



**Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental**

João Pedro da Silva Souza

**PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ESCALA PILOTO VISANDO À
RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO**

Rio de Janeiro

2017



UFRJ

João Pedro da Silva Souza

PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ESCALA PILOTO VISANDO À RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientadores: Prof. Isaac Volschan Jr, D. Sc.
Profa. Lídia Yokoyama, D. Sc.

Rio de Janeiro
2017

Souza, João Pedro da Silva.

Precipitação de estruvita em escala piloto visando à recuperação do fósforo / João Pedro da Silva Souza. – 2017.

f. : 142 il. 30 cm

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2017.

Orientador: Isaac Volschan Jr. e Lídia Yokoyama

1. Estruvita. 2. Fósforo. 3. Recuperação. I. Volschan Jr, Isaac. Yokoyama, Lídia. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Título.



UFRJ

João Pedro da Silva Souza

PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ESCALA PILOTO VISANDO À RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO.

Orientadores: Prof^o. Isaac Volschan Jr, D. Sc.

Prof^a. Lídia Yokoyama, D. Sc.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:

Prof. Isaac Volschan Jr, D. Sc., UFRJ (Orientador).

Prof^a. Lídia Yokoyama, D. Sc., UFRJ (Orientadora).

Prof^a. Magali Christe Cammarota, D. Sc., UFRJ.

Andréa Azevedo Veiga, D. Sc., CENPES/PETROBRAS.

Prof. Diego Macedo Veneu, D. Sc. UVA.

Rio de Janeiro
2017

DEDICATÓRIA

Dedico essa dissertação à minha mãe
(*in memoriam*), pelo amor, carinho e
dedicação, ao meu pai, pela
educação, exemplo e apoio, e aos
meus irmãos, pelo companheirismo.

AGRADECIMENTOS

À minha mãe, Eleotéria Maria da Silva Souza (*in memoriam*), pois sei que, onde quer que esteja, nunca deixou de guiar os meus passos.

Ao meu pai, João Paulino de Souza Neto, pelo exemplo de pessoa e formação do meu caráter. Seu apoio, dedicação e suporte permitiram a concretização desse trabalho.

Aos meus irmãos, Lucas Paulino de Souza e João Gabriel Paulino de Souza, pelo companheirismo ao longo desse trabalho.

Ao meu orientador, Isaac Volschan Jr., pela oportunidade e pelos ensinamentos, apoio, conselhos e, principalmente, por não ter deixado de acreditar.

À minha orientadora, Lídia Yokoyama, pela oportunidade e pelos conhecimentos, dedicação, suporte e por ter acreditado nesse trabalho.

À minha namorada, Tainara Bianca, pelo companheirismo, paciência, compreensão e pelo apoio nos momentos difíceis.

Aos amigos Daniel Zottich, Raylton Carvalho, Alexandre Negredo, Will de Moura, que estiveram comigo ao longo dessa caminhada e que me deram o apoio necessário.

Aos amigos que fiz no Rio de Janeiro, Bruno Mathias, Rodrigo Saraiva, Demilson Storniolo, Helena Mazzotti, pelo suporte, companheirismo e pelos momentos de descontração.

Aos amigos que fiz durante o mestrado, Janaína Santos, José Luis Ocharán, Marina Castro, Diego Luiz, Andreia de Oliveira, Claudia Rakel, Daiana Gelete, Andréa Santos, Daniel Minegatti.

Aos amigos da graduação, Estéfani Santos, Laura Mendes, Fernando Cavalcante, que me acompanharam ao longo desse trabalho.

Aos amigos de Salvador, Flávia Martins, Frederico Filho, Fátima Martins e Frederico Martins, pelo carinho, apoio, conselhos e suporte, que foram essenciais para que esse trabalho pudesse ser realizado.

Aos amigos do LEMA, Cida, Maria Cristina, Darlise e Éder, pela ajuda, compreensão, suporte e vivência ao longo dos trabalhos no laboratório.

Ao Paulino e Marcelo, pelo suporte, cooperação e pelos momentos vivenciados juntos no CESA.

Ao Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) e ao Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare).

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de pesquisa, e ao FINEP, pelo financiamento do projeto.

Aos demais amigos que, por descuido, eu tenha esquecido de mencionar e que de alguma forma me apoiaram e contribuíram para que esse trabalho fosse possível.

RESUMO

SOUZA, João Pedro da Silva. **Precipitação de estruvita em escala piloto visando à recuperação do fósforo**. Rio de Janeiro, 2017. Dissertação (Mestrado) - Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

O surgimento das grandes cidades e aglomerações em centros urbanos trouxeram reformas na saúde e no saneamento que modificaram a forma de disposição dos dejetos humanos. Antes dispostos nos solos, os dejetos passaram a ser conduzidos pela água, através das tubulações, até os corpos d'água muitas vezes distantes das cidades. Esta nova abordagem trouxe dois problemas: disposição de altas cargas de nutrientes e consequente eutrofização dos corpos hídricos e a perda de nutrientes importantes dos solos agrícolas. Desta forma, o destino dos nutrientes, que antes retornavam às terras agrícolas, passou a ser os esgotos e, por fim, os corpos d'água. O fósforo é um elemento essencial para manutenção da vida e importante para produção de alimentos. Mais de 80% do fósforo utilizado na produção de fertilizantes provém das reservas de rochas fosfáticas, que estão com disponibilidade futura em risco. Alguns autores indicam que as reservas podem chegar à exaustão nos próximos 100 anos, considerando as atuais taxas de exploração. No intuito de diminuir os lançamentos de nutrientes, as estações de tratamento de esgotos avançaram nos processos de remoção de nutrientes, resultando em lodos com maiores teores de fósforo e nitrogênio. A estruvita é um composto formado por concentrações equimolares de fósforo, nitrogênio e magnésio, podendo ser utilizada como fertilizante. Este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de fósforo e nitrogênio por precipitação de estruvita em escala de bancada e escala piloto a partir de solução sintética. Para tanto, avaliou-se a influência do pH, da concentração inicial de fosfato e da razão molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ utilizando duas fontes de magnésio, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $Mg(OH)_2$. A precipitação de estruvita em pH 9 e razão molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ igual a 3:5:1 utilizando $Mg(OH)_2$ permitiu a remoção de 94,2% de fosfato, superior ao $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, obtendo remoção de 93,2% nas mesmas condições. A análise por difração de raios-X dos precipitados formados permitiu identificar a formação de estruvita em 7 das 8 amostras.

Palavras-chave: Estruvita, Fósforo, Recuperação.

ABSTRACT

SOUZA, Joao Pedro da Silva. **Struvite precipitation on pilot scale in order to phosphorus recovery**. Dissertation (Master's Degree) - Environmental Engineering Program, Polytechnic School and Chemistry School, Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

The emergence of large cities and agglomerations at urban centers brought reforms in health and sanitation that modified the disposition of human wastes. Before, wastes used to be disposed on soils. Afterward, the wastes were then carried out by water through the pipes to the water bodies far away from cities. This new approach has brought two problems: high nutrients loads discharges and consequent eutrophication of water bodies and important nutrients loss from agricultural soils. The destination of nutrients, which had previously returned to agricultural land, became the sewers and, finally, the water bodies. Phosphorus is an essential element for life maintaining, crucial for food production and has no substitutes. More than 80% of phosphorus used in fertilizer production comes from phosphate rock reserves, which has its future availability at risk. Some authors indicate that reserves may be exhausted in the next 100 years under current exploitation rate. To attend more stringent standards for effluents discharges, wastewater treatment plants advanced in nutrient removal processes, resulting in sludge with higher phosphorus and nitrogen contents. Struvite is a process that allows recovery of nutrients that can be used as fertilizer. The objective of this work was to evaluate the removal of phosphorus and nitrogen by precipitation of struvite on bench scale and, later, on pilot scale. The influence of the pH, initial phosphate concentration and molar ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ was evaluated using two magnesium sources, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ and $Mg(OH)_2$. Struvite precipitation at pH 9 and molar ratio $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ equal to 3:5:1 using $Mg(OH)_2$ allowed 94.2% of phosphorus removal, higher than using $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, which allowed 93.2% of phosphorus removal at the same condition. At the end, the application of X-ray diffraction allowed to identify more than 60% of struvite in composition of precipitate in 7 of the 8 samples analysed.

Key-words: Struvite, Phosphorus, Recovery.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. OBJETIVOS	19
2.1. Objetivo geral.....	19
2.2. Objetivos específicos.....	19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Fósforo.....	20
3.1.1. Ciclo biogeoquímico do fósforo	21
3.1.2. Fósforo na economia mundial	24
3.1.3. Reservas de fósforo	27
3.1.4. Reciclagem do fósforo	30
3.2. Nitrogênio	31
3.3. Nutrientes nos esgotos domésticos.....	32
3.4. Estruvita.....	35
3.4.1. Condições para precipitação de estruvita.....	35
3.4.2. O que é a estruvita?.....	36
3.4.3. Vantagens e benefícios da estruvita.....	38
3.4.4. Pesquisas no Brasil.....	40
3.5. Fatores intervenientes na formação e precipitação da estruvita.....	42
3.5.1. Temperatura.....	43
3.5.2. pH.....	43
3.5.3. Produto de solubilidade	49
3.5.4. Estequiometria $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]:[NH_4^+]$	51
3.5.5. Fontes de magnésio.....	53
3.5.6. Influência do cálcio.....	56
3.5.7. Outros fatores intervenientes.....	57
4. MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1. Planejamento fatorial experimental 2^3	59

4.2.	Escala de bancada.....	62
4.3.	Escala piloto.....	65
4.4.	Análises químicas	70
5.	RESULTADOS.....	72
5.1.	Escala de bancada.....	72
5.1.1.	Experimentos com adição de $Mg(OH)_2$	72
5.1.2.	Análise estatística - $Mg(OH)_2$ escala de bancada.....	75
5.1.3.	Experimentos com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	82
5.1.4.	Análise estatística - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala de bancada	84
5.2.	Escala piloto.....	90
5.2.1.	Experimentos com adição de $Mg(OH)_2$	91
5.2.2.	Análise estatística - $Mg(OH)_2$ escala piloto.....	94
5.2.3.	Experimentos com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	107
5.3.	$Mg(OH)_2 \times MgCl_2 \cdot 6H_2O$	108
5.3.1.	Escala de bancada.....	109
5.3.2.	Escala piloto	110
5.4.	Análise qualitativa - difração de raios-X.....	111
5.5.	Balanço de massa.....	115
5.5.1.	Decantação primária	115
5.5.2.	Reator biológico e decantação secundária.....	117
5.5.3.	Adensamento do lodo	119
5.5.4.	Digestão anaeróbia	121
5.5.5.	Centrifugação do lodo.....	122
5.5.6.	Fósforo recuperado na forma de estruvita.....	124
5.6.	Proposta de protocolo de aplicação de estruvita.....	128
6.	CONCLUSÕES.....	131
7.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	133

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Distribuição das formas de fósforo no esgoto doméstico bruto. Fonte: Von Sperling et al., (2009) adaptado de IAWQ (1995).....	20
Figura 2: Ciclo biogeoquímico global do fósforo. Fonte: Adaptado de Smil (2000).	23
Figura 3: Distribuição mundial das reservas de fósforo. Fonte: Adaptado de U. S. GEOLOGICAL SURVEY (2017).	28
Figura 4: Produção mundial de fosfato, em milhares de toneladas ($\times 10^3$ toneladas). Fonte: Adaptado de U. S. GEOLOGICAL SURVEY (2017).	29
Figura 5: Distribuição das formas de nitrogênio no esgoto doméstico bruto. Fonte: Von Sperling (2005).	31
Figura 6: Frações reativas dos íons em função do pH para as espécies dos sistemas fosfato, amônio e carbonato. Fonte: Tao et al. (2016).....	44
Figura 7: Frações de amônio, fosfato e íon magnésio em função do pH. Fonte: Aidar (2012).	44
Figura 8: Sequência experimental dos ensaios conduzidos em escala de bancada.....	63
Figura 9: Equipamento de <i>Jar Test</i> utilizado para os testes em jarros em escala de bancada.	64
Figura 10: Fase de correção do pH nos Testes de Jarros.....	64
Figura 11: Amostra em repouso para sedimentação do precipitado.	64
Figura 12: Reator utilizado para a precipitação de estruvita em escala piloto.	66
Figura 13: Indicação na Figura das tubulações de recirculação e entrada para injeção de ar.	67
Figura 14: Agitador mecânico dotado de haste metálica com hélice do tipo pá.....	67
Figura 15: Sequência experimental dos ensaios conduzidos em escala piloto.....	69
Figura 16: Difrátograma padrão da estruvita. Fonte: Ohlinger et al. (1998).....	71
Figura 17: Remoções de fosfato (%) em função do pH, estequiometria $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ e concentração inicial de PO_4^{3-} - $Mg(OH)_2$ escala de bancada.	73
Figura 18: Gráfico dos valores observados x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.....	77
Figura 19: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.	78
Figura 20: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.....	80
Figura 21: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.....	80

Figura 22: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala de bancada.....	81
Figura 23: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala de bancada.....	81
Figura 24: Remoções de fosfato (%) em função do pH, estequiometria $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e concentração inicial de PO_4^{3-} - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ escala de bancada.	83
Figura 25: Gráfico dos valores observado x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.....	85
Figura 26: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.	86
Figura 27: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.	88
Figura 28: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.	88
Figura 29: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.	89
Figura 30: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO_4^{3-} x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.	89
Figura 31: Remoções de fosfato e nitrogênio amoniacal (%) em função do pH, estequiometria $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em concentração inicial de PO_4^{3-} de 250 mg/L - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ escala piloto.....	93
Figura 32: Gráfico dos valores observados x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto - para a remoção de fosfato.	96
Figura 33: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto - para a remoção de fosfato.	97
Figura 34: Gráfico de superfície ($[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto.	99
Figura 35: Gráfico de superfície ($[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto.	99
Figura 36: Gráfico de superfície ($[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto.	100
Figura 37: Gráfico de superfície ($[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto.....	100
Figura 38: Gráfico dos valores observados x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto - para a remoção de nitrogênio amoniacal.	102

Figura 39: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de nitrogênio amoniacal.	103
Figura 40: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ x $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.	105
Figura 41: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ x $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.	105
Figura 42: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ x $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 9) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.	106
Figura 43: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ x $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 9) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.	106
Figura 44: Remoções de fosfato e nitrogênio amoniacal (%) em função da estequiometria $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ em pH 9, concentração inicial de PO_4^{3-} de 250 mg/L e $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}] = 3:1$ - $MgCl_2.6H_2O$ escala piloto.	108
Figura 45: Comparação da remoção de fosfato - $Mg(OH)_2$ x $MgCl_2.6H_2O$, em função do pH, razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ e concentração inicial de fosfato, em escala de bancada.	109
Figura 46: Comparação da remoção de fosfato e nitrogênio amoniacal - $Mg(OH)_2$ x $MgCl_2.6H_2O$, em função do pH e razão molar $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ e $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$, em escala piloto.	110
Figura 47: Precipitado formado ao final do ensaio de precipitação de estruvita.	111
Figura 48: Precipitado do ensaio de estruvita antes (1) e após secagem (2).	112
Figura 49: Acumulação de estruvita nas conexões de saída do reator.	112
Figura 50: Difratoograma dos precipitados formados.	114
Figura 51: Balanço de massa da fase sólida da estação de tratamento de esgotos hipotética.	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Concentrações de nitrogênio e fósforo em esgoto doméstico bruto.....	32
Tabela 2: Frações envolvidas na precipitação de estruvita. Fonte: Adaptado de Ali (2007); Ali & Schneider (2008).	37
Tabela 3: Faixa de pH ótimo para formação de estruvita segundo literatura.....	46
Tabela 4: Fontes de Mg^{2+} , suas vantagens e desvantagens. Fonte: Adaptado de Von Munch & Barr (2001); Jaffer et al. (2002); Zeng & Li (2006); Stolzenburg et al. (2015).	55
Tabela 5: Variáveis independentes e os níveis do planejamento fatorial 2^3 - escala de bancada.	60
Tabela 6: Condições dos ensaios definidos pelo planejamento fatorial 2^3 - escala de bancada.	60
Tabela 7: Variáveis independentes e os níveis do planejamento fatorial 2^3 - escala piloto....	61
Tabela 8: Condições dos ensaios definidos pelo planejamento fatorial 2^3 - escala piloto.	61
Tabela 9: Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios em bancada (balões 1 L).	62
Tabela 10: Condições dos experimentos desenvolvidos em escala de bancada.	62
Tabela 11: Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios em escala piloto (balões 1 L).	68
Tabela 12: Condições dos experimentos desenvolvidos em escala piloto.....	68
Tabela 13: Parâmetros e métodos de análises.	70
Tabela 14: Resultado do planejamento fatorial experimental 2^3 - $Mg(OH)_2$ escala de bancada.	73
Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.	76
Tabela 16: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.	79
Tabela 17: Resultado do planejamento fatorial experimental 2^3 - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala de bancada.	83
Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ em escala de bancada.....	84
Tabela 19: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2^3 - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ em escala de bancada.	86
Tabela 20: Resultado do planejamento fatorial experimental 2^3 - $Mg(OH)_2$ escala piloto.....	92
Tabela 21: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de fosfato.	95

Tabela 22: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de fosfato.	97
Tabela 23: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto na remoção de nitrogênio amoniacal.	101
Tabela 24: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de nitrogênio amoniacal.	104
Tabela 25: Resultado do planejamento experimental - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala piloto.	107
Tabela 26: Identificação das amostras submetidas à difração de raios-X.	113
Tabela 27: Características de vazão e concentrações afluentes à estação de tratamento de esgotos hipotética.	115
Tabela 28: Resultados do balanço de massa na decantação primária.	116
Tabela 29: Resultados do balanço de massa no reator biológico e decantação secundária.	118
Tabela 30: Resultados do balanço de massa do adensador de lodo.	119
Tabela 31: Resultados do balanço de massa da digestão anaeróbia do lodo.	121
Tabela 32: Resultados do balanço de massa da centrifugação do lodo.	123
Tabela 33: Protocolo de aplicação de precipitação de estruvita.	129

1. INTRODUÇÃO

A conscientização acerca da importância da preservação e adoção de práticas sustentáveis, de forma a não comprometer a disponibilidade futura dos recursos naturais, alertou a sociedade para a necessidade de mudanças nos paradigmas existentes. Com isso, a reciclagem e o reúso, práticas que possuíam certa resistência quanto à sua adoção, atualmente são vistas como imperativas para que não se chegue à exaustão de recursos naturais importantes. O fósforo é um desses recursos naturais que pode estar com sua disponibilidade comprometida.

Essencial para a manutenção da vida, o fósforo é um fator que limita o crescimento em vários ecossistemas. É responsável pela formação das cadeias de DNA e RNA, ácidos nucleicos que armazenam e replicam todas as informações genéticas. Além disso, o fósforo é um elemento da tabela periódica que não pode ser substituído por nenhum outro (SMIL, 2000; WEIKARD & SEYHAN, 2009).

Os padrões atuais de uso do fósforo no sistema global de produção e consumo de alimentos resultaram em um grande problema ambiental global de eutrofização e, simultaneamente, conduziram a uma situação em que a disponibilidade futura das principais fontes mundiais de fósforo é incerta (ASHLEY et al., 2011).

Diferentemente do nitrogênio, que pode ser fixado a partir de um estoque ilimitado na atmosfera ou que pode ser sintetizado na forma de amônia em processos industriais, o fósforo só pode ser extraído de reservas limitadas de rochas fosfáticas. Em longo prazo, esgotada a extração de fósforo a partir de rochas fosfáticas, não existiria outra alternativa para a produção de fertilizantes. Dessa forma, a escassez das reservas estabelece um limite natural para a produção de fósforo e, conseqüentemente, para a indústria de fertilizantes e, em uma última análise, para a produção agrícola (WEIKARD & SEYHAN, 2009; SEYHAN et al., 2012).

Em relação à localização das reservas mundiais de rochas fosfáticas, mais de 70% encontram-se somente no Marrocos e Saara Ocidental (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2017). Um aumento recente nos preços das rochas fosfáticas está relacionado à restrição nas exportações praticada pela China e também à política da empresa estatal Marroquina de aumento nos preços (REIJNDERS, 2014).

O aumento das distâncias entre os setores agrícolas e os centros urbanos dificultou o retorno do fósforo empregado na produção de alimentos. Como resultado, grandes quantidades de fósforo extraídas de solos agrícolas, bem como aquelas incorporadas aos processos de produção industrial, especialmente a indústria de higiene e limpeza, têm como destino final os esgotos sanitários das cidades e os efluentes industriais (WEIKARD & SEYHAN, 2009).

Quando altas cargas de nutrientes atingem corpos d'água mais frágeis e suscetíveis, maior é o potencial de desenvolvimento do processo de eutrofização artificial. No intuito de prevenir que altas cargas brutas de fósforo e nitrogênio sejam lançadas no ambiente, a legislação impõe padrões de controle da poluição por nutrientes cada vez mais restritos (Resolução CONAMA nº 430/2011).

Por sua vez, estações de tratamento de esgotos são obrigadas a promoverem a remoção de nitrogênio e fósforo por meio de tecnologia mais complexa e custosa quando comparada àquela destinada a somente promover a remoção da matéria orgânica carbonácea. Como resultado, o lodo proveniente das estações tornou-se cada vez mais concentrado em nitrogênio e fósforo (DOYLE & PARSONS, 2002).

A tecnologia para a remoção de nutrientes dos esgotos sanitários é principalmente dedicada à fase líquida do tratamento, notadamente aos processos de nitrificação e desnitrificação e à remoção biológica ou físico-química de fósforo.

Todavia, a remoção de fósforo por meio da precipitação de estruvita na fase sólida do tratamento, a partir de sua solubilização na etapa de digestão anaeróbia do lodo, surge como uma promissora tecnologia, tanto no sentido da proteção dos corpos d'água, como também no de sua recuperação e reutilização. Sua remoção na forma de estruvita ainda contribui no sentido de evitar a natural deposição de estruvita e a consequente incrustação e colmatação de tubulações e dispositivos hidráulicos da fase sólida.

Neste contexto, este trabalho objetiva avaliar a influência de fatores intervenientes no processo de precipitação de fósforo na forma de estruvita.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a influência de fatores intervenientes no processo de precipitação de fósforo na forma de estruvita.

2.2. Objetivos específicos

- Em escala de bancada, avaliar a eficiência de remoção de fosfato em função do pH inicial, da concentração inicial de fosfato e de amônio, da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e da fonte de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Em escala piloto, avaliar a eficiência de remoção de fosfato e de amônio em função do pH inicial, da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e da fonte de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- Com base nos resultados em escala de bancada e em escala piloto, avaliar a eficiência de remoção do fósforo em função de duas diferentes fontes de magnésio: $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;
- Identificar, por meio de análise por espectrometria de difração de raios-X, a presença da fase de estruvita no precipitado formado durante os ensaios de precipitação;
- Avaliar hipoteticamente a influência da precipitação de estruvita e da remoção de fósforo no balanço de massa de uma estação de tratamento de esgoto;
- Propor um protocolo para a implementação do processo de precipitação de estruvita em ETE.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Fósforo

O fósforo é um nutriente essencial para o crescimento das plantas e também dos microrganismos responsáveis pela degradação da matéria orgânica. É também essencial para o crescimento das algas, podendo, quando em excesso, conduzir ao fenômeno de intensificação da eutrofização, principalmente quando lançados em ambientes lânticos. No entanto, diferentemente do nitrogênio, o fósforo não apresenta implicações sanitárias na qualidade da água (VON SPERLING et al., 2009).

Nos esgotos domésticos, o fósforo encontra-se nas formas orgânica e inorgânica, solúvel ou particulado. Na forma orgânica, o fósforo está ligado a compostos orgânicos, tais como proteínas e aminoácidos. Na forma inorgânica, o fósforo encontra-se na forma de polifosfatos e ortofosfatos, originários principalmente dos detergentes e produtos químicos domésticos. Os detergentes podem representar até 50% da concentração do fósforo total nos esgotos domésticos (VON SPERLING et al., 2009; JORDÃO & PESSÔA, 2011).

Os polifosfatos são moléculas mais complexas, com dois ou mais átomos de fósforo, e transformam-se em ortofosfatos pelo mecanismo de hidrólise. A forma dos ortofosfatos depende do pH e incluem PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- , H_3PO_4 . Nos esgotos, a forma predominante é HPO_4^{2-} . Os ortofosfatos estão diretamente disponíveis para o metabolismo sem necessidade de conversões a formas mais simples (VON SPERLING et al., 2009). A Figura 1 apresenta a distribuição das formas de fósforo no esgoto doméstico bruto.

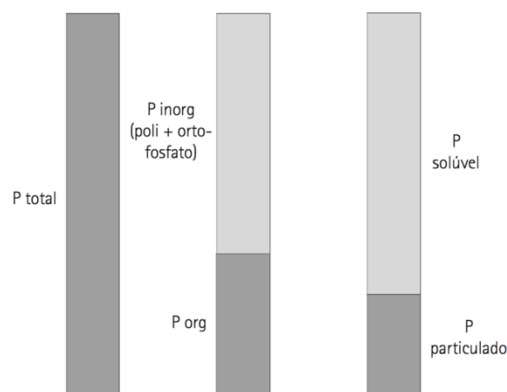


Figura 1: Distribuição das formas de fósforo no esgoto doméstico bruto. Fonte: Von Sperling et al., (2009) adaptado de IAWQ (1995).

As concentrações de fósforo total contidas nos esgotos variam de região para região. No Brasil, a concentração do fósforo pode variar entre 5 e 20 mg/L, encontrando-se com mais frequência na faixa compreendida entre de 5 e 8 mg/L (VON SPERLING et al., 2009; JORDÃO & PESSÔA, 2011).

3.1.1. Ciclo biogeoquímico do fósforo

O ciclo global do fósforo tem recebido menor atenção quando comparado aos ciclos globais de carbono, nitrogênio e enxofre. Isso ocorre porque, diferente do fósforo, as transferências dos demais elementos através da atmosfera são representativas. O reservatório atmosférico de fósforo é minúsculo. Praticamente não existe ligação atmosférica no fluxo do fósforo entre os solos e os oceanos. Conseqüentemente, o aumento na mobilização antrópica do fósforo não possui conseqüências diretas na atmosfera (SMIL, 2000; ROSA et al., 2003).

Outro motivo para a menor atenção dada ao ciclo do fósforo é que os maiores desafios ambientais enfrentados pela humanidade estão associados às interferências humanas nos ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre. No ciclo do fósforo, as transferências ambientais são mais simples e as interações com a biota são menos complexas (SMIL, 2000).

No caso dos ciclos do carbono, nitrogênio e enxofre, como reflexo das interferências humanas, as concentrações atmosféricas de CO₂, CH₄, N₂O e SO₂ estão aumentando, causando problemas como o aumento do aquecimento global, chuva ácida, acidificação das águas e dos solos e enriquecimento de ecossistemas em níveis de nitrogênio (SMIL, 2000; ROSA et al., 2003; JURAS, 2008).

Os organismos vivos possuem importante papel na liberação de fósforo outrora indisponível. Os fungos e bactérias são responsáveis pela decomposição da matéria orgânica e liberação de fosfatos presentes no solo, o que disponibiliza o fósforo para assimilação pelas plantas. (SMIL, 2000; NUNES & REZENDE, 2015). No entanto, apesar de importante, o ciclo do fósforo não é dominado pela biota, como ocorre nos ciclos do carbono e nitrogênio, que são conduzidos pela ação dos microrganismos e das plantas (NUNES & REZENDE, 2015).

Considerando a escala de tempo da ordem de milhares de anos, o ciclo do fósforo apresenta basicamente fluxo de uma única direção, com algumas pequenas interrupções devido à absorção de pequenas frações por parte da biota: mineralização, intemperismo, erosão, e transferência de fósforo solúvel e particulado para os oceanos, onde sedimentam. A recirculação do fósforo contido nos sedimentos depende da elevação desses sedimentos. Quando essas rochas atingem a superfície, o fósforo pode ser reaproveitado. O ciclo fecha-se após 10^7 - 10^8 anos, quando as rochas são novamente expostas (SMIL, 2000).

Em menor escala, considerando apenas as interações que ocorrem nos solos, o ciclo do fósforo orgânico ocorre mais rapidamente, na ordem de dias e semanas. As plantas absorvem o fósforo na forma de fosfato. Uma vez absorvido, parte do fósforo orgânico presentes nas folhas, organismos mortos e outras formas de biomassa retorna aos solos. A decomposição e mineralização tornam o fósforo orgânico novamente disponível na forma inorgânica para ser absorvido pelas plantas. No sistema solo, como não há mobilização biótica e as entradas via deposição atmosférica são mínimas, o fósforo só é repostado a partir do intemperismo de rochas que contém fósforo (SMIL, 2000). No entanto, a adição pelo intemperismo é pequena em relação à ciclagem entre as plantas (NUNES &, 2015).

O esgoto urbano, principalmente aquele contendo detergentes com fosfato, é a maior fonte pontual de disposição de fósforo. O tripolifosfato de sódio ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) e pirofosfato de potássio ($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$) são compostos de baixo custo e largamente utilizados na produção de detergentes sólidos e líquidos, respectivamente.

Até o ano 2000, a mobilização global do fósforo através das atividades humanas triplicou quando comparados aos fluxos naturais. As maiores causas desse aumento resultam da intensificação da erosão do solo, intensificação no escoamento superficial nos campos, reciclagem dos resíduos de colheitas e de esterco, descarga de resíduos industriais e urbanos e, o mais representativo, aplicações de fertilizantes inorgânicos (SMIL, 2000).

A Figura 2 a seguir apresenta um desenho esquemático do ciclo biogeoquímico global do fósforo. As perdas de fósforo através do ciclo estão representadas em

vermelho e os processos que envolvem recuperação e reciclagem de fósforo estão representados em azul.

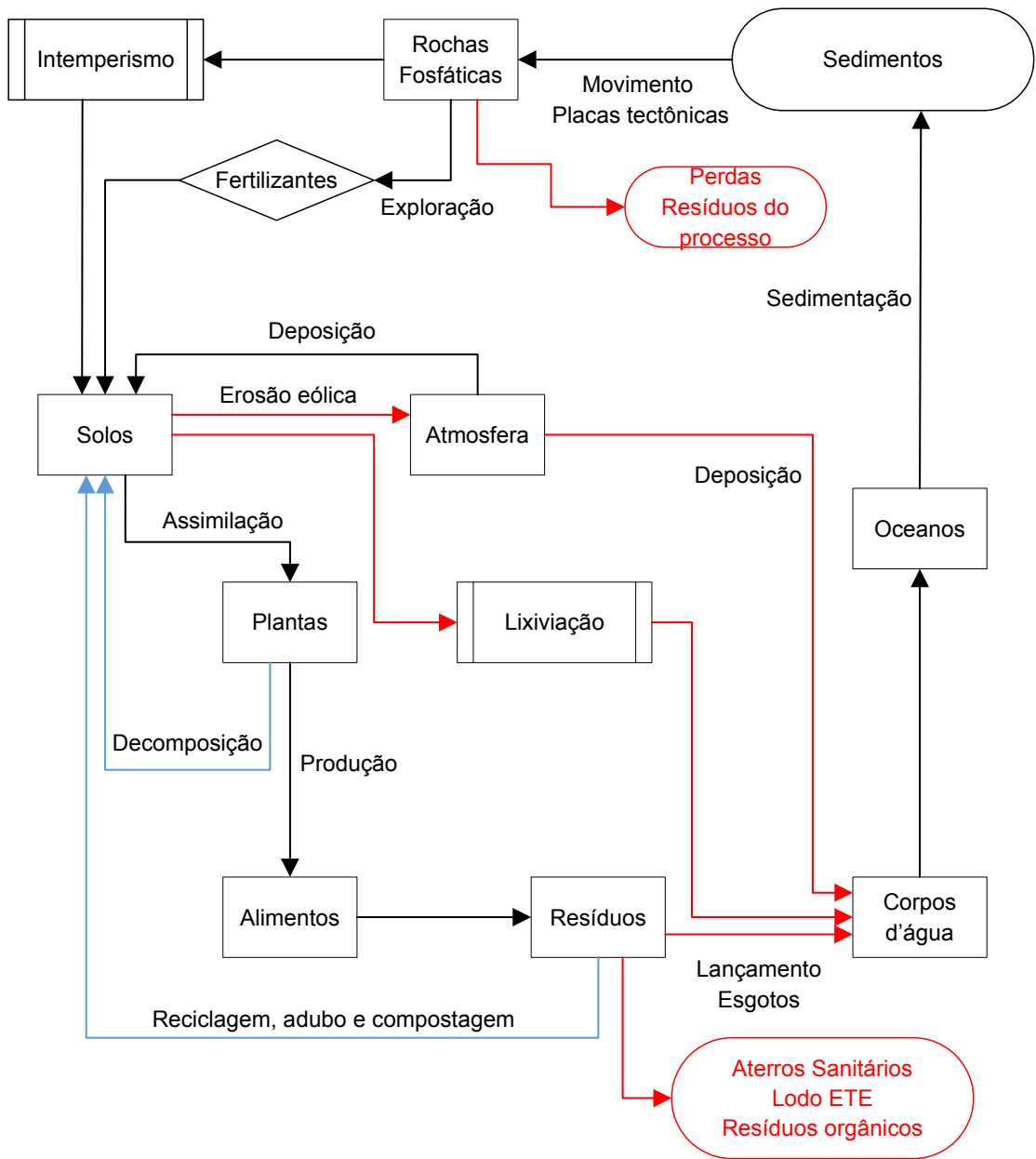


Figura 2: Ciclo biogeoquímico global do fósforo. Fonte: Adaptado de Smil (2000).

3.1.2. Fósforo na economia mundial

Desde os primórdios de sua civilização, os chineses usavam dejetos humanos como fertilizantes. Os japoneses passaram a fazer o mesmo a partir do século XII. Com o aumento da demanda por comida, o guano e, posteriormente, as rochas fosfáticas passaram a ser aplicadas extensivamente como fertilizantes (SMIL, 2000). Na Europa, a escassez de alimentos nos séculos XVII e XVIII e a degradação dos solos levaram à necessidade de suplementar os dejetos humanos com outras fontes de fósforo (CORDELL et al., 2009).

Somado a isso, o desenvolvimento dos assentamentos urbanos alterou fundamentalmente o ciclo global do fósforo. Na Europa Medieval, no início da formação das cidades, as distâncias entre os campos e as cidades eram menores, o que facilitava a tarefa de retornar o solo rico em nutrientes das cidades para as terras agrícolas. A revolução industrial desencadeou o movimento em massa de pessoas do campo para as cidades. Desta forma, os solos ricos em nutrientes não eram mais devolvidos às terras agrícolas por conta das grandes distâncias (ASHLEY et al., 2011).

A reforma sanitária conduziu a uma grande redução na reutilização dos resíduos sólidos urbanos e dos excrementos humanos como fonte de fósforo. Os sistemas de esgotos determinaram o destino final do fósforo contido nas fezes e urinas humanas, ao passo que os aterros sanitários e incineradores fizeram o mesmo com o fósforo presente nos resíduos sólidos urbanos (REIJNDERS, 2014).

Essa reforma sanitária promoveu a transição da disposição dos dejetos humanos, que antes eram dispostos nos solos, para as águas, transformando, indiretamente, a sociedade recicladora de fósforo em uma sociedade que o usa e o descarta. O fosfato mineral passou a ser usado uma vez e depois descartado. As preocupações com a saúde pública e as economias em expansão exigiram a eliminação segura em detrimento do reúso (ASHLEY et al., 2011).

Como consequência, o desenvolvimento humano contribuiu para o aumento das perdas de fósforo da economia e, conseqüentemente, para o aumento das descargas de fósforo e para a eutrofização (REIJNDERS, 2014).

Desta forma, encontrou-se a solução para um problema, o descarte de resíduos e efluentes, e viu-se um novo problema surgir, a escassez de fósforo e os problemas ambientais causados pelo descarte em altas concentrações.

Durante o século XIX e início do século XX, a disponibilidade de P nos solos agricultáveis foi percebida como um fator limitante na produção da agricultura em partes da Europa, América, Austrália e Sul da África. Isso levou à introdução de fontes externas de fosfato nessas áreas, como o guano, rochas fosfáticas e de resíduos de fosfato da coprodução do ferro e aço (REIJNDERS, 2014).

O guano é uma fonte de fósforo originada de excrementos de aves marinhas, com faixa de 2% a 21% de fósforo em sua composição e que possui também outros nutrientes importantes, como o nitrogênio (REIJNDERS, 2014). Descoberto na costa Peruana e depois em ilhas do oceano Pacífico, o comércio do guano cresceu rapidamente. Porém, por ser um recurso limitado, a sua comercialização entrou em declínio no final do século XIX. Além do Peru e ilhas do Pacífico, o guano é encontrado principalmente em áreas costeiras e ilhas ao largo da África e Austrália e em ilhas do oceano Índico e do Caribe (CORDELL et al., 2009).

A rocha fosfática é a principal matéria-prima utilizada na produção de quase todos os fertilizantes fosfatados. Existem dois tipos de rochas fosfáticas, as rochas ígneas e as sedimentares. Os minérios provenientes de depósitos ígneos são relativamente não reativos e não devem ser aplicados diretamente no solo, e sim utilizados no processamento de fertilizantes. Cerca de 80% das rochas fosfáticas extraídas no mundo são provenientes de depósitos sedimentares (FIXEN & JOHNSTON, 2012).

A indústria moderna de fertilizantes começou com a produção de compostos de fósforo baseado na ideia de Liebig de que o fósforo seria mais solúvel em água se fosse tratado com H_2SO_4 . Em 1843 tem início a produção do fosfato de cálcio $Ca(H_2PO_4)_2$, conhecido como superfosfato, produzido a partir do tratamento de rochas fosfatadas com emprego de ácido sulfúrico. A expansão da indústria de superfosfato a partir de meados do século XIX estimulou a busca por depósitos de fosfato, encontrados nas rochas ígneas e sedimentares (SMIL, 2000).

O superfosfato contém níveis entre 7% e 10% de fósforo disponível, dependendo do mineral tratado. Esses valores são maiores do que os encontrados normalmente nos adubos ricos em fósforo. Em 1870, iniciou-se o tratamento das rochas fosfáticas utilizando ácido fosfórico ao invés do ácido sulfúrico, processo que aumentou o fósforo solúvel de 2 a 3 vezes mais do que os níveis do superfosfato. O composto gerado, conhecido como superfosfato triplo, contém cerca de 20% de fósforo (SMIL, 2000).

A produção de fertilizantes a partir das rochas fosfáticas envolve emissões significativas de carbono, subprodutos radioativos e metais pesados. Para cada tonelada de fosfato processado de rochas fosfáticas, geram-se 5 toneladas de fosfogesso, um subproduto tóxico e que tem seu uso proibido em diversos países devido aos altos níveis de radiação. Além disso, as rochas fosfáticas possuem radionuclídeos de Urânio e Tório, que podem acumular no fosfogesso e nos fertilizantes (CORDELL et al., 2009).

O processamento e transporte de fertilizantes industriais envolvem custos com energia cada vez maiores. Como são dependentes dos combustíveis fósseis, o preço dos fertilizantes flutua conforme o preço dos combustíveis. Adicionalmente, considerando a preocupação com as mudanças climáticas, faz-se necessário rever o processo produtivo e a utilização do fósforo, principalmente do ponto de vista do uso de energia (CORDELL et al., 2009).

O fósforo possui diversas aplicações, tais como aditivos alimentares para produção animal, detergentes, pesticidas, indústria química e suplementos alimentares. Porém, atualmente, mais de 90% da utilização de fósforo destina-se à aplicação na agricultura na forma de fertilizantes (REIJNDERS, 2014). No biênio 2007-2008, a demanda por rochas fosfáticas e fertilizantes excedeu a oferta, o que elevou os preços em 700% em um período de 14 meses. Dois fatores contribuíram significativamente para esse aumento que levou à crise de alimentos: o aumento da preferência por carne e laticínios em economias emergentes como a Índia e a China, e a expansão da indústria de biocombustíveis. A expansão do setor industrial de biocombustíveis conduziu para uma situação de competição por fertilizantes e terras agrícolas entre os setores produtores de alimentos e o de biocombustíveis (CORDELL et al., 2009).

3.1.3. Reservas de fósforo

“Após atingir o pico máximo, ocorrerá um declínio na taxa de exploração de combustíveis fósseis” – Essa teoria foi proposta inicialmente por Hubbert no ano 1949. O momento em que ocorre a exaustão das reservas mais acessíveis e de maior qualidade é o período mais importante na curva de extração de um recurso natural não renovável. Neste ponto, ocorre o pico máximo da taxa de extração. Após esse ponto, a qualidade das reservas é menor e são de mais difícil acesso, tornando-as, desta forma, inviáveis economicamente (HUBBERT, 1949 *apud* CORDELL et al., 2009).

Assim como os combustíveis fósseis, a produção global de rochas fosfáticas deve atingir um pico máximo. Uma análise conservativa realizada por Cordell et al. (2009) sugere que o pico máximo na taxa de produção global de fósforo pode ocorrer no ano 2033. Mesmo que o pico máximo seja uma incerteza, a indústria de fertilizantes reconhece que a qualidade das reservas está caindo e que, em breve, fertilizantes de baixo custo serão coisa do passado.

Diferente dos combustíveis fósseis, que uma vez que se tornem escassos podem ser substituídos por outras formas de energia, o fósforo não pode ser substituído por outro elemento na produção de alimentos e nem ser sintetizado em laboratório. No entanto, ao passo que o fósforo pode ser recuperado da cadeia de produção e consumo, não existe essa possibilidade para os combustíveis fósseis (CORDELL et al., 2009).

Ainda que a escassez e a alta nos preços dos fertilizantes possam estimular a indústria para o surgimento de novas tecnologias, que aumentariam a eficiência na extração e no beneficiamento das rochas fosfáticas, não existem alternativas em escala significativa para substituir as rochas fosfáticas como fonte de fósforo (CORDELL et al., 2009).

Durante o século XIX, reservas de fósforo (guano) na América do Sul foram motivo de guerra. Entre 1864 e 1866, Espanha e Peru foram à guerra na ilha Chincha, rica em guano. Na guerra do pacífico entre Chile, Bolívia e Peru, ocorrida no período de 1879 e 1884, um dos objetivos do Chile era a conquista dos depósitos peruanos de guano (REIJNDERS, 2014).

As reservas de rochas fosfáticas situadas no Marrocos, incluindo as reservas do Oeste do Saara Ocidental ocupadas pelo Marrocos, apresentam mais de um terço da oferta mundial de alta qualidade. As exportações são quase que inteiramente controladas por uma empresa estatal Marroquina (OCP). No ano de 2011, 80% das exportações mundiais de fósforo partiram do Oriente Médio e do Norte da África, com o Marrocos, incluindo o Saara Ocidental, contribuindo em 40%. É provável que a produção mundial de fósforo seja cada vez mais dominada pelo Marrocos (CORDELL et al., 2009; REIJNDERS, 2014).

Da quantidade total de fósforo que demanda a União Europeia, 90% é importada. Atualmente, uma mina de fósforo na Finlândia consiste, praticamente, na única fonte de fósforo em operação na União Europeia, embora existam algumas outras fontes na Espanha, França e Bélgica que não estão sendo exploradas (REIJNDERS, 2014).

A Figura 3 apresenta, em porcentagem, a distribuição mundial das reservas de rochas fosfáticas.

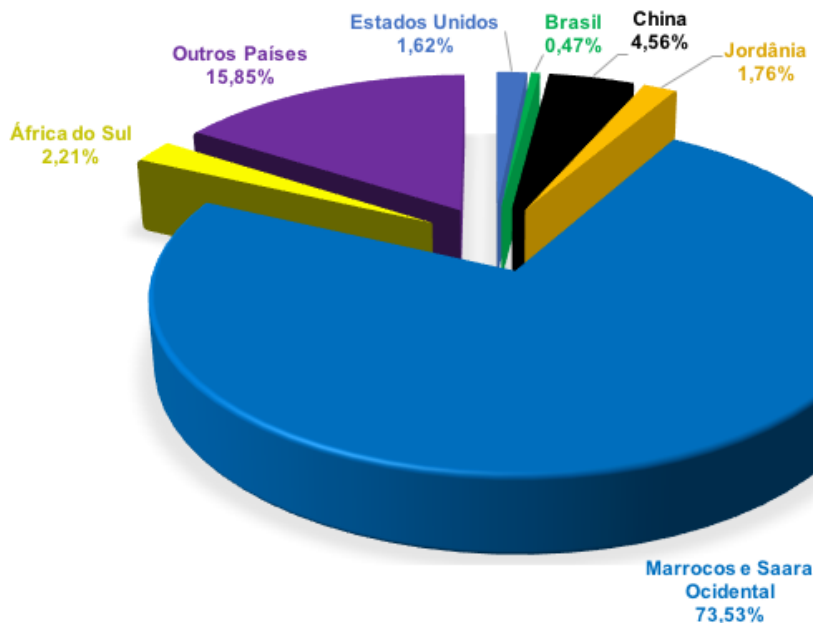


Figura 3: Distribuição mundial das reservas de fósforo. Fonte: Adaptado de U. S. GEOLOGICAL SURVEY (2017).

Como consequência dessa distribuição desigual das fontes de fósforo, o preço do fósforo está suscetível a flutuações de acordo com eventos ocorridos nos países

produtores. O aumento no preço da tonelada de rocha fosfática de US\$ 50 em 2006 para US\$ 400 em 2008 está relacionado às restrições nas exportações praticada pela China, que passou a demandar mais fósforo, e também à política destinada ao aumento dos preços adotada pela empresa estatal Marroquina OCP. A guerra civil na Síria também influenciou nas exportações para a União Europeia (REIJNDERS, 2014).

Na Figura 4, que apresenta a produção de fosfato de cada país, é possível observar que grande parte da produção mundial se concentra, basicamente, na China, Estados Unidos e Marrocos (inclusas as reservas do Saara Ocidental).

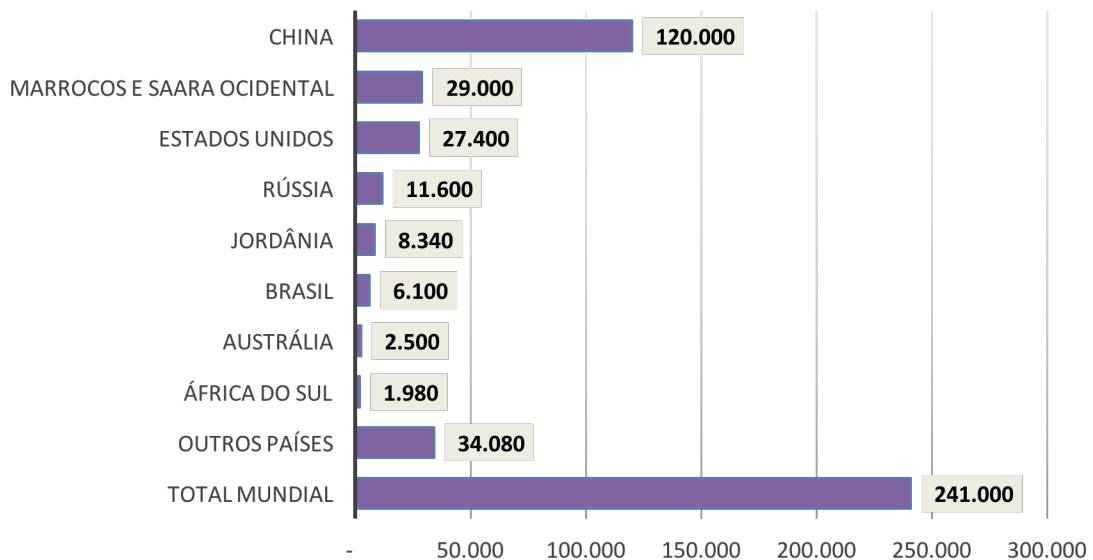


Figura 4: Produção mundial de fosfato, em milhares de toneladas ($\times 10^3$ toneladas). Fonte: Adaptado de U. S. GEOLOGICAL SURVEY (2017).

Embora a estimativa das reservas de rochas fosfáticas seja incerta devido à informação limitada declarada pelos produtores, que consideram as informações confidenciais, alguns autores estimam em 50 a 100 anos o tempo para esgotamento dessas reservas (SMIL, 2000; CORDELL et al., 2009; FIXEN & JOHNSTON, 2012). Mesmo com a tendência de aumento no preço do fósforo imposto pelo consumo das fontes de mais fácil extração, não há garantias de que isso garantirá a conservação desse recurso.

3.1.4. Reciclagem do fósforo

Do ponto de vista do saneamento, a atenção dada ao fósforo é principalmente no sentido de sua remoção e prevenção dos processos de eutrofização a que estão sujeitos os corpos d'água que recebem lançamento de altas cargas de fósforo (VON SPERLING et al., 2009). Considerando o problema da eutrofização e da escassez das reservas de fósforo, a reciclagem do fósforo tem a dupla função de mitigar tanto as emissões de altas cargas quanto o esgotamento das reservas de fósforo.

A disposição de resíduos urbanos orgânicos nos aterros sanitários leva à perda do nutriente fósforo da economia. A adição de cinzas de incineração era uma prática aplicada no passado, mas apresenta a desvantagem de apresentar baixa disponibilidade de fósforo e presença de altos níveis de contaminantes que podem ser lixiviados (REIJNDERS, 2014).

Parte do fósforo presente nos ambientes urbanos terminam nos esgotos via urina e excrementos humanos. Quando não são conduzidos para os sistemas de tratamento de esgotos, os esgotos são despejados diretamente nos corpos d'água sem nenhum tipo de tratamento. Nas estações de tratamento, parte do fósforo fica retido no lodo primário ou secundário (JORDÃO & PESSÔA, 2011).

Se não misturada à matéria fecal no vaso sanitário, a urina pode ser utilizada com segurança através do simples armazenamento. Na Suécia, dois municípios ordenaram que todos os novos banheiros devem fazer a separação da urina. Esta é armazenada em tanques debaixo das casas, ou canalizada para um tanque de armazenamento comunitário. Os agricultores locais recolhem a urina aproximadamente uma vez por ano e a utilizam como fertilizante líquido (CORDELL et al., 2009).

A coleta separada e tratamento da urina é uma nova abordagem para melhorar a eficiência de remoção de nutrientes ou a sua recuperação nos esgotos urbanos. No entanto, o transporte da urina separada pode ser altamente exigente em termos de recursos, o que faz com que essa abordagem seja mais factível em sistemas descentralizados (HUG & UDERT, 2013).

3.2. Nitrogênio

Assim como o fósforo, o nitrogênio é um elemento indispensável para o crescimento das algas e plantas. O seu excesso, juntamente com o fósforo, pode conduzir à eutrofização. No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado sob diversas formas, a depender da temperatura, pH e do seu grau de oxidação.

O nitrogênio amoniacal encontra-se na forma de amônia livre não ionizada (NH_3) ou na forma de íon amônio (NH_4^+). A proporção depende da temperatura e do pH: em pH menor que 8, praticamente toda amônia encontra-se na forma ionizada; acima de 8, quanto maior o pH, maior será a proporção de amônia livre. A nitrificação é o processo de oxidação e transformação da amônia (NH_3) em nitrito (NO_2^-), e do nitrito em nitrato (NO_3^-) (VON SPERLING et al., 2009). A Figura 5 apresenta a distribuição das formas de nitrogênio no esgoto doméstico bruto.

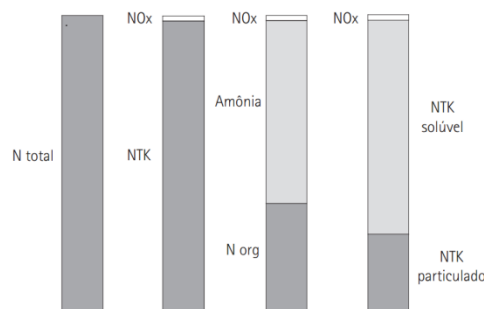


Figura 5: Distribuição das formas de nitrogênio no esgoto doméstico bruto. Fonte: Von Sperling (2005).

A soma do nitrogênio orgânico e do nitrogênio amoniacal é chamada de NKT - Nitrogênio Kjeldahl total. A distribuição do nitrogênio amoniacal em amônia livre (NH_3) e íon amônio (NH_4^+) em função do valor do pH dá-se da seguinte forma (VON SPERLING et al., 2009):

- pH < 8 → Praticamente toda amônia na forma de NH_4^+ ;
- pH = 9,5 → 50 % NH_3 e 50% NH_4^+ ;
- pH > 11 → Praticamente toda amônia na forma NH_3 .

O controle da poluição das águas implica no controle dos níveis de nitrogênio. Na forma de amônia livre, o nitrogênio é diretamente tóxico para os peixes. Já na forma de nitrato, está associado a doenças como a metemoglobinemia. Em um ambiente aquático, o processo de nitrificação implica no consumo do oxigênio

dissolvido da água. Portanto, a forma predominante do nitrogênio encontrada em um curso d'água é um indicativo do estágio da poluição: quanto menos oxidada, mais recente (VON SPERLING et al., 2009).

No esgoto doméstico bruto, as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e a amônia. O nitrogênio orgânico encontra-se combinado sob a forma de proteínas, aminoácidos e ureia, sendo as bactérias responsáveis pela oxidação biológica desse nitrogênio, transformando-o primeiramente em amônia, depois em nitritos e depois em nitratos (VON SPERLING et al., 2009; JORDÃO & PESSÔA, 2011).

3.3. Nutrientes nos esgotos domésticos

Em grande parte, o fósforo presente nos esgotos domésticos chega às estações de tratamento de esgotos na forma inorgânica de polifosfatos e ortofosfatos. Já para o nitrogênio, as formas predominantes no esgoto doméstico bruto são a amônia e o nitrogênio orgânico (VON SPERLING et al., 2009). A Tabela 1 abaixo apresenta as concentrações típicas de nitrogênio e fósforo no esgoto doméstico bruto.

Tabela 1: Concentrações de nitrogênio e fósforo em esgoto doméstico bruto.

Parâmetro	Concentração (mg/L)
Nitrogênio total	35 – 60
Nitrogênio orgânico	15 – 25
Amônia	20 – 35
Fósforo total	4 – 12
Fósforo orgânico	1 – 5
Fósforo inorgânico	3 – 7

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2005).

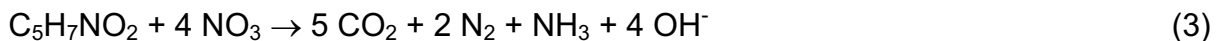
A concentração de nitrito e nitrato presente no esgoto bruto é muito baixa, cerca de 0,1 mg/L e 1 mg/L, respectivamente. Nas estações de tratamento de esgotos, durante o tratamento primário, uma parcela do nitrogênio orgânico que se encontra em suspensão é removida. No tratamento secundário, a remoção de nitrogênio orgânico não ultrapassa 30%: uma pequena parte é incorporada à biomassa e grande

parte permanece no efluente tratado na forma de nitrogênio amoniacal (JORDÃO & PESSÔA, 2011).

A remoção biológica de nitrogênio em sistemas de tratamento se dá pelos processos sequenciais de nitrificação e desnitrificação. Durante a primeira etapa da nitrificação, a transformação de amônia a nitrito é realizada pelas bactérias *Nitrosomonas* na presença de oxigênio dissolvido, de acordo com a Reação 1. Na segunda etapa, a ação das nitrobactérias transformam o nitrito em nitrato, de acordo com a Reação 2. Ambas são bactérias quimioautotróficas que realizam a oxidação de amônia e nitrito como processo metabólico.



Na etapa de desnitrificação, o nitrato será convertido em nitrogênio gasoso, nas formas N_2 , N_2O e NO . Os microrganismos heterotróficos envolvidos na desnitrificação necessitam de um ambiente anóxico e uma fonte de carbono orgânico para que possam reduzir o nitrato a nitrogênio gasoso, conforme a Reação 3. O nitrogênio molecular na forma gasosa se desprende da fase líquida.



A remoção biológica de nitrogênio convencional depende da proporção NKT/DQO e de outras condições operacionais. Um processo desenvolvido para remoção biológica de nitrogênio denominado ANAMMOX dispensa a presença de material orgânico como redutor de nitritos e nitratos, o que facilita, sobretudo em estações de tratamento anaeróbio, cujo efluentes tratados detêm material orgânico em concentrações inadequadas para desnitrificação (VAN HAANDEL et al., 2009a).

A remoção biológica de fósforo consiste, basicamente, na incorporação do fósforo inorgânico à biomassa microbiana agregada ao lodo e posterior separação por meio da decantação secundária. O teor de fósforo do lodo gerado no processo convencional de lodos ativados é de 1,5 a 2,5%. Os processos de lodos ativados modificados para remoção de fósforo, conhecidos do inglês como “*Enhanced Biological Phosphorus Removal*” (EBPR), geram lodo com teor de 4 a 6%, podendo chegar a

12% (JORDÃO & PESSÔA, 2011). Usando-se substrato artificial (acetato), é possível atingir teor de 38% de fósforo no lodo dos processos EBPR (VAN HAANDEL et al., 2009b).

A remoção biológica de fósforo pelo processo EBPR é realizada através da atividade de bactérias específicas, denominadas bactérias polifosfato (poli-P), em duas etapas sequenciais. A primeira etapa é desenvolvida em ambiente anóxico e requer quantidades suficientes de carbono rapidamente biodegradável. Para que possam obter energia e assimilar a matéria orgânica, as bactérias polifosfato quebram as cadeias de reserva energética ATP-ADP, liberando assim fosfato da massa bacteriana para a fase líquida em concentrações muito maiores do que àquela afluente à estação. Na sequência, assimilam a matéria orgânica e liberam fósforo na forma de ortofosfato. Na etapa seguinte, em ambiente aeróbio onde ocorre a síntese e decaimento bacteriano, as bactérias poli-P, predominantes no meio, absorvem novamente o fósforo, dessa vez em quantidade maiores do que as necessárias para o metabolismo microbiano (LIAO et al., 2003; VAN HAANDEL et al., 2009b; JORDÃO & PESSÔA, 2011)

A precipitação química é outro processo largamente utilizado para remoção química do fósforo e pode ser adotado nos casos em que a remoção biológica não for viável, como nos casos em que as condições favoráveis não são atendidas, tais como baixa razão P/DQO e curta idade do lodo (VOLSCHAN Jr et al., 2009). A precipitação química é um processo mais oneroso em relação à remoção biológica. Os sais metálicos mais utilizados para a precipitação química são os sais de ferro e alumínio, sendo o sal de ferro o mais usualmente empregado por ser mais barato (DE-BASHAN & BASHAN, 2004; WILFERT et al., 2015).

Geralmente, a estabilização do lodo nas estações de tratamento de esgotos é realizada através da digestão anaeróbia. Neste processo, a matéria orgânica é transformada em CH_4 e CO_2 pela ação de diferentes grupos de bactérias. As principais vantagens desse processo são a redução do volume do lodo e a produção de gás metano, que pode ser utilizado para fornecer energia à própria estação de tratamento (MARTI et al., 2008; PASTOR et al., 2008).

Durante o processo da digestão anaeróbia, grande parte do fósforo presente na matéria orgânica é novamente disponibilizada para a fase líquida. Devido à lise celular e à degradação das proteínas, a digestão anaeróbia do lodo promove a solubilização de íons fosfato, amônio e magnésio (OHLINGER et al., 1998; XAVIER, 2012).

Em relação aos estágios anteriores no processo de tratamento dos esgotos, o processo de digestão anaeróbia apresenta maior valor de pH e maior concentração de nitrogênio e fósforo. Essas características fazem do processo de digestão anaeróbia o estágio mais suscetível à aplicação do processo de formação e precipitação de estruvita, sobretudo nas estações com processo avançados de remoção biológica de fósforo (OHLINGER et al., 1998; MARTI et al., 2008).

A forma de gestão do lodo nas estações de tratamento de esgotos pode influenciar na disponibilização do fósforo. Pastor et al. (2008) observaram que ao misturar o lodo secundário e primário no adensador de lodo antes da digestão anaeróbia, a quantidade de fósforo disponibilizada na digestão anaeróbia foi menor do que quando apenas o lodo secundário passou pelo adensador.

3.4. Estruvita

Algumas condições são determinantes para que ocorra a formação e a precipitação de estruvita no meio reacional. Sob condições favoráveis, a formação de estruvita ocorre de forma natural.

3.4.1. Condições para precipitação de estruvita

Concentrações equimolares de magnésio, fosfato e amônio com pH alcalino e agitação apropriada são requisitos para a precipitação de estruvita (RAHAMAN et al., 2008).

A estruvita é formada por íons de magnésio, fosfato e amônio em condições equimolares. A precipitação da estruvita ocorre quando as concentrações desses íons excedem o limite do produto de solubilidade da estruvita que, por sua vez, é controlado

pelo pH do meio: à medida que o pH aumenta, a solubilidade da estruvita diminui, atingindo um mínimo por volta de pH 9. Por essa característica, o pH é um dos fatores mais importantes para a precipitação de estruvita e deve ser mantido na faixa de 8 a 10 (OHLINGER et al., 1998; VON MUNCH & BARR, 2001; DOYLE & PARSONS, 2002).

A concentração de fósforo no meio é outro fator importante. Baixas concentrações de fosfato, menores que 40 mg/L, podem ser desfavoráveis à precipitação de estruvita (BRITTON et al., 2005).

Embora a estruvita seja formada em condições equimolares de magnésio, amônio e fosfato, o excesso de magnésio em relação ao fosfato pode favorecer a remoção de fósforo. No sentido de remover o fósforo, o excesso de amônio em relação ao fosfato também é importante para que o fósforo seja o fator limitante (STRATFUL et al., 2001; VON MUNCH & BARR, 2001).

Em condições favoráveis de pH, de concentração dos reagentes e de razão molar entre os reagentes, a precipitação de estruvita pode ocorrer de forma espontânea.

3.4.2. O que é a estruvita?

A estruvita é uma substância cristalina branca, conhecida como fosfato de amônio e magnésio hexahidratado, formada a partir da reação dos íons livres Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} , em concentrações equimolares (DOYLE & PARSONS, 2002; LE CORRE et al., 2005; ALI, 2007). A composição teórica da estruvita é de 5,7% de nitrogênio, 12,6% de fósforo e 9,9% de magnésio (ZENG & LI, 2006). A formação da estruvita é descrita pela Reação 4 a seguir:



O mineral foi encontrado pela primeira vez embaixo da igreja de St. Nicolai, Hamburgo, na Alemanha, e seu nome foi uma homenagem ao colecionador de minérios alemão Christoph Gottfried Struve (1772 - 1851). A estruvita é normalmente encontrada em deposições superficiais, cálculos renais e em linhas de recirculação

do sobrenadante do digestor e do desaguamento de lodo (AIDAR, 2012). Está entre os fosfatos mais importantes envolvidos na doença de cálculo renal e, na urina, precipita-se como resultado de desordens metabólicas (MICHAŁOWSKI & PIETRZYK, 2006).

A Tabela 2 apresenta as principais frações dos íons de magnésio, fosfato e amônio envolvidas na precipitação de estruvita que, em condições favoráveis, formam a estruvita e precipitam.

Tabela 2: Frações envolvidas na precipitação de estruvita. Fonte: Adaptado de Ali (2007); Ali & Schneider (2008).

Íon formador de estruvita	Frações envolvidas
Mg^{2+}	$MgOH^+$; $MgH_2PO_4^+$; $MgHPO_4$; $MgPO_4^-$.
PO_4^{3-}	H_3PO_4 ; $H_2PO_4^-$; HPO_4^{2-} .
NH_4^+	NH_3 ; NH_4^+ .

O íon NH_4^+ se dissocia facilmente em meio aquoso. Por isso, a possibilidade de precipitação desse íon em compostos inorgânicos moderadamente insolúveis é bastante limitada. Na prática, isso ocorre em apenas dois compostos: $CaNH_4PO_4$ e $MgNH_4PO_4$. A solubilidade do $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ é de 60 mg/L a 15°C, o que seria equivalente a 4 mg NH_4^+ /L, enquanto que o $CaNH_4PO_4 \cdot 7H_2O$ é considerado insolúvel (STEFANOWICZ et al., 1992a).

A formação de estruvita pode ser dividida em dois estágios: nucleação e crescimento dos cristais, etapas que ocorrem nesta sequência. Na nucleação, ocorre a formação de embriões cristalinos. Este processo é controlado principalmente pelo mecanismo de reação e possui período de latência em função do nível de supersaturação de estruvita no meio reacional. À medida que a supersaturação aumenta, concentrações mais elevadas de íons tornam-se disponíveis e o período de latência de nucleação diminui. O estágio seguinte é o do crescimento, onde ocorre a incorporação de íons à estrutura cristalina já formada (OHLINGER et al., 2000; DOYLE & PARSONS, 2002; LE CORRE et al., 2005; BHUIYAN et al., 2008; PASTOR et al., 2010).

A formação de estruvita pode ocorrer ainda de duas formas: espontânea, denominada nucleação homogênea, ou auxiliada por outros fatores, tais como a presença de sólidos suspensos e rugosidade na parede dos tubos, denominada nucleação heterogênea (DOYLE & PARSONS, 2002).

3.4.3. Vantagens e benefícios da estruvita

Nos sistemas de tratamento de esgotos, a estruvita é conhecida por causar transtornos devido à obstrução de tubulações e de equipamentos. A remediação das obstruções causadas pela estruvita, quando possível, é uma tarefa difícil e que demanda custos elevados. Os equipamentos mais afetados pelos depósitos de estruvita são as bombas, válvulas, aeradores e curvas das tubulações. A turbulência intrínseca que ocorre nestes equipamentos, além de contribuir para mistura, diminui a pressão, resultando na liberação de CO₂ e, conseqüentemente, aumentando o pH no local. Essa condição é favorável para formação da estruvita (BORGERDING, 1972; MOHAJIT et al., 1989; OHLINGER et al, 1998; OHLINGER et al., 1999; STRATFUL et al, 2001; DOYLE & PARSONS, 2002; SUZUKI et al., 2005; ALI & SCHNEIDER, 2006; ALI, 2007).

Em 1939, enquanto estudava o processo de digestão, Rawn et al. (1939) identificou um material cristalino na linha sobrenadante do digestor de lodo, material identificado como estruvita. Em 1963, problemas com formação de estruvita foram identificados na estação de tratamento de esgotos Hyperion, localizada em Los Angeles. A formação natural de estruvita na tubulação de circulação de lodo digerido por gravidade provocou o seu bloqueio a tal ponto que passou a ser necessário o bombeamento do lodo, uma vez que seu diâmetro diminuía pela metade. Tentativas de remediação foram empregadas utilizando métodos de tratamento térmico, lavagem com jato e lavagem com ácido (BORGERDING, 1972; DOYLE & PARSONS, 2002).

Por vezes, a substituição da tubulação é a única solução. Na estação de tratamento de esgotos da região de Sacramento, na Califórnia, com capacidade de 685.000 m³/d, a acumulação de estruvita tornou grande parte da tubulação do sistema inoperável. Todas as tentativas de remoção do acúmulo de estruvita na tubulação de

circulação do sobrenadante do lodo digerido falharam. Com isso, 5,6 km de tubulação tiveram que ser substituídos (OHLINGER et al., 1998).

Outros casos de transtornos causados por estruvita foram reportados, como o de uma estação de tratamento de efluentes de suinocultura, em Cingapura (MOHAJIT et al., 1989), e outro da estação de tratamento da região de Slough, na Inglaterra (JAFFER et al., 2002), ambos envolvendo acúmulo de estruvita nos processos de digestão anaeróbia, problemas reportados frequentemente (MARTI et al., 2008; PASTOR et al., 2008).

O bloqueio de tubulações por acúmulo de estruvita reduz a capacidade das estações e conduz a uma situação que demanda mais energia com bombeamento, o que implica em aumento de custos com energia.

Uma das vantagens da precipitação de estruvita no sobrenadante do digestor de lodo é que diminuiria as concentrações de fósforo nos processos de digestão anaeróbia e, conseqüentemente, diminuiria os riscos de obstrução por acúmulo de estruvita. Desta forma, se evitariam possíveis custos com bombeamento, material para substituição de tubulações e equipamentos e outros custos relacionados a obras para reversão dos bloqueios (JAFFER et al., 2002).

Outra vantagem da precipitação de estruvita inclui a redução das cargas de fósforo e nitrogênio do sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo proveniente dos lodos ativados que retornariam à entrada das estações de tratamento de esgotos. Além disso, quando comparada à precipitação química para remoção de fósforo, a recuperação de fósforo por meio da precipitação de estruvita reduz o volume de lodo gerado nas estações de tratamento de esgotos, o que implica em economia com custos de transporte e disposição do lodo (DOYLE & PARSONS, 2002).

A estruvita pode ser aproveitada como fertilizante e possui propriedades que a tornam um fertilizante valioso. Em relação aos fertilizantes convencionais, a estruvita é menos solúvel em água e, portanto, possui dissolução mais lenta. Do ponto de vista da produção de alimentos, essa propriedade da estruvita é vantajosa pois evita perdas de nutrientes por lixiviação e demanda aplicações com menor frequência, além de fonte de nitrogênio, magnésio e fósforo (DE-BASHAN & BASHAN, 2004; ULUDAG-

DEMIRER et al., 2005; WANG et al., 2005; ALI & SCHNEIDER, 2006; TÜRKER & ÇELEN, 2010; YAN & SHIH, 2016).

Quando comparada aos fertilizantes comerciais, a impureza causada por metais pesados da estruvita é bem menor (WANG et al., 2005; EL DIWANI et al., 2007). Ryu et al. (2012b) observaram que, durante o cultivo de repolho, as quantidades de nutrientes fornecidos pela estruvita foram os mesmos dos fertilizantes comerciais; no entanto, a quantidade de metais pesados incorporados utilizando a estruvita foi menor. Ryu et al. (2012a) observaram o mesmo com o cultivo de alface.

A remoção de fósforo por precipitação química por sal metálico torna o precipitado praticamente irrecuperável para reutilização como fertilizante (DE-BASHAN & BASHAN, 2004).

Considerando a diminuição dos custos com disposição de lodo, uma planta de precipitação de estruvita pode ser vantajosa financeiramente. Segundo Shu et al. (2006), o retorno do investimento de uma planta de precipitação de estruvita operando em uma estação de tratamento de esgotos domésticos com capacidade para 55.000 m³/d seria de menos de 5 anos. Aproximadamente 1 Kg de estruvita poderia ser produzida a partir de 100 m³ de esgotos domésticos.

Utilizando reator de estruvita de 141 L, operando em modo contínuo em pH 8,5 e com afluente de cerca de 61 mg/L de P, Von Munch & Barr (2001) alcançaram remoção de 94% de fósforo. Foram produzidos cerca de 320 g de estruvita por dia.

3.4.4. Pesquisas no Brasil

No Brasil, pesquisas recentes avaliaram a precipitação de estruvita em diversos tipos de efluentes, visando tanto a recuperação de fósforo, como a remoção de amônia (SCHILLING, 2008; MOREIRA, 2009; DINIZ, 2010; MARQUES, 2010; SANTOS, 2011; AIDAR, 2012; LIRA, 2012; XAVIER, 2012; CASTRO, 2014).

Schilling (2008) obteve valor de remoção de amônia próximo de 90% aplicando a precipitação de estruvita em lixiviado de aterro sanitário na condição de pH 9 e razão molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] de 3:1:1,75.

Aplicando a precipitação de estruvita em lixiviado de aterro sanitário e visando à remoção de amônia, Moreira (2009) observou resultados mais satisfatórios utilizando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como fontes de magnésio e fosfato, respectivamente, quando comparados com outras fontes. O autor constatou também que era possível alcançar 99% de remoção de amônia na condição de excesso estequiométrico de 1,7 de magnésio em relação ao nitrogênio.

Diniz (2010) avaliou a remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por precipitação química na forma de estruvita, utilizando Teste de jarros. O melhor resultado para remoção de nitrogênio amoniacal foi de 85,6%, obtido na condição de pH 9 e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1,5:1:1, utilizando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ como fontes de magnésio e fósforo, respectivamente.

Marques (2010) avaliou a remoção de fósforo por precipitação de estruvita em duas estações de tratamento de esgotos e constatou que a ETE Franca/SP, que recebia lodo de estações de tratamento de água, tinha a precipitação de estruvita prejudicada em decorrência do cloreto férrico presente no lodo das estações de tratamento de água.

Santos (2011) aplicou a precipitação de estruvita em descartes de refrigerante, sangue e dejetos de bovinos. Para o descarte de refrigerantes, a remoção de fósforo foi de 98,7% em pH 9,5. A remoção de nitrogênio amoniacal no sangue de bovino foi de 96,4% em pH 9,5. Para os dejetos de bovinos, a remoção de fósforo e de nitrogênio amoniacal foram, respectivamente, 94% e 96%, utilizando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fonte de magnésio.

Aidar (2012) avaliou a influência do tipo de efluente, do pH e das concentrações dos reagentes e do cálcio na formação e crescimento dos cristais de estruvita, bem como a influência da temperatura de secagem nos cristais. Em comparação à água ultra pura, a formação de estruvita ocorreu mais rapidamente nas amostras de urina e do efluente do reator UASB. Para as amostras de urina e do efluente do reator UASB, a remoção máxima de fósforo atingida foi de 90,6% e 98,0%, respectivamente. O autor observou uma tendência de maior eficiência de remoção e de menor tempo de reação com o aumento do pH e da supersaturação em função dos reagentes. Também se observou a formação de estruvita pura após a remoção do CO_2 . Em

relação à temperatura de secagem dos cristais, temperaturas elevadas converte a estruvita em outros sais.

Lira (2012) estudou a precipitação de estruvita em laboratório, utilizando efluente sintético e reatores em batelada. As melhores condições para cristalização de estruvita ocorreram em razão molar Mg:N:P de 1,3:1:1 e pH 10.

Aplicando a precipitação de estruvita no sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo, Xavier (2012) obteve 93,1% e 46,6% de remoção de fosfato e de amônia, respectivamente, utilizando pH 10 e razão molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ igual a 3:7,87:1 utilizando $Mg(OH)_2$. Na mesma condição e utilizando $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, o autor obteve 95,5% e 66,8% de remoção de fosfato e amônia, respectivamente.

Castro (2014) avaliou o emprego de fontes alternativas de magnésio e fosfato, tais como compostos industriais de magnésio, com diferentes teores de MgO , e farinha de osso, ambos tratados para posterior utilização. Em condições operacionais de pH igual a 8,5 e razão estequiométrica $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ igual a 1,5:1:1,25, o $Mg(OH)_2$ promoveu a remoção de $N-NH_4^+$ igual a 72,9%. Na mesma condição, a farinha de osso promoveu a remoção $N-NH_4^+$ igual a 82,1%.

3.5. Fatores intervenientes na formação e precipitação da estruvita

Para que ocorra a reação de formação e precipitação da estruvita, três condições são fundamentais: presença dos compostos formadores em concentrações favoráveis, saturação e pH alcalino. Atendidas essas condições, a formação e precipitação da estruvita pode ocorrer naturalmente. Além desses, outros fatores podem interferir na formação de estruvita em diferentes magnitudes. Nos casos em que o objetivo seja a recuperação de estruvita por meio da precipitação em um reator, o controle sobre os fatores intervenientes pode proporcionar maior potencial de formação de estruvita ao processo.

3.5.1. Temperatura

Geralmente, a temperatura não possui forte influência na formação e precipitação da estruvita. Schilling (2008) estudou a precipitação de estruvita em ensaios a 25°C e 35°C, usando excesso estequiométrico de magnésio de 200%, 200 rpm de velocidade de agitação, pH 9 e 30 minutos de reação. A diferença na remoção de nitrogênio amoniacal foi apenas 5% maior a 35°C.

Cerrillo et al. (2014) estudaram o efeito da temperatura, 25°C e 36°C, na precipitação de estruvita e não encontraram diferenças significativas na eficiência dos processos. A temperatura foi um fator importante apenas em pH 7, quando a eficiência de remoção a 36°C foi ligeiramente menor.

No entanto, quando o íon NH_4^+ é um fator limitante no meio, o aumento da temperatura pode influenciar negativamente a formação de estruvita. O aumento da temperatura favorece a formação de nitrogênio amoniacal na forma NH_3 , que volatiliza mais facilmente. Com a diminuição do NH_4^+ devido à volatilização, cristais de estruvita já formados dissolverão para restaurar o balanço de NH_4^+ na solução, prejudicando, desta forma, o processo de formação de estruvita (CAPDEVIELLE et al., 2013).

Apesar de não influenciar significativamente na formação e precipitação de estruvita, a temperatura é um importante fator durante a secagem dos cristais de estruvita formados. Altas temperaturas de secagem podem resultar em perda de água da estrutura cristalina da estruvita. Para evitar perdas excessivas de água da estrutura cristalina, a secagem pode ser realizada de forma natural ao ar (SUZUKI et al., 2005) ou a 40°C (XAVIER, 2012).

3.5.2. pH

O pH é um dos parâmetros de controle mais importantes na formação da estruvita, sendo responsável por controlar dois outros importantes fatores: a supersaturação do meio reacional e a disponibilidade dos íons de Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} (ALI & SCHNEIDER, 2008). Como a especiação dos íons varia conforme o pH, a solubilidade da estruvita também varia com o pH. Sob pH ácido e pH neutro, a disponibilidade de íons livres para precipitação de estruvita torna-se limitada

(OHLINGER et al., 1998; ALI, 2007; ALI & SCHNEIDER, 2008; ULUDAG-DEMIRER & OTHMAN, 2009; XAVIER, 2012).

As concentrações dos íons livres Mg^{2+} e NH_4^+ diminuem com o aumento do pH, resultado da formação de complexos de hidróxido com íons Mg^{2+} , tais como o $MgOH^+$ e $Mg(OH)_3^-$, e da volatilização de amônia na forma NH_3 . Por outro lado, a concentração do íon livre PO_4^{3-} aumenta com o aumento do pH (VON MUNCH & BARR, 2001; ULUDAG-DEMIRER & OTHMAN, 2009).

Na Figura 6, pode-se observar as frações reativas em função do pH para as espécies dos sistemas fosfato, amônio e carbonato. Em uma faixa de pH de 1 a 7, o nitrogênio possui frações altas de NH_4^+ . Em pH acima de 11, praticamente não há mais íons amônio. Em relação ao fósforo, a forma dominante na faixa de pH 8 a 12 é o HPO_4^{2-} .

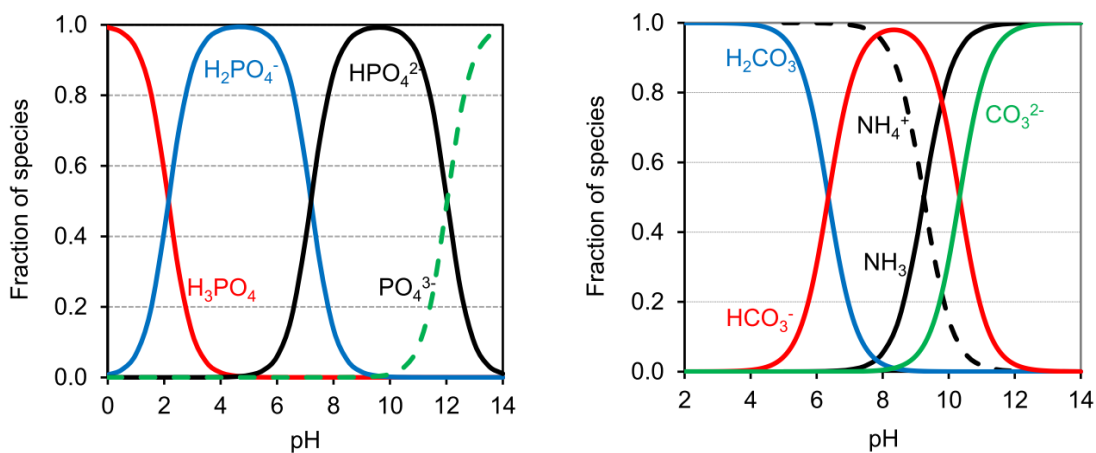


Figura 6: Frações reativas dos íons em função do pH para as espécies dos sistemas fosfato, amônio e carbonato. Fonte: Tao et al. (2016)

Na Figura 7, se observam as frações de amônio, fosfato e íon magnésio em função do pH.



Figura 7: Frações de amônio, fosfato e íon magnésio em função do pH. Fonte: Aidar (2012).

O pH também é responsável pelo controle da solubilidade da estruvita. À medida que o pH da solução aumenta, a solubilidade da estruvita diminui, atingindo o mínimo por volta de pH 9. Acima de pH 9, a solubilidade da estruvita aumenta novamente (VON MUNCH & BARR, 2001; DOYLE & PARSONS, 2002; GUNAY et al., 2008). No entanto, o pH requerido para a precipitação da estruvita pode sofrer variações em função do tipo de efluente, da presença de íons indesejados na solução, da temperatura e da concentração dos reagentes.

Para Wang et al. (2005), a formação efetiva de estruvita ocorre em valor de pH a partir de 8. Uludag-Demirer & Othman (2009) observaram que a maior remoção se deu em pH 9, independentemente da razão molar $\text{NH}_4:\text{PO}_4$ e da concentração de Mg^{2+} . Cerrilo et al. (2014) indicam que o pH ótimo seria pH 9, não tendo observado grande contribuição com o aumento do pH acima de 9. Stratful et al. (2001) indicam pH maior ou igual a 8,5 quando o objetivo for a precipitação de estruvita para remoção de fósforo.

Em sistemas em que o pH é menor do que 8, a precipitação de estruvita é muito lenta e pode levar dias para ocorrer. Segundo Doyle & Parsons (2002), o tempo de indução para formação da estruvita no sobrenadante do digestor anaeróbico pode diminuir de dias para menos de uma hora, quando o pH é elevado de 7 para 8,5.

Considerando os valores de pH para formação de estruvita publicados por diversos autores, em função do tipo de efluente, observa-se que os valores de pH favorável à formação de estruvita se encontram em uma faixa de valores de 7,5 a 11, com predomínio do pH 9, conforme pode ser observado na Tabela 3.

Tabela 3: Faixa de pH ótimo para formação de estruvita segundo literatura.

Referência	Faixa de pH	Efluente
Stefanowicz et al. (1992a)	8 a 10	Efluente sintético
Stratful et al. (2001)	≥ 8,5	Efluente sintético
Ali (2007)	7,5 a 11	Efluente sintético
Lee et al. (2003)	9,6	Efluente sintético e efluente do tratamento por lodos ativados
Wang et al. (2005)	8,7	Efluente sintético simulando efluente de lagoa anaeróbia
Guadie et al. (2014)	9	Efluente sintético
Liao et al. (1993)	9	Efluente da criação de suínos (estrume e urina)
Nelson et al. (2003)	8,9 e 9,25	Lagoa anaeróbia de tratamento de dejetos suínos
Cerrilo et al. (2014)	9	Efluente sintético e do digestor anaeróbio de estrume de porco
Zeng et al. (2006)	8 a 9	Centrifugado efluente da digestão anaeróbia de estrume de gado
Yetilmezsoy & Sapci-Zengin (2009)	9	Efluente do reator UASB de tratamento de esterco de aves
Çelen & Türker (2001)	8,5 a 9,0	Efluente do digestor anaeróbio de efluente industrial (processamento de melação)
Gunay et al. (2008)	8,8 a 9,4	Lixiviado de aterro sanitário
Xiu-Fen et al. (2009)	9	Lixiviado de aterro sanitário
Zhang et al. (2009)	9,5	Lixiviado de aterro sanitário
Battistoni et al. (1997)	8,6 a 10,6	Sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo (ETE com nitrificação e desnitrificação)
Uludag-Demirer & Othman (2009)	9	Sobrenadante do digestor anaeróbio de lodos ativados

Nelson et al. (2003) observaram que as máximas remoções de fósforo ocorreram em pH 9,25 e pH 8,9, com remoções de 91% e 96%, respectivamente. Aplicando a precipitação de estruvita em lixiviado de aterro sanitário, Xiu-Fen et al. (2009) obtiveram a maior remoção de NH_4^+ em pH 9. A remoção de amônio foi de cerca de 97,8% para a estequiometria $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$ de 1:1:1.

Zeng et al. (2006) também observaram que a remoção de fosfato foi extremamente baixa em pH 7 e que a remoção aumentou drasticamente elevando o pH de 7 para 8. A partir de pH 8, o aumento foi menos acentuado. Segundo os autores, o pH mínimo necessário para precipitação de estruvita em efluente da digestão anaeróbia de estrume animal é pH 8, sendo mais indicado que o pH esteja controlado entre 8,5 e 9.

Tratando-se de lixiviado de aterro sanitário, Zhang et al. (2009) observaram que o pH ótimo para remoção de nitrogênio amoniacal foi pH 9,5. Segundo o autor, para valores de pH acima de 9,5, pode ocorrer a formação do $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ no lugar da estruvita.

À medida que a estruvita é formada, íons de hidrogênio são liberados na solução, o que resulta na diminuição do pH, conforme pode ser observado na Reação 5 abaixo (STRATFUL et al., 2001):



Desta forma, a manutenção do pH na faixa desejada é importante para que a formação de estruvita continue até que os reagentes, e não o pH, seja um fator limitante. Segundo Stratful et al. (2001), o excesso de amônio na solução influencia positivamente no pH. O autor observou que, quanto maior o excesso de NH_4^+ , maior o pH final da solução, o que indica que o NH_4^+ possui efeito estabilizante no pH.

O pH da solução pode ser ajustado utilizando soluções básicas comumente encontradas nas formas $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$. O NaOH é o produto químico mais eficaz no ajuste de pH. Como vantagem, alguns produtos químicos à base de magnésio podem tanto elevar o pH como fornecer íons de magnésio para formação de estruvita, como o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e MgO .

A forma de elevação do pH pode interferir na especiação das frações reativas prevalentes no meio e, conseqüentemente, interferir na formação de estruvita. Stefanowicz et al (1992a) avaliaram dois cenários de elevação do pH: elevação do pH utilizando somente MgO e elevação do pH utilizando NaOH e MgO. O autor observou que, quando a solução de NaOH era utilizada para elevar o pH, a formação de íons PO_4^{3-} prevalecia sobre a formação de íons HPO_4^{2-} devido à rápida elevação do pH, o que favorecia à formação de MgNH_4PO_4 .

Outra forma de ajuste do pH é o arraste de dióxido de carbono por meio da aeração da solução. A aeração remove o CO_2 da solução, o que resulta no aumento do pH da solução, favorecendo a formação de estruvita (DOYLE & PARSONS, 2002; SUZUKI et al., 2005; PASTOR et al., 2010; TÜRKER & ÇELEN, 2010; LIU et al., 2013).

A depender do pH da solução em que a aeração é aplicada, pode ocorrer a remoção indesejada de nitrogênio por volatilização na forma NH_3 . A remoção pode aumentar com o aumento da vazão de ar, do pH e tempo de aeração (ULUDAG-DEMIRER & OTHMAN, 2009; PASTOR et al., 2010). Cerrilo et al. (2014) observaram que a remoção de CO_2 reduziu de forma significativa a quantidade de NaOH requerido para elevação do pH e produziu cristais de estruvita com maior pureza e com maiores teores de N e P.

O valor de pH empregado na reação de estruvita pode interferir também na pureza do precipitado, formando subprodutos indesejados em detrimento do sal de estruvita, tais como: brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) e fosfatos de cálcio ($\text{Ca}_4\text{H}(\text{PO}_4)_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) (WANG et al., 2005). Segundo os resultados do modelo proposto por Wang et al. (2005), a formação de estruvita com máxima pureza ocorre em pH 8,7.

Apesar da faixa de pH de 8 a 10 ser considerada ótima para formação de estruvita, para Adnan (2002) a maior eficiência de remoção de PO_4^{3-} , cerca de 90%, ocorreu em pH 7,3. Outros fatores podem contribuir para a supersaturação do meio, como o excesso de Mg^{2+} e NH_4^+ .

3.5.3. Produto de solubilidade

A precipitação de estruvita é resultante do equilíbrio químico entre a reação de dissociação e formação da estruvita, chamada constante de equilíbrio. A constante de equilíbrio (K_c) é calculada por meio da razão do produto da concentração dos íons na solução pela concentração do reagente no estado sólido (Equação 6).

$$K_c = \frac{[Mg^{2+}].[PO_4^{3-}].[NH_4^+]}{[MgPO_4NH_4]} \quad (6)$$

O termo exposto no denominador da Equação 6, que se refere à concentração em mols por litro de $MgPO_4NH_4$ no estado sólido, é uma constante. O produto entre duas constantes é uma outra constante (Equação 7). A Equação 7 sugere que o produto das concentrações de Mg^{2+} , PO_4^{3-} e NH_4^+ é igual a uma constante (K_{ps}), chamada de produto de solubilidade, uma vez que está relacionada com a solubilidade do sal (THE BORDNER GROUP, 2017).

$$K_{ps} = [MgPO_4NH_4] \cdot K_c = [Mg^{2+}].[PO_4^{3-}].[NH_4^+] \quad (7)$$

O cálculo do produto de solubilidade absoluto (K_{so}) considera o pH da solução, a atividade e a força iônica e pode ser realizado de acordo com as Equações 8 a 14 (OHLINGER et al., 1998; ALI et al., 2005; AIDAR, 2012):

$$\alpha_i = \frac{\text{concentração de íons livres}}{\text{concentração total dissolvida}} \quad (8)$$

$$K_{MgOH} = \frac{[Mg^{2+}].[OH^-]}{[MgOH^+]} \quad (9)$$

$$K_N = \frac{[H^+].[NH_3(aq)]}{[NH_4^+]} \quad (10)$$

$$K_{P3} = \frac{[H^+].[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{3-}]} \quad (11)$$

$$K_{P2} = \frac{[H^+].[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^{2-}]} \quad (12)$$

$$K_{P1} = \frac{[H^+].[H_2PO_4^{2-}]}{[H_3PO_4]} \quad (13)$$

$$K_{SO} = (\alpha_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{Mg^{2+}} \cdot C_{T,Mg}) \cdot (\alpha_{NH_4^+} \cdot \gamma_{NH_4^+} \cdot C_{T,NH_3}) \cdot (\alpha_{PO_4^{3-}} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}} \cdot C_{T,PO_4}) \quad (14)$$

Onde:

K_{so} = produto de solubilidade absoluto;

α_i = fração reativa do componente i;

γ_i = coeficiente de atividade iônica do componente i;

C_T = concentração total do composto i, em mols.

Quando o produto iônico dos íons formadores de estruvita presentes na solução é maior do que o produto de solubilidade da estruvita, ocorre a precipitação de estruvita.

No entanto, vários cátions e ânions de um sal podem reagir entre si e com outros íons presentes na solução, alterando o produto de solubilidade do sal. Embora essas reações possam ser descritas, o produto de solubilidade da estruvita costuma ser simplificado utilizando o conceito de produto de solubilidade condicional (K_{ps}) (LIAO & LO, 1993), que pode ser calculado de acordo com as Equações 15 a 17:

$$K_{ps} = [Mg^{2+}].[NH_4^+].[PO_4^{3-}] \quad (15)$$

$$K_{ps} = C_{T,Mg} \cdot C_{T,NH_3} \cdot C_{T,PO_4} \quad (16)$$

$$K_{ps} = \frac{K_{so}}{(\alpha_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{Mg^{2+}}) \cdot (\alpha_{NH_4^+} \cdot \gamma_{NH_4^+}) \cdot (\alpha_{PO_4^{3-}} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}})} \quad (17)$$

O produto de solubilidade condicional é calculado através do produto da concentração molar dos íons. É uma simplificação da reação envolvida na formação de estruvita e não considera o pH da solução, a atividade iônica e nem a força iônica, e só deve ser utilizado apenas para sais muito solúveis (DOYLE & PARSONS, 2002). O produto de solubilidade condicional da estruvita mais comum na literatura e normalmente utilizado em textos de engenharia é pK_{ps} 12,6 ($-\log K_{ps} = 12,6$) (OHLINGER et al, 1998).

O produto de solubilidade da estruvita é influenciado pelo pH da solução: à medida que o pH aumenta, o produto de solubilidade da estruvita diminui e, conseqüentemente, a solubilidade da estruvita diminui. Com isso, aumenta-se a

supersaturação no meio e, desta forma, o potencial de formação de estruvita também aumenta.

Além disso, a supersaturação possui influência no tempo de latência de formação da estruvita. O tempo de indução que precede o início da cristalização é inversamente proporcional à supersaturação da solução. Quanto maior a saturação, menor o tempo de indução de precipitação de estruvita, ao passo que uma supersaturação relativamente mais baixa é caracterizada por um tempo de indução mais longo ou até mesmo infinito (CH BOUROPOULOS et al., 2000; ALI & SCHNEIDER, 2005; BHUIYAN et al., 2008).

A supersaturação também influencia no tamanho dos cristais de estruvita. Em meio com maior supersaturação, a taxa de nucleação é maior do que a taxa de crescimento, o que leva à formação de mais cristais em tamanhos menores (RONTELTAP et al., 2010; CAPDEVIELLE et al., 2013). Cristais maiores possuem o benefício de serem de mais fácil separação.

3.5.4. Estequiometria $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]:[NH_4^+]$

A razão molar entre os íons Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} é outro fator importante na precipitação de estruvita. Apesar de ser formada a partir de uma reação equimolar, a razão $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]:[NH_4^+]$ pode influenciar na formação de estruvita e na pureza do precipitado formado (STRATFUL et al, 2001; VON MUNCH & BARR, 2001; WANG et al., 2005; CAPDEVIELLE et al., 2013; LIU et al., 2013).

Quando em excesso, o íon amônio favorece a reação e formação de estruvita com maior pureza (WANG et al., 2005). Os resultados obtidos por Stratful et al. (2001) demonstraram que a pureza do precipitado formado aumentou à medida que a razão molar $NH_4^+:PO_4^{3-}$ aumentou, atingindo o máximo quando a razão molar $NH_4^+:PO_4^{3-}$ atingiu 1,6. O excesso de NH_4^+ favorece a formação de estruvita de duas formas: aumenta-se a concentração de NH_4^+ e, conseqüentemente, a supersaturação no meio também aumenta; o efeito tampão do NH_4^+ , que contribui para a manutenção do pH à medida que a estruvita é formada. Além disso, maiores concentrações de NH_4^+

influenciam positivamente no tamanho dos cristais formados, produzindo cristais maiores (MAQUEDA et al., 1994; CAPDEVIELLE et al., 2013).

Quando o objetivo for a remoção de NH_4^+ , o excesso de Mg^{2+} e PO_4^{3-} influencia positivamente na remoção de NH_4^+ . Para Stefanowicz et al. (1992a), a razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$ recomendada para remoção de NH_4^+ seria 2:2:1. Já Çelen & Türker (2001) observaram que a razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$ que apresentou a melhor remoção foi 1,2:1,2:1 em pH 9, obtendo 95,36% de remoção de nitrogênio.

O excesso de magnésio e fosfato pode favorecer a formação de outros compostos do grupo magnésio fosfato diferentes da estruvita, tais como: $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Nestes casos, a quantidade removida de amônio pode ser um indicativo da qualidade do precipitado em termos de estruvita (ULUDAG-DEMIRER & OTHMAN, 2009).

Segundo Wang et al. (2005), a razão molar Mg/P ótima para remoção de fósforo seria de 1,6. Os resultados de uma simulação desenvolvida por Lahav et al. (2013) demonstraram que o aumento da razão molar Mg:P de 1 para 1,5 permitiu a mesma eficiência de remoção de fósforo de 90% com valor de pH menor, diminuindo de 7,55 para 7,27 o pH necessário para atingir a mesma remoção. Apesar de favorecer a remoção de fósforo, o excesso de magnésio pode diminuir a pureza da estruvita (WANG et al., 2005).

Escudero et al. (2015) estudaram a precipitação de estruvita aplicada em efluente com altas concentrações de NH_4^+ . Para uma concentração inicial de 2448 mg/L de NH_4^+ , a razão molar Mg: NH_4 : PO_4 de 1:1:1 permitiu a remoção de cerca de 95% de NH_4^+ . Já para uma concentração de NH_4^+ de cerca de 3600 mg/L, a razão molar requerida para alcançar os mesmos níveis de remoção foi de 1,3:1:1,3. Zhang et al. (2009) observaram o aumento na taxa de remoção de NH_4^+ de 79,2% para 85,5% quando elevada a razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$ de 1:1:1 para 1,15:1:1.

Guadie et al. (2014) observaram um aumento de 65% para 90% na remoção de fósforo quando aumentada a razão molar N:P de 1 para 10. Capdevielle et al. (2013) também observaram aumento na remoção de fosfato de 20% para 90% quando elevada a razão molar N:P de 1 para 3.

Xavier (2012) aplicou a precipitação de estruvita em sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo. Sob condições de $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]=1$, valores de remoção de fósforo foram da ordem de 99,1% para relação $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]=2$ em pH 9 e de 99,3% de remoção para relação $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]=3$ em pH 10, utilizando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como fonte de Mg^{2+} . Já utilizando MgCl_2 e $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]=1$, a remoções encontradas foram de 99,0% para relação $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]=2$ em pH 9 e de 99,4% de remoção para relação $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]=3$ em pH 10. A máxima remoção foi encontrada utilizando MgCl_2 e $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]=3:1:1$, apresentando remoção de 99,4%.

3.5.5. Fontes de magnésio

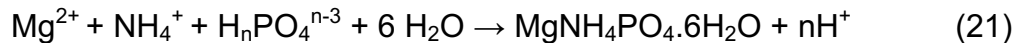
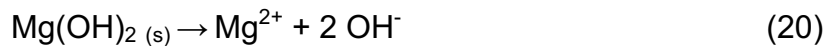
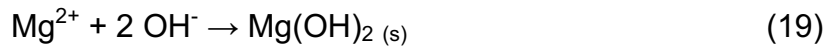
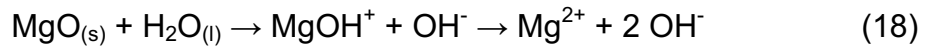
Alguns fatores podem contribuir para que os esgotos cheguem às estações de tratamento com níveis consideráveis de magnésio ou não. Água com maior dureza apresenta maiores teores de cátions, principalmente magnésio e cálcio. Se o sistema de tratamento de esgotos está localizado em uma área de água dura, espera-se que os esgotos cheguem às estações com maiores níveis de íon magnésio. Em áreas costeiras, a água do mar também pode ser uma fonte de magnésio. Descargas das indústrias também podem ser uma fonte de magnésio (DOYLE & PARSONS, 2002).

A precipitação de estruvita pode ser induzida adicionando-se fontes externas de magnésio. As mais usuais são o Cloreto de Magnésio (MgCl_2) e o Hidróxido de Magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). Como vantagem, o MgCl_2 dissocia-se mais rapidamente, o que resulta em tempos de reação mais curtos. Já o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, apesar da dissociação mais lenta, devido à sua propriedade básica, a sua dissolução provoca aumento do pH. Outras fontes de Mg^{2+} também podem ser utilizadas. O MgO é outra fonte de magnésio com propriedade básica. Menos usualmente utilizada, é uma fonte barata de magnésio, porém pouco solúvel em água (JAFFER et al., 2002; ZENG & LI, 2006).

Outras fontes alternativas de Mg^{2+} reportadas na literatura foram água do mar (LAHAV et al., 2013) e resíduo da produção de sal (LEE et al., 2003; EL DIWANI et al., 2007), composto em sua maioria por cloreto de magnésio.

Segundo Stolzenburg et al. (2015), a dissociação do MgO atinge o equilíbrio após 8h. Desta forma, para utilização na precipitação de estruvita, é indicado que o

MgO seja diluído com 8 a 16h de antecedência ao seu uso. A dissociação do MgO segue as etapas descritas abaixo nas reações 18 a 21 (STOLZENBURG et al., 2015):



A aglomeração de partículas de MgO em suspensões muito densas pode reduzir a superfície de contato e com isso diminuir sua dissolução. Quando adicionado ao meio reacional, o MgO aumenta o pH da solução devido à sua dissolução e também do subproduto, Mg(OH)₂.

Outra vantagem do MgO e Mg(OH)₂ é que possuem efeito positivo no pH final do meio. À medida que ocorre a formação de estruvita, esta passa a consumir menos Mg²⁺. Com isso, prevalece a liberação de íons OH⁻ sobre a formação dos íons H⁺. Com o aumento do pH final, a solubilidade da estruvita diminui e aumenta a remoção de fósforo (STOLZENBURG et al., 2015). Romero-Güiza et al. (2015a) observaram que o pré-tratamento do MgO com ácido fosfórico aumentou a eficiência de remoção de nitrogênio.

Estudando a formação de estruvita sob a perspectiva de remoção do fosfato, Zeng et al. (2006) encontraram a seguinte ordem de eficiência para as fontes de Mg²⁺: MgCl₂ > MgSO₄ > MgO > Mg(OH)₂ > MgCO₃. Enquanto que os três primeiros apresentaram valores próximos de eficiência de remoção, o MgCO₃ não seria uma fonte de Mg²⁺ adequada devido à baixa solubilidade do composto.

Uludag-Demirer et al. (2005) concluíram que o MgCl₂·6H₂O apresentou melhor eficiência de remoção de NH₄⁺ quando comparado ao Mg(OH)₂. Enquanto Türker & Çelen (2010) observaram melhor resultado utilizando MgCl₂ em comparação com o MgO, Stolzenburg et al. (2015) observaram o contrário: MgO resultou em maior remoção de fósforo em relação ao MgCl₂ e formação de estruvita com maior rapidez. Além disso, observaram que os cristais formados utilizando MgO foram menores e mais ramificados: como a dissolução do MgO é mais lenta, formam-se ambientes

supersaturados próximos às moléculas de MgO, o que favorece o rápido crescimento dos cristais em tamanhos menores (STOLZENBURG et al., 2015).

A Tabela 4 a seguir apresenta as vantagens e desvantagens das principais fontes de magnésio empregadas na precipitação de estruvita reportadas na literatura.

Tabela 4: Fontes de Mg^{2+} , suas vantagens e desvantagens. Fonte: Adaptado de Von Munch & Barr (2001); Jaffer et al. (2002); Zeng & Li (2006); Stolzenburg et al. (2015).

Fonte	Vantagens	Desvantagens
MgCl ₂	Rápida dissociação em água; Menor tempo de reação.	Não eleva o pH; Maior custo.
Mg(OH) ₂	Eleva o pH; Menor custo; pH final maior.	Pouco solúvel em água; Mais energia de agitação; Maior tempo de reação.
MgO	Eleva o pH; Menor custo; pH final maior.	Pouco solúvel em água; Mais energia de agitação; Maior tempo de reação.
MgSO ₄	Rápida dissociação em água;	Altas concentrações de SO ₄ ²⁻ ; Diminui o pH final do meio.

Yetilmezsoy & Sapci-Zengin (2009) compararam o MgCl₂.6H₂O e o MgSO₄.7H₂O na remoção de NH₄⁺ por meio da precipitação de estruvita aplicada em efluentes da avicultura. O MgCl₂.6H₂O mostrou-se superior, com remoção de 89,3% de NH₄⁺ em pH 9 e razão molar [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] igual a 1,5:1:1.

Lahav et al. (2013) obtiveram remoção de fosfato de 97% utilizando concentrado de água do mar, obtido a partir da nanofiltração, como fonte de magnésio, o que poderia representar uma economia de mais de 50% quando comparado ao MgSO₄.7H₂O e MgCl₂.6H₂O. Castro (2014) obteve 72,9% de remoção de nitrogênio utilizando Mg(OH)₂, obtido a partir da hidratação de MgO.

Outros processos e fontes de magnésio menos usuais aplicados à precipitação de estruvita reportados na literatura foram a aplicação de Magnesita (MgCO₃) (GUNAY et al., 2008), processo de precipitação de estruvita utilizando dissolução eletroquímica de magnésio a partir de eletrodo de sacrifício (HUG & UDERT, 2013) e integração da digestão anaeróbia e precipitação de estruvita no mesmo reator, em

que observaram a diminuição na produção de metano e até colapso no processo de digestão anaeróbia quando utilizado o $Mg(OH)_2$ (ROMERO-GÜIZA et al., 2015b).

3.5.6. Influência do cálcio

A formação de estruvita é fortemente influenciada pela presença de Ca^{2+} no meio, que pode induzir o PO_4^{3-} a reagir com Ca^{2+} , formando fosfato de cálcio em detrimento à estruvita. Como o NH_4^+ não participa dessa reação, a formação de fosfato de cálcio influencia negativamente na remoção de NH_4^+ (STEFANOWICZ et al., 1992a, 1992b; SUGIYAMA et al., 2009; PASTOR et al., 2010; CAPDEVIELLE et al., 2013; CERRILLO et al., 2014; YAN & SHIH, 2016).

O cálcio é o principal íon competidor com o magnésio. Quando a razão molar Ca:Mg é maior do que 1, o cálcio pode diminuir a pureza da estruvita (WANG et al., 2005). Além da pureza, a presença de cálcio em altas concentrações pode reduzir o tamanho dos cristais de estruvita ou até mesmo afetar a cristalização e levar à formação de uma substância amorfa de fosfato de cálcio (LE CORRE et al., 2005). Segundo Muster et al. (2013), a razão molar Mg:Ca de 2:3 já é favorável para a formação preferencial de estruvita.

O pH e a razão molar Mg:Ca possuem forte influência na reação preferencial do fosfato (WANG et al., 2005; MUSTER et al., 2013; TAO et al., 2016). Analisando diversos efluentes sintéticos com diferentes concentrações de Mg^+ e de Ca^{2+} , Muster et al. (2013) observaram que em valores de pH na faixa de 6,3 a 7,0, a remoção de magnésio diminuía. Em pH abaixo de 6,3, não havia remoção de magnésio, o que indica que em pH mais baixo ocorre uma reação preferencial do fosfato com os íons de cálcio.

Em pH abaixo de 6,5, o fosfato reage preferencialmente com os íons de cálcio, formando principalmente *brushita* ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$). Em valores de pH acima de 6,5, a formação preferencial é de estruvita, sendo que em pH na faixa de 8,5 a 10 pode haver competição com o cálcio para formação de hidroxiapatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$), dependendo da razão $Mg^{2+}:Ca^{2+}$. Quanto menor, mais desfavorável será a reação de estruvita (MUSTER et al., 2013). Para que a pureza da estruvita seja maximizada,

deve-se atender às seguintes razões molares: P:Ca maior do que 2:1 (WANG et al., 2005) e Mg:Ca maior do que 3:5 (MUSTER et al., 2013).

Muster et al. (2013) avaliaram ainda o tamanho dos cristais formados. Para efluentes com altas concentrações de Mg^{2+} o tamanho dos cristais formados foi maior, ao passo que nos efluentes com altas concentrações de Ca^{2+} , o tamanho foi menor, porém em maior quantidade. Segundo o autor, isso é um indicativo de que a nucleação dos cristais formados pela reação do fosfato com o cálcio ocorre de maneira mais rápida do que a nucleação de formação de estruvita.

3.5.7. Outros fatores intervenientes

O íon de ferro (Fe^{3+}) é outro elemento que pode influenciar negativamente na formação de estruvita. A precipitação férrica por meio do fosfato de ferro ($FePO_4$) pode reduzir consideravelmente a concentração de fosfato na solução, prejudicando a produção de estruvita quando em altas concentrações (≥ 100 ppm). Em condições semelhantes, o efeito inibidor do ferro na formação de estruvita é maior do que o do cálcio (YAN & SHIH, 2016). O seu controle é um fator importante para a manutenção da pureza da estruvita.

Segundo Marques (2010), estações de tratamento nas quais há emprego de cloreto férrico, composto que apresenta alto teor de ferro, a aplicação da estruvita não é viável. O autor observou que a aplicação de precipitação de estruvita em ETEs que recebiam lodo proveniente de estações de tratamento de água tratados com cloreto férrico prejudicaram a recuperação de fósforo.

As substâncias húmicas (ZHOU et al., 2015) e o SO_4^{3-} (SUGIYAMA et al., 2009) também podem impactar negativamente a produção de estruvita. Zhou et al. (2015) observaram que o efeito inibidor das substâncias húmicas atingiu seu máximo (48,9%) em pH 8, diminuindo para menos de 10% em pH acima de 9.

Na presença de alcalinidade carbonácea, o magnésio pode reagir formando outras espécies ao invés da estruvita, tais como o $Mg(OH)_2$, $MgCO_3$ e $MgHPO_4$. Quando a estruvita pura é introduzida em água pura ou em água contendo CO_2

dissolvido, a mesma sofre transformação em $Mg_3(PO_4)_2$ (MICHAŁOWSKI & PIETRZYK, 2006; SCHILLING, 2008).

Kim et al. (2007) avaliaram a sequência de adição dos reagentes e observou que a sequência de adição dos reagentes pode influenciar na eficiência de precipitação de estruvita. O indicado é que o pH seja corrigido após a adição dos reagentes de magnésio.

Como pode-se observar, não há na literatura um consenso quanto à melhor opção como fonte de Mg^{2+} para aplicação na formação de estruvita, bem como do pH e razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]:[NH_4^+]$ considerados ótimos. Desta forma, a escolha pela fonte de magnésio, do pH e razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]:[NH_4^+]$ dar-se-ão considerando o tipo de efluente, as vantagens de cada fonte e, principalmente, os custos com a fonte de Mg^{2+} , que podem representar até 75% do custo total envolvido na produção de estruvita (LAHAV et al., 2013).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O trabalho investigativo foi dividido em duas etapas, sendo a primeira etapa realizada em escala de bancada e a segunda etapa em escala piloto. Os resultados da escala de bancada foram utilizados para compreender as variáveis independentes mais relevantes e, assim, definir a investigação experimental em escala piloto.

Os ensaios conduzidos em escala de bancada e em escala piloto foram realizados, respectivamente, no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) e no Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA-UFRJ), ambos os laboratórios subordinados ao Departamento de Recursos Hídricos e Meio Ambiente da Escola Politécnica da UFRJ. Informações mais detalhadas sobre ambos os laboratórios podem ser obtidas em www.saneamento.poli.ufrj.br.

Em ambas as etapas do projeto de pesquisa, em escala de bancada e escala piloto, foi utilizado efluente sintético formado a partir dos reagentes cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato dissódico (Na_2HPO_4).

4.1. Planejamento fatorial experimental 2³

Os ensaios de precipitação de estruvita foram conduzidos segundo um planejamento estatístico experimental. Dentre vários tipos de planejamento experimental, destaca-se o planejamento fatorial, que pode ser dividido em fracionário e completo. Esse método possui o objetivo de determinar a influência de diversas variáveis nos resultados de um sistema, com a vantagem de se extrair do sistema o máximo de informação, com a execução de um número mínimo de experimentos (MONTGOMERY, 1999).

O planejamento experimental foi definido de maneira que fosse possível compreender a magnitude da influência dos principais fatores na precipitação da estruvita. As variáveis independentes e os seus níveis definidos para os ensaios foram selecionados com base naqueles apontados por diversos autores como as mais importantes para o processo (OHLINGER et al., 1998; STRATFUL et al., 2001; DOYLE & PARSONS, 2002; ULUDAG-DEMIRER et al., 2005; ZENG & LI, 2006; RONTELTAP et al., 2007a; ALI & SCHNEIDER, 2008; XAVIER, 2012; CAPDEVIELLE et al., 2013).

Sendo assim, definiu-se um planejamento fatorial de dois níveis para avaliar a influência de três variáveis independentes. O planejamento fatorial selecionado pode ser expresso por 2^3 , onde a base indica o número de níveis e o expoente indica o número de variáveis independentes (SCHILLING, 2008). A análise estatística dos resultados foi realizada por meio do software *Statistica 13.2* (Statsoft).

Para a escala de bancada, o planejamento fatorial experimental de 2^3 compreendeu as variáveis independentes, pH, concentração inicial de PO_4^{3-} e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$. A razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ foi de 5:1 em todos os ensaios de bancada. A remoção de fosfato foi considerada a variável dependente (Tabela 5).

O planejamento resultou em 8 ensaios, realizados em duplicata (Tabela 6), utilizando duas fontes diferentes de Mg^{2+} , o hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) e o cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), totalizando 32 ensaios em escala de bancada.

Tabela 5: Variáveis independentes e os níveis do planejamento fatorial 2^3 - escala de bancada.

Código	Variáveis independentes		
	-	+	
A	pH	8	9
B	Concentração de PO_4^{3-}	50 mg/L	250 mg/L
C	$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$	1:1	3:1

Tabela 6: Condições dos ensaios definidos pelo planejamento fatorial 2^3 - escala de bancada.

Variáveis independentes	pH	PO_4^{3-}	$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$
0	-	-	-
A	+	-	-
B	-	+	-
AB	+	+	-
C	-	-	+
AC	+	-	+
BC	-	+	+
ABC	+	+	+

Durante os ensaios em escala de bancada, observou-se que, nas concentrações mínimas de PO_4^{3-} , as influências das variáveis independentes não foram significativas. Além disso, desejava-se avaliar o efeito do excesso de amônio em relação ao fosfato. Desta forma, houve uma adequação no planejamento experimental para a escala piloto.

A concentração de PO_4^{3-} ficou fixada em 250 mg/L e adotou-se a razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ como nova variável independente. Para os testes em escala piloto, o planejamento fatorial de ordem 2^3 compreendeu as seguintes variáveis independentes e seus efeitos na remoção das variáveis dependentes amônio e fosfato (Tabela 7):

Tabela 7: Variáveis independentes e os níveis do planejamento fatorial 2^3 - escala piloto.

Código	Variáveis independentes	-	+
		A	pH
B	$[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	1:1	5:1
C	$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$	1:1	3:1

Nesta etapa, utilizou-se apenas o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como fonte de Mg^{2+} para o planejamento fatorial experimental 2^3 (Tabela 8). Ao final, utilizando o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foi desenvolvido mais um ensaio em duplicata na melhor condição encontrada, para fins de comparação entre as duas fontes.

Tabela 8: Condições dos ensaios definidos pelo planejamento fatorial 2^3 - escala piloto.

Variáveis independentes	pH	$[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$
0	-	-	-
A	+	-	-
B	-	+	-
AB	+	+	-
C	-	-	+
AC	+	-	+
BC	-	+	+
ABC	+	+	+

4.2. Escala de bancada

O primeiro objetivo específico da presente dissertação era o de avaliar, em escala de bancada, a eficiência de remoção de fosfato em função do pH, da concentração inicial de fosfato, de amônio e da razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$.

Em escala de bancada, os ensaios foram conduzidos em duplicata em Teste de Jarros. Soluções concentradas de fosfato dissódico (Na_2HPO_4), cloreto de amônio (NH_4Cl), hidróxido de magnésio ($Mg(OH)_2$) e de cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) foram previamente preparadas em balões volumétricos de um (1) litro, utilizando água deionizada, nas concentrações apresentadas na Tabela 9:

Tabela 9: Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios em bancada (balões 1 L).

Balão	Reagente	Ensaio com 50 mg/L PO_4^{3-} inicial	Ensaio com 250 mg/L PO_4^{3-} inicial
Fonte de PO_4^{3-}	Na_2HPO_4	300 mg/L	1492 mg/L
Fonte de NH_4^+	NH_4Cl	564 mg/L	2816 mg/L
Fonte de Mg^{2+}	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	214 mg/L	642 mg/L
		1070 mg/L	3210 mg/L
Fonte de Mg^{2+}	$Mg(OH)_2$	62 mg/L	184 mg/L
		306 mg/L	922 mg/L

A Tabela 10 apresenta as condições experimentais dos ensaios desenvolvidos em escala de bancada e a Figura 8 apresenta a sequência experimental empregada.

Tabela 10: Condições dos experimentos desenvolvidos em escala de bancada.

Ensaio	pH	PO_4^{3-} (mg/L)	$[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]:[NH_4^+]$
0	8	50 mg/L	1:1:5
A	9	50 mg/L	1:1:5
B	8	250 mg/L	1:1:5
AB	9	250 mg/L	1:1:5
C	8	50 mg/L	3:1:5
AC	9	50 mg/L	3:1:5
BC	8	250 mg/L	3:1:5
ABC	9	250 mg/L	3:1:5

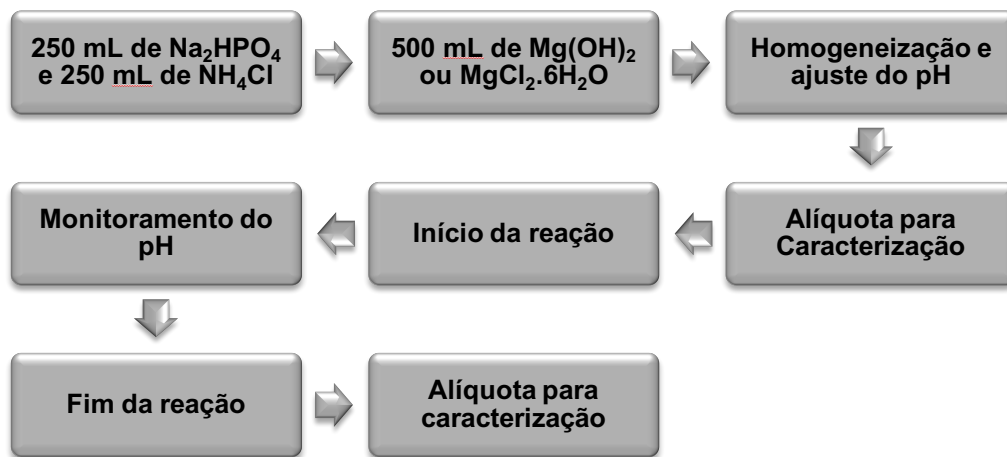


Figura 8: Sequência experimental dos ensaios conduzidos em escala de bancada.

Misturavam-se no Jarro de Teste (Figura 9), 250 mL de solução de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) mais 250 mL de solução de (NH_4Cl) sob agitação de 50 rpm. De acordo com a fonte de Mg^{2+} a ser avaliada, adicionava-se 500 mL de hidróxido de magnésio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ou de cloreto de magnésio hexahidratado ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sob 50 rpm de agitação. A concentração dos reagentes era definida em função da concentração inicial de PO_4^{3-} e da razão $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$ definidas no planejamento experimental (item 4.1). Ao final, o volume de amostra era de um (1) litro.

O volume permanecia em baixa agitação de 50 rpm para homogeneização e ajuste do pH utilizando-se das soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 20% e de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10% (Figura 10).

Uma vez que o pH era ajustado para o valor desejado (pH 8 ou 9), coletava-se uma alíquota para análise em relação aos parâmetros fosfato e nitrogênio amoniacal e aumentava-se a agitação para 300 rpm. O tempo de reação era de uma (1) hora e o pH era monitorado e corrigido durante todo o ensaio com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 20% e de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10%.

Ao fim da reação, a amostra permanecia uma (1) hora em repouso para sedimentação do precipitado (Figura 11). Uma alíquota do sobrenadante era coletada para análise em relação aos parâmetros fosfato e nitrogênio amoniacal, pós-precipitação de estruvita. A remoção do fosfato era determinada a partir da diferença entre as concentrações antes e após a formação de estruvita.

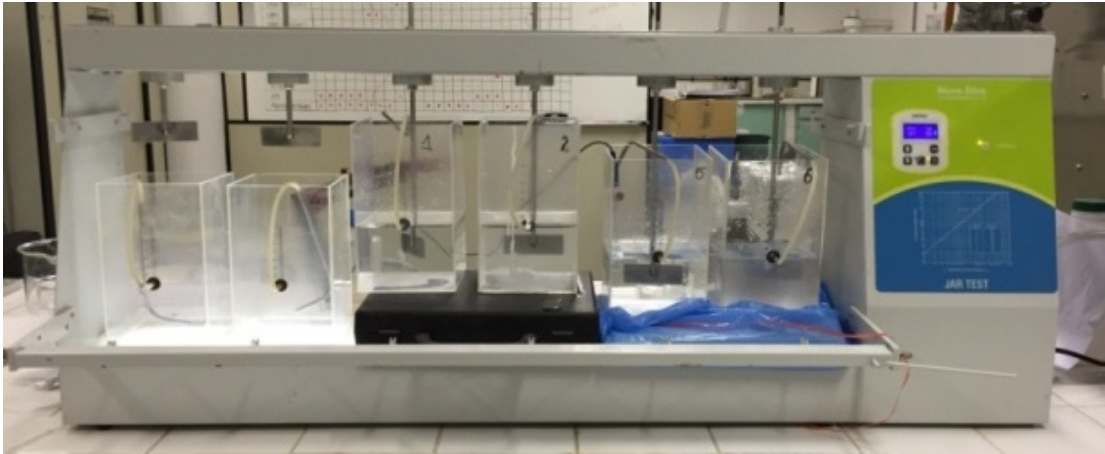


Figura 9: Equipamento de *Jar Test* utilizado para os testes em jarros em escala de bancada.

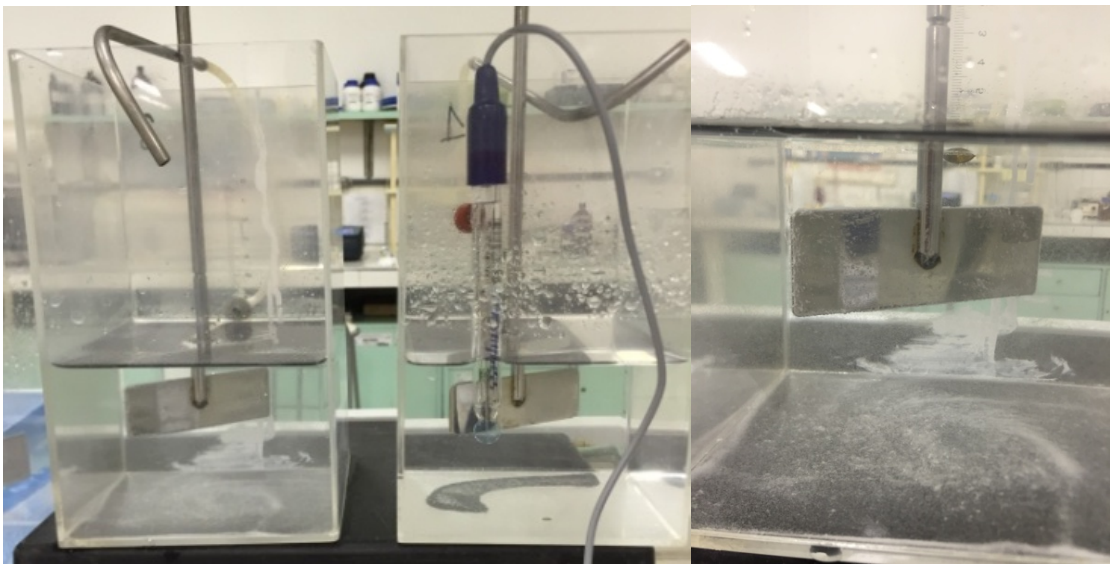


Figura 10: Fase de correção do pH nos Testes de Jarros.

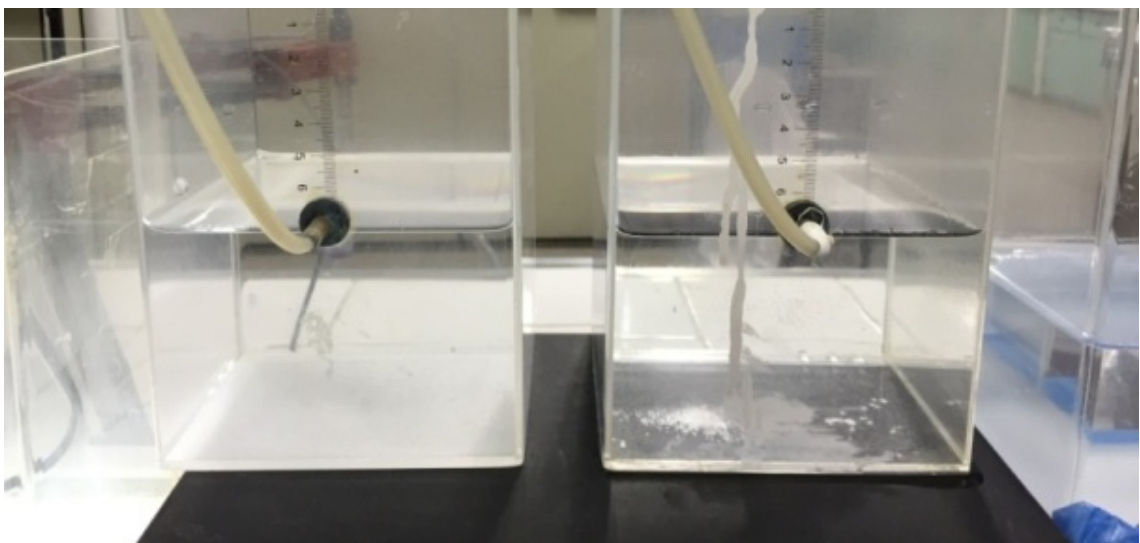


Figura 11: Amostra em repouso para sedimentação do precipitado.

4.3. Escala piloto

O segundo objetivo específico da presente dissertação era o de avaliar, em escala piloto, a eficiência de remoção de fosfato e de amônio em função do pH e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$.

O reator de estruvita em escala piloto foi construído em material de acrílico em formato cônico, com 0,21 m de diâmetro de base, 0,30 m de diâmetro de topo e 1,35 m de altura, perfazendo o volume total de aproximadamente 0,070 m³ (Figura 12).

O reator possuía, na sua parte inferior, uma entrada para injeção de ar; na parte lateral, uma tubulação de recirculação; uma bomba era responsável por promover a recirculação interna no sentido centro-fundo da unidade; e ainda seis dispositivos localizados em diferentes níveis para a retirada de efluentes (Figura 13).

Por tratar-se de efluente sintético, a injeção de ar não foi utilizada nos ensaios desenvolvidos em escala piloto da presente dissertação. Este processo de injeção de ar, empregado anteriormente ao processo de precipitação de estruvita, possui como objetivo a redução da alcalinidade carbonácea no efluente por meio da liberação de CO₂. Na presença de CO₂, o magnésio pode reagir formando carbonatos de magnésio ao invés de estruvita (MICHAŁOWSKI & PIETRZYK, 2006; SCHILLING, 2008).

Outro benefício da remoção da alcalinidade carbonácea é que, com a diminuição de CO₂ no meio, a demanda por NaOH para o aumento do pH diminui (CERRILLO et al., 2014). Porém, a aeração do meio pode promover a remoção de amônia, o que pode ser indesejado quando o objetivo é a formação de estruvita. Para que não ocorra a remoção indesejada de nitrogênio amoniacal, o indicado é que a injeção de ar ocorra em pH ácido. Em pH 4, a espécie predominante do sistema carbonato é o CO₂ (XAVIER, 2012) e praticamente toda a amônia encontra-se na forma de NH₄⁺ (VON SPERLING et al., 2009).

Na parte superior do reator, adaptou-se um agitador mecânico, dotado de haste metálica com hélice do tipo pá, para realização da fase de homogeneização (Figura 14). O volume de efluente sintético utilizado em cada reação de precipitação de estruvita foi de 70 litros.



Figura 12: Reator utilizado para a precipitação de estruvita em escala piloto.

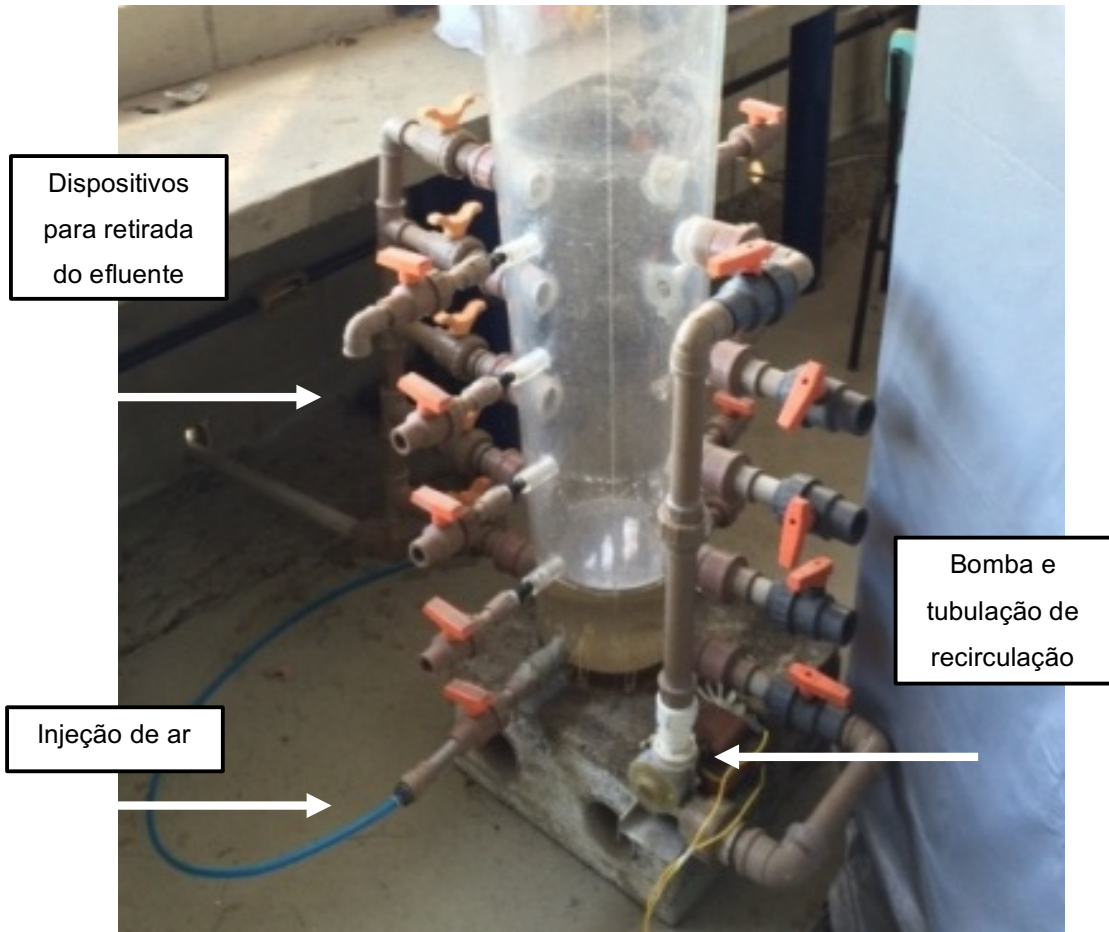


Figura 13: Indicação na Figura das tubulações de recirculação e entrada para injeção de ar.

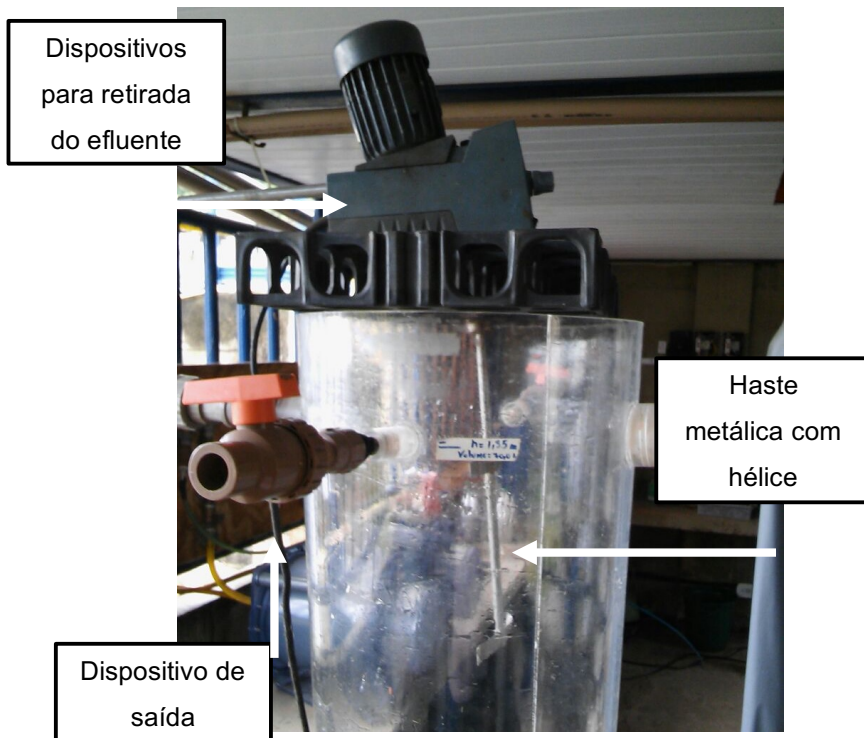


Figura 14: Agitador mecânico dotado de haste metálica com hélice do tipo pá.

Para composição do efluente sintético utilizado na etapa em escala piloto, o volume do reator era preenchido parcialmente com água potável da Companhia Estadual de Águas e Esgotos do Rio de Janeiro (Nova Cedae) e depois adicionavam-se as soluções concentradas de fosfato dissódico (Na_2HPO_4) e de cloreto de amônio (NH_4Cl) previamente dissolvidas em balões volumétricos de 1 L, conforme as concentrações apresentadas na Tabela 11:

Tabela 11: Concentrações das soluções utilizadas nos ensaios em escala piloto (balões 1 L).

Balão	Reagente	$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$
		= 1:1:1	= 3:5:1
Fonte de PO_4^{3-}	Na_2HPO_4		26,16 g/L
Fonte de NH_4^+	NH_4Cl	9,86 g/L	49,28 g/L
Fonte de Mg^{2+}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	37,46 g/L	112,38 g/L
Fonte de Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10,75 g/L	32,25 g/L

Nesta etapa, a concentração inicial de PO_4^{3-} foi de 250 mg/L em todos os ensaios. A Tabela 12 apresenta as condições experimentais dos ensaios desenvolvidos em escala piloto e a Figura 15 apresenta a sequência experimental utilizada.

Tabela 12: Condições dos experimentos desenvolvidos em escala piloto.

Ensaio	pH	$[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$
0	8	1:1	1:1
A	9	1:1	1:1
B	8	5:1	1:1
AB	9	5:1	1:1
C	8	1:1	3:1
AC	9	1:1	3:1
BC	8	5:1	3:1
ABC	9	5:1	3:1

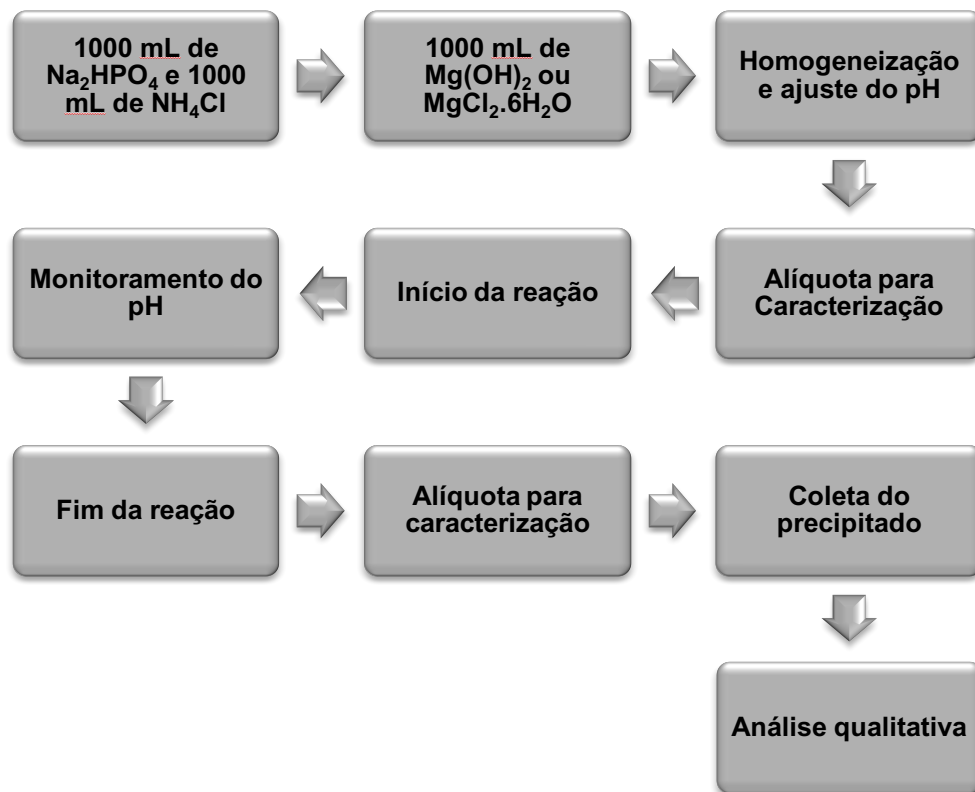


Figura 15: Sequência experimental dos ensaios conduzidos em escala piloto.

O agitador mecânico e a bomba de recirculação foram adaptados para promover a homogeneização no reator sob agitação de 50 rpm e 0,5 L/s, respectivamente. Logo, após a adição de um (1) litro da solução fonte de Mg^{2+} , de acordo com o reagente e concentração desejada, o reator era preenchido com água potável até o nível de 70 litros.

Coletava-se uma alíquota para análise do efluente sintético em relação aos parâmetros fosfato e nitrogênio amoniacal, anterior à precipitação de estruvita. O pH era corrigido de acordo com o ensaio definido (pH 8 ou 9) e iniciava-se a reação sob agitação de 300 rpm e recirculação de 0,5 L/s durante uma (1) hora. Durante a reação, o pH era monitorado continuamente e corrigido para manutenção no nível desejado (pH 8 ou 9), utilizando-se soluções de hidróxido de sódio (NaOH) 20% ou ácido sulfúrico (H_2SO_4) 10%.

Ao final do tempo de reação, o agitador e a bomba de recirculação eram desligados e o efluente permanecia em repouso durante uma (1) hora. Após este tempo, uma alíquota do sobrenadante era coletada para análise em relação aos

parâmetros fosfato e nitrogênio amoniacal do efluente pós-precipitação de estruvita. As remoções de fosfato e amônio eram determinadas a partir da diferença entre as concentrações antes e após a reação de estruvita. Os ensaios foram

O sobrenadante do reator era descartado e o volume restante do reator, formado por água e sólidos precipitados, era homogeneizado, coletado e transferido para um béquer, e levados à estufa a 36°C até que a porção líquida se evaporasse.

Após, o sólido remanescente era raspado do fundo do béquer, sua granulometria reduzida em gral de porcelana e analisado por difração de raios-X para caracterização da fase cristalográfica do precipitado. Os ensaios em escala piloto foram desenvolvidos em duplicata.

4.4. Análises químicas

As análises químicas foram realizadas nos laboratórios de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) e de Tratamento de Águas e de Reúso de Efluentes (LabTare) da UFRJ, conforme metodologias apresentadas na Tabela 13:

Tabela 13: Parâmetros e métodos de análises.

Parâmetro	Método
pH	4500 H ⁺ B. <i>Electrometric Method</i>
Fosfato	4500 - P C. <i>Vanadomolybdophosphoric Acid Colorimetric Method</i>
Nitrogênio amoniacal	4500 - NH ₃ D. <i>Ammonia-Selective Electrode Method</i>

Fonte: (APHA, 1998).

A análise qualitativa da fase cristalográfica do precipitado para identificação da formação de estruvita foi realizada pelo método de espectrometria por difração de raios-X, após secagem e redução da granulometria dos sólidos formados nos ensaios.

A principal aplicação da difração de raios-X refere-se à identificação de compostos inorgânicos cristalinos. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância

crystalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (SCHILLING, 2008).

O padrão difratométrico gerado a partir da aplicação da difração de raios-X foi comparado com o difratograma padrão da estruvita (Figura 16).

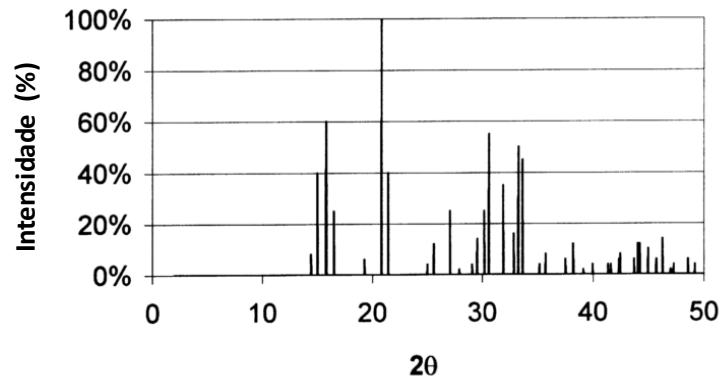


Figura 16: Difratograma padrão da estruvita. Fonte: Ohlinger et al. (1998).

5. RESULTADOS

5.1. Escala de bancada

Em escala de bancada, o objetivo era o de avaliar a eficiência de remoção de fosfato em função do pH, da concentração inicial de fosfato, de amônio e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$. Nesta etapa, a razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ foi 5:1.

Para tanto, em função do planejamento experimental fatorial de ordem 2^3 , foram definidas as seguintes variáveis como condições para a realização dos ensaios: (a) correção do pH para valores iguais a 8,0 e 9,0; (b) fosfato em concentração inicial de 50 mg/L e 250 mg/L; (c) razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em valores de 1:1 e 3:1, com o emprego de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. A razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ ficou estabelecida em 5:1.

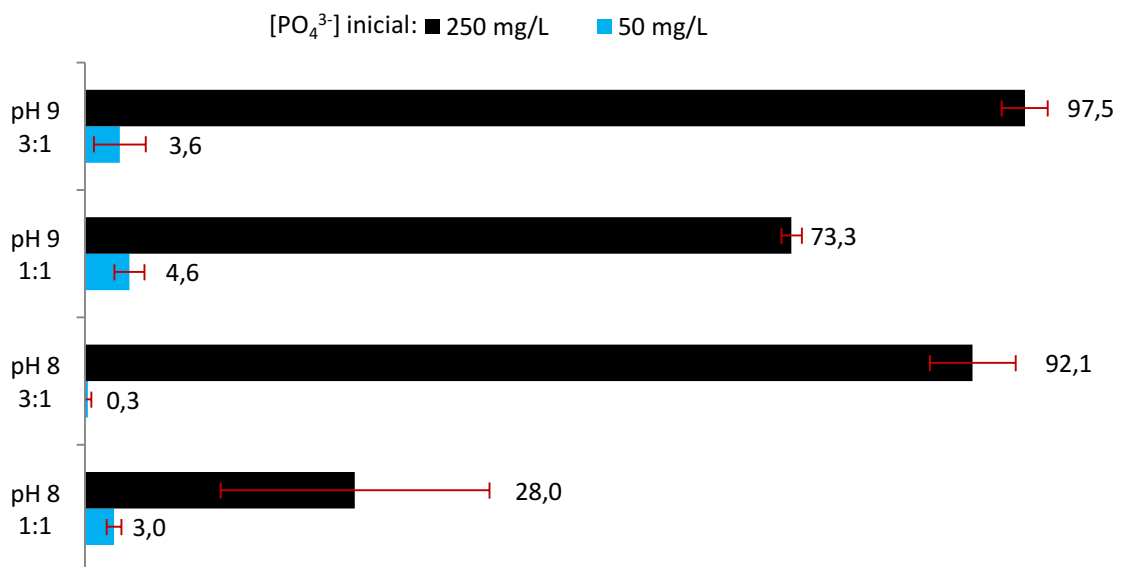
Para fins de organização da discussão dos experimentos realizados, primeiramente são apresentados os resultados relativos ao emprego de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, e posteriormente, ao emprego de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com as respectivas análises estatísticas dos planejamentos experimentais desenvolvidos, utilizando o software *Statistica 13.2*.

5.1.1. Experimentos com adição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Na Tabela 14, estão apresentados os valores de concentração inicial de fosfato e amônio e os valores de concentração final de fosfato. A Figura 17 apresenta os valores médios de remoção de fosfato em função do pH, da concentração inicial de PO_4^{3-} e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ com o emprego do $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Na escala de bancada, não foi investigada a remoção de nitrogênio amoniacal.

Tabela 14: Resultado do planejamento fatorial experimental 2^3 - $Mg(OH)_2$ escala de bancada.

pH [Mg ²⁺]:[PO ₄ ³⁻]	PO ₄ ³⁻ inicial (mg/L)	PO ₄ ³⁻ final (mg/L)	Remoção de PO ₄ ³⁻ (%)	Média	N - NH ₄ ⁺ inicial (mg/L)
pH 8 1:1	50,4	48,6	3,5	3,0 ± 0,8	44,2
	48,9	47,7	2,4		48,2
pH 8 3:1	50,4	50,4	0,0	0,3 ± 0,4	53,2
	48,0	47,7	0,5		65,0
pH 9 1:1	50,7	48,9	3,5	4,6 ± 1,6	51,4
	50,0	47,2	5,7		40,8
pH 9 3:1	53,7	50,7	5,5	3,6 ± 2,7	51,2
	51,0	50,1	1,7		57,4
pH 8 1:1	234,8	146,0	37,8	28,0 ± 13,9	206,0
	228,9	187,4	18,1		193,7
pH 8 3:1	219,3	10,6	95,2	92,1 ± 4,5	217,8
	243,8	26,1	88,9		251,1
pH 9 1:1	242,2	63,1	74,0	73,3 ± 1,1	211,6
	245,2	67,5	72,5		171,1
pH 9 3:1	219,3	1,7	99,2	97,5 ± 2,4	217,8
	197,8	8,3	95,8		303,2

Figura 17: Remoções de fosfato (%) em função do pH, estequiometria [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] e concentração inicial de PO₄³⁻ - $Mg(OH)_2$ escala de bancada.

Na Figura 17 observa-se que, em concentrações iniciais de fosfato de cerca de 50 mg/L, o aumento do pH e o excesso de magnésio pouco influenciaram o aumento da remoção do fosfato. O aumento do pH não ocasionou o aumento esperado na remoção de fosfato. Na condição $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}] = 1$, o aumento do pH de 8 para 9 ocasionou aumento de 3,0% para 4,6%. Na condição de excesso de magnésio, $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}] = 3$, o aumento do pH ocasionou aumento de 0,3% para 3,6% na remoção de fosfato.

Em relação ao excesso de magnésio, o resultado foi ainda mais inesperado: o aumento na razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1:1 para 3:1 ocasionou diminuição na remoção de fosfato, ainda que pequena. Mantido o valor do pH em 8, o aumento na razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1:1 para 3:1 ocasionou diminuição na remoção de fosfato de 3,0% para 0,3%. Na condição de pH igual a 9, a adição de magnésio em excesso proporcionou uma diminuição de 4,6% para 3,6% na remoção de fosfato (Figura 15).

Britton (2005) afirma que, para remoção de fósforo maior que 80% por meio da precipitação de estruvita, é necessária uma concentração inicial de fosfato no sobrenadante de digestor de lodo maior que 40 mg/L. Os resultados aqui apresentados sugerem que a concentração inicial de 50 mg/L de PO_4^{3-} no efluente sintético ainda parece ser baixa para precipitação de estruvita.

Um fator que pode ter contribuído para a baixa remoção de fosfato foi a baixa saturação no meio reacional, pois efluentes com supersaturação mais baixa são caracterizados por um tempo de indução de formação de estruvita mais longo (OHLINGER et al., 1999; CH BOUROPOULOS et al., 2000; ALI & SCHNEIDER, 2005; BHUIYAN et al., 2008). O efluente sintético apresentava apenas cloreto de amônio (NH_4Cl) e fosfato dissódico (Na_2HPO_4) dissolvidos em água deionizada.

A operação de reator de estruvita em batelada parece não ser o mais indicado para meios com baixas concentrações. Von Munch & Barr (2001) utilizaram reator de estruvita operando em modo contínuo com valor de pH mantido em 8,5 e concentração de 61 mg/L PO_4^{3-} . Apesar da concentração inicial de PO_4^{3-} ser ligeiramente superior à concentração inicial de PO_4^{3-} de 50 mg/L, a remoção de fosfato alcançada por estes autores foi de 94%.

Para as concentrações iniciais de fosfato de cerca de 250 mg/L, o aumento do pH e da razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ influenciaram positivamente, e de forma significativa, a remoção do fosfato (Figura 17).

Nesta condição de concentração inicial de fosfato de 250 mg/L, mantida a razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ em 3:1, o aumento do valor do pH de 8 para 9 ocasionou aumento de 92,1% para 97,5%. Na condição de razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ em 1:1, o aumento do valor do pH de 8 para 9 foi ainda mais significativo, ocasionando um aumento de 28,0% para 73,3%.

Em relação ao excesso de magnésio, a influência do aumento da razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ foi mais significativa em pH 8. Mantido o valor do pH em 8, o aumento na razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ de 1:1 para 3:1 aumentou a remoção de fosfato de 28,0% para 92,1%. Na condição de pH igual a 9, a adição de magnésio em excesso proporcionou um aumento de 73,3% para 97,5% na remoção de fosfato (Figura 17). Diversos autores reportaram esse impacto positivo do excesso de magnésio na remoção de fosfato (STEFANOWICZ et al., 1992a; ÇELEN & TÜRKER, 2001; WANG et al., 2005; ZHANG et al., 2009; XAVIER, 2012; ESCUDERO et al., 2015).

O $Mg(OH)_2$ possui propriedade básica e, quando dissociado em água, provoca o aumento do pH do meio. Apesar de ter sido realizado o controle do pH com solução ácida (H_2SO_4 10%), esse aumento provocado pela dissociação do $Mg(OH)_2$ pode ter contribuído para a alta remoção de fosfato de cerca de 92,1% em pH 8. Katsuura (1998) também concluiu que o aumento da razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ era mais significativo na remoção de fosfato em pH 8 quando comparado com pH 9.

5.1.2. Análise estatística - $Mg(OH)_2$ escala de bancada

A seguir, estão apresentadas as análises estatísticas dos resultados do planejamento experimental desenvolvido em escala de bancada utilizando o $Mg(OH)_2$, realizadas por meio do software *Statistica 13.2*.

A Tabela 15 apresenta os dados da análise de variância (ANOVA) desenvolvida pelo software *Statistica 13,2* para os resultados de remoção de fosfato.

O valor de p (p -level) indica a significância do fator analisado de acordo com o intervalo de significância adotado. Neste caso, o intervalo de confiança estabelecido foi de 95%. Desta forma, variáveis com valores de $p < 0,05$ apresentam importância estatística significativa.

Tabela 15: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.

ANOVA; Variável: Remoção de fosfato (%); R-sqr=,98983; Adj:,97965 Planejamento fatorial 2^3 $Mg(OH)_2$ escala de bancada 3 fatores em dois níveis; MS Residual=32,19786 DV: Remoção de fosfato (%)					
Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)pH	733,445	1	733,445	22,779	0,002029
(2)Concentração inicial PO_4^{3-}	17553,134	1	17553,134	545,165	0,000000
(3)[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]	1656,961	1	1656,961	51,462	0,000182
1 by 2	500,334	1	500,334	15,539	0,005589
1 by 3	295,245	1	295,245	9,170	0,019164
2 by 3	1953,125	1	1953,125	60,660	0,000108
1*2*3	352,894	1	352,894	10,960	0,012931
Erro	225,385	7	32,198		
Total SS	22153,580	14			

Observa-se que todas as variáveis independentes apresentaram importância significativa no modelo desenvolvido, bem como as suas interações. A Figura 18 a seguir mostra a correlação dos valores experimentais obtidos e os valores previstos pelo modelo, gerando uma curva com coeficiente de correlação R^2 de 0,98983 e valor do R^2 ajustado de 0,97965 para os experimentos de remoção de fosfato em escala de bancada com adição de $Mg(OH)_2$, o que indica que o modelo descreve bem o comportamento das variáveis.

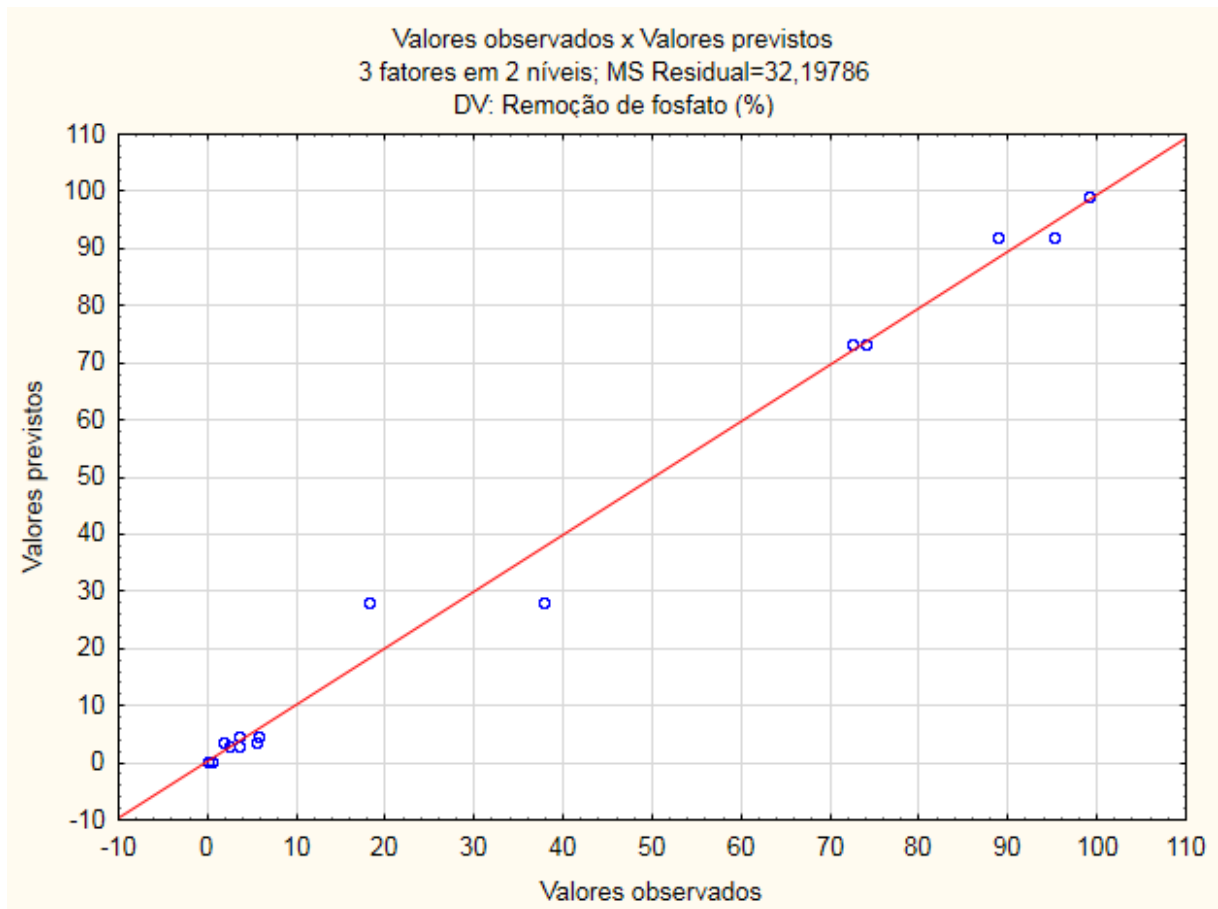


Figura 18: Gráfico dos valores observados x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.

O Diagrama de Pareto apresentado a seguir (Figura 19) representa de forma gráfica os fatores estatisticamente significativos em ordem decrescente. Os efeitos que ultrapassam a linha vermelha ($p=0,05$) são significativos estatisticamente. É possível perceber o efeito significativo e positivo da concentração inicial de fosfato na eficiência de remoção de fosfato, bem como da interação da concentração inicial de fosfato com a razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$.

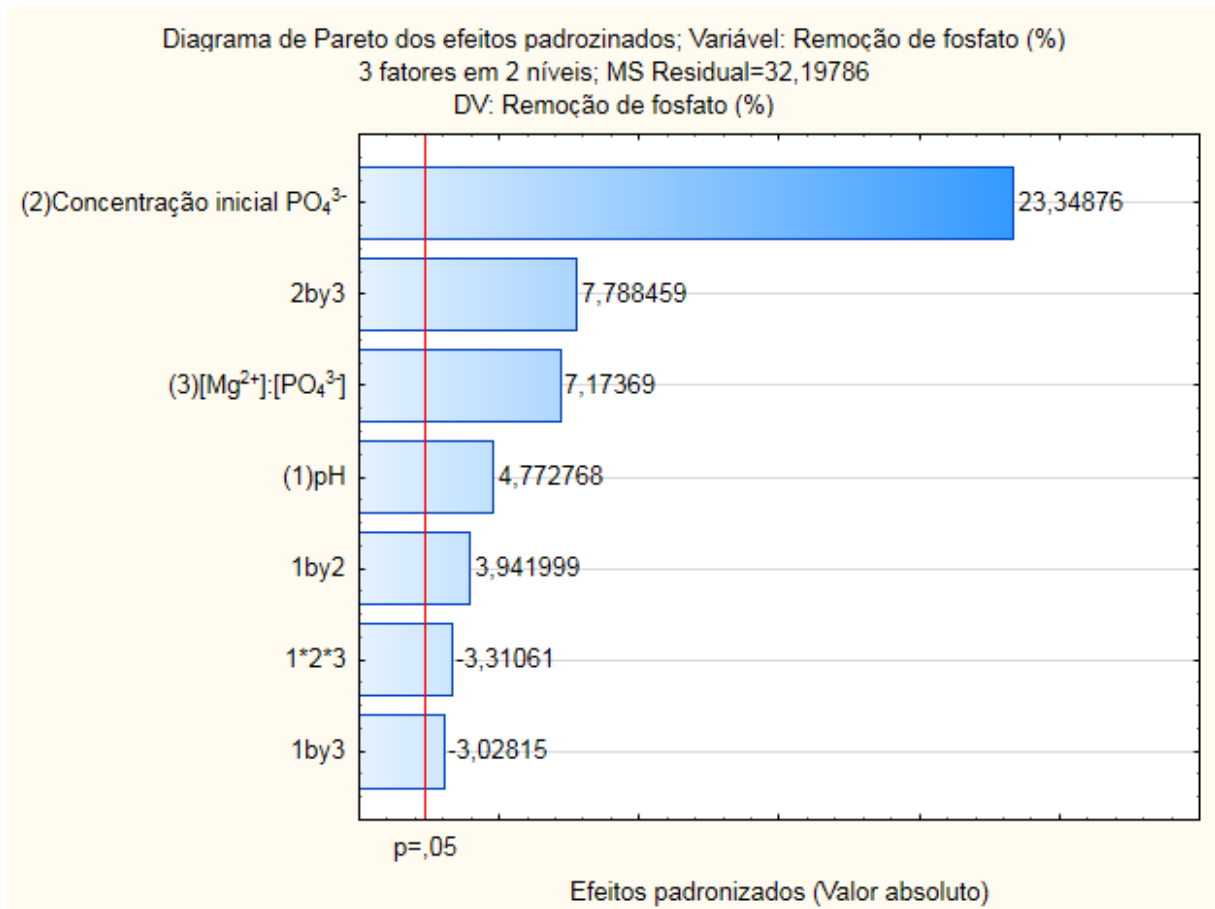


Figura 19: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala de bancada.

Os efeitos estimados (Tabela 16) permitem identificar a influência dos efeitos estudados. Valores positivos de $t(7)$ na Tabela 16 indicam influência positiva, enquanto que valores negativos indicam influência negativa no processo. A análise dos valores $t(7)$ indicam que as três variáveis independentes influenciam de forma positiva, enquanto que a interação pH x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e a interação das três variáveis possuem efeito negativo na remoção de fosfato.

Tabela 16: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala de bancada.

Efeitos estimados; Variável: Remoção de fosfato (%); R-sqr=,98983; Adj:,97965 Planejamento fatorial 2^3 $Mg(OH)_2$ escala de bancada 3 fatores em dois níveis; MS Residual=32,19786 DV: Remoção de fosfato (%)										
Fatores	Efeitos	Std.Err.	t(7)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	37,981	1,505	25,243	0,00000004	34,423	41,539	37,981	1,505	34,423	41,539
(1)pH	14,363	3,009	4,773	0,00202920	7,247	21,478	7,181	1,505	3,623	10,739
(2)Concentração inicial PO_4^{3-}	70,263	3,009	23,349	0,00000007	63,147	77,378	35,131	1,505	31,573	38,689
(3)[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]	21,588	3,009	7,174	0,00018157	14,472	28,703	10,794	1,505	7,236	14,352
1 by 2	11,863	3,009	3,942	0,00558901	4,747	18,978	5,931	1,505	2,373	9,489
1 by 3	-9,113	3,009	-3,028	0,01916448	-16,228	-1,997	-4,556	1,505	-8,114	-0,998
2 by 3	23,438	3,009	7,788	0,00010812	16,322	30,553	11,719	1,505	8,161	15,277
1*2*3	-9,963	3,009	-3,311	0,01293064	-17,078	-2,847	-4,981	1,505	-8,539	-1,423

A seguir, são apresentados os gráficos de superfície para a remoção de fosfato utilizando o $Mg(OH)_2$ em escala de bancada. As Figuras 20 e 21 apresentam a interação entre a concentração inicial de PO_4^{3-} x [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}] em pH 8 na remoção de fosfato. As Figuras 22 e 23 apresentam a mesma interação em pH 9.

É possível observar a importância da concentração inicial de PO_4^{3-} e da razão molar [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}] na remoção de fosfato. Em concentrações iniciais de PO_4^{3-} na faixa de 50 a 150 mg/L, tanto em pH 8 quanto em pH 9, a remoção de fosfato situa-se na faixa de 40 a 60% para a condição de excesso de magnésio 3:1 em relação ao fosfato. Acima de 200 mg/L de concentração inicial de PO_4^{3-} , a remoção de fosfato aumenta de cerca de 76%, podendo atingir cerca de 96% em concentrações iniciais de 250 mg/L de PO_4^{3-} .

Observa-se, no entanto, que o efeito positivo do excesso de magnésio em relação ao fosfato foi maior em pH 8. Considerando-se a concentração inicial de fosfato de 250 mg/L, a relação equimolar [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}] em pH 8 permitiu uma remoção de cerca de 36% de fosfato, enquanto que, nas mesmas condições de concentração inicial de fosfato e razão molar [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}], o pH 9 permitiu a remoção de cerca de 80% de fosfato.

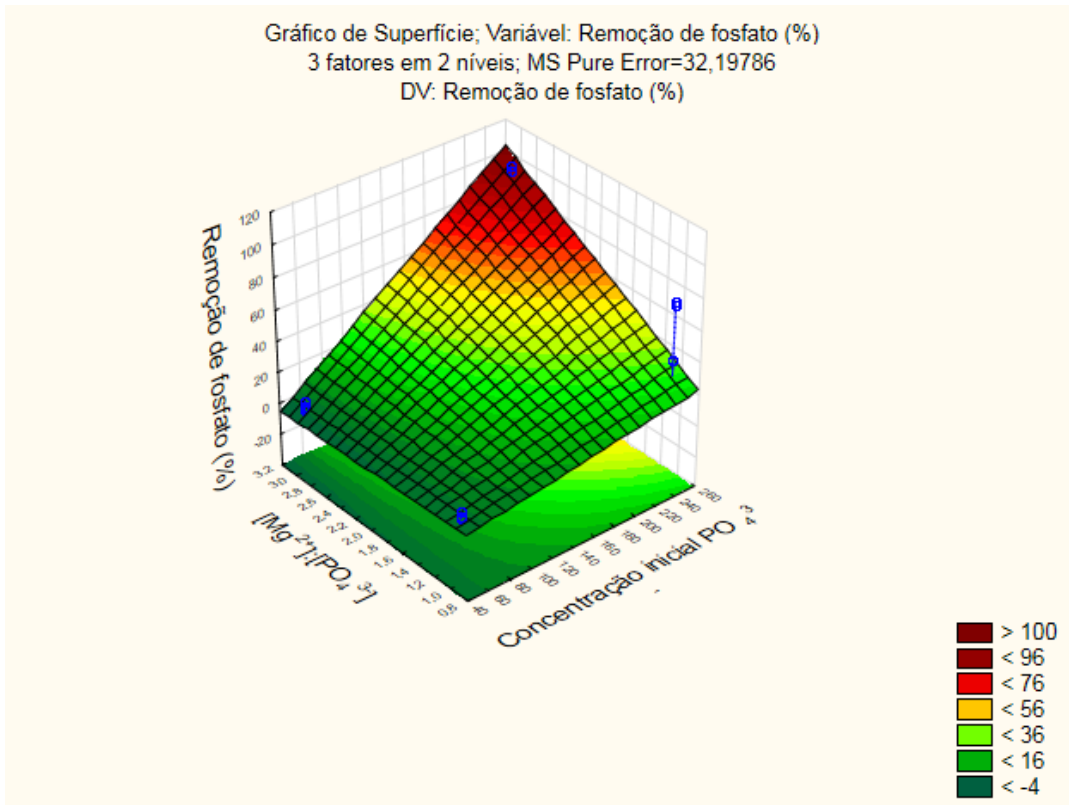


Figura 20: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻]) na remoção de fosfato (%) em pH 8) - Mg(OH)₂ em escala de bancada.

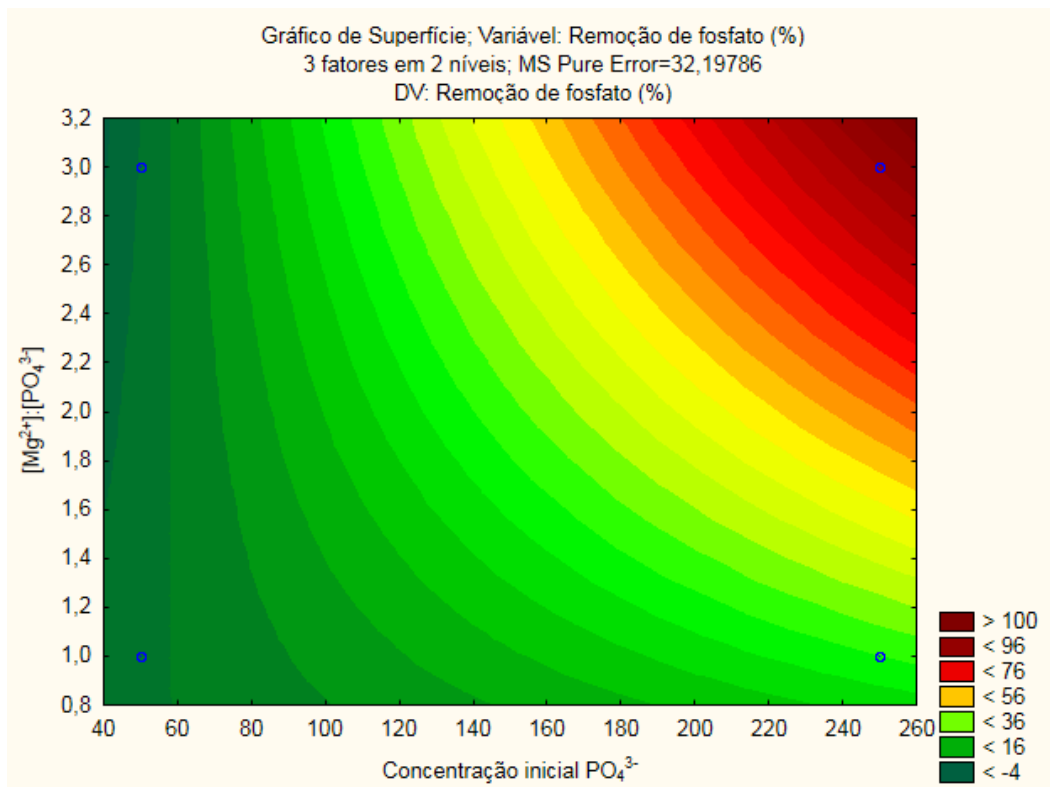


Figura 21: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻]) na remoção de fosfato (%) em pH 8) - Mg(OH)₂ em escala de bancada.

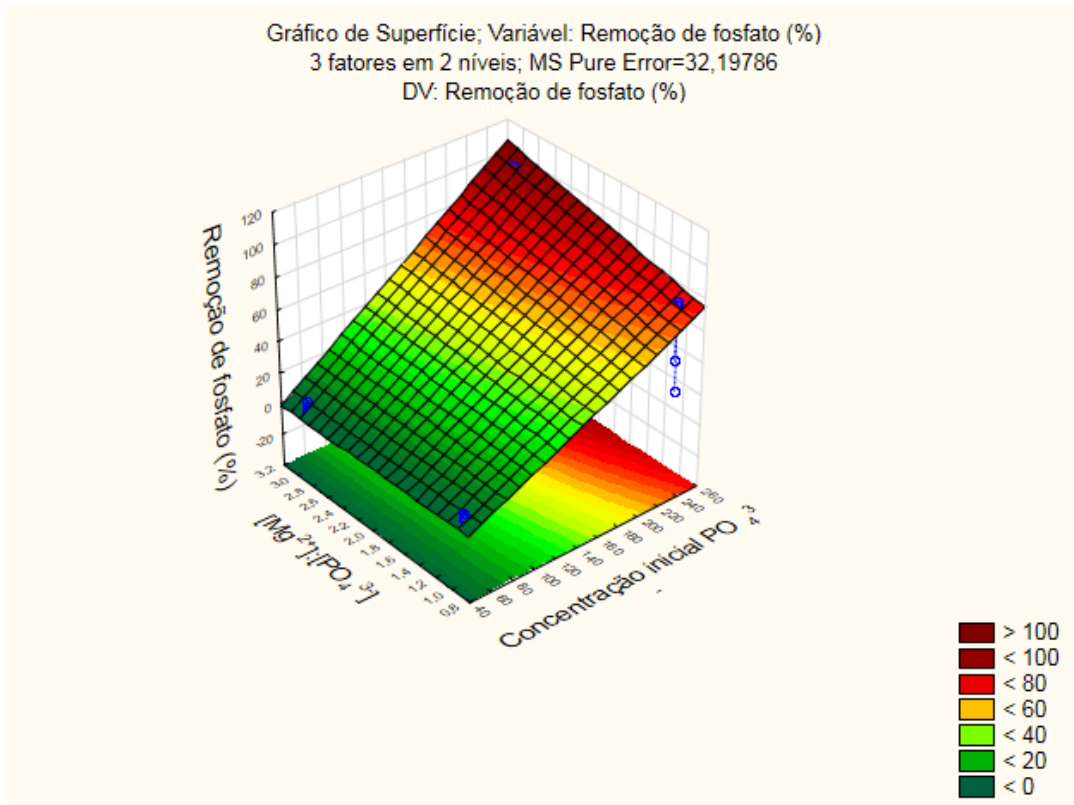


Figura 22: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻]) na remoção de fosfato (%) em pH 9) - Mg(OH)₂ em escala de bancada.

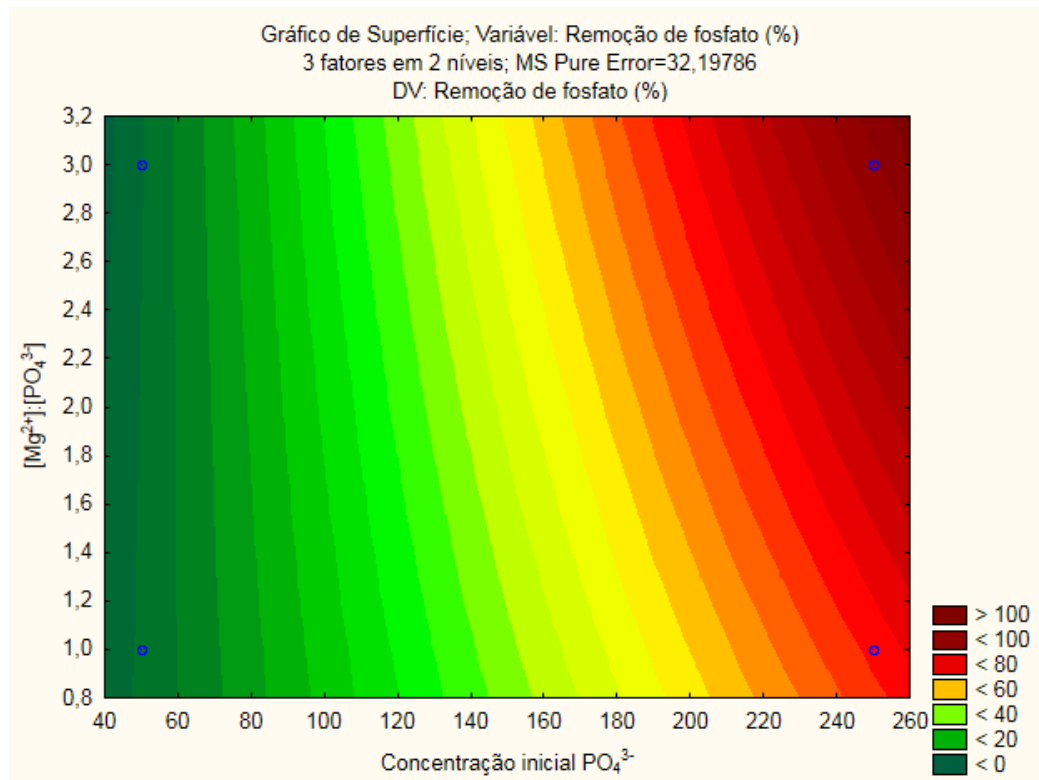


Figura 23: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻]) na remoção de fosfato (%) em pH 9) - Mg(OH)₂ em escala de bancada.

5.1.3. Experimentos com adição de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Na Tabela 17, são apresentados os valores de concentração inicial de fosfato e amônio e os valores de concentração final de fosfato. Os valores médios de remoção de fosfato em função do pH do meio, da concentração inicial de PO_4^{3-} e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ utilizando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ encontram-se na Tabela 17 e na Figura 24.

Assim como ocorrido com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, observa-se que, nas concentrações iniciais de PO_4^{3-} de 50 mg/L, o aumento do pH e o excesso de magnésio pouco influenciaram na remoção de fosfato. A baixa saturação no meio, assim ocorrido nos ensaios com adição do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, parece ter contribuído para a baixa remoção de fosfato (Figura 24).

Mantidos os valores de concentração inicial de PO_4^{3-} em 50 mg/L e pH em 9, o aumento da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1 para 3, ocasionou a diminuição da remoção de fosfato de 7,6% para 4,0%. Já para valor de pH igual a 8 e mesma concentração de PO_4^{3-} , o excesso de magnésio proporcionou um aumento de 2,4% para 7,2% na remoção de fosfato.

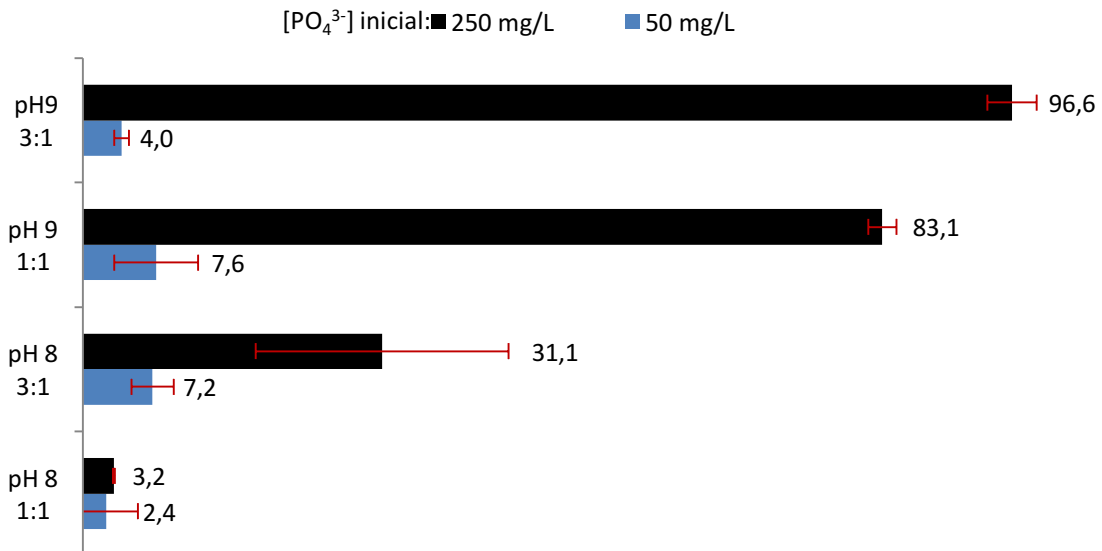
Em relação ao pH, mantida a razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em 1, o aumento do pH de 8 para 9 ocasionou um aumento na remoção de fosfato de 2,4% para 7,6%. Na condição de razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ mantida em 3, o aumento do pH diminuiu a remoção de fosfato de 7,2% para 4,0%.

Para concentrações iniciais de fosfato de cerca de 250 mg/L, assim como ocorrido com o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, tanto o aumento do pH de 8 para 9 quanto da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1:1 para 3:1 tiveram efeito significativo no aumento da remoção. Para o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, o pH teve um efeito mais significativo do que o aumento da dose de magnésio (Figura 24).

Mantida a razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em 1, o aumento do pH de 8 para 9 aumentou a remoção de 3,2% para 83,1%. Na razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em 3, o aumento do pH de 8 para 9 aumentou a remoção de 31,1% para 96,6%. Comparando-se remoção de fosfato em função da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em 1, o excesso de magnésio ocasionou o aumento da remoção de 3,2% para 31,1% em pH 8 e de 83,1% para 96,6% em pH 9.

Tabela 17: Resultado do planejamento fatorial experimental 2^3 - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala de bancada.

pH [Mg ²⁺]:[PO ₄ ³⁻]	PO ₄ ³⁻ inicial (mg/L)	PO ₄ ³⁻ final (mg/L)	Remoção de PO ₄ ³⁻ (%)	Média	N - NH ₄ ⁺ inicial (mg/L)
pH 8 1:1	50,7	50,7	0,0	2,4 ± 3,3	53,7
	50,7	48,3	4,7		54,6
pH 8 3:1	54,3	49,5	8,7	7,2 ± 2,2	65,0
	52,5	49,5	5,6		57,4
pH 9 1:1	55,4	49,5	10,7	7,6 ± 4,4	56,4
	51,9	49,5	4,5		50,6
pH 9 3:1	52,5	50,7	3,4	4,0 ± 0,8	60,2
	53,1	50,7	4,5		65,4
pH 8 1:1	242,2	234,8	3,1	3,2 ± 0,1	267,1
	233,3	225,9	3,2		219,7
pH 8 3:1	230,4	180,1	21,8	31,1 ± 13,2	213,3
	252,6	150,4	40,4		279,5
pH 9 1:1	243,7	43,9	82,0	83,1 ± 1,5	247,9
	237,8	37,9	84,1		238,9
pH 9 3:1	246,7	12,8	94,8	96,6 ± 2,6	299,3
	242,2	3,9	98,4		267,1

Figura 24: Remoções de fosfato (%) em função do pH, estequiometria [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] e concentração inicial de PO₄³⁻ - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala de bancada.

5.1.4. Análise estatística - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala de bancada

A seguir, estão apresentadas as análises estatísticas dos resultados do planejamento experimental desenvolvido em escala de bancada utilizando o $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, realizadas por meio do software *Statistica 13.2*.

A Tabela 18 apresenta a tabela de análise de variância (ANOVA) para os resultados de remoção de fosfato utilizando o cloreto de magnésio hexahidratado.

Variáveis com valores de $p < 0,05$ apresentam importância estatística significativa. Analisando-se o p (p-level) para o intervalo de confiança 95% adotado, percebe-se que duas interações não apresentaram importância significativa do ponto de vista estatístico: a interação entre o pH e o excesso de magnésio e a interação entre as três variáveis.

Tabela 18: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ em escala de bancada.

ANOVA; Variável: Remoção de fosfato (%); R-sqr=,98969; Adj:,98068 Planejamento fatorial 2^3 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala de bancada 3 fatores em 2 níveis; MS Residual=27,16812 DV: Remoção de fosfato (%)					
Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)pH	5435,376	1	5435,376	200,064	0,000001
(2)Concentração inicial PO_4^{3-}	9297,781	1	9297,781	342,231	0,000000
(3)[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]	454,756	1	454,756	16,739	0,003479
1 by 2	5137,306	1	5137,306	189,093	0,000001
1 by 3	130,531	1	130,531	4,805	0,059741
2 by 3	407,031	1	407,031	14,982	0,004737
1*2*3	8,851	1	8,851	0,326	0,583831
Erro	217,345	8	27,168		
Total SS	21088,974	15			

A Figura 25 a seguir apresenta a correlação dos valores experimentais obtidos e os valores previstos pelo o modelo, gerando uma curva com coeficiente de correlação R^2 de 0,98969 e valor do R^2 ajustado de 0,98068 para os experimentos de remoção de fosfato em escala de bancada com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, indicando que o modelo descreve bem o comportamento das variáveis.

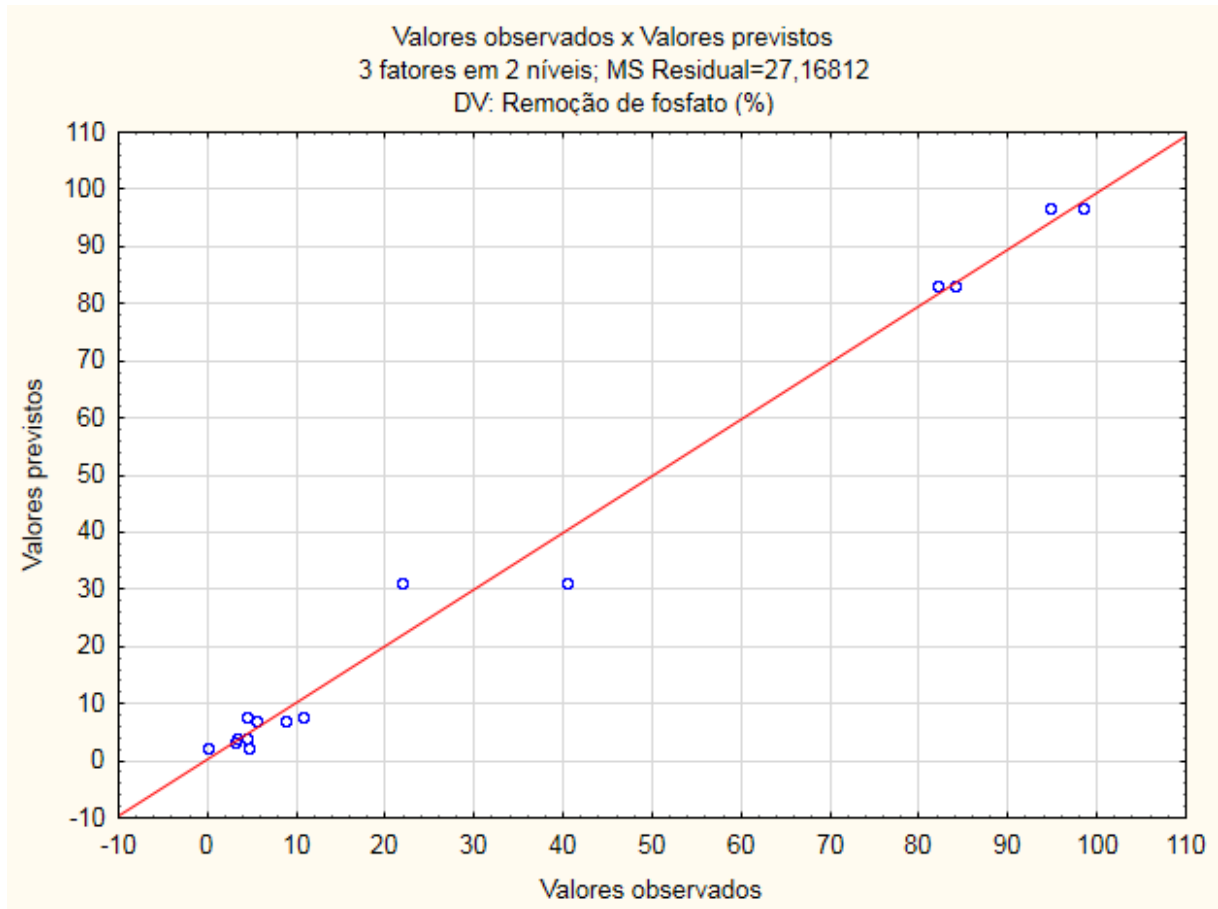


Figura 25: Gráfico dos valores observado x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.

O Diagrama de Pareto apresentado na Figura 26 demonstra a importância das variáveis no processo, demonstrando as variáveis que apresentam efeito estatisticamente significativo. É possível observar o efeito significativo e positivo quando se aumenta a concentração inicial de PO_4^{3-} de 50 mg/L para 250 mg/L. O pH e a interação do pH com a concentração inicial de fosfato também demonstraram efeito positivo e significativo.

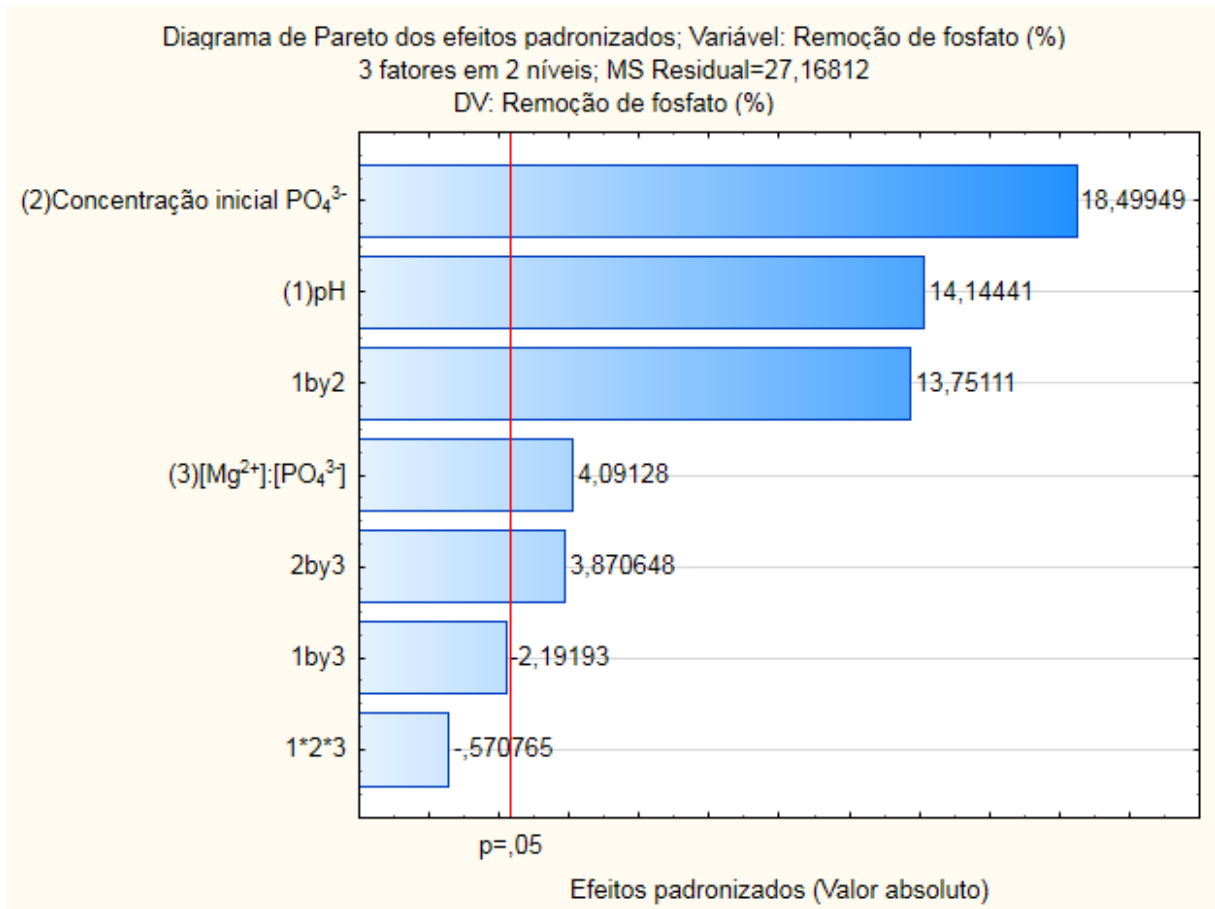


Figura 26: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.

Os efeitos estimados (Tabela 19) indicam, assim como utilizando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, que a interação entre o pH e o excesso de magnésio, bem como a interação das três variáveis independentes, possuem efeito negativo na remoção de fosfato.

Tabela 19: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2^3 - $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.

Efeitos estimados; Variável: Remoção de fosfato (%); R-sqr=,98969; Adj:,98068 Planejamento fatorial 2^3 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ escala de bancada 3 fatores em 2 níveis; MS Residual=27,16812 DV: Remoção de fosfato (%)										
Fatores	Effect	Std.Err.	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	29,369	1,303	22,538	0,000000	26,364	32,374	29,369	1,303	26,364	32,374
(1)pH	36,863	2,606	14,144	0,000001	30,853	42,872	18,431	1,303	15,426	21,436
(2)Concentração inicial PO_4^{3-}	48,213	2,606	18,499	0,000000	42,203	54,222	24,106	1,303	21,101	27,111
(3)[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]	10,663	2,606	4,091	0,003479	4,653	16,672	5,331	1,303	2,326	8,336
1 by 2	35,838	2,606	13,751	0,000001	29,828	41,847	17,919	1,303	14,914	20,924
1 by 3	-5,712	2,606	-2,192	0,059741	-11,722	0,297	-2,856	1,303	-5,861	0,149
2 by 3	10,088	2,606	3,871	0,004737	4,078	16,097	5,044	1,303	2,039	8,049
1*2*3	-1,487	2,606	-0,571	0,583831	-7,497	4,522	-0,744	1,303	-3,749	2,261

A seguir estão apresentados os gráficos de superfície da remoção de fosfato utilizando o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada. As Figuras 27 e 28 apresentam a interação entre a concentração inicial PO_4^{3-} x $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato em pH 8, enquanto que as Figuras 29 e 30 apresentam a mesma interação em pH 9.

Comparando-se as Figuras 27 e 28 às Figuras 20 e 21, é possível observar que a contribuição do excesso de magnésio em relação ao fosfato foi semelhante em ambos os casos, produzindo efeito significativo à medida que se aumenta o excesso de magnésio. Porém, a remoção de fosfato em pH 8, concentração inicial de 250 mg/L de PO_4^{3-} e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ igual a 3:1, foi bem menor para o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em relação ao $\text{Mg}(\text{OH})_2$. No caso do cloreto de magnésio hexahidratado, a influência do aumento do pH na remoção de fosfato foi mais significativa.

É possível observar nas Figuras 27 e 28 que, mesmo com o aumento do excesso de magnésio e da concentração inicial de PO_4^{3-} , a remoção de fosfato pouco aumenta, atingindo pouco mais de 20%, ao passo que, em pH 9, uma concentração inicial de PO_4^{3-} de 250 mg/L permite a remoção de mais de 80% de fosfato, mesmo em condições equimolares de fosfato e magnésio.

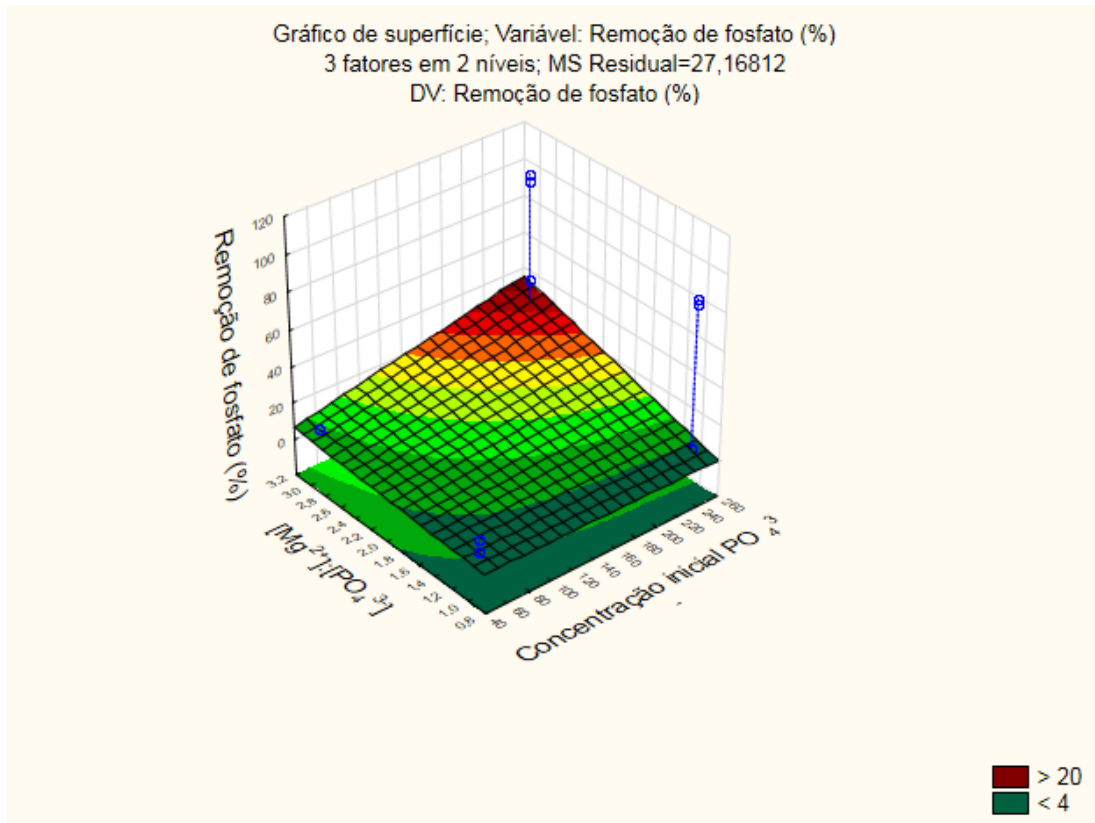


Figura 27: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] na remoção de fosfato (%) em pH 8) - MgCl₂.6H₂O em escala de bancada.

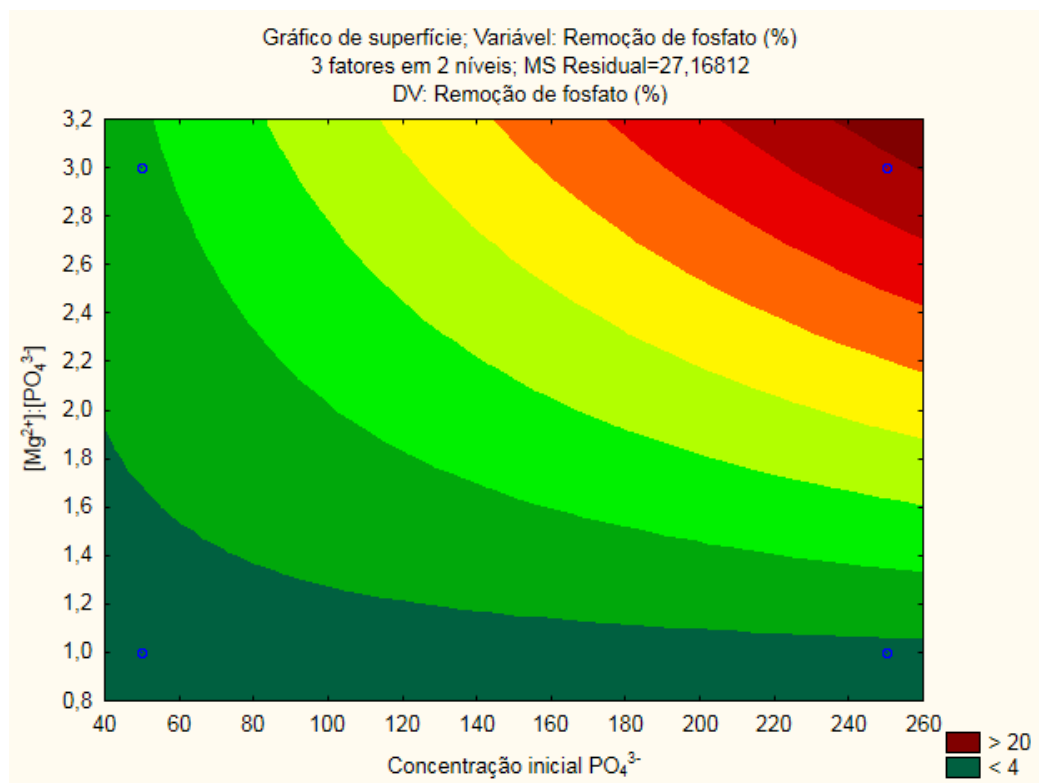


Figura 28: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] na remoção de fosfato (%) em pH 8) - MgCl₂.6H₂O em escala de bancada.

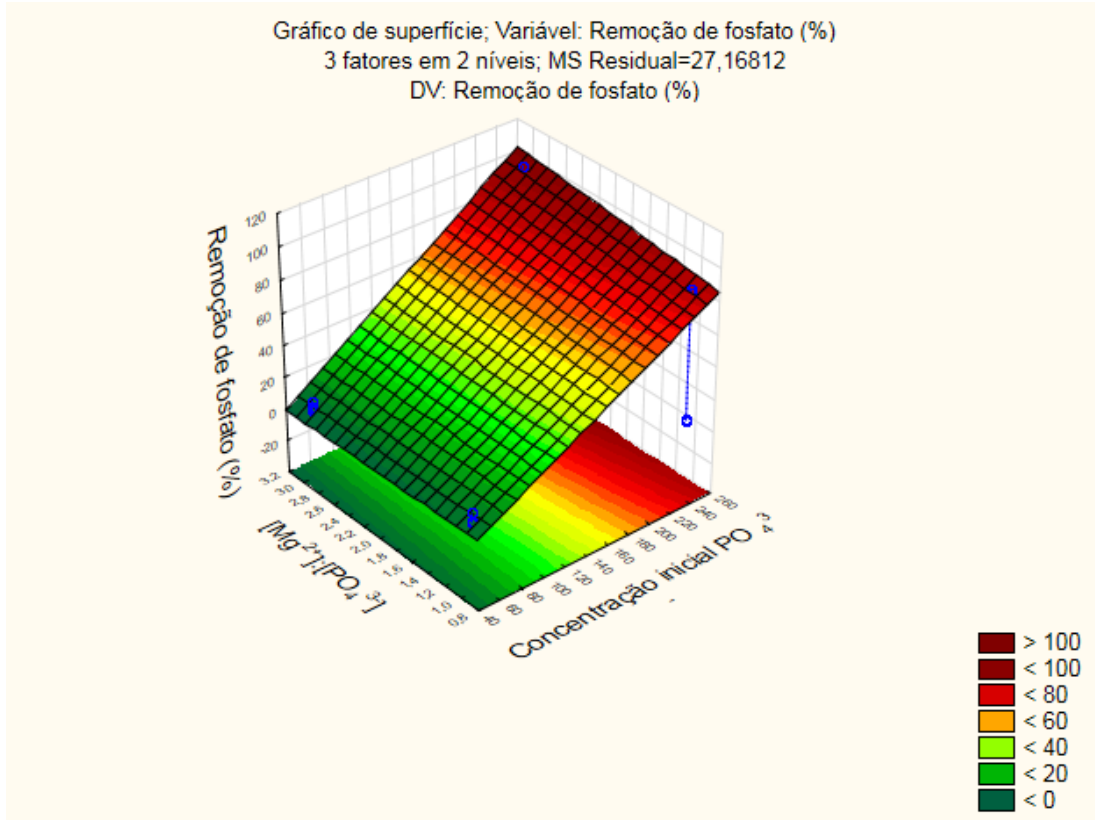


Figura 29: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] na remoção de fosfato (%) em pH 9) - MgCl₂.6H₂O em escala de bancada.

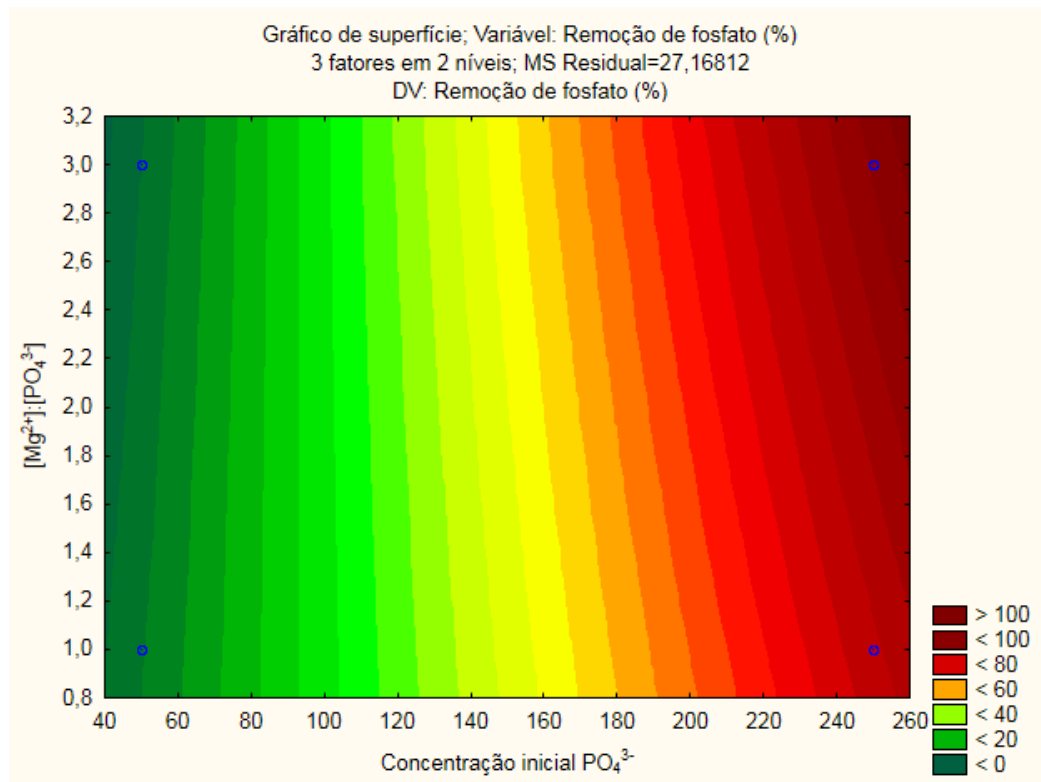


Figura 30: Gráfico de superfície (Concentração inicial PO₄³⁻ x [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] na remoção de fosfato (%) em pH 9) - MgCl₂.6H₂O em escala de bancada.

5.2. Escala piloto

Em escala piloto, o objetivo era o de avaliar a eficiência de remoção de fosfato e de amônio em função do pH e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$.

Para tanto, em função do planejamento experimental fatorial de ordem 2^3 , foram definidas as seguintes variáveis como condições para a realização dos ensaios: (a) correção do pH para valores iguais a 8,0 e 9,0; (b) razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em valores de 1:1 e 5:1; (c) razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em valores de 1:1 e 3:1, com o emprego de $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A concentração inicial de PO_4^{3-} ficou mantida em cerca de 250 mg/L.

O planejamento experimental fatorial de ordem 2^3 em escala piloto foi desenvolvido utilizando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A opção pelo $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ocorreu devido à sua característica básica que, para o grande volume empregado em escala piloto (70 L), demandaria menos solução básica (NaOH) para elevação do pH. Para fins de comparação com o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foram desenvolvidos mais dois ensaios, em duplicata, utilizando o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nas seguintes condições: pH 9 e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 3:5:1$ e pH 9 e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 3:1:1$.

A partir dos resultados obtidos em escala de bancada para remoção de fosfato tanto para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ quanto para o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, observou-se que, nas concentrações mínimas de PO_4^{3-} de 50 mg/L definidas no planejamento experimental, a influência do pH e do excesso de Mg^{2+} na remoção de fosfato não foi significativa. Desta forma, e no intuito de se avaliar a influência do excesso de NH_4^+ em relação ao PO_4^{3-} na remoção de fosfato, o planejamento experimental em escala piloto foi alterado. A concentração inicial de PO_4^{3-} ficou mantida em cerca de 250 mg/L e a razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ foi adotada como nova variável independente.

Uma vez que a estruvita é formada em concentrações equimolares de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} , tanto na condição equimolar quanto de excesso de amônio em relação ao fosfato, $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 1:1$ ou 5:1, a remoção máxima teórica de nitrogênio amoniacal por precipitação de estruvita seria a mesma, de 1 mol de NH_4^+ . Na condição de excesso, isso representaria 20% do nitrogênio amoniacal presente na solução, ao passo que na condição equimolar, representaria a remoção de 100% do nitrogênio amoniacal.

Para as mesmas condições de pH e de razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$, mesmo que a diminuição na concentração de NH_4^+ fosse a mesma, a porcentagem (%) de PO_4^{3-} removida seria 5 vezes menor para a condição $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 5:1$ em relação à condição $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 1:1$, o que poderia causar a falsa impressão de que a condição $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 1:1$ fosse mais eficiente do que a condição $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 5:1$ em termos de remoção de NH_4^+ (%).

Para facilitar a compreensão na comparação entre as remoções de nitrogênio amoniacal com e sem o excesso, $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 1:1$ e $5:1$, optou-se por corrigir o valor de íon amônio removido (%), na condição $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 5:1$, multiplicando-o por 5.

Para fins de organização da discussão dos experimentos realizados, primeiramente são apresentados os resultados relativos ao emprego de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, com as respectivas análises estatísticas dos planejamento experimental desenvolvido para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, utilizando o software *Statistica 13.2*. Posteriormente, são apresentados os resultados relativos ao emprego do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

5.2.1. Experimentos com adição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Na Tabela 20, estão apresentados os valores de concentração inicial e final de amônio e fosfato. Os valores médios de remoção de fosfato em função do pH do meio, da concentração inicial de PO_4^{3-} e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ utilizando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ encontram-se na Tabela 20 e na Figura 31.

É possível perceber o efeito positivo do aumento do pH e da razão molar em todos os ensaios. Quando considerada apenas a porção máxima de amônio que poderia reagir para formação de estruvita, observa-se que a remoção de nitrogênio amoniacal foi maior do que a remoção de fosfato em quase todos os ensaios, exceto na condição pH 9 e razão $[\text{NH}_4^+]:[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1:3:1. Na condição pH 9 e $[\text{NH}_4^+]:[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ 5:3:1, a remoção de nitrogênio amoniacal foi superior à máxima esperada, podendo ter ocorrido a volatilização de amônia livre neste valor de pH.

Pastor et al. (2010) também observaram o efeito da volatilização de amônia livre durante os experimentos de precipitação de estruvita. Em todos os ensaios

conduzidos em valor de pH igual a 8,7, o número de mols de amônio removido foi maior do que o número de mols de magnésio removido. Essa remoção de amônio, segundo o autor, foi devido à volatilização pela conversão a NH_3 .

Tabela 20: Resultado do planejamento fatorial experimental 2^3 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ escala piloto.

pH [NH_4^+]:[PO_4^{3-}] [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]	PO_4^{3-} inicial (mg/L)	PO_4^{3-} final (mg/L)	Remoção média de PO_4^{3-} (%)	N - NH_4^+ inicial (mg/L)	N - NH_4^+ final (mg/L)	Remoção média de NH_4^+ (%)
pH 8 1:1	249,6	218,5		45,5	30,8	
1:1	260,0	231,9	$11,7 \pm 1,2$	46,8	33,0	$30,9 \pm 1,8$
pH 8 1:1	263,0	187,4		47,6	24,3	$37,2 \pm$
3:1	225,9	190,4	$22,2 \pm 9,2$	46,3	34,6	16,6
pH 9 1:1	273,3	162,3		46,3	29,0	
1:1	221,5	193,4	$26,7 \pm$	38,5	29,2	$30,8 \pm 9,3$
1:1			19,7			
pH 9 1:1	261,5	97,1		59,5	25,0	
3:1	242,2	120,8	$56,5 \pm 8,0$	47,1	24,3	$53,2 \pm 6,9$
pH 8 5:1	246,7	132,7		284,6	250,1	$10,9 \pm 0,4$
1:1	242,2	112,0	$50,0 \pm 5,4$	293,8	262,7	$(54,5)^1$
pH 8 5:1	243,7	43,9		201,1	164,8	$18,9 \pm 1,1$
3:1	248,2	60,1	$78,9 \pm 4,4$	272,7	219,2	$(94,5)^1$
pH 9 5:1	257,0	123,8		309,9	262,7	$13,9 \pm 1,9$
1:1	233,3	94,2	$55,7 \pm 5,5$	272,7	238,7	$(69,5)^1$
pH 9 5:1	240,8	17,2		196,2	155,2	$20,5 \pm 0,6$
3:1	245,2	11,3	$94,2 \pm 1,8$	194,2	155,2	$(102,5)^1$

¹valores de remoção de amônio (%) multiplicados por 5.

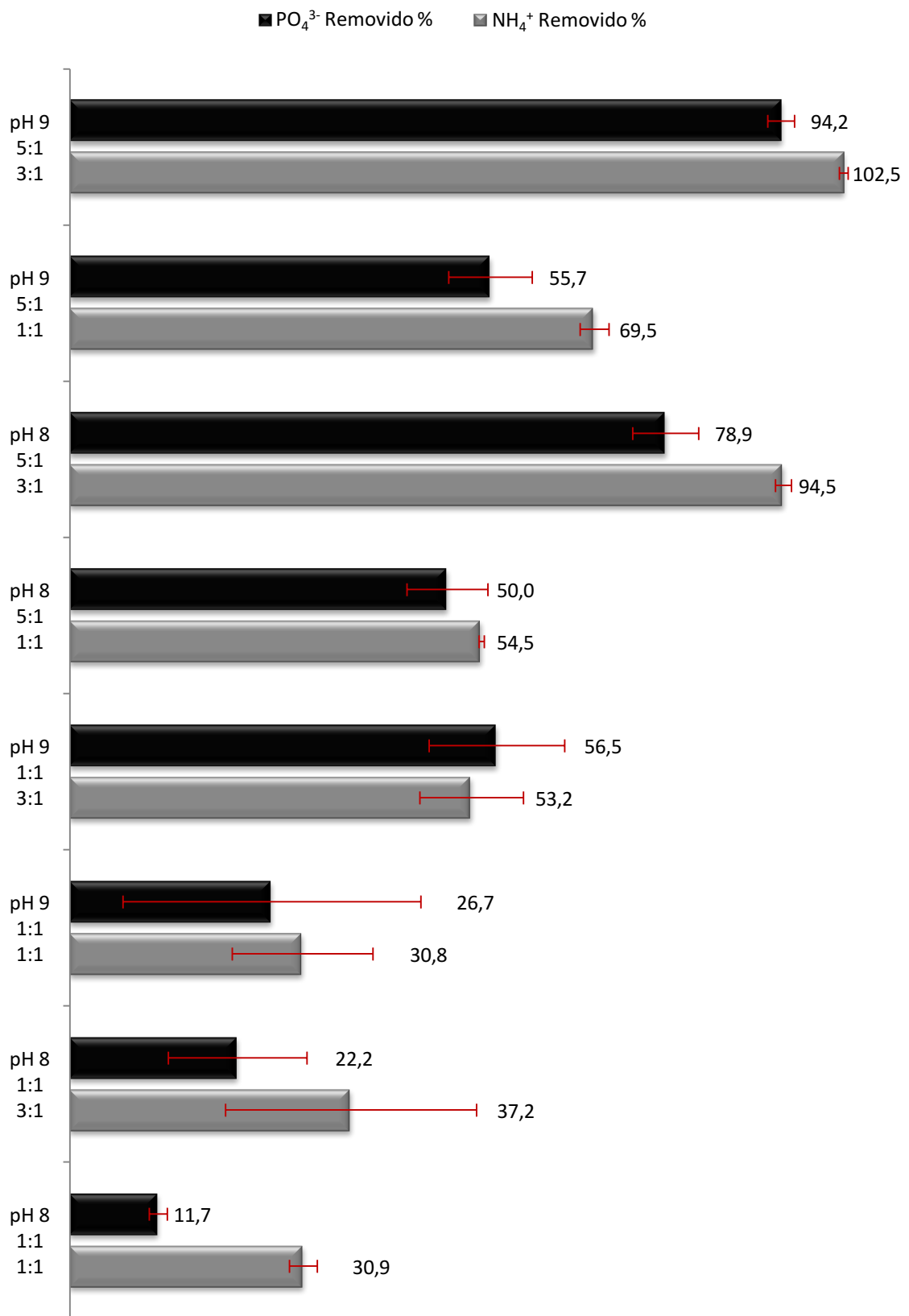


Figura 31: Remoções de fosfato e nitrogênio amoniacal (%) em função do pH, estequiometria [NH₄⁺]:[PO₄³⁻] e [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] em concentração inicial de PO₄³⁻ de 250 mg/L - Mg(OH)₂ escala piloto.

Observa-se em todos os casos que o excesso de nitrogênio contribuiu significativamente na remoção do fosfato. Comparando-se a condição de pH 9 e razão $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]=3$, o aumento da razão $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1:1 para 5:1 resultou no aumento da remoção de fosfato de 56,5% para 94,2%.

Outros autores também observaram essa contribuição do excesso de nitrogênio. Guadie et al. (2014) observaram aumento de 65% para 90% na remoção de fosfato aumentando a razão N:P de 1 para 10. Já Capdevielle et al. (2013) observaram aumento de 20% para 90% na remoção de fosfato aumentando a razão N:P de 1 para 3.

Esses resultados encontrados condizem com as afirmações de alguns autores de que o excesso de NH_4^+ contribui para a remoção de PO_4^{3-} (CAPDEVIELLE et al., 2013; GUADIE et al., 2014; STRATFUL et al., 2001; WANG et al., 2005).

Segundo Stratful et al. (2001), o excesso de amônio parece ter efeito estabilizante no pH, o que influencia positivamente na remoção. Além disso, de acordo com Capdevielle et al. (2013), além da capacidade tampão, como o NH_4^+ participa da formação de estruvita, o seu excesso contribui para o aumento na supersaturação.

5.2.2. Análise estatística - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ escala piloto

A seguir, estão apresentadas as análises estatísticas dos resultados do planejamento experimental desenvolvido em escala piloto utilizando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$, realizadas por meio do software *Statistica 13.2*. Inicialmente, são apresentadas as análises do ponto de vista da remoção de fosfato e, posteriormente, da remoção de nitrogênio amoniacal.

5.2.2.1. Remoção de fosfato

A Tabela 21 apresenta a análise de variância (ANOVA) desenvolvida pelo software *Statistica 13,2* para os resultados da remoção de fosfato em escala piloto com adição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Analisando-se o p (p-level) para o intervalo de confiança 95% adotado, observa-se que as interações entre as variáveis não apresentaram importância significativa do ponto de vista estatístico. Entretanto, mostraram-se relevantes a influência do pH e das razões molares $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$.

Tabela 21: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto - para a remoção de fosfato.

ANOVA; Variável: Remoção de fosfato (%); R-sqr=,94656; Adj:,89979 Planejamento fatorial 2^3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ escala piloto 3 fatores em 2 níveis; MS Residual=79,68 DV: Remoção de fosfato (%)					
Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)pH	1232,010	1	1232,010	15,462	0,004343
(2) $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	6544,810	1	6544,810	82,139	0,000018
(3) $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$	2899,823	1	2899,823	36,393	0,000312
1 by 2	200,223	1	200,223	2,513	0,151583
1 by 3	207,360	1	207,360	2,602	0,145366
2 by 3	182,250	1	182,250	2,287	0,168892
1*2*3	23,522	1	23,522	0,295	0,601707
Erro	637,440	8	79,680		
Total SS	11927,438	15			

A Figura 32 a seguir apresenta a correlação dos valores experimentais obtidos e os valores previstos para o modelo, gerando uma curva com coeficiente de correlação R^2 de 0,94656 e valor do R^2 ajustado de 0,89979 para os experimentos de remoção de fosfato em escala piloto com adição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, indicando que o modelo descreve relativamente bem o comportamento das variáveis.

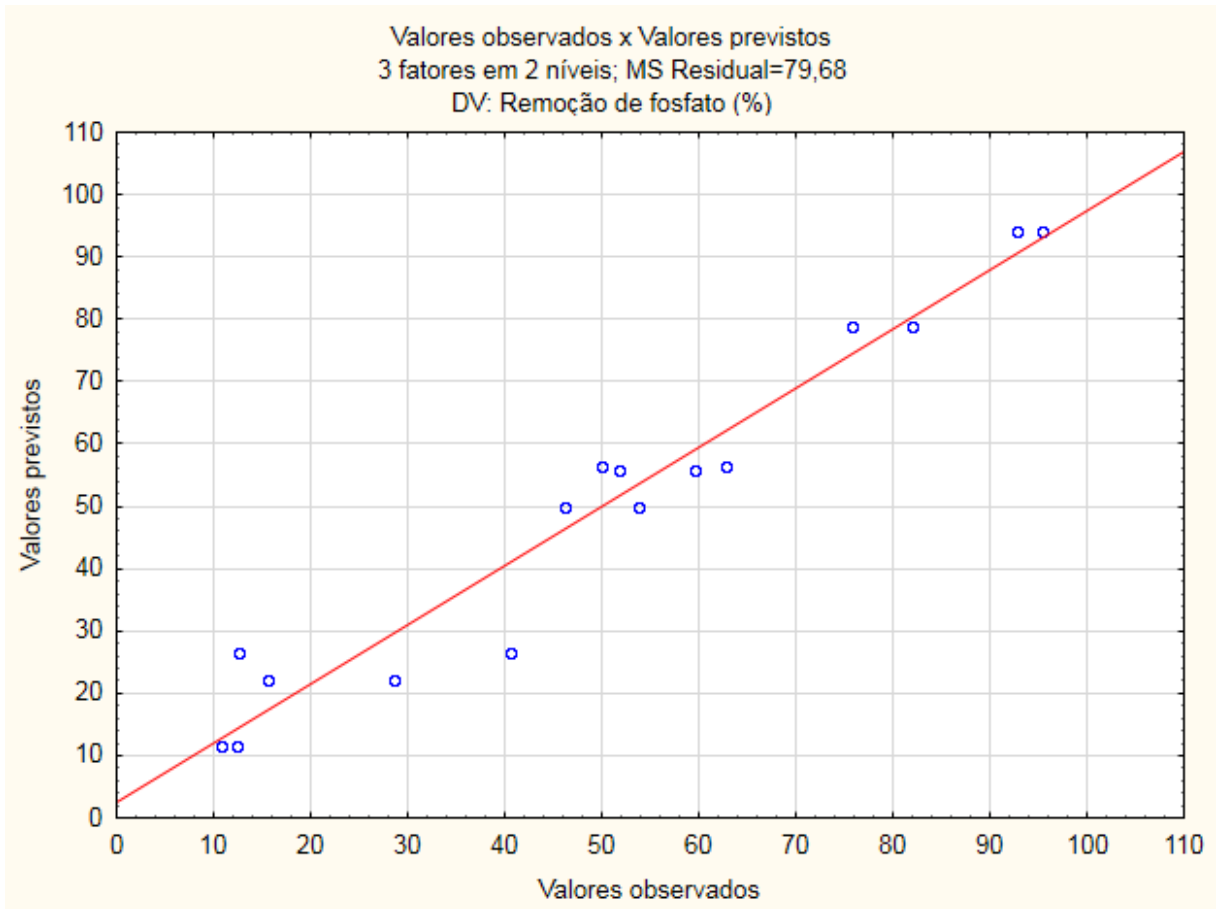


Figura 32: Gráfico dos valores observados x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de fosfato.

O Diagrama de Pareto apresentado a seguir (Figura 33) demonstra na forma de gráfico a importância das variáveis no processo. Nele podem ser observadas as variáveis que apresentam efeito estatisticamente significativo. É observável a importância do excesso de amônio em relação à quantidade de fosfato para a remoção de fosfato. Também apresentaram efeito significativo e positivo a relação $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ e o pH.

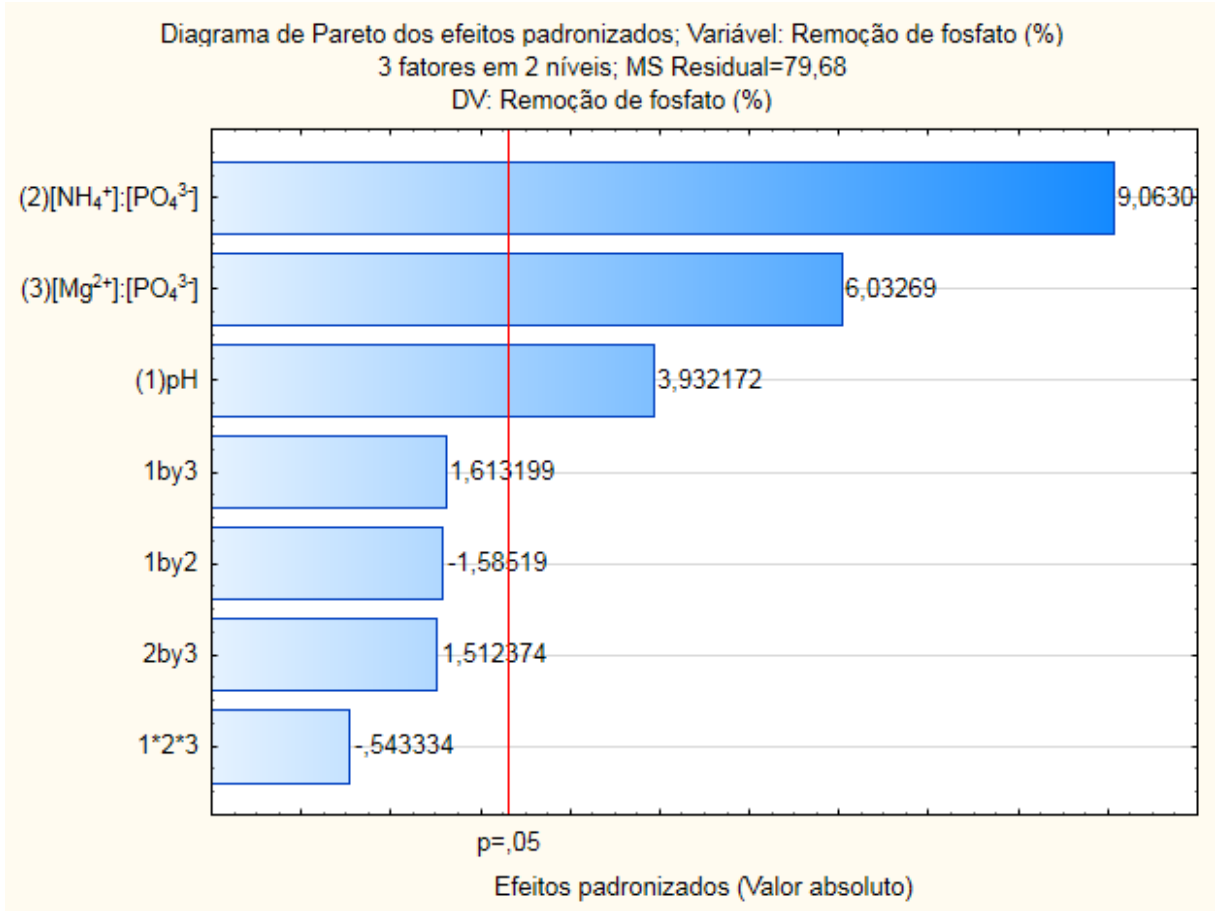


Figura 33: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2³ - Mg(OH)₂ em escala piloto - para a remoção de fosfato.

Os efeitos estimados (Tabela 22) indicam que a variável com efeito mais significativo nos experimentos desenvolvidos em escala piloto foi a razão molar [NH₄⁺]:[PO₄³⁻], seguido pela razão [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] e pelo pH.

Tabela 22: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2³ - Mg(OH)₂ em escala piloto - para a remoção de fosfato.

Efeitos estimados; Variável: Remoção de fosfato (%); R-sqr=,94656; Adj:,89979 Planejamento fatorial 2 ³ Mg(OH) ₂ escala piloto 3 fatores em 2 níveis; MS Residual=79,68 DV: Remoção de fosfato (%)										
Fatores	Effect	Std.Err.	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	49,463	2,232	22,165	0,000000	44,316	54,609	49,463	2,232	44,316	54,609
(1)pH	17,550	4,463	3,932	0,004343	7,258	27,842	8,775	2,232	3,629	13,921
(2)[NH ₄ ⁺]:[PO ₄ ³⁻]	40,450	4,463	9,063	0,000018	30,158	50,742	20,225	2,232	15,079	25,371
(3)[Mg ²⁺]:[PO ₄ ³⁻]	26,925	4,463	6,033	0,000312	16,633	37,217	13,463	2,232	8,316	18,609
1 by 2	-7,075	4,463	-1,585	0,151583	-17,367	3,217	-3,538	2,232	-8,684	1,609
1 by 3	7,200	4,463	1,613	0,145366	-3,092	17,492	3,600	2,232	-1,546	8,746
2 by 3	6,750	4,463	1,512	0,168892	-3,542	17,042	3,375	2,232	-1,771	8,521
1*2*3	-2,425	4,463	-0,543	0,601707	-12,717	7,867	-1,213	2,232	-6,359	3,934

A seguir, estão apresentados os gráficos de superfície para a remoção de fosfato utilizando o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em escala piloto. As Figuras 34 e 35 apresentam a interação entre a razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] \times [\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ em pH 8, enquanto que as Figuras 36 e 37 apresentam a mesma interação para o pH 9.

É possível observar o efeito significativo e positivo do aumento da razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ tanto em pH 8 quanto em pH 9. Porém, o efeito positivo do excesso de magnésio na remoção de fosfato é mais significativo quanto maior for a razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$. O excesso de magnésio foi mais significativo em pH 9.

Observa-se também que, para se alcançar um mesmo valor de remoção de fosfato, à medida que a razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ aumenta, a demanda de magnésio em excesso em relação ao fosfato diminui.

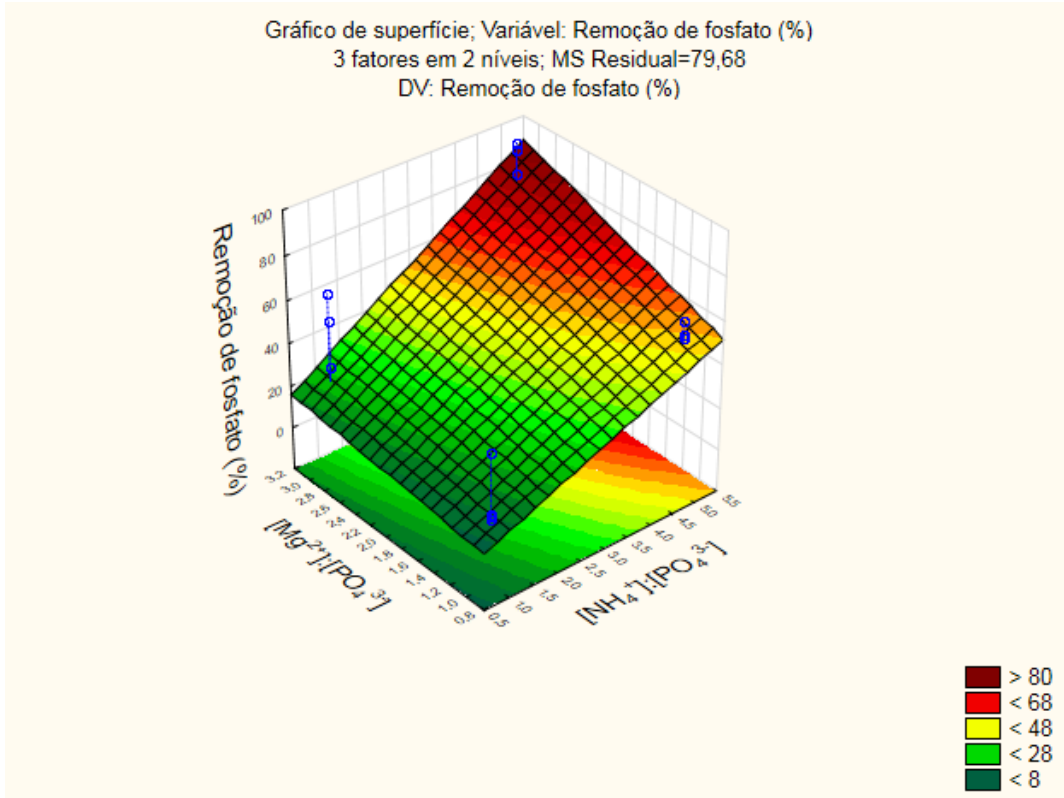


Figura 34: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.

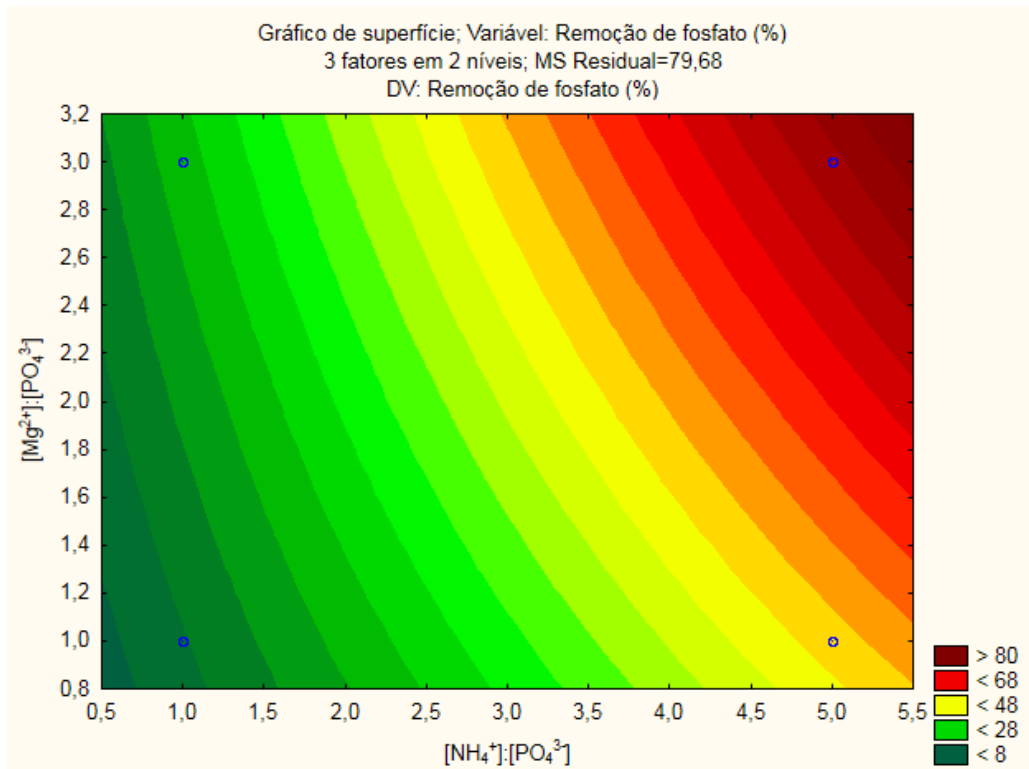


Figura 35: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de fosfato (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.

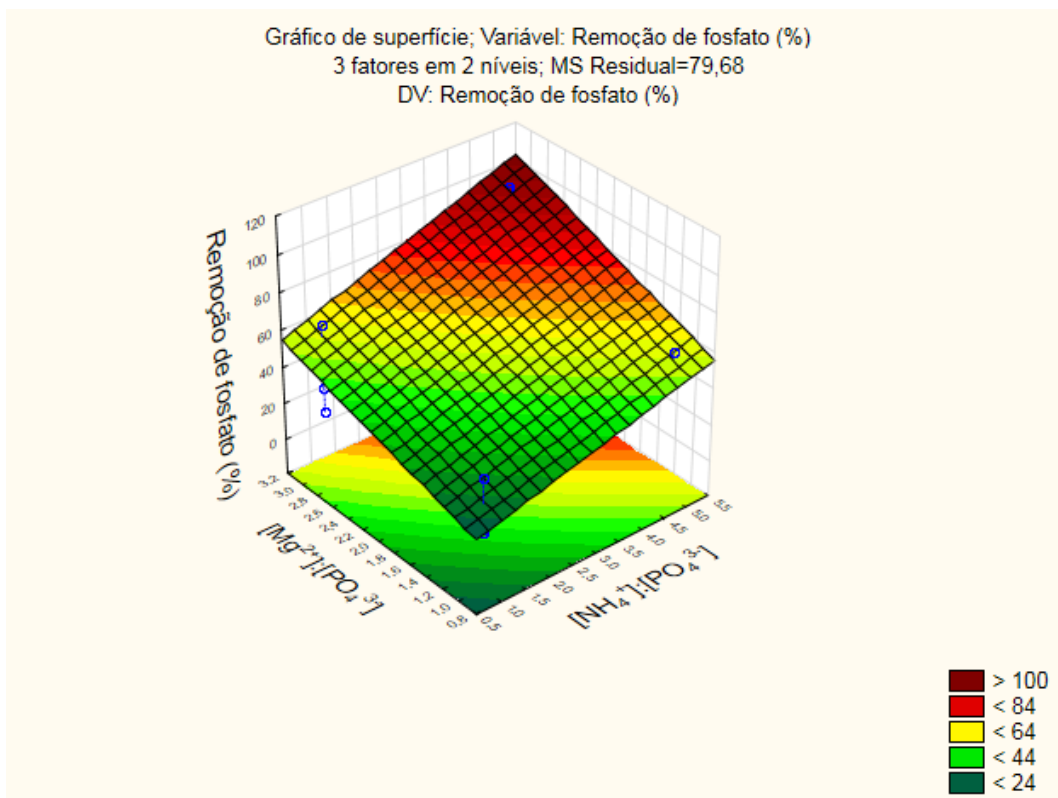


Figura 36: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.

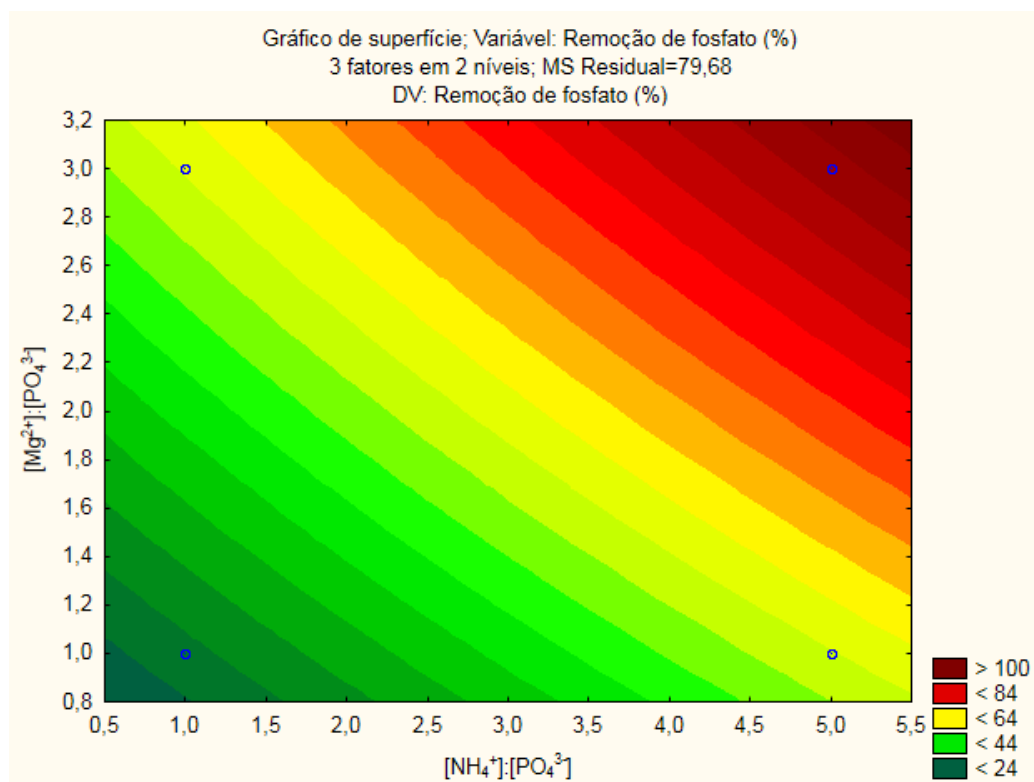


Figura 37: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de fosfato (%) em pH 9) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.

5.2.2.2. Remoção de nitrogênio amoniacal

A Tabela 23 apresenta a análise de variância (ANOVA) desenvolvida pelo software Statistica 13,2 para os resultados da remoção de amônio em escala piloto com adição de $Mg(OH)_2$.

Analisando-se o p (p-level) para o intervalo de confiança 95% adotado, observa-se que apenas as interações entre a razão molar $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ e razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ tiveram importância significativa e positivas. As demais interações não tiveram importância do ponto de vista estatístico.

Tabela 23: Análise de variância (ANOVA) do planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto na remoção de nitrogênio amoniacal.

ANOVA; Variável: Remoção de amônio (%); R-sqr=,94028; Adj:,90046 Planejamento fatorial 2^3 $Mg(OH)_2$ escala piloto 3 fatores em 2 níveis; MS Residual=74,78896 DV: Remoção de amônio (%)					
Fatores	SS	df	MS	F	p
(1)pH	381,226	1	381,226	5,097	0,050363
(2) $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$	7085,431	1	7085,431	94,739	0,000004
(3) $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$	2598,451	1	2598,451	34,744	0,000231
1 by 2	13,876	1	13,876	0,186	0,676795
1 by 3	22,326	1	22,326	0,299	0,598096
2 by 3	496,176	1	496,176	6,634	0,029906
Erro	673,101	9	74,789		
Total SS	11270,584	15			

A Figura 38 a seguir apresenta a correlação dos valores experimentais obtidos e os valores previstos para o modelo, gerando uma curva com coeficiente de correlação R^2 de 0,94028 e valor do R^2 ajustado de 0,90046 para os experimentos de remoção de nitrogênio amoniacal em escala piloto com adição de $Mg(OH)_2$, indicando que o modelo descreve relativamente bem o comportamento das variáveis. Observa-se que houve boa correlação entre os pontos.

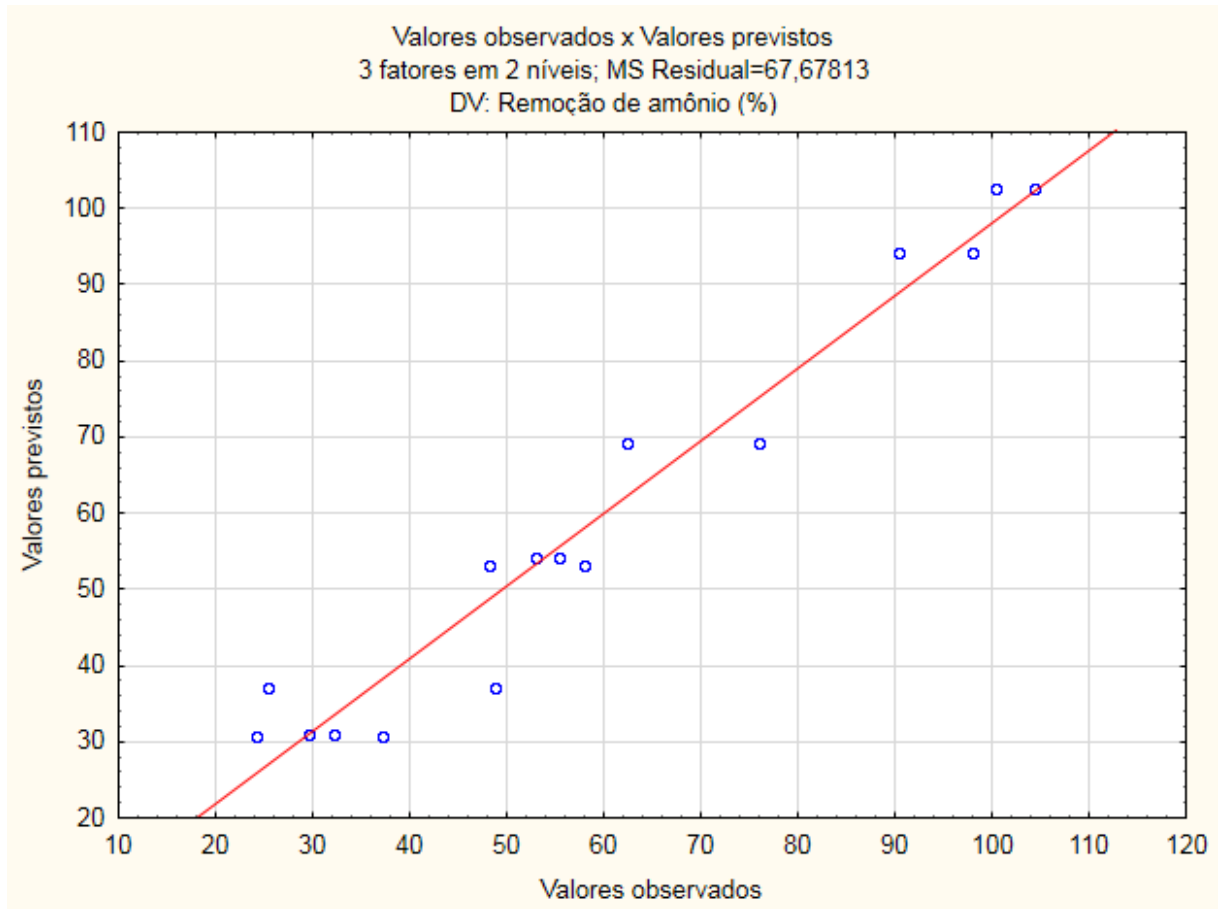


Figura 38: Gráfico dos valores observados x valores previstos para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de nitrogênio amoniacal.

O Diagrama de Pareto a seguir (Figura 39) demonstra de forma gráfica a importância das variáveis no processo. É possível observar a importância do excesso de amônio em relação ao fosfato para a remoção do fosfato e, também, do excesso de magnésio em relação ao fosfato.

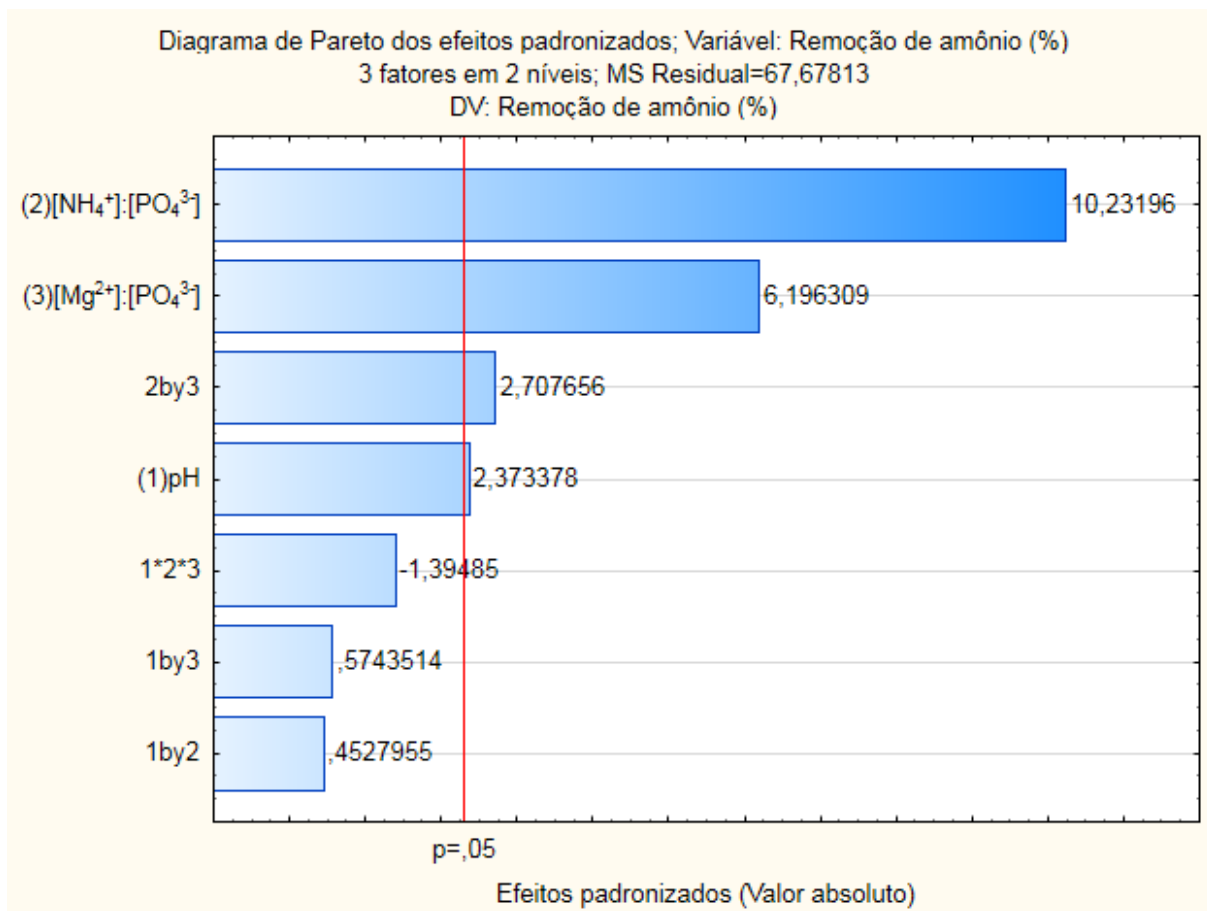


Figura 39: Diagrama de Pareto para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de nitrogênio amoniacal.

Os efeitos estimados (Tabela 24) indicam que a variável com efeito mais significativo nos experimentos desenvolvidos em escala piloto foi a razão molar $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$, seguida pela razão $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ e pelo pH. O mesmo foi observado para a remoção de fosfato.

Tabela 24: Efeitos estimados das variáveis independentes de precipitação de estruvita para o planejamento fatorial 2^3 - $Mg(OH)_2$ em escala piloto - para a remoção de nitrogênio amoniacal.

Efeitos estimados; Variável: Remoção de amônio (%); R-sqr=,95196; Adj:,90993 Planejamento fatorial 2^3 $Mg(OH)_2$ escala piloto 3 fatores em 2 níveis; MS Residual=67,67813 DV: Remoção de amônio (%)										
Fatores	Effect	Std.Err.	t(8)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt	Coeff.	Std.Err. Coeff.	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	59,019	2,057	28,696	0,000000	54,276	63,761	59,019	2,057	54,276	63,761
(1)pH	9,763	4,113	2,373	0,045008	0,277	19,248	4,881	2,057	0,139	9,624
(2)[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]	42,088	4,113	10,232	0,000007	32,602	51,573	21,044	2,057	16,301	25,786
(3)[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]	25,488	4,113	6,196	0,000260	16,002	34,973	12,744	2,057	8,001	17,486
1 by 2	1,862	4,113	0,453	0,662723	-7,623	11,348	0,931	2,057	-3,811	5,674
1 by 3	2,363	4,113	0,574	0,581516	-7,123	11,848	1,181	2,057	-3,561	5,924
2 by 3	11,138	4,113	2,708	0,026755	1,652	20,623	5,569	2,057	0,826	10,311
1*2*3	-5,738	4,113	-1,395	0,200569	-15,223	3,748	-2,869	2,057	-7,611	1,874

A seguir, estão apresentados os gráficos de superfície para a remoção de nitrogênio amoniacal utilizando o $Mg(OH)_2$ em escala piloto. As Figuras 40 e 41 apresentam a interação entre a razão molar $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ x $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ em pH 8, enquanto que as Figuras 42 e 43 apresentam a mesma interação para o pH 9.

Assim como observado na remoção de fosfato, é possível perceber o efeito significativo do aumento da razão molar $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ e da razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$, tanto em pH 8 quanto em pH 9, na remoção de nitrogênio amoniacal. Da mesma forma que o observado na remoção de fosfato, o efeito positivo do excesso de magnésio na remoção de nitrogênio amoniacal é mais significativo quanto maior for a razão molar $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$. O excesso de magnésio também foi mais significativo em pH 9.

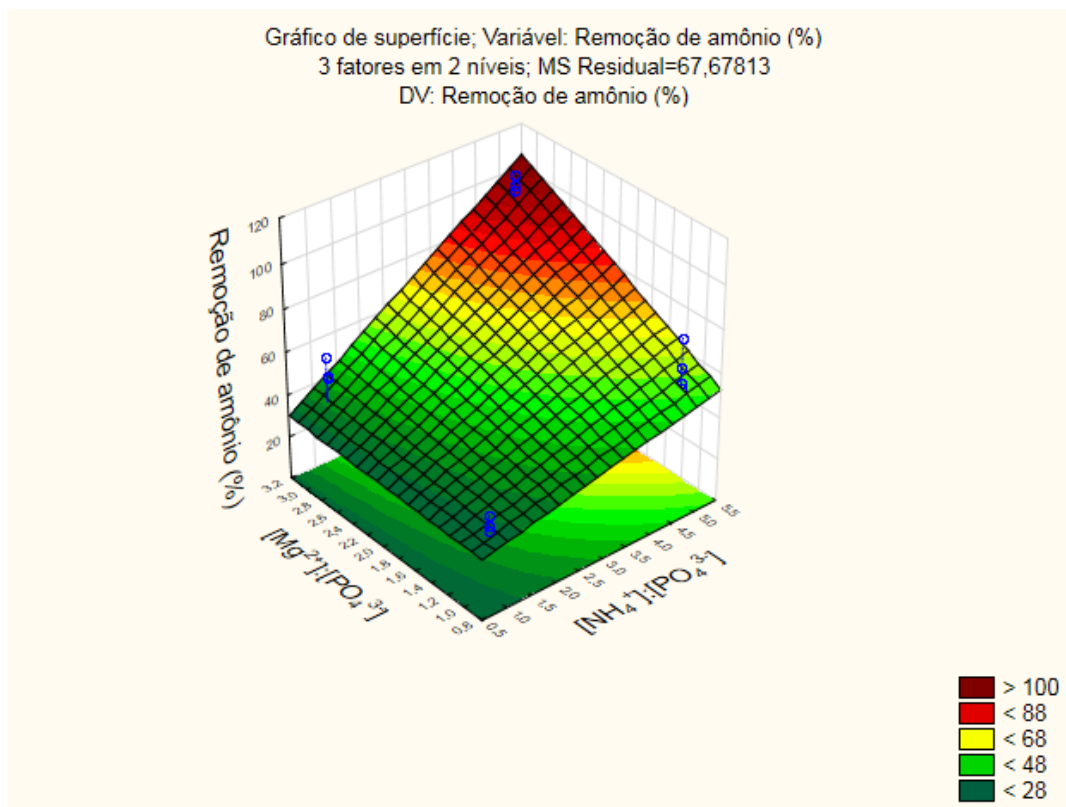


Figura 40: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.

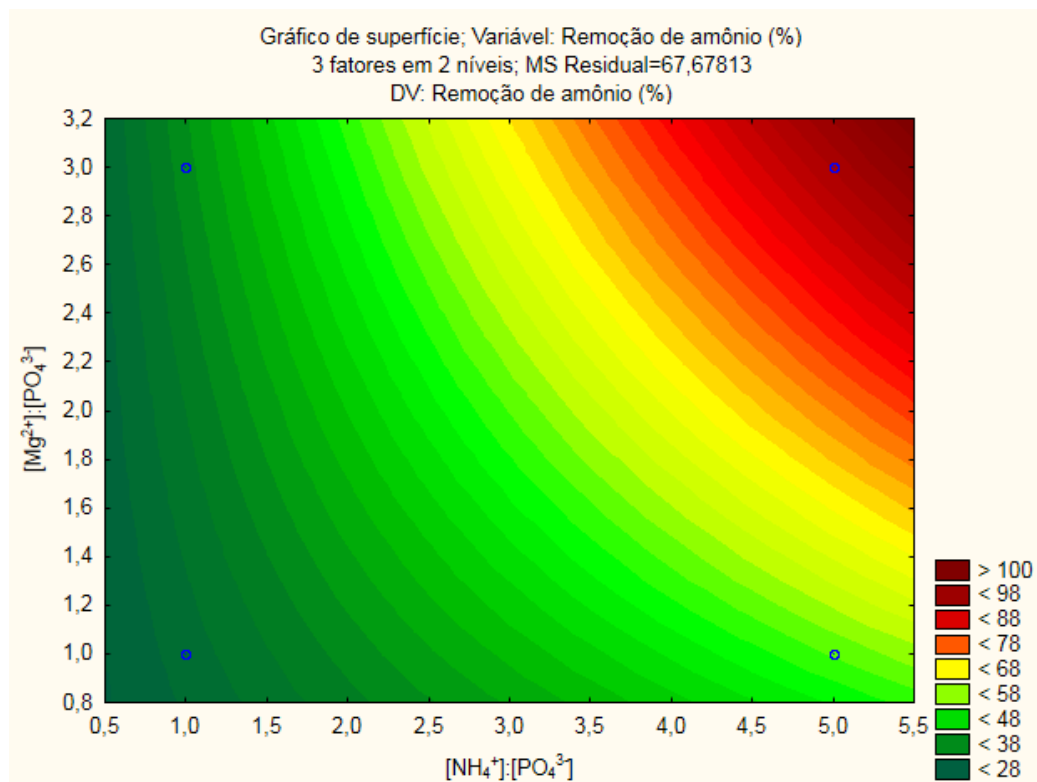


Figura 41: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 8) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.

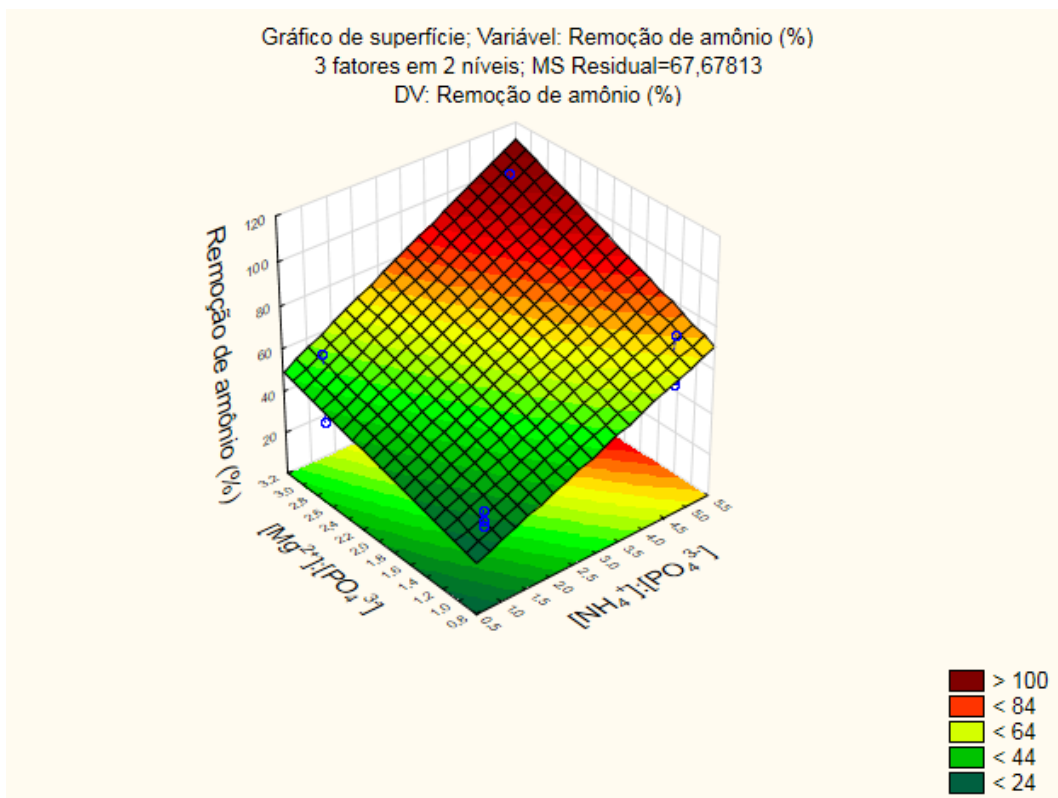


Figura 42: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 9) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto

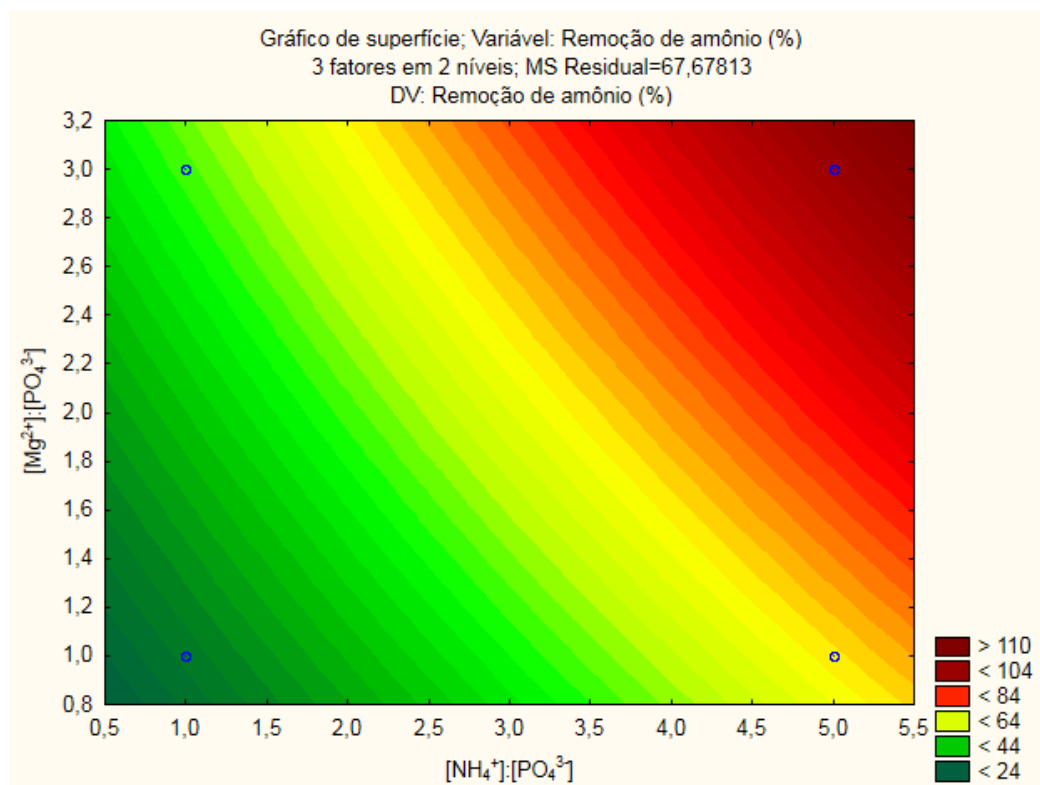


Figura 43: Gráfico de superfície ($[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] \times [Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$) na remoção de nitrogênio amoniacal (%) em pH 9) - $Mg(OH)_2$ em escala piloto.

5.2.3. Experimentos com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$

A partir dos resultados do planejamento fatorial experimental 2^3 obtidos com o emprego do $Mg(OH)_2$, para fins de comparação, foi desenvolvido um ensaio utilizando $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como fonte de magnésio, em duplicata, conduzido na melhor condição encontrada para o $Mg(OH)_2$, que foi a condição de pH 9 e razão molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = 3:5:1$.

No intuito de se observar a influência do excesso de nitrogênio amoniacal também para o $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, foi desenvolvido mais um ensaio, em duplicata, para as mesmas condições de pH 9 e razão molar $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}] = 3:1$, desta vez com razão molar $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}] = 1:1$.

A Tabela 25 apresenta os valores iniciais das concentrações de fosfato e de amônio e as suas remoções com adição de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ como fonte de magnésio. A Figura 44 apresenta as médias de remoção do fosfato e amônio.

Tabela 25: Resultado do planejamento experimental - $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ escala piloto.

pH $[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$	PO_4^{3-} inicial (mg/L)	PO_4^{3-} final (mg/L)	Remoção média de PO_4^{3-} (%)	N - NH_4^+ inicial (mg/L)	N - NH_4^+ final (mg/L)	Remoção média de NH_4^+ (%)
pH 9 1:1	237,8	21,6	90,5 ± 0,6	67,0	34,0	50,0 ± 0,8
3:1	248,2	24,6		50,7	25,1	
pH 9 5:1	251,1	23,1	93,2 ± 3,4	242,3	214,0	15,7 ± 5,7 (78,5) ¹
3:1	255,6	11,3		258,6	207,6	

¹valores de remoção de amônio (%) multiplicados por 5.

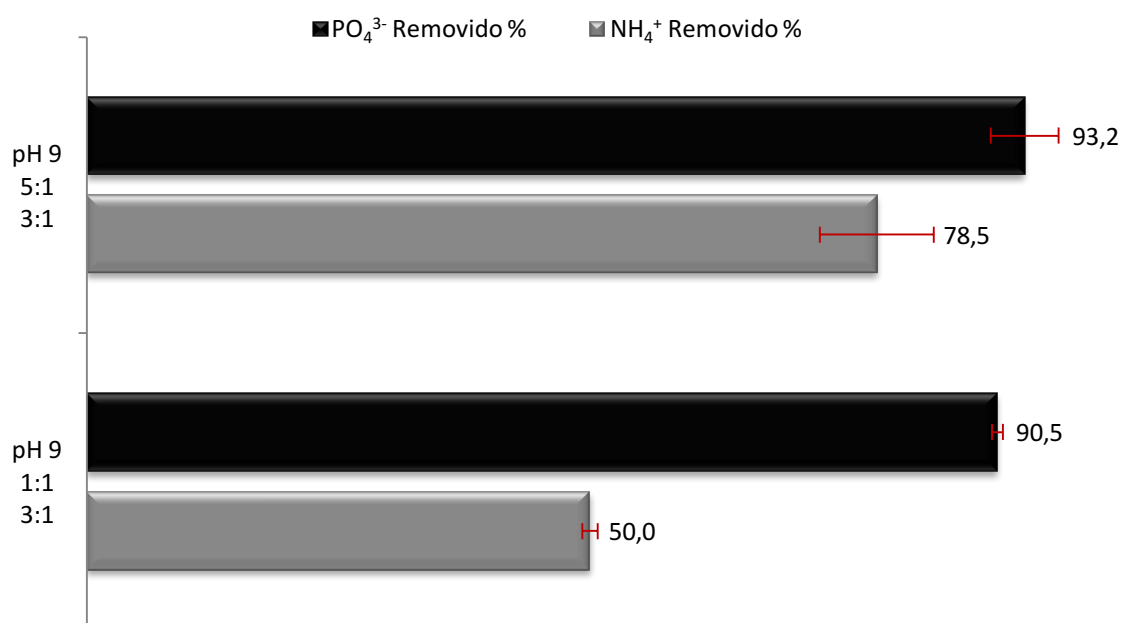


Figura 44: Remoções de fosfato e nitrogênio amoniacal (%) em função da estequiometria [NH₄⁺]:[PO₄³⁻] em pH 9, concentração inicial de PO₄³⁻ de 250 mg/L e [Mg²⁺]:[PO₄³⁻] = 3:1 - MgCl₂.6H₂O escala piloto.

É possível observar que a remoção de nitrogênio amoniacal foi menor do que a remoção de fosfato, sobretudo na condição pH 9 e [Mg²⁺]:[NH₄⁺]:[PO₄³⁻] 3:1:1, onde, para 90,5% de remoção de fosfato, apenas 50,0% de nitrogênio amoniacal foi removido.

De acordo com Uludag-Demirer & Othman (2009), em soluções com altas concentrações de Mg²⁺ e PO₄³⁻, outros compostos além da estruvita podem ser formadas, tais como MgHPO₄.3H₂O e Mg₃(PO₄)₂.8H₂O. Assim, a remoção de nitrogênio amoniacal pode ser um indicativo da qualidade do precipitado em termos de estruvita.

5.3. Mg(OH)₂ x MgCl₂.6H₂O

O terceiro objetivo específico da presente dissertação era o de avaliar, em escala de bancada e escala piloto, a eficiência de remoção de fósforo em função de duas fontes de magnésio: Mg(OH)₂ e MgCl₂.6H₂O. Primeiramente são apresentados os resultados em escala de bancada e, posteriormente, em escala piloto.

5.3.1. Escala de bancada

A Figura 45 apresenta uma comparação entre as médias de remoção de fosfato utilizando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala de bancada.

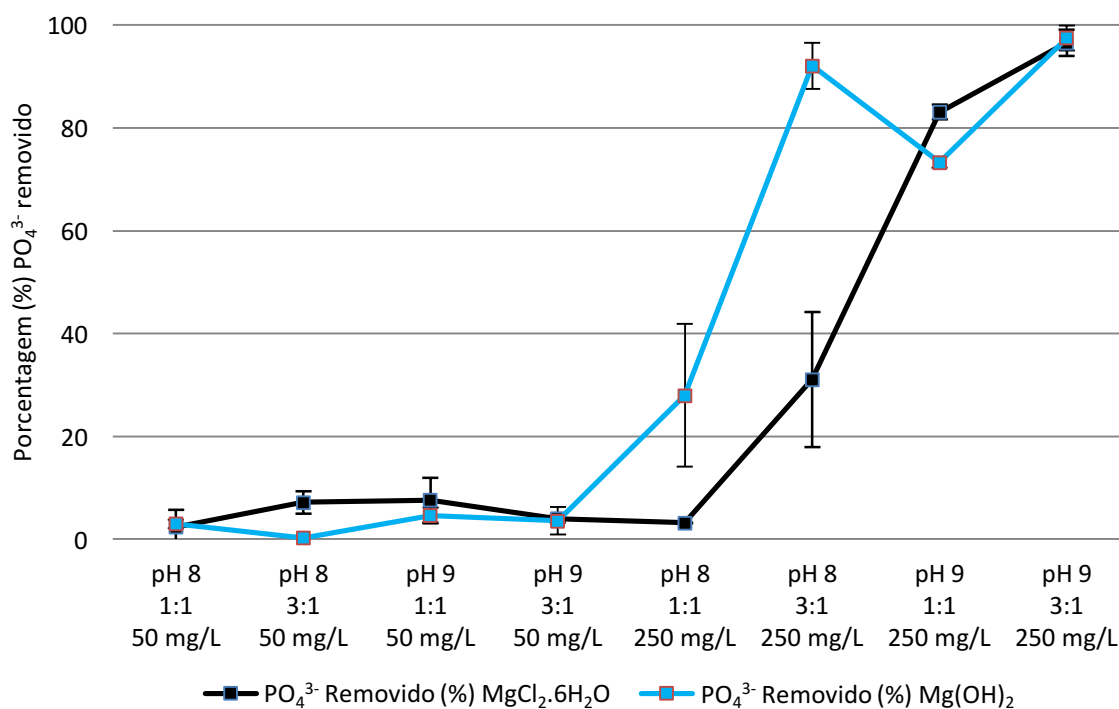


Figura 45: Comparação da remoção de fosfato - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ x $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em função do pH, razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e concentração inicial de fosfato, em escala de bancada.

Em valores de concentração inicial de PO_4^{3-} de 50 mg/L, o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi um pouco superior na remoção de fosfato. Como a dissociação do $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ é mais rápida do que a do $\text{Mg}(\text{OH})_2$, isto parece ter contribuído para maior eficácia do cloreto de magnésio hexahidratado, visto que a supersaturação mais baixa é caracterizada por um tempo de indução mais longo (ALI & SCHNEIDER, 2005; BHUIYAN et al., 2008; CH BOUROPOULOS et al., 2000).

Em concentrações de 250 mg/L e pH 8, a superioridade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi significativa. Como destacado anteriormente, a característica básica do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ pode ter contribuído para um aumento repentino do pH, contribuindo para a maior remoção de fosfato, mesmo com o controle do pH durante a os ensaios.

5.3.2. Escala piloto

A Figura 46 abaixo apresenta uma comparação da remoções de nitrogênio amoniacal e fosfato entre o $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em escala piloto.

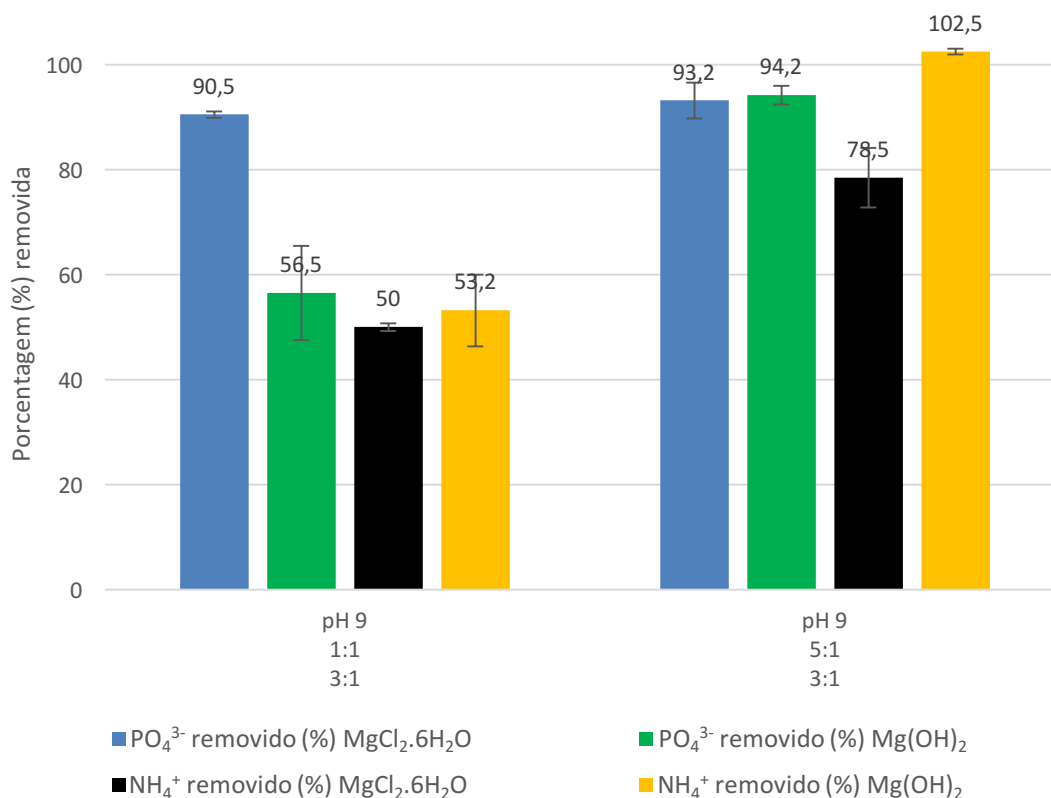


Figura 46: Comparação da remoção de fosfato e nitrogênio amoniacal - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ x $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, em função do pH e razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ e $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$, em escala piloto.

Pode-se observar que, a remoção de fosfato para as duas fontes foi semelhante na condição de pH 9 e de excesso tanto de amônio quanto de magnésio, com leve vantagem para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Já para a condição de excesso apenas de magnésio e de razão equimolar de amônio e o fosfato, enquanto as remoções de amônio foram semelhantes, a remoção de fosfato foi de 90,5% para o cloreto de magnésio e de apenas 56,5% para o $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

Muito provavelmente, essa superioridade do cloreto de magnésio na remoção do fosfato deve-se à sua rápida dissociação e liberação para o meio. No entanto, como pode-se observar, a remoção de nitrogênio amoniacal foi 34% menor do que a de fosfato, o que indica que parte do fosfato reagiu formando outros complexos diferentes da estruvita.

Xavier (2012) observou que, para valores de pH menores do que 9 e na razão $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ de 1:1, o $MgCl_2$ foi mais vantajoso, apresentando maiores remoções de fosfato do que o observado com $Mg(OH)_2$. Nas condições com excesso de Mg^{2+} , a superioridade do $MgCl_2$ diminuía.

5.4. Análise qualitativa - difração de raios-X

O quarto objetivo específico da presente dissertação era o de identificar, por meio de análise por espectrometria de difração de raios-X, a presença de estruvita no precipitado formado durante os ensaios de precipitação. Para tanto, ao final dos experimentos desenvolvidos em escala piloto, o precipitado formado foi coletado para análise quanto à sua composição.

Na Figura 47 é possível observar o precipitado formado ao final do ensaio de precipitação de estruvita. Após uma hora em repouso, o precipitado foi coletado e transferido para um béquer (Figura 48-1).



Figura 47: Precipitado formado ao final do ensaio de precipitação de estruvita.

A mistura estruvita e solução aquosa era submetida a secagem em estufa a $36^{\circ}C$ até a completa evaporação da porção líquida. Após a secagem, o sólido era

moído em gral e reservado para análise qualitativa do precipitado por difração de raio-X (Figura 48-2).

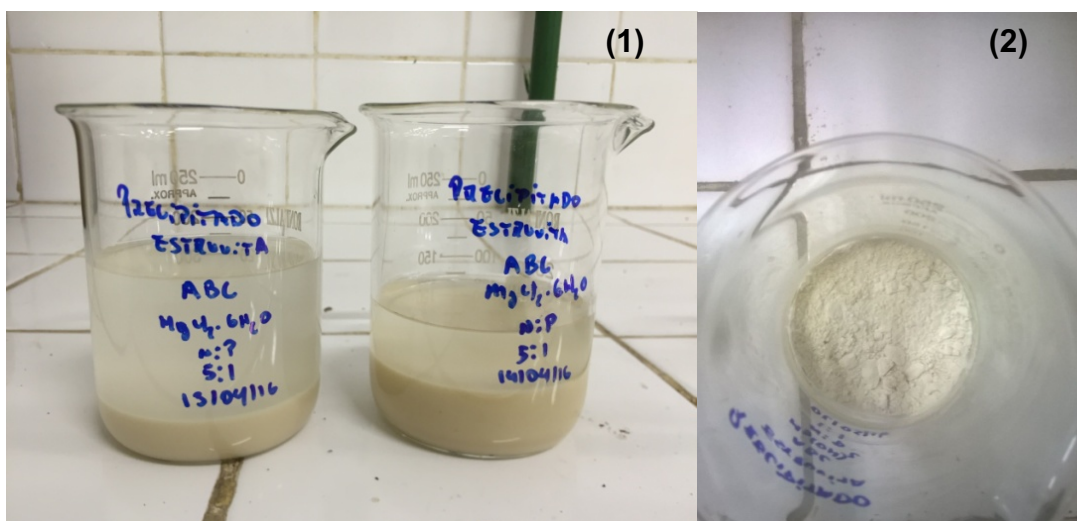


Figura 48: Precipitado do ensaio de estruvita antes (1) e após secagem (2).

Observou-se também o acúmulo de estruvita nas conexões de saída do reator (Figura 49).

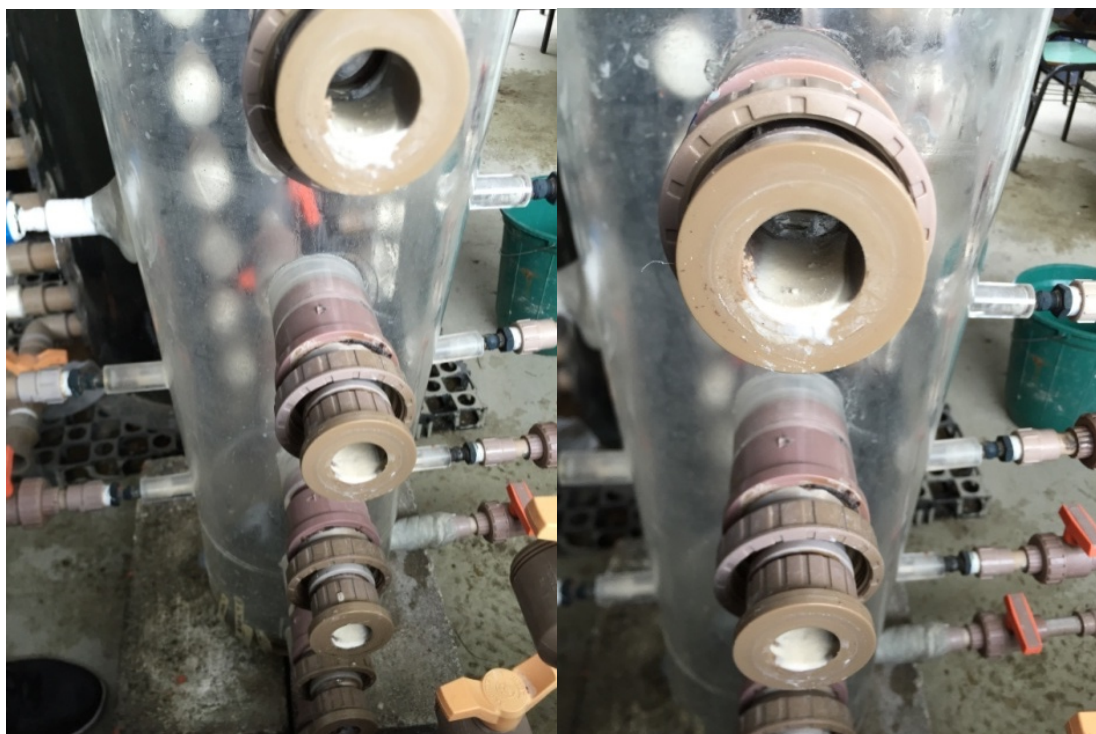


Figura 49: Acumulação de estruvita nas conexões de saída do reator.

Este fenômeno demonstra que as áreas mais afetadas pelos depósitos de estruvita são aquelas em que há um aumento de turbulência, tais como bombas,

válvulas, curvas de tubulação, e aeradores, conforme destacado por diversos autores (MOHAJIT et al., 1989; STRATFUL et al., 2001; ALI & SCHNEIDER, 2006; ALI, 2007).

A hipótese é de que a turbulência causada no local diminui a pressão, resultando em uma liberação de CO_2 e, conseqüentemente, em um aumento do pH (BORGARDING, 1972; STRATFUL et al., 2001).

A Tabela 26 abaixo apresenta as condições experimentais das amostras cujos difratogramas da análise por difração de raios-X encontram-se na Figura 50. Todos os precipitados analisados foram formados em pH 9, concentração inicial de PO_4^{3-} de 250 mg/L e excesso de magnésio em relação ao fosfato.

Tabela 26: Identificação das amostras submetidas à difração de raios-X.

$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Condição	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Condição
Amostra 1	Mg:N:P = 3:1:1	Amostra 5	Mg:N:P = 3:1:1
Amostra 2	Mg:N:P = 3:1:1	Amostra 6	Mg:N:P = 3:1:1
Amostra 3	Mg:N:P = 3:5:1	Amostra 7	Mg:N:P = 3:5:1
Amostra 4	Mg:N:P = 3:5:1	Amostra 8	Mg:N:P = 3:5:1

Na Figura 50, é possível observar, os além dos difratogramas dos precipitados formados, o difratograma padrão da estruvita, com os picos característicos de estruvita. Todos os precipitados analisados apresentaram estruvita em mais de 60% de sua composição, exceto o precipitado da amostra 1, formado utilizando $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ na condição de pH 9 e estequiometria $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 3:1:1.

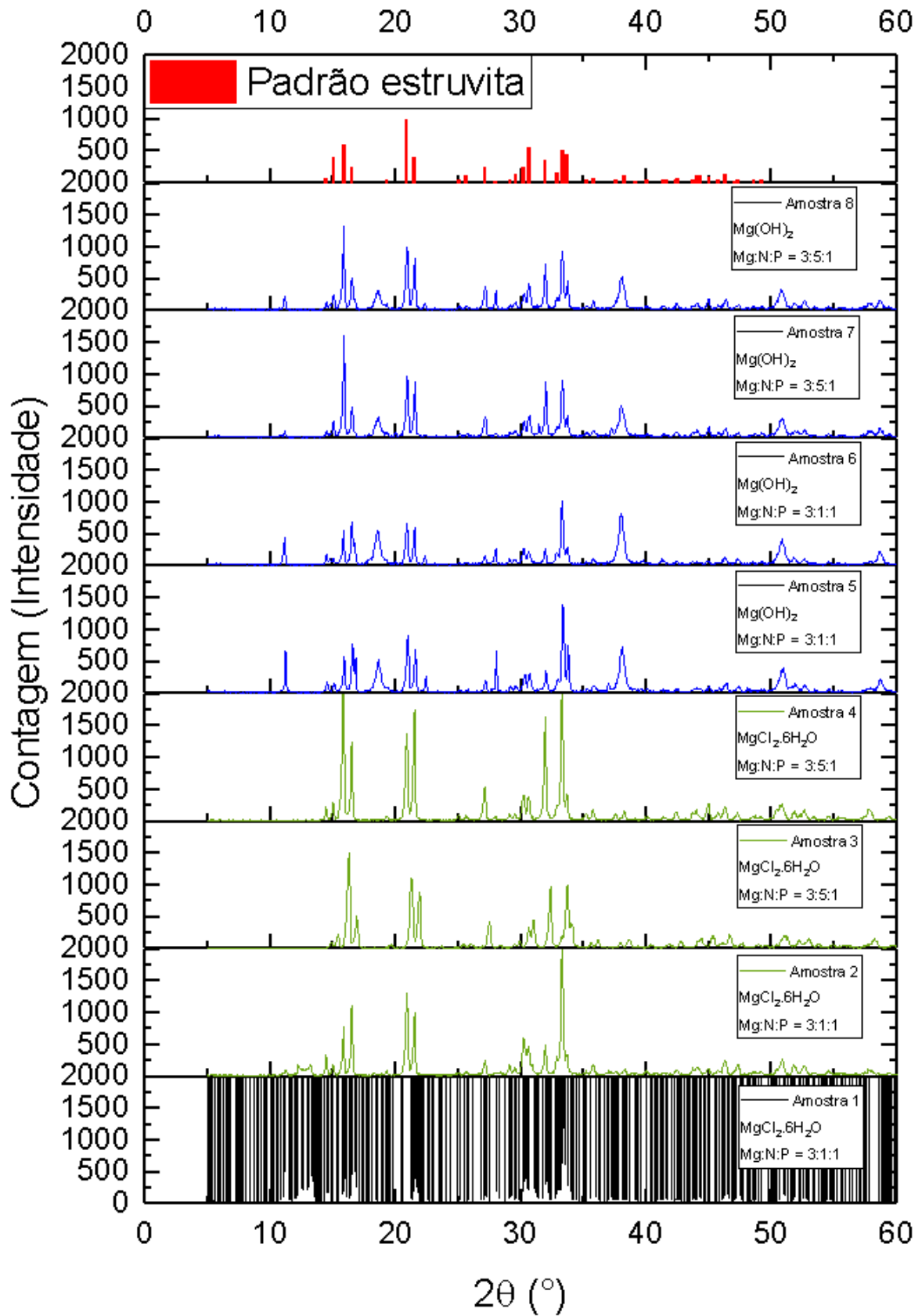


Figura 50: Difratoograma dos precipitados formados.

5.5. Balanço de massa

O quinto objetivo específico era o de avaliar, hipoteticamente, a influência da precipitação de estruvita e da remoção de fósforo no balanço de massa de uma estação de tratamento de esgoto.

Para efeito do cálculo do balanço de massa de uma estação de tratamento de esgotos, deve-se considerar, além da vazão afluyente, as vazões de recirculação do adensador, digestor e centrífuga de lodo, quando houverem. O balanço de massa desenvolvido foi baseado no balanço de massa proposto por Jordão & Pessoa (2011).

Considerou-se, para efeito do cálculo do balanço de massa, a seguinte situação hipotética: estação de tratamento de esgotos por processo de lodos ativados convencional, com vazão afluyente de 500 L/s, equivalente a uma população de cerca de 300.000 habitantes, composta pelas fases de decantação primária, reator biológico e decantação secundária, adensamento, digestão anaeróbia do lodo e centrifugação do lodo digerido. Considerou-se o teor de fósforo no lodo igual a 2,5% (concentração nos sólidos suspensos voláteis), com disponibilização de 60% do fósforo total após o processo de digestão anaeróbia (LIAO et al., 2003).

Considerou-se as características de vazão e concentrações afluyentes à estação de tratamento de esgotos hipotética apresentadas na Tabela 27.

Tabela 27: Características de vazão e concentrações afluyentes à estação de tratamento de esgotos hipotética.

Processo de Tratamento	Vazão afluyente (Q_a)	DBO afluyente	SST afluyente
Lodos Ativados	500 L/s	300 mg/L	350 mg/L

5.5.1. Decantação primária

A primeira etapa do processo de tratamento da ETE hipotética é a decantação primária. Para o cálculo do balanço de massa da decantação primária, considerou-se:

- Remoção de DBO = 25%;
- Remoção de SST = 50%;

- Teor de sólidos no lodo = 2,5%
- Relação SSV/SST = 75%.
- Vazão e massa afluentes iguais às afluentes à ETE.

Os resultados do balanço de massa na decantação primária estão apresentados na Tabela 28.

Tabela 28: Resultados do balanço de massa na decantação primária.

Parâmetro	Afluente	Lodo	Efluente
DBO	12.960 Kg/d	3.240 Kg/d	9.720 Kg/d
SST	15.120 Kg/d	7.560 Kg/d	7.560 Kg/d
SSV	11.340 Kg/d	5.670 Kg/d	5.670 Kg/d
Vazão (Q)	500 L/s	3,5 L/s	496,5 L/s

Memória de cálculo do balanço de massa para a decantação primária:

A) Cargas afluentes:

$$DBO_{\text{Afluente}} = Q_{\text{afluente}} \cdot DBO_{\text{afluente}} = 500 \text{ L/s} \cdot 300 \text{ mg/L} = 150.000 \text{ mg/s} = 12.960 \text{ Kg/d}$$

$$SST_{\text{Afluente}} = Q_{\text{afluente}} \cdot SST_{\text{afluente}} = 500 \text{ L/s} \cdot 350 \text{ mg/L} = 175.000 \text{ mg/s} = 15.120 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Afluente}} = SST_{\text{Afluente}} \cdot 0,75 = 15.120 \text{ Kg/d} \cdot 0,75 = 11.340 \text{ Kg/d}$$

B) Cargas retidas lodo decantado:

$$DBO_{\text{Lodo}} = DBO_{\text{Afluente}} \cdot 0,25 = 12.960 \cdot 0,25 = 3.240 \text{ Kg/d}$$

$$SST_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Afluente}} \cdot 0,50 = 15.120 \text{ Kg/d} \cdot 0,50 = 7.560 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Lodo}} \cdot 0,75 = 7.560 \text{ Kg/d} \cdot 0,75 = 5.670 \text{ Kg/d}$$

*adotando-se densidade do esgoto = 1000 Kg/m³:

$$Q_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Lodo}} / 0,025 = 7.560 / 0,025 = 302.400 \text{ Kg/d} / 1000 \text{ Kg/m}^3 = 302,4 \text{ m}^3/\text{d} \\ = 3,50 \text{ L/s}$$

C) Cargas efluentes

$$DBO_{\text{Efluente}} = DBO_{\text{Afluente}} - DBO_{\text{Lodo}} = 12.960 \text{ Kg/d} - 3.240 \text{ Kg/d} = 9.720 \text{ Kg/d}$$

$$SST_{\text{Efluente}} = SST_{\text{Afluente}} - SST_{\text{Lodo}} = 15.120 \text{ Kg/d} - 7.560 \text{ Kg/d} = 7.560 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Efluente}} = SSV_{\text{Afluente}} - SSV_{\text{Lodo}} = 11.340 \text{ Kg/d} - 5.670 \text{ Kg/d} = 5.670 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Efluente}} = Q_{\text{Afluente}} - Q_{\text{Lodo}} = 500 \text{ L/s} - 3,50 \text{ L/s} = 496,5 \text{ L/s}$$

5.5.2. Reator biológico e decantação secundária

A próxima etapa do tratamento é a fase de tratamento biológico composto por reator biológico e decantador secundário, que recebe o efluente do decantador primário (Q efluente decantador primário). O lodo decantado (Q lodo decantado) é encaminhado para o digestor anaeróbio. Para o cálculo do balanço de massa do tratamento biológico, considerou-se:

- Remoção de DBO = 95%;
- Teor de sólidos no lodo = 0,75%
- Relação SSV/SST = 77%.

A Tabela 29 apresenta os resultados do balanço de massa na fase de tratamento biológico por lodos ativados. Não foi considerado, para efeito do cálculo do balanço de massa, a recirculação do lodo do decantador secundário. A recirculação do lodo do decantador secundário para o tanque de reação caracteriza-se como uma circulação interna do tratamento biológico, não interferindo com o balanço de massa dos componentes externos (JORDÃO & PESSÔA, 2011). O lodo em excesso gerado no conjunto tanque de aeração + decantador secundário da fase de tratamento biológico pode ser calculado através da Equação 22, onde S_o e S_e , indicam, respectivamente, as concentrações de DBO afluente e efluente. O coeficiente de produção (Y_{obs}) adotado foi 0,58.

$$\Delta X = Y_{obs} (S_o - S_e) \cdot Q \quad (22)$$

Tabela 29: Resultados do balanço de massa no reator biológico e decantação secundária.

Parâmetro	Afluente	Lodo	Efluente
DBO	9.720 Kg/d	-	486 Kg/d
SST	7.560 Kg/d	5.356 Kg/d	2.204 Kg/d
SSV	5.670 Kg/d	4.124 Kg/d	1.546 Kg/d
Vazão (Q)	496,5 L/s	8,27 L/s	488,23 L/s

Memória de cálculo do balanço de massa para o reator biológico e decantação secundária:

A) Cargas afluentes:

$$DBO_{\text{Afluente}} = DBO_{\text{Efluente}} \text{ do decantador primário} = 9.720 \text{ Kg/d}$$

$$SST_{\text{Afluente}} = SST_{\text{Efluente}} \text{ do decantador primário} = 7.560 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Afluente}} = SSV_{\text{Efluente}} \text{ do decantador primário} = 5.670 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Afluente}} = Q_{\text{Efluente}} \text{ do decantador primário} = 496,5 \text{ L/s}$$

B) Cargas retidas no lodo decantado:

$$SST_{\text{Lodo}} = Y_{\text{obs}} \cdot (S_0 - S_e) \cdot Q = Y_{\text{obs}} \cdot DBO_{\text{Lodo}}^* = 0,58 \cdot 9.234 \text{ Kg/d} = 5.356 \text{ Kg/d}$$

$$*(S_0 - S_e) \cdot Q = \text{Carga } DBO_{\text{Afluente}} - \text{Carga } DBO_{\text{Efluente}} = DBO_{\text{Lodo}}$$

$$SSV_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Lodo}} \cdot 0,77 = 5.356 \text{ Kg/d} \cdot 0,77 = 4.124 \text{ Kg/d}$$

$$**\text{ adotando-se densidade do esgoto} = 1000 \text{ Kg/m}^3:$$

$$Q_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Lodo}} / 0,0075 = 5.356 \text{ Kg/d} / 0,0075 = 714.133 \text{ Kg/d} / 1000 \text{ Kg/m}^{3**}$$

$$= 714,13 \text{ Kg/d} = 8,27 \text{ L/s}$$

C) Cargas efluentes

$$DBO_{\text{Efluente}} = DBO_{\text{Afluente}} \cdot 0,05 = 9.720 \text{ Kg/d} \cdot 0,05 = 486 \text{ Kg/d}$$

$$SST_{\text{Efluente}} = SST_{\text{Afluente}} - SST_{\text{Lodo}} = 7.560 \text{ Kg/d} - 5.356 \text{ Kg/d} = 2.204 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Efluente}} = SSV_{\text{Afluente}} - SSV_{\text{Lodo}} = 1546 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Efluente}} = Q_{\text{Afluente}} - Q_{\text{Lodo}} = 496,5 \text{ L/s} - 8,27 \text{ L/s} = 488,23 \text{ L/s}$$

5.5.3. Adensamento do lodo

A etapa seguinte é o adensamento do lodo. Para tanto, o adensador recebe as contribuições tanto do decantador primário quanto do lodo em excesso gerado na fase do reator biológico e decantação secundária. Para o cálculo do balanço de massa do adensamento do lodo, considerou-se:

- Captura de sólidos = 85%;
- Teor de sólidos no lodo adensado = 6%;
- Relação SSV/SST = 75%.
- Concentração $DBO_{\text{Sobrenadante}} = 0,2 \text{ Kg/m}^3$

Os resultados do balanço de massa na fase do adensamento do lodo estão apresentados na Tabela 30.

Tabela 30: Resultados do balanço de massa do adensador de lodo.

Parâmetro	Afluente	Lodo adensado	Sobrenadante
DBO	3.240 Kg/d	-	167 Kg/d
SST	12.916 Kg/d	10.978 Kg/d	1.938 Kg/d
SSV	9.794 Kg/d	8.234 Kg/d	1.560 Kg/d
Vazão (Q)	11,77 L/s	2,12 L/s	9,65 L/s

Memória de cálculo do balanço de massa para o adensamento de lodo:

A) Cargas afluentes:

$$DBO_{\text{Afluente}} = DBO_{\text{Lodo}} \text{ do decantador primário} = 3.240 \text{ Kg/d}$$

$$\begin{aligned} SST_{\text{Afluente}} &= SST_{\text{Lodo}} \text{ do decantador primário} + SST_{\text{Lodo}} \text{ do decantador secundário} \\ &= 7.560 \text{ Kg/d} + 5.356 \text{ Kg/d} = 12.916 \text{ Kg/d} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} SSV_{\text{Afluente}} &= SSV_{\text{Lodo}} \text{ do decantador primário} + SSV_{\text{Lodo}} \text{ do decantador secundário} \\ &= 5.670 \text{ Kg/d} + 4.124 \text{ Kg/d} = 9.794 \text{ Kg/d} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{Afluente}} &= Q_{\text{Lodo}} \text{ decantador primário} + Q_{\text{Lodo}} \text{ decantador secundário} \\ &= 3,5 \text{ L/s} + 8,27 \text{ L/s} = 11,77 \text{ L/s} \end{aligned}$$

B) Cargas retidas no lodo adensado:

$$SST_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Afluente}} \cdot 0,85 = 12.916 \text{ Kg/d} \cdot 0,85 = 10.978 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Lodo}} \cdot 0,75 = 10.978 \text{ Kg/d} \cdot 0,75 = 8.234 \text{ Kg/d}$$

*adotando-se densidade do esgoto = 1000 Kg/m^3 :

$$\begin{aligned} Q_{\text{Lodo}} &= SST_{\text{Lodo}} / 0,06 = 10.978 \text{ Kg/d} / 0,06 = 182.967 \text{ Kg/d} / 1000 \text{ Kg/m}^3 \\ &= 182,967 \text{ m}^3/\text{d} = 2,12 \text{ L/s} \end{aligned}$$

C) Cargas no sobrenadante do adensador de lodo:

$$DBO_{\text{Sobrenadante}} = Q_{\text{Sobrenadante}} \cdot 0,200 \text{ Kg/m}^3 = 833,52 \text{ m}^3/\text{d} \cdot 0,2 \text{ Kg/m}^3 = 167 \text{ Kg/d}$$

$$SST_{\text{Sobrenadante}} = SST_{\text{Afluente}} - SST_{\text{Lodo}} = 12.916 \text{ Kg/d} - 10.978 \text{ Kg/d} = 1.938 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Sobrenadante}} = SSV_{\text{Afluente}} - SSV_{\text{Lodo}} = 9.794 \text{ Kg/d} - 8.234 \text{ Kg/d} = 1.560 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Sobrenadante}} = Q_{\text{Afluente}} - Q_{\text{Lodo adensado}} = 11,77 \text{ L/s} - 2,12 \text{ L/s} = 9,65 \text{ L/s}$$

5.5.4. Digestão anaeróbia

A próxima etapa é a digestão anaeróbia. O digestor anaeróbio de lodo recebe a contribuição do lodo adensado. Para o cálculo do balanço de massa da digestão anaeróbia do lodo, considerou-se:

- Digestão de SV = 50%;
- Teor de sólidos no lodo digerido = 5%;
- Sobrenadante com concentrações estimadas de SST e DBO = 1.000 mg/L.

Os resultados do balanço de massa na fase do adensamento do lodo estão apresentados na Tabela 31.

Tabela 31: Resultados do balanço de massa da digestão anaeróbia do lodo.

Parâmetro	Afluente	Lodo digerido	Sobrenadante
DBO	-	-	46 Kg/d
SST	10.978 Kg/d	6.861 Kg/d	46 Kg/d
SSV	8.234 Kg/d	4.117 Kg/d	-
SSF	2.744 Kg/d	2.744 Kg/d	-
Vazão (Q)	2,12 L/s	1,59 L/s	0,53 L/s

Memória de cálculo do balanço de massa para a digestão anaeróbia do lodo:

A) Cargas afluentes:

$$SST_{\text{Afluente}} = SST_{\text{Lodo adensado}} \text{ do adensador de lodo} = 10.978 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Afluente}} = SSV_{\text{Lodo adensado}} \text{ do adensador de lodo} = 8.234 \text{ Kg/d}$$

$$SSF_{\text{Afluente}} = SST_{\text{Afluente}} - SSV_{\text{Afluente}} = 2.744 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Afluente}} = Q_{\text{Lodo adensado}} \text{ do adensador de lodo} = 2,12 \text{ L/s}$$

B) Cargas no lodo digerido:

$$SST_{\text{Lodo}} = SSV_{\text{Lodo}} + SSF_{\text{Lodo}} = 4.117 \text{ Kg/d} + 2.744 \text{ Kg/d} = 6.861 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Lodo}} = SSV_{\text{Afluente}} \cdot 0,50 = 8.234 \text{ Kg/d} \cdot 0,50 = 4.117 \text{ Kg/d}$$

$$SSF_{\text{Lodo}} = SSF_{\text{Afluente}} = 2.744 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Lodo}} = SST_{\text{Lodo}} / 0,05 = 6.862 \text{ Kg/d} / 0,05 = 137.240 \text{ Kg/d} / 1000 \text{ Kg/m}^3 \\ = 137,24 \text{ m}^3/\text{d} = 1,59 \text{ L/s}$$

C) Cargas no sobrenadante do digestor anaeróbio do lodo:

$$DBO_{\text{Sobrenadante}} = Q_{\text{Sobrenadante}} \cdot \text{Concentração } DBO_{\text{Sobrenadante}} (1000 \text{ mg/L}) \\ = 0,53 \text{ L/s} \cdot 1000 \text{ mg/L} = 530 \text{ mg/s} = 46 \text{ Kg/d}$$

$$SST_{\text{Sobrenadante}} = Q_{\text{Sobrenadante}} \cdot \text{Concentração } SST_{\text{Sobrenadante}} (1000 \text{ mg/L}) \\ = 0,53 \text{ L/s} \cdot 1000 \text{ mg/L} = 530 \text{ mg/s} = 46 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Sobrenadante}} = Q_{\text{Afluente}} - Q_{\text{Lodo digerido}} = 2,12 \text{ L/s} - 1,59 \text{ L/s} = 0,53 \text{ L/s}$$

5.5.5. Centrifugação do lodo

A última etapa é a centrifugação do lodo, que recebe a contribuição do lodo digerido na digestão anaeróbia. Para o cálculo do balanço de massa da centrifugação do lodo, considerou-se:

- Teor de sólidos no lodo centrifugado = 30%;
- Captura de sólidos = 95%.

Os resultados do balanço de massa na fase de centrifugação estão apresentados na Tabela 32.

Tabela 32: Resultados do balanço de massa da centrifugação do lodo.

Parâmetro	Afluente	Lodo desidratado	Sobrenadante
SST	6.861 Kg/d	6.518 Kg/d	343 Kg/d
SSV	4.117 Kg/d	3.911 Kg/d	206 Kg/d
Vazão (Q)	1,59 L/s	0,25 L/s	1,34 L/s

Memória de cálculo do balanço de massa para a centrifugação do lodo digerido:

A) Cargas afluentes:

$$SST_{\text{Afluente}} = SST_{\text{Lodo digerido na digestão anaeróbia}} = 6.861 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Afluente}} = SSV_{\text{Lodo digerido na digestão anaeróbia}} = 4.117 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Afluente}} = Q_{\text{Lodo digerido na digestão anaeróbia}} = 1,59 \text{ L/s}$$

B) Cargas retidas no lodo desidratado:

$$SST_{\text{Lodo desidratado}} = SST_{\text{Afluente}} \cdot 0,95 = 6.861 \cdot 0,95 = 6.518 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Lodo desidratado}} = SSV_{\text{Afluente}} \cdot 0,95 = 4.117 \text{ Kg/d} \cdot 0,95 = 3.911 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Lodo desidratado}} = SST_{\text{Lodo desidratado}} / 0,30 = 6.518 \text{ Kg/d} / 0,30 \\ = 21.727 \text{ Kg/d} / 1000 \text{ Kg/m}^3 = 21,73 \text{ m}^3/\text{d} = 0,25 \text{ L/s}$$

C) Cargas no sobrenadante da centrifugação do lodo digerido:

$$SST_{\text{Sobrenadante}} = SST_{\text{Afluente}} \cdot 0,05 = 6.861 \text{ Kg/d} \cdot 0,05 = 343 \text{ Kg/d}$$

$$SSV_{\text{Sobrenadante}} = SSV_{\text{Afluente}} \cdot 0,05 = 4.117 \text{ Kg/d} \cdot 0,05 = 206 \text{ Kg/d}$$

$$Q_{\text{Sobrenadante}} = Q_{\text{Afluente}} - Q_{\text{Lodo desidratado}} = 1,34 \text{ L/s}$$

5.5.6. Fósforo recuperado na forma de estruvita

Considerando que 60% do fósforo total será novamente solubilizado após a digestão anaeróbia dos sólidos suspensos voláteis e que o teor de fósforo no lodo é de 2,5%, tem-se que a carga de fósforo que retorna à estação por meio do sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo é de 61,75 Kg P/dia (Equação 23). A vazão do sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo é 45,79 m³/dia (0,53 L/s), logo, a concentração de fósforo no sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo seria 1.348 mg P/L.

$$\text{Carga de P} = 4.117 \text{ Kg/d} \cdot 0,60 \cdot 0,025 = 61,75 \text{ Kg/d} \quad (23)$$

- $\text{SSV}_{\text{Lodo digerido}} = 4.117 \text{ Kg/d}$
- Solubilização de 60% do P_{total}
- Teor de fósforo no lodo = 2,5 %

Desse total produzido durante a digestão anaeróbia, parte da carga de fósforo retorna ao início da estação por meio do sobrenadante do digestor anaeróbio (0,53 L/s) e parte é conduzida à centrífuga, onde parte fica retida no lodo digerido (0,25 L/s) e parte retorna ao início da estação por meio do sobrenadante da centrífuga do lodo (1,34 L/s). A carga total de fósforo que é retorna à estação por meio dos sobrenadantes do digestor anaeróbio e da centrífuga de lodo é de 54,42 Kg/d (Equações 24 a 27).

$$\text{Concentração P no digestor anaeróbio} \quad (24)$$

$$= \text{Carga P} / \text{Q}_{\text{Afluente digestor anaeróbio}} = 61,75 \text{ Kg/d} / 182,97 \text{ m}^3/\text{d} = 0,3375 \text{ Kg/m}^3$$

$$\text{Carga P retornada através do sobrenadante do digestor anaeróbio} \quad (25)$$

$$= 0,3375 \text{ Kg/m}^3 \cdot 45,74 \text{ m}^3/\text{d} = 15,44 \text{ Kg/d}$$

$$\text{Carga P retornada através do sobrenadante da centrífuga do lodo} \quad (26)$$

$$= 0,3375 \text{ Kg/m}^3 \cdot 115,50 \text{ m}^3/\text{d} = 38,98 \text{ Kg/d}$$

$$\text{Carga total de P retornada à estação de tratamento de esgotos} \quad (27)$$

$$= 15,44 \text{ Kg/d} + 38,98 \text{ Kg/d} = 54,42 \text{ Kg/d}$$

- Carga P no digestor anaeróbio = 61,75 Kg/d
- $Q_{\text{Afluyente digestor anaeróbio}} = 2,12 \text{ L/s} = 182,97 \text{ m}^3/\text{d}$
- $Q_{\text{Sobrenadante digestor anaeróbio}} = 0,53 \text{ L/s} = 45,74 \text{ m}^3/\text{d}$
- $Q_{\text{Sobrenadante centrífuga}} = 1,34 \text{ L/s} = 115,50 \text{ m}^3/\text{d}$

Considerando a eficiência de remoção de fósforo de 94,2% atingida no experimento conduzido em escala piloto com a adição de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, pH 9 e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ igual a 3:5:1, a aplicação da precipitação de estruvita nos sobrenadantes do digestor anaeróbio de lodo e da centrífuga de lodo permitiria a recuperação de cerca de 51,26 Kg de P/dia na forma de estruvita (Equação 28). A massa de estruvita produzida por dia seria de cerca de 405,62 Kg de estruvita/dia (Equação 29).

$$\text{Carga de P} \cdot 94,2\% = 54,42 \text{ Kg P/dia} \cdot 94,2\% = 51,26 \text{ Kg P/dia} \quad (28)$$

$$\frac{245,305 \text{ g} \cdot 51,26 \text{ Kg}}{31 \text{ g}} = 405,62 \text{ Kg de } \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{dia} \quad (29)$$

- Massa molecular $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 245,305 \text{ g/mol}$
- Massa molar P = 31 g/mol

De maneira geral, o sobrenadante dos dispositivos de desidratação do lodo digerido das estações de tratamento de esgotos apresenta concentrações de nitrogênio amoniacal e de fosfato, respectivamente, da ordem de 500 a 800 mg/L e de 40 a 300 mg/L (VON MUNCH & BARR, 2001). Trabalhando em escala piloto, Xavier (2012) observou concentrações de 373 mg/L de nitrogênio amoniacal e de 250 mg/L de fosfato solúvel no sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo do processo de lodos ativados, obtendo relação molar $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ de 7,87:1. Desta forma, a relação molar $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ não seria, na maioria dos casos, empecilho para a aplicação da precipitação de estruvita em sobrenadante das fases envolvidas na digestão do lodo.

Na literatura, os valores estimados de comercialização da estruvita variam de US\$ 230 por tonelada (VON MUNCH & BARR, 2001) a US\$ 410 por tonelada (GATERELL et al., 2000). Essa grande diferença entre os valores estimados para a comercialização da estruvita pode estar relacionada com a quantidade de estruvita gerada e com os custos e quantidades dos reagentes empregados em cada processo.

De acordo com Liu et al. (2008), a estruvita poderia ser comercializada a um valor de US\$ 0,62 por Kg. Neste caso, para a situação hipotética considerada para o cálculo do balanço de massa, o valor arrecadado com a venda de estruvita seria de US\$ 251,48 por dia. Segundo Xavier (2012), para compensar o gasto com o investimento na precipitação de estruvita, o valor da estruvita a ser comercializado deveria ser a partir de R\$ 10,40 por Kg.

A Figura 51 apresenta o desenho esquemático, para toda a estação de tratamento de esgotos, do balanço de massa calculado para a fase sólida.

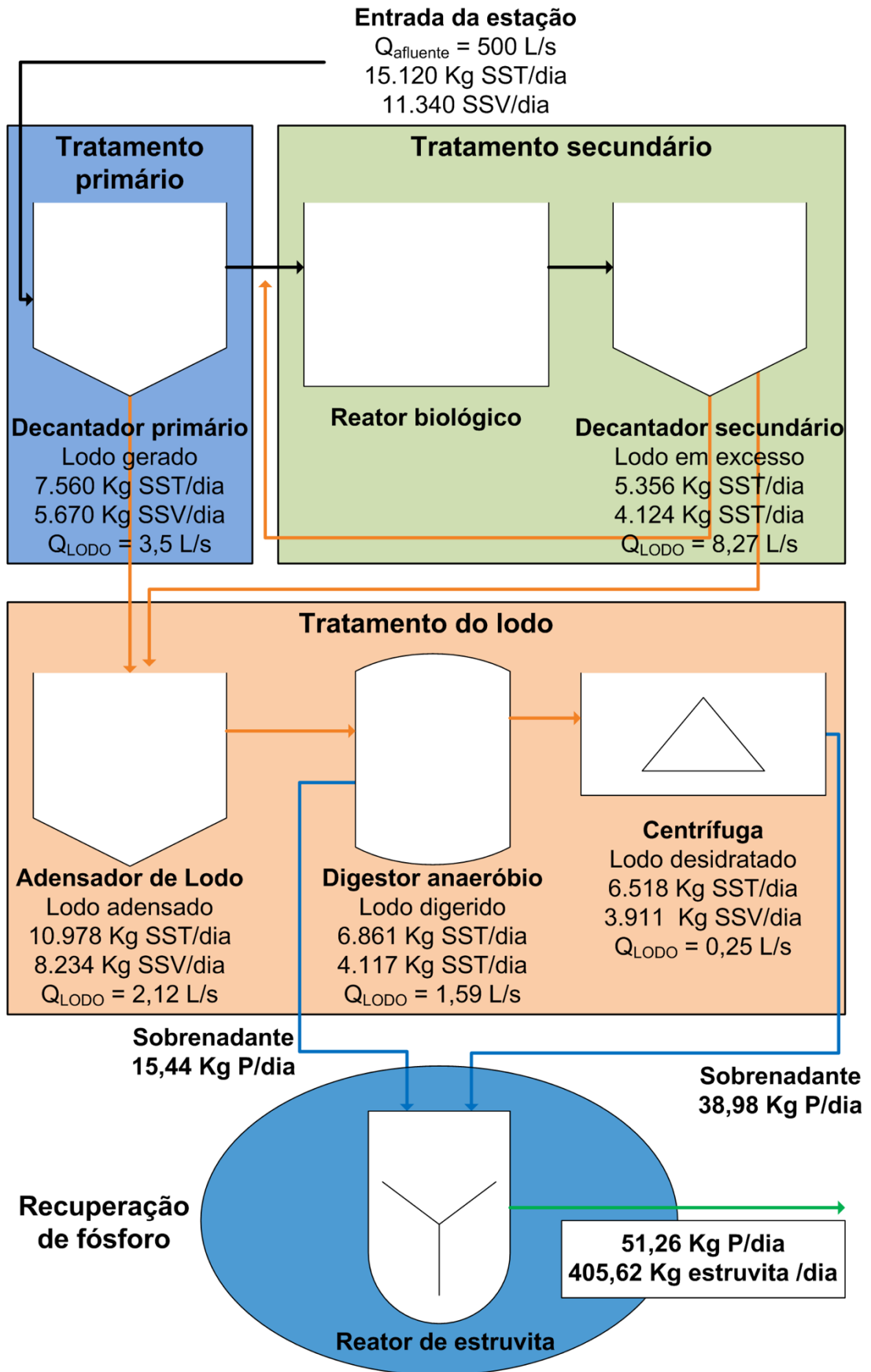


Figura 51: Balanço de massa da fase sólida da estação de tratamento de esgotos hipotética.

5.6. Proposta de protocolo de aplicação de estruvita

O sexto objetivo específico da presente dissertação foi o de propor um protocolo para a implementação do processo de precipitação de estruvita em ETE.

O protocolo de aplicação de precipitação de estruvita proposto considerou os resultados encontrados neste trabalho durante o planejamento fatorial experimental desenvolvido em escala piloto (itens 5.2 e 5.4.3), bem como a revisão da literatura a cerca dos fatores importantes e que devem ser considerados para a aplicação da precipitação de estruvita (item 3.5). O protocolo de precipitação de estruvita proposto foi desenvolvido do ponto de vista da recuperação de fósforo. Caso o objetivo seja a remoção de nitrogênio amoniacal, alterações devem ser realizadas no sentido de tornar o nitrogênio amoniacal o reagente limitante.

A Alcalinidade carbonácea (MICHAŁOWSKI & PIETRZYK, 2006; SCHILLING, 2008) e o teor de cálcio (PASTOR et al., 2010; CAPDEVIELLE et al., 2013) são parâmetros de desejável conhecimento, uma vez que podem influenciar de forma negativa a formação de estruvita. O íon de ferro (Fe^{3+}) é outro que pode influenciar de forma negativa e mais impactante (YAN & SHIH, 2016). A mistura do lodo da ETE com o lodo provenientes das estações de tratamento de águas tratadas com cloreto férrico pode prejudicar a formação de estruvita (MARQUES, 2010).

A Tabela 33 apresenta o protocolo de precipitação de estruvita proposto baseado nos resultados obtidos na presente dissertação.

Tabela 33: Protocolo de aplicação de precipitação de estruvita.

Protocolo de aplicação de precipitação de estruvita	
Recomendações: concentração inicial de fosfato ≥ 50 mg/L; pH ≥ 9 ; $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}] = 3$; $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] \geq 5$.	
ETAPA I – Caracterização do efluente com potencial de aplicação de precipitação de estruvita segundo os seguintes parâmetros:	
<i>Parâmetros de conhecimento fundamental</i>	
a. pH (obrigatório)	
b. Concentração de fosfato (P- PO_4^{3-}) mg/L	
c. Concentração de nitrogênio amoniacal (N- NH_4^+) mg/L	
d. Alcalinidade carbonácea (mg/L)	
<i>Parâmetros de conhecimento desejável</i>	
e. Teor de magnésio (mg/L)	
f. Teor de cálcio (mg/L)	
g. Teor de ferro (mg/L)	
Etapa II - Diminuir a alcalinidade carbonácea do efluente.	
a. Diminuir o pH do efluente com solução ácida (H_2SO_4) até pH 4	
b. Promover a aeração do efluente para retirada da alcalinidade carbonácea	
Obs.: (a) A aeração do efluente deve ser efetuada em pH ácido para evitar a volatilização de nitrogênio amoniacal; (b) caso a concentração da alcalinidade carbonácea no efluente não seja elevada, seguir para a próxima etapa.	
ETAPA III - A partir da caracterização do efluente, avaliar a razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$.	
a. Razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$	
b. Razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$	
Etapa IV – A partir da concentração de P-PO_4^{3-} definida na Etapa I e da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ definida na etapa III, definir a quantidade de Mg^{2+} ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) a ser adicionada de maneira a obedecer a razão molar recomendada para a precipitação de estruvita - $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}] = 3:1$.	
a. Massa de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a ser adicionada (g)	
b. Razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ (recomendado: 3:5:1)	

Etapa V – Corrigir o pH (NaOH – solução básica).	
a. pH (pH recomendado: ≥ 9)	
Etapa VI – Operação do reator de estruvita	
<p><i>O reator deve ser dotado de, pelo menos, um dos dispositivos de mistura a seguir:</i></p> <p>a. Sistema de circulação do efluente no sentido centro-fundo; ou</p> <p>b. Agitador mecânico.</p> <p><i>O reator deve ser, preferencialmente, do tipo cônico invertido, com um dispositivo na parte inferior que permita a coleta do precipitado.</i></p>	
O processo de precipitação de estruvita deve ocorrer na sequência a seguir:	
Com o reator em operação (circulação e/ou agitação) prosseguir da seguinte forma:	
I. Adicionar a fonte de magnésio ($Mg(OH)_2$) previamente dissolvida em água;	
II. Elevar do pH com solução básica (NaOH) até o valor de $pH \geq 9$;	
III. Início da reação com tempo total de 1 (uma) hora;	
IV. Monitorar, de forma contínua, o pH do efluente, utilizando solução básica (NaOH) para correção e elevação do pH, quando da diminuição em função da reação de formação de estruvita;	
V. Após o término, manter o efluente em repouso por 1 (uma) hora para precipitação da estruvita;	
VI. Após cerca de 1 (uma) hora, coletar o precipitado formado e descartar o efluente.	
Etapa VII – Secagem do precipitado formado	
Para secagem do precipitado formado, este deve permanecer ao ar livre em temperatura ambiente ou ser levado à estufa a 40°C.	
Anotações:	

6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados observados é possível concluir que o reator em escala piloto construído para aplicação da precipitação de estruvita obteve bom desempenho. Na melhor condição observada, foi possível recuperar cerca de 94,2% de fósforo na forma de precipitado, no qual foi comprovada a presença de estruvita, utilizando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como fonte de magnésio, pH 9 e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}] = 3:5:1$.

Foi possível observar que a concentração inicial de fosfato influenciou significativamente na eficiência de remoção do fosfato. Em escala de bancada e com concentração inicial de 50 mg/L de fosfato, mesmo com o aumento do pH e com excesso de Mg^{2+} , o máximo de fosfato removido foi de 4,6% para o hidróxido de magnésio e 7,6% para o cloreto de magnésio hexahidratado. Além disso, o excesso de magnésio foi prejudicial nessa concentração mais baixa.

O hidróxido de magnésio e o cloreto de magnésio apresentaram valores próximos de eficiência de remoção de fosfato, com leve vantagem para o hidróxido de magnésio. Em escala de bancada, a remoção de fosfato foi de 97,5% para o hidróxido de magnésio e de 96,6% para o cloreto de magnésio, para a condição de pH 9 e razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 3:5:1.

Em pH 8, a superioridade do $\text{Mg}(\text{OH})_2$ foi mais significativa. A remoção de fosfato com hidróxido de magnésio foi de 92,1% e de 31,1% com o cloreto de magnésio em pH 8 e com excesso de magnésio. A característica básica do hidróxido de magnésio contribui para o aumento no pH final e para a maior remoção de fosfato.

Utilizando o hidróxido de magnésio, o aumento da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$ teve influência mais significativa do que o aumento do pH, tanto em escala de bancada quanto em escala piloto. Já para o cloreto de magnésio, o efeito do aumento do pH foi mais significativo do que o aumento da razão molar $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$.

Em escala piloto, foi possível observar a influência da razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ na remoção de fosfato. Na condição de pH 9 e excesso de magnésio, o aumento da razão molar $[\text{NH}_4^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1 para 5 aumentou a remoção de fosfato de 56,5% para 94,2%, o que demonstra que, se o objetivo for a remoção de fosfato, este deve ser o fator limitante.

A análise por difração de raios-X dos precipitados formados demonstraram que todos apresentavam estruvita em sua composição, exceto a condição caracterizada pelo pH 9 e razão molar $[Mg^{2+}]:[NH_4^+]:[PO_4^{3-}]$ de 3:1:1. Mesmo na condição equimolar de fósforo e amônio, a quantidade de fosfato precipitado foi cerca de 40,5% maior de fosfato, o que indica, juntamente com a caracterização do precipitado, que parte do fosfato precipitou na forma de outros compostos que não a estruvita. Este fato demonstra a importância do excesso de nitrogênio na remoção do fosfato.

Para a situação hipotética considerada para o balanço de massa, a carga de fósforo que retorna ao início da estação de tratamento de esgotos por meio do sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo é de 54,42 Kg de P/dia. Considerando a eficiência de remoção de fósforo de 94,2% na forma de estruvita, a aplicação da precipitação de estruvita na linha sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo e da centrifuga do lodo digerido permitiria a recuperação de 51,26 Kg de P/dia na forma de estruvita. A massa de estruvita produzida seria de 405,62 Kg por dia.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, sugere-se, para trabalhos futuros:

- O emprego da precipitação de estruvita em reatores operando em modo contínuo ou semi-contínuo, no intuito de observar a eficiência de formação de estruvita em concentrações menores de PO_4^{3-} , da ordem de 50 mg/L;
- Avaliar o emprego de sementeiras de estruvita ou de meios de suporte no reator, no intuito de aumentar a eficiência de formação de estruvita em concentrações menores de PO_4^{3-} , da ordem de 50 mg/L;
- Desenvolver processos de precipitação de estruvita que permitam tempos de operação do reator e de decantação da estruvita menores do que uma (1) hora;
- Avaliação da viabilidade econômica da implementação de reator de estruvita em uma ETE de grande porte, considerando os custos economizados com a manutenção e/ou substituição dos dispositivos suscetíveis à formação de estruvita, tais como bombas e tubulações envolvidos nos processos de tratamento do lodo;
- Análise dos elementos precipitados junto com a estruvita, no sentido de garantir a aplicação segura da estruvita como fertilizante;
- Estimar o valor comercial da estruvita e os mercados em potencial para a sua comercialização;
- Avaliar, a nível nacional, o potencial de recuperação de fósforo presente nos esgotos que alcançam as estações de tratamento de esgotos e o seu impacto na economia do fósforo a nível nacional.

REFERÊNCIAS

ADNAN, A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization. [s.l.] University of British Columbia, 2002.

AIDAR, F. N. Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.

ALI, M. I. Struvite Crystallization in Fed-Batch Pilot Scale and Description of Solution Chemistry of Struvite. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 85, n. 3, p. 344–356, 2007.

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, n. 2, p. 95–111, 2005.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation. *Chemical Engineering Science*, v. 61, n. 12, p. 3951–3961, 2006.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. *Chemical Engineering Science*, v. 63, n. 13, p. 3514–3525, 2008.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A.; HUDSON, N. Thermodynamics and solution chemistry of struvite. *Journal of the Indian Institute of Science*, v. 85, n. 3, p. 141–149, 2005.

APHA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater. [s.l.] American Public Health Association, Washington, DC, 1998.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, v. 84, n. 6, p. 737–746, 2011.

BATTISTONI, P. et al. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results. *Water Research*, v. 31, n. 11, p. 2925–2929, 1997.

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, n. 6, p. 1187–1194, 2008.

BORGERDING, J. Phosphate Deposits in Digestion Systems. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v. 44, n. 5, p. 813–819, 1972.

BRITTON, A et al. Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 4, n. 4, p. 265–277, 2005.

CAPDEVIELLE, A. et al. 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.

CASTRO, S. R. Precipitação de estruvita: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2014.

ÇELEN, I.; TÜRKER, M. Recovery of Ammonia as Struvite from Anaerobic Digester Effluents. *Environmental Technology*, v. 22, n. 11, p. 1263–1272, 2001.

CERRILLO, M. et al. Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant - removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 90, n. 6, p. 1135–1143, 2014.

CH BOUROPOULOS, N.; KOUTSOUKOS, P. G.; SCHIEBER, M. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, v. 213, p. 381–388, 2000.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, v. 19, n. 2, p. 292–305, 2009.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). *Water Research*, v. 38, n. 19, p. 4222–4246, 2004.

DINIZ, D. T. L. Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro de resíduos sólidos por precipitação química com formação de estruvita. [s.l.] Universidade de Brasília, 2010.

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

EL DIWANI, G. et al. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination*, v. 214, n. 1–3, p. 200–214, 2007.

ESCUADERO, A. et al. Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 3, n. 1, p. 413–419, 2015.

FIXEN, P. E.; JOHNSTON, A. M. World fertilizer nutrient reserves: A view to the future. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 92, n. 5, p. 1001–1005, 2012.

GATERELL, M. R.; GAY, R.; WILSON, R.; GOCHIN, R. J.; LESTER, J. N. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertilizer markets. *Env. Technol.*, 21 (2000), pp. 1067–1084.

GUADIE, A. et al. Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Sciences (China)*, v. 26, n. 4, p. 765–774, 2014.

GUNAY, A. et al. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 156, n. 1–3, p. 619–623, 2008.

HUG, A.; UDERT, K. M. Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water Research*, v. 47, n. 1, p. 289–299, 2013.

IAWQ. Activated sludge model. International Association on Water Quality, v. IAWQ Scien, 1995.

JAFFER, Y. et al. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, v. 36, n. 7, p. 1834–1842, 2002.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 6ª edição ed. Rio de Janeiro: ABES, 2011.

JURAS, I. A. G. M. Aquecimento global e mudanças climáticas: uma introdução. *Plenarium*, v. 5, n. 5, p. 34–46, 2008.

KATSUURA, H. Phosphate recovery from sewage by granule forming process (full scale struvite recovery from a sewage works at Shiman Prefecture, Japan). International conference on phosphorus recovery from sewage and animal waste. Anais...Warwick University, UK.: 1998

KIM, D. et al. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, n. 1–2, p. 81–85, 2007.

LAHAV, O. et al. 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.

LE CORRE, K. S. et al. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, v. 283, n. 3–4, p. 514–522, 2005.

LEE, S. I. et al. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, v. 51, n. 4, p. 265–271, 2003.

LIAO, P. H.; LO, K. V. Chemical Precipitation of Phosphate and Ammonia From Swine Wastewater. *Biomass and Bioenergy*, v. 4, n. 5, p. 365–371, 1993.

LIAO, P. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Release of phosphorus from biological nutrient removal sludges: A study of sludge pretreatment methods to optimize phosphorus release for subsequent recovery purposes. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 2, n. 5, p. 369–381, 2003.

LIRA, L. F. G. Recuperação de fósforo por cristalização de estruvita. [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.

LIU, Z. G.; ZHAO, Q. L.; WANG, K.; QIU, W.; LI, W.; WANG, J. F. Comparison between complete and partial recovery of N and P from stale human urine with MAP crystallization. *J. Environ. Eng. Sci.*, 7 (2008), pp. 223–228.

LIU, Y. et al. Magnesium ammonium phosphate formation, recovery and its application as valuable resources: A review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 88, n. 2, p. 181–189, 2013.

MAQUEDA, C.; PÉREZ RODRÍGUEZ, J. L.; LEBRATO, J. Study of struvite precipitation in anaerobic digesters. *Water Research*, v. 28, n. 2, p. 411–416, 1994.

MARQUES, J. L. V. Remoção de fósforo do líquido de descarte do desaguamento do lodo de estações de tratamento de esgoto mediante precipitação de estruvita. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2010.

MARTI, N. et al. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. *Chemical Engineering Journal*, v. 141, n. 1–3, p. 67–74, 2008.

MICHAŁOWSKI, T.; PIETRZYK, A. A thermodynamic study of struvite + water system. *Talanta*, v. 68, n. 3, p. 594–601, 2006.

MOHAJIT et al. Struvite deposits in pipes and aerators. *Biological Wastes*, v. 30, n. 2, p. 133–147, 1989.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. *Applied Statistics and Probability for Engineers*. 1999. 2. ed. New York: John Wiley & Sons.

MOREIRA, F. A. Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita. [s.l.] Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

MUSTER, T. H. et al. Towards effective phosphorus recycling from wastewater: Quantity and quality. *Chemosphere*, v. 91, n. 5, p. 676–684, 2013.

NELSON, N. O.; MIKKELSEN, R. L.; HESTERBERG, D. L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: Effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. *Bioresource Technology*, v. 89, n. 3, p. 229–236, 2003.

NUNES, R. R.; REZENDE, M. O. O. *Recurso solo : propriedades e usos*. 1. ed. ed. São Carlos: Editora Cubo, 2015.

OHLINGER, B. K. N. et al. Postdigestion Struvite Precipitation Using A Fluidized Bed Reactor. *Journal of Environmental Engineering*, v. 126, n. April, p. 361–368, 2000.

OHLINGER, K. N. et al. Kinetics Effects on Preferential Struvite Accumulation in Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, v. 125, n. 8, 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.

PASTOR, L. et al. Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 11, p. 4817–4824, 2008.

PASTOR, L. et al. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 1, p. 118–125, 2010.

RAHAMAN, M. S.; Ellis, N.; MAVINIC. Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. *Water Science & Technology*, vol 57, no 5, pp 647-653, 2008.

RAWN, A. M.; BANTA, A. P.; POMEROY, R. Multiple stage sewage digestion. *Trans. Am. Soc. Agric. Eng.*, v. 105, p. 93–132, 1939.

REIJNDERS, L. Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 93, p. 32–49, 2014.

RESOLUÇÃO CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011 - "Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução nº 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA”.

ROMERO-GÜIZA, M. S. et al. Reagent use efficiency with removal of nitrogen from pig slurry via struvite: A study on magnesium oxide and related by-products. *Water Research*, v. 84, p. 286–294, 2015a.

ROMERO-GÜIZA, M. S. et al. Feasibility of coupling anaerobic digestion and struvite precipitation in the same reactor: Evaluation of different magnesium sources. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, p. 542–548, 2015b.

RONTELTAP, M. et al. Struvite precipitation from urine - Influencing factors on particle size. *Water Research*, v. 44, n. 6, p. 2038–2046, 2010.

RONTELTAP, M.; MAURER, M.; GUJER, W. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Research*, v. 41, n. 5, p. 977–984, 2007.

ROSA, R. S.; MESSIAS, R. M.; AMBROZINI, B. Importância da compreensão dos ciclos biogeoquímicos para o desenvolvimento sustentável. *Ecologia*, p. 52, 2003.

RYU, H.-D. et al. Recovery of Struvite Obtained from Semiconductor Wastewater and Reuse as a Slow-Release Fertilizer. *Environmental Engineering Science*, v. 29, n. 6, p. 540–548, 2012a.

RYU, H. D. et al. Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage. *Journal of Hazardous Materials*, v. 221–222, p. 248–255, 2012b.

SANTOS, W. R. B. DOS. Remoção de nitrogênio e fósforo presente em efluentes agroindustriais pela precipitação de estruvita. [s.l.] Universidade Federal de Santa Maria, 2011.

SCHILLING, P. F. Precipitação de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita em lixiviado de aterro sanitário. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SEYHAN, D.; WEIKARD, H. P.; VAN IERLAND, E. An economic model of long-term phosphorus extraction and recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 61, p. 103–108, 2012.

SHU, L. et al. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 17, p. 2211–2216, 2006.

SMIL, V. Phosphorus in the Environment: Natural Flows and Human Interferences. *Annual Review of Energy & the Environment*, v. 25, p. 53–88, 2000.

STEFANOWICZ, T. et al. Ammonium removal from waste solutions by precipitation of $MgNH_4PO_4$ I. Ammonium removal with use of commercial reagents. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 6, n. 4, p. 329–337, 1992a.

STEFANOWICZ, T. et al. Ammonium removal from waste solutions by precipitation of $MgNH_4PO_4$ II. Ammonium removal and recovery with recycling of regenerate. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 6, n. 4, p. 339–345, 1992b.

STOLZENBURG, P. et al. Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to wastewater treatment. *Chemical Engineering Science*, v. 133, p. 9–15, 2015.

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.

SUGIYAMA, S. et al. Removal of aqueous ammonium from industrial wastewater with magnesium hydrogen phosphate. *Phosphorus Research Bulletin*, v. 23, p. 15–19, 2009.

SUZUKI, K. et al. Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. *Bioresource Technology*, v. 96, n. 14, p. 1544–1550, 2005.

SUZUKI, K. et al. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Bioresource Technology*, v. 98, n. 8, p. 1573–1578, 2007.

TAO, W.; FATTAH, K. P.; HUCHZERMEIER, M. P. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management*, v. 169, p. 46–57, 2016.

THE BORDNER GROUP. Bordner Research Web: Solubility product. Division of Chemistry Education. Purdue University, West Lafayette, Indiana. [online] Disponível em: <http://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch18/ksp.php>
Acessado em: 02/10/2017.

TÜRKER, M.; ÇELEN, I. Chemical equilibrium model of struvite precipitation from anaerobic digester effluents. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, v. 34, n. 1, p. 39–48, 2010.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. Phosphate Rock. Mineral Commodity Summaries, n. 703, p. 124–125, 2017.

ULUDAG-DEMIRER, S.; DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, v. 40, n. 12, p. 3667–3674, 2005.

ULUDAG-DEMIRER, S.; OTHMAN, M. Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation. *Bioresource Technology*, v. 100, n. 13, p. 3236–3244, 2009.

VAN HAANDEL, A. C. et al. Remoção Biológica de Fósforo no Sistema de Lodo Ativado: Mecanismos e Configurações. In: Mota F. S. B.; Von Sperling, M. (Org). Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009a. p. 227–261.

VAN HAANDEL, A. C.; KATO, M. T.; VON SPERLING, M. Remoção Biológica de Nitrogênio: Aplicações para o sistema de Lodo Ativado. In: Mota F. S. B.; Von Sperling, M. (Org). Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009b. p. 174–226.

VOLSCHAN JR, I. et al. Remoção de Nutrientes por Processos Físico-Químicos. In: Mota F. S. B.; Von Sperling, M. (Org). Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 341–377.

VON MUNCH, E.; BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester side stream. *Water Research*, v. 35, n. 1, p. 151–159, 2001.

VON SPERLING, M. Princípios do tratamento biológico de águas residuárias. In: Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto. 3^a ed. ed. Minas Gerais: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental - UFMG, v1, 2005. p. 452.

VON SPERLING, M. et al. Impacto dos Nutrientes do Esgoto Lançado em Corpos de Água. In: Mota F. S. B.; Von Sperling, M. (Org). Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. 1. ed. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 26–51.

WANG, J. et al. Engineered struvite precipitation: Impacts of component-ion molar ratios and pH. *Journal of Environmental Engineering*, v. 131, n. 10, p. 1433–1440, 2005.

WEIKARD, H. P.; SEYHAN, D. Distribution of phosphorus resources between rich and poor countries: The effect of recycling. *Ecological Economics*, v. 68, n. 6, p. 1749–1755, 2009.

WILFERT, P. et al. The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review. *Environmental Science and Technology*, v. 49, n. 16, p. 9400–9414, 2015.

XAVIER, L. D. Recuperação de fósforo a partir da precipitação de estruvita na linha sobrenadante do digester aneróbio de lodo. [s.l.] Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

XIU-FEN, L.; BARNES, D.; JIAN, C. Performance of struvite precipitation during pretreatment of raw landfill leachate and its biological validation. *Environmental Chemistry Letters*, v. 9, n. 1, p. 71–75, 2009.

YAN, H.; SHIH, K. Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis. *Water Research*, v. 95, p. 310–318, 2016.

YETILMEZSOY, K.; SAPCI-ZENGIN, Z. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 1, p. 260–269, 2009.

ZENG, L.; LI, X. Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation. *Journal of Environmental Engineering*, v. 5, n. 4, p. 285–294, 2006.

ZHANG, T.; DING, L.; REN, H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, v. 166, n. 2–3, p. 911–915, 2009.

ZHOU, Z. et al. Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. *Chemosphere*, v. 141, p. 94–99, 2015.