

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM SANEAMENTO,
MEIO AMBIENTE E RECURSOS HÍDRICOS

**PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA:
RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO
UTILIZANDO FONTES ALTERNATIVAS DE
REAGENTES.**

Samuel Rodrigues Castro

Belo Horizonte

2014

**PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA:
RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO
UTILIZANDO FONTES ALTERNATIVAS DE
REAGENTES.**

Samuel Rodrigues Castro

Samuel Rodrigues Castro

**PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA:
RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO
UTILIZANDO FONTES ALTERNATIVAS DE
REAGENTES.**

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.

Área de concentração: Meio Ambiente

Linha de pesquisa: Caracterização, prevenção e controle da poluição

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Liséte Celina Lange

Belo Horizonte

Escola de Engenharia da UFMG

2014

C355p

Castro, Samuel Rodrigues.

Precipitação de estruvita [manuscrito]: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes / Samuel Rodrigues Castro. - 2014.

xiii, 157 f., enc.: il.

Orientadora: Liséte Celina Lange.

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

Apêndices: f. 155-157.

Bibliografia: f. 148-150.

1. Saneamento - Teses. 2. Meio ambiente - Teses. 3. Precipitação (Química) - Teses. I. Lange, Liséte Celina. 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

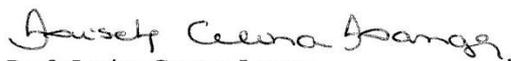
<http://www.smarh.eng.ufmg.br>

FOLHA DE APROVAÇÃO

Precipitação de Estruvita: Recuperação de Nitrogênio e Fósforo Utilizando Fontes Alternativas de Reagentes

SAMUEL RODRIGUES CASTRO

Tese defendida e aprovada pela banca examinadora constituída pelos Senhores:



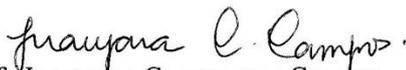
Profa LISÉTE CELINA LANGE



Profa MÔNICA MARIA DINIZ LEÃO



Profa SÍLVIA MARIA ALVES CORRÊA OLIVEIRA



Profa JUACYARA CARBONELLI CAMPOS



Prof. JOSÉ ROBERTO GUIMARÃES

Aprovada pelo Colegiado do PG SMARH

Versão Final aprovada por

Profa. Juliana Calábria de Araújo
Coordenadora

Profª. Liséte Celina Lange
Orientadora

Belo Horizonte, 06 de junho de 2014.

*Pelo apoio e amor, dedico à minha esposa,
minha companheira de vida.*

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus! Por ter me dado saúde para a execução desse trabalho, além de sabedoria e força, sempre nos momentos certos e na medida exata. Agradeço por acreditar e confiar em Seus desígnios!

De uma forma muito especial, agradeço a minha Orientadora, Profa. Liséte Celina Lange. Pelo seu profissionalismo, confiança e palavras certas! Pela amizade, carinho e cuidado! Liséte, nunca me senti “*solo*” nesse voo!

Agradeço a Mahira, por todo o suporte técnico. Por ser meu braço direito e, muita das vezes, também o esquerdo. Pela paciência, disponibilidade e interesse em aprender e fazer o melhor.

A minha Mariana, pelo amor, companheirismo, apoio e paciência! Serei eternamente grato pelas sugestões, ideias e pelos muitos debates *unilaterais* acerca da precipitação de estruvita.

Aos meus tão amados pais, Dalva e Fernando, por serem porto seguro, exemplo de vida e caráter, parte importante dessa conquista! A Maria, minha Dinda, minha segunda mãe! Agradeço pelo cuidado, pelas orações e por estar, mais do que nunca, *sempre* comigo!

As minhas crianças, João Vitor e Catarina, pela pureza e amor, por serem motivação e encherem meus dias de alegria. Aos meus irmãos, Saulo e Fernanda, meus grandes e verdadeiros *Amigos*, agradeço pela presença e torcida! Também a Aline pelo amor fraterno e pela vida do Miguel.

Aos velhos amigos e as amigadas que fiz no decorrer desse período e que de alguma forma participaram dessa caminhada. Agradeço a Lucilaine, minha grande companheira de doutorado e que, dessa forma, me entende bem. Também ao Gilson, exemplo de profissional, pessoa e amigo, que de forma muito sensata sempre tem a ensinar.

Agradeço a Escola de Engenharia Química da Universidade de Santiago de Compostela na pessoa do Prof. Juan Manuel Garrido, pela rica oportunidade de crescimento profissional e pessoal, através do estágio *sanduíche*. Pela acolhida e generosidade, agradeço a Dafne Crutchik, além de todos os companheiros do *BIOGROUP*.

Ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, pela realização das análises de DRX, MEV/EDS.

Ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos da UFMG, pela oportunidade.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG, pelo suporte financeiro e concessão de recursos essenciais para o desenvolvimento desse trabalho.

À Magnesita Refratários S.A. por fornecerem o composto de magnésia utilizado como fonte alternativa de reagente nos ensaios em batelada.

Por fim, àqueles que porventura não foram citados e que, de alguma forma, contribuíram, agradeço.

*“Habrá que seguir investigando, aprendiendo, dudando,
errando una y otra vez hasta dar con la respuesta
adecuada. Porque la realidad siempre, absolutamente
siempre, supera a la ficción. Pero la ficción, a menudo, es
tan sólo la cara oculta de la realidad.”*

Eduardo Punset
em *El Sueño de Alicia*

RESUMO

O processo físico-químico da precipitação de estruvita é uma técnica que apresenta elevado potencial para a remoção de nutrientes, a partir de diferentes tipologias de efluentes. O presente trabalho teve por objetivo geral a avaliação do emprego de fontes alternativas de magnésio e fosfato, a fim de baixar custos e tornar o processo economicamente viável. O desempenho dos reagentes alternativos foi avaliado em função da remoção de nutrientes, nitrogênio e fósforo, e da qualidade dos cristais gerados, com a possível identificação da estruvita. Compostos industriais de magnésia, com diferentes teores de MgO, foram submetidos a reações de hidratação como etapa prévia às reações de precipitação. As suspensões de $Mg(OH)_2$ geradas foram utilizadas como fontes de íons de magnésio e alcalinidade, necessárias à reação de precipitação. Como fonte alternativa de fosfato, utilizou-se *farinha de osso*, resíduo da indústria alimentícia que, após ser submetida a etapas de caracterização e dissolução ácida, também foi avaliada. Em uma primeira etapa, utilizando um sistema *jar-tests* e reagentes sintéticos, as condições ótimas de reação foram definidas em planejamento experimental e empregadas na avaliação das fontes alternativas de reagentes. Em condições operacionais de pH igual 8,5 e razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,25, a suspensão de $Mg(OH)_2$ promoveu remoção de $N-NH_4^+$ igual a 72,9%. Já a *farinha de osso*, nas mesmas condições, promoveu remoção de $N-NH_4^+$ superior, igual 82,1%, possivelmente, em função do menor número de interferentes inseridos no meio reacional. Em uma segunda etapa, a precipitação foi avaliada sob duas diferentes condições e sistemas de reação, com operações em semi-contínuo: um reator cônico e um reator de leito fluidizado. O reator cônico, operado em escala laboratorial e utilizando suspensões de $Mg(OH)_2$ como fonte reagente alternativa, promoveu remoção média de $P-PO_4^{3-}$ igual a 93,5%, porém, demonstrou-se ineficiente no crescimento dos cristais, possivelmente, devido as forças de cisalhamento geradas no meio em função da agitação mecânica. Já o reator de leito fluidizado, operado em escala piloto e utilizando a mesma fonte reagente alternativa, promoveu remoção média de $P-PO_4^{3-}$ igual a 74,6% e um discreto crescimento dos cristais. Análises dos sólidos gerados nessa última etapa possibilitaram a identificação majoritária de estruvita com pureza superior a 90%. Por fim, destaca-se a eficácia do processo de precipitação como técnica de tratamento de efluentes com a utilização de fontes alternativas de reagentes, de baixo custo, como as utilizadas nesse estudo.

Palavras-chave: Precipitação química; Estruvita; Recuperação de nutrientes; Fontes alternativas de reagentes; Composto industrial de magnésia; Farinha de osso.

ABSTRACT

The physico-chemical process of struvite precipitation is a technique that shows a high potential in recovering nutrients from different kinds of wastewaters. The present work aimed the evaluation of alternative sources of magnesium and phosphate to turn the process economically viable. The alternative reagents performance was evaluated in function of nutrients recovery and quality of the obtained crystals with possible identification of struvite. Industrial magnesia compounds in different MgO contents were subjected to hydration reactions as a prior step to the chemical precipitation. The Mg(OH)₂ slurries obtained were used as magnesium and alkalinity source necessary to the precipitation reactions. As alternative source of phosphate, *bone meal* was also evaluated; a residue generated by food industry and subjected to characterization and acid dissolution steps. In a first stage performed in an *jar-tests* apparatus, the optimum conditions were set out through an experimental design and used in the evaluation of the alternative sources. In operational conditions of pH equal to 8.5 and Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ stoichiometric ratio equal to 1.5:1.0:1.25, the Mg(OH)₂ slurry promoted a NH₄⁺-N removal equal to 72.9%. On the other hand, *bone meal* promoted a higher NH₄⁺-N removal, equal to 82.1% at the same operational conditions. This was probably due to the smaller amount of interfering inserted into the reaction medium. In a second stage, the chemical precipitation was evaluated under two different conditions and reaction systems operated in semi-continuous: a conic reactor and a fluidized bed reactor. The conic reactor was operated in laboratory scale by using Mg(OH)₂ slurries as alternative source of reagent. It promoted an average PO₄³⁻-P removal equal to 93.5%, however, this reactor has been shown ineffective regarding the crystals growth possibly due to shear forces generated in the medium by mechanical stirring. The fluidized bed reactor was operated in pilot scale by using the same alternative source of reagent. It promoted an average PO₄³⁻-P removal equal to 74.6% and a discrete crystals growth. Analysis of the obtained solids in this last stage allowed the majority identification of struvite with a purity degree over 90%. Finally, it highlights the effectiveness and the feasibility of the chemical precipitation process as a technique of effluents treatment using alternative and low-cost reagent sources such as those evaluated in this study.

Keywords: Chemical precipitation; Struvite; Nutrients recovery; Alternative sources of reagents; Industrial magnesia compound; Bone meal.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE TABELAS.....	XII
LISTA DE QUADROS.....	XIII
LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS	XIV
APRESENTAÇÃO	1
CAPÍTULO 1 . INTRODUÇÃO	5
1 INTRODUÇÃO	6
1.1 O PROBLEMA: NUTRIENTES EM CORPOS D'ÁGUA	6
1.2 TRATAMENTOS FÍSICO-QUÍMICOS E A PRECIPITAÇÃO.....	8
1.2.1 <i>Histórico da Precipitação de Estruvita</i>	11
1.2.2 <i>A Química da Precipitação de Estruvita</i>	15
2 JUSTIFICATIVA	32
3 HIPÓTESES E QUESTÕES.....	33
REFERÊNCIAS	35
CAPÍTULO 2 . A PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA	42
1 INTRODUÇÃO	43
2 OBJETIVOS	44
2.1 OBJETIVO GERAL.....	44
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	44
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	45
4 MATERIAL E MÉTODOS	50
4.1 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA - CONDIÇÕES ÓTIMAS.....	50
4.1.1 <i>Análise Univariada</i>	51
4.1.2 <i>Análise Multivariada</i>	52
4.2 SEDIMENTABILIDADE DA ESTRUVITA	53
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA - CONDIÇÕES ÓTIMAS	56
5.1.1 <i>Análise Univariada</i>	56
5.1.2 <i>Análise Multivariada</i>	61
5.2 SEDIMENTABILIDADE DA ESTRUVITA	66
6 CONSIDERAÇÕES	70
REFERÊNCIAS	71
CAPÍTULO 3 .FONTES ALTERNATIVAS DE REAGENTES - MAGNÉSIO	74
1 INTRODUÇÃO	75
2 OBJETIVOS	76
2.1 OBJETIVO GERAL.....	76
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	76
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	77
4 MATERIAL E MÉTODOS	80
4.1 ESTUDO EXPERIMENTAL.....	80
4.1.1 <i>Hidratação do MgO</i>	80
4.1.2 <i>Precipitação de Estruvita</i>	81
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	81
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	83
5.1 HIDRATAÇÃO DO MgO	83
5.2 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA	86
6 CONSIDERAÇÕES	91
REFERÊNCIAS	92

CAPÍTULO 4 . FONTES ALTERNATIVAS DE REAGENTES - FÓSFORO	95
1 INTRODUÇÃO	96
2 OBJETIVOS	97
2.1 OBJETIVO GERAL.....	97
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	97
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	98
3.1 A FARINHA DE OSSO COMO FONTE ALTERNATIVA DE FÓSFORO.....	101
4 MATERIAL E MÉTODOS	103
4.1 CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DA FARINHA DE OSSO	103
4.2 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA	104
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	106
5.1 CARACTERIZAÇÃO E PROCESSAMENTO DA FARINHA DE OSSO	106
5.2 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA	108
6 CONSIDERAÇÕES	112
REFERÊNCIAS	113
CAPÍTULO 5 . OPERAÇÕES EM SEMI-CONTÍNUO.....	115
1 INTRODUÇÃO	116
2 OBJETIVOS	117
2.1 OBJETIVO GERAL.....	117
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	117
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	118
4 MATERIAL E MÉTODOS	124
4.1 ESTUDO EXPERIMENTAL.....	124
4.1.1 Hidratação do MgO	124
4.1.2 Reator Cônico	125
4.1.3 Reator de Leito Fluidizado – Planta Piloto	127
4.2 MÉTODOS ANALÍTICOS	129
4.2.1 Hidratação do MgO	129
4.2.2 Sistemas de Reação.....	130
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	132
5.1 HIDRATAÇÃO DO MgO	132
5.2 REATOR CÔNICO.....	135
5.3 REATOR DE LEITO FLUIDIZADO – PLANTA PILOTO	140
6 CONSIDERAÇÕES	147
REFERÊNCIAS	148
CAPÍTULO 6 . CONCLUSÕES.....	151
1 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	152
1.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	154
APÊNDICE	155

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.0.0: Planejamento experimental.....	4
Figura 1.1.1: Fontes de fósforo em efluentes líquidos.....	8
Figura 1.1.2: Precipitados de estruvita em tubulações de sistemas de tratamentos de efluentes.	12
Figura 1.1.3: Especificação de principais íons envolvidos na precipitação de estruvita em função do pH.	19
Figura 1.1.4: Produto de solubilidade da estruvita em função do pH.	20
Figura 1.1.5: Cristais de estruvita obtidos em diferentes sistemas:	22
a) sem agitação; e b) com agitação.	22
Figura 1.1.6: Representação esquemática de dois cenários:	27
ETE sem a recuperação de estruvita; e ETE integrada à recuperação de estruvita.	27
Figura 1.1.7: Comparação entre os preços de mercado de fertilizantes e os preços estimados pelo modelo de regressão.	29
Figura 2.3.1: Remoção de N-NH ₄ ⁺ - a) Efeito do pH; e b) efeito da temperatura.....	45
Figura 2.5.1: Análise univariada - avaliação da remoção de N-NH ₄ ⁺ em função do pH.....	56
Razão estequiométrica Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ igual a 1,0:1,0:1,0.	56
Figura 2.5.2: Análise univariada – avaliação da remoção de N-NH ₄ ⁺ em função das razões estequiométricas a) Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ ; e b) PO ₄ ³⁻ :NH ₄ ⁺ . pH igual a 9,0.....	58
Figura 2.5.3: Análise univariada – avaliação da remoção de N-NH ₄ ⁺ em função do tempo de reação. pH igual a 9,0 e razão estequiométrica Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ igual a 1,5:1,0:1,5.	60
Figura 2.5.4: Análise Multivariada - Gráfico de probabilidade normal para efeitos padronizados.....	62
Figura 2.5.5: Remoção de N-NH ₄ ⁺ em função da razão estequiométrica Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ –	63
a) gráfico de superfície; e b) gráfico de contorno.....	63
Figura 2.5.6: Gráfico de cubo – dados médios para a remoção N-NH ₄ ⁺	64
Figura 2.5.7: Análise Multivariada – Avaliação de resíduos.	66
Figura 2.5.8: Avaliação da sedimentabilidade da estruvita – a) posição da interface sólido/líquido com o tempo; e b) velocidade de sedimentação em função do tempo.	67
Figura 3.5.1: Cinética de hidratação do MgO em soluções de Mg-Acet, H ₂ O e NaCl.....	83
Figura 3.5.2: Reatividade em ácido cítrico das suspensões de Mg(OH) ₂ obtidas em soluções de Mg-Acet, H ₂ O e NaCl.....	85
Figura 3.5.3: Avaliação da remoção de N-NH ₄ ⁺ a partir de diferentes suspensões de Mg(OH) ₂ . pH igual a 8,5 e razão estequiométrica Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ igual a 1,5:1,0:1,25.	86
Figura 3.5.4: Análise de sólidos recuperados na precipitação de estruvita utilizando diferentes suspensões de Mg(OH) ₂ – a) MEV; e b) DRX.....	89
Figura 4.5.1: Análise granulométrica da <i>farinha de osso</i>	106
Figura 4.5.2: Avaliação da remoção de nutrientes a partir de fontes alternativas de reagentes. pH igual a 8,5 e razão estequiométrica Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ igual a 1,5:1,0:1,25.....	108
Figura 4.5.3: Análise de sólidos recuperados na precipitação de estruvita utilizando fontes alternativas de fósforo e magnésio – a) MEV; e b) DRX.....	110
Figura 5.3.1: Reator tipo UBC de leito fluidizado para a precipitação de estruvita, como técnica de recuperação de nutrientes a partir de efluentes líquidos.....	120
Figura 5.3.2: Reator tipo UBC - leito fluidizado.....	121
Figura 5.3.3: Reator agitado para a precipitação de estruvita, como técnica de recuperação de nutrientes a partir de efluentes líquidos.....	123
Figura 5.4.1: Sistema operacional – reator cônico.....	125
Figura 5.4.2: Sistema operacional – reator de leito fluidizado, planta piloto.	127

Figura 5.5.1: MEV - suspensão de $Mg(OH)_2$ obtida na reação de hidratação do composto de magnésia.	133
Figura 5.5.2: Análise de DRX - suspensão de $Mg(OH)_2$	134
Figura 5.5.3: Sistema operacional – reator cônico.	135
Figura 5.5.4: Reator cônico– monitoramento do pH e concentrações de fósforo em função do tempo de operação.	136
Figura 5.5.5: Reator cônico - remoção de nutrientes com a utilização de fonte reagente alternativa na precipitação de estruvita.	136
Figura 5.5.6: MEV – análise dos cristais recuperados ao final da operação.	138
Figura 5.5.7: DRX – análise dos cristais recuperados ao final da operação.	139
Figura 5.5.8: Sistema operacional – reator de leito fluidizado / planta piloto.	140
Figura 5.5.9: Reator de leito fluidizado, planta piloto – monitoramento do pH e concentrações de fósforo em função do tempo de operação.	141
Figura 5.5.10: Reator de leito fluidizado - remoção de nutrientes com a utilização de fonte reagente alternativa na precipitação de estruvita.	142
Figura 5.5.11: Classificação granulométrica dos sólidos recuperados no reator ao final da operação.	144
Figura 5.5.12: MEV – análise dos cristais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.	144
Figura 5.5.13: DRX – análise dos cristais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.	145

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1.1: Valores de pK_{SO} e equilíbrios de solubilidade de possíveis precipitados.....	25
Tabela 1.1.2: Análise econômica do processo de remoção de NH_4^+ pela precipitação de estruvita.	28
Tabela 2.4.1: Planejamento experimental da análise univariada.....	52
Tabela 2.4.2: Codificação dos níveis dos fatores avaliados.	53
Tabela 2.4.3: Classificação das faixas de Índice Volumétrico de Lodo.....	55
Tabela 2.5.1: Matriz de planejamento experimental – análise multivariada.....	61
Tabela 2.5.2: Parâmetros considerados no cálculo do IVL.	68
Tabela 3.5.1: Caracterização do MgO industrial brasileiro.....	83
Tabela 3.5.2: Caracterização das suspensões de $Mg(OH)_2$ obtidas em diferentes condições de hidratação.....	85
Tabela 4.3.1: Solubilidade do fósforo de fontes variadas em diversos solventes.	102
Tabela 4.5.1: Caracterização da <i>farinha de osso</i> industrial.....	106
Tabela 5.4.1: Condições operacionais – reator cônico.	126
Tabela 5.4.2: Condições operacionais – reator de leito fluidizado, planta piloto.	129
Tabela 5.5.1: Caracterização do MgO industrial espanhol.....	132
Tabela 5.5.2: Caracterização da suspensão de $Mg(OH)_2$	132
Tabela 5.5.3: Análise semi-quantitativa da suspensão de $Mg(OH)_2$	134
Tabela 5.5.4: Índices de consumo das suspensões de $Mg(OH)_2$ nas diferentes etapas de operação.....	137
Tabela 5.5.5: Análise semi-quantitativa dos cristais obtidos ao final da operação.	140
Tabela 5.5.6: Índices de consumo das suspensões de $Mg(OH)_2$ nas diferentes etapas de operação.....	143
Tabela 5.5.7: Análise semi-quantitativa dos cristais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.....	145

LISTA DE QUADROS

Quadro 1.1.1: Precipitação de estruvita no Brasil – algumas contribuições.....	14
Quadro 2.3.1: Precipitação na remoção de $N-NH_4^+$ a partir de lixiviados de aterros sanitários.	46

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Mg-Acet	Acetato de magnésio
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
COT	Carbono orgânico total
Z_i	Carga iônica da espécie i
γ_i	Coefficiente de atividade da espécie i
C_{Ti}	Concentração total da espécie i
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
K_{25}	Constante de equilíbrio a 25°C
R	Constante universal dos gases
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DQO	Demanda química de oxigênio
DRX	Difração de raios-X
EDS	Energia dispersiva de raios-X
ΔH^0	Entalpia padrão da reação
EAA	Espectrofotometria de absorção atômica
I	Força iônica da solução
PAM	Fosfato de amônio e magnésio – Estruvita
$P-PO_4^{3-}$	Fósforo de ortofosfatos
α_i	Fração de ionização da espécie i
SI	Índice de saturação
IVL	Índice volumétrico de lodo
m_f	Massa final
m_i	Massa inicial
M	Massa molar
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NYSERDA	New York State Energy Research and Development Authority
$N-NH_4^+$	Nitrogênio amoniacal total = $[NH_4^+] + [NH_3]$
IAP	Produto da atividade iônica
P_{SO}	Produto de solubilidade absoluto
P_{CS}	Produto de solubilidade condicional
K_{SO}	Produto termodinâmico de solubilidade
n	Quantidade de espécies envolvidas
S_C	Razão de saturação crítica
RSU	Resíduos sólidos urbanos
NRp	Rúpias nepalesas – moeda
SST	Sólidos suspensos totais
T	Temperatura
TRH	Tempo de residência hidráulica
UBC	Universidade de British Columbia
VSZ	Velocidade de sedimentação zonal
WHO	World Health Organization

APRESENTAÇÃO

APRESENTAÇÃO DO DOCUMENTO E DO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Este documento foi organizado em seis capítulos, conforme detalhamento a seguir:

- **Capítulo 1:**

Introdução – Nesse capítulo tem-se a apresentação do objeto de estudo e problemas relacionados, além da apresentação do cenário brasileiro em relação ao tema e de uma fundamentação teórica baseada na literatura corrente. Tem-se, ainda, uma justificativa para o trabalho e a descrição de hipóteses oriundas da análise do problema, bem como questões norteadoras do trabalho.

- **Capítulo 2:**

Precipitação de Estruvita – Descrita como uma etapa de investigações preliminares, uma etapa de conhecimento da reação e do processo de precipitação de estruvita. A questão central do presente trabalho será apresentada através de estudos, que descrevem o estado da arte e apresentam as condições operacionais de aplicação do processo de precipitação na obtenção cristais de estruvita como produto. Como parte prática, será apresentada uma etapa de análise estatística das condições operacionais ótimas da precipitação a partir de soluções sintéticas, através de um planejamento experimental. Nessa primeira etapa serão utilizados sistemas *jar-tests* para o desenvolvimento das reações de precipitação de estruvita. Um estudo de sedimentabilidade da estruvita produzida, também será apresentado, necessário a um possível *scale up* do sistema.

- **Capítulo 3:**

Fontes Alternativas de Reagentes / Magnésio – Será apresentada a questão inovadora do presente trabalho através de estudos que utilizam fontes alternativas de reagentes na reação de precipitação de estruvita, tendo como foco a questão da viabilidade econômica do processo. Como parte prática, um composto industrial e de baixo custo de MgO será submetido a diferentes condições de hidratação e, assim, avaliado como fonte de alcalinidade e íons magnésio necessários à reação em termos da remoção de N-NH₄⁺. As condições operacionais ótimas, obtidas no Capítulo 2, através do planejamento experimental serão adotadas, e a qualidade dos cristais avaliada.

- **Capítulo 4:**

Fontes Alternativas de Reagentes / Fósforo – Tendo como foco, também, a utilização de fontes alternativas de reagentes no processo de precipitação, será avaliada a utilização de *farinha de osso*, um resíduo da indústria alimentícia, como fonte de íons fosfato necessários à reação. Será verificado o desempenho desse reagente alternativo, em termos da remoção de nutrientes, $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$, e da qualidade dos cristais obtidos. O uso concomitante da *farinha de osso* e da suspensão de $Mg(OH)_2$ obtida na melhor condição apontada no Capítulo 3, também será avaliado sob as condições operacionais ótimas obtidas no Capítulo 2.

- **Capítulo 5:**

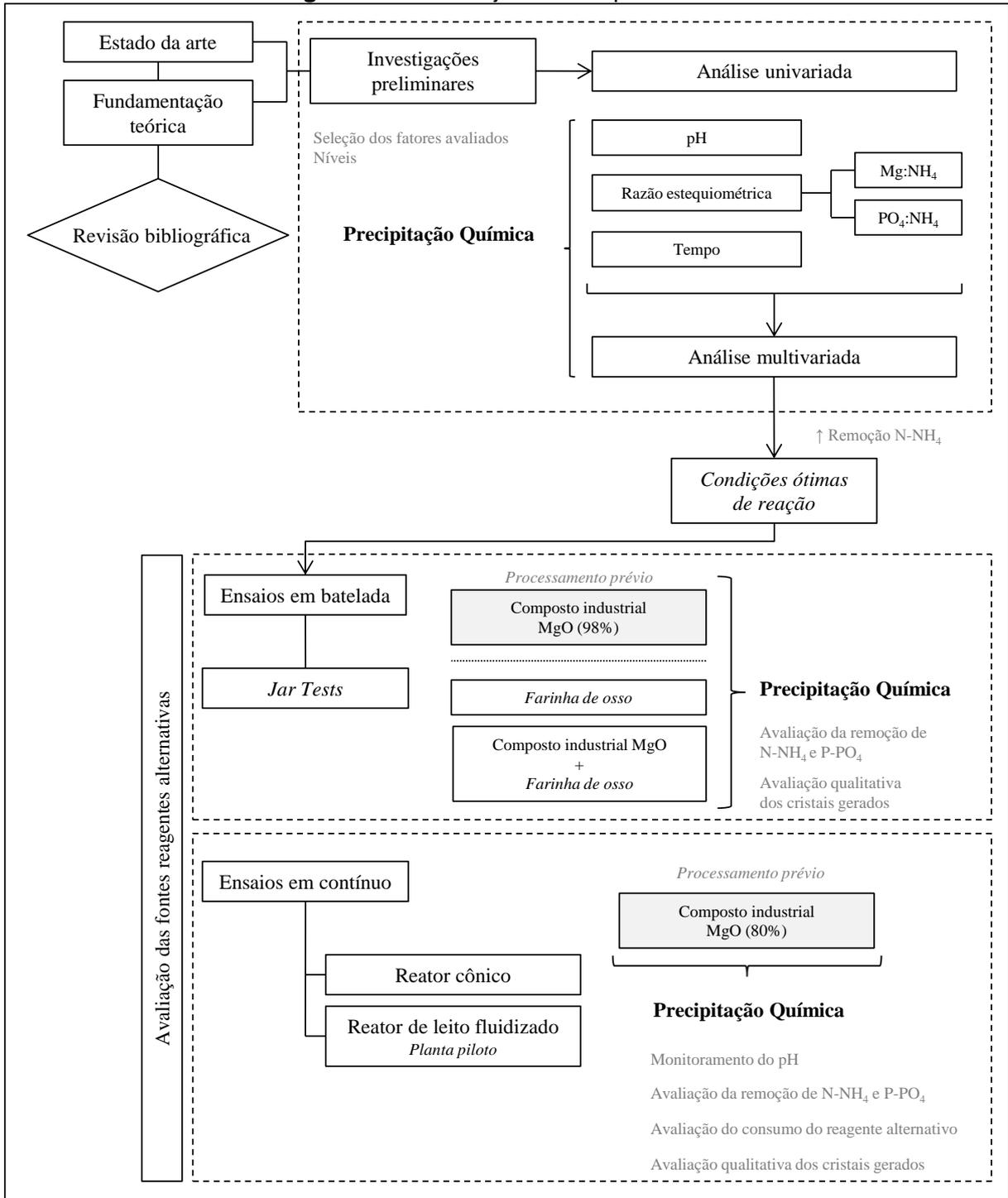
Reatores semi-contínuos – Nesse capítulo será apresentado o trabalho desenvolvido em modalidade *Doutorado Sanduíche* na Universidade de Santiago de Compostela - Espanha, sob orientação do Prof. Dr. Juan Manuel Garrido, no período de Abril a Dezembro de 2013. Operações em semi-contínuo de precipitação de estruvita serão apresentadas em dois sistemas: um reator cônico e um reator de leito fluidizado, em escala piloto. Como fonte reagente alternativa, um composto industrial MgO será utilizado sob condições de hidratação similares às adotadas no Capítulo 3. Será realizada uma avaliação dos sistemas, em termos do controle operacional de pH, remoção de nutrientes, consumo de $Mg(OH)_2$ em suspensão e qualidade dos cristais obtidos.

- **Capítulo 6:**

Conclusões – Por fim, serão destacados os principais resultados obtidos no trabalho e será feita uma avaliação geral do processo de precipitação, utilizando fontes alternativas de reagentes e correlacionando as diferentes condições e sistemas empregados.

As etapas apresentadas podem ser identificadas dentro do contexto geral de planejamento experimental, demonstrado na Figura 1.0.0.

Figura 1.0.0: Planejamento experimental.



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A precipitação de estruvita como técnica de remoção de nutrientes a partir de efluentes líquidos

1 INTRODUÇÃO

1.1 O Problema: Nutrientes em Corpos D'Água

Um grave problema decorrente de uma inadequada gestão de efluentes líquidos é a eutrofização dos corpos d'água, consequência do aporte de nutrientes, tais como nitrogênio amoniacal total (N-NH₄⁺) e fósforo (P-PO₄³⁻).

A amônia é consequência da hidrólise e fermentação da fração biodegradável do substrato, sendo que em corpos d'água, em alta concentração, além de ser tóxica aos peixes e microrganismos autotróficos implica, também, no consumo de oxigênio dissolvido através da oxidação à forma de nitrato, favorecendo assim, a eutrofização. Segundo Giordano *et al.* (2002), a amônia é um importante traçador da contaminação nos corpos hídricos.

Em meio aquoso a molécula de amônia encontra-se em equilíbrio com o cátion amônio, assim a concentração total de nitrogênio amoniacal corresponde à soma das espécies NH₃ e NH₄⁺, sendo que, em pH neutro um percentual considerável das espécies de nitrogênio apresenta-se na forma iônica, juntamente com outros compostos nitrogenados, tais como nitrito e nitrato, que são as formas oxidadas predominantes em meio aquoso (SAWYER *et al.*, 1994).

O lançamento de amônia em corpos d'água é responsável por um desequilíbrio ambiental, com a interrupção do ciclo do nitrogênio, uma vez que o balanço deste elemento depende da combinação das atividades de fixação: amonificação, nitrificação, desnitrificação, assimilação e desassimilação. Para restaurar o balanço de um sistema aquático é necessário explorar os mecanismos biológicos e físico-químicos dentro do ciclo do nitrogênio, para eliminar o acúmulo de compostos nitrogenados.

Em face dos problemas de saúde pública e a preservação dos mananciais, padrões e normas cada vez mais restritivas têm sido regulamentados por órgãos ambientais, no que se refere ao lançamento de efluentes em corpos d'água.

A Resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), alterada pela Resolução 430/2011 (BRASIL, 2011), estabelece em seu artigo 34, que os efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados, diretamente ou indiretamente, no corpo d'água, desde que obedeçam às condições e padrões previstos.

O lançamento de efluentes em um determinado corpo receptor deve observar, ainda, os padrões referentes à classe de enquadramento do curso d'água em questão, nesse sentido, o artigo 18 da Resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011) estabelece que o efluente não deverá causar ou possuir potencial para causar efeitos tóxicos aos organismos aquáticos do corpo receptor.

Os padrões estabelecidos para classificação dos cursos d'água, que provavelmente irão receber o efluente, deverão ser adequados a um valor limite igual a 20 mg.L^{-1} para o parâmetro em questão - *Nitrogênio Amoniacal Total*.

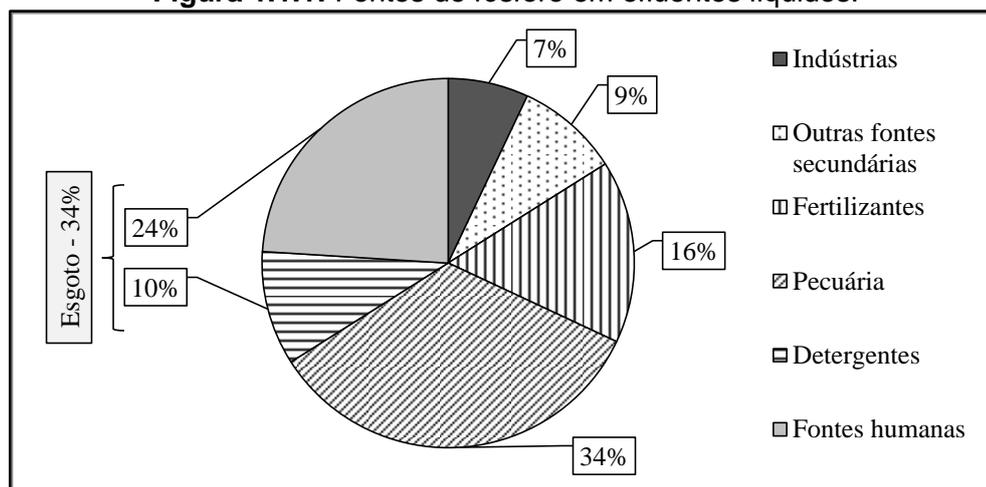
Aidar (2012) reporta o fósforo como nutriente crítico, ou seja, que a sua concentração varia inversamente com o nível de produção primária, quantidade de matéria prima produzida diretamente da matéria orgânica e inorgânica solúvel contida na água. Assim, dada a ubiquidade de cianobactérias fixadoras de nitrogênio, Sawyer (1968) propôs que apenas o aporte de fósforo pode ser responsabilizado pela eutrofização, o que é aceito até hoje (WHO, 2006).

Proveniente de fonte não renovável, as rochas fosfatadas, e com o aumento crescente da demanda desse nutriente pela agricultura, na forma de P_2O_5 , tecnologias de recuperação e de melhoria da eficiência de produção tem sido priorizadas no contexto mundial.

Com os subsídios oferecidos pelo governo ao setor agrícola, há uma aplicação excessiva de fertilizantes que, muitas das vezes, se apresentam de forma ineficiente aos fins empregados (GARCÍA, 2006), fato que contribui para o aumento dos teores de fósforo em corpos hídricos e, com o agravamento da eutrofização, fica evidente a lacuna de sustentabilidade no ciclo do fósforo.

Segundo Rahman *et al.* (2014), as fontes de fósforo em efluentes líquidos são oriundos das seguintes fontes, apresentadas na Figura 1.1.1.

Figura 1.1.1: Fontes de fósforo em efluentes líquidos.



Fonte: Rahman *et al.* (2014).

De acordo com a legislação brasileira, CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), o teor de fósforo não é um padrão de emissão. Porém, esse parâmetro é considerado no enquadramento de corpos d'água, de forma que qualquer lançamento de efluente não poderá resultar em um aumento na sua concentração para além do limite da classe na qual o corpo receptor se enquadra. Além disso, o artigo 17 estabelece que o órgão ambiental poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trecho onde ocorra a captação para o abastecimento público.

1.2 Tratamentos Físico-Químicos e a Precipitação

A precipitação se encontra dentro de uma série de tecnologias de tratamentos denominados físico-químicos e que permitem a adequação de parâmetros ambientais de efluentes, explorando tanto propriedades físicas, quanto propriedades químicas das espécies envolvidas.

É a mais antiga tecnologia de remoção/recuperação de nutrientes ainda aplicada atualmente, isso devido à sua simplicidade e capacidade na remoção de substâncias, tais como fósforo. Uma das técnicas mais utilizadas é a precipitação pelo emprego de sais de alumínio (divalentes ou trivalentes), que convertem o fósforo solúvel em um sólido que é, posteriormente, recuperado.

Segundo Kurniawan, Lo e Chan (2006), a seleção da tecnologia mais adequada para o tratamento de efluentes envolve fatores como: características do líquido, aplicabilidade e

limitação das técnicas, alternativas de descarte do efluente, relação custo-benefício, exigências legais e impacto ambiental.

Segundo Renou *et al.* (2008), os tratamentos físico-químicos incluem a redução de sólidos suspensos, partículas coloidais, material em suspensão e cor; e podem ser classificados em:

- Adsorção;
- Coagulação / Floculação;
- Oxidação química;
- Precipitação;
- Sedimentação.

A precipitação tem sido empregada no tratamento de água bruta e no tratamento das mais diversas tipologias de águas residuárias. É uma técnica que pode ser simplificada definida como o emprego de produtos químicos para a remoção das substâncias dissolvidas e em suspensão por meio de uma reação química, em que o precipitado formado possa ser removido por sedimentação (DEZOTTI, 2008).

As técnicas convencionais de nitrificação - desnitrificação biológica, amplamente utilizadas na remoção de $N-NH_4^+$ oriundo de efluentes industriais e domésticos, são técnicas pouco eficazes no tratamento de lixiviado e demais efluentes com elevada carga de nutrientes. Devido às altas concentrações desse parâmetro no lixiviado, é necessário um longo tempo de residência hidráulica (TRH), a fim de reduzir a toxicidade de $N-NH_4^+$. Além disso, a alta salinidade e a gama de elétrons doadores presentes, especialmente nos lixiviados estabilizados, são obstáculos adicionais aos tratamentos biológicos (DI IACONI *et al.*, 2010).

Conhecendo tais limitações, os processos físico-químicos têm sido amplamente estudados, não apenas no tratamento de lixiviados, mas, também de toda a gama de efluentes líquidos que contém elevado teor de nutrientes. Aqui, destaca-se, o processo de precipitação com a geração de cristais de estruvita.

Em estudos realizados por Tengrui *et al.* (2007), um lixiviado bruto, antigo e de características estabilizadas foi tratado, de forma comparativa, por um sistema biológico, reator biofilme de batelada sequencial, e por um sistema de precipitação de estruvita.

Concluiu-se que a precipitação é um método mais rápido para o tratamento do lixiviado se comparado ao tratamento biológico. Da análise dos resultados do líquido sobrenadante, demonstrou-se que a concentração de nitrogênio amoniacal foi reduzida pela precipitação de forma muito eficiente. Observou-se que em condições de razão estequiométrica igual a $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ igual a 1:1:1 e, apenas 15 minutos de reação, resultou uma remoção de 97,5% de amônia.

A elevada salinidade resultante da precipitação utilizando reagentes puros, como $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$, é um fator apontado pelos autores, que pode comprometer uma etapa posterior de tratamento biológico, por inibir a atividade microbiana. Não obstante o lixiviado, por si só, poder apresentar uma salinidade em termos de cloreto de, até 6900 mg.L^{-1} (SOUTO, 2009).

Atualmente, a precipitação tem sido empregada como técnica de recuperação de nutrientes integrada ao tratamento de diversas tipologias de efluentes, como por exemplo: oriundos da digestão anaeróbia, tratamento de efluentes de coqueria em indústrias siderúrgicas, tratamento de efluentes de indústrias de bebidas, dentre outros.

De acordo à complexidade da composição desses efluentes, se faz necessário a combinação de dois ou mais processos de tratamento, já que a maioria das estações não apresentam eficiência para a adequação de parâmetros em processos e estágios únicos.

A precipitação de estruvita foi avaliada por Kabdasli, Tünay e Özcan (2009) sob duas situações, a partir de efluentes brutos de abatedouros e como etapa de refino pós-tratamento biológico do mesmo efluente. Verificaram que reações de precipitação, ocorrendo em valores de pH numa faixa de 9,0 - 9,5 promoveram uma redução na concentração de nitrogênio, para valores na faixa de 20 a 30 mg.L^{-1} , independente das concentrações iniciais.

Segundo os autores, a aplicação da precipitação de estruvita, tanto em etapa de pré quanto de pós-tratamento, resultou em efluentes de qualidades semelhantes, proporcionando benefício adicional à etapa biológica, demonstrando ser um processo viável na obtenção de um lodo com potencial destinação e aplicação na indústria de fertilizantes.

Os tratamentos físico-químicos utilizados para a adequação de efluentes líquidos estão integrados em uma série, como etapas de pré-tratamento ou refino, ou, ainda, no tratamento de poluentes específicos, como *stripping* para amônia (RENOU *et al.*, 2008; SOUTO, 2009).

O *stripping* se destaca como um dos métodos mais efetivos para a remoção de $N-NH_4^+$ onde a remoção consiste na aplicação de um fluxo de ar, que interage em contracorrente com o meio aquoso, promovendo a transferência de massa da amônia para a fase gasosa, que pode ser posteriormente absorvida por um ácido forte, ou lançada, diretamente, para a atmosfera (DEZOTTI, 2008).

Como em meio neutro a amônia encontra-se ionizada é necessário promover o aumento do pH para que haja o deslocamento do equilíbrio iônico, favorecendo, assim, o aumento da concentração de amônia livre, que é, portanto, mais volátil (KURNIAWAN; LO; CHAN, 2006).

No Brasil, segundo Castilhos Jr. *et al.* (2006), os processos físico-químicos ainda são pouco aplicados no tratamento de lixiviados de aterros sanitários, porém, apresentam aplicações mais cotidianas no tratamento de efluentes urbanos e industriais.

1.2.1 Histórico da Precipitação de Estruvita

A estruvita é um mineral que foi encontrado, pela primeira vez, embaixo da igreja de St. Nicolai, Hamburgo, na Alemanha, e é costumeiramente visto em cavernas de guano de pássaros e morcegos, em deposições superficiais. É um mineral que já foi estudado por diversos campos da ciência, especialmente a nefrologia e a veterinária, devido ao grande potencial de formação, a partir da urina, de cálculos renais (EISNER; DESHMUKH; LANGE, 2014).

Cristais de estruvita têm uma ocorrência em áreas de grande turbulência e em meios básicos, onde sua solubilidade diminui. Os cristais surgem mais frequentemente em meios com elevados teores de fosfato e nitrogênio, tais como paredes de tubulações e superfícies de equipamentos da digestão anaeróbia e processos de pós-digestão (OHLINGER; YOUNG; SCHROEDER, 1998). A literatura reporta a ocorrência de estruvita, ainda, em vários meios biológicos como sistemas em decomposição de matéria orgânica humana e animal, em dejetos de resíduos agrícolas tais como, pecuária, suinocultura e piscicultura (BEN OMAR; ENTRENA; GONZÁLEZ-MUNOZ, 1994; COE; EVAN; WORCESTER, 2005).

Historicamente, grande parte da literatura e dos estudos envolvendo a precipitação de estruvita aborda aspectos relacionados em como evitar a formação desse sólido em tubulações e equipamentos de plantas de tratamentos de efluentes. Efluentes de digestão anaeróbia

possuem elevados teores de fosfato, amônio, além de elevados valores de pH, condições ideais à formação desse mineral, apresentado na Figura 1.1.2 (PARSONS; SMITH, 2008).

Figura 1.1.2: Precipitados de estruvita em tubulações de sistemas de tratamentos de efluentes.



Fonte: Parsons e Smith (2008).

Segundo Le Corre *et al.* (2009), os primeiros problemas com estruvita foram observados em 1937, em um sistema de digestão de lodos em múltiplos estágios, e foram descritos como uma “crosta de material cristalino”. Alguns estudos indicam elevados custos associados ao acúmulo involuntário de estruvita por precipitação em tubulações de estações de tratamento de médio porte (DOYLE; PARSONS, 2002).

Tecnologias testadas até o momento, para solucionar este problema, incluem a instalação de dispositivos para a redução da dureza da água de digestão, a adição de fosfatos metálicos e outros inibidores, como cloreto de ferro, e, finalmente, a acidificação das linhas de efluentes líquidos (MAMAIS *et al.*, 1994; DOYLE *et al.*, 2003). As estratégias acima mencionadas podem ser dispendiosas e, em algumas situações impraticáveis, podendo minimizar o problema, não eliminá-lo por completo (BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008).

Enquanto a preocupação cresce sobre a gestão de nutrientes em águas residuárias e dejetos da pecuária, pesquisas sobre a aplicação da precipitação controlada de estruvita aumentaram em todo o mundo, com destaques para países como: Canadá, Holanda, Austrália e Japão, que já possuem vários estudos concluídos (NYSERDA, 2006).

Cenário Brasileiro

Apesar de possuir um grande potencial, o Brasil ainda apresenta, de forma muito discreta, estudos envolvendo a remoção de nutrientes pela precipitação de estruvita e, somente a partir dos últimos anos, o país tem realizado contribuições no cenário internacional.

Moreira (2009) realizou um dos primeiros estudos brasileiros com foco na busca de fontes alternativas de reagentes na precipitação de estruvita, tendo em vista a redução de custos do processo. Avaliou-se o custo operacional e econômico para a utilização de resíduos industriais, como fontes de íons fosfato e magnésio, na obtenção de estruvita, a partir de lixiviados reais de aterros sanitários. Como reagentes alternativos o autor utilizou a *borra de fosfato*, um resíduo oriundo de processos de tratamento de superfícies metálicas por fosfatização, além de *brucita escura*, um resíduo oriundo da decomposição térmica da magnesita ($MgCO_3$) na produção de refratários cerâmicos. Resultados indicaram a possibilidade de se obter uma remoção de $N-NH_4^+$ igual a 76%, em etapa única, utilizando tais resíduos industriais previamente processados. Uma análise econômica, tendo em conta o consumo de reagentes, comprovou uma queda em cerca de 75% no custo total do processo.

Foletto *et al.* (2013a) trataram um efluente de suinocultura com alto teor de nitrogênio e fósforo através da técnica de precipitação de estruvita. Como resultado, foi verificado que a operação é fortemente influenciada por valores distintos de pH, além disso, uma concentração elevada de nitrogênio na alimentação não influenciou o processo. Os sólidos obtidos em pH 9,5 foram analisados por diversas técnicas instrumentais, que revelaram a estruvita em uma fase cristalina pura. Foi avaliado ainda, em outro estudo (FOLETTO *et al.*, 2013b), que diferentes fontes de magnésio, MgO ou $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, não influenciaram a formação de cristais de estruvita a partir do mesmo tipo de efluente.

Com um enfoque inovador e distinto das abordagens apresentadas na literatura, Foletto *et al.* (2013c) avaliaram a eficiência da estruvita obtida numa atuação como adsorvente para tintura de couro a partir de soluções aquosas. Modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich foram utilizados satisfatoriamente no ajuste dos dados de adsorção na representação do processo. Análises de parâmetros termodinâmicos comprovaram que esse processo de adsorção é rápido, espontâneo e, naturalmente, exotérmico.

Avaliando fontes alternativas de reagentes ao processo de precipitação de estruvita, Foletto *et al.* (2013d) utilizaram resíduos da indústria de bebidas de cola como fonte de fósforo. Os autores verificaram a formação de cristais puros de estruvita e constataram possibilidade de obtenção desse sólido por meio desse método alternativo e de custo reduzido em termos do consumo de reagentes.

Em um estudo recente, Xavier *et al.* (2014) avaliaram a recuperação efetiva de fósforo a partir de sobrenadante bruto do processo de digestão anaeróbia de lodo de esgoto. A precipitação de estruvita foi obtida através da adição de $Mg(OH)_2$ ou $MgCl_2$ como fontes de magnésio, em uma razão equimolar e em condição de excesso com relação ao fosfato. Trabalhou-se em valores de pH iguais a 8, 9 e 10 em condições de rápida agitação, 300 rpm. Como resultados, remoções de 90,6% de fosfatos e 29% de amônio foram obtidas, que resultaram um efluente com concentrações residuais de 23 mg.L^{-1} e 265 mg.L^{-1} , respectivamente.

Outros estudos, apresentados como dissertações de mestrado, avaliando fatores com a identificação das melhores condições de operação, merecem destaque e são elencados no Quadro 1.1.1, abaixo.

Quadro 1.1.1: Precipitação de estruvita no Brasil – algumas contribuições.

Autor	Ano	Título	Principais resultados
DINIZ, D.T.L	2010	Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação com formação de estruvita.	Melhor remoção de $N-NH_4^+$ em pH 9,0, igual a 85,6%, na combinação de reagentes sintéticos de Mg^{2+} e PO_4^{3-} em uma relação 1,5 vez superior à concentração de N. Condições aplicadas a um lixiviado bruto.
CAMARGO, C.C.	2012	Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: remoção de amônia por formação de estruvita	Melhor remoção de NH_3 , superior a 99%, foi obtida em pH ótimo de 8,75 e uma proporção molar de $NH_4^+ : Mg^{2+} : PO_4^{3-}$ igual a 1:1,8:1,4 considerando uma ordem adequada de adição dos reagentes. Condições aplicadas a um lixiviado bruto.
LIRA, L.F.G.	2012	Recuperação de fósforo por cristalização de estruvita.	As melhores condições de cristalização, a partir de uma água sintética com elevadas concentrações iniciais, foram: razão Mg:N:P igual a 1,3:1:1; pH igual a 10 e 5 minutos de reação a 60 rpm.

Por fim, cita-se os estudos desenvolvidos por Aidar (2012), que avaliou fatores intervenientes ao processo de cristalização da estruvita para a recuperação de fósforo de esgoto. O autor avaliou a influência das condições de supersaturação do sistema de cristalização, presença de íons de cálcio no meio reacional, além da temperatura de secagem dos cristais de estruvita. Como resultados, o autor verificou que a recuperação do fósforo como cristais de estruvita é possível, quimicamente, tanto para esgoto doméstico (efluente de UASB e de digestor anaeróbio mesmo com elevado teor de cálcio), quanto para urina pura. Foi observado que um aumento no estado de supersaturação do meio pode aumentar ou diminuir a eficiência de

cristalização, dependendo do estado inicial do sistema, e que as condições ótimas operacionais devem ser avaliadas para especificidades de cada caso.

Na presença de cálcio (e carbono inorgânico), identificou-se que a fase majoritariamente precipitada é CaCO_3 amorfo e que, mesmo não possuindo fósforo e magnésio em sua estrutura, adsorve-os da solução, fato que impossibilita estimar a pureza da estruvita obtida pelo consumo dos reagentes. Concluiu-se, ainda, que, quando a estruvita passa por um processo de secagem a temperaturas elevadas, superiores a pouco mais de 40°C , a mesma se converte em outros sais, o que impossibilita sua identificação por métodos convencionais de análise.

De forma geral, avaliando os estudos brasileiros, observa-se um padrão - todos são desenvolvidos em escala laboratorial, utilizando sistemas controlados como *jar-tests*, e têm como foco principal a seleção de condições ótimas de operação da tecnologia de precipitação em situações específicas.

Ainda não existem documentados estudos nacionais em escala piloto, que simulem condições reais ou, até mesmo, utilizando reatores, como os de leito fluidizado, tão comuns em estudos internacionais semelhantes. Nota-se que esse é um primeiro passo para um possível *scale up* do sistema e implantação efetiva dessa tecnologia em uma série de tratamentos de efluentes, logo, ainda há uma grande demanda de conhecimento a ser desenvolvido nessa linha de pesquisa dentro da realidade brasileira.

1.2.2 A Química da Precipitação de Estruvita

Devido à sua alta efetividade, taxa de reação, simplicidade e sustentabilidade ambiental, a precipitação de nitrogênio amoniacal pela formação de estruvita é uma alternativa válida na remoção de nutrientes de efluentes líquidos (DI IACONI *et al.* 2010).

Contendo magnésio, amônio e fosfato em concentrações equimolares, a estruvita, também conhecida como PAM, é um cristal branco, com estrutura cristalina ortorrômbica e de baixa solubilidade em água ($0,018 \text{ g} / 100 \text{ mL}$ a 25°C). Sua precipitação é controlada pelo pH, condições de supersaturação, temperatura, presença de núcleos de cristalização (sementes), fontes de reagentes químicos, além da presença de impurezas no meio (DOYLE; PARSONS, 2002; KIM *et al.*, 2007; RUDDLE, 2013).

Por conter nitrogênio e fósforo em proporções definidas, apresenta elevado valor agregado, pela possível aplicação na indústria de fertilizantes, uma estratégia viável, uma vez que a demanda global por nutrientes agrícolas nitrogenados se encontra em constante crescimento (ULUDAG-DEMIRER; DEMIRER; CHEN, 2005).

A equação genérica da reação de precipitação pode ser representada pela Equação 1.1 (com $n = 1, 2,$ ou $3;$ de acordo com o pH da solução) (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011; DOYLE; PARSONS, 2002):



Cristais são sólidos resultantes de um processo de precipitação cujas moléculas são arranjadas ordenadamente em um padrão de repetição, que se estende nas três dimensões espaciais. A precipitação, como no caso da estruvita, é um processo tanto físico como químico, sendo que a etapa física pode ser governada por fases de nucleação e crescimento desses cristais.

A nucleação inicia-se em condições de supersaturação, quando a solução contém uma concentração de íons dissolvidos superior à permitida em condições de equilíbrio. Assim, há uma combinação entre os íons componentes dando origem a pequenos cristais embriões. A fase de crescimento dos cristais ocorre seguida à nucleação, na medida em que os íons, difusos na solução, migram para a superfície dos núcleos formados, aderindo-se a eles. Esse processo ocorre de forma contínua até que a condição de supersaturação tenha sido superada e um novo equilíbrio, estabelecido. Nesse novo equilíbrio, tem-se uma solução saturada, em que as partículas de soluto não dissolvidas se encontram em equilíbrio com a solução (SOHNEL; GARSIDE, 1992).

Um trabalho de modelagem para a determinação da cinética de nucleação e crescimento de cristais de estruvita foi desenvolvido por Hanhoun *et al.* (2013). Uma metodologia baseada em um modelo termodinâmico previamente estabelecido, onde o controle do pH e condições de supersaturação são utilizados como parâmetros-chave. Os resultados obtidos pelos autores são de grande importância no design de um reator de precipitação de estruvita e para o desenvolvimento de uma metodologia de controle do crescimento dos cristais.

A química da solução exerce um papel importante na precipitação da estruvita. Um modelo termodinâmico, proposto por Ali, Schneider e Hudson (2005) demonstraram que o pH da

solução e a concentração de íons livres das espécies dissolvidas são parâmetros que influenciam o processo de forma muito significativa.

Mais recentemente, Ali e Schneider (2008) verificaram que a maioria dos pesquisadores abordam a cinética da precipitação de estruvita a partir da avaliação do decaimento das concentrações das espécies envolvidas ($C_{inicial} - C_{equilíbrio}$) e da taxa de supersaturação (dC/dT), onde C é a concentração da espécie no meio reacional (NELSON; MIKKELSEN; HESTERBERG, 2003). Os autores verificaram que alguns estudos têm abordado de forma muito simplista a cinética da estruvita, considerando apenas a relação entre as concentrações, ignorando aspectos reais da termodinâmica da reação como a distribuição do tamanho de partículas dos cristais e seu efeito no crescimento dos cristais em função da solução de supersaturação.

Assim, Ali e Schneider (2008) propuseram um modelo cinético mais rigoroso, considerando o crescimento do tamanho médio dos cristais de estruvita, em função da termodinâmica relacionada à supersaturação da solução.

A condição de supersaturação da solução é o parâmetro chave da cristalização, que depende do pH e da concentração da solução. No presente caso, as soluções contêm íon na forma de magnésio, amônio e fosfato, além de complexos incluindo: Mg^{2+} , $MgOH^+$, $MgH_2PO_4^+$, $MgHPO_4$, $MgPO_4^-$, H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , NH_3 e NH_4^+ .

As concentrações totais dos constituintes (C_T) de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} são a soma das concentrações iônicas dos complexos e íons livres, ilustradas, respectivamente nas equações a seguir:

$$C_{TPO_4} = [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (1.2)$$

$$C_{TMg} = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \quad (1.3)$$

$$C_{TNH_4} = [NH_3] + [NH_4^+] \quad (1.4)$$

Os equilíbrios termodinâmicos das espécies envolvidas, bem como os valores das constantes de equilíbrio, estão intimamente relacionados com o pH da solução, através das concentrações de H^+ e OH^- e considera a constante de ionização da água ($k_w = [H^+][OH^-]$), igual a 10^{-14} .

As constantes de equilíbrio encontradas na literatura são usualmente determinadas a uma temperatura padrão de 25°C. Assim, um fator de correção deve ser introduzido quando as soluções se encontram em temperaturas diferentes (RAHAMAN *et al.*, 2014). A equação de *Van't Hoff* é utilizada no ajuste das constantes de equilíbrio a valores de temperaturas (T) diferentes do padrão (T_0), Equação 1.5.

$$\ln(K) = \ln(K_{25}) - \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (1.5)$$

Onde K_{25} é a constante de equilíbrio a 25°C, ΔH^0 é a entalpia da reação e R é a constante universal dos gases (8,314 J.mol⁻¹. K⁻¹).

A força iônica da solução (I) é utilizada na determinação dos coeficientes de atividade (γ_i) e pode ser calculada pelas relações definidas, baseada no produto das concentrações iônicas de cada espécie, C_i (Mg²⁺, NH₄⁺ e PO₄³⁻) com a respectiva carga, Z_i . Conforme Equação 1.6, abaixo:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i Z_i^2 \quad (1.6)$$

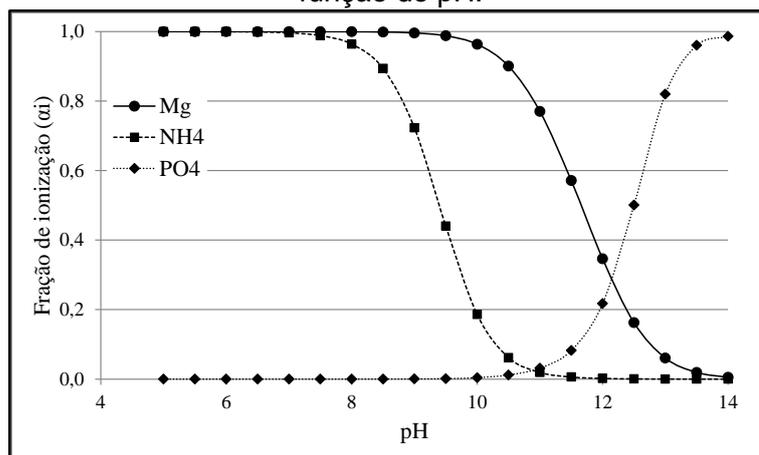
O coeficiente de atividade pode ser determinado através de uma variedade de relações empíricas, incluindo a equação de *Debye-Hückel*, além da aproximação de *Gütelberg*, equação de *Davis* e de *Bromley*. A opção pela relação mais adequada se dá pelo enquadramento da força iônica do meio às faixas de valores previamente determinados. A incorporação da atividade iônica contribui na obtenção de cálculos mais reais acerca do equilíbrio termodinâmico.

As frações de ionização (α_i) podem ser definidas pelo quociente entre a concentração do íon livre e a concentração total de cada espécie envolvida. Conforme Equação 1.7, abaixo:

$$\alpha_i = \frac{[i]}{C_{Ti}} \quad (1.7)$$

A variação das frações iônicas das espécies efetivamente responsáveis pela precipitação da estruvita em função do pH são apresentadas na Figura 1.1.3:

Figura 1.1.3: Especificação de principais íons envolvidos na precipitação de estruvita em função do pH.



A relação matemática entre os parâmetros apresentados pode ser evidenciada através do produto termodinâmico de solubilidade da estruvita (K_{SO}), descrito pela seguinte Equação 1.8:

$$K_{SO} = (C_{TMg} \alpha_{Mg} \gamma_{Mg}) \cdot (C_{TNH_4} \alpha_{NH_4} \gamma_{NH_4}) \cdot (C_{TPO_4} \alpha_{PO_4} \gamma_{PO_4}) \quad (1.8)$$

De acordo com o reportado por Le Corre *et al.* (2009), a solubilidade de um composto químico pode ser quantificada como o máximo do soluto dissolvido em 1 L de solução saturada, sob condições precisas de temperatura e considerando a natureza das espécies envolvidas, sendo uma função da temperatura e pressão.

Dois tipos de produtos de solubilidade descrevem o *status* da solubilidade de uma solução – produto de solubilidade condicional (P_{CS}) e o produto da concentração molar analítica, ou produto de solubilidade absoluto (P_{SO}). P_{CS} está relacionado com propriedades da solução, tais como a fração de ionização, coeficientes de atividade e o produto termodinâmico de solubilidade da estruvita. Já o P_{SO} está relacionado com as concentrações molares analíticas de todas as espécies envolvidas (ALI; SCHNEIDER, 2008; FORREST *et al.*, 2008).

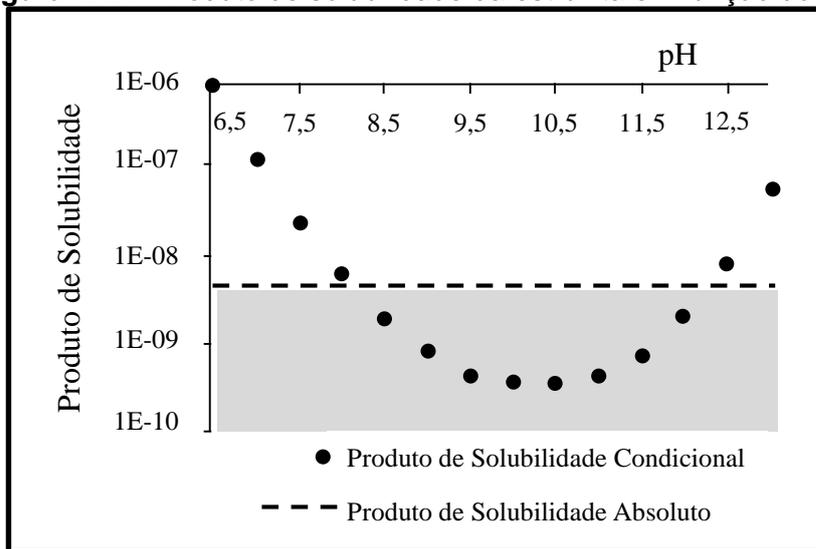
Assim, tem-se por definição:

$$P_{CS} = \frac{K_{SO}}{(\alpha_{Mg} \gamma_{Mg}) \cdot (\alpha_{NH_4} \gamma_{NH_4}) \cdot (\alpha_{PO_4} \gamma_{PO_4})} \quad (1.9)$$

$$P_{SO} = C_{TMg} \cdot C_{TNH_4} \cdot C_{TPO_4} \quad (1.10)$$

Soluções que apresentam valores de $P_{CS} < P_{SO}$, se encontram em condições de supersaturação, demonstrada na Figura 1.1.4. Já soluções que apresentam valores de $P_{SO} = P_{CS}$, se encontram em condições de saturação e, por outro lado, quando ocorrem valores de $P_{CS} > P_{SO}$, há uma condição de não-saturação.

Figura 1.1.4: Produto de solubilidade da estruvita em função do pH.



Fonte: Adaptado de Ali, Schneider e Hudson (2005).

A relação entre o produto de solubilidade e o pH indica que a solubilidade da estruvita reduz à medida que o pH aumenta, atingindo uma faixa de solubilidade mínima em valores de 8,1 - 12,1; assim, há um aumento do potencial de precipitação da solução em valores de pH acerca dos mencionados (DOYLE *et al.*, 2003; GUNAY *et al.*, 2008).

Roncal-Herrero e Oelkers (2011) investigaram a dissolução e precipitação da estruvita em função do pH. Os resultados experimentais sugerem que as taxas de dissolução e precipitação da estruvita são significativamente mais elevadas do que as de outros minerais fosfatados. Tal fato indica que, tanto em soluções aquosas supersaturadas, quanto em soluções insaturadas, tem-se uma evolução rápida do sistema para o equilíbrio.

De acordo com os autores, esse equilíbrio permite que a estruvita tampona prontamente esses nutrientes, muitas vezes os limitando, uma forma eficiente de evitar eventuais efeitos nocivos da eutrofização. Essa propriedade torna a estruvita uma excelente fonte de nutrientes para uma agricultura sustentável.

De acordo com Ohlinger, Young e Schroeder (1998) o logaritmo negativo do produto de solubilidade da estruvita (pK_{SO}) é igual a 13,26, porém, alguns autores reportam valores com

alguma discrepância para o mesmo parâmetro (BHUIYAN, MAVINIC; BECKIE, 2007). De acordo com Andrade e Schuiling (2001) isso pode ser devido a:

- O produto de solubilidade ter sido obtido através de equilíbrios aproximados;
- O efeito da força iônica ser frequentemente negligenciado;
- Balanços de massa e equações de eletroneutralidade não serem sempre utilizados;
- Diferentes espécies químicas serem selecionadas no cálculo;
- Variações devido à presença de complexos orgânicos e inorgânicos, bem como de espécies dissolvidas formadas entre os constituintes principais da estruvita;
- O valor do produto de solubilidade determinado para certa temperatura não ser extrapolado para força iônica zero.

As propriedades termodinâmicas da solução especificam o estado de saturação, concentração de íons livres, concentração molar dos complexos iônicos e o estado da precipitação. Frequentemente, o grau de supersaturação é expresso através da razão de saturação crítica (S_c), que relaciona o P_{CS} e P_{SO} , de acordo com a expressão a seguir:

$$S_c = \left(\frac{P_{SO}}{P_{CS}}\right)^{\nu} \quad (1.11)$$

Onde ν se refere à quantidade de espécies envolvidas, no caso da estruvita anidra, $\nu = 3$. Outra forma de expressar a saturação de um sistema é através do índice de saturação (SI) onde:

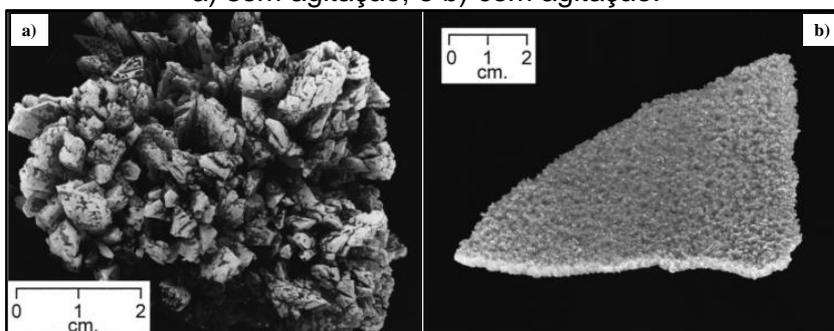
$$SI = \text{Log} \left(\frac{P_{SO}}{P_{CS}}\right) \quad (1.12)$$

Aqui, também cabe a análise feita anteriormente: quando $SI > 0$, a solução é supersaturada e a precipitação ocorre espontaneamente. Quando $SI = 0$, a solução está em estado de equilíbrio, e com $SI < 0$ a solução está em condição de não-saturação (PASTOR *et al.*, 2008).

Kim *et al.* (2009) verificaram o efeito da agitação no processo de precipitação da estruvita. Tanto a intensidade quanto o tempo de agitação foram avaliados e comprovou-se que os dois fatores estudados afetaram a precipitação, bem como o crescimento dos cristais e a

morfologia dos cristais, conforme Ohlinger, Young e Schroeder (1999) demonstraram na Figura 1.1.5:

Figura 1.1.5: Cristais de estruvita obtidos em diferentes sistemas: a) sem agitação; e b) com agitação.



Fonte: Ohlinger, Young e Schroeder (1999).

A diferença entre os hábitos dos cristais de estruvita, formados em condições termodinâmicas semelhantes e diferentes, em relação à intensidades de agitação, podem ter ocasionado diferentes condições de crescimento dos cristais e transportes das espécies difundidas no meio à superfície (OHLINGER; YOUNG; SCHROEDER, 1999).

Cristais de estruvita têm uma estrutura ortorrômbica distinta e podem ser identificados por técnicas de análise instrumental, como Difração de Raio-X, através da correspondência entre a posição e intensidades dos picos obtidos e uma base de dados contendo padrões das estruturas cristalinas (DOYLE; PARSONS, 2002).

Dificuldades Associadas à Precipitação de Estruvita

A compreensão de processos através de análises de parâmetros termodinâmicos e cinéticos permite uma previsão considerável e muito útil a respeito de condições limite. Porém, podem apresentar dificuldades de comprovação a partir de situações reais e complexas, processos como a precipitação de estruvita a partir de diferentes águas residuárias. De acordo com Snoeyink e Jenkins (1980), tais dificuldades são:

- Alguns equilíbrios termodinâmicos demoram muito para se estabelecer;
- A fase sólida mais estável prevista termodinamicamente para as condições apresentadas pode não ser a efetivamente formada;
- A solubilidade depende do grau de cristalinidade, homogeneidade do retículo cristalino, e do tamanho das partículas sólidas (parâmetro variável);

- Pode existir um estado de supersaturação, ou seja, íons em solução, que excedam o produto de solubilidade podem prevalecer;
- Os íons produzidos pela dissolução, ou os envolvidos na precipitação, em solução podem passar por reações químicas diversas (como por exemplo, reações de complexação);
- Existe uma ampla variação encontrada na literatura para valores de constantes de reações em equilíbrio heterogêneo.

Todos esses fatores devem ser levados em conta para o estudo da precipitação da estruvita. A complexação dos íons ligantes ao núcleo de magnésio de sua estrutura é certa. Esses íons apresentam um comportamento bastante dependente do pH, uma variável fundamental para o estudo da precipitação.

Em um sistema de precipitação de estruvita, existem muitos outros íons que sabidamente formam complexos com os reagentes da estruvita. Exemplos são: íons de cálcio, todas as dissociações do ácido carbônico em meio aquoso, matéria orgânica dissolvida, a superfície da matéria orgânica sólida, dentre outros. Isso sem contar os possíveis complexos formados entre os próprios reagentes, como $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ ou MgPO_4^- .

Assim, destaca-se que a força iônica é bastante importante na avaliação de um sistema termodinâmico. De acordo com Jensen (2003), mesmo se duas espécies não reagem entre si, o comportamento de cada uma delas será influenciado pela outra espécie.

A presença de impurezas indesejadas no meio de cristalização pode influenciar muito a taxa de crescimento de cristais. Concentrações da ordem de 10^{-5} a 10^{-6}M podem causar o “envenenamento” do crescimento, que pode inibir o crescimento e a dissolução, mesmo não sendo incorporados à malha cristalina.

Estudos desenvolvidos por Crutchik e Garrado (2011) demonstraram que a formação da estruvita é afetada pela interação dos íons cálcio e magnésio onde, de acordo com as concentrações relativas, a formação da estruvita pode ser inibida pela formação de fosfatos de cálcio, que ocorre em valores de pH até 9,5. A formação de estruvita pode ser potencializada com o aumento da razão molar $\text{Mg}^{2+}:\text{Ca}^{2+}$. Os autores concluíram que a manipulação da razão

molar das espécies $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ possibilita a obtenção de cristais puros de estruvita, ao invés de fosfatos amorfos de cálcio e magnésio.

Le Corre *et al.* (2005) avaliaram a influência dos íons cálcio na precipitação de estruvita em soluções aquosas contendo íons Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} em uma razão molar igual a 1,0:2,0:2,0 em temperatura ambiente e pH constante. Diferentes ensaios foram realizados e os resultados demonstraram que a presença desses íons pode afetar significativamente o crescimento e características dos cristais formados, como tamanho, forma e pureza.

Segundo esses autores, a influência de cálcio e carbonatos na precipitação da estruvita é uma área a ser explorada. Sabe-se que tais espécies podem prolongar o tempo de indução que precede a primeira ocorrência dos cristais e afetar negativamente a taxa de crescimento, além do fato de que íons cálcio interagem efetivamente com íons fosfato e carbonato para formarem fosfatos de cálcio ou carbonato de cálcio.

A presença de íons cálcio pode influenciar a formação de estruvita, quer pela competição para os íons fosfato, ou por interferência na etapa de cristalização. Outros autores também avaliaram a formação de fosfatos amorfos de cálcio, associados à remoção de nutrientes de efluentes líquidos por essa técnica (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011; MARTI *et al.*, 2008; MOERMAN *et al.*, 2009; PASTOR *et al.*, 2010).

Bhuiyan e Mavinic (2008) elencam alguns equilíbrios de possíveis precipitados, que podem ocorrer em um sistema contendo cálcio, magnésio, fosfato e carbonato a uma temperatura de 25°C, Tabela 1.1.1.

Tabela 1.1.1: Valores de pK_{so} e equilíbrios de solubilidade de possíveis precipitados.

Mineral	Reação	pK_{so}
Calcita	$CaCO_3 \Leftrightarrow Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	8,42
Magnesita	$MgCO_3 \Leftrightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-}$	2,98
Nesqueonita	$MgCO_3 \cdot 3H_2O \Leftrightarrow Mg^{2+} + CO_3^{2-} + 3H_2O$	5,19
Dolomita	$CaMg(CO_3)_2 \cdot 3H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 2CO_3^{2-} + 3H_2O$	16,7
Hidroxiapatita	$Ca_5(PO_4)_3(OH) \Leftrightarrow 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$	57,8
Brushite	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \Leftrightarrow Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + 3H_2O$	6,55
Estruvita	$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \Leftrightarrow Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O$	13,36
Newberyite	$MgHPO_4 \cdot 3H_2O \Leftrightarrow Mg^{2+} + HPO_4^{2-} + 3H_2O$	5,8
Bobieryite	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O \Leftrightarrow 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} + 8H_2O$	25,2
Cattite	$Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O \Leftrightarrow 3Mg^{2+} + 2PO_4^{3-} + 22H_2O$	23,1

Fonte: Bhuiyan e Mavinic (2008).

Huang, Xu e Zhang (2011), que estudaram fontes alternativas de fósforo e magnésio para a remoção de $N-NH_4^+$ de efluente de suinocultura, realizaram vários testes em batelada para estudar a influência do cálcio na formação da estruvita (variando a razão estequiométrica $Ca^{2+}:Mg^{2+}$ inicial de 0 a 0,75). Eles obtiveram uma remoção de $N-NH_4^+$ igual a 87,7% na ausência de cálcio e, para uma relação $Ca^{2+}:Mg^{2+}$ igual a 0,75, essa remoção baixou para 58%. Os autores identificaram o sal formado como fosfato de cálcio (amorfo), que consumiu o fósforo e inibiu a formação de estruvita.

Huchzermeier e Tao (2012) realizaram testes de precipitação de estruvita em pH igual a 9,0 e identificaram que a presença de íons cálcio e a força iônica do meio são os prováveis principais interferentes. Verificaram, ainda, que a presença de cálcio não influencia de forma significativa a eficiência de remoção de fósforo, porém, diminui a pureza da estruvita obtida pela formação de subprodutos. Já a força iônica contribui para o aumento das interações eletrostáticas entre os íons em solução, reduzindo a atividade dos mesmos.

Crutchik *et al.* (2013) avaliaram o emprego de água do mar, como fonte de baixo custo de magnésio, na precipitação de estruvita, utilizando um software para a previsão do equilíbrio químico da solução. Os autores verificaram que uma dosagem excessiva de água do mar pode causar a formação de diferentes precipitados de fosfato de magnésio ou cálcio. Foi observado uma boa correspondência entre os resultados obtidos e o modelo proposto pelo software. Por fim, concluiu-se que a natureza dos fosfatos é dependente das características da água residual e das condições operacionais do reator.

Fatores Econômicos

A precipitação com a geração de estruvita é uma alternativa simples, sem riscos potenciais à saúde e que satisfaz critérios ecológicos, principalmente em paralelo a uma linha de tratamento de efluentes. Estruvita é uma fonte de nutrientes de contaminação mínima, fácil manuseio, transporte e armazenamento, fatores que corroboram para sua aplicação como fertilizante (CORNEL; SCHAUM, 2009).

Devido ao seu baixo nível de solubilidade, a estruvita é considerada um fertilizante de liberação lenta e tem como mercado potencial as indústrias relacionadas à jardinagem, indústrias produtoras de alimentos naturais e orgânicos, além de interessados em um produto ecologicamente correto.

Outro fator que merece destaque é o baixo teor de metais encontrados na estruvita, quando comparada às rochas fosfatadas utilizadas na produção de fertilizantes, ideal para a aplicação no solo (DOYLE *et al.*, 2003).

Na forma pura como fertilizante agrícola básico, a estruvita possui: 5,7% de N, 29% de P₂O₅ e 0% de K₂O. Embora o valor de um produto natural 6-29-0 ser elevado, a estruvita não é encontrada em um similar comercial comum, não tendo, assim, um valor de mercado definido (NYSERDA, 2006).

Segundo Münch e Barr (2001), processos de tratamento de efluentes têm grande potencial de geração de lucros pela produção de produtos como a estruvita.

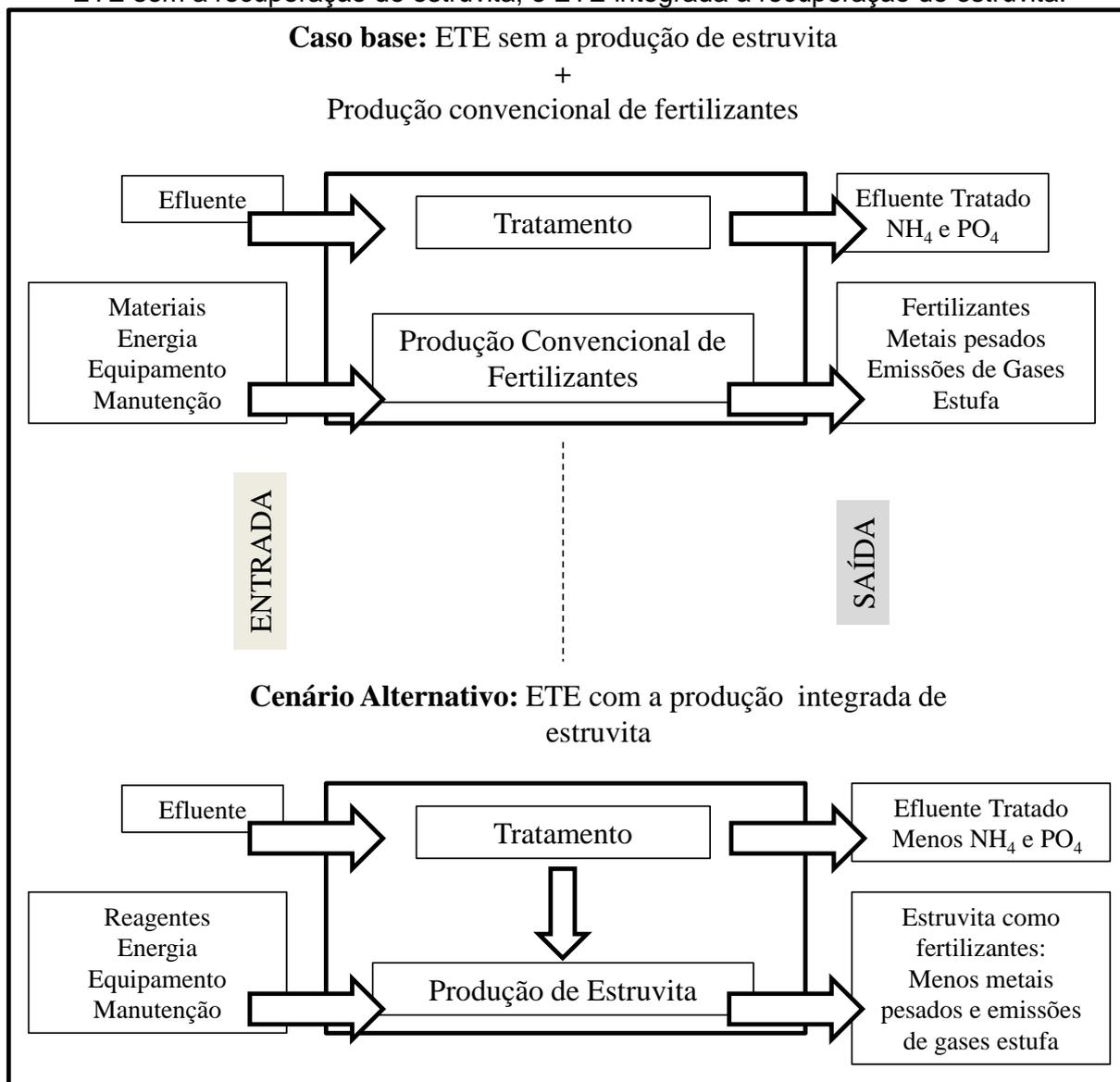
Britton *et al.* (2010) avaliaram dois cenários, demonstrados na Figura 1.1.6, e evidenciaram, em escala piloto, que um sistema de tratamento de efluentes integrado à produção de fertilizantes, traz não só benefícios financeiros, mas também, benefícios ambientais.

O processo integrado proporciona oportunidades de redução das emissões de gases estufa, por meio de uma maior eficiência energética na fabricação de fertilizantes, podendo ser economicamente viável, considerando-se, ainda, o mercado de créditos de carbono (BRITTON *et al.*, 2010).

Uma análise econômica de sustentabilidade do processo pode ser iniciada através do Custo do Ciclo de Vida, uma ferramenta que aborda a estimativa do capital, custos de operação,

manutenção, bem como os custos relacionados ao processo (entrada e saída). Mas nem essa ferramenta, nem qualquer outra ferramenta econômica, abordam todas as complexas dimensões que envolvem a sustentabilidade, sendo assim, objeto de críticas constantes por diversos autores (GUEST *et al.*, 2009).

Figura 1.1.6: Representação esquemática de dois cenários: ETE sem a recuperação de estruvita; e ETE integrada à recuperação de estruvita.



Fonte: adaptado de Britton *et al.* (2010).

Di Iaconi *et al.* (2010) realizaram uma avaliação econômica da remoção de N-NH₄⁺ pela precipitação de estruvita, contabilizando apenas custos com reagentes químicos e desconsiderando gastos com energia e investimentos iniciais com equipamentos.

Nesse estudo, a estruvita foi obtida a partir de um lixiviado estabilizado de aterro sanitário, utilizando-se condições operacionais de razão molar $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ igual a 2:1:1 e pH igual a 9,0, que promoveu uma remoção de 95% de NH_4^+ . Os resultados da avaliação econômica são apresentados na Tabela 1.1.2.

Tabela 1.1.2: Análise econômica do processo de remoção de NH_4^+ pela precipitação de estruvita.

Custos do MgO adicionado (€·m⁻³ de lixiviado)	9
MgO adicionado (kg·m ⁻³ de lixiviado)	15
Preço do MgO (€·kg ⁻¹)	0,6
Custos do H₃PO₄ - 75% - adicionado (€·m⁻³ de lixiviado)	12,3
H ₃ PO ₄ -75% - adicionado (L·m ⁻³ de lixiviado)	15,4
Preço do H ₃ PO ₄ - 75% - (€·L ⁻¹)	0,8
Custos do NaOH - 10% - adicionado (€·m⁻³ de lixiviado)	2,8
NaOH - 10% - adicionado (L·m ⁻³ de lixiviado)	13,9
Preço do NaOH - 10% - (€·L ⁻¹)	0,2
Custos dos reagentes químicos (€·m⁻³ de lixiviado)	24,1

Fonte: Di Iaconi *et al.*, 2010.

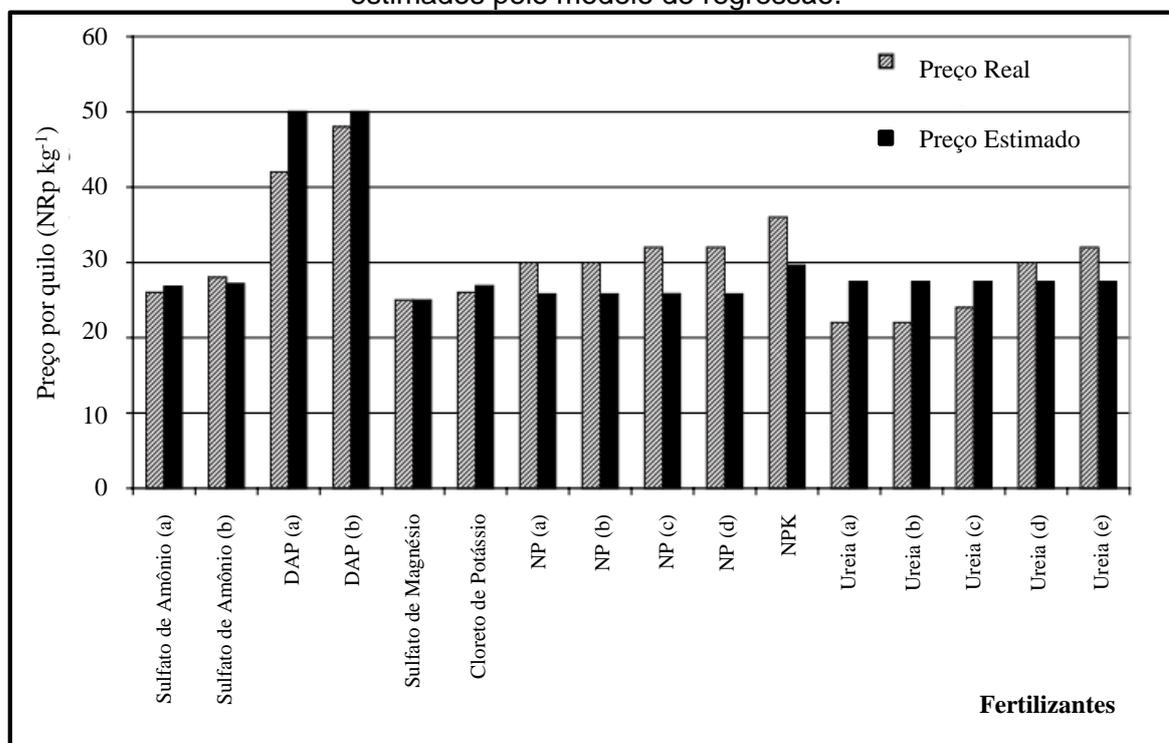
De acordo com a Tabela 1.1.2, um custo em torno de €24 se destina à adição de reagentes químicos na remoção de NH_4^+ . Devido ao elevado preço e grande volume de H_3PO_4 utilizados, os gastos referentes a tais reagentes representam cerca de 50% dos custos totais. Logo, a utilização de fontes alternativas de fosfato, de baixo custo, deve ser uma alternativa viável, no sentido de baratear o processo.

Di Iaconi *et al.* (2010), nas condições investigadas, atingiram uma remoção de 2,5 kg N·m⁻³ de lixiviado. Assim, contabilizaram um custo específico de 9,6 €·kg⁻¹ de N- NH_4^+ removido. Esse valor obtido está de acordo com o reportado na literatura para outros tipos de efluentes (GUNAY *et al.*, 2008; SAKTHIVEL; TILLEY; UDERT, 2012) e é quase o dobro do valor gasto com fontes externas de carbono, usadas em processos biológicos de nitrificação-desnitrificação. Tendo em conta o baixo teor de matéria orgânica biodegradável dos lixiviados, é necessária a adição de 5 – 6 kg de carbono por quilograma de NH_4^+ , um custo de aproximadamente de 5 €·kg⁻¹ de N- NH_4^+ removido. No entanto, se o valor de estruvita produzido for considerado na análise econômica, a remoção de NH_4^+ , pela precipitação de estruvita, tem condições de competir com o processo biológico.

Tilley *et al.* (2009) realizaram uma pesquisa de mercado de fertilizantes encontrados no Nepal para o desenvolvimento de um modelo de regressão na estimativa do preço de mercado da

estruvita, a partir da remoção de amônio a partir de urina humana. De forma comparativa, os autores aplicaram o modelo de regressão aos fertilizantes encontrados no mercado de forma a identificar possíveis desvios da realidade, e obtiveram o resultado apresentado na Figura 1.1.7.

Figura 1.1.7: Comparação entre os preços de mercado de fertilizantes e os preços estimados pelo modelo de regressão.



Fonte: Tilley *et al.* (2009).

Os resultados, em rúpias nepalesas (NRp), moeda local, corroboram o modelo proposto por Tilley *et al.* (2009) para a previsão dos preços, já que os valores estimados se encontram muito próximos dos preços reais de mercado. Os autores concluíram que a viabilidade econômica de produção de estruvita está diretamente relacionada aos custos das fontes de magnésio, principalmente.

O modelo proposto por Tilley *et al.* (2009) foi aplicado por Sakthivel, Tilley e Udert (2012) na estimativa do preço da estruvita obtida a partir de urina e fontes alternativas de íons magnésio, tais como, *bittern*, um subproduto de indústrias produtoras de sais, e cinzas de madeira.

Os resultados desse estudo demonstram que as cinzas de madeira, como reagentes na precipitação de estruvita, são fontes de magnésio, consideravelmente mais baratas do que os

sais sintéticos, produzidos industrialmente. No entanto, *bittern* é mais caro do que as cinzas, principalmente se a produção for localizada distante do litoral, fato que onera os custos relativos ao transporte e pode tornar a produção de estruvita, a partir de urina previamente separada, um processo financeiramente inviável.

Assim, com base na literatura, custos associados à produção de estruvita estão relacionados, principalmente, aos gastos com reagentes químicos e à energia fornecida ao sistema (BATTISTONI *et al.*, 2005; JAFFER *et al.*, 2002; MÜNCH; BARR, 2001).

Dockhorn (2009) verificou que os custos de produção de estruvita a partir da remoção de fosfatos de efluentes líquidos, dependem da concentração desse nutriente no meio em uma relação inversamente proporcional. De acordo com esse autor os custos desse processo estão principalmente relacionados à fonte reagente de magnésio, responsável por 75% do custo total, e do reagente de ajuste de pH.

Jaffer *et al.* (2002) verificaram que a adição de NaOH a um reator, operado em escala piloto, representaram 97% dos gastos relacionados aos reagentes químicos. Entretanto, alternativas são apresentadas por Battistoni *et al.* (2005), que utilizaram um *stripping* de ar para elevar o pH da solução do reator pelo arraste de CO₂, uma estratégia que pode diminuir os custos operacionais.

Outra opção avaliada na redução de custos envolveu uma estratégia para promover a autonucleação, ao invés da cristalização por sementeira, por exemplo, utilizando grãos de areia. Tal fato pode reduzir a energia necessária ao processo envolvida nas etapas de bombeamento e agitação (BATTISTONI *et al.*, 2005).

Estudos demonstram que água do mar também pode ser utilizada como uma fonte de magnésio de baixo custo, bastante efetiva na precipitação de estruvita (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011, CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013). Verificou-se que, para estações de tratamento localizadas em regiões afastadas do litoral, os custos referentes ao transporte podem comprometer a economia almejada.

Song *et al.* (2011) utilizaram a precipitação de estruvita para tratar um efluente da digestão anaeróbia contendo altas concentrações de fósforo e nitrogênio. Os experimentos foram realizados em escala piloto em sistemas de reação em batelada e de fluxo contínuo com

dispositivos de acúmulo dos cristais gerados. O valor de pH foi elevado através da injeção de ar e arraste de CO₂, assim, o processo ocorreu sem a adição de álcalis e fontes de magnésio. Com um longo período de operação, 247 dias. De acordo com os resultados, os dois sistemas promoveram uma remoção de fósforo superior a 85% e uma remoção de N-NH₄⁺ em uma faixa de 40-90%, que pode ter ocorrido através do *stripping* ou por imobilização nos sólidos acumulados nos reatores. Assim, os autores identificaram a possibilidade de tratar tais tipos de efluentes, através da precipitação de estruvita, sem a adição de reagentes químicos.

Enfim, o emprego de novas tecnologias de recuperação sustentável de recursos, a partir de efluentes, carece de novas percepções, planejamento de infraestrutura e novo design de processos. Assim, um novo paradigma deve ser estabelecido, tirando o foco daquilo que deve ser removido do efluente, concentrando-se naquilo que pode ser recuperado, uma transformação conceitual, que torna positiva a percepção do impacto dos efluentes na comunidade (GUEST *et al.*, 2009).

2 JUSTIFICATIVA

O presente estudo tem como foco a reação de precipitação de estruvita destinada à remoção de nutrientes, tais como nitrogênio e fósforo, a partir de efluentes líquidos e se justifica por tratar de etapa essencial de adequação legal, considerando o impacto dessas espécies no meio ambiente.

É uma tecnologia que necessita de uma abordagem diferenciada, a fim de se tornar economicamente viável e aplicável. Nesse sentido, será avaliado o desempenho de fontes alternativas de reagentes ao processo, de baixo custo, tendo como objetivo a obtenção de máximos na remoção dos nutrientes e na qualidade dos cristais de estruvita gerados.

Como fontes alternativas de reagentes tem-se um composto industrial, com elevado teor de óxido de magnésio, além de *farinha de osso*, um resíduo da indústria alimentícia, fontes de magnésio e fósforo, respectivamente. Assim, o trabalho se justifica, ainda, por promover uma destinação nobre e adequada a esses produtos/resíduos.

Há de se destacar o grande potencial econômico da estruvita, produto gerado, que apresenta propriedades capazes de garantir um retorno financeiro ao processo, ao ser destinado a indústrias de fertilizantes.

O processo foi avaliado em diferentes sistemas – *jar tests*, reator de leito fluidizado, planta piloto. Sendo que as operações, em contínuo, foram desenvolvidas durante estágio de nove meses na Universidade de Santiago de Compostela/ES. Esse período possibilitou o enriquecimento do trabalho e o intercâmbio de conhecimentos entre as Instituições de Ensino.

3 HIPÓTESES E QUESTÕES

Hipótese 1 - *Razão estequiométrica, temperatura, pH de reação, tempo de reação, são algumas variáveis operacionais que influenciam o processo de precipitação de estruvita a partir de efluentes líquidos.*

Questões:

- Quais as melhores condições operacionais para a precipitação de estruvita tendo como resposta a remoção de nutrientes?
- Aplica-se a melhor condição obtida, quando se utiliza fontes alternativas de magnésio e fosfato no processo?

Hipótese 2 – *Um composto industrial de baixo custo, com elevado teor de MgO, pode ser utilizado como fonte reagente alternativa de alcalinidade e íons de magnésio no processo de precipitação da estruvita.*

Questões:

- Um composto de MgO industrial pode ser utilizado como fonte reagente alternativa no processo de precipitação de estruvita?
- Condições variáveis da etapa de hidratação do MgO influenciam o processo de precipitação de estruvita, em termos da remoção de nutrientes?
- Variáveis condições da etapa de hidratação do MgO influenciam o processo de precipitação de estruvita, em termos da qualidade dos cristais obtidos?
- Qual é a relação do consumo desse reagente em função do nutriente precipitado?

Hipótese 3 – *Farinha de osso, um resíduo da indústria alimentícia, pode ser utilizada como fonte reagente alternativa de íons fosfato no processo de precipitação da estruvita.*

Questões:

- *Farinha de osso* pode ser utilizada como fonte reagente alternativa no processo de precipitação de estruvita?
- Qual é o desempenho do processo de precipitação de estruvita, em termos da remoção de nutrientes?
- Qual é o desempenho do processo de precipitação de estruvita, em termos da qualidade dos cristais obtidos?
- Qual é o resultado da precipitação de estruvita, em termos da remoção de nutrientes e qualidade dos cristais obtidos com a utilização concomitante da *farinha de osso* e do composto industrial de MgO, fontes alternativas de reagentes?

Hipótese 4 – *Reatores de leito fluidizado são comumente empregados em estudos de precipitação e, quando bem operados, se mostram uma tecnologia atraente em uma operação contínua de obtenção de cristais de estruvita.*

- Qual é o efeito da utilização de diferentes sistemas de reação no processo de precipitação de estruvita?
- Qual é o desempenho de diferentes sistemas de reação na remoção de nutrientes?
- Qual é o desempenho de diferentes sistemas de reação na qualidade dos cristais obtidos?
- Qual sistema promove com mais eficiência o crescimento dos cristais?

REFERÊNCIAS

- AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. 137 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- ALI, M. D.; SCHNEIDER, P. A. An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 3514-5525, 2008.
- ALI, M. D.; SCHNEIDER, P. A.; HUDSON, N. Thermodynamics and solution chemistry of struvite. **Journal of Indian Institute Science**, v. 85, p. 141-149, 2005.
- ANDRADE, A.; SCHUILING, R. D. The chemistry of struvite crystallization. **Mineralo Journal**, v. 23, p. 37-46, (2001).
- BATTISTONI, P.; PACI, B.; FATONE, F; PAVAN, P. Phosphorus removal from supernatants at low concentration using packed and fluidized-bed reactors. **Ind. Eng. Chem.** v. 44, p. 6701-6707, 2005.
- BEN OMAR, N.; ENTRENA, M.; GONZÁLEZ-MUNOZ, M. T. Effects of pH and phosphate on the production of struvite by *Myxococcus xanthus*. **Geomicrobiology Journal**, v. 12, p. 81-90, 1994.
- BHUIYAN, M. I. H; MAVINIC, D. S. Assessing struvite precipitation in a pilot-scale fluidized bed crystallizer. **Environmental Technology**, v. 29, n. 11, p. 1157-1167, 2008.
- BHUIYAN, M. I. H; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. A solubility and thermodynamic study of struvite. **Environmental Technology**, v. 28, n. 9, p. 1015-1026, 2007.
- BHUIYAN, M. I. H; MAVINIC, D.S.; KOCH, F.A. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach. **Water Science Technology**, v. 57, n. 2, p. 175-181, 2008.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº. 357/2005**. Brasília/DF: CONAMA, 2005.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução nº. 430/2011**. Brasília/DF: CONAMA, 2011.
- BRITTON, A. T.; SACLUTI, F.; OLDHAM, W. K.; MOHAMME, A.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Value From Waste – Struvite Recovery at the City of Edmonton’s Gold Bar WWTP. **City**, p. 575-581, 2010.
- CAMARGO, C. C. **Tratamento de lixiviado de aterro sanitário: Remoção de amônia por formação de estruvita**. 2012. 97 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Faculdade de Engenharia Civil, Arquitetura e Urbanismo, Universidade Estadual de

Campinas, 2012.

CASTILHOS JR., A.B.; FERNANDES, F.; FERREIRA, J.A.; JUCÁ, J.F.T.; LANGE, L.C.; GOMES, L.P.; PESSIN, N.; NETO, P.M.S.; ZANTA, V.M. Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitário. In: CASTILHOS JR., A.B (Org.). **Resíduos Sólidos Urbanos: Aterro sustentável para municípios de pequeno porte.** Brasil, Rio de Janeiro: Rima ABES, 494 p., 2006.

COE, F. L.; EVAN, A.; WORCESTER, E. Kidney stones diseases. **The Journal of Clinical Investigations**, v. 115, p. 2598-2608, 2005.

CORNEL, P.; SCHAUM, C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. **Water Science and Technology**, v. 59, n. 6, p. 1069-1076, 2009.

CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 12, p. 2460-2467, 2011.

CRUTCHIK, D.; SANCHÉZ, A.; GARRIDO, J. M. Simulacion and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 81-88, 2013.

DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos.** Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.

DI IACONI, C.; PAGANO, M.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1732-1736, 2010.

DINIZ, D. T. L. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação química com formação de estruvita.** 2010. 95 fl. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2010.

DOCKHORN, T. About the economy of phosphorus recovery. In: ASHLEY, K; MAVINIC, D.; KOCH, F. (Org.) International conference on nutrient recovery from wastewater streams. **Proceeding...** Vancouver: London, UK: IWA Publishing, 2009.

DOYLE, J. D.; OLDRING, K.; CHURCHLEY, J.; PRICE, C.; PARSONS, S. A. Chemical control of struvite precipitation. **Journal of Environmental Engineering**, v. 129, n. 5, p. 419-426, 2003.

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, p. 3925-3940, 2002.

EISNER, B. H.; DESHMUKH, S. M., LANGE, D. Struvite stones. In: GRASSO, M.; GOLDFARB, D. **Urinary stones: Medical and Surgical Management provides**

urologists, nephrologists and surgeons with a practical, accessible guide to the diagnosis, treatment and prevention of urinary stone disease. John Wiley and Sons Ltd., 2014. p. 48-56.

ETTER, B.; TILLEY, E.; KHADKA, R.; UDERT, K. M. Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 852-862, 2011.

FOLETTI, E. L.; BATTISTON, S.; MAZUTTI, M. A.; JAHN, S. L. Adsorption of a leather dye on mesoporous struvite obtained from swine wastewater. **Chemical Engineering Communications**, v. 200, n. 8, p. 1027-1038, 2013c.

FOLETTI, E. L.; SANTOS, W. R. B.; JAHN, S. L.; BASSACO, M. M.; MAZUTTI, M. A.; CANCELIER, A.; GÜNDEL, A. Organic Pollutants removal and recovery from animal wastewater by mesoporous struvite precipitation. **Desalination and Water Treatment**, v. 51, n. 13-15 p. 2776-2780, 2013a.

FOLETTI, E. L.; SANTOS, W. R. B.; JAHN, S. L.; MAZUTTI, M. A.; GÜNDEL, A. Production of struvite from beverage waste as phosphorus source. **Material Research**, v. 16, n. 1, p. 242-245, 2013d.

FOLETTI, E. L.; SANTOS, W. R. B.; JAHN, S. L.; MAZUTTI, M. A.; HOFFMANN, R.; CANCELIER, A.; MÜLLER, E. Production of struvite as an alternative to reduce the content of nitrogen and phosphorus from swine wastewater. **Latin American Applied Research**, v. 43, p. 77-80, 2013b.

FORREST, A. L.; FATTAH, K. P.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Optimizing struvite production for phosphate recovery in WWTP. **Journal of Environmental Engineering**, v. 134, n. 5, p. 395-402, 2008.

GARCÍA, L. E. Water quality issues in Latin America. In: Water quality management in the Americas, 2006. **Proceedings...** Berlin: Springer, 2006. p.1-15.

GIORDANO, G.; FERREIRA, J.A.; PIRES, J.C.A.; RITTER, E., CAMPOS, J.C. e ROSSO, T. C. A., Tratamento do chorume do Aterro Metropolitano de Gramacho – Rio de Janeiro – Brasil, In: Congresso Interamericano de Engenharia Sanitaria y Ambiental, XXVIII, 2002. **Anais...** Cancun, México, 2002.

GUEST, J. S.; SKERLOS, S. J.; BARNARD, J. L.; BECK, M. B.; DAIGGER, G. T.; HILGER, H.; JACKSON, S. J.; KARVAZI, K.; KELLY, L.; MACPHERSON, L.; MIHELICIC, J. R.; PRAMANIK, A.; RASKIN, L.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; YEH, D.; LOVE, N. G. A New Planning and Design Paradigm to Achieve Sustainable Resource Recovery from Wastewater. **Environmental Science and Technology**, v. 43, n. 16, p. 6126-6130, 2009.

GUNAY, A.; KARADAG, D.; TOSUN, I.; OZTURK, M. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, p. 619-623, 2008.

- HANHOUN, M.; MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; BISCANS, B. Simultaneous determination of nucleation and crystal growth kinetics of struvite using a thermodynamic modeling approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 215-216, p. 903-912, 2013.
- HUANG, H.; XU, C.; ZHANG, W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 2523-2528, 2011.
- HUCHZERMEIER, M. P.; TAO, W. Overcoming Challenges to Struvite Recovery from Anaerobically Digested Dairy Manure. **Water Environment Research**, v. 84, n. 1, p. 34-41, 2012.
- JAFFER, Y.; CLARK, T. A.; PEARCE, P.; PARSONS, S. A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. **Water Research**, v. 36, p. 1834-1842, 2002.
- JENSEN, J. N. **A problem-solving approach to aquatic chemistry**. Hoboken: John Willey & Sons, p. 585, 2003.
- KABDASLI, I.; TÜNAY, O.; ÖZCAN, P. Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaughterhouse wastewaters. **Environmental Technology**, v. 30, n. 10, p. 1095-1101, 2009.
- KIM, D.; KIM, J.; RYU, H-D.; LEE, S-I. Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 74-78, 2009.
- KIM, D.; RYU, H-D.; KIM, M-S.; KIM, J.; LEE, S-I. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. **Hazardous Material**, v. 146, p. 81-85, 2007
- KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from land II leachate, **Journal of Hazardous Materials**, v. 129, p. 80-100, 2006.
- LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P; PARSONS, S. A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. **Journal of crystal growth**, v. 283, p. 514-522, 2005.
- LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P; PARSONS, S. A. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 433-477, 2009.
- LIRA, L. F. G. **Recuperação de fósforo por cristalização de estruvita**. 2012. 44 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

- MAMAI, D.; PITT, P. A.; CHENG, Y. W.; LOIACONO, J.; JENKINS, D. Determination of ferric chloride dose to control struvite precipitation in anaerobic sludge digester. **Water Environmental Research**, v. 66, n. 7, p. 912-918, 1994.
- MARTI, N.; BOUZAS, A.; SECO, A.; FERRER, J. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion process. **Chemical Engineering Journal**, v. 141, p. 67-74, 2008.
- MOERMAN, W.; CARBALLA, M.; VANDEKERCKHOVE, A.; DERYCKE, D.; VERSTRAETE, W. Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization. **Water Research**, v. 43, p. 1887-1892, 2009.
- MOREIRA, F. A. **Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita**. 2009. 68 fl. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- MÜNCH, E. V.; BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 151-159, 2011.
- NELSON, N. O.; MIKKELSEN, R. L.; HESTERBERG, D. L. Struvite precipitation in anaerobic swine liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. **Bioresource Technology**, n. 89, p. 229-236, 2003.
- NEW YORK STATE ENERGY RESEARCH AND DEVELOPMENT AUTHORITY (NYSERDA). Struvite recovery from digested dairy manure and regional manure anaerobic digestion study. In: FIESINGER, T. (Org) **Final Report 06-10**. New York, USA, 2006.
- OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, p. 730-737, 1999.
- OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Predicting struvite formation in digestion. **Water Research**, v. 32, n. 12, p. 3607 - 3614, 1998.
- PARSONS, S. A.; SMITH, J. A. Phosphorus removal and recovery from municipal wastewaters. **Elements**, v. 44, p. 109-112, 2008.
- PASTOR, L.; MANGIN, D.; BARAT, R.; SECO, A. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6285-6291, 2008.
- PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 118-125, 2010.
- RAHAMAN, M. S.; MAVINIC, D. S.; MEIKLEHAM, A.; ELLIS, N. **Water Research**, v. 51, p. 1-10, 2014.

- RAHMAN, M. M.; SALLEH, M. A. M; RASHID, U.; AHSAN, A.; HOSSAIN, M. M.; RA, C. S. Production of slow release crystal fertilizer from wastewater through struvite crystallization - A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 139-155, 2014.
- RENOU, S; GIVAUDAN, J. G.; POULAIN, S.; DIRASSOUYAN, F.; MOULIN, P. Landfill leachate treatment: Review and opportunity. **Journal of Hazardous Materials**, v. 150, p. 468-493, 2008.
- RONCAL-HERRERO, T.; OELKERS, E. H. Experimental determination of struvite dissolution and precipitation rates as a function of pH. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 5, p. 921-928, 2011.
- RUDDLE, D. **The recovery of phosphorus as struvite from synthetic wastewater using industrial magnesium hydroxide**. 2013. 89 fl. Thesis (Master of Science in Environmental Engineering) - School of Civil and Engineering and Geosciences, Newcastle University, 2013.
- SAKTHIVEL, S. R.; TILLEY, E.; UDERT, K. M. Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine. **Science of the Total Environment**, v. 419, p. 68-75, 2012.
- SAWYER, C. N. The need for nutrient control. **Journal of Water Pollution Control Federation**, v.40, n.3, p.363-70, 1968.
- SAWYER; C. N., MCCARTY, P. L.; PARKIN, G.F. **Chemistry for environmental engineering**. 4 ed. New York: McGraw-Hill Inc., p. 168-174, 1994.
- SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. New York: John Willey and Sons, Inc., 1980.
- SOHNEL, O.; GARSIDE, J. **Precipitation: Basic principles and industrial applications**. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, p. 29-119, 1992
- SONG, Y-H.; QIU, G-L; YUAN, P.; CUI, X-Y; PENG, J-F; ZENG, P.; DUAN, L.; XIANG, L-C; QIAN, F. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 140-149, 2011.
- SOUTO, G. A. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do nitrogênio amoniacal por processo de arraste com ar ("stripping")**. 2009. 371 fl. Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2009.
- TENGRUI, L; AL-HARBAWI, A. F.; QIANG, H.; JUN, Z. Comparison between biological treatment and chemical precipitation for nitrogen removal from old landfill leachate. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 3, n. 4, p. 183-187, 2007.

- TILLEY, E; GANTENBEIN, B.; KHADKA, R.; ZURBRÜGG, C.; UDERT, K. M. Social and economic feasibility of struvite recovery from Urine at the community level in Nepal. In: ASHLEY, K; MAVINIC, D.; KOCH, F. (Org.) International conference on nutrient recovery from wastewater streams. **Proceeding...** Vancouver: London, UK: IWA Publishing, 2009.
- ULUDAG-DEMIRER, S.; DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. **Process Biochemistry**, v. 40, p. 3667-3674, 2005.
- WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. Londres: St Edmundsbury Press, 2006. 400p.
- XAVIER, L. D.; CAMMAROTA, M. C.; YOKOYAMA, L.; VOLSCHAN Jr., I. Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge. **Water Science and Technology**, In Press, 2014.

CAPÍTULO 2

A PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA

Investigações Preliminares

1 INTRODUÇÃO

A precipitação se encontra dentro de uma série de tecnologias de tratamentos denominados físico-químicos e que permitem a adequação de parâmetros ambientais de efluentes explorando tanto propriedades físicas quanto propriedades químicas das espécies envolvidas.

Devido à sua alta efetividade, taxa de reação, simplicidade e sustentabilidade ambiental, a precipitação de nutrientes como, N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , pela formação de estruvita é uma alternativa válida no tratamento de efluentes líquidos. Além disso, por conter nitrogênio e fósforo em proporções definidas, a estruvita é um sólido que apresenta elevado valor agregado, uma estratégia para atender a demanda global por nutrientes agrícolas nitrogenados, que se encontra em constante crescimento.

A aplicação dessa técnica se torna efetiva com a identificação e avaliação prévias das condições operacionais ótimas de reação, utilizando reagentes químicos puros, fontes de Mg^{2+} e PO_4^{3-} , além de estudos que viabilizem um *scale up* do sistema, visando máximos na eficiência de remoção de N-NH_4^+ e na qualidade dos cristais de estruvita obtidos.

Os resultados reunidos neste capítulo podem contribuir para uma melhor compreensão sobre a operação de precipitação de estruvita como técnica de remoção de nutrientes a partir de águas residuárias. Um estudo com possibilidade de ampliar informações substanciais à proposta de dimensionamento de sistemas de tratamento integrado de efluentes, melhorando o desempenho da técnica de precipitação como alternativa no atendimento dos padrões de lançamento da legislação ambiental vigente e com possibilidade de geração de um sólido com potencial aplicação na indústria de fertilizantes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo geral desta etapa consiste no estudo das condições operacionais envolvidas na reação de precipitação, como técnica de remoção de nutrientes, nitrogênio e fósforo, a partir de efluentes líquidos na forma de estruvita. Uma etapa de investigações preliminares.

2.2 Objetivos Específicos

Tem-se por especificidades:

- Determinar as condições operacionais das variáveis selecionadas para estudo, que levem às melhores condições de reação, através de curvas de comportamento do sistema e planejamentos fatoriais;
- Avaliar aspectos específicos da reação de precipitação, como rendimento, tendo como variável resposta a remoção de N-NH_4^+ ;
- Analisar a sedimentabilidade da estruvita obtida.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

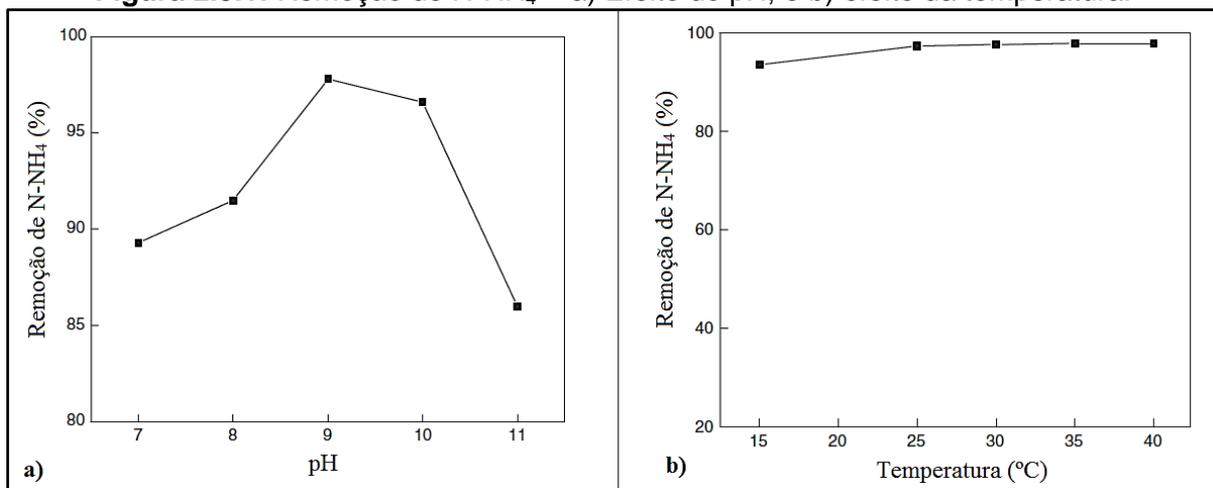
A remoção de nutrientes de efluentes líquidos tem se tornado um desafio em função das maiores restrições e critérios de emissão estabelecidos pelos órgãos ambientais. Embora os tratamentos biológicos convencionais sejam economicamente viáveis para grandes volumes, muitas das vezes não têm a eficiência desejada, devido às altas concentrações de N-NH_4^+ e a presença de substâncias tóxicas. Assim, o desenvolvimento de novas técnicas na recuperação de nutrientes é essencial ao cenário atual (KUMAR; PAL, 2013).

Devido a sua alta efetividade, taxa de reação, simplicidade e sustentabilidade ambiental, a precipitação de estruvita é uma alternativa válida na remoção de altas concentrações de N-NH_4^+ (DI IACONI *et al.*, 2010). Uma estratégia que deve ser considerada na remoção de nutrientes, a partir de diferentes tipos de efluentes.

Nesse sentido, alguns trabalhos merecem destaque, dentre eles, o realizado por Xiu-Fen, Barnes e Jian (2011). Os autores utilizaram a precipitação de estruvita como processo preliminar de tratamento de um lixiviado bruto, desempenho validado biologicamente.

Pôde-se observar, através da Figura 2.3.1, que, durante a precipitação, o pH de operação em valor ótimo igual 9,0, possibilitou uma remoção máxima de 97,8% de N-NH_4^+ . A variação da temperatura não afetou o processo, acarretando apenas uma discreta variação na remoção de N-NH_4^+ , mas, contribuiu na redução de DQO.

Figura 2.3.1: Remoção de N-NH_4^+ - a) Efeito do pH; e b) efeito da temperatura.



Fonte: Xiu-Fen *et al.* (2011).

Segundo Diniz (2010), pode-se encontrar alguns resultados na literatura envolvendo a técnica de precipitação a partir de lixiviados de aterros sanitários, conforme Quadro 2.3.1.

Quadro 2.3.1: Precipitação na remoção de N-NH_4^+ a partir de lixiviados de aterros sanitários.

Condição inicial do lixiviado	Reagentes	$\text{Mg}^{2+} : \text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$	pH	Condições de operação	Eficiência de Remoção	Autores
Lixiviado bruto N-NH_4^+ – 2520 mg.L^{-1}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KH_2PO_4	1,15:1:1	9,5	- adição de reagentes seguido de ajuste do pH; - 30 minutos de agitação; -30 minutos de sedimentação;	N-NH_4^+ 85,5%	Zhang <i>et al.</i> (2009)
Lixiviado bruto N-NH_4^+ – 1380 mg.L^{-1}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ KH_2PO_4	1,2:1:1,2	9,0	- 3 minutos de agitação a 200 rpm; -30 minutos de sedimentação;	N-NH_4^+ 90%	Kim <i>et al.</i> (2007)
Lixiviado bruto N-NH_4^+ – 1100 mg.L^{-1}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1:1:1	9,0	- 15 minutos de agitação até o pH estabilizar; -15 minutos de sedimentação;	N-NH_4^+ 97,5%	Tengrui <i>et al.</i> (2007)
Lixiviado bruto N-NH_4^+ – 2260 mg.L^{-1}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ H_3PO_4	1,1:1:1,1	9,0	- 1 minuto de mistura rápida; - 5 minutos de mistura lenta; -30 minutos de sedimentação;	N-NH_4^+ 95% ($< 120\text{mg.L}^{-1}$)	Calli <i>et al.</i> (2005)
Lixiviado pré-tratado por reator anaeróbio N-NH_4^+ – 2240 mg.L^{-1}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1:1:1	9,2	- 5 minutos de mistura rápida; - 30 minutos de mistura lenta; -30 minutos de sedimentação;	DQO – 50% N-NH_4^+ 85%	Ozturk <i>et al.</i> (2003)
Lixiviado bruto N-NH_4^+ – 5618 mg.L^{-1}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1:1:1	8,5 - 9,0	- 15 minutos de mistura rápida até o pH estabilizar; - 15 minutos de sedimentação;	N-NH_4^+ 96%	Li e Zhao (2001)
		1,1:1:1			N-NH_4^+ 98%	
		1:1:1,1			N-NH_4^+ 97%	
Lixiviado bruto N-NH_4^+ – 5325 mg.L^{-1}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	1:1:1	9,0	- 15 minutos de mistura rápida até o pH estabilizar; - 15 minutos de sedimentação;	N-NH_4^+ 97%	Li <i>et al.</i> (1999)

Fonte: adaptado de Diniz (2010).

Observa-se que, dentre os trabalhos destacados por Diniz (2010), o pH de operação variou em uma faixa de valores iguais de 8,5 – 9,5 e o tempo de reação foi estabelecido em uma faixa que variou de 1 a 65 minutos, valor máximo avaliado por Ozturk *et al.* (2003). Observou-se, ainda, que os resultados percentuais de remoção foram elevados, atingindo 98%, e gerando

efluentes com concentrações residuais de N-NH_4^+ distintas em função das concentrações iniciais.

LIU *et al.* (2011) avaliaram a remoção de nitrogênio e fósforo a partir de um efluente de suinocultura, através da precipitação. O processo ocorreu em uma unidade operada em fluxo contínuo. Os autores verificaram que a formação de estruvita foi favorecida, de forma significativa, pelo aumento da razão estequiométrica Mg:P, atingindo um valor ótimo de remoção na faixa de 0,8-1,0. Cerca de 65% de fósforo e 67% de nitrogênio, presentes nesse efluente, foram recuperados na forma de estruvita pura.

Ryu e Lee (2010) também estudaram a precipitação de estruvita como pré-tratamento de efluentes da suinocultura. A avaliação foi realizada como processo prévio a um sistema de lodos ativados, tendo como foco a remoção de N-NH_4^+ .

Resultados da operação do sistema, avaliados em diferentes tempos de retenção hidráulica, demonstraram que a precipitação de estruvita, como pré-tratamento de efluentes brutos de suinocultura, melhorou o desempenho da etapa de nitrificação do sistema de lodos ativados em todas as condições avaliadas.

A redução na taxa de carregamento N-NH_4^+ manteve baixos os teores de amônia livre nos reatores biológicos, melhorou o desempenho de remoção de DQO, impediu o acúmulo de nitrito e, ainda, contribuiu na desnitrificação biológica e remoção de P-PO_4^{3-} devido o aumento das proporções C/N e C/P.

O tratamento e adequação de parâmetros de um efluente de suinocultura também foram avaliados por Song *et al.* (2011) que, nesse caso, utilizaram a precipitação de estruvita, como etapa de pós-tratamento de efluentes oriundos da digestão anaeróbia, contendo elevados teores de fósforo e nitrogênio.

Jordaan, Ackerman e Cicek (2010) avaliaram a precipitação de estruvita a partir de um efluente da digestão aeróbica de dejetos da suinocultura. Efeitos do pH, razão estequiométrica Mg:P e tempo de precipitação foram investigados. Razões estequiométricas Mg:P em faixas de valores de 1,0 a 1,6 foram ajustadas para valores de pH que variaram de 7,5 a 9,5.

Observou-se que a remoção de fósforo aumentou com a elevação nos valores de pH e razão estequiométrica Mg:P. Como resultado, foi observado uma remoção de fósforo igual a 80%,

em condições de pH 9,0 e razão de Mg:P igual a 1,6. Um precipitado de maior pureza foi obtido em pH igual a 7,5, já que valores de pH mais elevados favoreceram a precipitação de carbonato de cálcio.

Uysal, Yilmazel e Demirer (2010) investigaram o potencial de remoção e recuperação de nutrientes de um efluente de um digestor anaeróbio pela formação de estruvita. Verificou-se a remoção de nitrogênio amoniacal pela adição de quantidades adequadas de Mg e P. Foram testadas condições de pH igual a 8,0; 8,5 e 9,0 e observou-se que, além do pH, a razão estequiométrica Mg:N:P também afetou a eficiência dos processos de recuperação.

Uma eficiência de remoção de N-NH_4^+ igual a 89,35% foi alcançada em uma razão molar Mg:N:P igual a 1,5:1,0:1,0 e pH igual a 9,0.

Análises de metais pesados e bifenilas policloradas foram realizadas nos sólidos obtidos, que indicaram uma pureza do produto do processo de precipitação adequada ao uso como fertilizante na agricultura.

Atualmente, alguns pesquisadores têm focado no processo de otimização da precipitação da estruvita com o suporte de ferramentas estatísticas e delineamentos experimentais, considerando as variáveis envolvidas, para a formulação de modelos capazes de predizerem o processo.

Kumar e Pal (2013) avaliaram a precipitação e recuperação da estruvita, a partir de um efluente de coqueria, utilizando uma metodologia de delineamento de composto central com superfície de resposta para a seleção de condições ótimas dos parâmetros envolvidos do processo, tais como: pH, concentração de N-NH_4^+ , sais de fosfato e magnésio.

Um sistema de membranas garantiu a eficiência do processo com 95% de recuperação da estruvita. Os resultados demonstraram que, com uma abordagem adequada da ferramenta estatística, um efluente rico em N-NH_4^+ e altamente contaminado pode ser convertido, de forma eficiente, em estruvita, um produto puro e com alto valor agregado.

Outro delineamento experimental foi aplicado por Capdevielle *et al.* (2013). Considerando cinco parâmetros operacionais, a etapa de crescimento dos cristais foi avaliada em um processo de tratamento de efluentes da suinocultura. Nas condições ótimas, mais de 90% do fósforo presente no efluente foi recuperado como cristais de estruvita.

Em um estudo mais recente, Uysal *et al.* (2014) realizaram a seleção das condições operacionais ótimas do processo de obtenção de estruvita a partir de efluente de processos de digestão anaeróbia da indústria de leveduras, efluentes com elevado teor de N-NH_4^+ .

Foi utilizado o design de Box-Behnken, que apontou uma condição ótima de operação em pH igual a 9,0 e razão estequiométrica Mg:N:P igual a 1,5:1,0:1,0, que proporcionou remoções iguais a 92% de N-NH_4^+ e 97% de P-PO_4^{3-} . Nessas condições, a estruvita obtida apresentou uma concentração de metais pesados inferior aos limites de detecção e as análises instrumentais verificaram que os elevados teores de sódio e cálcio, presentes no efluente, reagiram com o fosfato na reação de precipitação.

Os autores avaliaram, ainda, o efeito dos sólidos obtidos como fertilizantes no crescimento e nutrição de cultivos de milho e tomate. Concluíram que, diferentes condições de aplicação e dosagem afetaram de forma significativa os parâmetros avaliados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Precipitação de estruvita - Condições Ótimas

Preliminarmente, utilizou-se uma análise univariada, com o intuito de definir os níveis dos fatores a serem avaliados na etapa seguinte, uma análise multivariada.

Os fatores avaliados foram:

- pH;
- Razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+$;
- Razão estequiométrica $PO_4^{3-}:NH_4^+$;
- Tempo de reação.

A utilização de planejamentos fatoriais na realização dos experimentos permite avaliar as variáveis que afetam a resposta estudada, efeitos de interação entre essas variáveis, quais delas são importantes e, ainda, a elaboração de modelos empíricos que relacionam a variável resposta aos fatores estudados.

A avaliação da condição ótima dos parâmetros operacionais das reações foram realizadas com a utilização de reagentes puros em água destilada, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, da marca *Vetec*[®], sendo a remoção de $N-NH_4^+$ realizada a partir de uma solução sintética de NH_4Cl , contendo cerca 500 mg N.L^{-1} , de forma a simular um efluente real em termos dos teores de $N-NH_4^+$. Para lixiviados de aterros sanitários concentrações na faixa de $800 - 2200 \text{ mg N.L}^{-1}$ (KIM *et al.*, 2007) e, para efluentes de digestores anaeróbios, valores na faixa de $500 - 820 \text{ mg N.L}^{-1}$ (MÜNCH; BARR, 2001).

Segundo Kim *et al.* (2007), a sequência de alimentação dos reagentes deve ser considerada a fim de se garantir uma maior pureza da estruvita obtida, evitando a co-precipitação de outros sólidos. Dessa forma, realizou-se a adição dos reagentes de Mg^{2+} e PO_4^{3-} à solução de NH_4^+ , seguida da adição de NaOH concentrado, utilizado no ajuste de pH.

Após a reação de precipitação, a solução foi filtrada a vácuo e os sólidos recuperados em filtro Millipore AP-40. O sobrenadante foi destinado à análise.

A análise do nitrogênio amoniacal determinou o rendimento das reações, realizada pelo método *Kjeldahl*, método analítico número 4500-NH₃ C, em conformidade com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA; AWWA; WEF, 2005). A destilação foi realizada em destilador de nitrogênio, modelo K-355 da *Buchi*[®].

O percentual de remoção de N-NH₄⁺ foi calculado a partir da seguinte Equação 2.1:

$$\% \text{ Remoção} = 100 - \left(\frac{[i]_{final}}{[i]_{inicial}} \times 100 \right) \quad (2.1)$$

Onde:

- $[i]_{inicial}$ → Concentração inicial da espécie *i* no efluente a ser tratado;
- $[i]_{final}$ → Concentração final da espécie *i*, pós-reação de precipitação.

Todos os experimentos foram realizados em replicatas, em aparelho *jar-tests* com três impelidores, da marca *Policontrol*[®], sob agitação de 150 rpm, à temperatura ambiente – 25 (± 2)°C.

O pH foi ajustado com auxílio de pHmetro portátil de campo, modelo DM-2P da *Digimed*[®].

4.1.1 Análise Univariada

Na determinação dos níveis de valores dos fatores avaliados, foram testadas faixas já estabelecidas pela literatura.

Na análise univariada, fixou-se os fatores pesquisados em certo nível, menos um deles. Variou-se este último até a obtenção da melhor resposta. Passou-se, então, esta condição a ser fixada, sendo cada variável avaliada e separadamente. O processo se repetiu até a avaliação de todos os fatores envolvidos.

Como análise preliminar, esse tipo de estudo oferece como principal vantagem, a fácil interpretação dos dados obtidos. No entanto, possui a desvantagem de ser antieconômica, com um número excessivo de ensaios. 21 condições experimentais foram testadas, realizadas em triplicatas. Além disso, só é válida nos casos em que as interações entre os fatores envolvidos não são relevantes ao processo.

A Tabela 2.4.1 apresenta a sequência reacional com as condições experimentais aplicadas em cada teste.

Tabela 2.4.1: Planejamento experimental da análise univariada.

Parâmetros	Ensaio	pH	Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻ :NH ₄ ⁺	Tempo (min)
pH	1.1	7,5	1,0	1,0	30
	1.2	8	1,0	1,0	30
	1.3	8,5	1,0	1,0	30
	1.4	9	1,0	1,0	30
	1.5	10	1,0	1,0	30
Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺	2.1	melhor em 1	0,5	1,0	30
	2.2	melhor em 1	1,0	1,0	30
	2.3	melhor em 1	1,5	1,0	30
	2.4	melhor em 1	2,0	1,0	30
	2.5	melhor em 1	3,0	1,0	30
PO ₄ ³⁻ :NH ₄ ⁺	3.1	melhor em 1	melhor em 2	0,5	30
	3.2	melhor em 1	melhor em 2	1,0	30
	3.3	melhor em 1	melhor em 2	1,5	30
	3.4	melhor em 1	melhor em 2	2,0	30
	3.5	melhor em 1	melhor em 2	3,0	30
Tempo (min)	4.1	melhor em 1	melhor em 2	melhor em 3	4
	4.2	melhor em 1	melhor em 2	melhor em 3	8
	4.3	melhor em 1	melhor em 2	melhor em 3	15
	4.4	melhor em 1	melhor em 2	melhor em 3	30
	4.5	melhor em 1	melhor em 2	melhor em 3	60
	4.6	melhor em 1	melhor em 2	melhor em 3	120

4.1.2 Análise Multivariada

Com os resultados obtidos na análise univariada, realizou-se uma análise multivariada, que considera a interação entre os fatores, dando, assim, continuidade à avaliação estatística da condição ótima. Para tratamento dos dados e confecção dos gráficos utilizou-se o *Minitab*[®] 15 *Statistical Software*.

Realizou-se um planejamento fatorial completo, que pode ser representado por 2^k , onde k representa o número de fatores ou variáveis do processo, e 2, o número de níveis, também chamados de níveis mínimos e máximos, codificados com (-1) e $(+1)$, respectivamente. A Tabela 2.4.2 apresenta o planejamento com as condições executadas em cada experimento.

O planejamento fatorial é muito utilizado por apresentar simplicidade de execução, interpretação e baixo custo, com um número reduzido de análises (CALADO; MONTGOMERY, 2003).

Tabela 2.4.2: Codificação dos níveis dos fatores avaliados.

Fator / Níveis	-1	0	+1
pH	8,5	8,75	9,0
Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺	1,0	1,25	1,5
PO ₄ ³⁻ :NH ₄ ⁺	1,0	1,25	1,5

A atribuição destes sinais aos níveis superiores ou inferiores é feita de forma arbitrária e não interfere na realização dos experimentos ou interpretação dos resultados. Essa convenção possibilita esquematizar o planejamento na forma de matrizes de planejamento.

Em muitas situações é impossível realizar todos os 2^k experimentos de um planejamento fatorial sob condições homogêneas. Nesses casos, utilizou-se a técnica de blocagem para eliminar fontes de variabilidade conhecidas e que, assim, podem ser controladas (COX; REID, 2000).

Foram consideradas as análises em triplicata para a determinação de erros experimentais, além de 2 pontos centrais por bloco, cujo valor codificado é (0). Dessa forma, viabiliza-se o cálculo de resíduos e, conseqüentemente, do erro padrão. Informações importantes sobre o comportamento das respostas entre os níveis inicialmente atribuídos aos fatores e da qualidade da reprodutibilidade do processo (RODRIGUES; IEMMA, 2005).

As matrizes de planejamento são tabelas utilizadas para organizar as informações relacionadas ao desenvolvimento de um planejamento fatorial, dessa forma, essa matriz codificada contém as condições experimentais de cada ensaio, em ordem aleatória de realização. Foi obtida pelo *Minitab*[®] 15 *Statistical Software*. 6 blocos foram considerados a fim de evitar possíveis interferências operacionais referentes ao preparo e diluições das soluções sintéticas de N-NH₄⁺.

4.2 Sedimentabilidade da Estruvita

A sedimentação é uma operação unitária convencional para a separação sólido/líquido e se baseia na diferença de densidade entre as fases. As formas de sedimentação dependem,

essencialmente, da natureza das partículas sólidas presentes na suspensão e podem ser classificadas em: sedimentação discreta, sedimentação floculenta, sedimentação zonal e compressão.

A sedimentação zonal ocorre porque as partículas sólidas em suspensão possuem concentração muito elevada e propriedades físicas bem semelhantes. A pequena distância entre elas é insuficiente para impedir a ação de forças interparticulares. Dentro de certa medida, tais forças podem mantê-las em posições fixas entre si, como peças de uma grande estrutura (DA-RIN; NASCIMENTO, 1977).

Isto faz com que as partículas se arranjam, formando camadas que sedimentam como se fossem uma massa única, sujeita a uma resistência crescente do fluido na medida em que a concentração de sólidos aumenta. Ou seja, como resultado, a velocidade de sedimentação da camada se torna menor com o aumento do teor de sólidos em suspensão. É desta natureza a sedimentação do lodo secundário no decantador final de uma estação de tratamento biológico de esgoto, bem como, na fase de sedimentação, em um reator em bateladas.

A sedimentação zonal é caracterizada por uma diminuição gradativa da velocidade de decantação das partículas em suspensão. Isso ocorre devido a um aumento da concentração de partículas e devido à perturbação que o movimento de uma partícula provoca na outra vizinha, retardando o seu movimento (DEZOTTI, 2008).

Os ensaios da sedimentação em coluna foram realizados utilizando-se proveta de 1000 mL e os valores da posição da interface (líquido clarificado/suspensão de estruvita) foram amostrados em intervalos de tempo pré-determinados, com auxílio de um cronômetro.

A solução de estruvita em suspensão foi obtida após a reação de precipitação nas condições ótimas determinadas no planejamento fatorial, a partir de soluções sintéticas com diferentes concentrações iniciais de N-NH_4^+ : 1000 e 2000 mg.L^{-1} , de forma a simular concentrações reais de N-NH_4^+ em lixiviados de aterros sanitários.

De posse dos dados, determinou-se a velocidade de sedimentação em cada intervalo de tempo. A velocidade de sedimentação foi determinada através da derivada da função de melhor ajuste.

O Índice Volumétrico de Lodo (IVL), ou seja, o volume (em mL) que 1 grama de lodo de estruvita ocupa após um tempo de sedimentação de 30 minutos, foi avaliado para as duas condições investigadas (APHA; AWWA; WEF, 2005). Determinou-se a concentração de Sólidos Suspensos Totais (SST) da amostra para cálculo do IVL. Os valores de IVL foram determinados de acordo com a Equação 2.2:

$$IVL = \frac{H_{30}}{H_0 \cdot SST} \quad (2.2)$$

Onde:

- H_{30} = altura da interface após 30 minutos do início do teste (m);
- H_0 = altura da interface no início do teste (m);
- SST = concentração de sólidos suspensos totais ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

A classificação referente às faixas típicas de IVL, em $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ foi proposta por Von Sperling (1996) e se encontra na Tabela 2.4.3, abaixo.

Tabela 2.4.3: Classificação das faixas de Índice Volumétrico de Lodo.

Ótima	Boa	Média	Ruim	Péssima
< 50	50 – 100	100 – 200	200 – 300	> 300

Esse índice é normalmente utilizado na avaliação da sedimentabilidade em processos de tratamento de efluentes com lodos ativados. Nesse estudo, utilizou-se o mesmo índice a fim de quantificar e, assim, classificar a sedimentação dos sólidos obtidos na precipitação, comparando-a a um padrão estabelecido.

Os sólidos obtidos foram analisados por Difração de Raio-X (DRX), Carbono Orgânico Total (COT – *Vcpn TOC Analyser / ASI-V Shimadzu*) e metais pesados por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA – *Perkin Elmer, Modelo 3300*). Nesta pesquisa, a DRX tem por objetivo comprovar a formação de cristais de estruvita, bem como o caráter amorfo do sólido. O equipamento utilizado consistiu em um difratômetro *Philips*, modelo PW1710, com radiação $\text{CuK}\alpha$ e cristal monocromador de grafita. O método semi-quantitativo utilizado na análise dos resultados baseia-se na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos obtidos nos difratogramas das amostras analisadas com uma amostra de referência, utilizando o banco de dados do sistema.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Precipitação de Estruvita - Condições Ótimas

Esta etapa consistiu na determinação das condições operacionais dos ensaios de precipitação adotados nas etapas seguintes. Nessa análise foram considerados: os fatores significativos ao processo, níveis a serem avaliados e efeito da interação entre os mesmos.

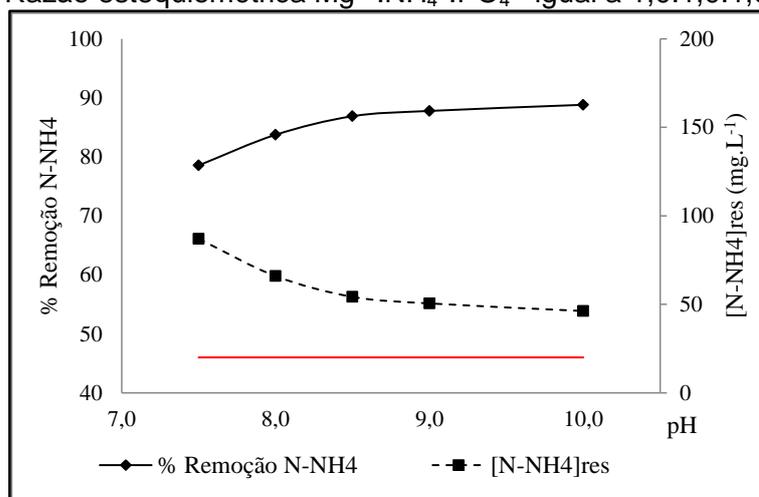
5.1.1 Análise Univariada

Serão apresentados os resultados referentes à análise univariada considerando os seguintes fatores: pH, razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+$, razão estequiométrica $PO_4^{3-}:NH_4^+$ e tempo de reação, conforme faixas apresentadas no item que descreve a metodologia.

O primeiro parâmetro avaliado foi o pH – 5 níveis em uma faixa de valores que variou de 7,5 a 10. Nessas condições, manteve-se a razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ igual a 1,0:1,0:1,0 e um tempo de reação igual a 30 minutos a partir de uma solução sintética de concentração inicial igual a 500 mg.L^{-1} .

A Figura 2.5.1 apresenta o resultado percentual da eficiência de remoção de $N-NH_4^+$ referente à variação do pH. Representa, ainda, a concentração residual desse parâmetro tendo como referência o limite padrão estipulado pela legislação ambiental brasileira, igual a 20 mg.L^{-1} , destaque em vermelho.

Figura 2.5.1: Análise univariada - avaliação da remoção de $N-NH_4^+$ em função do pH. Razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ igual a 1,0:1,0:1,0.



Observou-se que o aumento de pH possibilitou uma elevação no percentual de remoção de N-NH_4^+ , passando de um valor igual a 78,5%, em pH igual a 7,5; para um valor próximo a 87,0% de remoção, em pH igual a 10,0. Esse resultado é coerente ao se fazer uma análise da reação de precipitação, Equação 1.1, página 16. Um aumento no valor do pH está diretamente relacionado a uma queda na concentração de H^+ , fato que, pelo princípio de *Le Chatelier*, favorece o deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação da estruvita e, conseqüentemente, contribui no aumento da remoção de N-NH_4^+ .

Observou-se um decréscimo na eficiência da taxa de remoção, sendo a variação da remoção em função da variação do pH, a partir do pH igual a 8,5. Quando o valor de pH passou de 8,0 para 8,5, obteve-se um aumento no percentual de remoção de, aproximadamente, 3,0%. Já, quando a variação do pH ocorreu em 1 unidade, de 9,0 para 10,0; observou-se uma melhora percentual na eficiência de remoção de, apenas 1,0%. Dessa forma, pH igual a 9,0 foi tomado como ótimo, por se tratar de uma condição mais branda e de menor consumo do reagente de ajuste. Esse valor de pH foi fixado para a próxima etapa da análise univariada.

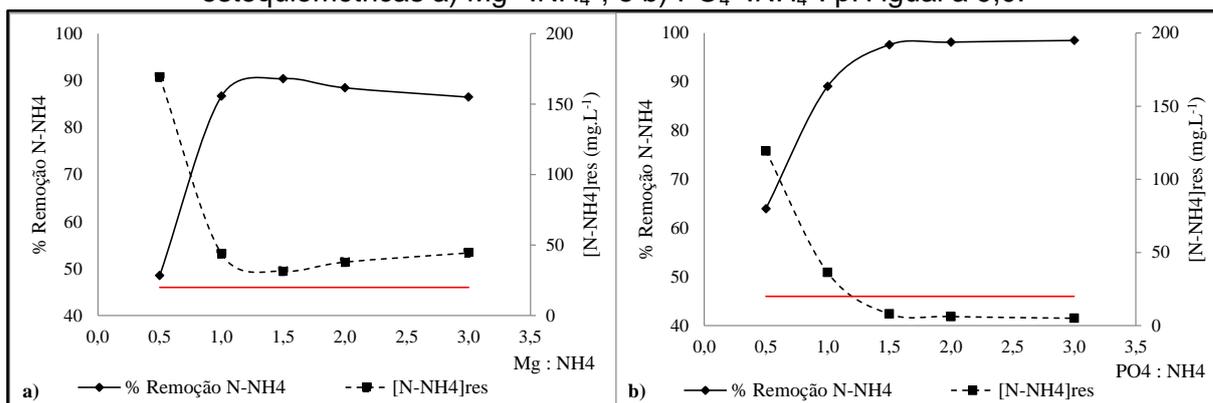
Outra avaliação deve ser feita em relação à concentração residual de N-NH_4^+ . Em nenhuma das condições de pH avaliados verificou-se a adequação desse parâmetro ao limite estabelecido pela legislação ambiental, sendo o valor mínimo de $46,2 \text{ mg.L}^{-1}$, em pH igual a 10,0. Na condição tomada como ótima, de pH igual a 9,0; a concentração residual de N-NH_4^+ foi igual $50,5 \text{ mg.L}^{-1}$, um valor cerca de 2,5 vezes superior.

Tengrui *et al.* (2007) concluíram que a reação de precipitação da estruvita é altamente dependente do pH e seus resultados demonstraram que o percentual de remoção de N-NH_4^+ aumenta com o pH, uma relação diretamente proporcional. Nesse estudo, o valor de pH igual 9,0 foi tomado como ótimo e resultou em uma remoção de amônia igual a 97,5%.

Segundo Warmadewanthi (2009), além do pH, a razão molar das espécies iônicas afetam de forma significativa o processo de recuperação e a eficiência de remoção de N-NH_4^+ .

A Figura 2.5.2 apresenta o resultado percentual da eficiência de remoção de N-NH_4^+ , referente à avaliação das razões estequiométricas $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+$ e $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$, além das concentrações residuais em mg.L^{-1} para as duas situações.

Figura 2.5.2: Análise univariada – avaliação da remoção de N-NH_4^+ em função das razões estequiométricas a) $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+$; e b) $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$. pH igual a 9,0.



Na Figura 2.5.2(a) tem-se a avaliação da razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+$, em 5 níveis: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0. Nessas condições manteve-se o pH igual a 9,0, razão estequiométrica das espécies $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ igual a 1,0 e tempo de reação igual a 30 minutos.

Observou-se um aumento considerável na eficiência de remoção de N-NH_4^+ quando a razão estequiométrica variou de 0,5 a 1,0; passando de um percentual de remoção de 48,5% para 86,7%, tendendo à estabilização.

A maior eficiência de remoção com valor igual a 90,4% foi atingida em uma razão estequiométrica de $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+$, igual a 1,5, condição tomada como ótima e utilizada nas próximas etapas. Nessa condição, observou-se que a concentração residual de N-NH_4^+ foi inferior à obtida na avaliação do pH, porém, não atingiu o limite de 20 mg.L^{-1} , com um valor igual a $31,5 \text{ mg N.L}^{-1}$.

Realizou-se, em seguida, a avaliação da razão estequiométrica entre as espécies $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$, Figura 2.5.2(b) nos mesmos níveis estudados no parâmetro anterior: 0,5; 1,0; 1,5; 2,0 e 3,0. Nessas condições, manteve-se o pH igual a 9,0, razão estequiométrica das espécies $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+$ igual a 1,5 e tempo de reação igual a 30 minutos.

Observou-se um aumento considerável da eficiência de remoção de N-NH_4^+ , que atingiu valor igual a 89,0%, quando a razão estequiométrica $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ passou de 0,5 a 1,0. Nesse caso, o percentual de remoção manteve sua tendência crescente, atingindo um valor igual a 97,6% em uma razão estequiométrica igual a 1,5; tomada como condição ótima.

A partir da razão estequiométrica $\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+$ igual a 1,5, observou-se uma queda na taxa de variação do percentual de remoção, uma tendência à estabilização, que, em razão estequiométrica igual a 3,0; nível superior analisado, atingiu um valor igual a 98,5%.

A concentração residual de N-NH_4^+ nas condições de pH igual a 9,0 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,5; com 30 minutos de reação, foi igual a $8,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Um resultado que atendo o limite estabelecido pela legislação ambiental igual a 20 mg.L^{-1} foi atendido.

Embora os cálculos estequiométricos indiquem que a precipitação da amônia na forma do mineral estruvita ocorra respeitando a razão molar $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ de 1,0:1,0:1,0, Obuli e Kurian (2008) alcançaram uma remoção de, apenas, 58% de amônia respeitando tais razões molares e pH igual a 6,9.

De acordo com Kim *et al.* (2007), a ausência de sólidos em suspensão pode explicar, em parte, a necessidade de um excesso de íons para que ocorra a efetiva precipitação da amônia, uma vez que a formação dos cristais de estruvita é precedida de uma etapa de “nucleação”, a partir de cristais embrionários, seguida do crescimento e precipitação desses mesmos cristais. Na ausência dessa etapa de “nucleação”, a precipitação da amônia na forma de estruvita, simplesmente não ocorre.

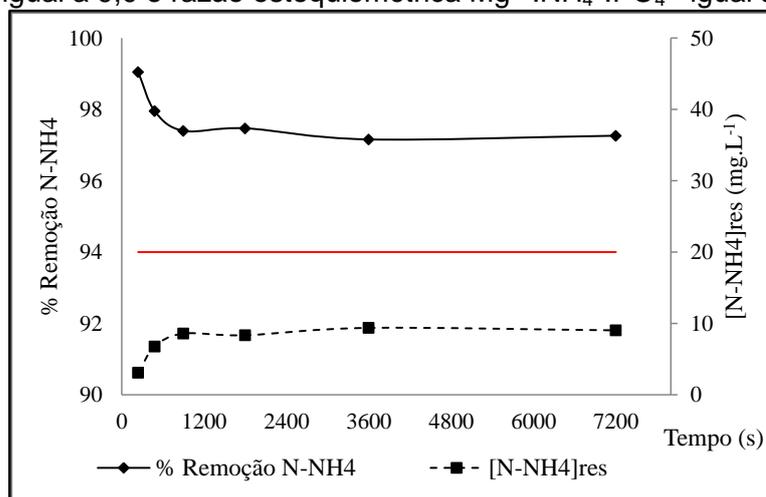
O último fator analisado foi o tempo de reação. Nesse caso, foram estudados 6 níveis: 4, 8, 15, 30, 60 e 120 minutos, já que os primeiros resultados obtidos geraram a necessidade de investigar tempos inferiores aos previamente planejados.

Manteve-se o pH igual a 9,0 e uma razão estequiométrica das espécies $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,5. A Figura 2.5.3 apresenta o resultado percentual da eficiência de remoção de N-NH_4^+ em função da variação do tempo de reação, além da concentração residual obtida com os ensaios, em mg.L^{-1} .

Com a análise dos resultados verificou-se que, com apenas 4 minutos de reação, atingiu-se um percentual de remoção ótimo, igual a 99,0%. Um resultado que representou uma concentração residual de N-NH_4^+ igual a $3,1 \text{ mg.L}^{-1}$.

Com 120 minutos de reação, obteve-se um percentual de remoção de N-NH_4^+ igual a 97,3% e, com esse resultado, concluiu-se que o tempo não é um fator que necessite de uma etapa posterior de análise, já que se comprovou uma elevada velocidade da reação. Com isso, é um fator que não foi levado à análise multivariada.

Figura 2.5.3: Análise univariada – avaliação da remoção de N-NH_4^+ em função do tempo de reação. pH igual a 9,0 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,5.



Segundo Münch e Barr (2001), a precipitação de estruvita depende de dois fatores principais: o valor de pH e a razão molar $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{P-PO}_4^{3-}$, uma constatação que corrobora os resultados obtidos na análise univariada.

De acordo com Turker e Çelen (2007), as reações de precipitação de estruvita ocorrem rapidamente, em menos de um minuto, utilizando-se uma razão estequiométrica das espécies $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,0:1,0:1,0 e pH igual a 8,5; com características próximas de uma reação de segunda ordem.

Segundo Ohlinger, Young e Schroeder (1999), a precipitação de estruvita obedece a uma cinética de primeira ordem com taxa constante igual a $4,2 \text{ h}^{-1}$. Turker e Çelen (2007) propõem que a diferença entre os resultados obtidos se deve ao estudo de diferentes mecanismos e que resultam em diferentes expressões cinéticas. Estes últimos autores estudaram o processo de nucleação, enquanto Ohlinger, Young e Schroeder (1999) investigaram a etapa de crescimento dos cristais.

5.1.2 Análise Multivariada

A Tabela 2.5.1 apresenta os níveis codificados de variação, os valores reais de cada fator envolvido no processo, bem como as respostas analíticas obtidas no delineamento fatorial completo 2³. Tem-se uma descrição experimental completa da etapa de análise multivariada.

Tabela 2.5.1: Matriz de planejamento experimental – análise multivariada.

Ordem dos Ensaios	Blocos	pH	Mg ²⁺ : NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻ : NH ₄ ⁺	% Remoção N-NH ₄ ⁺
1	3	9,0 (1)	1,5 (1)	1,0 (-1)	88,5
2	3	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	97,9
3	3	9,0 (1)	1,0 (-1)	1,5 (1)	87,9
4	3	8,5 (-1)	1,0 (-1)	1,0 (-1)	84,9
5	3	8,5 (-1)	1,5 (1)	1,5 (1)	99,4
6	3	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	98,5
7	4	9,0 (1)	1,5 (1)	1,5 (1)	98,9
8	4	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	98,2
9	4	8,5 (-1)	1,5 (1)	1,0 (-1)	90,0
10	4	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	97,2
11	4	8,5 (-1)	1,0 (-1)	1,5 (1)	93,4
12	4	9,0 (1)	1,0 (-1)	1,0 (-1)	86,6
13	1	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	98,1
14	1	8,5 (-1)	1,0 (-1)	1,0 (-1)	85,5
15	1	8,5 (-1)	1,5 (1)	1,5 (1)	99,4
16	1	9,0 (1)	1,0 (-1)	1,5 (1)	87,3
17	1	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	97,9
18	1	9,0 (1)	1,5 (1)	1,0 (-1)	87,8
19	2	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	97,5
20	2	8,5 (-1)	1,0 (-1)	1,5 (1)	86,4
21	2	9,0 (1)	1,5 (1)	1,5 (1)	99,0
22	2	8,5 (-1)	1,5 (1)	1,0 (-1)	90,1
23	2	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	96,0
24	2	9,0 (1)	1,0 (-1)	1,0 (-1)	84,0
25	6	8,5 (-1)	1,0 (-1)	1,5 (1)	87,4
26	6	9,0 (1)	1,5 (1)	1,5 (1)	99,1
27	6	9,0 (1)	1,0 (-1)	1,0 (-1)	90,3
28	6	8,5 (-1)	1,5 (1)	1,0 (-1)	99,3
29	6	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	99,2
30	6	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	99,2
31	5	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	99,8
32	5	8,75 (0)	1,25 (0)	1,25 (0)	99,6
33	5	8,5 (-1)	1,5 (1)	1,5 (1)	100,0
34	5	9,0 (1)	1,0 (-1)	1,5 (1)	87,9
35	5	9,0 (1)	1,5 (1)	1,0 (-1)	98,1
36	5	8,5 (-1)	1,0 (-1)	1,0 (-1)	93,4

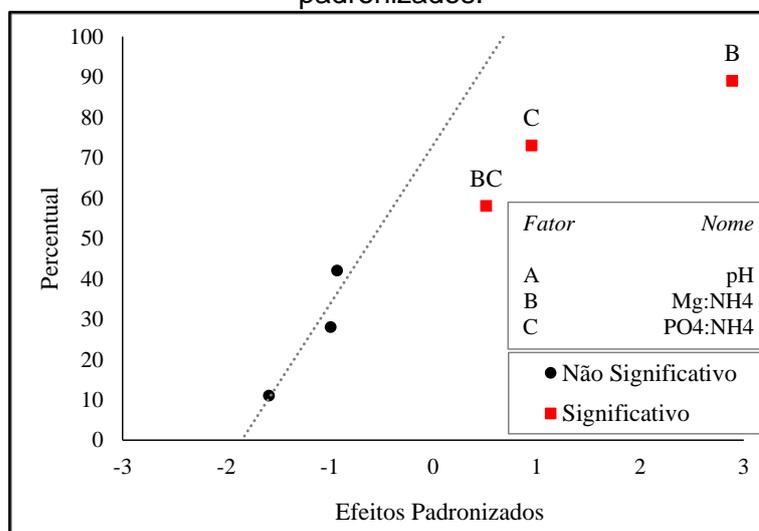
A etapa anterior forneceu subsídios para a seleção dos intervalos de valores a serem aplicados aos fatores (pH e razões estequiométricas, $Mg^{2+}:NH_4^+$ e $PO_4^{3-}:NH_4^+$), considerados na reação de precipitação para a remoção de $N-NH_4^+$.

O fator *tempo* não foi considerado por demonstrar uma baixa interferência à resposta avaliada - remoção de $N-NH_4^+$. Assim, estabeleceu-se um tempo de (10 ± 2) minutos como adequado aos ensaios dessa etapa.

A finalidade principal da análise multivariada foi determinar os efeitos principais e efeitos das interações entre os fatores envolvidos na reação de precipitação que demonstrem um melhor desempenho do processo em termos da remoção de $N-NH_4^+$.

De acordo com os gráficos de Pareto e Probabilidade Normal, apresentados na Figura 2.5.4 abaixo, pode-se visualizar quais fatores e as possíveis interações consideradas significativas ao processo de remoção de $N-NH_4^+$ pela precipitação de estruvita, em um nível de significância igual a 0,05.

Figura 2.5.4: Análise Multivariada - Gráfico de probabilidade normal para efeitos padronizados.



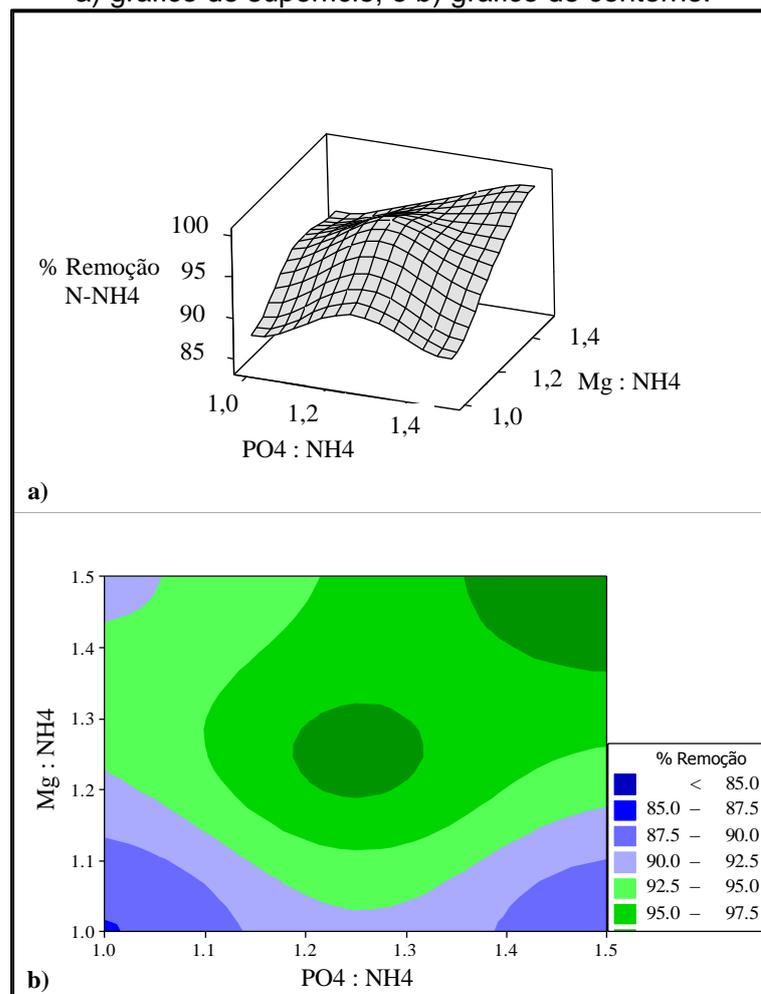
Através da análise gráfica dos resultados apresentados na Figura 2.5.4, observa-se que as razões estequiométricas avaliadas, tanto $Mg:NH_4^+$ quanto $PO_4^{3-}:NH_4^+$; são significativas à reação de precipitação de estruvita nos níveis estudados – 1,0 e 1,5. Observa-se ainda, com a mesma confiança, resultado significativo para a interação entre essas duas razões estequiométricas.

Observa-se que o fator razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+$ é o mais significativo ao processo, dessa forma, uma pequena variação no mesmo interfere de forma considerável na resposta estudada. De forma semelhante, Stratful, Scrimshaw e Lester (2001) demonstraram que a concentração de íons magnésio é fator limitante à precipitação de estruvita.

Para o fator pH, bem como sua interação com os demais fatores avaliados, não foi observado efeito significativo para a reação de precipitação nos níveis estudados, 8,5 e 9,0. Por se tratar de uma pequena faixa avaliada, as fontes operacionais de erro, como ajuste de pH e calibração do pHmetro, podem ter contribuído com esse resultado.

A Figura 2.5.5 demonstra gráficos de superfície de resposta, (a), e curvas de contorno, (b), para valores de remoção de $N-NH_4^+$ em termos das razões estequiométricas, $Mg^{2+}:NH_4^+$ e $PO_4^{3-}:NH_4^+$, fatores apontados como significativos à reação nos níveis avaliados.

Figura 2.5.5: Remoção de $N-NH_4^+$ em função da razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ – a) gráfico de superfície; e b) gráfico de contorno.



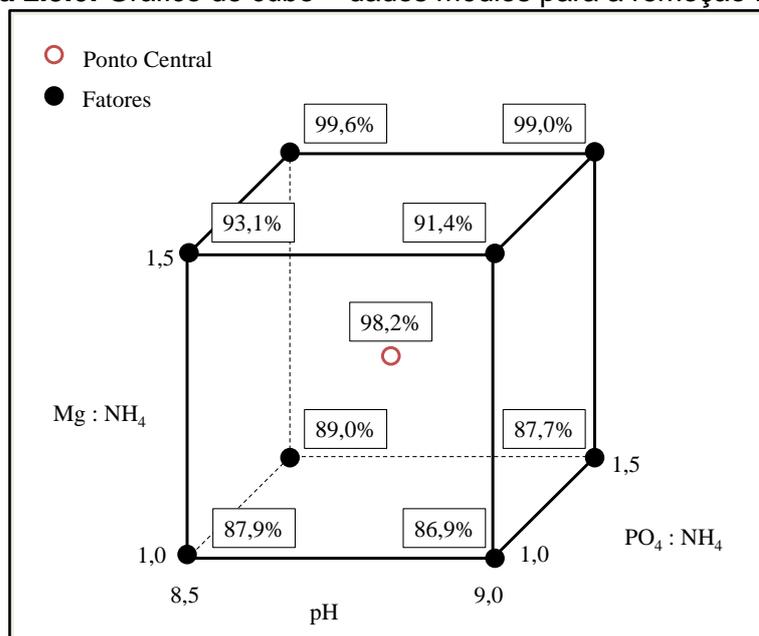
Observa-se através do gráfico de superfície, Figura 2.5.5(a), que o percentual de remoção de N-NH_4^+ apresenta um comportamento crescente com a evolução das razões estequiométricas.

Tem-se uma faixa, melhor observada através do gráfico de contorno, nas regiões em que as razões estequiométricas variam de 1,2 a 1,3, para os dois fatores testados, em que os percentuais de remoção de N-NH_4^+ atingem valores superiores a 97,5%. Tal situação também é observada em condições próximas as dos níveis superiores das razões estequiométricas testadas, iguais a 1,5.

Um percentual de remoção inferior a 95,0% foi obtido na condição em que a razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ é igual a 1,0:1,0:1,0, desconsiderando-se também nessa análise, o efeito do pH.

A partir das análises, realizadas em triplicatas, obteve-se o gráfico de cubo, apresentado na Figura 2.5.6, que considera a média dos dados obtidos para a remoção de N-NH_4^+ nas diferentes condições avaliadas.

Figura 2.5.6: Gráfico de cubo – dados médios para a remoção N-NH_4^+ .



A partir da análise da Figura 2.5.6, acima, conclui-se que a condição que nos remete ao melhor percentual de remoção N-NH_4^+ , igual a 99,6%, é a de pH igual a 8,5 e razão molar $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,5. Com 0,4% da concentração inicial de N-NH_4^+ no sobrenadante como resíduo, seria possível, nas mesmas condições testadas e em etapa única, a

adequação de um efluente com concentração de, até, 5000 mg N.L⁻¹ ao padrão estabelecido pela legislação ambiental, que é de 20mg N.L⁻¹. Observou-se, ainda, que a condição que nos remete ao percentual de remoção menos expressivo é a de pH igual a 9,0 e razão molar Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ igual a 1,0:1,0:1,0.

Sabe-se que o fósforo é um nutriente que, em excesso, de modo similar ao N-NH₄⁺, contribui para a eutrofização de corpos hídrico comprometendo a qualidades dos mesmos. Diante do comportamento da eficiência de remoção, demonstrado na Figura 2.5.5(b), buscou-se minimizar o uso desse reagente, fonte de fósforo, testando-se a condição de razão molar PO₄³⁻:NH₄⁺ igual a 1,25 e pH igual a 8,5, aplicada a uma solução inicial de N-NH₄⁺ igual a 500 mg.L⁻¹. Obteve-se um percentual de remoção de N-NH₄⁺ médio igual a 98,6% com um desvio padrão igual a 0,8. Uma remoção inferior em, apenas 1,0% com relação ao valor apresentado na condição ótima, apontada pela análise estatística fatorial, em que a razão estequiométrica Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ foi igual a 1,5:1,0:1,5.

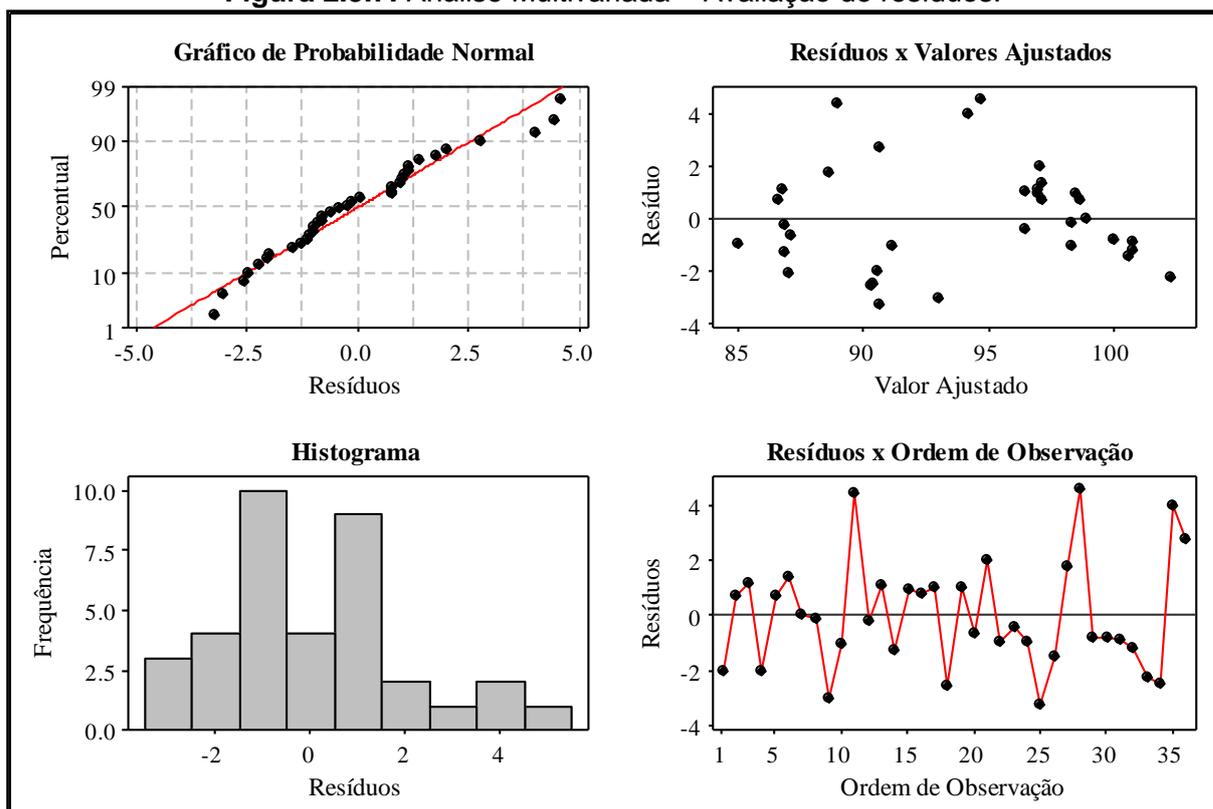
Diante das ponderações feitas, tomou-se essa nova condição testada, um excesso estequiométrico de PO₄³⁻ igual a 0,25, como ótima e que foi adotada nas etapas posteriores da pesquisa.

Li *et al.* (2012) avaliaram a remoção de N-NH₄⁺, atentando à concentração residual de fósforo, a partir de águas residuárias contendo ácido 7-aminocefalosporânico que, geralmente, contém altas concentrações de N-NH₄⁺. A razão molar Mg²⁺:N-NH₄⁺:P-PO₄³⁻ em uma razão de 1,0:1,0:1,1 e pH ótimo igual a 9,0 foram condições experimentais tomadas como ideais à remoção de N-NH₄⁺, de forma a evitar elevadas concentrações residuais de P-PO₄³⁻ no efluente.

Dando sequência à avaliação dos resultados obtidos pela análise multivariada, realizou-se uma análise dos resíduos gerados pelo modelo proposto pelo software para a descrição da precipitação de estruvita através da Figura 2.5.7.

Os resultados obtidos demonstram ausência de interferência na resposta devido à ordem de coleta dos dados, através da dispersão dos resíduos em torno da reta (gráfico de Probabilidade Normal), demonstrando assim um comportamento normal, com uma variância constante ao longo dos níveis dos fatores avaliados, sem a presença de pontos discrepantes.

Figura 2.5.7: Análise Multivariada – Avaliação de resíduos.



Destaca-se ainda, a aleatoriedade dos dados ao redor de zero (gráfico de *Resíduos x Valores Ajustados*), fato que descarta a detecção de um padrão nos gráficos, com o histograma corroborando tal informação. Tais observações indicam um nível de confiabilidade ao modelo proposto pelo software para descrever o processo.

5.2 Sedimentabilidade da Estruvita

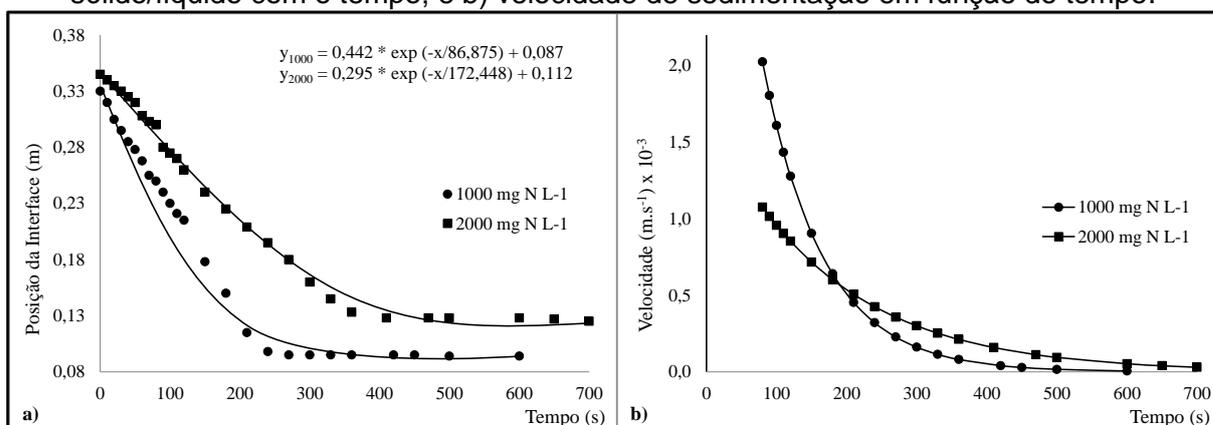
O perfil de sedimentação dos sólidos gerados na precipitação de estruvita foi avaliado através das curvas de sedimentação e de velocidade de sedimentação obtidas através dos resultados do teste da proveta.

A reação ocorreu a partir de soluções sintéticas com diferentes concentrações iniciais de N-NH_4^+ , 1000 e 2000 mg.L^{-1} . Os cálculos foram realizados e os reagentes de Mg^{2+} e PO_4^{3-} adicionados na forma sólida, colocados em reação, por 10 minutos, nas condições ótimas apresentadas anteriormente: pH igual 8,5 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0: 1,25.

A reação de precipitação gerou uma solução com a concentração de sólidos suspensos igual a $17,34 \text{ g.L}^{-1}$, a partir de solução sintética com 1000 mg N.L^{-1} , e uma solução de concentração de sólidos em suspensão igual a $35,29 \text{ g.L}^{-1}$, com a solução sintética contendo uma concentração inicial de N-NH_4^+ igual a 2000 mg.L^{-1} .

Após as reações, as suspensões foram homogêneas e colocadas em repouso, onde a variação da posição da interface sólido / líquido com a evolução do tempo é demonstrada na Figura 2.5.8(a).

Figura 2.5.8: Avaliação da sedimentabilidade da estruvita – a) posição da interface sólido/líquido com o tempo; e b) velocidade de sedimentação em função do tempo.



De forma a encontrar a função de melhor ajuste ao comportamento da taxa de variação da altura em função do tempo, utilizou-se o software *Origen Pro 8*, que apresentou uma reta para os segundos iniciais da sedimentação, com velocidade constante no tempo inicial.

Para a sedimentabilidade dos sólidos nos 80 primeiros segundos, avaliados nas duas diferentes concentrações, o ajuste das retas demonstrou-se adequado. Observou-se que a velocidade para esses instantes iniciais, obtida através da derivada, apresentou um comportamento constante com valores iguais a $1,01 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, para a solução sintética com concentração inicial igual a 1000 mg N.L^{-1} , e $0,59 \times 10^{-3} \text{ m.s}^{-1}$, para solução sintética com concentração inicial igual a 2000 mg N.L^{-1} . Uma concentração mais elevada de sólidos em suspensão proporcionou uma menor velocidade de sedimentação zonal.

A velocidade no instante inicial é denominada de velocidade de sedimentação zonal (VSZ). Valores elevados desse parâmetro são indicativos de boas condições de sedimentabilidade.

Em uma região de transição, onde a velocidade é variável, apresentada na Figura 2.5.8(b), e, notadamente decrescente com o tempo, ainda se obtém certa velocidade. Em contrapartida, na região de compactação a velocidade é bastante reduzida, e o lodo se apresenta adensado ou compactado (DEZOTTI, 2008).

Nota-se que o tempo crítico de sedimentação, ou seja, aquele a partir do qual se pode observar apenas duas fases no líquido, foi de aproximadamente 248 segundos para a suspensão oriunda da solução sintética de concentração igual a 1000 mg N.L⁻¹ e cerca de 350 segundos para a suspensão oriunda da solução sintética de concentração igual a 2000 mg N.L⁻¹. Foi observado também o término do tempo de compactação em cerca de 400 e 600 segundos de ensaio para os respectivos sólidos.

As curvas de velocidade em função do tempo são apresentadas para as duas situações, considerando-se os tempos superiores a 80 segundos, onde tem-se uma variação da velocidade em função do tempo. Foram obtidas através da derivada da função exponencial de ajuste do comportamento da altura da suspensão em função do tempo, e apresentadas através do gráfico da Figura 2.5.8(b). Os dois perfis de velocidade observados apresentaram caráter decrescente em função do tempo, característicos de sedimentação zonal.

Com o cálculo do IVL, obteve-se os resultados apresentados na Tabela 2.5.2.

Tabela 2.5.2: Parâmetros considerados no cálculo do IVL.

Amostra	SST (mg.L ⁻¹)	H ₀ (m)	H ₃₀ (m)	IVL (mL.g ⁻¹)
1000 mg N.L ⁻¹	17,34	0,330	0,345	60,29
2000 mg N.L ⁻¹	35,29	0,095	0,128	38,17

Conclui-se que a primeira condição investigada, em solução inicial de 1000 mg N.L⁻¹, se encontra na faixa de boa sedimentabilidade, com IVL na faixa de 50 – 100 ml.g⁻¹. Já a segunda condição, em solução inicial de 2000 mg N.L⁻¹, se encontra na faixa de ótima sedimentabilidade, com IVL inferior a 50 ml.g⁻¹.

Se tratando de uma etapa preliminar, uma discussão acerca dos resultados das análises instrumentais será apresentada com maior detalhamento a partir da avaliação das fontes alternativas de reagentes, nos próximos capítulos. Contudo, com a análise por DRX observou-se a presença de picos característicos da estruvita, o que comprova a formação majoritária do

sólido de interesse. Observou-se ainda, um discreto índice de picos atípicos, característicos da possível formação de outros fosfatos e compostos amorfos, que estão de acordo com o modelo proposto por Lee *et al.* (2003).

Segundo Ali (2005) a formação de compostos em paralelo à precipitação de estruvita pode ser justificada pela análise das espécies iônicas envolvidas em função do pH. A interação entre os íons de magnésio e os diferentes complexos de ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) favorece a formação de fosfatos de magnésio (MgPO_4^- , MgHPO_4 , $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$) (ALI, 2005). Segundo Crutckik e Garrido (2011), uma elevada razão estequiométrica $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ pode minimizar a formação dessas últimas espécies e favorecer a formação de cristais puros de estruvita. Por outro lado, aumenta o consumo da fonte de alcalinidade, necessária à reação, com o aumento dessa razão estequiométrica.

Análise de COT desses sólidos atingiu valores inferiores a 1% em todas as amostras analisadas. A análise de metais potencialmente tóxicos: chumbo, cádmio, zinco, alumínio, cobre, cromo e cobalto; comprovou que as concentrações acima do limite de detecção, se encontram dentro do padrão estabelecido pela legislação ambiental, resultado que possibilita a aplicação da estruvita como fertilizante.

6 CONSIDERAÇÕES

Com a presente etapa, conclui-se:

- A partir da análise estatística, etapas univariada e multivariada, foi possível determinar a condição que apresenta a melhor condição de precipitação de estruvita em termos do percentual de remoção de N-NH_4^+ . Assim, em pH igual a 8,5 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,5, tem-se 99,6% de remoção de N-NH_4^+ .
- O excesso de íons PO_4^{3-} no meio é um fator que deve ser considerado e evitado por se tratar de um nutriente passível de causar eutrofização em corpos d'água. Testes diferentes das condições apontadas pela análise estatística foram realizados, a fim de avaliar uma menor utilização desse reagente. Trabalhou-se em pH igual a 8,5 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,25, uma condição que atingiu uma remoção de N-NH_4^+ igual a 98,6%, e foi tomada como ótima.
- Avaliou-se a sedimentabilidade da estruvita obtida a partir de soluções sintéticas de diferentes concentrações, sendo, os resultados característicos de uma boa sedimentação zonal, comprovada pelos IVL calculados, inferiores a 50 mL.g^{-1} , nos dois casos estudados.

REFERÊNCIAS

- ALI, M. D. **Struvite crystallization from nutrient rich wastewater**. Thesis (Doctor of philosophy) School of Engineering, James Cook University, 2005.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21 ed. Washington, DC: APHA, 2005.
- CALADO, V; MONTGOMERY, D.C. **Planejamento fatorial empregando o Statistica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 260p., 2003.
- CALLI, B.; MERTOGLU, B.; INANC, B. Landfill leachate management in Istanbul: applications and alternatives. **Chemosphere**, v. 59, n. 6, p. 819-829, 2005.
- CAPDEVIELLE, A.; SÝKOROVÁ, E.; BISCANS, B.; BÉLINE, F.; DAUMER, M-L. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater - Determination of the optimal process parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 357-369, 2013.
- COX, D. R.; REID, N. **The theory of the design of experiments**. USA: Chapman & Hall/CRC, 2000.
- CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 12, p. 2460-2467, 2011.
- DA-RIN, B. P.; NASCIMENTO, G. P. L. Nova metodologia para dimensionamento e análise de processos de lodos ativados - as curvas de operação do sistema de aeração. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 1977 **Anais...** Belo Horizonte / MG, 1977.
- DEZOTTI, M. **Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.
- DI IACONI, C.; PAGANO, M.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1732-1736, 2010.
- DINIZ, D. T. L. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação química com formação de estruvita**. 2010. 95 fl. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) - Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2010.
- JORDAAN, E. M.; ACKERMAN, J.; CICEK, N. Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 12, p. 3228-3234, 2010.

- KIM, D.; RYU, H-D.; KIM, M-S.; KIM, J.; LEE, S-I. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 146, p. 81-85, 2007
- KUMAR, R.; PAL, P. Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. **Journal of Cleaner Productions**, v. 43, p. 59-70, 2013.
- LEE, S. I.; WEON, S. Y.; LEE, C. W.; KOOPMAN, B. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 265–71, 2003.
- LI, X.Z.; ZHAO, Q.L. Efficiency of biological treatment affected by high strength of ammonium-nitrogen in leachate and chemical precipitation of ammonium-nitrogen as pretreatment. **Chemosphere**, v. 44, n. 1, p. 37-43, 2001.
- LI, X.Z.; ZHAO, Q.L.; HAO, X.D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Waste Management**, v. 19, n. 6, p. 409-415, 1999.
- LI, Z.; REN, X; ZUO, J.; LIU, Y.; DUAN, E.; YANG, J.; CHEN, P.; WANG, Y. Struvite precipitation for ammonia nitrogen removal in 7-aminocephalosporanic Acid wastewater. **Molecules**, v. 17, n. 2, p. 2126–39, 2012.
- LIU, Y-H.; KWAG, J-H.; KIM, J-H.; RA, C-S. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. **Desalination**, v. 277, p. 364-369, 2011.
- MÜNCH, E. V.; BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 151-159, 2001.
- OBULI P. K.; KURIAN J. Chemical precipitation of ammonia-N as struvite from landfill leachate - effect of molar ratio upon recovery. **The Journal of Solid Waste Technology and Management**, v. 34, n. 1, 2008.
- OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, p. 730-737, 1999.
- OZTURK, I.; ALTINBAS, M.; KOYUNCU, I.; ARIKAN, O.; YANGIN-GOMEZ, C. Advanced physico-chemical treatment experiences on young municipal landfill leachates. **Waste Management**, v. 23, n. 5, p. 441-446, 2003.
- RODRIGUES, M.I.; IEMMA, A.F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1ª Ed., Campinas, SP: Casa do Pão, 326p., 2005.
- RYU, H-D.; LEE, S-I. Application of struvite precipitation as a pretreatment in treating swine wastewater. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 563–572, 2010.

- SONG, Y-H.; QIU, G-L; YUAN, P.; CUI, X-Y; PENG, J-F; ZENG, P.; DUAN, L.; XIANG, L-C; QIAN, F. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 140–149, 2011.
- STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4191–9, 2001.
- TENGRUI, L; AL-HARBAWI, A. F.; QIANG, H.; JUN, Z. Comparison between biological treatment and chemical precipitation for nitrogen removal from old landfill leachate. **American Journal of Environmental Sciences**, v. 3, n. 4, p. 183-187, 2007.
- TURKER, M.; ÇELEN, I. Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1529–1534, 2007.
- UYSAL, A.; DEMIR, S.; SAYILGAN, E.; ERASLAN, F.; KUCUKYUMUK, Z. Optimization of struvite of struvite fertilizer formation from baker's yeast wastewater: growth and nutrition of maize and tomato plants. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 21, p. 3264-3274, 2014.
- UYSAL, A.; YILMAZEL, Y. D.; DEMIRER, G. N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 248–254, 2010.
- VON SPERLING, M. **Introdução à Qualidade das Águas e o Tratamento de Esgotos**. Belo Horizonte: DESA/UFMG, 1996.
- WARMADEWANTHI, J. C. L. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 3, p. 368–373, 2009.
- XIU-FEN, L. L.; BARNES, D.; JIAN, C. Performance of struvite precipitation during pretreatment of raw landfill leachate and its biological validation. **Environmental Chemistry Letters**, v. 9, p. 71–75, 2011.
- ZHANG, T; DING, L.; REN, H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, p. 911-915, 2009.

CAPÍTULO 3

FONTES ALTERNATIVAS DE REAGENTES

Magnésio

1 INTRODUÇÃO

A precipitação de estruvita, para se estabelecer como técnica físico-química de recuperação de nutrientes a partir de efluentes líquidos, necessita da implementação de alternativas, para se tornar economicamente viável.

Dentre as opções apresentadas na literatura destaca-se a utilização de fontes alternativas de reagentes. Fontes de íons de magnésio e alcalinidade, necessárias à reação, são tidas como principais responsáveis por elevar os custos gerais do processo. No presente capítulo será apresentada uma avaliação do processo de precipitação, a partir de um composto industrial, brasileiro, de baixo custo e com elevado teor de MgO.

O processamento desse composto para a obtenção de suspensões de $Mg(OH)_2$ é realizado sob diferentes condições e o desempenho dessa fonte reagente alternativa é avaliado em termos da remoção de $N-NH_4^+$ e da qualidade dos cristais obtidos, a partir da identificação do mineral de interesse - a estruvita.

Os resultados reunidos neste capítulo podem contribuir para uma melhor compreensão da utilização dessa fonte reagente alternativa, na reação de precipitação de estruvita. Um estudo com possibilidades de ampliar informações substanciais à proposta de minimizar custos do processo, referentes aos gastos com reagentes, e contribuir no estabelecimento da técnica, como uma alternativa efetiva e economicamente viável, com grande potencial para integrar um sistema de tratamento de efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

Essa etapa tem por objetivo geral a avaliação do processo de precipitação de estruvita, a partir da utilização de suspensões de $Mg(OH)_2$, como fonte reagente alternativa, obtidas em diferentes condições de hidratação de um composto industrial de MgO .

2.2 *Objetivos Específicos*

Tem-se por especificidades:

- Avaliar a reação de hidratação do composto de MgO em diferentes soluções: acetato de magnésio, água pura e cloreto de sódio;
- Caracterizar as suspensões de $Mg(OH)_2$, com destaque ao parâmetro de conversão do MgO a $Mg(OH)_2$ para avaliar o rendimento das reações;
- Utilizar as suspensões de $Mg(OH)_2$ como fontes de íons de magnésio e alcalinidade, necessários à precipitação de estruvita;
- Avaliar o desempenho dessa fonte reagente alternativa em termos da remoção de $N-NH_4^+$ e do consumo das suspensões de $Mg(OH)_2$;
- Caracterizar os cristais obtidos no processo com foco na identificação do mineral de interesse, a estruvita.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O processo precipitação de estruvita é uma técnica eficaz na remoção e recuperação de nutrientes a partir de efluentes líquidos. Uma vez que os altos custos do processo estão relacionados aos gastos com reagentes químicos, mais especificamente as fontes de magnésio, uma redução deve ser considerada, a fim de converter essa técnica em um processo economicamente viável (CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013; LAHAV *et al.*, 2013). Nesse sentido, alguns estudos têm ganhado destaque.

Lahav *et al.* (2013) avaliaram a aplicação de um método alternativo, na obtenção de sólidos de estruvita a partir de efluentes líquidos, utilizando uma solução de baixo custo de magnésio, obtida pela separação prévia da água do mar, por meio de uma nanofiltração. Resultados demonstraram a eficácia do processo, com uma remoção de fósforo superior a 90% e a obtenção de cristais de estruvita, com uma pureza superior a 95%. Os custos do processo, utilizando a solução obtida pela nanofiltração, como fonte alternativa de magnésio, foram reduzidos em cerca de 50% em comparação ao processo com reagentes convencionais.

Ye *et al.* (2011) avaliaram a recuperação de nitrogênio e fósforo através da precipitação de estruvita, a partir de efluentes da suinocultura, utilizando *bittern* como fonte de íons magnésio de baixo custo. Obtiveram remoções de fosfatos e amônio, cerca de 90% e 23-29%, respectivamente. Efluentes, como os tratados nesse estudo, têm uma composição bastante complexa, fato que pode comprometer a formação dos cristais de estruvita e afetar a pureza dos sólidos, pela co-precipitação de minerais insolúveis.

De acordo com Huang *et al.* (2010, 2011), o uso de fontes renováveis e de baixo custo de fosfato e magnésio é uma alternativa na redução de custos referentes ao processo de precipitação da estruvita. Os autores avaliaram o uso de magnesita ($MgCO_3$) decomposta e brucita, fontes de magnésio e alcalinidade na remoção de amônio, como estruvita, a partir de efluente oriundo do processo de separação de terras-raras. Através de uma análise econômica os autores verificaram, que os custos de operação podem ser reduzidos em cerca de 34%, utilizando magnesita decomposta. Esse último reagente apresentou, ainda, uma maior taxa de reação, quando comparado ao $MgCO_3$ natural.

Magnésia (MgO) é obtida, principalmente, pela calcinação da magnesita e, de acordo com as condições térmicas, pode ser classificada em:

- Magnésia cáustica → para temperaturas de calcinação inferiores a 900°C; ou
- *Dead-burned* → para temperaturas superiores a 1200°C.

Formada a temperaturas relativamente baixas, magnésia cáustica é um material mais poroso e reativo, tendo muitas aplicações industriais como: na agricultura, alimentação pecuária, controle ambiental, fabricação de cimentos especiais e inúmeras outras especialidades. Magnésia *dead-burned* é utilizada, principalmente, na indústria de refratários (BIRCHAL, ROCHA, CIMINELLI, 2000).

Hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) pode ser encontrado naturalmente, como mineral brucita, ou pode ser produzido a partir da reação de hidratação da magnésia (VAN DER MERWE; STRYDOM; BOTHA, 2004). O processo de hidratação é estudado desde o século XIX e, a partir desses estudos, ficou bem estabelecido que os mecanismos de reação seguem etapas de dissolução do MgO, com posterior precipitação do $Mg(OH)_2$. As propriedades físicas dos sólidos obtidos são fortemente influenciadas pela reação e condições operacionais do processo (BIRCHAL *et al.*, 2001).

De acordo com Del Valle-Zermeño *et al.* (2012), um composto contendo um baixo teor de MgO é oito a dez vezes mais barato que um composto puro e uma valorização desse subproduto, pelo processo de hidratação, é muito atrativa para aplicações que requerem grandes quantidades de $Mg(OH)_2$. Os autores estudaram a reação de hidratação em função de dois parâmetros: agentes de hidratação e temperatura. Observou-se que temperaturas elevadas e a utilização de ácido acético, como agente hidratante, têm efeitos positivos no grau de hidratação final.

Aphane, Van der Merwe e Strydom (2009) avaliaram o processo de hidratação em diferentes intervalos de tempo, utilizando água e acetato de magnésio, como agentes hidratantes. De acordo com os autores, uma conversão de 85% de MgO a $Mg(OH)_2$ foi obtida a partir da reação em acetato de magnésio, após 500 minutos. Para a hidratação em água, obteve-se apenas 65% de conversão, com um tempo de reação igual a 800 minutos.

A hidratação de MgO deve ser cuidadosamente controlada, a fim de se obter um produto de alta qualidade e com as propriedades desejadas. Como vantagens, além do MgO ter uma baixa solubilidade e alta alcalinidade, maior que outros álcalis, é um produto que impacta de forma mínima o meio ambiente. Por outro lado, $Mg(OH)_2$ é uma base fraca e sua dissolução não é

exotérmica, atingindo um pH máximo igual a 10, quando acima da K_{so} . Assim, suspensões de $Mg(OH)_2$ obtidas pela reação de hidratação do MgO apresentam grande potencial na promoção do crescimento de cristais (CHIMENOS *et al.*, 2003; TERINGO III, 1987).

Münch e Barr (2001) utilizaram uma suspensão, contendo 60% de $Mg(OH)_2$, para atingirem a quantidade de magnésio necessária ao processo de precipitação de estruvita e obterem alto pH básico, igual a 8,5. Um estudo de avaliação da remoção de fósforo a partir de efluentes oriundos de um processo de digestão anaeróbia, em escala piloto, que obteve uma remoção de fósforo igual a 94% e originou um efluente com uma concentração residual igual a 4 mg P.L^{-1} .

Recentemente, possibilidades de redução de custos no processo de cristalização de estruvita, envolvendo fontes alternativas de reagentes têm sido amplamente discutidas na literatura (CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013; LAHAV *et al.*, 2013; LIU *et al.*, 2013; SAKTHIVEL; TILLEY; UDERT, 2012; SICILIANO; DE ROSA, 2014).

A metodologia apresentada a seguir demonstra uma primeira etapa, dentro do contexto geral desse estudo, de processamento e aplicação de fontes alternativas de reagentes na precipitação de estruvita como técnica de recuperação de nutrientes em processos de tratamento de efluentes.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os procedimentos e análises citados nesse tópico foram desenvolvidos em replicatas, a fim de minimizar possíveis erros experimentais.

4.1 *Estudo Experimental*

Primeiramente, reações de hidratação do MgO foram realizadas sob diferentes condições na obtenção de suspensões de Mg(OH)₂, que foram devidamente caracterizadas. O desempenho das suspensões obtidas foi avaliado no processo de precipitação de estruvita, como fontes de íons de magnésio e alcalinidade.

4.1.1 **Hidratação do MgO**

Um composto industrial, produzido por *Magnesita S.A.* na mina de *Brumado* no estado da Bahia - Brasil, com elevado teor de MgO (> 98% em massa), conhecido comercialmente como *Q-Mag 200*, foi utilizado nos ensaios, para a obtenção das suspensões de Mg(OH)₂, em diferentes condições de hidratação. De acordo com o fornecedor, esse produto foi calcinado a uma temperatura inferior a 1000°C, possui cerca de 35% de partículas, como resíduo máximo em peneira de 200 mesh e área superficial BET igual a 21,91 m².g⁻¹.

O composto industrial de MgO utilizado nessa etapa da pesquisa é encontrado, comercialmente, com um preço aproximado de R\$980,00 a tonelada.

As reações de hidratação do MgO foram realizadas pela adição de 40% m.v⁻¹ de sólidos em 500 mL de solução de hidratação a 0,1 M (APHANE; VAN DER MERWE; STRYDOM, 2009; MATABOLA *et al.*, 2010; RICHMOND; GUTOWSKI, 1999). As reações ocorreram em béquer de vidro imerso em um banho de água termostaticado a 80 (± 2)°C, sob agitação contínua de 200 rpm. Os agentes de hidratação utilizados foram sais: orgânico e inorgânico, sendo acetato de magnésio (Mg-Acet) e NaCl, respectivamente. Realizou-se, ainda, um ensaio em água destilada, como agente de hidratação.

O tempo inicial foi definido quando as partículas de MgO foram introduzidas no béquer à temperatura especificada. Amostras de 25 mL foram coletadas em tempos de 0, 15, 30, 60 e 120 minutos de reação (BIRCHAL *et al.*, 2001); imediatamente resfriadas e submetidas às análises.

Os experimentos de hidratação de MgO foram realizados em duplicata para as três condições apresentadas – Mg-Acet, NaCl e H₂O.

4.1.2 Precipitação de Estruvita

A precipitação da estruvita foi avaliada a partir de uma solução sintética contendo cerca de 500 mg N.L⁻¹ nas condições ótimas, obtidas pelo tratamento estatístico, desenvolvido no Capítulo 2 – pH igual a 8,5; razão estequiométrica Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ igual a 1,5:1,0:1,25 e cerca de 10 minutos, como tempo reacional.

Reagentes em grau analítico foram utilizados nos ensaios como fontes de N e P, sendo NH₄Cl e Na₂HPO₄.7H₂O, respectivamente. As suspensões de Mg(OH)₂ obtidas pelas reações de hidratação do MgO foram utilizadas como fontes de alcalinidade e íons de magnésio.

Os experimentos foram realizados em triplicatas, em béqueres de 1000 mL à temperatura ambiente 25 (± 2)°C por meio de um aparelho de *jar-test*. A adição dos reagentes foi realizada sob condição de rápida agitação – 150 rpm.

4.2 Métodos Analíticos

As reações de hidratação do MgO foram conduzidas e, todas as amostras coletadas durante o processo, foram submetidas à análises de pH, pHmetro modelo *Digimed DM-2P*, e avaliação da taxa percentual de conversão do MgO ao Mg(OH)₂. Essa última, determinada de acordo com a variação gravimétrica das massas dos sólidos, Equação 3.1:

$$\% \text{ Conversão ao } Mg(OH)_2 = 100 \cdot \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \cdot \frac{M_{MgO}}{M_{H_2O}} \quad (3.1)$$

Onde m_f e m_i são as massas finais e iniciais dos sólidos, respectivamente, e M se refere à massa molar dos compostos em questão.

O procedimento descrito pela Equação 3.1 provê uma boa estimativa da conversão do MgO a Mg(OH)₂ para amostras com pureza tais como as utilizadas nos ensaio (> 98%) (BIRCHAL; ROCHA; CIMINELLI, 2000).

A reatividade das suspensões de Mg(OH)₂ foram determinadas através do método de reatividade em ácido cítrico. Nesse método, um volume da suspensão obtida, contendo 2,0 g

em sólidos, é colocado em agitação com 100 mL de uma solução 0,4 N de ácido cítrico e fenolftaleína, utilizada como indicador, até a mudança da coloração da mistura para uma tonalidade rósea. O tempo gasto pelo $Mg(OH)_2$ presente na suspensão para neutralizar completamente o ácido é, então, reportado como a reatividade em ácido cítrico (STRYDOM; VAN DER MERWE; APHANE, 2010). Assim espera-se que, na medida em que a taxa de conversão ao $Mg(OH)_2$ aumente, a reatividade em ácido cítrico também aumente; em outras palavras, que o tempo necessário para a neutralização do ácido no teste de reatividade, diminua.

As suspensões de $Mg(OH)_2$ foram, ainda, caracterizadas por densidade (FERNÁNDEZ; TEIRA, 2011) e SST, método nº 2540-D do *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005), a fim de se realizar cálculos adequados para a dosagem de magnésio, previamente estabelecida às reações de precipitação.

Concluída a etapa de caracterização das suspensões de $Mg(OH)_2$, iniciou-se a fase dos experimentos de precipitação de estruvita, nas condições previamente mencionadas. As amostras dos sólidos obtidos foram filtradas (filtro milipore AP-40), lavadas com água destiladas e secas a 40°C, até a estabilização da massa. Assim, foram caracterizadas por Difração de Raios-X (DRX – *Philips / PW1710*), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV- *Inspect / S50*) acoplada à Energia Dispersiva de Raios-X (EDS – *Edax / Genesis*). As amostras foram submetidas a uma dissolução ácida (ácido nítrico 5%) para uma avaliação de metais pesados, por Espectrofotometria de Absorção Atômica (EAA - *Perkin Elmer, Modelo 3300*).

A recuperação de nutrientes e a precipitação de estruvita foram avaliados por análises de remoção de $N-NH_4^+$ através das concentrações obtidas nas soluções sintética inicial e líquido sobrenadante, pós-reação, de acordo com o *Standard Methods*, método nº 4500-NH₃ (APHA; AWWA; WEF, 2005).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Hidratação do MgO

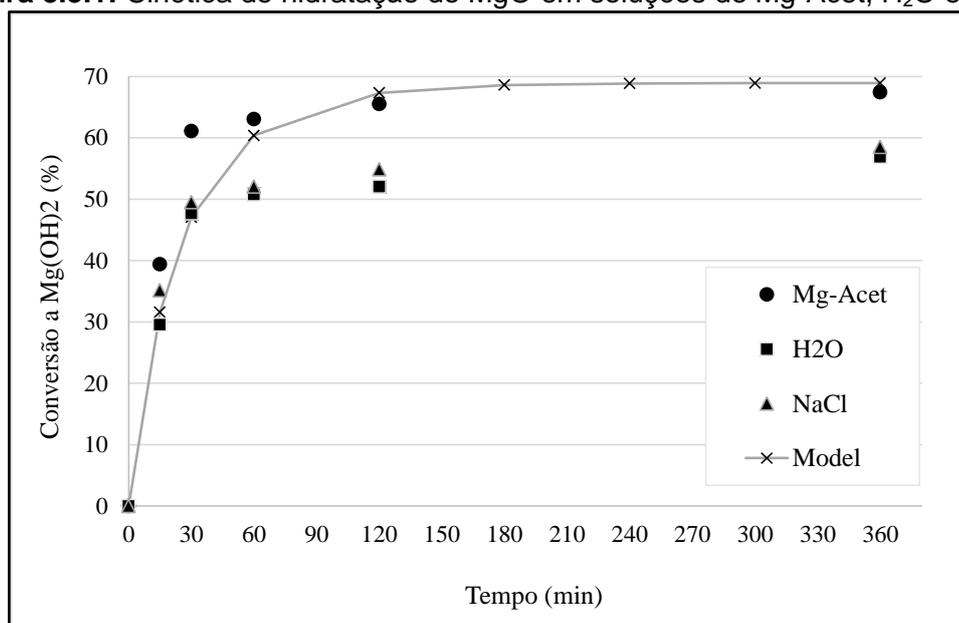
De acordo com informações obtidas através do fornecedor, a Tabela 3.5.1 apresenta uma caracterização do composto de MgO industrial utilizado na presente etapa do estudo.

Tabela 3.5.1: Caracterização do MgO industrial brasileiro.

MgO	
Parâmetro	Composição (%)
MgO	98,30
Fe ₂ O ₃	0,40
SiO ₂	0,30
MnO	0,10
CaO	0,80
Al ₂ O ₃	0,10
Mg Crua	58
Perda ao fogo	Máx. 2,00
Umidade	Máx. 0,05

Alguns resultados obtidos com as reações de hidratação do MgO são apresentados no presente tópico. Na Figura 3.5.1 tem-se um perfil da cinética de conversão do MgO a Mg(OH)₂, nas diferentes condições avaliadas: soluções de Mg-Acet, H₂O e NaCl. Em todas as situações as taxas de conversão foram crescentes com a evolução do tempo e atingiram valores iguais a 67,4; 56,9 e 58,5%, respectivamente, com 360 minutos de reação.

Figura 3.5.1: Cinética de hidratação do MgO em soluções de Mg-Acet, H₂O e NaCl.



A melhor condição de hidratação foi observada em solução de 0,1 M de Mg-Acet, como agente de hidratação. Em uma mesma temperatura reacional (80°C), Matabola *et al.* (2010) obtiveram resultados semelhantes na avaliação do efeito de diferentes agentes de hidratação, na reação com MgO. De acordo com os autores, o aumento da taxa de conversão do MgO, a partir da reação realizada em solução de Mg-Acet, pode ser atribuído à presença de acetato e íons adicionais de magnésio, que favorecem a solubilidade do MgO pelo aumento do pH. Van der Merwe, Strydom e Botha (2004), também verificaram que a presença de íons de magnésio contribuiu no aumento da velocidade da reação de hidratação.

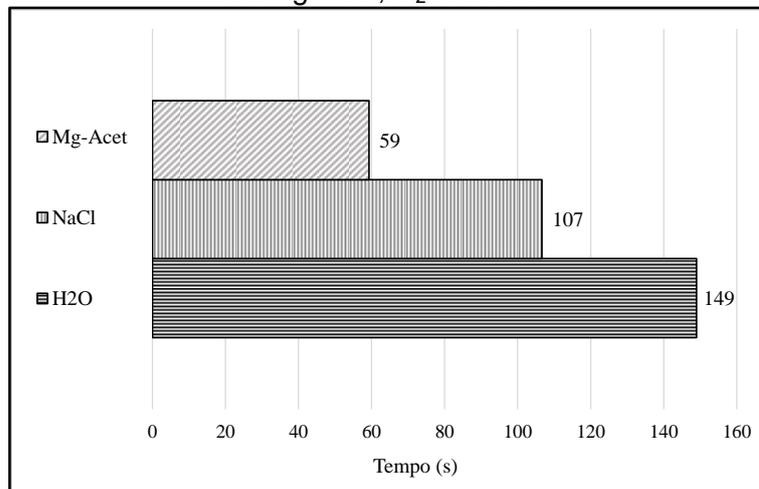
Como resultado da análise cinética, testes de ajustes provaram que os modelos padrão, tais como: de ordem zero, um e dois; não são capazes de descrever a reação de hidratação do MgO com precisão. Assim, na Figura 3.5.1. os dados experimentais foram comparados a um modelo proposto por Birchal *et al.* (2001), adaptado à temperatura de reação do presente estudo.

Um certo ajuste ao modelo de Birchal *et al.* (2001) é observado pelos resultados obtidos na melhor condição de hidratação – solução de Mg-Acet. Esse modelo cinético assume que não há contribuição difusiva e incorpora uma resistência adicional ao fluxo reacional devido à variação transiente da porosidade do material, durante o processo de hidratação do MgO. De acordo com esse modelo, há uma variação da porosidade do material com o tempo, ou seja, o Mg(OH)₂ produzido se deposita nos poros das partículas de MgO, de modo que este filme de hidróxido impõe uma resistência cada vez maior à hidratação (ROCHA; MANSUR, CIMINELLI, 2004).

Utilizando água como agente hidratante, os valores percentuais obtidos para a conversão de MgO a Mg(OH)₂ foram similares aos resultados obtidos por Aphane, Van der Merwe e Strydom (2009), com 360 minutos de reação, também a 80°C. De acordo com esses autores, o mesmo grau de hidratação máximo foi atingido por amostras de MgO com diferentes graus de reatividade. A taxa de conversão foi influenciada pelas condições de calcinação e, conseqüentemente, pela reatividade das amostras, o que indica que o processo de hidratação do MgO ocorreu através de uma etapa física, determinante na velocidade do mecanismo.

A Figura 3.5.2 apresenta os resultados obtidos pelas análises de determinação de reatividade em ácido cítrico, resultados que corroboram as análises das taxas de conversão de MgO a Mg(OH)₂.

Figura 3.5.2: Reatividade em ácido cítrico das suspensões de Mg(OH)₂ obtidas em soluções de Mg-Acet, H₂O e NaCl.



Devido à maior taxa de conversão e, conseqüentemente, maior teor de Mg(OH)₂, um menor tempo de reatividade foi registrado para a suspensão obtida em Mg-Acet, igual a 59 s. De acordo com Van der Merwe, Strydom e Botha (2004), amostras que possuem uma reatividade em ácido cítrico inferiores a 60 s são classificadas como altamente reativas. Visando a aplicação das suspensões de Mg(OH)₂, como fontes de alcalinidade e íons magnésio na reação de precipitação de estruvita, tal propriedade se torna bastante atraente.

A Tabela 3.5.2 demonstra uma caracterização mais detalhada das suspensões obtidas nas diferentes condições de hidratação.

Tabela 3.5.2: Caracterização das suspensões de Mg(OH)₂ obtidas em diferentes condições de hidratação.

Parâmetro / Suspensão de Mg(OH) ₂	Mg-Acet	H ₂ O	NaCl
pH	8,95	10,03	10,04
Condutividade (mS)	8,579	7,844	9,093
Densidade (kg L ⁻¹)	1,43	1,52	1,43
Conversão à Mg(OH) ₂ (%)	67,4	56,9	58,5
SST (%)	52,1	61,3	52,3
Mg(OH) ₂ (kg) / Suspensão (kg)	0,341	0,338	0,297

A partir da análise dos resultados apresentados na Tabela 3.5.2, observa-se que, com os diferentes resultados obtidos para os parâmetros *Conversão à Mg(OH)₂* e *SST*, serão necessários diferentes volumes das diferentes suspensões, para se atingir as mesmas condições estequiométricas, previamente determinadas às reações de precipitação.

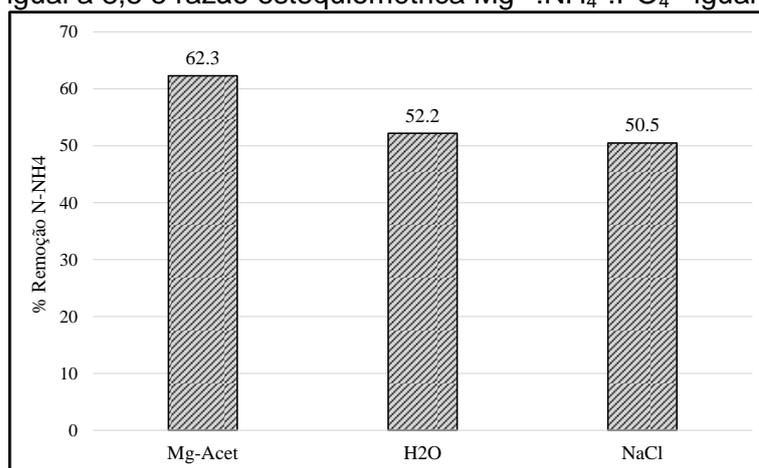
Stratful, Scrimshaw e Lester (2001), em seus estudos, concluíram que a concentração de íons de magnésio é um fator limitante à reação de precipitação da estruvita. Assim, o uso de suspensão de Mg(OH)₂, como fonte reagente, é uma alternativa para tornar o processo economicamente viável.

5.2 Precipitação de Estruvita

As reações de precipitação de estruvita foram realizadas de acordo com as condições ótimas experimentais, previamente definidas pelo delineamento experimental: pH igual a 8,5 e razão estequiométrica Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ igual a 1,5:1,0:1,25, partindo de soluções sintéticas com cerca de 500 mg N.L⁻¹.

O desempenho das suspensões de Mg(OH)₂, obtidas pela reação de hidratação do MgO, como fontes de alcalinidade e íons de magnésio necessários ao processo de precipitação de estruvita, foi avaliado através do cálculo do percentual de remoção de N-NH₄⁺. Os resultados se encontram na Figura 3.5.3.

Figura 3.5.3: Avaliação da remoção de N-NH₄⁺ a partir de diferentes suspensões de Mg(OH)₂. pH igual a 8,5 e razão estequiométrica Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ igual a 1,5:1,0:1,25.



Observou-se que as reações de precipitação, realizadas a partir de suspensão de Mg(OH)₂ obtida em solução de Mg-Acet, possibilitaram uma maior remoção de N-NH₄⁺, cerca de 62%.

Os íons adicionais de magnésio presentes no meio reacional, oriundos da solução de acetato, provavelmente contribuíram para a remoção de N-NH_4^+ , uma vez que o cálculo estequiométrico, para a adição dos reagentes, foi baseado nos resultados, através da caracterização das suspensões, bem como, das taxas de hidratação do MgO .

Bhuiyan e Mavinic (2008) avaliaram a influência de ligantes orgânicos de baixa massa molecular, como o acetato, na precipitação de estruvita, utilizando um software que modela condições de equilíbrio químico. Como resultado, os autores verificaram que uma concentração de acetato inferior a 100 mg.L^{-1} não afetou o potencial de precipitação.

Realizou-se um cálculo de forma a avaliar, comparativamente, o consumo das suspensões de Mg(OH)_2 , como reagente alternativo, nas três condições reacionais. A suspensão obtida em Mg-Acet, a melhor condição de remoção de N-NH_4^+ , apresentou uma razão igual a 2,2 moles de magnésio consumidos por mol de N-NH_4^+ precipitado. Teoricamente, um valor mais próximo de 1,0 corresponde a uma condição ótima, de consumo mínimo do reagente de magnésio. Entretanto, como essa reação ocorre em condições de supersaturação, um excesso estequiométrico garante a precipitação da estruvita e esse valor, na prática, em nenhuma das condições avaliadas, deverá ser atingido (ALI; SCHNEIDER, 2008).

Para as suspensões obtidas em soluções de H_2O e NaCl , como agentes hidratantes, essa razão atingiu valores maiores, sendo 2,6 e 2,7; respectivamente. Isso demonstrou um maior consumo de Mg(OH)_2 em suspensão e, conseqüentemente, um maior custo do processo, em termos do consumo desse reagente alternativo.

A elevada salinidade do meio reacional, comprovada pela condutividade da suspensão obtida em solução de NaCl , pode ter comprometido o processo de precipitação de estruvita. A reação de precipitação realizada com a suspensão obtida nessa condição, promoveu a menor remoção de N-NH_4^+ , igual a 50,5%. Além disso, de acordo com Kabdasli, Parsons e Tünay (2006), a presença de íons de sódio contribuiu no aumento do tempo de indução do processo de cristalização da estruvita.

Baseado nos resultados, verificou-se a necessidade de realizar ensaios em tempos reacionais superiores aos desenvolvidos (> 10 minutos). Assim, para a melhor condição de remoção de N-NH_4^+ , a reação de precipitação realizada com a suspensão obtida em Mg-Acet, aplicou-se novos testes, nas mesmas condições operacionais previamente definidas, porém, com um

tempo de reação igual a (60 ± 5) minutos. Considerando o valor médio nas triplicatas, obteve-se uma remoção de N-NH_4^+ igual a 72,9%, um aumento considerável, aproximadamente 10%, em relação ao primeiro resultado, 62,3%. Essa maior remoção originou um efluente com uma concentração residual de N-NH_4^+ igual a $135,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Em geral, as reações de precipitação de estruvita, realizadas com as três diferentes suspensões de Mg(OH)_2 , apresentaram bons resultados em termos da remoção de N-NH_4^+ . Entretanto, os resultados podem ser melhores a partir de uma etapa prévia de seleção das condições ótimas experimentais, através de um tratamento estatístico, adequado a cada condição específica. Como fontes de alcalinidade, as três suspensões atuaram de forma efetiva, sendo capazes de elevar o pH a valores bem próximos ao previamente determinado, 8,5, sem a necessidade de ajustes posteriores com o auxílio de outro reagente.

As análises dos sólidos gerados confirmaram a presença majoritária de estruvita nas condições avaliadas. Os resultados das análises de MEV e DRX se encontram na Figura 3.5.4.

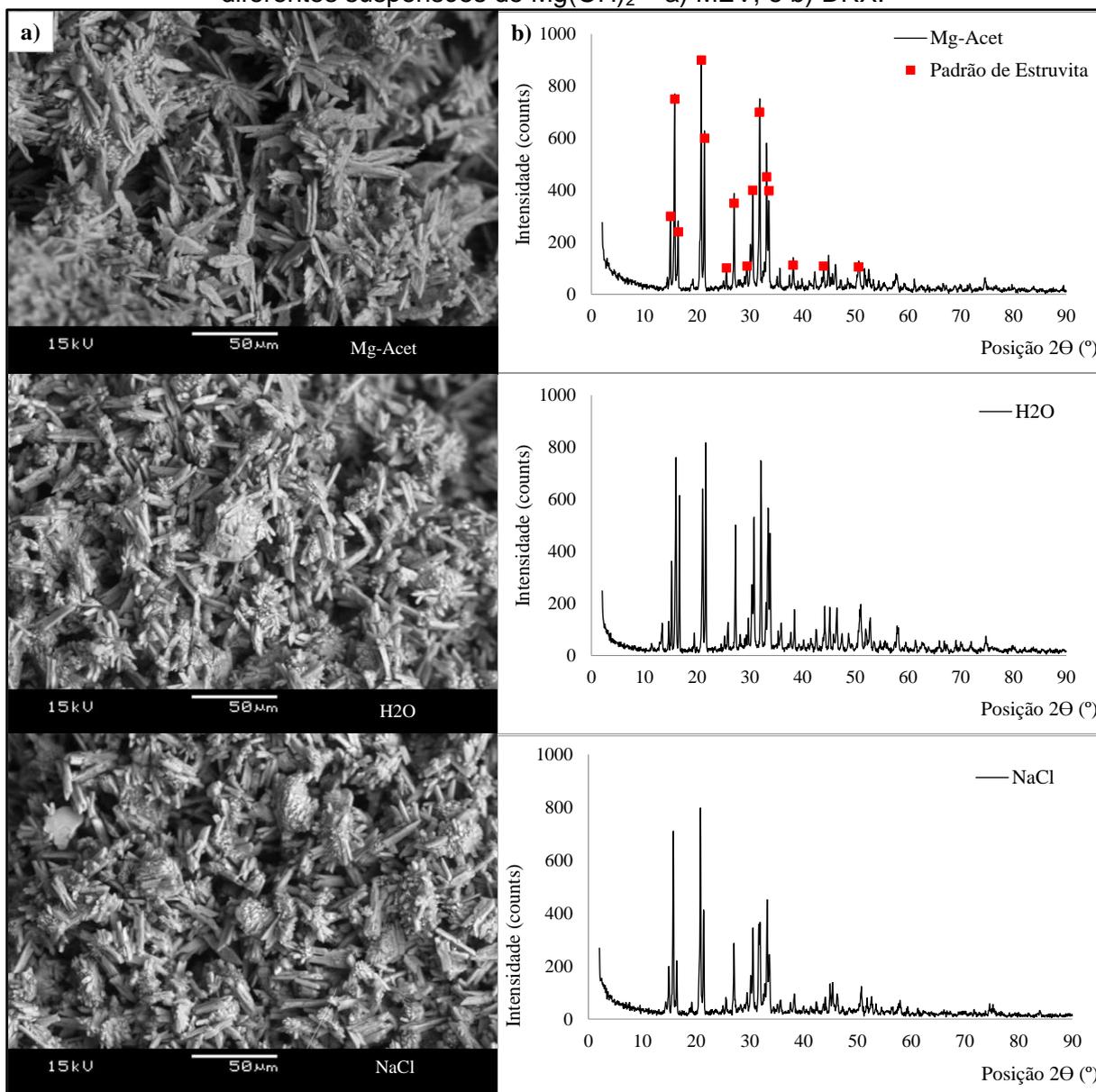
Na Figura 3.5.4 (a), as imagens obtidas pelas análises de MEV demonstraram, nos três casos, pequenas formações cristalinas com a presença de um sistema ortorrômbico, característico de cristais de estruvita. Pequenos cristais se formaram, possivelmente, em função do tempo destinado à reação, (10 ± 3) minutos, insuficiente para promover o crescimento dos cristais, fato somado ao efeito das forças cisalhantes, geradas com a rápida agitação do meio, 150 rpm. Essas observações também foram verificadas por Ohlinger, Young e Schroeder (1999) e podem ter comprometido o crescimento dos cristais de estruvita.

Visualmente, observa-se que os cristais, resultantes da precipitação utilizando a suspensão obtida em Mg-Acet são ligeiramente maiores, quando comparados aos cristais formados das reações com H_2O e NaCl .

Uma análise semi-quantitativa, realizada por EDS, confirmou a presença majoritária de elementos que compõem a molécula de estruvita, um bom indicativo da pureza dos sólidos obtidos. Em função da taxa de conversão na reação de hidratação do MgO em solução de Mg-Acet, foi necessário um menor volume dessa suspensão para se atingir a condição estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+$ previamente determinada, necessária à reação de precipitação, o que pode ter contribuído com o maior grau de pureza para as amostras obtidas nessa condição.

Em algumas amostras foram identificados traços de silício, alumínio e cálcio que podem ser oriundos do composto industrial de MgO utilizado, vide Tabela 3.5.1 na página 83.

Figura 3.5.4: Análise de sólidos recuperados na precipitação de estruvita utilizando diferentes suspensões de $Mg(OH)_2$ – a) MEV; e b) DRX.



Na Figura 3.5.4 (b), a formação dos cristais de estruvita é qualitativamente confirmada pelas análises de DRX, de acordo com estudos de Yilmazel e Demirer (2013). Em todos os casos nota-se a presença de picos característicos do padrão de estruvita obtidos através do software do equipamento de análise.

As análises de EAA confirmaram que espécies como Ag, As, Ba, Cd, Cu, Cr, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, Se e Zn não detectadas em função do limite da técnica, ou se encontram dentro dos

limites de tolerância estabelecidos pela legislação ambiental. Fato que contribui para a potencial aplicação dos cristais de estruvita como fertilizantes.

Atualmente alguns estudos têm focado na avaliação da etapa de crescimento dos cristais de estruvita na forma de *pellets* (LI *et al.*, 2013). Um produto na forma de *pellets*, além de ter um maior valor agregado, é melhor aceito no mercado de fertilizantes. De acordo com Aidar (2012), as condições ótimas de operação devem ser obtidas para cada caso específico, não sendo possível qualquer generalização, se tratando de meios de cristalização. Assim, tais pontos devem ser considerados em um processo posterior de avaliação.

6 CONSIDERAÇÕES

Com a presente etapa, conclui-se:

- Na etapa de avaliação do processo de hidratação da magnésia industrial com elevado teor, verificou-se que a utilização de Mg-Acet, H₂O e NaCl como agentes de hidratação promoveram a conversão do MgO a Mg(OH)₂.
- A conversão máxima de MgO a Mg(OH)₂, igual a 67,4%, foi possível utilizando uma solução 0,1N de Mg-Acet, como agente de hidratação, em um tempo de reação igual a 360 minutos e temperatura de 80°C.
- Na seleção do melhor processo de hidratação deve-se considerar o tempo de estocagem da suspensão obtida em função da manutenção das propriedades físico-químicas da mesma. Suspensões em soluções de sais orgânicos, como Mg-Acet, podem ser estocadas por um tempo inferior, quando comparadas às suspensões obtidas em sais inorgânicos, como NaCl.
- As reações de precipitação de estruvita foram avaliadas em termos da remoção de N-NH₄⁺. Em condições operacionais de pH igual a 8,5 e razão estequiométrica Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ igual a 1,5:1,0:1,25, o emprego da suspensão de Mg(OH)₂, obtida em solução de Mg-Acet, possibilitou uma maior remoção de N-NH₄⁺, igual a 72,9%, com 60 minutos de reação. Esse resultado pode estar relacionado ao grau de conversão, alcançado pela reação de hidratação do MgO, além da presença adicional de íons de magnésio oriundos da solução de Mg-Acet, que podem ter contribuído com a condição de supersaturação necessária à precipitação de estruvita.
- Análises instrumentais dos sólidos obtidos comprovaram a formação de cristais característicos à estruvita, em um grau de pureza que permite seu emprego como potencial fertilizante.

De um modo geral, as suspensões de Mg(OH)₂, obtidas na hidratação de MgO industrial, podem ser utilizadas como fonte reagente alternativa, na recuperação de nutrientes e obtenção de um sólido com potencial aplicação na indústria de fertilizantes. Por fim, destaca-se que a seleção das melhores condições operacionais específicas pode contribuir na melhoria dos resultados e, conseqüentemente, na redução dos custos.

REFERÊNCIAS

- AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. 137 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- ALI, M. D.; SCHNEIDER, P. A. An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 3514-5525, 2008.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21 ed. Washington, DC: APHA, 2005.
- APHANE, M. E.; VAN DER MERWE, E. M.; STRYDOM, C. A. Influence of hydration time on the hydration of MgO in water and in a magnesium acetate solution. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 96, n. 3, p. 987-992, 2009.
- BHUIYAN, M. I. H; MAVINIC, D. S. Assessing struvite precipitation in a pilot-scale fluidized bed crystallizer. **Environmental Technology**, v. 29, n. 11, p. 1157-1167, 2008.
- BIRCHAL, V. S. S.; ROCHA, S. D. F.; CIMINELLI, V.S.T. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1629-1633, 2000.
- BIRCHAL, V. S.; ROCHA, S.D.F.; MANSUR, M.B.; CIMINELLI, V. S. T. A simplified mechanistic analysis of the hydration of magnesia. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 79, p. 507-511, 2001.
- CHIMENOS, J. M.; FERNÁNDEZ, A. I.; VILLALBA, G.; SEGARRA, M.; URROTICOECHEA, A.; ARTAZA, B.; ESPIELL, F. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO-containing by-product. **Water Research**, v. 37, p. 1601-1607, 2003.
- CRUTCHIK, D.; SANCHÉZ, A.; GARRIDO, J. M. Simulacion and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 81-88, 2013.
- DEI VALLE-ZERMEÑO, R.; CHIMENOS, J. M.; FORMOSA, J.; FERNÁNDEZ, A. L. Hydration of a low-grade magnesium oxide. Lab-scale study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 87, p. 1702-1708, 2012.
- FERNÁNDEZ, J. M. G.; TEIRA, A. S. **Obtención de suspensiones estables de hidróxido de mangnesio em agua a partir de Magal TC**. 2011. 161 fl. (Informe final) Escola Técnica Superior de Enxeñaria, Universidade de Santiago de Compostela, 2011.
- HUANG, H. M.; XIAO, X. M.; YANG, L. P.; YAN, B. Removal of ammonium as struvite using magnesite as a source of magnesium ions. **Water Practice and Technology**, v.

5, n. 1, p. 1-9, 2010.

- HUANG, H. M.; XIAO, X. M.; YANG, L. P.; YAN, B. Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 3, p. 468-474, 2011.
- KABDASLI, I.; PARSONS, S. A.; TÜNAY, O. Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. **Croatica Chemica Acta**, v. 79, n. 2, p. 243-251, 2006.
- LAHAV, O.; TELZHENSKY, M.; ZEWUHN, A.; GENDEL, Y.; GERTH, J.; CALMANO, W.; BIRNHACK, L. Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 103-110, 2013.
- LI, Y.; LIU, M.; YUAN, Z.; ZOU, J. Struvite pellet crystallization in a high-strength nitrogen and phosphorus stream. **Water Science and Technology**, v. 68, n. 6, p. 1300-1305, 2013.
- LIU, B.; GIANNIS, A.; ZHANG, J., CHANG, V. W-C., WANG, J-Y. Characterization of induced struvite formation from source-separated urine using seawater and brine as magnesium sources. **Chemosphere**, v. 93, p. 2738-2747, 2013.
- MATABOLA, K. P.; VAN DER MERWE, E. M.; STRYDOM, C. A.; LABUSCHAGNE, F. J. W. The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 85, p. 1569-1574, 2010.
- MÜNCH, E. V.; BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 151-159, 2001.
- OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, p. 730-737, 1999.
- RICHMOND, A.; GUTOWSKI, R. J. **Process for producing stabilized magnesium hydroxide slurries**. U.S. 5989517, 12 Nov. 1997, 23 Nov. 1999.
- ROCHA, S. D. F.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 79, p. 816-821, 2004.
- SAKTHIVEL, S. R.; TILLEY, E.; UDERT, K. M. Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine. **Science of the Total Environment**, v. 419, p. 68-75, 2012.
- SICILIANO, A.; DE ROSA, S. Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation process using unconventional reagents. **Environmental Technology**, v. 35, n. 7, p. 841-850, 2014.

- STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4191-9, 2001.
- STRYDOM, C. A.; VAN DER MERWE, E. M.; APHANE, M. E. The effect of calcining conditions on the rehydration of dead burnt magnesium oxide using magnesium acetate as a hydrating agent. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 80, n. 3, p. 659-662, 2010.
- TERINGO III, J. Magnesium Hydroxide Reduces Sludge/Improves Fitering. **Pollution Engineering**, v. 19, p. 78-83, 1987.
- VAN DER MERWE, E. M.; STRYDOM, C. A.; BOTHA, A. Hydration of medium reactive industrial magnesium oxide with magnesium acetate - **Thermogravimetric study**. **Journal of Thermal Analysis Calorimetry**, v. 77, p. 49-56, 2004.
- YE, Z-L.; CHEN, S-H.; LU, M.; SHI, J-W.; LIN, L-F.; WANG, S-M. Recovering phosphorus as struvite from the digested swine wastewater with bittern as a magnesium source. **Water Science Technology**, v. 64, n. 2, p. 334-340, 2011.
- YILMAZEL, Y. D.; DEMIRER, G. N. Nitrogen and phosphorus recovery from anaerobic co-digestion residues of poultry manure and maize silage via struvite precipitation. **Waste Management and Research**, v. 31, n. 8, p. 792-804, 2013.

CAPÍTULO 4

FONTES ALTERNATIVAS DE REAGENTES

Fósforo

1 INTRODUÇÃO

Tendo como foco a avaliação de fontes alternativas de reagentes na precipitação de estruvita, com o objetivo de tornar o processo economicamente viável, no presente capítulo, será apresentado um estudo empregando *farinha de osso*, um resíduo da indústria alimentícia, como fonte de íons fosfato, necessários à reação.

Primeiramente, serão realizados testes de dissolução ácida, a fim de disponibilizar o fósforo, contido nesse resíduo, no meio reacional. A partir das soluções concentradas obtidas, o desempenho dessa fonte reagente alternativa é avaliado nas reações de precipitação em termos da remoção de nutrientes, N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , e da qualidade dos cristais resultantes, a partir da identificação do mineral de interesse - a estruvita.

O efeito concomitante da utilização da *farinha de osso* e das suspensões de Mg(OH)_2 , através da reação de hidratação do composto industrial de MgO , Capítulo 3, também será avaliado.

Os resultados reunidos neste capítulo podem contribuir para uma melhor compreensão da utilização dessas fontes alternativas de reagentes na reação de precipitação de estruvita. Um estudo com possibilidades de ampliar informações substanciais à proposta de minimizar custos do processo, referentes aos gastos com reagentes, e contribuir no estabelecimento da técnica, como uma alternativa efetiva e economicamente viável, com grande potencial para integrar um sistema de tratamento de efluentes e gerar um sólido com propriedades adequadas para possível destinação à indústria de fertilizantes.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

A presente etapa tem por objetivo geral a avaliação do processo de precipitação de estruvita a partir da utilização de *farinha de osso*, como fonte reagente alternativa, um resíduo da indústria alimentícia.

2.2 *Objetivos Específicos*

Tem-se por especificidades:

- Caracterizar a *farinha de osso* e avaliar condições da dissolução ácida do fósforo contido nesse resíduo;
- Caracterizar as soluções ácidas obtidas na etapa de dissolução;
- Utilizar as soluções como fontes de fosfato na precipitação de estruvita;
- Avaliar o desempenho dessa fonte reagente alternativa em termos da remoção de nutrientes, N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , e da qualidade dos sólidos;
- Avaliar o emprego concomitante da *farinha de osso* e da suspensão de Mg(OH)_2 obtida na melhor condição de hidratação apresentada no Capítulo 3;
- Caracterizar os cristais nos processos com foco na identificação do mineral de interesse, a estruvita.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O maior obstáculo para difusão da técnica de precipitação para a remoção de $N-NH_4^+$ de efluentes, além da adequação às operações ótimas experimentais, específicas a cada situação, é o alto consumo dos sais responsáveis pelo fornecimento dos íons fosfato e magnésio, necessários à precipitação da estruvita e que acarreta um alto custo operacional do processo.

De acordo com Xavier *et al.* (2014), em estudos de remoção de nutrientes a partir de sobrenadantes da digestão anaeróbia de lodos de esgoto, um excesso estequiométrico de magnésio de até 200%, em relação ao reagente limitante, pode contribuir no aumento significativo de investimentos para a manutenção desta técnica de tratamento.

Segundo Huang *et al.* (2010), a utilização de fontes renováveis e de baixo custo de fosfato e magnésio é uma alternativa viável na diminuição dos custos do processo de precipitação da estruvita.

Vários compostos de magnésio podem ser tomados, a partir de diversas fontes, como: o mineral magnesita ($MgCO_3$), de ocorrência natural e abundante, subprodutos gerados na produção de magnésia (MgO) pela calcinação da magnesita; *bittern*, um sub-produto da produção de sal a partir da água do mar, bem como a própria água do mar, cinzas de madeira, dentre outros. Produtos de baixo custo que estão sendo avaliados de forma a substituir reagentes sintéticos na precipitação de estruvita, para a recuperação de nutrientes (CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013; ETTER, 2009; HUANG *et al.*, 2010; LAHAV *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2003; SAKTHIVEL; TILLEY; UDERT, 2012; YE *et al.*, 2011)

Já com as fontes de fosfato, verifica-se que o preço de mercado de alguns compostos aumenta na medida em que o acesso se torna restrito, por exemplo, as rochas fosfatadas, não renováveis. Por outro lado, os minerais que contém fosfato são, geralmente, encontrados na forma de sais de cálcio, espécie que compromete a precipitação da estruvita.

Foletto *et al.* (2013) avaliaram a influência do pH na obtenção de cristais de estruvita, a partir de efluentes da indústria de bebidas de cola, como fonte de fósforo. O processo foi realizado em um reator em batelada, utilizando fontes sintéticas de magnésio e amônio em uma razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ igual a 1:1:1. Os autores verificaram uma recuperação de 95% do fosfato contido no efluente, na forma de cristais de estruvita, em pH ótimo igual a 9,5.

Análises instrumentais identificaram o mineral de interesse, em uma fase cristalina pura, com tamanho de partículas na escala de micrometros.

Turker e Çelen (2007) avaliaram a remoção de N-NH_4^+ , de forma a atingir os padrões adequados de lançamento de efluentes de digestores anaeróbios, utilizando reagentes equimolares de magnésio e fosfato. Verificou-se que esses reagentes recuperados no sobrenadante, pós-precipitação, poderiam ser reciclados, retornando ao efluente para a fixação de mais N-NH_4^+ , na forma de estruvita, em uma segunda etapa. Uma nova estratégia na redução de custos.

Em um processo de cinco etapas, a recuperação de NH_4^+ foi inicialmente igual a 92% e diminuiu progressivamente para 77% no quinto estágio, devido à diminuição dos teores de magnésio e fosfato no sobrenadante de cada etapa.

Os autores fizeram uma análise econômica do processo considerando a reciclagem de nutrientes do sobrenadante e concluíram que a reciclagem em multiestágios é eficaz na recuperação de N-NH_4^+ com custo reduzido, quando comparado ao processo utilizando reagentes puros.

Huang *et al.* (2011) avaliaram a remoção de nutrientes, nitrogênio e fósforo, a partir de efluente de suinocultura pela precipitação de estruvita, através de uma tecnologia que combinou fontes de magnésio de baixo custo e a reciclagem da estruvita recuperada após um processo de pirólise.

Como fonte de magnésio, foi utilizada magnesita pirolisada a uma razão molar Mg:N:P igual a 2,5:1,0:1,0, que promoveu a remoção da maioria dos nutrientes presentes no efluente, em 6 horas de reação.

A análise dos sólidos obtidos através da pirólise da estruvita identificou fosfato amorfo de sódio e magnésio (MgNaPO_4), além de óxido de magnésio (MgO) que, reciclados no processo de precipitação, promoveram uma remoção ótima em valores de pH entre 8,0 – 8,5.

Como resultado, os autores verificaram que a remoção de nutrientes, pela precipitação de estruvita, combinando fontes alternativas de baixo custo de magnésio e o reciclo de estruvita pirolisada pode trazer uma economia de até 81% dos custos referentes ao uso de reagentes.

He *et al.* (2007) também utilizaram a decomposição térmica da estruvita, em condições alcalinas, como fontes alternativas de fosfato e magnésio para a remoção de altas concentrações de amônio, a partir de lixiviado de aterro sanitário. Os autores verificaram que uma remoção de 96% de amônio foi obtida utilizando-se tais reagentes alternativos, resultado que possibilita a economia de cerca de 44% dos custos referentes aos reagentes em uma operação em 3 etapas.

Outra alternativa utilizando a reciclagem da estruvita, é a dissolução eletrolítica desse sólido, de forma a disponibilizar íons de magnésio e fosfato, que retornam ao processo para a remoção de mais $N-NH_4^+$. Liu *et al.* (2011) investigaram as condições operacionais desse processo no tratamento de um efluente de suinocultura.

Um experimento em escala piloto foi realizado para a remoção de nutrientes pela precipitação de estruvita, onde o valor de pH foi ajustado pela injeção de ar, de forma a tornar o meio favorável à precipitação da estruvita. Não houve a adição de reagentes fontes de íons de magnésio, já que o próprio meio possuía concentrações na faixa de 53,7 – 69,0 mg $Mg.L^{-1}$, suficientes à precipitação.

Resultados demonstraram a viabilidade e os efeitos da remoção e recuperação de nutrientes a partir de efluentes de suinocultura, pela precipitação de estruvita, nesse caso, sem a adição de produtos químicos.

Siciliano e De Rosa (2014) utilizaram a precipitação de estruvita na recuperação de nutrientes de efluentes da digestão anaeróbia, utilizando reagentes de baixo custo, em particular, *bittern* e *farinha de osso*, como fontes de magnésio e fosfato, respectivamente. Esses reagentes passaram por uma etapa prévia que possibilitou a dissolução dos íons de interesse no meio reacional.

Uma vez que as condições experimentais foram definidas, o processo possibilitou uma remoção de mais de 90% de NH_4^+ , em condições de pH igual a 9,0 e razão estequiométrica Mg:N:P igual a 1,3:1,0:1,3. Além de uma recuperação considerável de magnésio e fosfato e a obtenção de um precipitado rico, contendo cristais de estruvita.

A literatura cita, ainda, outras possibilidades para a redução de custos no processo de precipitação de estruvita, dentre elas: o ajuste preciso da dosagem de magnésio, através da análise da condutividade da solução na estimativa da concentração estequiométrica necessária

e a recuperação espontânea dos precipitados, que pode promover, de forma significativa, a recuperação global de nutrientes pelo deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da formação do sólido (ETTER *et al.*, 2011).

3.1 A Farinha de Osso como Fonte Alternativa de Fósforo

Segundo Arvanitoyannis e Ladas (2008), a gestão de resíduos oriundos de alimentos tem sido, e continua a ser, uma das questões mais importantes relacionadas à gestão da poluição. Isto devido ao elevado teor de resíduos como carne, sangue, pelos, cauda, chifres e ossos, entre outros que devem ser devidamente tratados antes de sua disposição final. Métodos como digestão aeróbia, anaeróbia e compostagem são atualmente utilizados, porém, a ênfase está na reutilização.

Resíduos de ossos foram amplamente recomendados e utilizados na nutrição animal, como fonte de proteína. No entanto, comprovou-se que esta aplicação acarretava problemas intestinais aos animais, sendo disseminada. Assim, novas abordagens envolvendo a aplicação de resíduos de osso têm sido pesquisadas, como a absorção de metais pesados por meio de ossos carbonizados além de outras aplicações que envolvem a obtenção de produtos comestíveis (ARVANITOYANNIS; LADAS, 2008).

Também conhecido como *farinha de osso*, o pó de osso é um subproduto de abatedouros constituído por: gorduras, proteínas, aminoácidos, vitaminas e elementos inorgânicos e, devido sua rica composição, tem sido amplamente usado na indústria biomédica e alimentação. O osso contém, ainda, uma grande quantidade de elementos inorgânicos, especialmente o cálcio e fósforo, necessários às plantas, na manutenção de seus processos fisiológicos e bioquímicos. *Farinha de osso* tem sido utilizada como fonte de cálcio e fósforo na agricultura durante muitos anos (GENISEL *et al.*, 2012).

Catani, Nascimento e Costa (1956) classificaram a *farinha de osso* dentro do grupo de fosfatos cujo fósforo é insolúvel em água, porém se torna quase totalmente solúvel em solução de ácido cítrico a 2% e em outros ácidos, dependendo do tipo de processamento ao qual é submetido (autoclavagem, desengorduração ou degelatinização).

Duarte *et al.* (2003) avaliaram a solubilidade do fósforo presente em seis fontes por meio da utilização de sete solventes. As fontes de fósforo foram: *fosfato bicálcico*, *fosfato monoamônico*, *fosfato supertriplo*, *rocha fosfatada*, *farinha de osso calcinada* e *farinha de*

osso autoclavada. Os solventes testados foram: água, ácido cítrico nas concentrações de 2%, 10%, 20% e 30%, ácido clorídrico na concentração de 0,5% e o citrato neutro de amônio. Os principais resultados obtidos pelos autores são apresentados na Tabela 4.3.1.

Tabela 4.3.1: Solubilidade do fósforo de fontes variadas em diversos solventes.

Solvente	<i>Fosfato Bicálcio</i>	<i>Fosfato Monoamônio</i>	<i>Fosfato Supertriplo</i>	<i>Farinha de Osso Calcinação</i>	<i>Farinha de Osso Autoclavada</i>	<i>Rocha Fosfatada</i>
H ₂ O	33,9%	98,5%	97,7%	0,05%	0,8%	0,2%
HCl (0,5%)	96,2%	100%	99,6%	42,7%	73,8%	42,9%
Citrato Neutro de Amônia	97,6%	97,6%	95,6%	6,6%	47,1%	2,3%
Ác. Cítrico (2%)	97,7%	97,4%	96,5%	38,7%	95,1%	20,8%
Ác. Cítrico (10%)	99,9%	99,9%	98,2%	82,2%	100%	44,6%
Ác. Cítrico (20%)	99,9%	99,4%	97,6%	83,7%	99,9%	53,2%
Ác. Cítrico (30%)	100%	100%	98,5%	100%	99,9%	59,5%

FONTE: Duarte *et al.* (2003).

O fósforo das amostras de *farinha de osso calcinada* e *autoclavada* foi, praticamente, insolúvel em água. Sendo assim, de pouco valor para a predição da biodisponibilidade dessas fontes de fósforo.

O HCl solubilizou o fósforo contido na *farinha de osso calcinada* em níveis baixos, 42,7%, e cerca de 73,8% do fósforo contido na *farinha de osso autoclavada*. O Ácido cítrico (10%) apresentou os resultados mais promissores, como extrator para a determinação indireta do valor biológico de fontes de fósforo de variadas origens, pois solubilizou o fósforo da *rocha fosfatada* em um nível inferior (44,6%) e o fósforo das demais fontes em níveis que variaram de 82,2% a 100%.

Por ser uma fonte rica de fósforo observa-se na *farinha de osso* um potencial como fonte reagente alternativa, de baixo custo, para o processo de precipitação de estruvita, como método de recuperação de nutrientes a partir de águas residuárias.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Todos os procedimentos e análises citados nesse tópico foram desenvolvidos em replicatas a fim de minimizar erros experimentais.

Primeiramente, realizou-se uma caracterização da *farinha de osso*, além de diferentes testes de dissolução ácida que possibilitaram a identificação da melhor condição operacional, capaz de disponibilizar as espécies de fósforo no meio reacional. O desempenho das soluções obtidas como fontes de fósforo foi avaliado no processo de precipitação de estruvita.

4.1 Caracterização e Processamento da Farinha de Osso

Os ensaios foram realizados com *farinha de osso* comercial, encontrada em lojas de produtos agropecuários. Através de um contato direto com o fornecedor, obteve-se informações prévias acerca do produto, que possibilitou o planejamento das etapas adicionais de caracterização e processamento desse material.

Primeiramente, a *farinha de osso* foi submetida a um ensaio de lixiviação, conforme a ABNT NBR 10005 (ABNT, 2004). Ensaio realizado com objetivo de verificar seu potencial risco à saúde humana e ao meio ambiente, pela solubilização destes sólidos. De acordo com a norma, o ensaio consiste em determinar a capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator. Após a realização, o resíduo pode ser classificado como perigoso ou não perigoso, sendo ainda, este último grupo subdividido em não inerte e inerte, conforme a ABNT NBR 10004 (ABNT, 2004).

Realizou-se, ainda, uma análise granulométrica da *farinha de osso*, utilizando peneiras da série de Tyler, de modo a verificar a distribuição do tamanho das partículas da amostra de *farinha de osso*, obtida comercialmente, e verificar a possível necessidade de etapas de trituração, de modo a garantir que o fósforo contido esteja mais disponível à dissolução ácida e, conseqüentemente, à reação de precipitação de estruvita. A série consistiu de 18 peneiras com aberturas na faixa de 38 a 9500 µm, além do fundo.

Para a análise granulométrica utilizou-se uma amostra de 400g de *farinha de osso*, devidamente quarteada, de forma a garantir a representatividade da amostra que, posteriormente, foi submetida à análise.

Por fim, após tentativas prévias de dissolução ácida da *farinha de osso*, utilizando diferentes concentrações de HCl (10, 25 e 50%), adotou-se o procedimento proposto por Siciliano e De Rosa (2014). Uma massa de 38 g de *farinha de osso* foi adicionada a 100 mL de uma solução 3N de H₂SO₄, espécie utilizada para prevenir a co-dissolução de íons de cálcio, mantidos na forma insolúvel como sulfato de cálcio. Por fim, a suspensão obtida foi filtrada (papel filtro tarja preta) e o sobrenadante destinado à caracterização.

O pH das soluções concentradas foi avaliado, além do teor de fósforo, identificado por análise colorimétrica – 4500-P C (APHA; AWWA; WEF, 2005) – e ratificado por cromatografia iônica (IC). Realizou-se análises de EAA (*Perkin Elmer, Modelo 3300*) com foco em espécies, como cálcio, possíveis interferentes do processo de precipitação de estruvita.

O desempenho das soluções, obtidas nessa etapa, como fonte reagente alternativa de fosfato, necessária à reação de precipitação de estruvita, foi avaliado de acordo com condições previamente definidas, descritas no tópico a seguir.

4.2 Precipitação de Estruvita

A precipitação da estruvita foi avaliada a partir de uma solução sintética contendo cerca de 500 mg N.L⁻¹ nas condições ótimas apontadas através do tratamento estatístico desenvolvido no Capítulo 2 – pH igual a 8,5; razão estequiométrica Mg²⁺:NH₄⁺:PO₄³⁻ igual a 1,5:1,0:1,25 e cerca de 60 minutos como tempo reacional.

Em uma primeira etapa, reagentes em grau analítico foram utilizados nos ensaios, como fontes de nitrogênio e magnésio, sendo NH₄Cl e MgCl₂.6H₂O, respectivamente. As soluções de fósforo, obtidas pela dissolução ácida da *farinha de osso*, foram utilizadas como fontes de fosfato. O ajuste de pH foi realizado através de solução concentrada de NaOH.

Já em uma segunda etapa, empregou-se uma avaliação da utilização concomitante das fontes alternativas de fósforo e magnésio – a solução de *farinha de osso* concentrada e a suspensão de Mg(OH)₂, obtida pela reação de hidratação do MgO industrial, em solução 0,1N de Mg-Acet (Capítulo 3, item 4.1.1), respectivamente.

Em ambos os casos, realizou-se devidos cálculos, de modo que o volume adicionado da solução concentrada de fósforo à solução sintética que simula o efluente fosse suficiente para

atingir a razão estequiométrica estipulada. O mesmo cuidado foi tomado na segunda etapa, em relação à suspensão de $Mg(OH)_2$, que apresenta caracterização descrita na Tabela 3.5.2.

Os experimentos foram realizados em triplicatas, em béqueres de 1000 mL à temperatura ambiente (25 ± 2)°C utilizando-se aparelho de *jar-test*. A adição dos reagentes foi realizada sob condição de rápida agitação – 150 rpm.

A recuperação de nutrientes e a precipitação de estruvita foram avaliadas por análises de remoção de $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$, na solução sintética inicial e no líquido sobrenadante obtido após a reação de precipitação, de acordo com o *Standard Methods* (APHA; AWWA; WEF, 2005).

As amostras dos sólidos gerados foram filtradas (filtro milipore AP-40), lavadas com água destiladas e secas a 40°C, até manterem massa constante. Assim, foram caracterizadas por DRX (DRX – *Philips / PW1710*) e MEV/EDS (*Inspect / S50; Edax / Genesis*).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização e Processamento da Farinha de Osso

De acordo com informações do fornecedor, a Tabela 4.5.1 apresenta a caracterização da *farinha de osso* comercial, utilizada na presente etapa do estudo.

Tabela 4.5.1: Caracterização da *farinha de osso* industrial.

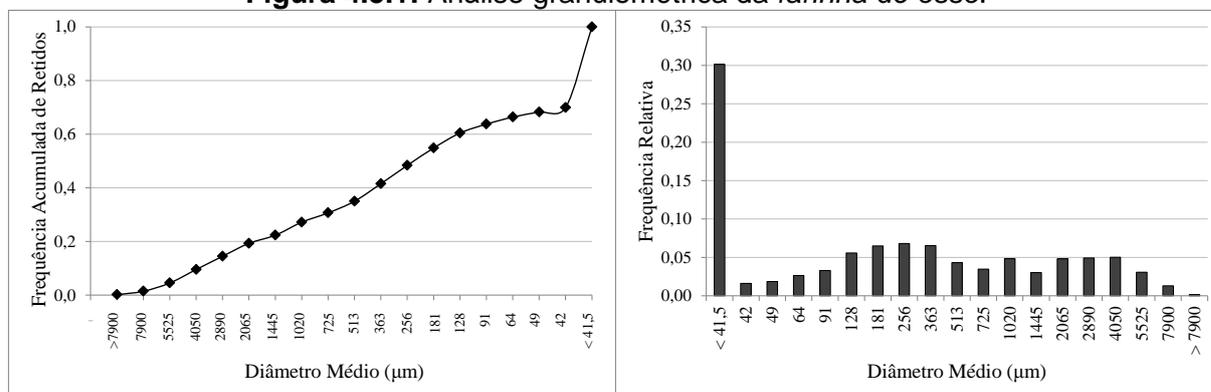
<i>Farinha de Osso</i>	
Parâmetro	Composição (%)
Nitrogênio Total	4
Fósforo Total	23
Fósforo Solúvel em Ác. Cítrico	19
Cálcio	18
Matéria Orgânica	35
Outros	1

Observa-se diante das informações dos fornecedores, que a *farinha de osso*, oriunda de resíduos da indústria alimentícia, é uma fonte de fósforo que apresenta potencial como reagente alternativo e de baixo custo à precipitação de estruvita, com um teor de 23% de fósforo total, na forma majoritária de fosfatos de cálcio, como hidroxapatita.

De acordo com os ensaios de lixiviação da *farinha de osso*, os resultados obtidos para os parâmetros evidenciados na norma da ABNT se encontram em concentrações abaixo dos padrões estipulados, o que viabiliza a aplicação da mesma como fonte reagente alternativa no processo de precipitação, com a seguinte classificação: resíduo não-perigoso e inerte (classe II B), conforme ABNT NBR 10004 (de 31/05/2004).

Os resultados da análise granulométrica da *farinha de osso* são apresentados na Figura 4.5.1.

Figura 4.5.1: Análise granulométrica da *farinha de osso*.



Avaliando os resultados gráficos, observa-se que as partículas, em termos de diâmetro médio, se encontram bem distribuídas ao longo das faixas avaliadas, com uma fração fina bastante representativa, cerca de 30%, apresentando diâmetro médio inferior a 41,5 μm . Assim, de forma a trabalhar com uma fração que permita uma maior disponibilidade de fósforo no meio reacional, para a etapa de dissolução ácida, tomou-se amostras homogêneas de partículas com tamanho médio inferior a 1020 μm . Cerca de 50% da amostra se enquadra na faixa selecionada.

A etapa de dissolução ácida tem por objetivo a obtenção de uma solução concentrada de fósforo, além da eliminação de possíveis interferentes ao processo como, por exemplo, íons de cálcio. Essa etapa é uma forma de beneficiamento da *farinha de osso* que promove um melhor desempenho desse resíduo, como fonte reagente alternativa na precipitação de estruvita, em termos da remoção de nutrientes e obtenção de cristais de estruvita, com elevado grau de pureza.

Ensaio prévios de dissolução ácida foram realizados com o emprego de soluções concentradas de HCl (10, 25 e 50%) à temperatura ambiente. Resultados demonstraram que as soluções, pela adição da *farinha de osso* em diferentes proporções, não atingiram concentrações superiores a 3 g P.L⁻¹.

Assim, adotou-se a metodologia proposta por Siciliano e De Rosa (2014) que, em temperatura ambiente, gerou uma solução com 18,9 g P-PO₄.L⁻¹, resultado ainda bem inferior quando considerado o percentual de fósforo informado pelo fornecedor da *farinha de osso*, igual a 23%. A solubilização de todo o fósforo presente na *farinha de osso*, nas condições em que o ensaio foi realizado, deveria gerar uma solução concentrada com cerca de 80 g P-PO₄³⁻.L⁻¹, resultado obtido por Siciliano e De Rosa (2014). Acredita-se que o tipo de processamento em que a *farinha de osso* foi submetida tenha influenciado a discrepância entre os resultados.

Realizou-se novos ensaios de dissolução na tentativa da melhoria dos resultados. Os testes, realizados à temperatura ambiente, foram novamente executados à temperatura de 60°C nas mesmas condições descritas anteriormente e, como resultado, de fato, foi observada uma melhora, porém, distante ainda da condição ideal. Obteve-se uma solução concentrada com teor igual a 44,1 g P.L⁻¹ e pH igual a 2,2. Essa última solução foi avaliada como fonte reagente alternativa na reação de precipitação da estruvita.

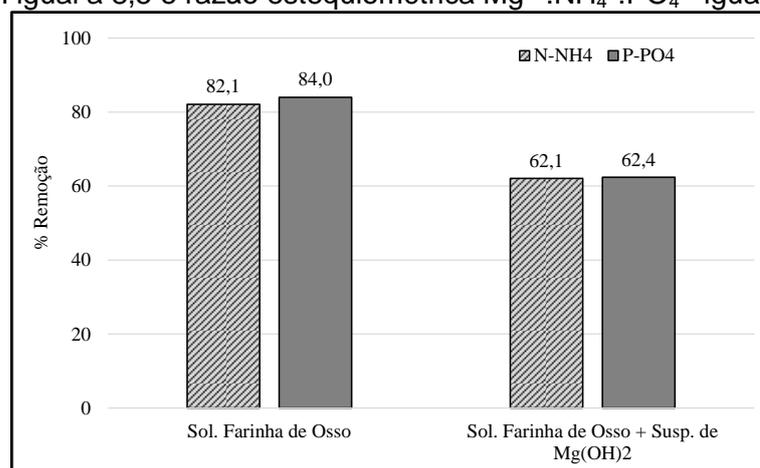
Por fim, análises de EAA demonstraram uma baixa dissolução do cálcio e outras espécies como o potássio, que apresentam potencial interferente à reação de precipitação de estruvita e se encontram presentes na *farinha de osso*. A solução ácida e concentrada apresentou um baixo teor de cálcio, igual a $1,29 \text{ g.L}^{-1}$, um bom resultado, tendo em vista que a presença dessa espécie no meio reacional pode promover a precipitação de fosfatos amorfos de cálcio em uma reação que compete com a precipitação de estruvita.

5.2 Precipitação de Estruvita

As reações de precipitação de estruvita foram realizadas de acordo com as condições ótimas experimentais previamente definidas pelo delineamento experimental: pH igual a 8,5 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,25 a partir de soluções sintéticas contendo 500 mg N.L^{-1} .

O desempenho das soluções de fósforo, oriundas da dissolução ácida da *farinha de osso* em H_2SO_4 , como fonte íons de fosfato necessários ao processo de precipitação de estruvita, foi avaliado através do cálculo percentual da remoção de N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} . O efeito sinérgico da utilização da solução de fósforo e da suspensão de Mg(OH)_2 , obtida pela reação de hidratação do MgO industrial, como fontes alternativas de reagentes de baixo custo, necessárias ao processo, também foi avaliado. Os resultados se encontram na Figura 4.5.2.

Figura 4.5.2: Avaliação da remoção de nutrientes a partir de fontes alternativas de reagentes. pH igual a 8,5 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,25.



Em termos gerais observou-se uma considerável remoção de nutrientes na condição em que foi aplicada somente a *farinha de osso* como fonte reagente alternativa, resultado superior ao segundo cenário que, como já era de se esperar, devido à utilização de duas fontes alternativas

de reagentes e maior possibilidade de interferentes no meio, apresentou menores remoções. Os resultados demonstraram, ainda, para os dois casos, um maior percentual de remoção de fósforo em relação ao nitrogênio, o que pode ser explicado por uma pequena e possível co-precipitação de outros fosfatos, como fosfatos de cálcio e magnésio (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011).

Outra análise pode ser realizada em termos da estequiometria da estruvita, que em sua estrutura apresenta 1 mol de NH_4^+ e 1 mol de PO_4^{3-} , já que trabalhou-se com excesso de PO_4^{3-} , o que torna o NH_4^+ espécie limitante.

Na primeira condição, utilizando somente *farinha de osso* como fonte reagente alternativa, obteve-se uma remoção média de 82,1% de N- NH_4^+ e 84,0% de P- PO_4^{3-} , resultados que correspondem a remoções de 29,3 e 37,5 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Já, avaliando o emprego simultâneo de duas fontes alternativas de reagentes, a *farinha de osso* e a suspensão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, a remoção de nutrientes atingiu valores médios de 62,1% de N- NH_4^+ e 62,4% de P- PO_4^{3-} , resultados que correspondem a 22,2 e 27,8 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Para os dois casos observa-se uma coerência nos resultados, um forte indicativo da formação de estruvita, que demonstram uma razão estequiométrica $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ muito próximas de 1,0. Se tratando da unidade trabalhada, a diferença pode ser facilmente explicada por possíveis erros operacionais de pesagem, transferências de frascos e/ou análises.

O processo, utilizando somente a *farinha de osso*, deu origem a um efluente com concentrações residuais de, aproximadamente, 89,5 mg N.L⁻¹ e 221 mg P.L⁻¹. Na segunda condição, com as duas fontes alternativas de reagentes, obteve-se um efluente da precipitação com concentrações residuais de, aproximadamente, 189 mg N.L⁻¹ e 519 mg P.L⁻¹.

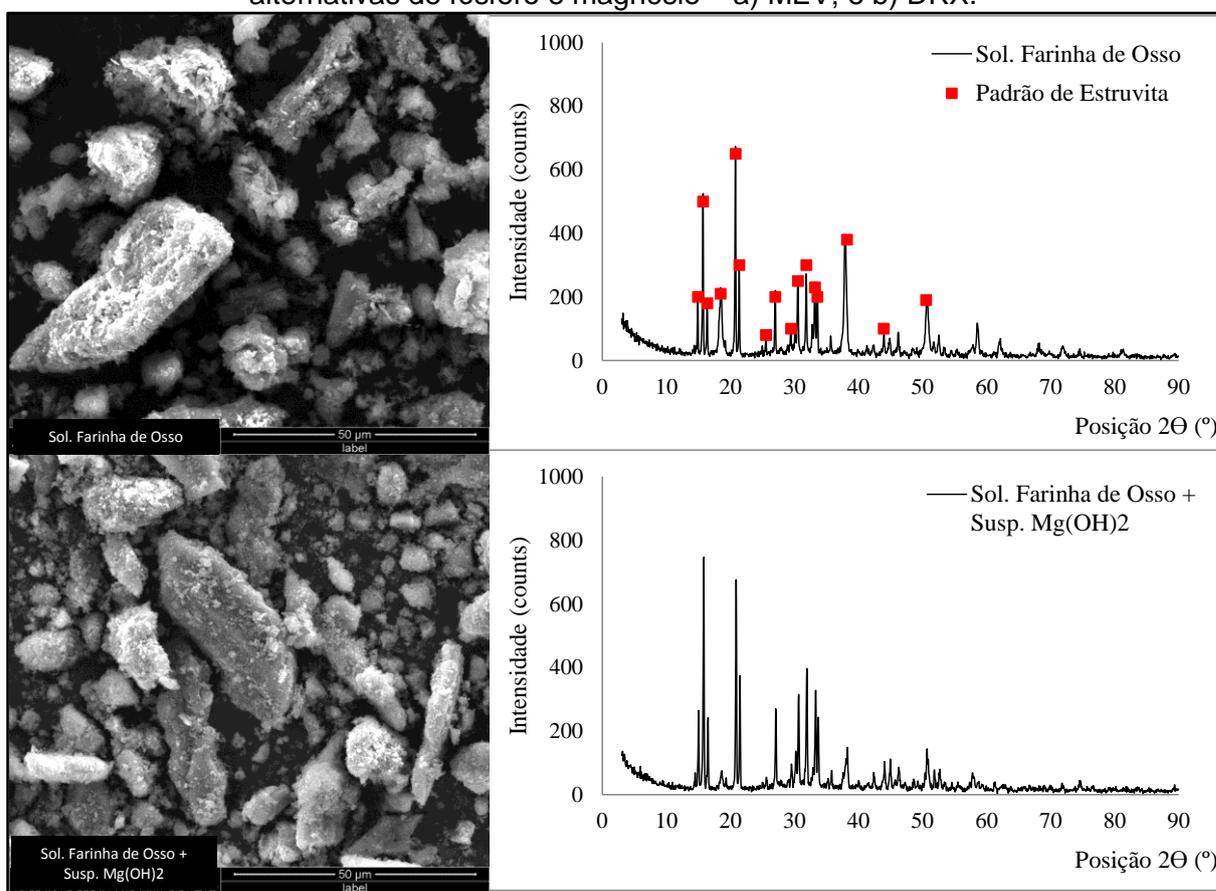
Com uma análise comparativa observou-se, através dos resultados do Capítulo 3 (item 5.2) que, nas mesmas condições operacionais aplicadas na presente etapa do estudo e utilizando somente a suspensão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como fonte reagente alternativa, obteve-se uma remoção de 72,9% de N- NH_4^+ . Esse resultado é intermediário aos obtidos nas condições de: utilização única da *farinha de osso* e de emprego simultâneo da *farinha de osso* e a mesma suspensão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

A *farinha de osso* é inserida ao meio reacional através de volume pequeno de uma solução concentrada e, possivelmente, leva consigo um menor quantitativo de interferentes e

impurezas em relação à suspensão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, fato que contribui para um melhor resultado de remoção nessa condição. De acordo com as análises de caracterização, a suspensão apresenta uma relação de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (kg)/suspensão (kg) igual a 0,341, sendo assim, necessário um volume maior para se atingir a razão estequiométrica predeterminada à reação de precipitação.

As análises dos sólidos gerados com a reação de precipitação, utilizando a *farinha de osso* como fonte reagente alternativa confirmaram a presença majoritária de estruvita. Os resultados das análises de MEV e DRX são apresentados na Figura 4.5.3.

Figura 4.5.3: Análise de sólidos recuperados na precipitação de estruvita utilizando fontes alternativas de fósforo e magnésio – a) MEV; e b) DRX.



Na Figura 4.5.3 (a), as imagens obtidas pelas análises de MEV demonstram, nos dois casos, pequenas formações cristalinas, além de flocos secundários, possivelmente devido à formação de sólidos amorfos. De acordo com as análises de DRX, Figura 4.5.3 (b), picos característicos da estruvita são identificados majoritariamente nas duas situações. Fosfatos amorfos de cálcio podem compor a amostra, já que a composição química semi-quantitativa, fornecida pela análise de EDS, identificou a presença de elementos como: fósforo, magnésio, silício,

alumínio, cálcio, sódio e cloro. Resultado similar foi obtido por Crutchik, Sánchez e Garrido (2013).

Em geral, as reações de precipitação de estruvita realizadas com essas fontes alternativas de reagentes apresentaram resultados promissores considerando a remoção de nutrientes. Entretanto, os resultados podem ser melhorados com a avaliação das condições ótimas específicas à operação e aperfeiçoamento da etapa de processamento, principalmente, da *farinha osso*.

6 CONSIDERAÇÕES

Com a presente etapa, conclui-se:

- Na etapa de dissolução ácida da *farinha de osso*, 38g em solução 3N de H_2SO_4 a 60°C , obteve-se uma solução concentrada com $44,1 \text{ g P.L}^{-1}$.
- As reações de precipitação de estruvita foram avaliadas em termos da remoção de nutrientes. Em condições operacionais de pH igual a 8,5 e razão estequiométrica $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5:1,0:1,25, o emprego da solução concentrada obtida com a dissolução ácida da *farinha de osso*, possibilitou uma remoção 82,1% de N-NH_4^+ e 84% de P-PO_4^{3-} , com 60 minutos de reação.
- O emprego concomitante da solução concentrada de *farinha de osso* e da suspensão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, obtida pela reação de hidratação do composto industrial de MgO , possibilitou uma remoção 62,1% de N-NH_4^+ e 62,4% de P-PO_4^{3-} , com 60 minutos de reação. Um resultado inferior à condição apresentada anteriormente, possivelmente em função do maior teor de interferentes inseridos no meio reacional.
- Análises instrumentais dos sólidos obtidos comprovaram a formação de cristais característicos à estruvita, em um grau de pureza que permite seu emprego como potencial fertilizante.

De um modo geral, os reagentes alternativos avaliados nessa etapa, como fontes de N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , podem ser utilizados na recuperação de nutrientes em tratamento de efluentes e na obtenção de um sólido com potencial aplicação na indústria de fertilizantes. Por fim, destaca-se que seleção das melhores condições operacionais específicas pode contribuir na melhoria dos resultados e, conseqüentemente, na redução dos custos.

REFERÊNCIAS

- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21 ed. Washington, DC: APHA, 2005.
- ARVANITTOYANNIS, I. S.; LADAS, D. Meat waste treatment methods and potential uses. **International Journal of Food Science and Technology**, v. 43, p. 543-559, 2008.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NOMAS TÉCNICAS – ABNT. **Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. NBR 10005:2004. Rio de Janeiro, 2 ed., p. 1-20, 2004.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NOMAS TÉCNICAS – ABNT. **Resíduos Sólidos - Classificação**. NBR 10004:2004. Rio de Janeiro, 2 ed., p. 1-77, 2004.
- CATANI, R. A.; NASCIMENTO, A. C.; COSTA, N. A. Fertilizantes fosfatados, classificação e interpretação dos resultados analíticos. In: Reunião Brasileira de Ciência do Solo, 4, Belo Horizonte, 1953. **Anais...** Sociedade Brasileira de Ciência do Solo, p. 49-64, 1956.
- CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 12, p. 2460-2467, 2011.
- CRUTCHIK, D.; SANCHÉZ, A.; GARRIDO, J. M. Simultaneous and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 81-88, 2013.
- DUARTE, H. C.; GRAÇA, D. S.; BORGES, F. M. O.; DI PAULA, O. J. Comparação de métodos "in vitro" para a determinação da biodisponibilidade de fósforo. **Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia**, v. 55, n. 1, p. 80-84, 2003.
- ETTER, B. **Process optimization of low-cost struvite recovery**. 2009. 53 fl. Thesis (Master of Science in Environmental Sciences and Engineering) Swiss Federal Institute of Technology Lausanne, 2009.
- ETTER, B.; TILLEY, E.; KHADKA, R.; UDERT, K. M. Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 852-862, 2011.
- FOLETTI, E. L.; SANTOS, W. R. B.; JAHN, S. L.; MAZUTTI, M. A.; GÜNDEL, A. Production of struvite from beverage waste as phosphorus source. **Material Research**, v. 16, n. 1, p. 242-245, 2013d.
- GENISEL, M.; ERDAL, S.; TURK, H.; DUMLUPINAR, R. The availability of bone powder as inorganic element source on growth and development in wheat seedlings. **Toxicology and Industrial Health**, v. 28, n. 5, p. 458-462, 2012.

- HE, S.; ZHANG, Y.; YANG, M.; DU, W.; HARADA, H. Repeated use of MAP decomposition residues for the removal of high ammonium concentration from landfill leachate. **Chemosphere**, v. 66, p. 2233-2238, 2007.
- HUANG, H. M.; XIAO, X. M.; YANG, L. P.; YAN, B. Removal of ammonium as struvite using magnesite as a source of magnesium ions. **Water Practice and Technology**, v. 5, n. 1, p. 1-9, 2010.
- HUANG, H. M.; XIAO, X. M.; YANG, L. P.; YAN, B. Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation. **Water Science and Technology**, v. 63, n. 3, p. 468-474, 2011.
- LAHAV, O.; TELZHENSKY, M.; ZEWUHN, A.; GENDEL, Y.; GERTH, J.; CALMANO, W.; BIRNHACK, L. Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source. **Separation and Purification Technology**, v. 108, p. 103-110, 2013.
- LEE, S. I.; WEON, S. Y.; LEE, C. W.; KOOPMAN, B. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 265-271, 2003.
- LIU, Y-H.; KWAG, J-H.; KIM, J-H.; RA, C-S. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. **Desalination**, v. 277, p. 364-369, 2011.
- SAKTHIVEL, S. R.; TILLEY, E.; UDERT, K. M. Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine. **Science of the Total Environment**, v. 419, p. 68-75, 2012.
- SICILIANO, A.; DE ROSA, S. Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation process using unconventional reagents. **Environmental Technology**, v. 35, n. 7, p. 841-850, 2014.
- TURKER, M.; ÇELEN, I. Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1529-1534, 2007.
- XAVIER, L. D.; CAMMAROTA, M. C.; YOKOYAMA, L.; VOLSCHAN Jr., I. Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge. **Water Science and Technology**, In Press, 2014.
- YE, Z-L.; CHEN, S-H.; LU, M.; SHI, J-W.; LIN, L-F.; WANG, S-M. Recovering phosphorus as struvite from the digested swine wastewater with bittern as a magnesium source. **Water Science Technology**, v. 64, n. 2, p. 334-340, 2011.

CAPÍTULO 5

OPERAÇÕES EM SEMI-CONTÍNUO

Reator Cônico e Reator de Leito Fluidizado

1 INTRODUÇÃO

Sabe-se que operações em contínuo atendem e se adequam melhor às necessidades reais de processos em escala industrial. Nesse sentido, estudos em escala de laboratório e em escala piloto são etapas prévias importantes para a avaliação e otimização do desempenho de sistemas com potencial a um *scale-up*, e têm como objetivo, garantir que o investimento feito seja condizente com o retorno esperado.

O presente capítulo, cujos ensaios foram desenvolvido na Universidade de Santiago de Compostela/ES, apresenta um estudo envolvendo a precipitação de estruvita em dois diferentes sistemas de reação: um reator cônico, operado em escala laboratorial; e um reator de leito fluidizado, operado em escala piloto.

Como fonte de alcalinidade e íons magnésio, foi realizada uma avaliação do processo de precipitação, a partir de um composto industrial, espanhol, de baixo custo e com elevado teor de MgO, submetido a uma reação de hidratação conforme metodologia similar à empregada no Capítulo 3.

As operações foram avaliadas em termos da remoção de nutrientes, consumo do reagente de magnésio e qualidade dos cristais obtidos, com a possível identificação do mineral de interesse, a estruvita. A estabilidade dos sistemas, em função do controle e manutenção do pH em condições alcalinas, também foi considerada.

Os resultados reunidos neste capítulo podem contribuir para uma melhor compreensão da utilização de uma fonte reagente alternativa, na reação de precipitação de estruvita, em uma possível implantação real do sistema de reação. Um estudo com possibilidades de ampliar informações substanciais à proposta de minimizar custos do processo, referentes aos gastos com reagentes, e contribuir no estabelecimento da técnica como uma alternativa efetiva e economicamente viável, com grande potencial para integrar um sistema de tratamento de efluentes.

2 OBJETIVOS

2.1 *Objetivo Geral*

O estudo desenvolvido nessa etapa têm por objetivo geral a avaliação do processo de precipitação de estruvita, a partir da utilização de sistemas de reação em semi-contínuo, considerando operações em escalas laboratorial e piloto.

2.2 *Objetivos Específicos*

Tem-se por especificidades:

- Obter e caracterizar as suspensões de $Mg(OH)_2$, utilizadas como fonte reagente alternativa de alcalinidade e íons magnésio no processo de precipitação de estruvita.
- Avaliar a estabilidade dos sistemas, em termos do controle automático do pH, de forma a garantir a formação de cristais de estruvita;
- Avaliar o desempenho desses dois sistemas, em termos do consumo de $Mg(OH)_2$ em suspensão, remoção de nutrientes ($N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$), e da qualidade dos sólidos obtidos, com a possível identificação de cristais de estruvita.
- Fazer uma análise comparativa entre os sistemas utilizados, em termos dos parâmetros avaliados.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Um reator destinado à precipitação de estruvita, bem instalado e dimensionado a condições específicas da linha de tratamentos de efluentes a qual está integrado, favorece a recuperação efetiva de nutrientes e minimiza problemas operacionais associados ao processo, apresentando um considerável potencial econômico (BHUIYAN; MAVINIC, 2008).

De acordo com Le Corre *et al.* (2009), existem vários estudos em escala de laboratório e piloto, com foco na avaliação do potencial da tecnologia de recuperação de nutrientes a partir de efluentes concentrados, através da precipitação de estruvita. Essas tecnologias de precipitação de estruvita podem ser classificadas em:

1. *Precipitação em reator de leito fluidizado ou agitado por injeção de ar*: processo em que há a precipitação espontânea das partículas de estruvita, a partir de sobrenadantes, com a adição dos reagentes químicos necessários. Sistemas com injeção de ar favorecem o arraste de gás carbônico, que promove a elevação do pH sem a adição de reagentes químicos. A suspensão é controlada pelo fluxo ascendente do líquido ou injeção de ar que garantem a agitação contínua das partículas no reator, que se comportam como um fluido denso.
2. *Precipitação em reator agitado*: processo simples e estável em que a precipitação ocorre em um reator agitado mecanicamente e que possui uma zona de sedimentação integrada, que permite o acúmulo das partículas.
3. *Troca-iônica seletiva*: também conhecido como *RIM-NUT[®] Technology*, é o processo em que o efluente passa por etapas prévias de remoção de amônio e fosfato, através de colunas de troca-iônica. O licor enriquecido, obtido pela lavagem das colunas, é destinado a um reator onde ocorre a precipitação de estruvita.

Os dois primeiros sistemas apresentados possuem conceitos similares aos sistemas trabalhados nesse capítulo. Assim, serão melhor detalhados.

Reatores de leitos fluidizados são mais comumente empregados em estudos envolvendo processos de precipitação de estruvita. Isso ocorre devido ao fato de os tempos de retenção para os sólidos e líquidos não serem sistematicamente similares, além de apresentarem um *desing* que possibilita sua inserção como etapa adicional em linhas de tratamento de efluentes,

em uma operação contínua (MANGIN; KLEIN, 2004). Segundo Myerson (2002), tais reatores favorecem o crescimento dos cristais, devido a uma menor força de cisalhamento em que as partículas estão submetidas, quando comparados a sistemas recirculados e, como vantagem, possibilitam a manipulação e o ajuste externo do gradiente de supersaturação, parâmetro termodinâmico de grande importância ao processo.

De acordo com Adnan, Mavinic e Koch (2003), o Japão domina a tecnologia de recuperação de fósforo a partir de efluentes líquidos e possui várias companhias operando em escala industrial, desde o início de 1990. Nesse período, havia poucas publicações e informações a respeito do tema em nível internacional. Tal fato motivou, em 1999, o Departamento de Engenharia Civil da Universidade de British Columbia (UBC) a formalizar uma parceria com a empresa canadense do setor elétrico, British Columbia Hydro, para o desenvolvimento de um projeto de recuperação de fósforo, tendo como força-motriz o princípio da sustentabilidade.

Em um projeto em escala industrial de recuperação de fosforo é necessário que se planeje a reação de cristalização, de maneira a obter um produto que atenda quesitos de qualidade e dimensão. Para atender tais expectativas, após um ano de trabalho, um novo reator foi projetado, testado e os primeiros resultados obtidos promoveram uma compreensão básica acerca da termodinâmica da formação da estruvita. Estudos em escalas laboratoriais demonstraram a necessidade de uma maior investigação envolvendo o ajuste de pH e as taxas de recirculação. As taxas de remoção de fósforo atingiram patamares superiores a 90%, porém, os cristais produzidos não apresentaram boa qualidade, com uma grande fração de finos (DASTUR, 2001).

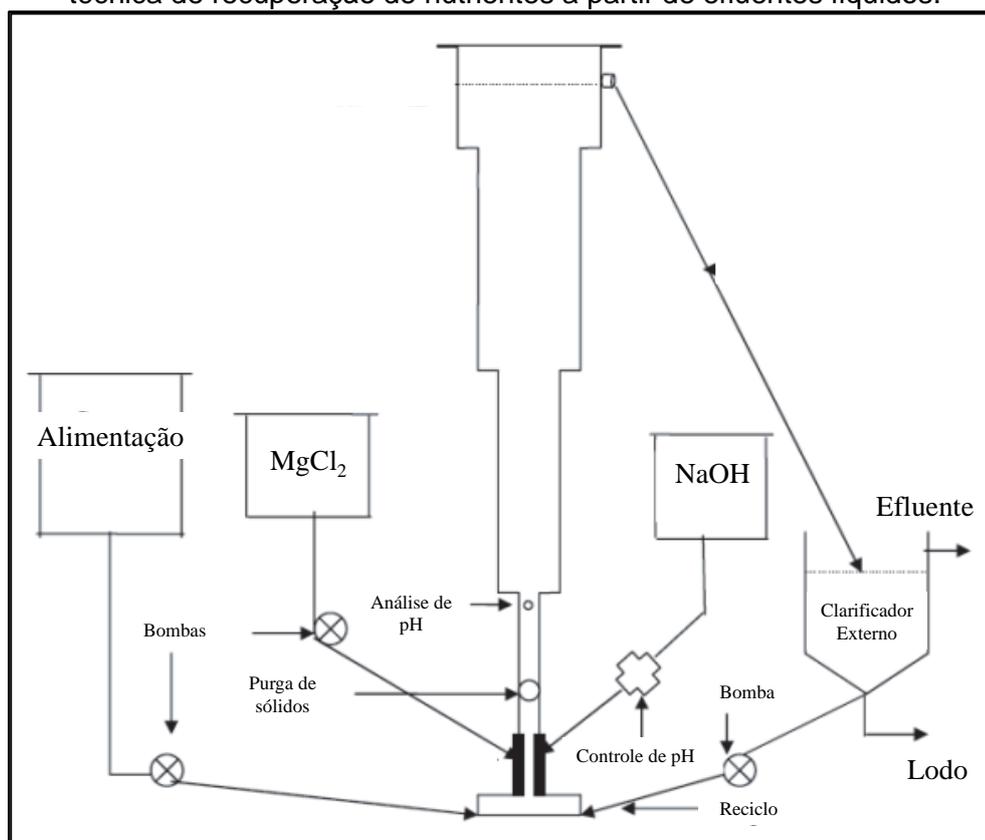
Para superar o problema, dois novos reatores em escala piloto foram desenvolvidos, testados e culminaram na tecnologia de recuperação de nutrientes na forma de cristais de estruvita denominada *Ostara*¹. *Ostara's Pearl*[®] *Process* é uma tecnologia baseada na precipitação controlada, realizada em reator de leito fluidizado, que recupera estruvita na forma de *pellets* cristalinos de elevada pureza, também chamados de *Crystal Green*.

Esse modelo de reator UBC tem sido amplamente utilizado e, de acordo com Bhuiyan e Mavinic (2008), é bastante efetivo na recuperação de fosfato como estruvita de elevada pureza.

¹ <http://www.ostara.com>. Acesso em: 19 mar, 2014.

Bhuiyan, Mavinic e Koch (2008) avaliaram o desempenho do reator UBC de leito fluidizado, Figura 5.3.1, na recuperação de fosfatos, a partir de um efluente real da digestão anaeróbia. O grau de remoção de fosfato almejado foi atingido pelo controle do pH de operação (8,0 – 8,2) e das condições de supersaturação, através de uma taxa de recirculação na faixa de 5-9. Dentre os vários parâmetros operacionais envolvidos, a velocidade ascensional e a razão molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ foram fatores preponderantes na manutenção do desempenho do sistema, em termos da remoção e recuperação de fósforo como *pellets* de estruvita, uma eficiência de remoção cerca de 75-80% de fosfatos.

Figura 5.3.1: Reator tipo UBC de leito fluidizado para a precipitação de estruvita, como técnica de recuperação de nutrientes a partir de efluentes líquidos.



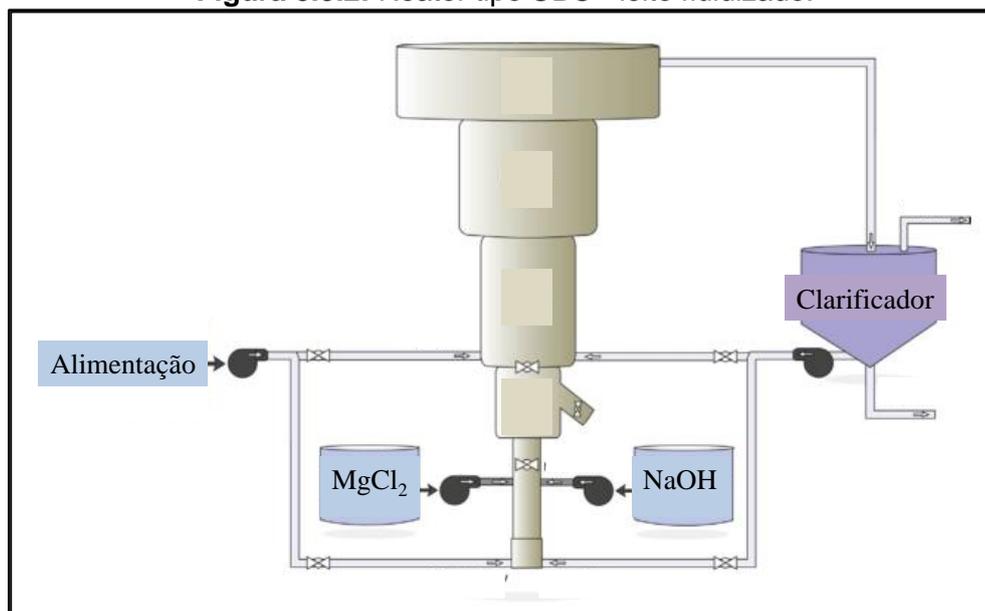
Fonte: Bhuiyan *et al.* (2008).

Essa mesma equipe de pesquisa utilizou o *design* do reator UBC de leito fluidizado, Figura 5.3.1, em estudos da precipitação da estruvita, em escala-piloto (BHUIYAN; MAVINIC, 2008), além de estudos com foco na cinética de nucleação e crescimento dos cristais nesse sistema (BHUIYAN; MAVINIC; BECKIE, 2008).

Rahaman *et al.* (2014) desenvolveram um modelo matemático incorporando parâmetros termodinâmicos, cinéticos e hidrodinâmicos, para descrever a remoção de fósforo através do

crescimento de cristais de estruvita, em um sistema contínuo, um reator UBC de leito fluidizado, Figura 5.3.2. Como resultado, os autores verificaram uma adequada resposta do modelo e ajuste dos valores de remoção de Mg^{2+} , $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$, obtidos experimentalmente. O tamanho médio previsto para os cristais também foi compatível às observações experimentais. Portanto, concluiu-se que o modelo desenvolvido pode ser utilizado como uma ferramenta na avaliação do desempenho e otimização do processo de precipitação de estruvita, em um reator de leito fluidizado.

Figura 5.3.2: Reator tipo UBC - leito fluidizado.



Fonte: Rahaman *et al.* (2014).

Doino *et al.* (2011), avaliaram a precipitação de estruvita utilizando-se um reator de leito fluidizado e agitado mecanicamente, utilizado com sucesso na França em vários processos de precipitação, em escalas de laboratório e, até mesmo, industrial. Tal sistema integra conceitos isolados de reatores de leito fluidizado e reatores agitados mecanicamente. Experimentos desenvolvidos em escala-piloto, com a utilização de soluções sintéticas, demonstraram uma elevada capacidade de tratamento, evidenciada pela remoção de fósforo na faixa de 97 – 98%. O sistema reator demonstrou-se estável, sem a necessidade de controles sofisticados, possibilitando a geração de precipitados de tamanho médio de até 170 μm . Os autores destacaram a importância dos resultados obtidos para um possível *scale up* do processo. Uma companhia francesa implementou a tecnologia para a precipitação de estruvita, a partir de um efluente real da digestão anaeróbia, utilizando o mesmo aparato citado nesse último estudo. Os resultados apresentados têm sido promissores.

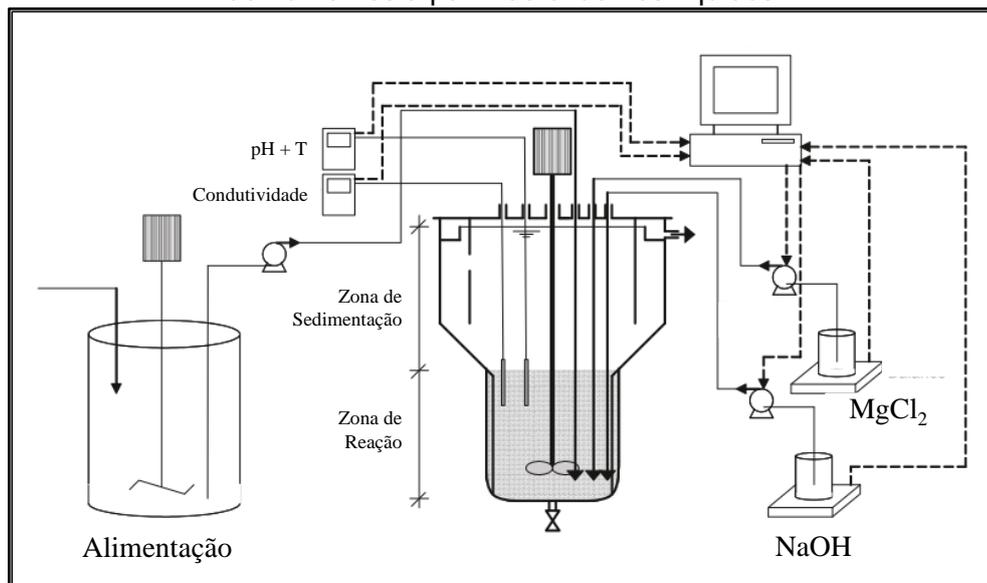
Mesmo com o predomínio de estudos em reatores de leito fluidizado, alguns autores optam por sistemas que envolvem, exclusivamente, a tecnologia dos reatores agitados (ALI; SCHNEIDER, 2008; PASTOR *et al.* 2008, 2010; MARTÍ *et al.*, 2010; SCHNEIDER; WALLACE; TICKLE, 2013). De acordo com Lew *et al.* (2010), reatores de leito fluidizado apresentam maiores dificuldades na manutenção do fluxo constante e no estado de fluidização do leito, sendo mais complexos e suscetíveis a entupimentos, quando comparados a reatores agitados.

Pastor *et al.* (2008) avaliaram a influência das condições operacionais do processo de precipitação de estruvita em um reator agitado. Dentre os parâmetros avaliados, destaca-se o pH, tempo de retenção hidráulica (TRH) e razões estequiométricas das espécies envolvidas. Como resultado, os autores verificaram que o reator utilizado promove a cristalização eficiente da estruvita com uma remoção de fósforo superior a 80%, favorecida pela elevação do pH e das razões estequiométricas Mg:P e N:P. Dentre os TRH avaliados, uma faixa de 2-11 h, verificou-se que tempos maiores promovem o crescimento das partículas.

Outros estudos envolvendo reatores agitados foram desenvolvidos pela mesma equipe de pesquisa. Pastor *et al.* (2010) avaliaram a influência das características dos sobrenadantes oriundos de uma planta piloto, de digestão anaeróbia, em um processo de precipitação de estruvita. Como resultado, verificou-se que elevadas precipitação de fósforo e eficiência de recuperação foram obtidas, entretanto, a presença de íons de cálcio reduziu o percentual de precipitados de fósforo como estruvita, com a formação de fosfatos de cálcio amorfos. A injeção de ar foi utilizada na elevação do pH, juntamente à adição de NaOH, e favoreceu a separação dos cristais de estruvita, mesmo favorecendo a perda de fósforo, através do efluente do reator e a volatilização da amônia, que também deve ser considerada. De modo geral, o sistema de reator agitado, utilizado na pesquisa, Figura 5.3.3, promoveu resultados satisfatórios no processo de precipitação da estruvita.

Sistemas envolvendo reatores agitados têm demonstrado uma considerável eficiência na remoção de nutrientes, porém, uma forte limitação no fomento do crescimento dos cristais, devido à elevada velocidade de agitação necessária para manter as partículas em suspensão, fato que favorece a formação de uma considerável fração de partículas finas (RUDDLE, 2013).

Figura 5.3.3: Reator agitado para a precipitação de estruvita, como técnica de recuperação de nutrientes a partir de efluentes líquidos.



FONTE: Pastor *et al.* (2010).

Considerando a quantidade de variáveis envolvidas no processo e a complexidade de alguns sistemas de reação, principalmente quando integrados a uma linha de tratamento de efluentes, verifica-se a necessidade de um estudo aprofundado envolvendo situações e problemas específicos a cada aplicação.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Essa etapa do estudo foi desenvolvida na modalidade de “*doutorado sanduíche*” na Escola de Engenharia da Universidade de Santiago de Compostela - Espanha, no período de Abril a Dezembro de 2013, sob orientação do Prof. Dr. Juan Manuel Garrido, especialista no tema.

4.1 *Estudo Experimental*

Primeiramente, reações de hidratação do MgO foram realizadas para a obtenção de suspensões de Mg(OH)₂, que foram devidamente caracterizadas e empregadas nas reações de precipitação de estruvita, a partir de soluções sintéticas em operações semi-contínuas de dois sistemas de reação distintos.

4.1.1 *Hidratação do MgO*

O composto industrial utilizado é produzido por *Magnesitas de Rubián S.A.*, indústria localizada em O Incio - Lugo/Espanha. Tal composto, potencial reagente alternativo à precipitação de estruvita, por conter elevado teor de MgO (aprox. 80% em massa), é conhecido comercialmente como *Magal TC*. Tem um preço aproximado de €350,00 a tonelada, é resultado da calcinação do MgCO₃ a temperaturas inferiores a 1000°C e foi utilizado em uma reação de hidratação, para a obtenção de suspensões de Mg(OH)₂. As suspensões obtidas foram utilizadas como fonte reagente alternativa de alcalinidade e íons de magnésio nos processos de precipitação de estruvita.

As reações de hidratação do MgO foram realizadas pela adição de 612,5 g de sólidos em 700 mL de solução 0,1 M de acetato de magnésio (Mg-Acet), condições ótimas de reação apontadas por Fernández e Teira (2011). De acordo com Ruddle (2013), Mg-Acet aumenta a reatividade do MgO e Mg(OH)₂, além de contribuir na estabilidade da suspensão obtida com a evolução do tempo.

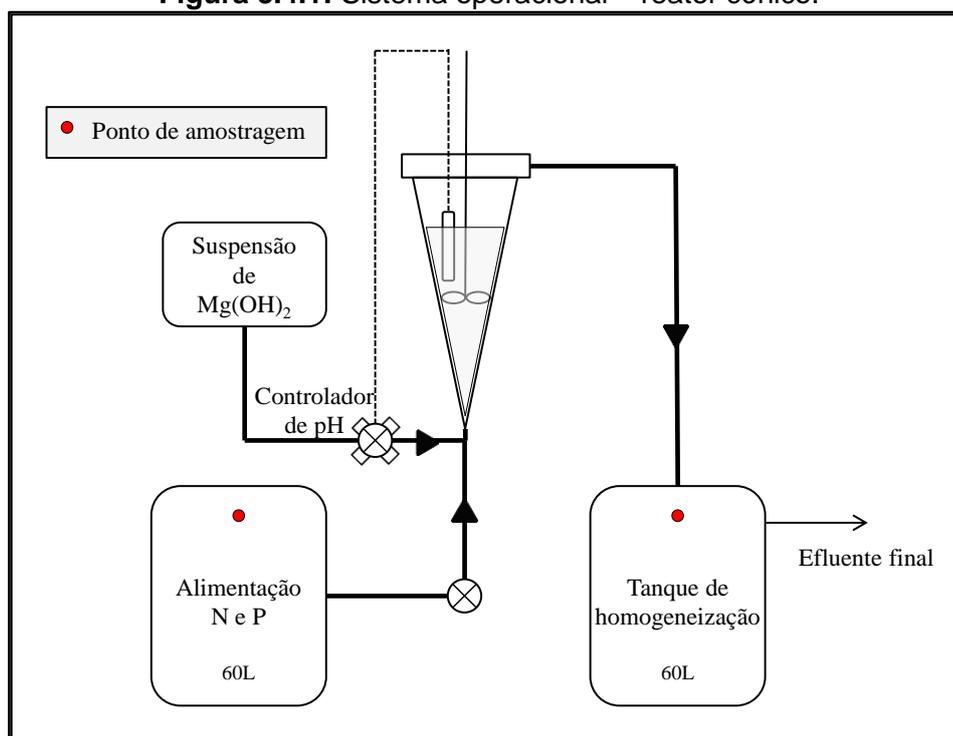
As reações entre o MgO em solução de Mg-Acet ocorreram em béquer de vidro imerso em banho de água termostaticado a 80 (± 2)°C, sob agitação contínua de 200 rpm. O tempo inicial de reação foi definido quando as primeiras partículas de MgO foram introduzidas ao meio. Amostras foram coletadas ao final da etapa de hidratação (360 minutos de reação), imediatamente resfriadas e submetidas a análises de caracterização.

As suspensões obtidas foram utilizadas na avaliação do desempenho do processo de precipitação, nos dois sistemas de reação utilizados na presente etapa do estudo, descritos nos tópicos a seguir.

4.1.2 Reator Cônico

O sistema operado em escala laboratorial é demonstrado na Figura 5.4.1, com dimensões apresentadas no Apêndice (a). Trata-se de um reator cônico, de leito fluidizado, submetido a uma agitação mecânica, mantida a 80 rpm, e operado de forma semi-contínua, 8 horas/dia.

Figura 5.4.1: Sistema operacional – reator cônico.



Toda a alimentação foi realizada pela base do reator, com capacidade volumétrica de 1,8L. Uma solução rica em nitrogênio e fósforo foi alimentada continuamente durante o período de operação, a uma vazão de 2 L.h⁻¹. Os teores dos nutrientes na alimentação foram estipulados de forma a simular efluentes da digestão anaeróbia realizada na estação de tratamento de efluentes de Guillarei-Tui / Espanha. Utilizou-se NH₄Cl e KH₂PO₄, reagentes sintéticos, como fontes de NH₄⁺ e PO₄³⁻, respectivamente.

A suspensão de Mg(OH)₂, obtida pela reação de hidratação do MgO industrial, foi utilizada como fonte de íons de magnésio e alcalinidade, sendo alimentada de acordo com o monitoramento e controle automatizado de pH, mantido continuamente.

Tem-se que íons H^+ são subprodutos dessa reação de precipitação que, liberados no meio reacional, promovem uma queda no valor de pH, com o surgimento das moléculas de estruvita (STRATFUL; SCRIMSHAW; LESTER, 2001). Essa queda no pH está diretamente relacionada à taxa de formação da estruvita, mineral de interesse, e ao consumo de íons de magnésio (LE CORRE *et al.*, 2009).

O efluente do reator foi destinado a um tanque de homogeneização onde amostras diárias, ao final da operação, foram coletadas e destinadas à avaliação da remoção dos nutrientes e análise do desempenho do sistema. Esse tanque era agitado somente na hora da coleta das amostras, de modo que a amostra de efluente coletada fosse representativa da operação do dia.

Esse reator cônico, destinado à precipitação de estruvita, foi operado sob duas condições distintas de alimentação, assim denominadas: *Etapa 1* e *Etapa 2*. O resumo das principais condições operacionais é apresentado na Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1: Condições operacionais – reator cônico.

Parâmetro	Etapa 1	Etapa 2
Controle de pH	8,0 – 8,1	
TRH (min)	51	
Tempo de Reação (min)	4	11
[P- PO_4^{3-}] ($mg.L^{-1}$)	62	62
[N- NH_4^+] ($mg.L^{-1}$)	280	112

Destaca-se que, em uma primeira etapa trabalhou-se com uma relação $NH_4^+ : PO_4^{3-}$ mais alta, cerca de 4,5 vezes; e, em uma segunda etapa, baixou-se essa relação para 1,8 de forma a avaliar a influência do teor de NH_4^+ alimentado na remoção de $P-PO_4^{3-}$. De acordo com Stratful, Scrimshaw e Lester (2004), o excesso de NH_4^+ garante a formação da estruvita e, segundo Crutchik e Garrido (2011), uma elevada razão estequiométrica $NH_4^+ : PO_4^{3-}$, em torno de 4,7, promove a precipitação preferencial desse cristal e inibe a precipitação de fosfatos amorfos de cálcio e magnésio.

O tempo de reação foi estabelecido como o tempo gasto de contato entre a alimentação e o leito fluidizado, assim, considerou-se o volume do leito nas diferentes etapas para esse cálculo.

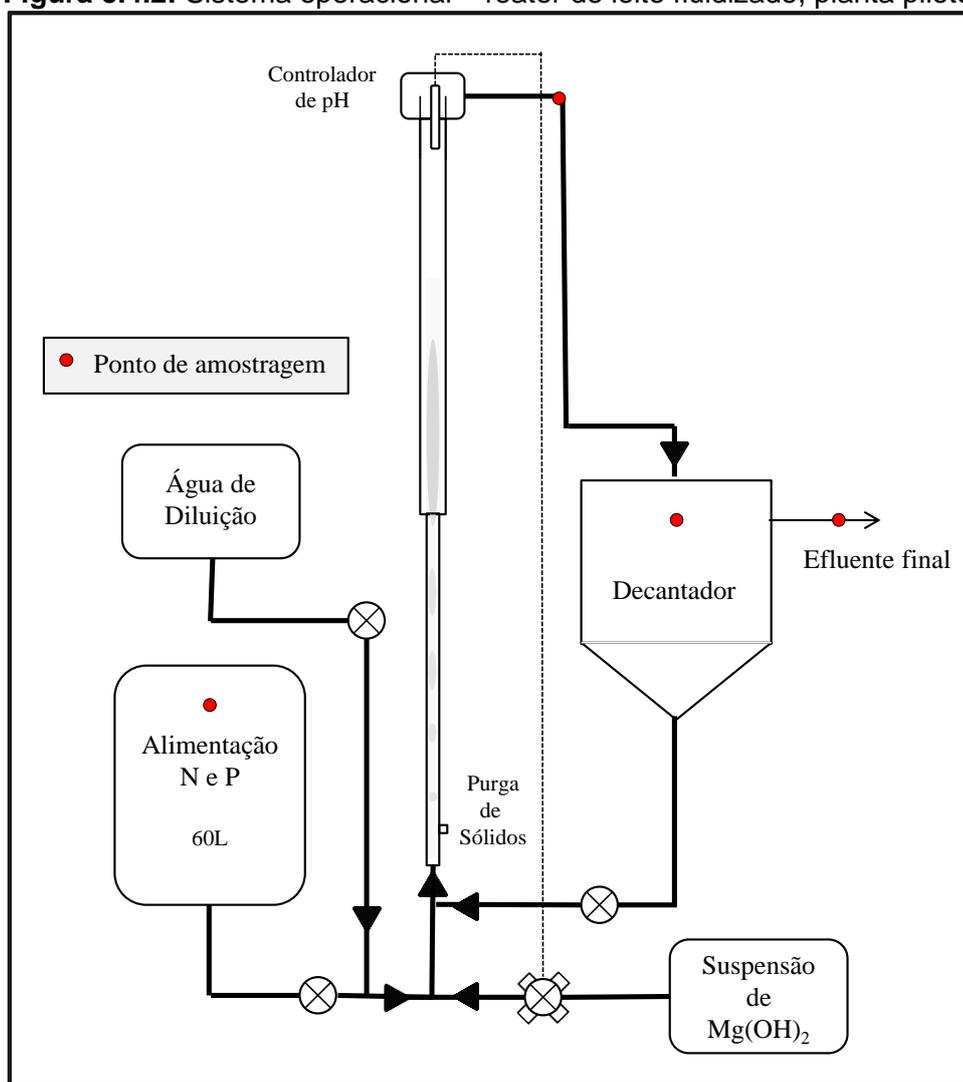
A operação foi realizada a uma temperatura ambiente de $20 (\pm 3)^\circ C$.

4.1.3 Reator de Leito Fluidizado – Planta Piloto

O sistema operado em escala piloto é demonstrado na Figura 5.4.2, com dimensões apresentadas no Apêndice (b). Trata-se de um reator de leito fluidizado operado de forma semi-contínua, 8 horas/dia.

Esse sistema apresenta conceitos similares aos reatores UBC. O reator, feito em acrílico, apresenta duas seções distintas, desde a base ao topo, e possui uma capacidade volumétrica de 1,4 L. As mudanças no diâmetro promovem turbulência e garantem a agitação do meio reacional, além de auxiliar na classificação granulométrica das partículas. Na medida em que os cristais aumentam de tamanho, são capazes de superar as velocidades mais elevadas de fluxo ascendente e tendem a mover-se para as camadas inferiores, onde são purgados (ADNAN; MAVINIC; KOCH, 2003; BRITTON *et al.*, 2005).

Figura 5.4.2: Sistema operacional – reator de leito fluidizado, planta piloto.



O controle de vazão das bombas utilizadas foi realizado de forma em que a fluidização das partículas presentes no meio reacional fosse ótima e a alimentação estivesse dentro da capacidade de operação; cerca de 55 L alimentados diariamente.

Um decantador secundário, com capacidade de 31,7 L, contribui na eficiência do sistema, com a redução do consumo de reagentes e otimização da reação, promovendo a recirculação de sólidos finos, da suspensão de $Mg(OH)_2$ e de nutrientes contidos na alimentação, que não foram recuperados na forma de sólidos em uma primeira passagem pelo reator.

Toda a alimentação foi realizada pela base do reator. Uma solução rica em nitrogênio e fósforo foi alimentada, continuamente, durante o período de operação a uma vazão média de cerca de $7 L.h^{-1}$. Como reagente de baixo custo na obtenção das soluções de alimentação, utilizou-se o fertilizante *Krista™ MAP*, com teores de nitrogênio e fósforo iguais a 12,0 e 26,6%; respectivamente. Uma linha de água de diluição foi adicionada ao sistema, numa vazão adequada, de forma que os teores de fósforo previstos para a alimentação fossem atingidos e se mantivessem dentro das faixas verificadas nos efluentes da digestão anaeróbia da estação de tratamento de efluentes de Guillarei-Tui / Espanha.

A suspensão de $Mg(OH)_2$, obtida pela reação de hidratação do MgO industrial, foi utilizada como fonte de íons de magnésio e alcalinidade, sendo alimentada de acordo com o monitoramento e controle automatizado de pH, mantido continuamente. O pH foi monitorado através um pHmetro portátil *HACH HQ40d* possuindo sistemas *data logger* e de controle automatizado, dentro da faixa estabelecida previamente. Assim, quando o pH atingia o limite inferior, a bomba peristáltica, responsável pela alimentação da suspensão, era acionada e o pH elevado ao valor limite superior. O volume adicionado diariamente foi verificado a fim de quantificar o consumo desse reagente alternativo e realizar os balanços de material.

Os pontos de amostragem foram definidos estrategicamente, de forma a extrair o máximo de informações acerca do processo e do sistema utilizados.

Esse reator de leito fluidizado destinado à precipitação de estruvita foi operado sob duas distintas condições, assim denominadas: *Etapa 1* e *Etapa 2*. O resumo das principais condições operacionais é apresentado na Tabela 5.4.2.

Destaca-se que, na *Etapa 2*, houve a adição de 8 gramas de cristais de estruvita ao leite fluidizado. Os cristais adicionados apresentaram tamanho de partículas na faixa de 1,0 a 2,0 mm.

Tabela 5.4.2: Condições operacionais – reator de leito fluidizado, planta piloto.

Parâmetro	Etapa 1	Etapa 2
Controle de pH	8,2 – 8,3	
TRH reator (min)	1,5	
TRH total (Reator + Decantador) (min)	97,2	
Relação de recirculação (Recirc. / Aliment.)	1,8	
[P-PO ₄ ³⁻] (mg.L ⁻¹)	135,1	167,9
[N-NH ₄ ⁺] (mg.L ⁻¹)	58,9	83,5
Adição de sementes (g)	-	8

O tempo necessário para a quebra da barreira energética e aparecimento dos primeiros cristais (nucleação primária) é chamado de tempo de indução. Uma semeadura de cristais de estruvita adicionada na solução, faz com que a reação parta diretamente após esse tempo de nucleação, não havendo, portanto, uma barreira energética nem tempo de indução necessários (ALI; SCHNEIDER, 2005). De acordo com Liu *et al.* (2011), a adição de sementes ao meio reacional minimiza tempos de indução e equilíbrio, e aumenta a velocidade da precipitação da estruvita.

A operação foi realizada a uma temperatura ambiente de 20 (± 3)°C.

4.2 Métodos Analíticos

4.2.1 Hidratação do MgO

As reações de hidratação do MgO foram conduzidas e as amostras coletadas ao final do processo foram analisadas em relação ao de pH (pHmetro modelo *Crison pH 25*), e avaliação da taxa percentual de conversão do MgO ao Mg(OH)₂. Essa última, determinada de acordo com a variação gravimétrica das massas dos sólidos, utilizando-se a metodologia proposta por Birchal, Rocha e Ciminelli (2000), descrita no Capítulo 3 (item 4.2).

As suspensões de Mg(OH)₂ foram, ainda, caracterizadas por densidade e SST a fim de se realizar a quantificação adequada do consumo desse reagente em cada uma das operações (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Os sólidos foram secos e enviados para análises instrumentais de DRX e MEV/EDS destinadas a uma avaliação morfológica das partículas, além da verificação qualitativa, da conversão e semi-quantitativa, das fases presentes.

4.2.2 Sistemas de Reação

A metodologia analítica empregada nessa etapa é comum aos dois sistemas avaliados.

Valores de pH e condutividade foram tomados em todas as amostras líquidas. Para tal, utilizou-se um pHmetro *Crison pH 25* e um condutivímetro *Crison CM 35*, respectivamente, devidamente calibrados, diariamente.

Primeiramente, amostras da solução sintética de alimentação foram analisadas por técnicas colorimétricas em termos de N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , de acordo com o *Standard Methods* - métodos 4500-P e 4500-NH₃ (APHA; AWWA; WEF, 2005).

A recuperação de nutrientes e a precipitação de estruvita foram avaliadas através do percentual de remoção das espécies envolvidas. De acordo com os pontos de amostragem previamente definidos, amostras de 10 mL foram coletadas e rapidamente processadas, filtradas e destinadas às análises.

Além das análises de N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , as amostras foram previamente preparadas, diluídas e submetidas à técnica de Cromatografia Iônica, para a quantificação de cátions, como: Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ e NH_4^+ . O equipamento utilizado foi um *Advanced Compact IC* (861, *Metrohm*), equipado com um supressor de CO_2 (MCS 853, *Metrohm*) e um processador de amostras (AG 838, *Metrohm*).

Os sólidos obtidos foram filtrados (filtro milipore AP-40), lavados com água destiladas e secos a 40°C até manterem massa constante. De acordo com Aidar (2012), temperaturas de secagem elevadas podem alterar as fases do cristal e dificultar a identificação da estruvita através de métodos analíticos comumente empregados.

A composição química da fase sólida foi determinada pela dissolução de 0,03 g de precipitados em 50 mL de solução de ácido nítrico (0,5%). Com a fase sólida foi totalmente dissolvida, a solução obtida foi filtrada e o sobrenadante submetido a análises de N-NH_4^+ , P-PO_4^{3-} e cátions, conforme descrito anteriormente.

Para um acompanhamento visual da formação dos precipitados durante a operação, foram realizadas análises em um microscópio ótico (*Axioskop 2 plus, Zeiss*) acoplado a uma câmera digital (*Cool Snap CF, Roper Scientific Photometrics*), com o auxílio do software *RS Image*. Análises de identificação da fase sólida foram realizadas por DRX em equipamento *Siemens* (D5005), que possibilita a identificação da natureza dos sólidos obtidos; e MEV, que permite uma observação morfológica dos precipitados. O equipamento utilizado nessa última análise foi um microscópio *LEO-435VP* com microanálise de raios-X (EDS, *Oxford 300*).

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Hidratação do MgO

De acordo com informações obtidas pelo fornecedor, a Tabela 5.5.1 apresenta uma caracterização do composto de MgO industrial, utilizado na presente etapa do estudo.

Tabela 5.5.1: Caracterização do MgO industrial espanhol.

MgO	
Parâmetro	Composição (%)
MgO	80,47
SiO ₂	9,71
CaO	3,03
Fe ₂ O ₃	2,46
Al ₂ O ₃	1,80
MnO	0,13
TiO ₂	0,065

Com as reações de hidratação, obteve-se suspensões de considerável teor de Mg(OH)₂, utilizadas como fontes alternativas de alcalinidade e íons de magnésio, nas operações semi-contínuas dos sistemas de precipitação de estruvita.

A Tabela 5.5.2 apresenta dados médios de alguns importantes parâmetros de caracterização das suspensões obtidas.

Tabela 5.5.2: Caracterização da suspensão de Mg(OH)₂.

Parâmetro / Suspensão de Mg(OH) ₂	Mg-Acet
pH	8,87
Densidade (kg L ⁻¹)	1,41
Conversão a Mg(OH) ₂ (%)	50,6
SST (%)	52,8
Mg(OH) ₂ (kg) / Suspensão (kg)	0,212

Com a análise dos resultados apresentados na Tabela 5.5.2, pode-se observar uma conversão média de MgO a Mg(OH)₂, igual a 50,6%. Assim, em uma suspensão contendo 52,8% de sólidos, obteve-se um reagente que, por grama, fornece ao meio reacional 212 mg de Mg(OH)₂.

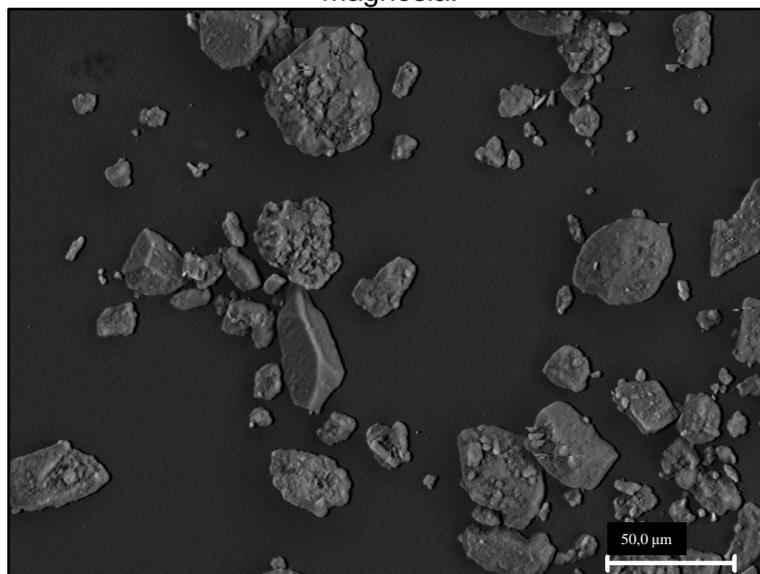
Destaca-se que as condições experimentais de temperatura e solução de hidratação adotadas nas reações realizadas com o composto de MgO de origem espanhola, na presente etapa,

foram similares às estabelecidas na reação de hidratação do composto industrial de MgO de origem brasileira, utilizado no estudo desenvolvido no Capítulo 3 (item 5.1). Fato que possibilita uma análise comparativa entre os resultados obtidos.

Primeiramente, tem-se que os dois compostos apresentam diferentes teores de MgO, sendo que o brasileiro apresenta uma pureza superior, aproximadamente 18% mais elevada, o que pode ter contribuído no resultado de maior conversão de MgO a Mg(OH)₂ obtido para esse último composto, igual a 67,4%, mesmo com tempos de reação menores.

Na Figura 5.5.1 é apresentada uma imagem que demonstra um resultado qualitativo obtido pelas análises de MEV da suspensão de Mg(OH)₂, obtida pela reação de hidratação do MgO industrial.

Figura 5.5.1: MEV - suspensão de Mg(OH)₂ obtida na reação de hidratação do composto de magnésia.

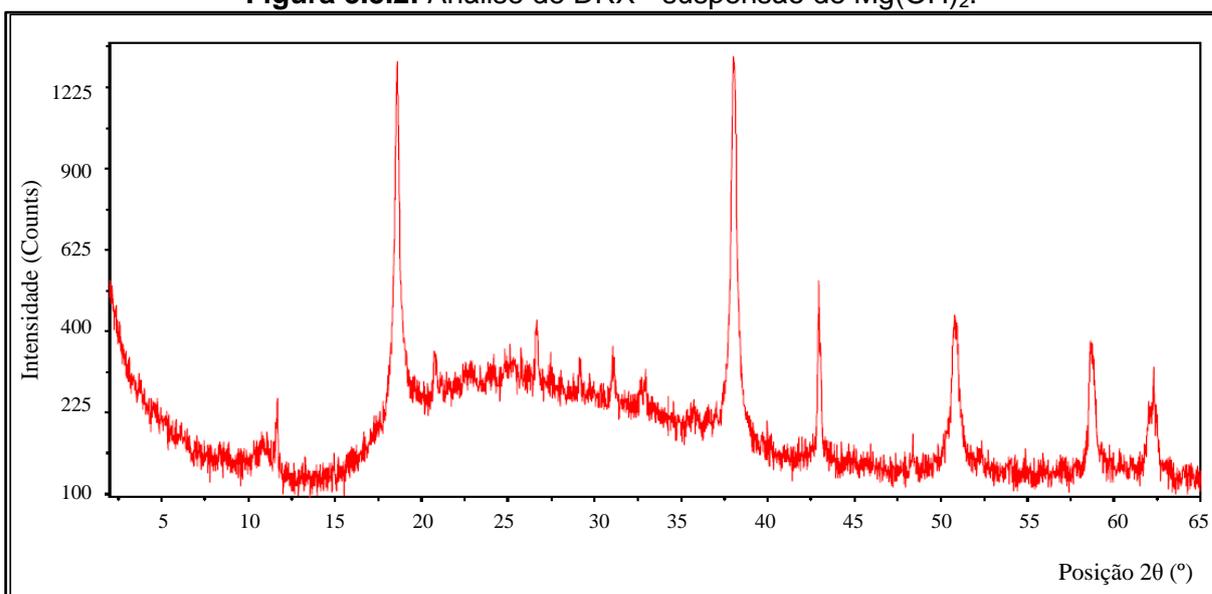


A morfologia das partículas se encontra conforme resultados observados por Rocha, Mansur e Ciminelli (2004) e é corroborada pelo mecanismo proposto por esses autores. No presente caso, com a reação de hidratação ocorrendo a 80°C, considerada uma baixa temperatura (< 100°C), a hidratação da magnésia parece ser inicialmente governada pela dissolução do MgO (controle químico). Com o decorrer da reação, a superfície e os poros das partículas são progressivamente cobertas pelo hidróxido produzido, alterando a porosidade do sólido. Como resultado, a difusão da água é prejudicada no interior das partículas, fato que reduz a velocidade da reação (controle difusivo).

No estudo de Rocha, Mansur e Ciminelli (2004), uma mudança do controle químico para difusivo foi observada na hidratação da magnésia (com teor aproximado de 98% de MgO), quando a reação atingiu 60% de conversão do óxido para o hidróxido.

Uma análise das suspensões de $Mg(OH)_2$ por EDS identificou a presença de elementos como alumínio, silício, titânio, cálcio e potássio, oriundos do MgO industrial utilizado nas reações de hidratação, conforme já previsto na caracterização apresentada pelo fornecedor. A Figura 5.5.2 demonstra o difratograma resultante da análise de DRX.

Figura 5.5.2: Análise de DRX - suspensão de $Mg(OH)_2$.



Uma análise mais criteriosa da Figura 5.5.2 foi possível através do software *HighScore Plus 3.0d*, que permite a comparação dos picos obtidos com cartas padrão do banco de dados do sistema, o que facilita a identificação das fases presentes na amostra sólida e possibilita uma análise semi-quantitativa dos minerais, apresentada na Tabela 5.5.3.

Tabela 5.5.3: Análise semi-quantitativa da suspensão de $Mg(OH)_2$.

Minerais	Composição (%)
Brucita – $Mg(OH)_2$	66
Periclásio – MgO	12
Gipsita	8
Quartzo	4
Muscovita	2
Hornblenda	8

Destaca-se que a soma percentual de brucita e periclásio, espécies majoritariamente identificadas na amostra, correspondem ao valor informado pelo fornecedor, referente ao teor de MgO do composto industrial, cerca de 80%. Observa-se, ainda, um valor de conversão, demonstrado pelo teor de Mg(OH)₂, superior ao obtido pelo método gravimétrico, apresentado na Tabela 5.5.2. Essa última constatação pode ser devida ao tempo decorrido entre as duas análises, além da temperatura em que a suspensão foi submetida à secagem, fatos que permitiram a continuidade da reação de hidratação, que atingiu um valor de conversão muito próximo ao obtido no Capítulo 3, para o composto de magnésia brasileiro.

5.2 Reator Cônico

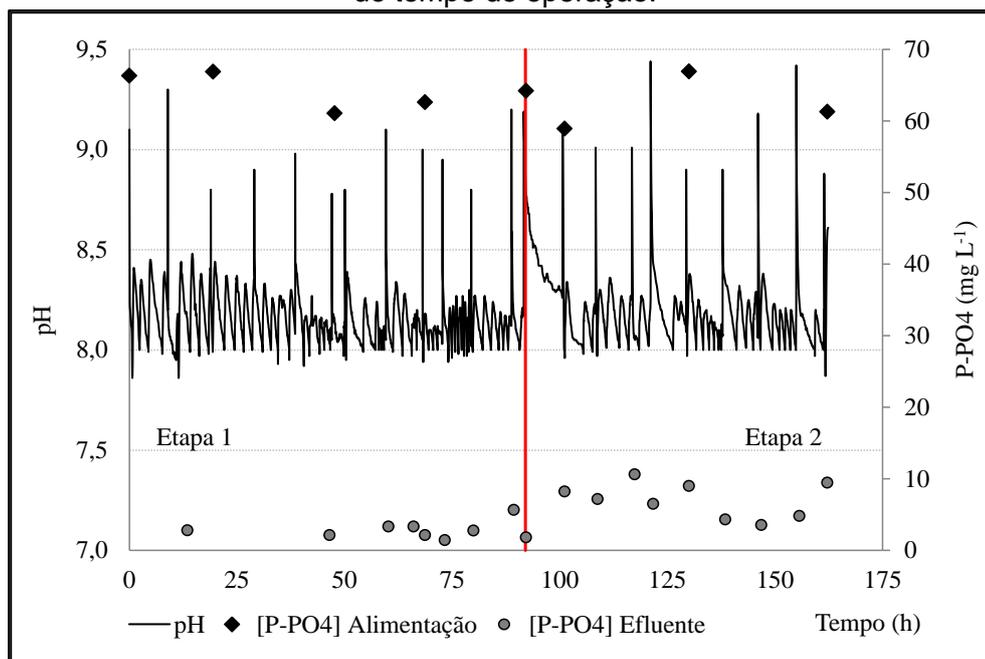
O sistema operado em escala laboratorial é demonstrado na Figura 5.5.3, um reator cônico de duas fases, agitado mecanicamente.

Figura 5.5.3: Sistema operacional – reator cônico.



Com aproximadamente 20 dias de operação, obteve-se os resultados apresentados na Figura 5.5.4, que demonstra o monitoramento do pH, além das concentrações de P-PO₄³⁻ na alimentação e no efluente, o que possibilita uma avaliação da remoção de nutrientes através do processo de precipitação da estruvita.

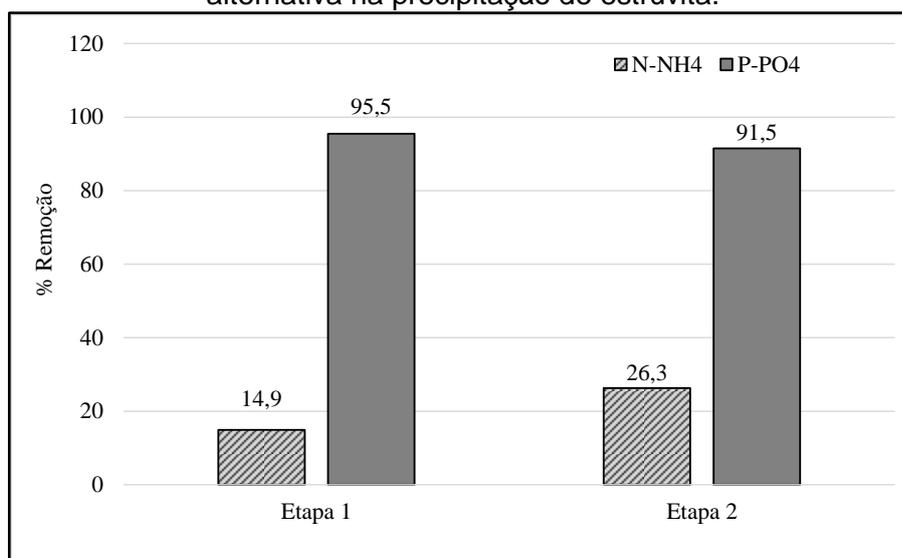
Figura 5.5.4: Reator cônico– monitoramento do pH e concentrações de fósforo em função do tempo de operação.



Um bom controle do pH foi observado, pela adição controlada da suspensão de $Mg(OH)_2$, que se manteve em uma faixa de 8,0 – 8,5, apresentando maiores variações no *startup* diário das operações, com picos que indicam um resíduo da suspensão no meio reacional, adicionada em excesso, e que permanecia sem reagir ao final da operação.

Os percentuais médios de remoção de nutrientes, $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$, obtidos nas duas etapas são apresentados na Figura 5.5.5.

Figura 5.5.5: Reator cônico - remoção de nutrientes com a utilização de fonte reagente alternativa na precipitação de estruvita.



Outra análise pode ser realizada em termos da estequiometria da estruvita, que em sua estrutura apresenta 1 mol de NH_4^+ e 1 mol de PO_4^{3-} . Na *Etapa 1*, obteve-se remoções médias de 14,9% de N-NH_4^+ e 95,5% de P-PO_4^{3-} , resultados que correspondem, em termos molares, a 2,98 e 1,91 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Já avaliando os resultados obtidos na *Etapa 2*, a remoção média de nutrientes atingiu valores de 26,3% de N-NH_4^+ e 91,5% de P-PO_4^{3-} , resultados que correspondem a remoções de 2,10 e 1,83 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Para os dois casos observa-se uma coerência nos resultados em função da formação de estruvita, que demonstram uma razão estequiométrica $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ muito próxima de 1,0. Se tratando da unidade trabalhada, a diferença pode ser facilmente explicada por possíveis erros operacionais de pesagem, transferências de frascos e/ou análises.

Uma vez que a fragilidade do processo de precipitação da estruvita como método de remoção de nutrientes está relacionada aos elevados custos dos reagentes envolvidos, mais especificamente as fontes de magnésio, avaliou-se a eficiência do processo em termos do consumo de Mg(OH)_2 em suspensão. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5.4.

Tabela 5.5.4: Índices de consumo das suspensões de Mg(OH)_2 nas diferentes etapas de operação.

Eficiência	Etapa 1	Etapa 2
kg-Mg(OH)_2 adicionado / kg-(P-PO_4^{3-}) precipitado	5,6	3,0
Mol Mg(OH)_2 adicionado / mol-(P-PO_4^{3-}) precipitado	3,0	1,6

Na *Etapa 1* foi observado um consumo mássico de 5,6 kg de Mg(OH)_2 , contido na suspensão hidratada, por quilograma de P-PO_4^{3-} removido, através da precipitação. Na *Etapa 2* foi observado um consumo inferior, cerca de 3,0 kg de Mg(OH)_2 , contido na suspensão hidratada, por quilograma de P-PO_4^{3-} removido.

Em termos estequiométricos, como é de se esperar em função da reação de precipitação da estruvita, uma relação equimolar de $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ (igual a 1,0) apresenta uma condição de idealidade, onde todo o magnésio adicionado ao meio reacional é consumido na obtenção dos cristais.

Assim, a *Etapa 2* apresentou uma condição operacional que resultou em um valor para essa relação de, aproximadamente, 1,6. Destaca-se, ainda, que a redução da relação $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$

alimentada na *Etapa 2* contribuiu na redução do consumo do reagente de magnésio, na mesma proporção, em quase pela metade.

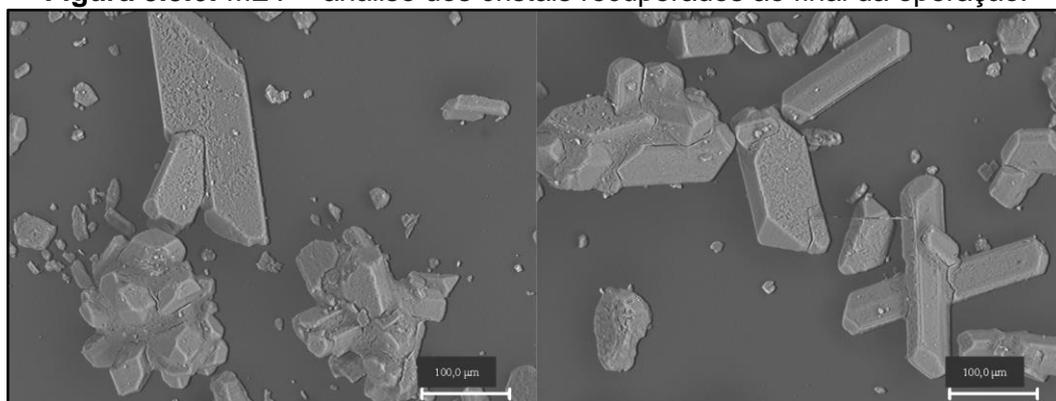
Essa constatação pode ser explicada através do equilíbrio $\text{NH}_4^+ \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$. Com uma maior concentração de NH_4^+ tem-se uma maior concentração de NH_3 no meio reacional, além de íons H^+ . A suspensão de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que também atua como fonte de alcalinidade, necessária à precipitação da estruvita, reage com os íons de H^+ provenientes desse equilíbrio, que elevam o consumo da suspensão destinada à precipitação. Assim, uma relação $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ excessiva na alimentação, acarreta maiores gastos referentes ao consumo de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em suspensão como fonte reagente alternativa ao processo de precipitação da estruvita. Fato semelhante ocorre em alimentações ricas em carbonatos.

Amostras de sólidos foram tomadas periodicamente e analisadas por microscopia ótica. Com uma elevada fração de finos, não demonstraram um crescimento considerável dos cristais ao longo da operação, fato que pode estar relacionado com as forças de cisalhamento geradas pelo sistema de agitação e fluidização do leito. A agitação do reator foi mantida durante todo o dia, mesmo com a alimentação ocorrendo apenas durante as 8 horas de operação, a fim de evitar a sedimentação e compactação do leito. Esse último fato também pode ter comprometido a etapa de crescimento dos cristais.

Uma amostra homogênea dos sólidos, recuperados no leito do reator ao final do período da operação, foi processada e destinada a análises instrumentais para a identificação das fases presentes.

Na Figura 5.5.6 são mostradas imagens de cristais recuperados ao final da operação, obtidas por análises de MEV.

Figura 5.5.6: MEV – análise dos cristais recuperados ao final da operação.

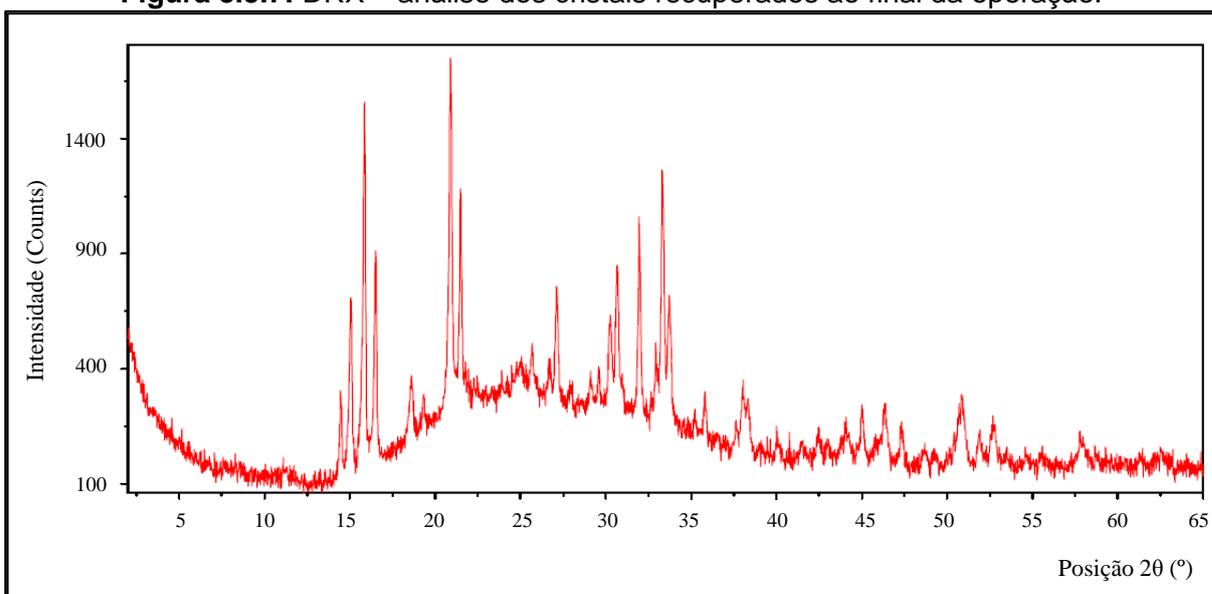


Os resultados das análises indicam que a configuração desse sistema e o *desing* do reator não favorecem o crescimento dos cristais, apesar de demonstrarem uma grande eficiência para a remoção de nutrientes. As fotos das amostras corroboram o fato, já que demonstram pequenas formações cristalinas, da ordem de micrometros, que apresentam sinais da ação de forças cisalhantes, evidenciadas pela presença de um pó muito fino, oriundo da ruptura dos cristais maiores, e, para partículas maiores, uma morfologia que apresenta quinas e pontas levemente arredondadas. Pode-se observar, ainda, vários núcleos de cristalização, sistemas ortorrômbicos, que indicam a formação da estruvita.

Uma análise dos sólidos por EDS identificou, ainda, traços de elementos como alumínio, silício, cálcio, potássio e ferro, que podem ser oriundos do MgO industrial utilizado no preparo das suspensões de Mg(OH)₂, fonte reagente alternativa.

A Figura 5.5.7 demonstra o difratograma resultante da análise de DRX.

Figura 5.5.7: DRX – análise dos cristais recuperados ao final da operação.



Uma análise mais criteriosa da Figura 5.5.7 foi realizada utilizando-se o software *HighScore Plus 3.0d*, que permite a comparação dos picos obtidos à cartas padrão do banco de dados do sistema e que facilita a identificação das fases presentes na amostra sólida, possibilitando uma análise semi-quantitativa da amostra analisada, apresentada na Tabela 5.5.5.

Tabela 5.5.5: Análise semi-quantitativa dos cristais obtidos ao final da operação.

Minerais	Composição (%)
Estruvita – $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	84
Brucita	4
Quartzo	6
Muscovita	4
Albita	8

Pela análise semi-quantitativa é comprovada a formação majoritária da estruvita, sólido de interesse, em um considerável grau de pureza, cerca de 84%. As análises da solução obtida pela dissolução dos sólidos em ácido nítrico corroboraram as análises semi-quantitativas.

5.3 Reator de Leito Fluidizado – Planta Piloto

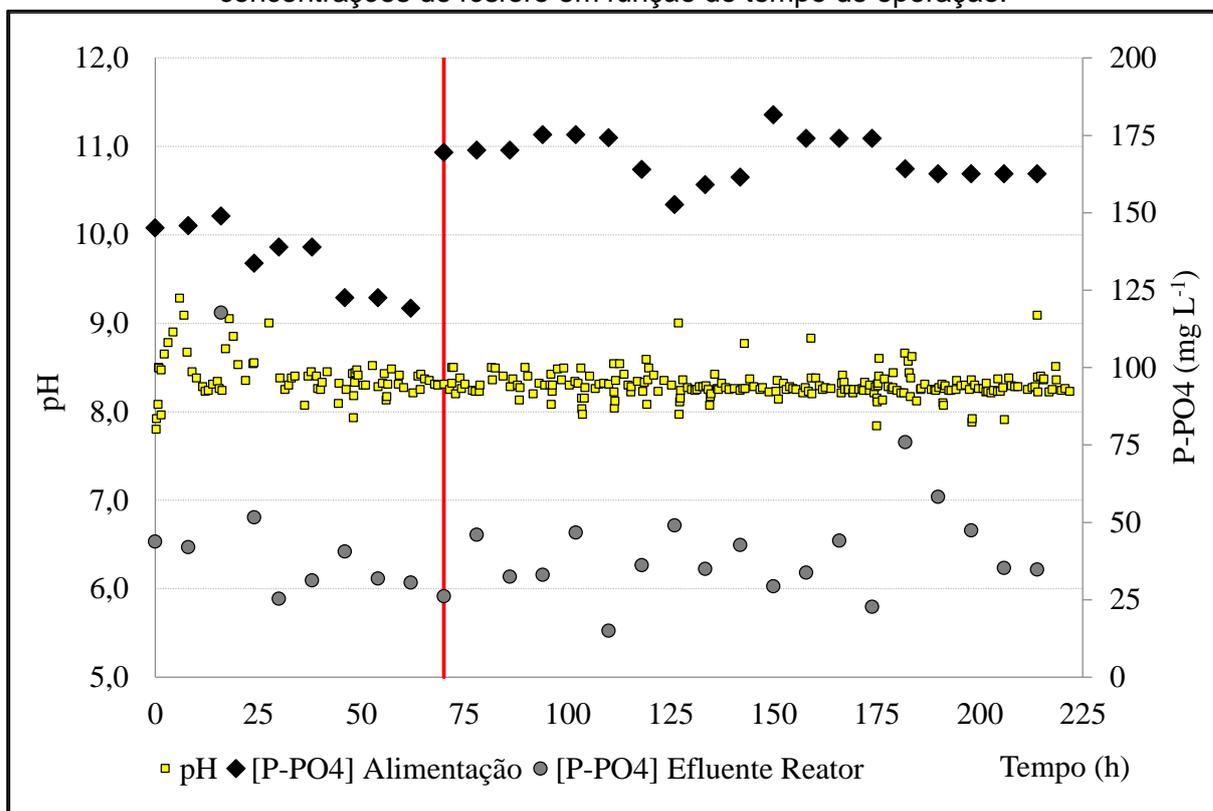
O sistema operado em escala piloto é demonstrado na Figura 5.5.8, um reator de leito fluidizado.

Figura 5.5.8: Sistema operacional – reator de leito fluidizado / planta piloto.



Com aproximadamente 30 dias de operação, obteve-se os resultados apresentados na Figura 5.5.9, que demonstram o monitoramento do pH, além das concentrações de $P-PO_4^{3-}$ na alimentação e no efluente, o que possibilitam uma avaliação da remoção de nutrientes através do processo de precipitação da estruvita.

Figura 5.5.9: Reator de leito fluidizado, planta piloto – monitoramento do pH e concentrações de fósforo em função do tempo de operação.



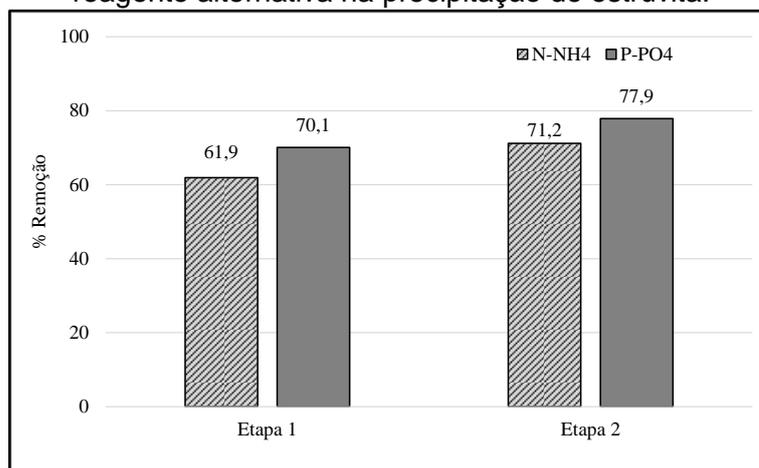
Um bom controle do pH foi também observado nesse sistema realizado pela adição controlada da suspensão de $Mg(OH)_2$, que se manteve em uma faixa de 8,0 – 9,0, apresentando maiores variações no *startup* diários das operações, com valores elevados, que indicam um resíduo da suspensão no meio reacional. Estudos demonstram que valores de pH, superiores a 9,0, fomentam a co-precipitação de sólidos além da estruvita, tais como, carbonatos e fosfatos (CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013).

Com a avaliação das concentrações de $P-PO_4^{3-}$ no efluente do reator, pode-se observar uma queda considerável nos valores desse parâmetro em relação à alimentação, já na primeira etapa, com apenas uma passagem do efluente no leito fluidizado de reação. Com um TRH no reator de apenas 1,5 min, observa-se que o sistema possibilita uma elevada taxa de reação,

resultado já esperado em função da avaliação apresentada no Capítulo 2, análise univariada, página 59, 4 min de reação.

Os percentuais médios de remoção de nutrientes referentes às duas etapas são apresentados na Figura 5.5.10.

Figura 5.5.10: Reator de leito fluidizado - remoção de nutrientes com a utilização de fonte reagente alternativa na precipitação de estruvita.



Observou-se consideráveis remoções de $P-PO_4^{3-}$ com percentuais superiores às remoções de $N-NH_4^+$, para as duas condições trabalhadas. As remoções desse sistema foram inferiores quando comparadas às atingidas no sistema cônico, apresentado anteriormente, possivelmente devido ao menor TRH no reator. Na *Etapa 2* observou-se um pequeno incremento nos percentuais médios de remoção, que pode ser devido à inserção de cristais de estruvita no meio reacional.

Com uma análise estequiométrica, verifica-se que na *Etapa 1*, obteve-se remoções médias de 61,9% de $N-NH_4^+$ e 70,1% de $P-PO_4^{3-}$, resultados que correspondem em termos molares a 2,60 e 3,06 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Já avaliando os resultados obtidos na *Etapa 2*, a remoção média de nutrientes atingiu valores de 71,2% de $N-NH_4^+$ e 77,9% de $P-PO_4^{3-}$, resultados que correspondem a remoções de 4,24 e 4,22 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Para os dois casos observa-se uma coerência nos resultados, em função da formação de estruvita, que demonstram uma razão estequiométrica $NH_4^+ : PO_4^{3-}$ muito próxima de 1,0, sendo mais evidente nos resultados obtidos na *Etapa 2*. Tratando-se da unidade trabalhada, a diferença aqui também pode ser facilmente explicada por possíveis erros operacionais de pesagem, transferências de frascos e/ou análises.

Nesse sistema, a eficiência do processo também foi avaliada em termos do consumo médio da suspensão de $Mg(OH)_2$. Os resultados são apresentados na Tabela 5.5.6.

Tabela 5.5.6: Índices de consumo das suspensões de $Mg(OH)_2$ nas diferentes etapas de operação.

Eficiência	Etapa 1	Etapa 2
kg-$Mg(OH)_2$ adicionado / kg-($P-PO_4^{3-}$) precipitado	3,0	2,8
Mol $Mg(OH)_2$ adicionado / mol-($P-PO_4^{3-}$) precipitado	1,6	1,5

Na *Etapa 1* foi observado um consumo mássico de 3,0 kg de $Mg(OH)_2$, contido na suspensão hidratada, por quilograma de $P-PO_4^{3-}$ removido pela precipitação, mesmo consumo atingido na melhor condição trabalhada no reator cônico, apresentado anteriormente. Na *Etapa 2* houve uma melhora nesse índice. Foi observado um consumo inferior de suspensão, cerca de 2,8 kg de $Mg(OH)_2$ por quilograma de $P-PO_4^{3-}$ removido. Assim, em termos estequiométricos, essa última etapa demonstrou uma condição operacional que resultou em um valor para a relação $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ igual a 1,5.

No Capítulo 2, utilizando o planejamento fatorial de experimentos para a obtenção das melhores condições operacionais da precipitação de estruvita, observou-se a necessidade de um excesso de 1,5 mols de magnésio em relação ao amônio, espécie foco da remoção. Nota-se que, no presente sistema, semi-contínuo, essa relação também é atingida quando a espécie foco da remoção é o $P-PO_4^{3-}$.

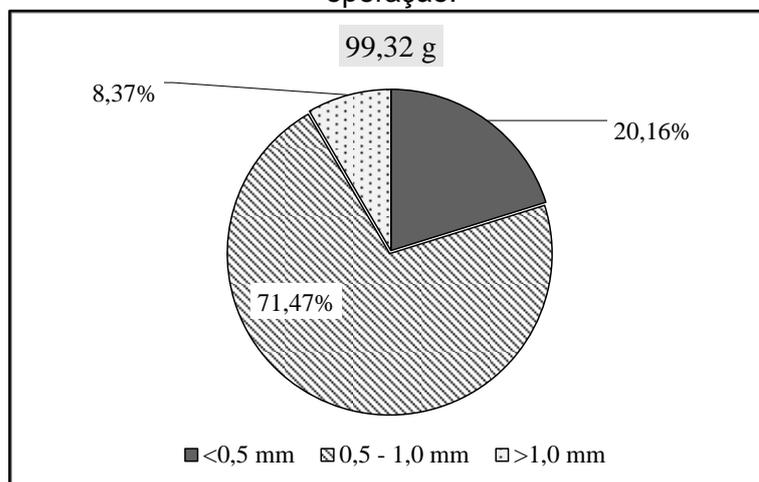
Destaca-se, ainda, que a inserção de cristais de estruvita ao meio reacional, *Etapa 2*, pode ter contribuído na redução do consumo de $Mg(OH)_2$ em suspensão, fonte reagente alternativa de alcalinidade e de íons magnésio ao meio reacional.

Amostras de sólidos foram tomadas periodicamente e analisadas por microscopia ótica. Foram observadas partículas com diferentes frações granulométricas, o que dificultou um acompanhamento visual do crescimento. Assim, os sólidos recuperados ao final da operação no leito do reator, cerca de 99,3 g, foram processados adequadamente, lavados e secos a 40°C, e classificados em três faixas granulométricas. Os resultados se encontram na Figura 5.5.11.

A análise demonstra que a faixa granulométrica mais representativa da amostra se encontra entre 0,5 – 1,0 mm. Um fato que merece destaque é que o percentual que corresponde a

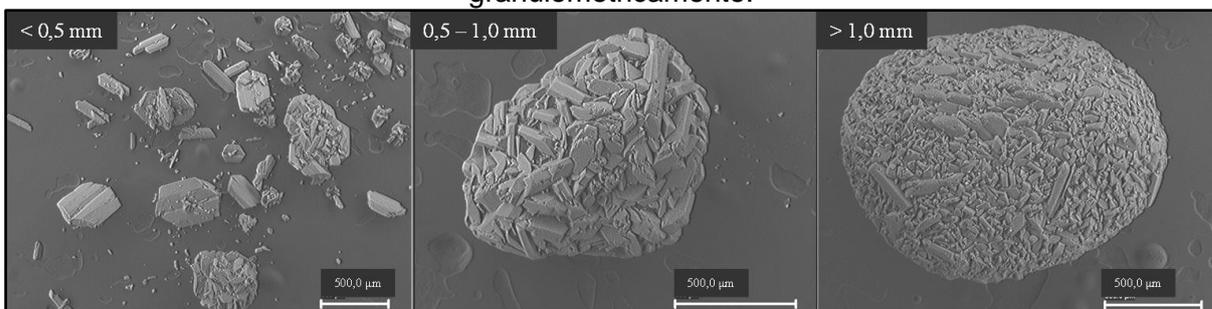
crystalais com mais de 1,0 mm remete a uma massa muito próxima à quantidade de crystalais de estruvita adicionadas na *Etapa 2*, que possuía uma granulometria entre 1,0 – 2,0 mm. Assim, a inserção de crystalais de estruvita no meio reacional promoveu o possível surgimento e crescimento de novos núcleos de cristalização.

Figura 5.5.11: Classificação granulométrica dos sólidos recuperados no reator ao final da operação.



Amostras dos sólidos classificados foram destinadas às análises de MEV e os resultados são apresentados na Figura 5.5.12.

Figura 5.5.12: MEV – análise dos crystalais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.



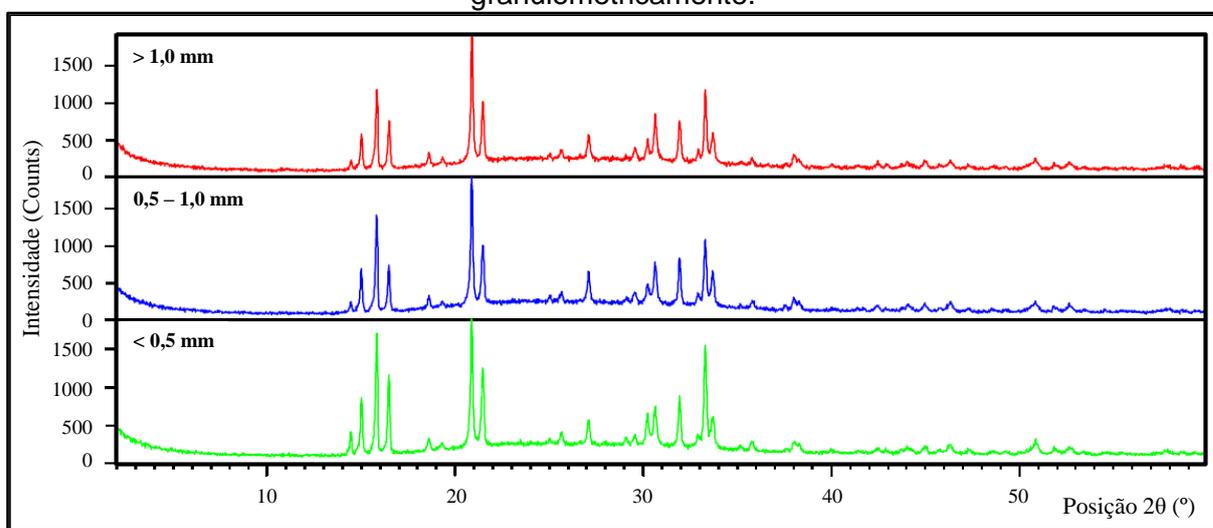
Os resultados das análises indicam que a configuração desse sistema e o *desing* do reator favorecem o crescimento dos crystalais, quando comparados ao sistema cônico, apesar de demonstrarem menor eficiência para a remoção de nutrientes.

Observa-se a presença de sistemas cristalinos ortorrômbicos, visivelmente identificados nas partículas de menor granulometria. As partículas superiores a 0,5 mm apresentam uma morfologia capaz de corroborar o mecanismo de crescimento dos crystalais, pela incorporação

de partículas à estrutura maior ocorrendo por reações de superfície, formando, assim, uma grande aglomeração de pequenas formações cristalinas. Além disso, nota-se uma forma de partículas predominantemente esférica, devido às forças de cisalhamento presentes no reator, relacionadas ao comportamento hidráulico do leito fluidizado.

Uma análise dos sólidos por EDS identificou, ainda, traços de elementos como alumínio, silício, cálcio, potássio e ferro, que podem ser oriundos do MgO industrial utilizado no preparo das suspensões de Mg(OH)₂, fonte reagente alternativa. A Figura 5.5.13 demonstra o difratograma resultante da análise de DRX.

Figura 5.5.13: DRX – análise dos cristais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.



Uma análise mais criteriosa da Figura 5.5.13 foi realizada utilizando-se o software *HighScore Plus 3.0d* e a identificação das fases presentes na amostra sólida analisada foi possível através de uma análise semi-quantitativa, apresentada na Tabela 5.5.7.

Tabela 5.5.7: Análise semi-quantitativa dos cristais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.

Minerais	Composição (%)		
	< 0,5 mm	0,5 – 1,0 mm	> 1,0 mm
Estruvita – MgNH₄PO₄·6H₂O	92	96	90
Brucita	4	4	5
Quartzo	4	-	5

Pela análise semi-quantitativa a formação de cristais de estruvita foi comprovada, apresentando um grau de pureza considerável, superior a 90% nas três frações analisadas.

Observou-se que a fração mais representativa, partículas de tamanho na faixa de 0,5 – 1,0 mm, apresentou cristais de maior pureza, cerca de 96% de estruvita. De um modo geral, os cristais obtidos por esse sistema apresentaram um tamanho de partículas maior e uma pureza superior, quando comparados aos do sistema cônico. Resultados das análises da solução obtida dissolução dos sólidos em ácido nítrico corroboraram as análises semi-quantitativas.

6 CONSIDERAÇÕES

Com a presente etapa, conclui-se:

- A etapa de hidratação da magnésia industrial, produto espanhol, em solução de Mg-Acet promoveu a conversão de MgO a Mg(OH)₂ em uma taxa de 50,6%, gerando uma suspensão que, por grama, apresentou 212 mg de Mg(OH)₂ e foi utilizada como fonte reagente alternativa no processo de precipitação.
- Com o reator cônico, obteve-se consideráveis remoções de nutrientes, atingindo valores médios de 93,5% de P-PO₄³⁻. Já no reator de leito fluidizado, operado em escala piloto, as remoções foram menores, porém, ainda assim, alcançaram valores médios iguais a 74,6% de P-PO₄³⁻.
- O reator de leito fluidizado apresentou um *design* que melhor promoveu o crescimento dos cristais, quando comparado ao reator cônico. Há de se considerar, ainda, que a inserção de cristais de estruvita no meio reacional, *Etapa 2*, pode ter contribuído para esse resultado.
- Com relação à suspensão de Mg(OH)₂, empregada como fonte de alcalinidade e de íons de magnésio à reação de precipitação, o reator de leito fluidizado promoveu um menor consumo em relação ao reator cônico, indicado pela relação molar de *Mg(OH)₂ adicionado / P-PO₄³⁻ precipitado*, cerca de 1,5.
- No reator cônico, quando a razão estequiométrica de alimentação NH₄⁺:PO₄³⁻ caiu pela metade, *Etapa 2*, foi observado uma queda no consumo do Mg(OH)₂ em suspensão, reagente alternativo, quase que na mesma proporção, evidenciada pela mesma relação molar, *Mg(OH)₂ adicionado / P-PO₄³⁻ precipitado*, igual a 1,6. Esse último resultado pode ter sido em função do consumo excessivo da alcalinidade inserida no meio, devido às elevadas concentrações de NH₄⁺.
- Nos dois sistemas de reação avaliados, análises instrumentais dos sólidos obtidos comprovaram a formação de cristais característicos à estruvita, em considerável grau de pureza, que permite seu emprego como potencial fertilizante.

De um modo geral, os sistemas de reação avaliados possibilitaram a recuperação de nutrientes e a obtenção de cristais de estruvita em semi-contínuo, um estudo que provê informações substanciais para um possível *scale up* da operação.

REFERÊNCIAS

- ADNAN, A.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization - examining the process feasibility. **Environmental Engineering Science**, v. 2, p. 315-324, 2003.
- AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. 137 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.
- ALI, M. D.; SCHNEIDER, P. A. An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p. 3514-5525, 2008.
- ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. Crystallization of struvite from metastable region with different types of seed crystal. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**, v. 30, p. 95-111, 2005.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21 ed. Washington, DC: APHA, 2005.
- BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, p. 1187-1194, 2008.
- BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCK, F. A. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 2, p. 175-181, 2008.
- BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S. Assessing struvite precipitation in a pilot-scale fluidized bed crystallizer. **Environmental Technology**, v. 29, n. 11, p. 1157-1167, 2008.
- BIRCHAL, V. S. S.; ROCHA, S. D. F.; CIMINELLI, V.S.T. The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 14-15, p. 1629-1633, 2000.
- BRITTON, A.; KOCH, F. A.; MAVINIC, D. S.; ADNAN, A.; OLDHAM, W. K.; UDALA, B. Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. **Environmental Engineering and Science**, v. 4, p. 265-277, 2005.
- CRUTCHIK, D.; SANCHÉZ, A.; GARRIDO, J. M. Simulation and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 118, p. 81-88, 2013.
- DASTUR, M. B. **Investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale**. 2001, 145 fl.. Thesis (Master of Science) Faculty of

Graduate Studies, University of British Columbia, 2001.

- DOINO, V.; MOZET, K.; MUHR, H.; PLASARI, E. Study on struvite precipitation in a mechanically stirring fluidized bed reactor. **Chemical Engineering**, v. 24, p. 2-7, 2011.
- FERNÁNDEZ, J. M. G.; TEIRA, A. S. **Obtención de suspensiones estables de hidróxido de magnesio em agua a partir de Magal TC**. 2011. 161 fl. (Informe final) Escola Técnica Superior de Enxeñaria, Universidade de Santiago de Compostela, 2011.
- LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P; PARSONS, S. A. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, p. 433-477, 2009.
- LEW, B.; PHALAH, S.; SHEINDORF, C.; KUMMEL, M.; REBHUN, M.; LAHAV, O. Favorable operating conditions for obtaining high-value struvite product from sludge dewatering filtrate. **Environmental Engineering Science**, v. 27, n. 9, p. 733-741, 2010.
- LIU, Z.; ZHAO, Q.; WEI, L.; WU, D.; MA, L. Effect of struvite seed crystal on MAP crystallization. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 86, p. 1394-1398, 2011.
- MANGIN, D.; KLEIN, J. P. Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design. In: VALSAMI-JONES, E. (ed.). **Phosphorus in environmental technologies: Principles and applications**. London: IWA Publishing, 2004. p. 358–400.
- MARTI, N.; PASTOR, L; BOUZAS, A.; FERRER, J.; SECO, A. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. **Water Research**, v. 44, p. 2371-2379, 2010.
- MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. p. 13.
- PASTOR, L.; MANGIN, D.; BARAT, R.; SECO, A. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6285-6291, 2008.
- PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 118-125, 2010.
- RAHAMAN, M. S.; MAVINIC, D. S.; MEIKLEHAM, A. ELLIS, N. Modeling phosphorus removal and recovery from anaerobic digester supernatant through struvite crystallization in a fluidized bed reactor. **Water Research**, v. 51, p. 1-10, 2014.
- ROCHA, S. D. F.; MANSUR, M. B.; CIMINELLI, V. S. T. Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**,

v. 79, p. 816–821, 2004.

RUDDLE, D. **The recovery of phosphorus as struvite from synthetic wastewater using industrial magnesium hydroxide.** 2013. 89 fl. Thesis (Master of Science in Environmental Engineering) - School of Civil and Engineering and Geosciences, Newcastle University, 2013.

SCHNEIDER, P. A.; WALLACE, J. W.; TICKLE, J. C. Modelling and dynamic simulation of struvite precipitation from source-separated urine. **Water Science and Technology**, v. 67, n. 12, p. 2724-2732, 2013.

STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4191–4199, 2001.

STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Removal of struvite to prevent problems associated with its accumulation in wastewater treatment works. **Water Environmental Research**, v. 76, n. 5, p. 437–443, 2004.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

No presente trabalho, uma primeira etapa de conhecimento do processo de precipitação de estruvita, como técnica de remoção de nutrientes, apontou condições ótimas de reação através de um planejamento experimental, considerando parâmetros operacionais como: pH, razão estequiométrica $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ e tempo reacional. Essa etapa forneceu subsídios para os estudos de avaliação do emprego de fontes alternativas de magnésio e fosfato no processo, sendo um composto industrial de magnésia e *farinha de osso*, respectivamente.

Essas fontes alternativas de reagentes foram processadas antes de serem submetidas à reação de precipitação, nessa etapa, realizadas em sistemas *jar-tests*. O composto industrial de magnésia (aprox. 98% MgO) foi submetido a uma reação de hidratação sob diferentes condições. As suspensões de $Mg(OH)_2$ geradas foram empregadas como fontes de alcalinidade e íons magnésio, necessários à precipitação de estruvita, e tiveram desempenho avaliado, em termos da remoção de nutrientes, N- NH_4^+ e P- PO_4^{3-} , e qualidade dos sólidos obtidos, com a identificação majoritária do mineral de interesse, a estruvita.

A *farinha de osso*, após etapas prévias de caracterização e dissolução ácida, que permitiu a disponibilização do fósforo no meio reacional, também foi avaliada, possibilitando uma considerável remoção de nutrientes, um resultado superior ao obtido com o emprego único da suspensão de $Mg(OH)_2$. A utilização concomitante da suspensão de $Mg(OH)_2$ e da *farinha de osso* também foi avaliada e os resultados indicaram que o quantitativo de interferentes no meio, considerando o emprego de duas fontes alternativas de reagentes, pode ter comprometido a remoção de nutrientes.

Vale destacar que, a otimização das condições específicas de emprego das fontes alternativas de reagentes, bem como das etapas prévias de processamento das mesmas, pode ser uma estratégia visando a melhoria dos resultados.

Em uma segunda etapa, as reações de precipitação foram avaliadas em sistemas de reação semi-contínuos: um reator cônico, bifásico sob agitação mecânica; e um reator de leito fluidizado, planta piloto.

Na operação dos dois sistemas avaliados, utilizou-se, como fonte reagente alternativa, um composto industrial de magnésia (aprox. 80% MgO), também submetido a uma reação de

hidratação, que gerou suspensões de $Mg(OH)_2$ em condições similares às empregadas na etapa anterior.

Com a operação no reator cônico foi possível verificar que a diminuição da razão estequiométrica $NH_4^+ : PO_4^{3-}$ alimentada contribuiu no menor consumo da fonte de alcalinidade e, conseqüentemente, na redução dos gastos com esse reagente. O sistema promoveu uma considerável remoção de nutrientes na forma de cristais puros de estruvita, superior a 90% de $P-PO_4^{3-}$, porém, não favoreceu o crescimento desses cristais, possivelmente em função das forças cisalhantes presentes no meio, geradas pela agitação mecânica.

Já na operação da planta piloto, reator de leito fluidizado, observou-se que a adição de sementes de estruvita no meio reacional contribuiu para um aumento percentual da remoção de nutrientes e fomentou o surgimento de novos núcleos de cristalização, com discreto crescimento dos cristais. Importante salientar que esse sistema apresentou uma remoção de nutrientes inferior ao sistema cônico, possivelmente devido ao menor TRH da alimentação no reator, porém, gerou cristais de estruvita com maior grau de pureza.

Vale destacar, também que, o número de variáveis envolvidas nas operações em semi-contínuo, bem como a complexidade das mesmas, são fatores que devem ser considerados em processos posteriores de avaliação, uma estratégia na melhoria dos resultados obtidos.

1.1 **Recomendações para Trabalhos Futuros**

Diante das limitações encontradas no decorrer do presente trabalho e de uma avaliação crítica dos resultados, tem-se como sugestões para trabalhos futuros:

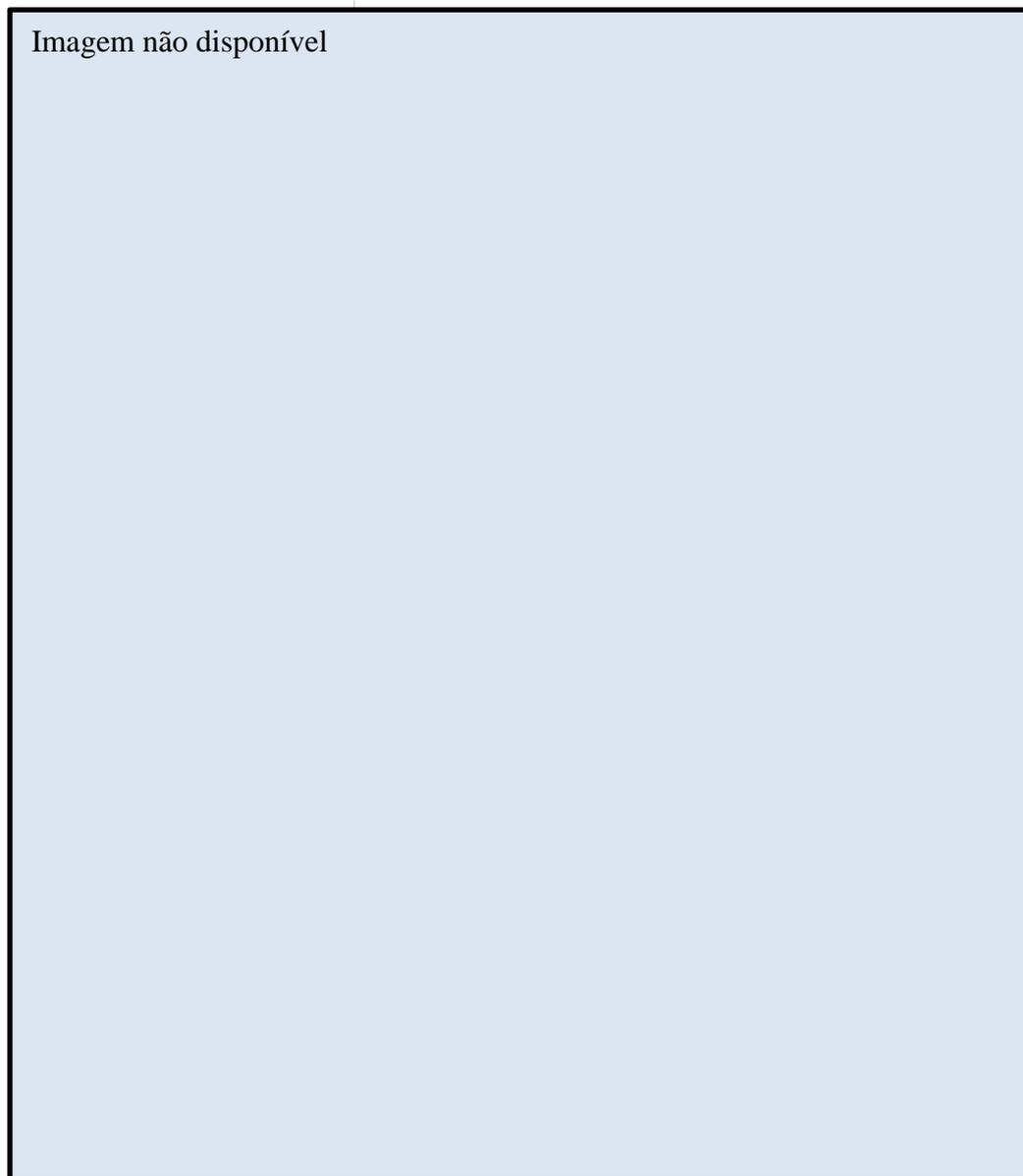
- Validação das condições ótimas de precipitação de estruvita, apontadas no estudo do Capítulo 2, pela reação a partir de efluentes reais;
- Avaliação cinética e termodinâmica das reações de precipitação de estruvita, com a utilização de fontes alternativas de reagentes;
- Otimização das condições específicas das reações de precipitação de estruvita, com a utilização de fontes alternativas de reagentes;
- Otimização da etapa de processamento prévio das fontes alternativas de reagentes, principalmente, a etapa de dissolução ácida da *farinha de osso*;
- Avaliação da *farinha de osso* como fonte reagente alternativa de P-PO_4^{3-} em um processo em semi-contínuo;
- Avaliação de diferentes condições operacionais para as operações em semi-contínuo, visando o crescimento dos cristais de estruvita, já que o mercado aceita melhor um produto como *pellets*.
- Avaliação das fontes alternativas de reagentes em processos de precipitação para a remoção de nutrientes a partir de efluentes reais, considerando a complexidade dos mesmos.
- Avaliação da viabilidade econômica da utilização de fontes alternativas de reagentes no processo de precipitação de estruvita.

APÊNDICE

Sistemas de reação em semi-contínuo:

- a) Reator Cônico
- b) Reator de Leito Fluidizado – Planta Piloto

a) Reator Cônico



b) Reator de Leito Fluidizado – Planta Piloto

Imagem não disponível

