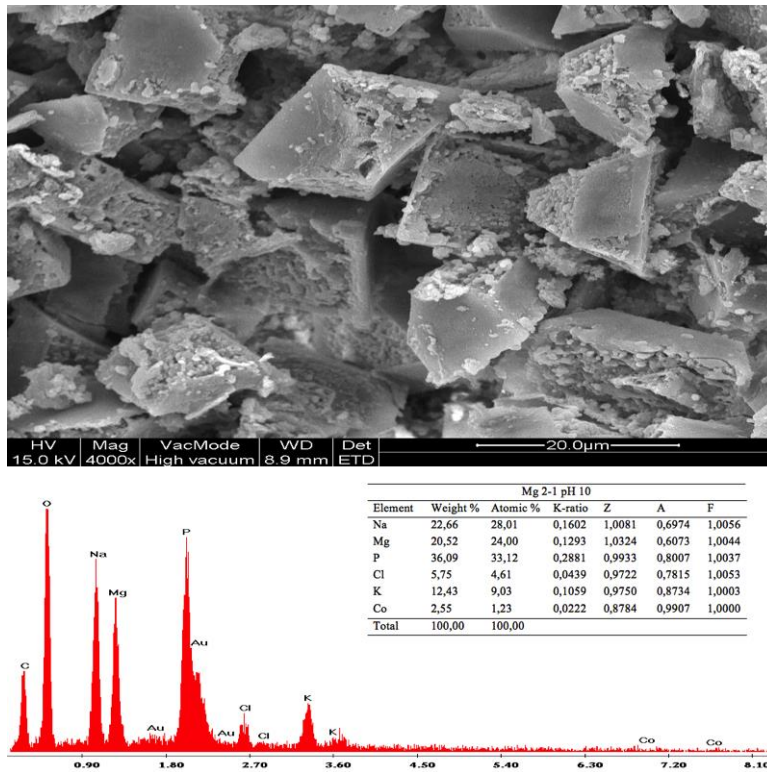


Figura 7.6 - Microscopia eletrônica de varredura acoplada com espectrômetro de energia dispersiva (SEM-EDS) do sólido proveniente do experimento com a fonte de magnésio sob razão molar 2-1 e pH 10.

O sólido recuperado do experimento com cálcio na razão molar 2-1 e pH 7 mostrou formas cúbicas bem definidas incrustadas com partículas granulares (Figura 7.3). Com base nos resultados descritos na última seção e na análise da EDS, as formas cúbicas podem estar relacionadas aos carbonatos de cálcio (calcita) e as partículas granulares podem ser fases amorfas dos fosfatos de cálcio e outros íons aglomerados, como Ca^{2+} , K^+ e Na^+ , que tenham coprecipitado com a calcita e hidroxiapatita (LIU *et al.*, 2016).

O sólido recuperado de experimentos com magnésio na razão molar 2-1, pH 7 e 10 (Figuras 7.5 e 7.6) apresentou uma estrutura cristalina regular com algumas incrustações na superfície. Com base nos resultados da remoção de fosfato e análise de EDS, o sólido recuperado do experimento de magnésio na razão molar 2-1 pH 7 contém principalmente estruvita, e o sólido do experimento de magnésio na razão molar 2-1 pH 7 contém principalmente K-estruvita. A presença de cálcio na solução pode afetar a inclinação dos cristais, conforme descrito por LIU *et al.* (2016).

7.4. Conclusões:

A partir dos resultados obtidos conclui-se que:

- Ambos agentes precipitantes alternativos avaliados foram capazes de fornecer íons para promover a recuperação de fósforo por precipitação química a partir da FLD avaliada.
- A suspensão 1% m/v de pó de rocha calcária (fonte de cálcio) apresentou remoção de fosfato máxima de $44,1 \pm 4,4\%$ na razão molar 2:1 e pH 7, havendo, sobretudo, a formação de fosfato de cálcio amorfo;
- Maiores remoções de fosfato usando o pó de rocha calcária foram inibidas, possivelmente, devido a presença de elevada concentração de íons carbonato no digestato, favorecendo a formação de calcita;
- A água do mar (fonte de magnésio) apresentou remoção máxima de $65,6 \pm 2,8\%$ na razão molar 2-1 e pH 10; esta remoção ocorreu, sobretudo, devido à formação de estruvita e K-estruvita;
- Observou-se redução da concentração de K^+ nos experimentos de ambas fontes de íons. Nos experimentos usando pó de rocha calcária essa redução foi atribuída a possível coprecipitação deste íon com carbonatos e fosfatos de cálcio. Por outro lado, para os experimentos usando a água do mar, a remoção do K^+ foi atribuída, sobretudo, à formação de K-estruvita;

Informações suplementares – Índice de supersaturação calculados no Visual Minteq a partir dos dados provenientes dos experimentos usando as fontes de cálcio e magnésio sob as diferentes condições experimentais.

	Ca:P 1-1				Ca:P 1,5-1				Ca:P 2-1			
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
CaCO ₃ .H ₂ O	-	-0,128	0,624	0,761	-0,966	-0,096	0,803	0,959	-0,836	0,174	0,930	1,103
CaCO ₃	0,062	1,072	1,824	1,961	0,234	1,103	2,002	2,158	0,364	1,373	2,129	2,302
CaCO ₃ (calcita)	0,209	1,219	1,971	2,108	0,381	1,251	2,15	2,305	0,511	1,521	2,277	2,450
CaCO ₃ (vaterita)	-0,37	0,639	1,391	1,528	-0,199	0,671	1,57	1,725	-0,069	0,941	1,697	1,870
Ca ₃ (PO ₄) ₂	-	0,627	2,056	2,438	-1,016	1,186	2,564	2,954	-0,649	1,507	2,919	3,313
Ca ₃ (PO ₄) ₂	1,233	3,398	4,827	5,209	1,755	3,957	5,335	5,725	2,122	4,278	5,690	6,084
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta)	2,324	4,489	5,918	6,301	2,846	5,048	6,426	6,816	3,213	5,370	6,781	7,175
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ .3H ₂ O	2,148	4,415	5,654	5,484	2,842	5,158	6,326	6,156	3,329	5,584	6,794	6,621
CaHPO ₄	0,651	0,753	0,563	0,009	0,823	0,937	0,727	0,166	0,943	1,041	0,839	0,271
CaHPO ₄ .2H ₂ O	0,337	0,44	0,25	-0,304	0,51	0,623	0,414	-0,146	0,630	0,728	0,526	-0,041
Hidroxiapatita	9,531	13,757	16,806	18,126	10,403	14,692	17,659	18,999	11,015	15,231	18,257	19,613

	Mg:P 1-1				Mg:P 1,5-1				Mg:P 2-1			
	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
CaCO ₃ .H ₂ O(s) (amorfo)	-1,323	-0,308	0,455	0,68	-1,329	-0,313	0,455	0,68	-1,329	-0,313	0,455	0,679
CaCO ₃ (aragonita)	-0,124	0,892	1,654	1,878	-0,129	0,886	1,654	1,878	-0,129	0,886	1,654	1,878
CaCO ₃ (calcita)	0,023	1,039	1,802	2,026	0,018	1,034	1,802	2,025	0,018	1,033	1,801	2,025
CaCO ₃ (vaterita)	-0,556	0,459	1,222	1,446	-0,562	0,454	1,222	1,446	-0,562	0,454	1,221	1,445

CaMg(CO ₃) ₂ (dolomita 1)	0,537	2,581	4,206	4,866	0,538	2,582	4,212	4,871	0,545	2,589	4,219	4,878
CaMg(CO ₃) ₂ (dolomita 2)	1,107	3,151	4,777	5,436	1,108	3,152	4,783	5,442	1,116	3,16	4,79	5,449
MgCO ₃ (magnesita)	0,085	1,113	1,976	2,412	0,091	1,12	1,982	2,418	0,099	1,127	1,99	2,425
Mg ₃ Ca(CO ₃) ₄ (huntita)	-1,088	3,013	6,364	7,895	-1,074	3,026	6,382	7,912	-1,051	3,049	6,404	7,933
Mg ₅ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ .4H ₂ O	-10,156	-4,061	1,327	4,896	-	-4,029	1,357	4,926	-10,085	-3,991	1,395	4,962
Mg ₂ (OH) ₂ .3H ₂ O (artinita)	-5,92	-2,91	-0,111	2,15	-5,907	2,897	-0,099	2,163	-5,891	-2,882	-0,083	2,178
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (amorfo 1)	-3,198	-1,052	0,481	1,251	-3,215	-1,07	0,479	1,251	-3,218	-1,074	0,476	1,251
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (amorfo 2)	-0,427	1,719	3,252	4,022	-0,444	1,7	3,25	4,022	-0,447	1,697	3,247	4,022
Ca ₃ (PO ₄) ₂ (beta)	0,665	2,81	4,343	5,113	0,647	2,792	4,341	5,113	0,644	2,789	4,339	5,113
Ca ₄ H(PO ₄) ₃ :3H ₂ O	-0,253	1,981	3,364	3,717	-0,277	1,956	3,361	3,716	-0,281	1,952	3,358	3,715
Hidroxiapatita	6,954	11,156	14,373	16,335	6,925	11,126	14,371	16,335	6,921	11,122	14,367	16,335
Mg ₃ (PO ₄) ₂	-2,151	0,032	1,866	3,272	-2,134	0,049	1,883	3,289	-2,113	0,07	1,903	3,311
Struvite	0,974	2,064	2,924	3,254	0,979	2,07	2,929	3,259	0,986	2,076	2,935	3,266
K-struvite	-1,516	-0,415	0,537	1,334	-1,51	-0,409	0,542	1,34	-1,504	-0,403	0,548	1,346

8. CONSIDERAÇÕES FINAIS E IMPLICAÇÕES

A partir do levantamento bibliográfico realizado no capítulo de revisão da literatura, pode-se concluir que os processos mais viáveis do ponto de vista técnico-operacional para recuperação dos nutrientes nitrogênio e fósforo da fração líquida do digestato de resíduos orgânicos são a precipitação química e o stripping-absorção. Contudo, a aplicação destes processos, especialmente em países em desenvolvimento, ainda é limitada devido aos elevados custos operacionais relacionados à adição de químicos (precipitação química) e energia para aquecimento da FLD (stripping-absorção). Neste sentido, esta tese de doutorado buscou contribuir com a lacuna na literatura propondo alternativas que reduzam os principais custos operacionais destes processos.

Além disso, o uso agrícola do produto recuperado a partir da precipitação química do fósforo presente em efluentes sanitários ainda é limitado devido a possibilidade da presença de contaminantes, como patógenos e metais pesados. Neste sentido, este trabalho também avaliou a recuperação de fósforo por precipitação a partir do digestato de resíduos alimentares, que possui alto conteúdo de nutrientes e cuja aceitação como fonte de fertilizantes, é potencialmente maior que, por exemplo, lodo de esgoto.

A partir disso, foram levantadas hipóteses visando contribuir com as lacunas apresentadas neste estudo.

Hipótese 1: *O ajuste do pH a partir da remoção de CO₂ e o uso do aquecimento solar para aumento da temperatura da FLD de resíduos alimentares, promovem maior eficiência no processo de stripping-absorção para a recuperação de nitrogênio.* O aparato experimental proposto mostrou-se capaz de aumentar e manter a temperatura do digestato ao longo dos experimentos de recuperação de amônia por stripping-absorção, obtendo elevadas eficiências de remoção (>95%). Além disso, a comparação de custos entre os processos convencional de air-stripping e o assistido por aquecimento solar, demonstrou que as modificações operacionais propostas neste trabalho podem salvar custos operacionais relacionados ao uso de químicos e energia.

Hipótese 2: *É possível promover a recuperação do fósforo presente na FLD de resíduos alimentares, por precipitação química, a partir da adição de agentes precipitantes convencionais como a cal hidratada e os hidróxidos de cálcio e magnésio.* Apesar da FLD de resíduos alimentares não apresentar contaminantes como metais pesados e patógenos, a recuperação do fósforo deste resíduo por precipitação química não se mostrou uma alternativa

viável. Isto por que, as concentrações de fósforo são muito baixas em relação à outros compostos como a amônia e carbonatos (alcalinidade). Sendo assim, foi necessário a adição de grande quantidade dos precipitantes avaliados e o sólido recuperado apresentou baixo teor de fósforo, o que torna a recuperação de P a partir deste resíduo inviável em maiores escalas.

Hipótese 3: O pó de rocha calcária e a água do mar, podem ser utilizados, respectivamente, como fontes alternativas dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , de forma a promover a recuperação do fósforo por precipitação a partir da FLD de um resíduo orgânico agrícola. Ambas fontes alternativas de íons (pó de rocha calcária e água do mar) foram capazes de promover a precipitação química do fósforo. O pó de rocha calcária apresentou menor eficiência de remoção do fósforo, quando comparado com a água do mar. Isto por que ocorre a precipitação simultânea de carbonato de cálcio, devido a presença de elevada alcalinidade na FLD. Além disso, a presença de potássio no precipitado recuperado a partir dos experimentos com água do mar, sugerem que o mecanismo de remoção de fósforo neste experimento foi a formação de estruvita e K-estruvita.

Sendo assim, pode-se concluir que este trabalho contribuiu com a lacuna na literatura da área propondo alternativas que potencialmente reduzem os custos operacionais com químicos e energia nos processos de precipitação química e stripping-adsorção para recuperação de fósforo e nitrogênio.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados obtidos em cada uma das etapas deste trabalho, propõem-se algumas sugestões de trabalhos futuros:

9.1. Recuperação de nitrogênio por stripping-adsorção

- Realizar novos estudos visando encontrar um valor ótimo para a razão G/L e reduzir a vazão de ar empregada;
- Avaliar a remoção de amônia pelo processo de stripping-adsorção utilizando diferentes materiais de enchimento na coluna de stripping (ex., espuma de poliuretano, Biobob, etc);
- Avaliar a eficiência de recuperação de nitrogênio em colunas de adsorção de diferentes tipos (ex., pratos);
- Avaliar a recuperação da amônia removida no processo de stripping a partir da produção de outros sais de amônio (ex., nitrato de amônio);

9.2. Recuperação de fósforo por precipitação química

- Realizar estudos de otimização de forma a definir valores ótimos para o pH e relação molar (Ca:P e Mg:N:P) na recuperação de fósforo por precipitação a partir de diferentes tipos de digestatos de resíduos orgânicos (ex., suinocultura, lodo de esgoto, resíduos da indústria alimentícia, etc.);
- Avaliar o efeito de outros parâmetros operacionais (tempo de reação, velocidade de agitação, adição de semente) na eficiência de recuperação e nas características do sólido recuperado (tamanho da partícula, teor de fósforo e outros nutrientes);
- Avaliar o processo de precipitação de fósforo utilizando fontes alternativas de Ca^{2+} e Mg^{2+} em reatores contínuos (ex., leito fluidizado);

10. REFERÊNCIAS

- ANTONINI, S.; PARIS, S.; EICHERT, T. e CLEMENS, J. Nitrogen and Phosphorus Recovery from Human Urine by Struvite Precipitation and Air Stripping in Vietnam. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v.39, n.12, p.1099-1104. 2011.
- ANWAR, S. W. e TAO, W. Cost benefit assessment of a novel thermal stripping – acid absorption process for ammonia recovery from anaerobically digested dairy manure. **Water Practice and Technology**, v.11, n.2, p.355-364. 2016.
- APHA; ASSOCIATION, A. W. e FEDERATION, W. E. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. Washington: American Public Health Association. 2012
- BALDI, M.; COLLIVIGNARELLI, M. C.; ABBÀ, A. e BENIGNA, I. The Valorization of Ammonia in Manure Digestate by Means of Alternative Stripping Reactors. **Sustainability**, v.10, n.9, p.3073. 2018.
- BANELIS, L.; BLANCKE, S.; CAMARGO-VALERO, M. A.; CLERCQ, L. D.; HAUMONT, A.; KEULENAERE, B. D.; DELVIGNE, F.; MEERS, E.; MICHELS, E.; RAMIREZ-SOSA, D. R.; ROSS, A. B.; SMEETS, H.; TARAYRE, C.; TARAYRE, N. e WILLIAMS, P. T. Techniques for nutrient recovery from digestate derivatives. AILE, Biogas-E, DLV InnoVision, Gembloux Agro-Bio Tech, Ghent University, University of Leeds. Ghent, Belgium: 17/07/2015, 43p. 2015
- BERG, U.; DONNERT, D.; WEIDLER, P. G.; KASCHKA, E.; KNOLL, G. e NÜESCH, R. Phosphorus removal and recovery from waste water by tobermorite-seeded crystallisation of calcium phosphate. LET 2005 : 3rd IWA Leading-Edge Conf.on Water and Wastewater Treatment Technologies, Sapporo, J, June 6-8, 2005 Proc.on CD-ROM London : International Water Association, 2005 2005.
- BOEHLER, M. A.; HEISELE, A.; SEYFRIED, A.; GROMPING, M. e SIEGRIST, H. (NH₄)₂SO₄ recovery from liquid side streams. **Environmental Science Pollution Research**, v.22, p.7295-7305. 2015.
- BONMATI, A. e FLOTATS, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. **Waste Manag**, v.23, n.3, p.261-72. 2003.
- CAO, X.; HARRIS, W. G.; JOSAN, M. S. e NAIR, V. D. Inhibition of calcium phosphate precipitation under environmentally-relevant conditions. **Sci Total Environ**, v.383, n.1-3, Sep 20, p.205-15. 2007.
- CAPODAGLIO, A. G.; HLAVINEK, P. e RABONI, M. Physico-chemical technologies for nitrogen removal from wastewaters: a review. **Ambiente & Agua - An interdisciplinary Journal of Applied Science**, v.10, n.3, p.481-498. 2015.
- CHEN, Y.-D.; HO, S.-H.; NAGARAJAN, D.; REN, N.-Q. e CHANG, J.-S. Waste biorefineries — integrating anaerobic digestion and microalgae cultivation for bioenergy production. **Current Opinion in Biotechnology**, v.50, 2018/04/01/, p.101-110. 2018.

CHIUMENTI, A.; DA BORSO, F.; TERI, F.; CHIUMENTI, R. e PIAIA, B. Full-Scale Membrane Filtration System for the Treatment of Digestate from a Co-Digestion Plant. **Applied Engineering in Agriculture**, v.29, n.6, p.985-990. 2013.

CIEŚLIK, B. e KONIECZKA, P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. **Journal of Cleaner Production**, v.142, 2017/01/20/, p.1728-1740. 2017.

COMMISSION, E. Final Report - Preparatory Study on Food Waste across EU27. Paris. 2010

CRUTCHIK, D.; MORALES, N.; VAZQUEZ-PADIN, J. R. e GARRIDO, J. M. Enhancement of struvite pellets crystallization in a full-scale plant using an industrial grade magnesium product. **Water Sci Technol**, v.75, n.3-4, Feb, p.609-618. 2017.

DAI, H.; LU, X.; PENG, Y.; ZOU, H. e SHI, J. An efficient approach for phosphorus recovery from wastewater using series-coupled air-agitated crystallization reactors. **Chemosphere**, v.165, Dec, p.211-220. 2016.

DARWISH, M.; ARIS, A.; PUTEH, M. H.; ABIDEEN, M. Z. e OTHMAN, M. N. Ammonium-Nitrogen Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization Technology. **Separation & Purification Reviews**, v.45, n.4, 2016/10/01, p.261-274. 2016.

DESMIDT, E.; GHYSELBRECHT, K.; ZHANG, Y.; PINOY, L.; VAN DER BRUGGEN, B.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K. e MEESSCHAERT, B. Global Phosphorus Scarcity and Full-Scale P-Recovery Techniques: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.45, n.4, 2015/02/16, p.336-384. 2015.

DUAN, J. M.; CAO, Y. L. e HE, B. Y. **Phosphates Recovery through Hydroxyapatite Crystallization from Wastewater Using Converter Slag as a Seed Crystal**. 2010 4th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering. 18-20 June 2010, 2010. 1-4 p. Disponível em: Acesso:

ERRICO, M.; SOTOFT, L. F.; NIELSEN, A. K. e NODDAHL, B. Treatment costs of ammonia recovery from biogas digestate by air stripping analyzed by process simulation. **Clean Tech and Environ Policy**, v.20, n.7, p.1479-1489. 2018.

EUROSTAT. Electricity price statistics. 2019 2019.

FERNANDES, G. W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L.; SZOGI, A.; VANOTTI, M.; FLORES, E. M. e DRESSLER, V. L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. **Environ Technol**, v.33, n.13-15, Jul-Aug, p.1677-83. 2012.

FERRAZ, F. D. M. Recuperação da amônia liberada no processo de "air stripping" aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010. 129 p.

FERREIRA, B. O. Avaliação de um sistema de metanização de resíduos alimentares com vistas ao aproveitamento energético do biogás. Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2015. 124 p.

FRANCHINO, M.; COMINO, E.; BONA, F. e RIGGIO, V. A. Growth of three microalgae strains and nutrient removal from an agro-zootechnical digestate. **Chemosphere**, v.92, n.6, Jul, p.738-44. 2013.

GHOSH, S.; LOBANOV, S. e LO, V. K. An overview of technologies to recover phosphorus as struvite from wastewater: advantages and shortcomings. **Environmental Science and Pollution Research**, v.26, p.19063. 2019.

GIENAU, T.; BRÜS, U.; KRAUME, M. e ROSENBERGER, S. Nutrient recovery from anaerobic sludge by membrane filtration: pilot tests at a 2.5 MWe biogas plant. **International Journal of Recycling of Organic Waste in Agriculture**, v.7, n.4, December 01, p.325-334. 2018.

GIROTTI, F.; ALIBARDI, L. e COSSU, R. Food waste generation and industrial uses: A review. **Waste Management**, v.45, p.32-41. 2015.

GUSTAFSSON, J. P. Visual MINTEQ 3.1 2019.

GUSTIN, S. e MARINSEK-LOGAR, R. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v.89, p.61-66. 2011.

GUŠTIN, S. e MARINŠEK-LOGAR, R. Effect of pH, temperature and air flow rate on the continuous ammonia stripping of the anaerobic digestion effluent. **Process Safety and Environmental Protection**, v.89, n.1, 1//, p.61-66. 2011.

HOLM-NIELSEN, J. B.; SEADI, T. A. e OLESKOWICS-POPIEL, P. The future of anaerobic digestion and biogas utilization. **Bioresource Technology**, v.100, p.5478-5484. 2009.

HUANG, H.; CHEN, Y.; JIANG, Y. e DING, L. Treatment of swine wastewater combined with MgO-saponification wastewater by struvite precipitation technology. **Chemical Engineering Journal**, v.254, 2014/10/15/, p.418-425. 2014.

HUANG, H.; LIU, J. e DING, L. Recovery of phosphate and ammonia nitrogen from the anaerobic digestion supernatant of activated sludge by chemical precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v.102, 9/1/, p.437-446. 2015.

HUANG, H.; XIAO, D.; ZHANG, Q. e DING, L. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. **Journal of Environmental Management**, v.145, 2014/12/01/, p.191-198. 2014.

ICIS. Independent Chemical information Service. 2019 2019.

JAMALUDIN, Z.; ROLLINGS-SCATTERGOOD, S.; LUTES, K. e VANEECKHAUTE, C. Evaluation of sustainable scrubbing agents for ammonia recovery from anaerobic digestate. **Bioresour Technol**, v.270, Dec, p.596-602. 2018.

JIANG, A.; ZHANG, T.; ZHAO, Q.-B.; LI, X.; CHEN, S. e FREAR, C. S. Evaluation of an integrated ammonia stripping, recovery, and biogas scrubbing system for use with anaerobically digested dairy manure. **Biosystems Engineering**, v.119, 3//, p.117-126. 2014.

- KAMARUDDIN, M. A.; YUSOFF, M. S.; AZIZ, H. A. e HUNG, Y.-T. Sustainable treatment of landfill leachate. **Applied Water Science**, v.5, p.113-126. 2015.
- KINIDI, L.; TAN, I. A. W.; ABDUL WAHAB, N. B.; TAMRIN, K. F. B.; HIPOLITO, C. N. e SALLEH, S. F. Recent Development in Ammonia Stripping Process for Industrial Wastewater Treatment. **International Journal of Chemical Engineering**, v.2018, p.14. 2018.
- KIZITO, S.; LUO, H.; WU, S.; AJMAL, Z.; LV, T. e DONG, R. Phosphate recovery from liquid fraction of anaerobic digestate using four slow pyrolyzed biochars: Dynamics of adsorption, desorption and regeneration. **Journal of Environmental Management**, v.201, 2017/10/01/, p.260-267. 2017.
- KIZITO, S.; WU, S.; KIPKEMOI KIRUI, W.; LEI, M.; LU, Q.; BAH, H. e DONG, R. Evaluation of slow pyrolyzed wood and rice husks biochar for adsorption of ammonium nitrogen from piggy manure anaerobic digestate slurry. **Science of The Total Environment**, v.505, 2015/02/01/, p.102-112. 2015.
- KLEEMANN, R. Sustainable Phosphorus Recovery from Waste. Sustainability for Engineering and Energy Systems, University of Surrey, Guildford, 2015. 587 p.
- KOCATÜRK-SCHUMACHER, N. P.; BRUUN, S.; ZWART, K. e JENSEN, L. S. Nutrient Recovery From the Liquid Fraction of Digestate by Clinoptilolite. **CLEAN – Soil, Air, Water**, v.45, n.6, p.1500153. 2017.
- KOCATURK-SCHUMACHER, N. P.; ZWART, K.; BRUUN, S.; BRUSSAARD, L. e JENSEN, L. S. Does the combination of biochar and clinoptilolite enhance nutrient recovery from the liquid fraction of biogas digestate? **Environ Technol**, v.38, n.10, May, p.1313-1323. 2017.
- KOSZEL, M. e LORENCOWICZ, E. Agricultural use of biogas digestate as a replacement fertilizers. **Agriculture and Agricultural Science - Procedia**, v.7, p.119-124. 2015.
- LAW, K. P. e PAGILLA, K. R. Phosphorus Recovery by Methods Beyond Struvite Precipitation. **Water Environ Res**, v.90, n.9, Sep 1, p.840-850. 2018.
- LEI, X.; SUGIURA, N.; FENG, C. e MAEKAWA, T. Pretreatment of anaerobic digestion effluent with ammonia stripping and biogas purification. **Journal of Hazardous Materials**, v.145, p.391-397. 2007.
- LIMOLI, A.; LANGONE, M. e ANDREOTTOLA, G. Ammonia removal from raw manure digestate by means of a turbulent mixing stripping process. **J Environ Manage**, v.176, Jul 1, p.1-10. 2016.
- LIU, L.; PANG, C.; WU, S. e DONG, R. Optimization and evaluation of an air-recirculated stripping for ammonia removal from the anaerobic digestate of pig manure. **Process Safety and Environmental Protection**, v.94, 2015/03/01/, p.350-357. 2015.
- LIU, X.; XU, Z.; PENG, J.; SONG, Y. e MENG, X. Phosphate recovery from anaerobic digester effluents using $\text{CaMg}(\text{OH})_4$. **J Environ Sci (China)**, v.44, Jun, p.260-268. 2016.

MARCILHAC, C.; SIALVE, B.; POURCHER, A. M.; ZIEBAL, C.; BERNET, N. e BELINE, F. Digestate color and light intensity affect nutrient removal and competition phenomena in a microalgal-bacterial ecosystem. **Water Res**, v.64, Nov 1, p.278-287. 2014.

MCLEOD, A.; JEFFERSON, B. e MACADAM, E. J. Biogas upgrading by chemical absorption using ammonia rich absorbents derived from wastewater. **Water Research**, v.67, p.175-186. 2014.

MEKMENE, O.; QUILLARD, S.; ROUILLON, T.; BOULER, J.-M.; PIOT, M. e GAUCHERON, F. Effects of pH and Ca/P molar ratio on the quantity and crystalline structure of calcium phosphates obtained from aqueous solutions. **Dairy Science & Technology**, v.89, n.3, May 01, p.301-316. 2009.

MELIA, P. M.; CUNDY, A. B.; SOHI, S. P.; HOODA, P. S. e BUSQUETS, R. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. **Chemosphere**, v.186, 2017/11/01/, p.381-395. 2017.

MENKVELD, H. W. H. e BROEDERS, E. Recovery of ammonia from digestate as fertilizer. **Water Practice and Technology**, v.13, n.2, p.382-387. 2018.

MONFET, E.; AUBRY, G. e RAMIREZ, A. A. Nutrient removal and recovery from digestate: a review of the technology. **Biofuels**, v.9, n.2, 2018/03/04, p.247-262. 2018.

MUSTER, T. H.; DOUGLAS, G. B.; SHERMAN, N.; SEEBER, A.; WRIGHT, N. e GUZUKARA, Y. Towards effective phosphorus recycling from wastewater: Quantity and quality. **Chemosphere**, v.91, p.676-684. 2013.

MUSTER, T. H.; DOUGLAS, G. B.; SHERMAN, N.; SEEBER, A.; WRIGHT, N. e GÜZÜKARA, Y. Towards effective phosphorus recycling from wastewater: Quantity and quality. **Chemosphere**, v.91, n.5, 2013/04/01/, p.676-684. 2013.

NRDC. Wasted: How America Is Losing Up to 40 Percent Of Its Food from Farm to Fork to Landfill. N. R. D. Council: Natural Resources Defense Council 2012.

OMAR, H. e ROHANI, S. Treatment of landfill waste, leachate and landfill gas: A review. **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v.9, n.I, p.15-32. 2015.

PAUFLER, P. R. A. Young (ed.). The Rietveld Method. International Union of Crystallography. Oxford University Press 1993. 298 p. Price £ 45.00. ISBN 0-19-855577-6. **Crystal Research and Technology**, v.30, n.4, p.494-494. 1995.

PENG, L.; DAI, H.; WU, Y.; PENG, Y. e LU, X. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. **Chemosphere**, v.197, Apr, p.768-781. 2018.

PENG, L.; DAI, H.; WU, Y.; PENG, Y. e LU, X. A Comprehensive Review of the Available Media and Approaches for Phosphorus Recovery from Wastewater. **Water, Air, & Soil Pollution**, v.229, n.4, March 14, p.115. 2018.

PHAM, T. P. T.; KAUSHIK, R.; PARSHETTI, G. K.; MAHMOOD, R. e BALASUBRAMANIAN, R. Food waste-to-energy conversion technologies: Current status and future directions. **Waste Management**, v.38, p.399-408. 2015.

PROVOLO, G.; PERAZZOLO, F.; MATTACHINI, G.; FINZI, A.; NALDI, E. e RIVA, E. Nitrogen removal from digested slurries using a simplified ammonia stripping technique. **Waste Management**, v.69, 2017/11/01/, p.154-161. 2017.

QUAN, X.; YE, C.; XIONG, Y.; XIANG, J. e WANG, F. Simultaneous removal of ammonia, P and COD from anaerobically digested piggery wastewater using an integrated process of chemical precipitation and air stripping. **Journal of Hazardous Materials**, v.178, p.326-332. 2010.

REHL, T. e MULLER, J. Life cycle assessment of biogas digestate processing technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v.56, p.92-104. 2011.

REHL, T. e MÜLLER, J. Life cycle assessment of biogas digestate processing technologies. **Resources, Conservation and Recycling**, v.56, n.1, 2011/11/01/, p.92-104. 2011.

RHODES, C. J. Peak phosphorus - peak food? The need to close the phosphorus cycle. **Sci Prog**, v.96, n.Pt 2, p.109-52. 2013.

ROBLES-AGUILAR, A. A.; SCHREY, S. D.; POSTMA, J. A.; TEMPERTON, V. M. e JABLONOWSKI, N. D. Phosphorus uptake from struvite is modulated by the nitrogen form applied. **Journal of Plant Nutrition and Soil Science**, v.183, n.1, p.80-90. 2020.

SERNA-MAZA, A.; HEAVEN, S. e BANKS, C. J. Ammonia removal in food anaerobic digestion using a side-stream stripping process. **Bioresource Technology**, v.152, p.307-315. 2014.

SHEETS, J. P.; YANG, L.; GE, X.; WANG, Z. e LI, Y. Beyond land application: Emerging technologies for the treatment and reuse of anaerobically digested agricultural and food waste. **Waste Management**, v.44, p.94-115. 2015.

SHI, L.; SIMPLICIO, W. S.; WU, G.; HU, Z.; HU, H. e ZHAN, X. Nutrient Recovery from Digestate of Anaerobic Digestion of Livestock Manure: a Review. **Current Pollution Reports**, v.4, n.2, p.74-83. 2018.

SICILIANO, A. e DE ROSA, S. Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation process using unconventional reagents. **Environ Technol**, v.35, n.5-8, Mar-Apr, p.841-50. 2014.

SIGURNJAK, I.; BRIENZA, C.; SNAUWAERT, E.; DE DOBBELAERE, A.; DE MEY, J.; VANEECKHAUTE, C.; MICHELS, E.; SCHOUMANS, O.; ADANI, F. e MEERS, E. Production and performance of bio-based mineral fertilizers from agricultural waste using ammonia (stripping-)scrubbing technology. **Waste Management**, v.89, 2019/04/15/, p.265-274. 2019.

TAMPIO, E.; MARTTINEN, S. e RINTALA, J. Liquid fertilizer products from anaerobic digestion of food waste: mass, nutrient and energy balance of four digestate liquid treatment. **Journal of Cleaner Production**, v.125, p.22-32. 2016a.

_____. Liquid fertilizer products from anaerobic digestion of food waste: mass, nutrient and energy balance of four digestate liquid treatment systems. **Journal of Cleaner Production**, v.125, 7/1/, p.22-32. 2016b.

TARRAGÓ, E.; SCIARRIA TOMMY, P.; RUSCALLEDA, M.; COLPRIM, J.; BALAGUER MARIA, D.; ADANI, F. e PUIG, S. Effect of suspended solids and its role on struvite formation from digested manure. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v.0, n.0. 2018.

THI, N. B. D.; KUMAR, G. e LIN, C.-Y. An overview of food waste management in developing countries: Current status and future perspective. **Journal of Environmental Management**, v.157, p.220-229. 2015.

THI NGOC BAO DUNG; BISWARUP SEN e CHEN, C.-C. Food waste to bioenergy via anaerobic processes. **Energy Procedia**, v.61, p.307-312. 2014.

TIGINI, V.; FRANCHINO, M.; BONA, F. e VARESE, G. C. Is digestate safe? A study on its ecotoxicity and environmental risk on a pig manure. **Science of the Total Environment**, v.551-552, p.127-132. 2016.

TOBY, B. H. e VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v.46, n.2, p.544-549. 2013.

UGGETTI, E.; SIALVE, B.; LATRILLE, E. e STEYER, J. P. Anaerobic digestate as substrate for microalgae culture: the role of ammonium concentration on the microalgae productivity. **Bioresour Technol**, v.152, p.437-43. 2014.

VANEECKHAUTE, C. Nutrient recovery from bio-digestion waste: From field experimentation to model-based optimization. Ghent University and Université Laval, Ghent, Belgium, 2015. 515 p.

VANEECKHAUTE, C.; LEBUF, V.; MICHELS, E.; BELIA, E.; VANROLLEGHEM, P. A.; TACK, F. M. G. e MEERS, E. Nutrient Recovery from Digestate: Systematic Technology Review and Product Classification. **Waste and Biomass Valorization**, v.8, n.1, January 01, p.21-40. 2017.

VASENKO, L. e QU, H. Effect of NH₄-N/P and Ca/P molar ratios on the reactive crystallization of calcium phosphates for phosphorus recovery from wastewater. **Journal of Crystal Growth**, v.459, n.Supplement C, 2017/02/01/, p.61-66. 2017.

VERSTRAETE, W.; CAVEYE, P. V. D. e DIAMANTIS, V. Maximum use of resources present in domestic "used water". **Bioresource Technology**, v.100, p.5537-5545. 2009.

WALKER, M.; IYER, K.; HEAVEN, S. e BANKS, C. J. Ammonia removal in anaerobic digestion by biogas stripping: An evaluation of process alternatives using a first order rate model based on experimental findings. **Chemical Engineering Journal**, v.178, 2011/12/15/, p.138-145. 2011.

WANG, H.; CHENG, G. W.; SONG, X. W.; XU, Z. H.; MENG, J. J. e DONG, C. Q. Pretreatment of High Strength Ammonia Removal from Rare-Earth Wastewater by Magnesium Ammonium Phosphate (MAP) Precipitation. **Advanced Materials Research**, v.496, p.42-45. 2012.

XIA, A. e MURPHY, J. D. Microalgal Cultivation in Treating Liquid Digestate from Biogas Systems. **Trends Biotechnol**, v.34, n.4, Apr, p.264-275. 2016.

YAN, T.; YE, Y.; MA, H.; ZHANG, Y.; GUO, W.; DU, B.; WEI, Q.; WEI, D. e NGO, H. H. A critical review on membrane hybrid system for nutrient recovery from wastewater. **Chemical Engineering Journal**, v.348, 2018/09/15/, p.143-156. 2018.

YE, Y.; NGO, H. H.; GUO, W.; LIU, Y.; LI, J.; LIU, Y.; ZHANG, X. e JIA, H. Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. **Sci Total Environ**, v.576, Jan 15, p.159-171. 2017.

YETILMEZSOY, K. e SAPCI-ZENGIN, Z. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. **J Hazard Mater**, v.166, n.1, Jul 15, p.260-9. 2009.

YONGHUI, S.; FENG, Q.; YING, G.; LIANCHENG, X. e MENGCHANG, H. Thermodynamic Assessment of Effects of Solution Conditions on Precipitation and Recovery of Phosphorus from Wastewater. **Environmental Engineering Science**, v.32, n.7, p.574-581. 2015.

ZACHAROF, M.-P.; MANDALE, S. J.; OATLEY-RADCLIFFE, D. e LOVITT, R. W. Nutrient recovery and fractionation of anaerobic digester effluents employing pilot scale membrane technology. **Journal of Water Process Engineering**, v.31, 2019/10/01/, p.100846. 2019.

ZAREBSKA, A.; ROMERO NIETO, D.; CHRISTENSEN, K. V.; FJERBÆK SØTOFT, L. e NORDDAHL, B. Ammonium Fertilizers Production from Manure: A Critical Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v.45, n.14, 2015/07/18, p.1469-1521. 2015.

ZHANG, C.; SU, H.; BAEYENS, J. e TAN, T. Reviewing the anaerobic digestion of food waste for biogas production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.38, p.383-392. 2014.

ZHANG, D. M.; CHEN, Y. X.; JILANI, G.; WU, W. X.; LIU, W. L. e HAN, Z. Y. Optimization of struvite crystallization protocol for pretreating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. **Bioresour Technol**, v.116, Jul, p.386-95. 2012.

ZHANG, L. e JAHNG, D. Enhanced anaerobic digestion of piggery wastewater by ammonia stripping: Effects of alkali types. **Journal of Hazardous Materials**, v.182, n.1, 2010/10/15/, p.536-543. 2010.

ZHANG, T.; DING, L. e REN, H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v.166, n.2, 2009/07/30/, p.911-915. 2009.

ZHAO, Q.-B.; MA, J.; ZEB, I.; YU, L.; CHEN, S.; ZHENG, Y.-M. e FREAR, C. Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration. **Chemical Engineering Journal**, v.279, 11/1/, p.31-37. 2015.