

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
ESCOLA POLITECNICA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE ENGENHARIA AMBIENTAL



Ruth Marcela Tafur Gomez.

REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTO POR PRECIPITAÇÃO NA ESCALA PILOTO

Rio de Janeiro

2018

UFRJ

Ruth Marcela Tafur Gomez.

REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTO POR PRECIPITAÇÃO NA ESCALA PILOTO

DISERTAÇÃO DE MESTRADO apresentada ao Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA AMBIENTAL, pertencente à Escola Politécnica, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de MESTRE EM ENGENHARIA AMBIENTAL.

Orientadores: Isaac Volschan Jr, D Sc

Lídia Yokoyama, D Sc

Rio de Janeiro

2018

TAFUR G, R M.

Remoção de fósforo de esgoto por precipitação na escala piloto / Ruth Marcela Tafur Gomez. – 2018. F.: 77 pag. ||. 30cm.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica de engenharia e Escola química, Programa engenharia Ambiental, Saneamento Ambiental, Rio de Janeiro, 2018.

Orientadores: Isaac Volschan Jr. & Lídia Yokoyama

1. Esgoto, 2. Fósforo, 3. Precipitação, 4. Fertilizante, 5. Água. |. Volschan Jr, Isaac. Yokoyama, Lídia. ||. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola politécnica de Engenharia |||. (POLI - UFRJ)

RUTH MARCELA TAFUR GÓMEZ.

Remoção de fósforo de esgoto por precipitação na escala piloto.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Ambiental.

Rio de Janeiro, 2018.

Banca Examinadora:

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

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

Prof^a. Cristina Aparecida Gomes Nassar, D. Sc., UFRJ

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

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

DEDICATÓRIA.

Dedico os meus esforços à Jesus Cristo, aos meus pais José Uriel Tafur e Gloria Eugenia Gómez, à meu Irmão Gabriel Tafur, meus sobrinhos Matias Tafur, Maria Paz Tafur e Fabian Jose Tafur.

In Memoriam do meu Irmão Tirso Fabian Tafur Gómez que nos deixa com um grande vazio no coração, saudades eternas. Nos encontraremos na outra vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus a JesusCristo pela vida e por todo, o que sou.

A dissertação de mestrado em engenharia ambiental da Universidade Federal de Rio de Janeiro se obteve com muito esforço e recebendo a força de várias pessoas que contribuíram de diferentes formas com o presente estudo. Por isso, gostaria de agradecer:

Aos meus orientadores Isaac Volschan Jr. e Lídia Yokoyama por mostrar a trilha a seguir.

A minha família José Uriel Tafur e Gloria Eugenia Gomez, Gabriel Tafur, Martha, Matias Tafur, Fabian José e Maria paz pelo apoio e o amor na luta.

A os Professores Diego Macedo, Hugo, e Magali Cammarota pela orientação durante o escrito no texto.

Aos pesquisadores, Janaina Ferreira, Luciano Dias Xavier e João Pedro.

Ao CESA, ao estagiário Tiago, aos trabalhadores: Paulinho, Marcelo, Eder.

As colegas do Lema, Cristina, Maria Aparecida, Darlise e as estagiárias.

A minha amiga a senhora Zilá, pelo apoio e o amor incondicional.

A Sandra e a sua família Carmelita, Sr. João e Priscila pela amizade.

Ao Thiago, Deborah eo Sr. Paulo considerados como família.

Ao Jorge Cano e Fabio Ramirez pela amizade durante a primeira temporada no Rio.

As pessoas durante a segunda temporada no Rio de Janeiro.

Ao meu Yann Maia, pela ajuda com a narrativa do texto.

A secretária da Escola Politécnica Andreia e a coordenadora do PEA Cristina Nassar, à professora Ofélia Araújo, e a todos aqueles que foram meus professores.

RESUMO

TAFUR, G, R Marcela. Remoção de fósforo de esgoto por precipitação na escala piloto (2018). Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica de engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2018.

O trabalho consiste na avaliação do processo de precipitação de Estruvita a partir do sobrenadante da unidade de digestão anaeróbia do lodo de esgotos sanitários, especificamente considerando: o sobrenadante da digestão exclusiva de lodo de esgotos e da mistura binária entre lodo de esgotos e resíduo alimentar. A primeira etapa do trabalho consistiu na avaliação do desempenho das seguintes fontes de magnésio sobre a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão exclusiva de lodo: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $MgOH_2$. Como resultado, o $MgCl_2$ foi a fonte de magnésio que melhor desempenho alcançou para a remoção de fósforo. Na segunda etapa, a partir do emprego de somente sulfato de magnésio, avaliou-se a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão da mistura binária de lodo de esgotos e resíduo alimentar. O sulfato de magnésio foi selecionado por ser um catalizador da reação de precipitação pouco estudado, e cuja a eficiência de remoção de fósforo é similar à que é alcançada a partir do cloreto de magnésio. Como resultado da segunda etapa, a razão molar entre $[PO_4^{3-}]$: $[NH_4^+]$: $[Mg^{2+}]$ de 1,0: 0,9: 1,0 foi a que melhor eficiência de remoção de fósforo e nitrogênio apresentou, de respectivamente 84% de fósforo e 23% de nitrogênio amoniacal. Segundo análises de Difração de Raio-X, a adição de resíduo alimentar ao lodo de esgotos possibilitou a obtenção de cristais contendo maior concentração de nitrogênio e fósforo, bem como propiciou variar as concentrações de outros elementos químicos, tais como: cálcio, ferro, magnésio, cloro, silício, alumínio e sódio. A variação destas concentrações pode dificultar o processo de precipitação, tornando amorfos os cristais e possibilitando o surgimento de outros tipos de sais além da Estruvita, tais como a brucita ou a vivanita.

PALAVRAS-CHAVE: Esgoto, Fósforo, Precipitação, Fertilizante, água.

ABSTRACT

TAFUR, G, R Marcela. Removal of phosphorus from sewage by precipitation on the pilot scale (2018). Dissertation (Master's degree) – Environmental Engineering Program, to school polytechnic in the Federal University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil, 2018.

The work consists in the evaluation the process of precipitation struvite from the supernatant of the unit digestion anaerobic of the sanitary sewage sludge, specifically considering: the supernatant of the exclusive digestion of sewage sludge and the binary mixture between sewage sludge and food waste. The first stage of the work consisted in evaluating the performance of the following sources of magnesium on the removal of phosphorus and nitrogen from the supernatant of the exclusive digestion of sludge: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $MgOH_2$. As a result, $MgCl_2$ was the source of magnesium that achieved the best performance for the removal of phosphate. In the second step, from the use of only magnesium sulphate, the nitrogen and phosphorus removal of the supernatant from the digestion of the binary mixture of sewage sludge and feed was evaluated. Magnesium sulphate has been selected because it is a catalyst of the little studied precipitation reaction, and the removal efficiency of phosphorus is similar to that achieved from magnesium chloride. As a result of the second stage, the molar ratio between $[PO_4^{3-}]$: $[NH_4^+]$: $[Mg^{2+}]$ of 1.0: 0.9: 1.0 was the one with the best removal efficiency of phosphorus and nitrogen of 84 % of phosphate and 23% of nitrogen ammonia. According to diffraction analysis X-ray, the addition of food residue to the sewage sludge allowed to obtain crystals containing higher concentration of nitrogen and phosphorus, as well as to increase the concentrations of other chemical elements such as calcium, iron, magnesium, chlorine, silicon, aluminum and sodium. The variation of these concentrations can hinder the precipitation process, making the crystals amorphous and allowing the appearance of other types of salts besides struvite, such as brucite or vivanite.

KEYWORDS: Sewage, Phosphorus, Crystallized, Fertilizer, Water.

SUMÁRIO

RESUMO	VII
ABSTRACT	VIII
SUMÁRIO	IX
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XI
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	3
Objetivo geral	3
Objetivos específicos	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.1. Geração de efluentes contendo fósforo e nitrogênio	4
3.2. Fósforo P- PO_4^{3-}	5
3.3. Nitrogênio N- NH_4^+	7
3.4. Processos de remoção de nitrogênio e fósforo	8
3.5. Estruvita	10
3.6. Variáveis que podem influenciar na precipitação	12
4. METODOLOGIA	20
4.1. Planejamento Experimental	20
4.2. Aparato Experimental – Principais unidades	21
4.3. Operação do experimento	22
4.4. Fontes de magnésio	24
4.5. Metodologias Analíticas	26
5. RESULTADOS	27
5.1. Avaliação do desempenho de diferentes fontes de magnésio sobre a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão exclusiva de lodo de esgotos	27
5.2. Avaliação da remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão da mistura binária de lodo de esgotos e resíduo alimentar	32
5.3. Composição do precipitado	38
CONCLUSÕES	46
RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48
GLOSARIO	57
ANEXOS	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. – Cristais da Estruvita precipitada a partir de um efluente industrial DOYLE e PARSONS (2002).	11
Figura 2. Estrutura ortorrômbica da Estruvita TANSEL e MONJE (2018).	12
Figura 3. Tratamento de precipitação.	21
Figura 4. Fluxograma dos esgotos e de lodo ao longo das unidades das fases líquida e sólida	24
Figura 5. Experimentos para a avaliação de desempenho de diferentes fontes de magnésio	28
Figura 6. Fósforo solúvel e nitrogênio amoniacal em seis ensaios, remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal do sobrenadante, por precipitação.	30
Figura 7. Resultados do monitoramento das concentrações de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NH_4^+$ no sobrenadante do biodigestor, reforçado com resíduo alimentar triturado.	34
Figura 8. Concentrações iniciais e finais de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NH_4^+$ no reator de Estruvita	36
Figura 9. Eficiências de remoção de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NH_4^+$ no reator de Estruvita	36
Figura 10. Vista das etapas do tratamento de Remoção de fósforo	37
Figura 11. Nucleação e formação de cristais nos ensaios da primeira etapa do trabalho	40
Figura 12. Nucleação e formação de cristais nos ensaios da primeira etapa do trabalho	40
Figura 13. Espectro de EDS dos precipitados dos ensaios da primeira etapa	41
Figura 14. Espectro de EDS dos precipitados dos ensaios da segunda etapa	42
Figura 15. Espectro de EDS do precipitado do Ensaio 4 da segunda etapa e respectiva composição com base no percentual dos elementos detectados na superfície da partícula	43
Figura 17. Sistema de tratamento de águas residuais na planta piloto CESA.	62
Figura 18. Tratamento de precipitação para remoção de nutrientes.	63
Figura 19. Imagens do precipitado originários dos ensaios nesta pesquisa.	64

ÍNDICE DE TABELAS.

Tabela 1. Concentrações de nitrogênio amoniacal e fósforo em esgoto doméstico bruto	4
Tabela 2. Fontes de magnésio, suas vantagens e desvantagens	17
Tabela 3. Relação molar.	24
Tabela 4. Comparação entre preços das fontes de magnésio	25
Tabela 5. Parâmetros de monitoramento dos digestores e caracterização do sobrenadante	26
Tabela 6. Resultados do monitoramento do sobrenadante	29
Tabela 7. Resultados do monitoramento do digestor anaeróbio 2.	30
Tabela 8. Composição do resíduo alimentar	33
Tabela 9. Caracterização do sobrenadante	34
Tabela 10. Remoção de fósforo e nitrogênio do sobrenadante do digestor anaeróbio	36
Tabela 11. Composição do precipitado dos ensaios da segunda etapa com base no percentual dos elementos detectados na superfície da partícula	44

LISTA DE ABREVIATURAS.

ANDA: Associação Nacional para Difusão de Adubos

AWWA: Standard Methods for Water and Wastewater Examination

CESA: Centro Experimental de Saneamento Ambiental

CRA: Caracterização do Resíduo Alimentar.

DRX: Difração de Raio-X

EBPR: Enhanced Biological Phosphorus Removal ou tratamento de lodos ativados

EDS: Energia Dispersa por Espectrometria de Raio-X

ETE: Estação de Tratamento de Esgoto.

LEMA: Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente

MEV: Microscópio Eletrônico de Varredura

Mg⁺: fonte de Magnésio.

N-NH₄⁺: nitrogênio na forma amoniacal.

NT: norma técnica

PAM: morfologia dos precipitados

P-PO₄³⁻: Fósforo na forma de fosfato

RA: Resíduo Alimentar

RPM: Revoluções Por Minuto

SC: Sólidos Coloidais.

TP: Tratamento Precipitação

1. INTRODUÇÃO

Durante anos os seres humanos poluem os corpos hídricos sem perceber o impacto destas ações na conservação da vida humana. Parte da água doce do planeta e algumas áreas das águas do mar estão poluídas, precisando de ações para atenuar impactos ambientais. Dentre estas ações, pode-se citar o tratamento adequado de esgotos urbanos e industriais (JOWETT et al., 2018).

Alguns setores da atividade humana podem gerar elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo em correntes hídricas. Uma delas seria no esgoto doméstico, mas especificamente no sobrenadante da digestão anaeróbia do lodo de esgotos sanitários. As águas residuárias apresentam risco para a saúde pública e para o meio ambiente quando descartadas sem tratamento. Sendo assim, é necessário o tratamento adequado antes da disposição final em corpos receptores aquáticos. A descarga de esgotos urbanos sem tratamento geralmente ocasiona aumento da concentração de nutrientes, como nitrogênio e fósforo, o que contribui para a eutrofização de corpos hídricos (MARTÍ et al., (2017).

A resolução CONAMA n° 430/2011 limita em 20 mg/L a concentração máxima de Nitrogênio Amoniacal para o lançamento de efluentes em corpos d'água. A norma técnica NT-202 do INEA que determina os critérios e padrões de lançamento de efluentes vigentes no Estado do Rio de Janeiro, estabelece como limites máximos os valores de 5,0 mg/L de Nitrogênio Amoniacal, 10,0 mg/L de Nitrogênio Total e 1,0 mg/L de Fósforo Total (SOUZA 2017).

No âmbito do tratamento convencional dos esgotos sanitários, as rotas aplicadas para a remoção de fósforo são basicamente classificadas em biológicas ou físico-químicas. A digestão anaeróbia é usualmente aplicada para a estabilização do conteúdo orgânico do lodo gerado na fase líquida do tratamento, especificamente nas etapas de tratamento primário, secundário e, eventualmente, terciário (AIDAR 2012).

A digestão anaeróbia é um processo de tratamento biológico de resíduos orgânicos que ocorre na ausência de oxigênio, gerando biogás contendo, principalmente, concentração de CH₄

compreendida entre 60 e 70% e CO₂. Muitas estações de tratamento utilizam esta tecnologia para recuperar energia através da produção de metano e como um método para estabilizar e reduzir a massa de bio sólidos (MCDONALD 2016).

As correntes líquidas da digestão anaeróbia, especificamente o sobrenadante da digestão anaeróbia e o filtrado das unidades de desidratação, podem conter elevados teores de fósforo na forma solúvel e/ou de finos coloidais (EBELING et al., 2003).

Ao retornar para a fase líquida da ETE, o sobrenadante da digestão anaeróbia aumenta a carga de fósforo afluente ao processo de tratamento dos esgotos, podendo alcançar valores de até 20% da carga total bruta afluente. A recirculação do fósforo tende a impactar o tratamento biológico da fase líquida e a comprometer a obtenção de efluente tratado com menores concentrações deste nutriente (XAVIER 2012).

Por outro lado, pode a presença de nitrogênio amoniacal e magnésio também presentes nos esgotos sanitários, e por sua vez, também contidos no sobrenadante da digestão anaeróbia, levar a natural precipitação de cristais, inclusive a Estruvita, e a formação de depósitos e incrustações nas próprias tubulações, peças, demais dispositivos e equipamentos mecânicos da fase sólida do tratamento. Inúmeros problemas operacionais causam a deposição e a incrustação de Estruvita nas instalações da estação de tratamento de esgoto (AIDAR 2012).

Neste sentido, a remoção do fósforo contido no sobrenadante da digestão anaeróbia por meio da precipitação forçada de Estruvita pode além de evitar a sobrecarga da linha de recirculação para a fase líquida, prevenir os mecanismos de deposição e incrustação, bem como propiciar a formação de cristal com baixa taxa de mineralização, e que pode ser usado como fertilizante em culturas agrícolas (DINIZ e TOLENTINO 2010).

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Em escala piloto, avaliar a remoção de fósforo e nitrogênio do sobrenadante da digestão anaeróbia do lodo de esgotos e da mistura binária entre lodo de esgotos e resíduo alimentar por meio da tecnologia de precipitação de Estruvita.

O objetivo do trabalho confere continuidade ao desenvolvimento do tema por parte do grupo de pesquisa envolvido, diferenciando-se dos trabalhos anteriores pelo fato de avaliar a digestão anaeróbia de lodo de esgotos e resíduo alimentar.

Objetivos específicos

- Avaliar a solubilidade de fósforo e nitrogênio amoniacal presente no sobrenadante da unidade de digestão anaeróbia tratando lodo de esgotos sanitários.
- Estimar a remoção do fósforo (fosfato) por adição de fontes de magnésio, tais como, cloreto de magnésio, sulfato de magnésio e hidróxido de magnésio.
- Avaliar a remoção de fósforo (fosfato) e nitrogênio amoniacal do sobrenadante da digestão anaeróbia de lodo de esgotos exclusivamente e com a adição de resíduo alimentar.
- Valorizar a influência de 2 diferentes razões molares $[P-PO_4^{3-}] : [N-NH_4^+] : [Mg^{2+}]$ na remoção de fósforo do sobrenadante gerado da digestão anaeróbia de lodo de esgotos e resíduo alimentar.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.

3.1. Geração de efluentes contendo fósforo e nitrogênio.

Nitrogênio amoniacal (N-NH_4^+) e fósforo (P-PO_4^{3-}) são nutrientes para o metabolismo de micro-organismos e o descarte de efluentes contendo estes elementos em compartimentos hídricos pode provocar o fenômeno da eutrofização. Dessa forma, é necessária a remoção ou degradação destes elementos previamente ao descarte.

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 ortofosfato, originários principalmente dos detergentes e produtos químicos domésticos. Os detergentes podem representar até 50% da concentração do fósforo total nos esgotos domésticos. Nas linhas líquidas da fase sólida do tratamento, especificamente o sobrenadante da digestão anaeróbia e o filtrado das unidades de desidratação, podem conter elevados teores de fósforo na forma solúvel e/ou de finos coloidais (VON SPERLING 2005; JORDÃO e PESSÔA 2011). A Tabela 1 apresenta as concentrações típicas de nitrogênio e fósforo no esgoto bruto.

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

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

Fonte: Adaptado de VON SPERLING (2005)

As concentrações de nitrito e nitrato presentes no esgoto bruto são muito baixas, cerca de 0,1 mg/L e 1 mg/L, respectivamente. Nas estações de tratamento de esgotos, durante o tratamento, uma parcela do nitrogênio orgânico que se encontra em suspensão é removida. Geralmente, a estabilização do lodo nas estações de tratamento de esgotos é realizada através da digestão anaeróbia. Neste tratamento, parcela do conteúdo orgânico presente na massa de sólidos coloidais é transformada em CH₄ e CO₂ pela ação de diferentes grupos de bactérias. As principais vantagens desse tratamento são a redução do volume de lodo e a produção de gás metano, que pode ser utilizado para fornecer energia à própria estação de tratamento (BATTIN 2008; KMGPO 2011; PASTOR et al., 2010).

Durante o tratamento da digestão anaeróbia, grande parte do fósforo presente nos sólidos coloidais 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 fósforo, amônio e magnésio (OHLINGER 1998; OLIVEIRA et al., 2018; XAVIER 2012).

Xavier (2012) em seu trabalho obteve concentrações de fósforo solúvel e de nitrogênio amoniacal no sobrenadante do digestor anaeróbio na faixa de 37 a 100 mg/L e de 60 a 315 mg/L, respectivamente.

3.2. Fósforo P-PO₄³⁻

O fósforo é um macro nutriente, representando um nutriente primário e essencial para o crescimento do fitoplâncton. Nas diversas águas continentais o fósforo pode ser estabelecido como importante parâmetro de limitação para o fator de produção da biomassa fitoplanctônica (ESTEVES 2011). O fósforo é fundamental nos tratamentos metabólicos, participando na formação do ácido desoxirribonucleico (DNA), do ácido ribonucleico (RNA) e da adenosina trifosfato (ATP), nucleotídeo responsável pelo armazenamento da energia proveniente de diversos tratamentos que constituem o metabolismo, como por exemplo, respiração celular e fotossíntese (DERICIO 2012; FEITZ 2005; GIMENES et al., 2010; LIRA 2012).

Os polifosfatos são moléculas mais complexas, com dois ou mais átomos de fósforo e transformam-se em orthofosfato pelo mecanismo de hidrólise. A forma dos orthofosfato depende do pH e incluem $P-PO_4^{3-}$, HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$ e H_3PO_4 . Nos esgotos, a forma predominante é HPO_4^{2-} . Os ortofosfatos estão diretamente disponíveis para o metabolismo sem necessidade de conversões para formas mais simples (JORDÃO e PESSÔA 2011).

Fósforo é indispensável para a produção de alimentos, estando presente amplamente na composição de fertilizantes. Em 2011, a produção e o consumo no mercado interno dos Estados Unidos da América de rochas fosfáticas aumentaram em relação a 2010, devido ao aumento da produção de ácido fosfórico e fertilizantes. A capacidade de produção mundial das rochas fosfáticas, principalmente encontradas na África, foi projetada para aumentar em quase 20%, passando de 215 milhões de toneladas em 2011 para 256 milhões de toneladas em 2015 (AIDAR 2012).

O consumo mundial de P_2O_5 , principal forma de fósforo assimilável pelas plantas em adubos químicos, foi projetado para crescer a uma taxa de 2,5% ao ano, durante os próximos cinco anos, principalmente em países da Ásia e da América do Sul (BATSTONE 2013). Estima-se que o pico global da produção de fósforo ocorra em torno de 2030 (CORDELL et al., 2009).

De acordo com a Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA), em 2018, já foram entregues ao mercado até outubro, cerca de 29,9 milhões de toneladas de fertilizantes, correspondendo a um crescimento de 3,9% em relação ao ano de 2017 (ANDA 2018).

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 ao tratamento de eutrofização. No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado sob diversas formas, a depender da temperatura, pH e do seu grau de oxidação (RAHAMAN et al., 2014).

A concentração de até 109 mg/L de fósforo em presença de pH ~ 7,5, bem como concentrações inferiores a 36,7 mg/L em presença de pH ~ 8,0, foram observadas em linhas sobrenadantes de unidades de digestão anaeróbia (DISHA 2018).

3.3. Nitrogênio N-NH₄⁺

O nitrogênio encontra-se na forma de amônia livre não ionizada (NH₃) ou na forma de íon amônio (NH₄⁺). A proporção depende da temperatura e do pH: em pH menor que 8, praticamente toda amônia encontra-se na forma ionizada; acima de 8, e quanto maior o pH, maior será a proporção de amônia livre. A nitrificação é o tratamento de oxidação da amônia (NH₃) em nitrito (NO₂⁻), e do nitrito em nitrato (NO₃⁻) ainda, existe a forma do nitrogênio orgânico (SPERLING et al., 2009).

A determinação analítica da concentração de Nitrogênio Kjeldahl corresponde ao somatório das concentrações de Nitrogênio Orgânico e Nitrogênio Amoniacal. A distribuição do nitrogênio amoniacal em amônia livre (NH₃) e íon amônio (NH₄⁺) em função do valor do pH dá-se da seguinte forma (SPERLING et al., 2009):

- pH < 8 → Praticamente toda amônia na forma de NH₄⁺;
- pH = 9,5 → 50 % NH₃ e 50% NH₄⁺;
- pH > 11 → Praticamente toda amônia na forma NH₃.

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, na qual a hemoglobina é oxidada em velocidade maior que a capacidade enzimática normal para a sua redução, o que causa a diminuição da oxigenação. Em um ambiente aquático, a 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 (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 inicialmente em amônia, depois em nitritos e depois em nitratos (SPERLING et al., 2009; JORDÃO e PESSÔA 2011).

Algumas tecnologias para remoção de nitrogênio amoniacal podem ser utilizadas, como a nitrificação/desnitrificação (HAANDEL et al., 2009), remoção por arraste de ar e cloração para a formação das cloraminas (VOLSCHAN 2009). No entanto, uma abordagem baseada no emprego de tecnologias sustentáveis para a remoção destes elementos é preferível, possibilitando ganhos econômicos ao tratamento de águas residuárias.

3.4. Processos de remoção de nitrogênio e fósforo

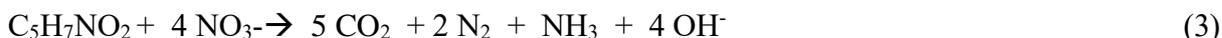
Neste item, serão abordados os tratamentos biológico e químico de maior aplicação em tratamento de efluentes contendo os nutrientes fósforo e nitrogênio.

A remoção biológica de nitrogênio em sistemas de tratamento se dá pelos tratamentos sequenciais de nitrificação e desnitrificação. Durante a primeira etapa da nitrificação, a transformação da 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 autotróficas que realizam a oxidação de amônia e nitrito como tratamento metabólico.



Na etapa de desnitrificação, o nitrato é 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.



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 (JORDÃO e PESSÔA 2011).

A remoção biológica de nitrogênio convencional depende da proporção NKT/DQO e de outras condições operacionais. Um tratamento 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 não suficientes para desnitrificação (HAANDEL et al., 2009).

A remoção biológica de fósforo ocorre de acordo com 2 etapas sequenciais e depende do exercício de bactérias específicas – denominadas bactérias acumuladoras de fósforo ou poli-P. Sob condições anaeróbias as bactérias poli-P são capazes de assimilar compostos orgânicos, armazená-los sob a estrutura celular e, concomitantemente, liberar fósforo sob a forma de polifosfatos. Para que possam obter energia e assimilar conteúdo orgânico, os organismos quebram as cadeias de reserva energética ATP-ADP, liberando o fósforo da massa bacteriana para a fase líquida em concentrações muito maiores do que àquela afluyente à estação.

Em seguida, sob condições aeróbias, as mesmas bactérias são capazes de reassimilar o fósforo e armazená-lo na biomassa em quantidade maiores do que as necessárias para o metabolismo microbiano. A remoção de fósforo da fase líquida do tratamento se dá pela retirada do excesso de lodo do processo de lodos ativados (LIAO et al., 2003; JORDÃO e PESSÔA 2011). O processo de lodos ativados modificado para remoção biológica de fósforo, conhecido por “Enhanced Biological Phosphorus Removal” (EBPR), gera lodo com teor de 4 a 6% de fósforo,

podendo alcançar até 12% (JORDÃO e PESSÔA 2011). Usando-se substrato artificial (acetato), é possível atingir teor de até 38% de fósforo no lodo (HAANDEL et al., 2009).

A precipitação química é outro tratamento que pode ser utilizado para a remoção química do fósforo e pode ser adotado nos casos em que a remoção biológica não for viável, em que condições favoráveis não são atendidas, tais como baixa razão P/DQO e curta idade do lodo (VOLSCHAN et al., 2009). A precipitação química é um tratamento mais oneroso em relação à degradação biológica. Os sais metálicos mais utilizados para a precipitação química são os sais de ferro, alumínio e magnésio (AIDAR 2012; SOUZA 2017).

3.5. Estruvita.

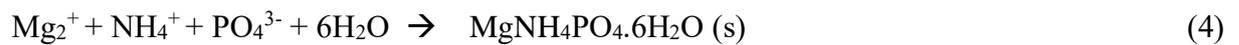
Uma das alternativas para a remoção de fósforo solúvel e nitrogênio amoniacal é a precipitação da Estruvita. Na forma mineral, foi encontrado pela primeira vez no solo, abaixo da igreja de St. Nicolai, Hamburgo, na Alemanha, e seu nome foi uma homenagem ao colecionador de minérios alemão Christoph Gottfried Struve 1772-185 (DOWNS et al., 2000; WILFERT 2015; AIDAR 2012).

Resultante de disfunção metabólica em seres humanos, a precipitação do fosfato de magnésio e amônia hexahidratado (Estruvita) é responsável pelo fenômeno do cálculo renal (ZENG et al., 2018; BOUROPOULOS e KOUTSOUKOS 2000). Posteriormente Ulex descobriu a presença deste sal em guano e denominou-o de precipitação em homenagem ao seu amigo e mentor Von Struve (BHUIYAN et al., 2008).

A precipitação de Estruvita em estações de tratamento de efluentes foi reportada pela primeira vez em 1939 e desde então vários estudos sobre o mesmo tema foram realizados com a intenção de resolver problemas de deposição e incrustações minerais em tubulações e demais dispositivos e equipamentos (RAWN et al., 1989; BORGERDING 1972).

A vantagem da remoção de fósforo solúvel e nitrogênio sob a forma de Estruvita se deve ao fato da mesma apresentar baixa solubilidade e mineralização, podendo ser usada como fertilizante (PARK 2007; BITTON et al., 2016; DOYLE e PARSONS 2002).

Estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é uma substância branca e cristalina composta por fósforo, magnésio e amônia em concentrações equimolares (DOYLE e PARSONS 2002). A formação do precipitado obedece a seguinte reação:



Os cristais de Estruvita possuem uma estrutura ortorômbica definida (Figura 1 e 2), e portanto, a sua presença pode ser identificada qualitativamente através da técnica de Difração de Raio-X (DRX) por comparação entre intensidade, picos produzidos e a base de dados para a estrutura cristalina (DOYLE e PARSONS 2002).

Figura 1. – Cristais da Estruvita precipitada a partir de um efluente industrial DOYLE e PARSONS (2002).

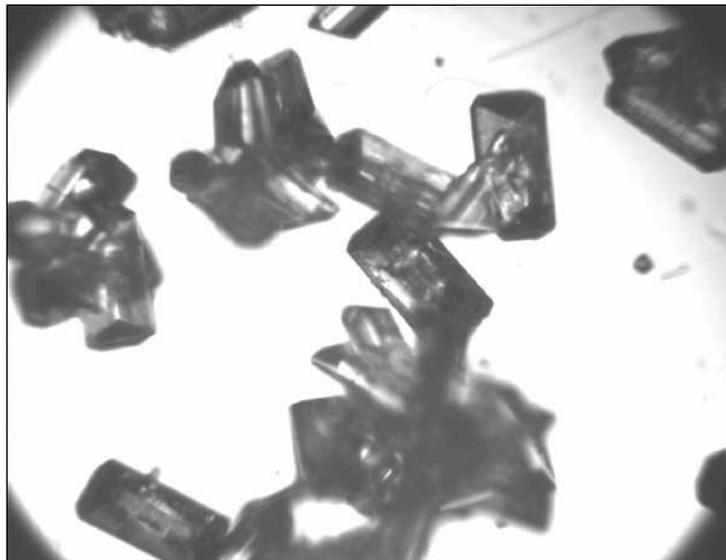
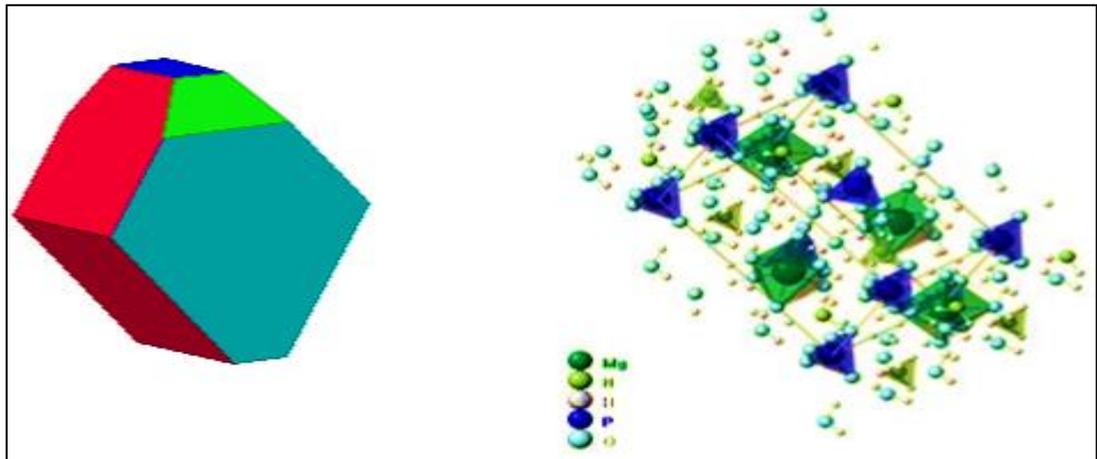


Figura 2. Estrutura ortorrômbica da Estruvita TANSEL e MONJE (2018).



3.6. Variáveis que podem influenciar na precipitação

Temperatura

A temperatura não apresenta forte influência na precipitação. Schilling (2008) estudou a precipitação em lixiviado de aterro sanitário e os resultados a 25 °C e 35 °C, usando excesso estequiométrico de magnésio de 200%, 200 rpm, pH 9, em 30 min de reação, indicaram uma diferença de remoção de nitrogênio amoniacal de apenas 5%.

Li et al. (2019) estudaram o efeito da temperatura a 25 °C e 35 °C, na precipitação e não encontraram diferenças significativas na eficiência de remoção de fósforo.

Apesar de não haver significativa influência na formação da Estruvita, a temperatura é um fator importante na secagem dos cristais formados. Elevadas temperaturas de secagem podem resultar na perda de água da estrutura cristalina. Para evitar isso, Shashvatt et al. (2018) sugeriram a secagem de forma natural por meio do ar atmosférico.

A solubilidade da Estruvita aumenta à medida que a temperatura se eleva; o aumento da temperatura da reação provoca incremento na taxa de solubilização da Estruvita. A cinética da reação da Estruvita é influenciada pelo pH da solução aquosa, porque a disponibilidade de íons de Estruvita é afetado pelo pH (CRUTCHIK e GARRIDO 2016).

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^+ , $N-NH_4^+$, $P-PO_4^{3-}$ (ALI e SCHNEIDER 2008; OLIVEIRA et al., 2018).

À medida que se aumenta o pH, a concentração de ortofosfato aumenta, enquanto que as concentrações de Mg_2^+ e NH_4^+ diminuem. Este fenômeno faz com que valores de pH alcalino sejam propícios para a formação de Estruvita (MUNCH e BARR 2001).

O pH ideal para a precipitação é documentado como sendo compreendido entre 7,5 e 11, dependendo da concentração da solução (BOUROPOULOS e KOUTSOUKOS 2000; OHLINGER et al., 1998).

Como os tipos de íon variam conforme o pH, a solubilidade da precipitação também varia com esse. Aumentando-se o pH de ácido para neutro, a disponibilidade de íons formadores da precipitação diminui (OHLINGER et al., 1998; ALI 2007; ALI e SCHNEIDER 2008; XAVIER 2012).

Perera et al. (2007) confirmaram tais dados ao realizar ensaios de precipitação em pH 7; em pH 7,5, apenas pequena quantidade de cristais foi produzida. Este resultado é corroborado por Li e Hao (2018) que obtiveram uma taxa de precipitação, em pH neutro, dificultando a aplicação em grande escala. Em pH 8,5, 92% de magnésio foi removido a partir da solução original com razão $Mg_2^+ : NH_4^+ : PO_4^{3-}$ de 1:1,9:1; todavia, apenas 85% do fósforo estava incorporado nos cristais.

Embora quantidades absolutas de magnésio e fósforo fossem removidas em relação direta com o aumento do pH, alcançando valores acima de 97% de magnésio a pH 9, 9,5 e 10, o fósforo residual em pH 10 manteve-se em 12% da concentração original; para a remoção de todo o fósforo disponível da solução, excesso de magnésio tornar-se-ia necessário (BARAK 2016).

Laridi et al. (2005) citam que valores ótimos de pH para a formação de cristalizado encontram-se compreendidos entre 8 e 10.

A manutenção do pH constante durante o tratamento de precipitação aumenta a disponibilidade dos íons que a compõem, permitindo sua maior formação em determinada proporção molar (PASTOR et al., 2010).

O pH também é responsável pelo controle da solubilidade na precipitação. A medida que o pH da solução aumenta, a solubilidade da precipitação diminui, atingindo mínimo por volta de pH 9. Acima de pH 9, a solubilidade da precipitação novamente aumenta (DOYLE e PARSONS 2002; WU et al., 2018; BITTON et al., 2016).

No entanto, o pH requerido para a cristalização pode sofrer variações em função do tipo de efluente, da presença de íons indesejáveis na solução, da temperatura e da concentração dos reagentes. Concentrações máximas de fósforo ocorreram em pH 9,2 e 8,9, com remoções de 91% e 96%, respectivamente (NELSON et al., 2002).

Para a estequiometria $[Mg^{2+}] : [PO_4^{3-}] : [NH_4^+]$ de 1: 1: 1, a maior remoção de amônia obteve-se em pH 9, alcançando valor de até 97% (XIU-FEN et al., 2009).

Zeng e Li (2006) também observaram que a remoção de fósforo foi extremamente baixa em pH 7 e a remoção aumentou drasticamente com a elevação do pH de 7 para 8. A partir de 8, o aumento foi menos acentuado. Segundo os autores, o pH mínimo necessário para a precipitação em efluente da digestão anaeróbia de estrume animal é 8, sendo mais indicado que o pH esteja controlado entre 8,5 e 10.

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



Dessa forma, a manutenção do pH na faixa desejada é importante para que a formação de precipitação continue até que os reagentes, e não o pH, seja um fator limitante (GUADIE et al., 2014).

Segundo Stratful et al. (2001) o excesso de amônia na solução influencia positivamente no pH. O autor observou que, quanto maior o excesso de amônia, maior o pH final da solução, o que indica seu efeito estabilizante.

Inicialmente os resíduos apresentam um teor de acidez considerável. No decurso do tratamento de biodigestão, o teor de acidez aumenta até 3,28 e só depois disso é que começa a remoção (ADNAN et al., 2003).

Segundo Lo et al. (2018), o teor de pH diminui durante a digestão anaeróbia, para evitar isso é importante a adição de sulfato de sódio para aumentar o pH.

O aumento do pH resultou em aumento na remoção de P do sobrenadante. Entretanto, em pH maiores que 8, o incremento na remoção de P tornou-se insignificante. Em pH 8, alcançou-se a remoção de até 90% de fósforo (GHOSH 2016).

Fontes de magnésio

Existem muitos estudos para a utilização de outras fontes de magnésio para a precipitação, tais como os subprodutos gerados na produção de óxido de magnésio e o mineral Magnesita (REIJNDERS 2014).

Gunay et al. (2008) utilizaram o hidróxido de magnésio $Mg(OH)_2$ e cloreto de magnésio ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) como fontes de magnésio, obtendo eficiências acima de 95% para remoção de fósforo quando utilizado $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, superiores às eficiências obtidas com $Mg(OH)_2$ para a mesma concentração de Mg_2^+ .

Munch e Barr (2001) utilizaram uma suspensão de $Mg(OH)_2$ a 60% (m/v) em sobrenadante de digestor anaeróbio de uma ETE com remoção biológica avançada de fósforo, com uma

concentração de 61 mg/L de $P-PO_4^{3-}$, obtendo eficiência de remoção de fósforo de 94%, operando com pH em torno de 8,5.

Suzuki et al. (2007) empregaram $MgCl_2$ a 30% (m/v) para remoção de fósforo em efluente de suinocultura e trabalhando em pH 8,0, conseguiram eficiência de redução de 79% de fósforo total e 73% de fósforo solúvel.

Jaffer et al. (2002) aproveitaram o $Mg(OH)_2$ e $MgCl_2$, obtendo remoções de fósforo de 78% e 94% respectivamente, em pH 8,5. A baixa remoção atribuída ao hidróxido foi relacionada ao tempo de retenção hidráulica do reator, pois a solubilidade do hidróxido é inferior à do cloreto de magnésio, demandando maior tempo de retenção hidráulica para uma melhor solubilização.

A vantagem da utilização de $MgCl_2$ é a de que este sal se dissocia mais rápido do que $Mg(OH)_2$, resultando em tempos de reação mais curtos. Porém, o hidróxido de magnésio tem a vantagem de também elevar o pH (MUNCH e BARR 2001).

Bitton et al. (2016) usaram $MgSO_4$ como fonte de magnésio, trabalhando com sobrenadante de digestão anaeróbia de suinocultura e elevação do pH para 9,0 e obtiveram redução de $P-PO_4^{3-}$ de 33 para 7 mg/L, porém o precipitado foi uma mistura de $K_3Na(SO_4)_2$ e Na_2SO_4 .

Zeng et al. (2018) citam que ao se comparar as razões molares de Mg/P em efluentes de suinoculturas anaeróbiamente digeridos e centrifugados, foi necessário uma razão molar 5 vezes maior que os requisitos estequiométricos para precipitação.

A necessidade da adição de magnésio ao efluente está baseada no fato deste ser encontrado em razões molares menores que outros íons, como fósforo e amônio (AGRAWAL et al., 2018; TANSEL e MONJE 2018).

A adição de uma base ao meio para elevação do pH, geralmente na forma de hidróxido de sódio, decorre em ligeiro aumento na saturação de outros precipitados de magnésio (Bobierita e Magnesita), que competem na formação de Estruvita, ocasionando um excessivo consumo de magnésio, e conseqüentemente, a quantidade necessária de magnésio para a real formação de

Estruvita, passa a ser maior do que a estabelecida teoricamente por valores estequiométricos (ZENG et al., (2018).

A Tabela 2 apresenta as vantagens e desvantagens das principais fontes de magnésio empregadas na precipitação reportadas na literatura.

Tabela 2. Fontes de magnésio, suas vantagens e desvantagens

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.	Diminui o pH do meio

Fonte: TOLENTINO (2010)

Dosagem Magnésio ($[Mg_2^+]$: $[PO_4^{3-}]$: $[NH_4^+]$)

A razão molar entre os íons Mg_2^+ , NH_4^+ e PO_4^{3-} é outro fator importante na precipitação. Apesar de ser formada a partir de uma reação equimolares, a razão molar entre estes íons pode influenciar na formação da precipitação e na pureza da precipitação formada (STRATFUL et al., 2001; MUNCH e 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 precipitação com maior pureza (WANG et al., 2005).

Os resultados obtidos por Stratful et al. (2001) demonstraram que a pureza do precipitado formado aumentou a medida que a razão molar $P-PO_4^{3-}$: $N-NH_4^+$ aumentou, atingindo o máximo quando a razão molar atingiu 1: 6.

O excesso de íons amônio favorece a formação de precipitação de duas formas: aumenta-se a concentração de íons amônio e, conseqüentemente, a supersaturação no meio também aumenta; o efeito tampão dos íons amônio, que contribui para a manutenção do pH a medida que a precipitação é formada. Além disso, maiores concentrações de íons amônio influenciam positivamente no tamanho dos cristais formados, produzindo cristais maiores (SOUZA 2017; MUSVOTO et al., 2000).

Quando o objetivo for a remoção de $N-NH_4^+$, o excesso de Mg^{2+} e $P-PO_4^{3-}$ influencia positivamente na remoção de íons amônio. Para Stefanowicz et al. (1992) a razão molar recomendada para a remoção de amônia é 2:2:1. Já Çelen e Turker (2001) observaram que a razão molar que apresenta melhor remoção foi 1,2:1,2:1 em pH 9, obtendo 95,36% de remoção de nitrogênio.

Segundo Wang et al. (2017) a razão molar Mg/P ótima para a remoção de fósforo seria 1,6. Os resultados de uma simulação desenvolvida por Lahav et al. (2013) demonstraram que o aumento da razão molar de 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 precipitação.

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

Xavier (2012) estudou a precipitação em sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo, utilizando MgCl_2 sob condições de $[\text{PO}_4^{3-}]: [\text{NH}_4^+]=1$, em pH 9 foram possíveis valores de remoção de fósforo de 99,1%; para a relação $[\text{Mg}_2^+]: [\text{PO}_4^{3-}]=2$ em pH 9 a remoção foi de 99,3%; utilizando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ para a relação $[\text{Mg}_2^+]: [\text{PO}_4^{3-}]=3$ em pH 10, removeu 99,4% e utilizando MgCl_2 e com uma relação de $[\text{Mg}_2^+]: [\text{PO}_4^{3-}]: [\text{NH}_4^+]= 3:1:1$. Apresentou uma remoção de 99,4%.

Souza (2017) estudou a remoção de precipitação em reator em escala piloto (CESA), Centro Experimental de Saneamento Ambiental, usando solução sintética e obteve a uma remoção de 94,2% utilizando $\text{Mg}(\text{OH})_2$ como fonte magnésio e pH 9, na razão molar $[\text{Mg}_2^+]: [\text{PO}_4^{3-}]: [\text{NH}_4^+]=3:5:1$.

O impacto das concentrações da solução de Mg e Ca na cristalização de Estruvita demonstra que a presença de íons Ca em solução tem um impacto significativo na cristalização em termos de tamanho, forma e pureza de o produto recuperado, o aumento da concentração de cálcio reduz o tamanho do cristal ou afeta a cristalização de Estruvita (LE et al., 2005)

4. METODOLOGIA

4.1. Planejamento Experimental

O presente trabalho objetivou avaliar a remoção de fósforo e nitrogênio do sobrenadante da digestão anaeróbia do lodo de esgotos e da mistura binária entre lodo de esgotos e resíduo alimentar por meio da tecnologia de precipitação de Estruvita.

O objetivo do trabalho confere continuidade ao desenvolvimento do tema por parte do grupo de pesquisa envolvido, diferenciando-se dos trabalhos anteriores pelo fato de avaliar a digestão anaeróbia de lodo de esgotos e resíduo alimentar.

A primeira etapa do trabalho consistiu na avaliação do desempenho das seguintes fontes de magnésio sobre a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão exclusiva de lodo: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $MgOH_2$. Como resultado, o $MgCl_2$ foi a fonte de magnésio que melhor desempenho alcançou para a remoção de fosfato.

Na segunda etapa, a partir do emprego de somente sulfato de magnésio, avaliou-se a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão da mistura binária de lodo de esgotos e resíduo alimentar. O sulfato de magnésio foi selecionado por ser um catalizador da reação de precipitação pouco estudado, e cuja a eficiência de remoção de fósforo é similar à que é alcançada a partir do cloreto de magnésio.

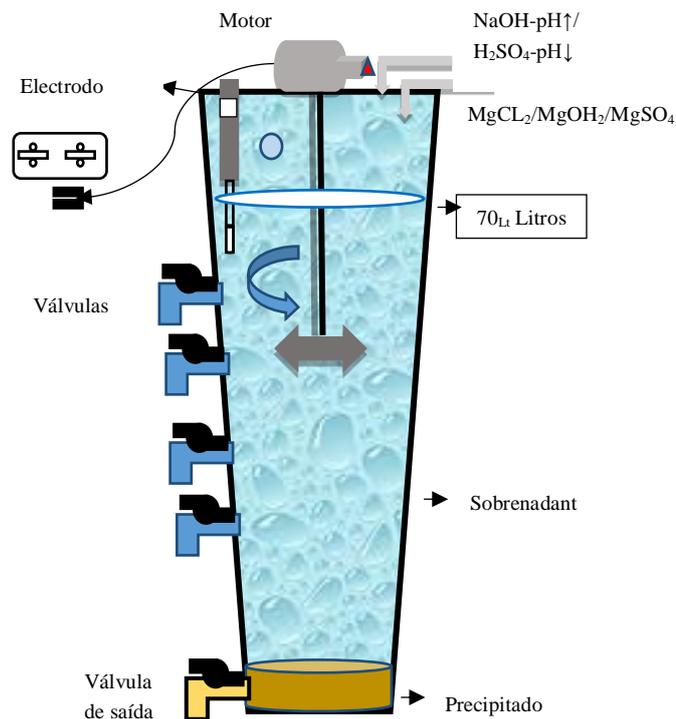
Complementarmente, análises de Difração de Raio-X foram realizadas no sentido de quantificar a presença de nutrientes e outros elementos químicos nos cristais formados a partir da precipitação.

4.2 Aparato Experimental – Principais unidades

O estudo experimental foi realizado em unidade em escala piloto, nas instalações do Centro Experimental de Saneamento Ambiental (CESA/UFRJ), laboratório de ensino e pesquisa pertencente ao Departamento de Recursos Hídricos da Escola Politécnica da UFRJ.

A unidade do CESA/UFRJ destinada para a condução dos experimentos de precipitação consistiu em um reator de forma cônica, construído em acrílico, com 70 L de volume, possuindo 0,21 m de diâmetro de base, 0,30 m de diâmetro de topo e 1,35 m de altura. A agitação mecânica do reator era produzida a partir de um conjunto de mistura situado em sua parte superior. A Figura 3 ilustra as partes componentes do reator de precipitação.

Figura 3. Tratamento de precipitação.



Os experimentos de precipitação foram conduzidos sobre o efluente da linha sobrenadante de 2 unidades de digestão anaeróbia de resíduos orgânicos também existentes no CESA/UFRJ.

Estas unidades, também em acrílico, possuíam a mesma dimensão e desenho geométrico: 0,60m de diâmetro e 1,70m de altura, totalizando volume útil de aproximadamente 0,48m³.

4.3 Operação do experimento

O lodo de esgotos sanitários utilizado no processo de digestão anaeróbia, e em cuja linha sobrenadante foram promovidos os experimentos de precipitação para a remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal, era proveniente da linha de lodo em excesso do processo de lodos ativados, também existente no CESA/UFRJ. A operação do processo de lodos ativados era conduzida de forma a manter idade do lodo equivalente a 12 dias. Durante poucos experimentos utilizou-se também o lodo primário proveniente de unidades de decantação primária do CESA/UFRJ.

O resíduo alimentar utilizado durante a segunda etapa do trabalho para fim de codigestão junto ao mesmo lodo excedente do processo de lodos ativados era proveniente de resíduos orgânicos descartados pelo Restaurante Universitário da UFRJ.

As linhas de sobrenadante das unidades de digestão anaeróbia eram descartadas das respectivas unidades, de acordo com rotinas operacionais próprias. Durante a 2ª etapa do experimento, o tempo de detenção hidráulica das unidades de digestão anaeróbia variou entre 6 e 30 dias. Por ocasião da alimentação dos digestores, cessava-se o procedimento de mistura do lodo em digestão, aguardava-se a separação entre as fases sólida-líquida, para então serem descartados, inicialmente, o sobrenadante, e posteriormente, o lodo digerido. Realizada esta operação, alimentava-se novamente a unidade de digestão.

Como mencionado, na primeira etapa do trabalho somente lodo de esgotos foi aplicado ao processo de digestão anaeróbia. Na 2ª etapa, para a codigestão, 2,4 Kg de resíduo alimentar e 10 L de sobrenadante eram misturados e triturados em liquidificador, volume que

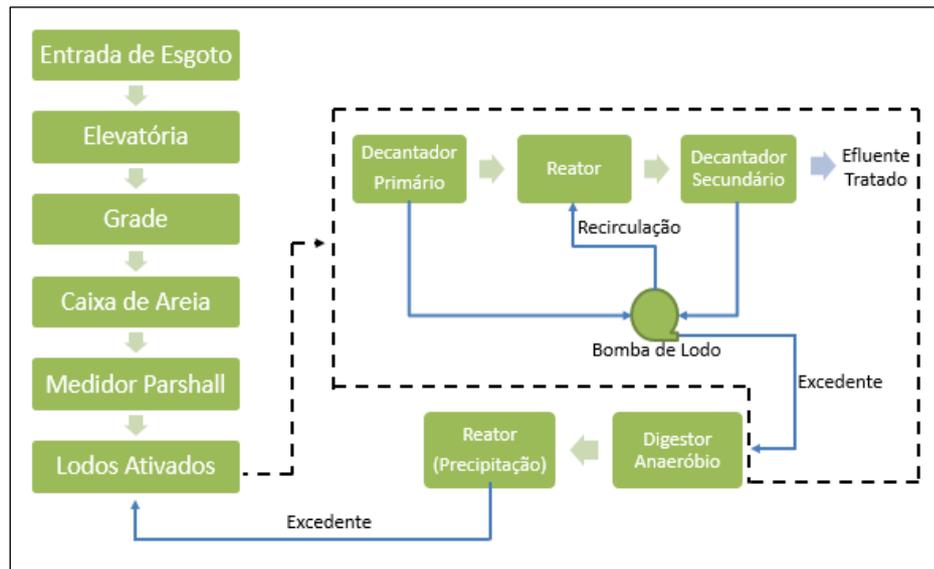
posteriormente era adicionado a outros 60 L de lodo de esgotos, principalmente provenientes da linha de lodo excedente do processo de lodos ativados.

Em ambas as etapas do trabalho, para a avaliação da remoção de nitrogênio e fósforo, adotou-se como estratégia acompanhar a gradual evolução e a estabilização da solubilização de fósforo e nitrogênio no sobrenadante da unidade de digestão anaeróbia. As concentrações de P- PO_4^{3-} e N- NH_4^+ no sobrenadante atingiram na 1ª etapa experimental, valores de respectivamente 10 mg/L e 20 mg/L; na 2ª etapa, de 20 e 50 mg/L, respectivamente.

A partir da retirada do sobrenadante e da adição da fonte de magnésio, todos os ensaios de precipitação foram conduzidos em temperatura ambiente ($28\pm 3^\circ\text{C}$), mediante o ajuste do pH em 10,0 e a agitação do volume de 70L contidos no reator, em 300 rpm e durante 1,0 h. Alíquotas do sobrenadante eram coletadas aos 15, 30, 45 e 60 min de reação para análise das concentrações de fósforo e nitrogênio amoniacal solúveis. Ao término do período de 1,0 h, já interrompida a agitação, aguardava-se a precipitação e sedimentação por aproximadamente 2,0h.

A Figura 4 ilustra o diagrama de fluxo dos esgotos e de lodo ao longo das unidades das fases líquida e sólida do CESA/UFRJ utilizadas no presente estudo experimental.

Figura 4. Fluxograma dos esgotos e de lodo ao longo das unidades das fases líquida e sólida



4.4 Fontes de magnésio

A primeira etapa dos estudos de remoção de fósforo e nitrogênio do sobrenadante do digestor anaeróbio teve como objetivo testar três fontes de magnésio para a precipitação. Para isso, utilizou-se o sobrenadante gerado na digestão exclusiva do lodo de esgotos, sem adição de resíduo alimentar. As condições de dosagem e as fontes de magnésio utilizadas nos ensaios realizados nesta etapa do estudo estão apresentadas na Tabela 3. As relações molares utilizadas neste trabalho foram baseadas nos trabalhos anteriores do mesmo grupo de pesquisa (FREITAS et al., 2009; XAVIER 2012; SOUZA 2017).

Tabela 3. Relação molar.

Ensaio	Fonte de Magnésio	Razão Molar [Mg ²⁺]: [PO ₄ ³⁻]	pH
1	MgCl ₂	1 : 1	9,9
2	MgSO ₄	1 : 1	10,0
3	Mg(OH) ₂	3 : 1	10,3
4	MgCl ₂	1 : 1	10,5
5	MgSO ₄	1 : 1	8,4
6	MgSO ₄	1 : 1	10,2

Nesta etapa, onde a remoção de fósforo e nitrogênio foi estudada a partir do sobrenadante gerado pela codigestão anaeróbia de lodo de esgotos e resíduo alimentar, a fonte de magnésio empregada foi o sulfato de magnésio. A justificativa de seu emprego deve-se ao fato do mesmo ser um catalizador da reação de precipitação pouco estudado, bem como ser capaz de promover eficiência de remoção de fósforo similar à que é alcançada a partir do cloreto de magnésio.

Considerando as dosagens estudadas para as diferentes razões molares entre $[Mg^{2+}]$: $[PO_4^{3-}]$, conforme reportadas na Tabela 5, de 1:1, 1:1 e 3:1, para sulfato de magnésio, cloreto de magnésio e hidróxido de magnésio, respectivamente, foram levantados os custos associados ao consumo dos referidos reagentes, e apresentados na Tabela 4.

Tabela 4. Comparação entre preços das fontes de magnésio

Fontes de Magnésio	Razão Molar $PO_4^{3-}:Mg^{2+}$	R\$/Kg	Custo de reagente para a operação de precipitação (R\$)	
	Dosagem (mg/L)		70L	m ³
Sulfato de magnésio ($MgSO_4$)	1:1 (49 mg/L)	25	0,02	0,3
Hidróxido de magnésio ($MgOH_2$)	1:3 (84 mg/L)	100	0,05	0,6
Cloreto de magnésio ($MgCL_2$)	1:1 (56 mg/L)	34	0,03	0,4

Como se observa, há pouca diferença entre o custo de aquisição do sulfato de magnésio e os demais reagentes, mas há importante diferença entre as respectivas dosagens requeridas. Também por esta razão econômica é que se optou pela utilização do sulfato de magnésio de acordo com a razão molar $[Mg^{2+}]$: $[PO_4^{3-}]$ de 1:1 para os ensaios de remoção de fósforo e nitrogênio durante a 2ª etapa dos experimentos.

4.5 Metodologias Analíticas

As análises das concentrações dos parâmetros de nitrogênio e fósforo PO_4^{3-} foram realizadas no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) da Escola Politécnica da UFRJ, de acordo com as técnicas padronizadas pelo Standard Methods for Water and Wastewater Examination (AWWA), como indica a Tabela 5.

Tabela 5. Parâmetros de monitoramento dos digestores e caracterização do sobrenadante

Parâmetros	Metodologia
N- Amoniacal	4500 – NH_3 D
Fósforo Solúvel	4500 – P C
pH	4500– H^+ B

Posteriormente, as amostras foram analisadas por Microscopia de Varredura e Difração de Raio-X para confirmação da composição do precipitado. As micrografias foram obtidas em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) FEI Quanta 400, equipado com Sistema de Energia Dispersa por Espectrometria de Raio-X (EDS) Bruker Xflash para avaliar a morfologia dos precipitados compostos de PAM. A aquisição e tratamento dos dados gerados pelo EDS foram feitos por meio do software ESPRIT versão 9.1 da Bruker. As amostras foram secadas em uma estufa durante 24h a uma temperatura de 60 °C e depositadas em fitas adesivas de carbono suportadas em discos metálicos onde finalmente sofreram recobrimento de uma película micrométrica de ouro a partir da evaporação em uma câmara metalizadora, possibilitando assim, a condução da corrente elétrica. As imagens das superfícies das amostras foram registradas em diversas magnitudes. A análise elementar por EDS foi realizada em regiões delimitadas sobre a superfície, a fim de minimizar quaisquer anomalias pontuais resultantes da heterogeneidade dos precipitados.

5. RESULTADOS

A primeira etapa do trabalho consistiu na avaliação do desempenho das seguintes fontes de magnésio sobre a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão exclusiva de lodo: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $MgOH_2$.

Na segunda etapa, a partir do emprego de somente sulfato de magnésio, avaliou-se a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão da mistura binária de lodo de esgotos e resíduo alimentar. O sulfato de magnésio foi selecionado por ser um catalizador da reação de precipitação pouco estudado, e cuja a eficiência de remoção de fósforo é similar à que é alcançada a partir do cloreto de magnésio.

Complementarmente, análises de Difração de Raio-X foram realizadas no sentido de quantificar a presença de nutrientes e outros elementos químicos nos cristais formados a partir da precipitação.

5.1. Avaliação do desempenho de diferentes fontes de magnésio sobre a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão exclusiva de lodo de esgotos

A Figura 5 ilustra a realização de experimentos da primeira etapa do trabalho, dedicada para a avaliação de desempenho de diferentes fontes de magnésio sobre o processo de precipitação.

Figura 5. Experimentos para a avaliação de desempenho de diferentes fontes de magnésio



Na Tabela 6 são apresentados os resultados das concentrações finais de fósforo e de nitrogênio amoniacal no sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo de esgotos, exclusivamente. Estes dados referem-se a amostras coletadas no período compreendido entre os meses de novembro de 2016 e junho de 2017 e serviram para a realização dos ensaios de precipitação, cujos resultados constam da Tabela 7 e Figura 5. Observa-se que as concentrações de fosfato e nitrogênio amoniacal mantêm-se praticamente constantes ao longo do período observado, respectivamente compreendidas entre 8,0 e 10,0 mg/L e 45,0 e 65,0 mg/L. Também de acordo com estudos de Woods et al. (1999) a concentração final de nutrientes foi precedida por período de elevação durante a primeira metade do tempo de detenção, decaindo na etapa subsequente.

Tabela 6. Resultados do monitoramento do sobrenadante

Data da realização	[P-PO ₄ ³⁻] (mg/L)	[N-NH ₄ ⁺] (mg/L)
04/11/2016	10,1	64,0
08/11/2016	9,8	56,9
11/11/2016	9,2	50,9
16/11/2016	8,9	57,4
25/11/2016	7,9	45,7
27/11/2016	9,2	50,9

Para as diferentes fontes de magnésio (sulfato de magnésio, cloreto de magnésio e hidróxido de magnésio), razões molares [Mg₂⁺]:[PO₄³⁻] de 1:1 e 3:1, e pH compreendido entre 8,0 e 10,0, a Tabela 7 e a Figura 5 a seguir apresentam os resultados obtidos relativos a remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal. Os números sinalizados na Tabela 7 são os correspondentes a primeira e segunda melhor eficiência de remoção de fósforo, isto é, em maior quantidade do que o nitrogênio.

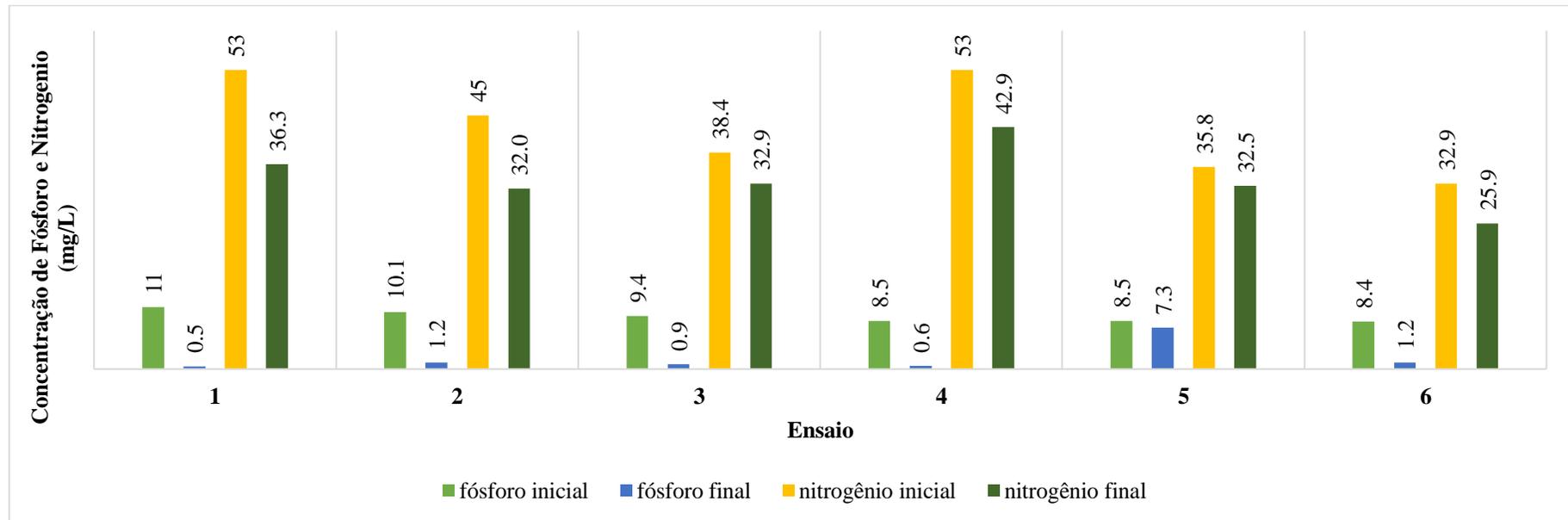
De todos os ensaios realizados, percebe-se que somente os resultados alcançados no Ensaio 5, quando utilizado MgSO₄, podem ser distinguidos dos demais em relação a eficiência de remoção combinada de fosfato e nitrogênio amoniacal. De fato, as limitadas eficiências de remoção de ambos os elementos, equivalentes a somente 7%, diferem dos resultados obtidos nos demais 5 ensaios, nos quais eficiências de remoção de fosfato variaram entre 86 e 95%.

Considerando que dentre os demais ensaios que utilizaram a mesma fonte de magnésio (MgSO₄) ou a mesma razão [Mg₂⁺]:[PO₄³⁻] equivalente a 1:1, pode-se somente atribuir ao pH inicial o correspondente efeito sobre a remoção de fosfato e nitrogênio amoniacal. Neste caso, o Ensaio 5 foi conduzido mediante valor de pH inicial igual a 8,4, diferentemente dos demais, nos quais o mesmo variou entre 9,9 e 10,5.

Tabela 7. Resultados do monitoramento do digestor anaeróbio 2.

Ensaio	Fonte de Mg ⁺	Razão Molar [Mg ²⁺]: [PO ₄ ³⁻]	pH dos ensaios	PO ₄ ³⁻ Inicial (mg/L)	NH ₄ ⁺ Inicial (mg/L)	PO ₄ ³⁻ Final (mg/L)	NH ₄ ⁺ Final (mg/L)	Remoção					
								PO ₄ ³⁻ (%)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (%)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	Mg ⁺ (mg/L)	Ca ⁺ (mg/L)
1	MgCl ₂	1 : 1	9,9	10,1	64	0,5	47,3	95	9,6	26	16,7	12	20
2	MgSO ₄	1 : 1	10,0	9,8	56,9	1,2	43,9	87	8,6	23	13	12	20
3	Mg(OH) ₂	3 : 1	10,3	9,2	50,9	0,9	45,4	92	8,3	11	5,5	12	20
4	MgCl ₂	1 : 1	10,5	8,9	57,4	0,6	47,3	93	8,3	18	10,1	12	20
5	MgSO ₄	1 : 1	8,4	7,9	45,7	7,3	42,4	7	0,6	7	3,3	0	0
6	MgSO ₄	1 : 1	10,2	9,2	50,9	1,2	43,9	86	8	13	7	12	20

Figura 6. Fósforo solúvel e nitrogênio amoniacal em seis ensaios, remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal do sobrenadante, por precipitação.



Neste sentido, pode-se afirmar que o pH inicial tenha influenciado a eficiência de remoção combinada de fosfato e nitrogênio amoniacal, e que as fontes de magnésio e a razão $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}]$ não tenham exercido esta mesma influência. De fato, sem o embasamento estatístico mais refinado, pode-se considerar equivalentes as eficiências de remoção obtidas mediante o emprego de qualquer uma das fontes de magnésio ($MgCl_2$, $MgSO_4$ e $Mg(OH)_2$) ou da aplicação de ambas as razões $[Mg^{2+}]:[PO_4^{3-}] - 1:1$ e $3:1$.

Os resultados obtidos no presente trabalho vão ao encontro de estudos desenvolvidos por outros autores. Corroboram experimentos de Lee (2016), que indicam que condições de pH elevado são favoráveis à precipitação de Estruvita e remoção de $N-NH_4^+$. Utilizando $MgCl_2$ como fonte de Mg^{2+} e de acordo com razões molares Mg:P de 1:1; 1,5:1 e 2:1, Barbosa et al. (2016) realizaram estudos de remoção de fosforo e nitrogênio amoniacal por precipitação, e avaliaram o efeito da velocidade de agitação de 30, 45 e 60 rpm e dos tempos de sedimentação de 10 e 30 min. Para a razão molar Mg:P de 2:1 e tempo de sedimentação de 10 minutos, obtiveram eficiência de remoção de fosfato compreendida entre 82% a 89%. Em relação ao pH, observaram a redução de pH 8,5 para valor compreendido entre 7,0 e 8,0 após 3 minutos da adição de $MgCl_2$, alcançando valor compreendido entre 7,0 e 7,5 ao fim do experimento. Gong et al. (2018) concluíram que os principais fatores que influenciaram a remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal por precipitação foram, respectivamente, o pH e a razão molar Mg:P e o pH e razão molar N:P.

Entretanto, pode-se supor que os resultados obtidos durante o Ensaio 3 corroborariam estudos de Zhou et al. (2015) nos quais o aumento da razão molar Mg:P induziu a maior parcela de Mg^{2+} interagir com os grupos carboxilas, obtendo-se mais precipitados, apesar dos cristais gerados apresentarem sólidos amorfos em função da interação do Ca^+ .

A constante de equilíbrio pode ser avaliada executando os parâmetros de simulação envolvidos na precipitação de Estruvita (BARNES e BOWERS 2017). Durante os ensaios da primeira etapa notou-se que a determinação dos parâmetros das constantes de equilíbrio para a formação de

Estruvita foram: HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} , espécies de íon livre de amônio NH_4^+ , magnésio Mg_2^+ e cálcio Ca_2^+ . De acordo com Lee et al. (2013), quando a Estruvita é ativamente formada em pH 9-10, do equilíbrio da reação de Estruvita e de sua constante de solubilidade com as espécies de fosfatos HPO_4^{2-} obtém-se correlação razoável entre o pH da solução e os produtos de solubilidade.

5.2. Avaliação da remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão da mistura binária de lodo de esgotos e resíduo alimentar

Nesta etapa do trabalho, a unidade de digestão anaeróbia foi dedicada para o processamento de lodo de esgotos e resíduo alimentar triturado. Na verdade, nesta etapa, o reator biológico esteve sujeito ao processo de codigestão desta mistura binária.

Os experimentos foram realizados durante 90 dias, sendo os procedimentos de condução da pesquisa marcados por 4 operações de alimentação do digestor anaeróbio, em 15/02/17, 15/03/2017, 25/03/2017, 31/03/2017 e 3 ensaios de precipitação no reator, em 16/03/17, 30/03/2017, 05/04/2017.

Em todos os experimentos, para o volume útil de 450 L da unidade de digestão anaeróbia, o regime operacional foi conduzido mediante regime semi-contínuo, de acordo com a adição de 60 L de lodo de esgotos e 2,4 kg de resíduo alimentar triturado em 10 L de sobrenadante da própria unidade de digestão. Complementarmente, visando neutralizar a ação de ácidos orgânicos gerados na digestão anaeróbia, para ajuste e manutenção de pH entre 6,5 e 7,0, eram adicionados 30 g de bicarbonato de sódio.

A origem do resíduo alimentar adicionado ao lodo de esgotos em cada uma das datas mencionadas foi o restaurante universitário do Centro de Tecnologia da UFRJ. O resíduo obedecia à composição por tipo de alimento de acordo com o que indica a Tabela 8.

Tabela 8. Composição do resíduo alimentar

Data	Operação de Alimentação	Tipo de Alimento	Participação Relativa (%)
15/02/2017	1	Arroz	30
		Feijão	30
		Frango	30
		Pepino	3
		Alface	3
		Chuchu	4
15/03/2017	2	Arroz	30
		Feijão	30
		Frango	2
		Alface	4
		Tomate	4
		Quiabo	30
25/03/2017	3	Arroz	10
		Feijão	20
		Alface	20
		Beterraba	30
		Pepino	20
31/03/2017	4	Peixe	20
		Arroz	40
		Feijão	20
		Alface	10
		Tomate	10

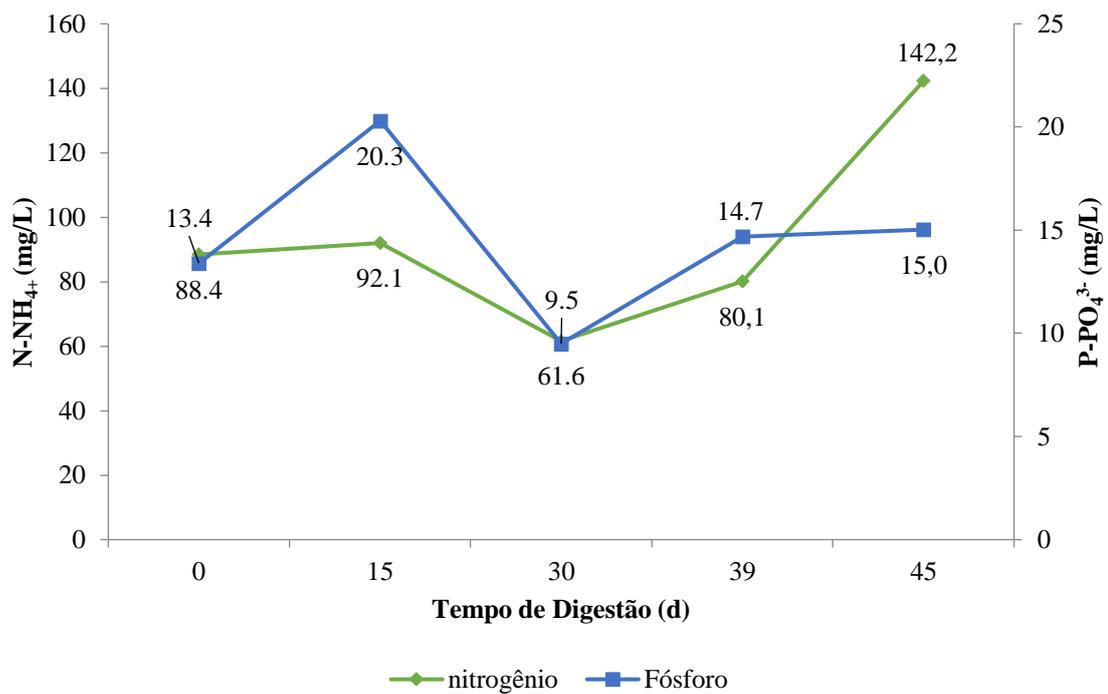
Apesar do resíduo alimentar adicionado ter obedecido diferentes composições, entende-se que o mesmo possa ser caracterizado e classificado, de uma forma geral, como resíduo de natureza eminentemente orgânica e proveniente de alimentos.

Os resultados obtidos pelo monitoramento das concentrações de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NH_4^+$ presentes nas linhas sobrenadantes do processo de codigestão anaeróbia de lodo de digestor anaeróbio são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 9. Caracterização do sobrenadante

Operação de Alimentação	Data	Período (dias)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Variação PO ₄ ³⁻ (mg/L)	Variação NH ₄ ⁺ (mg/L)
0	15/02	0	88,4	13,4	-	-
1		15	92,1	20,3	6,9	3,7
2	15/03	30	61,6	9,5	-10,8	-30,5
3	25/03	40	80,1	14,7	5,2	-17,2
4	31/03	46	142,2	15,0	0,32	59

Figura 7. Resultados do monitoramento das concentrações de P-PO₄³⁻ e N-NH₄⁺ no sobrenadante do biodigestor, reforçado com resíduo alimentar triturado.



Durante os primeiros 30 dias desta segunda etapa experimental, avaliou-se o efeito da adição de resíduo alimentar com base na evolução das concentrações de P-PO₄³⁻ e N-NH₄⁺ no sobrenadante do digestor anaeróbico. Supõe-se que a indisponibilidade de P-PO₄³⁻ e N-NH₄⁺ em concentrações ideais tenha prejudicado o processo de precipitação durante esta fase e resultado

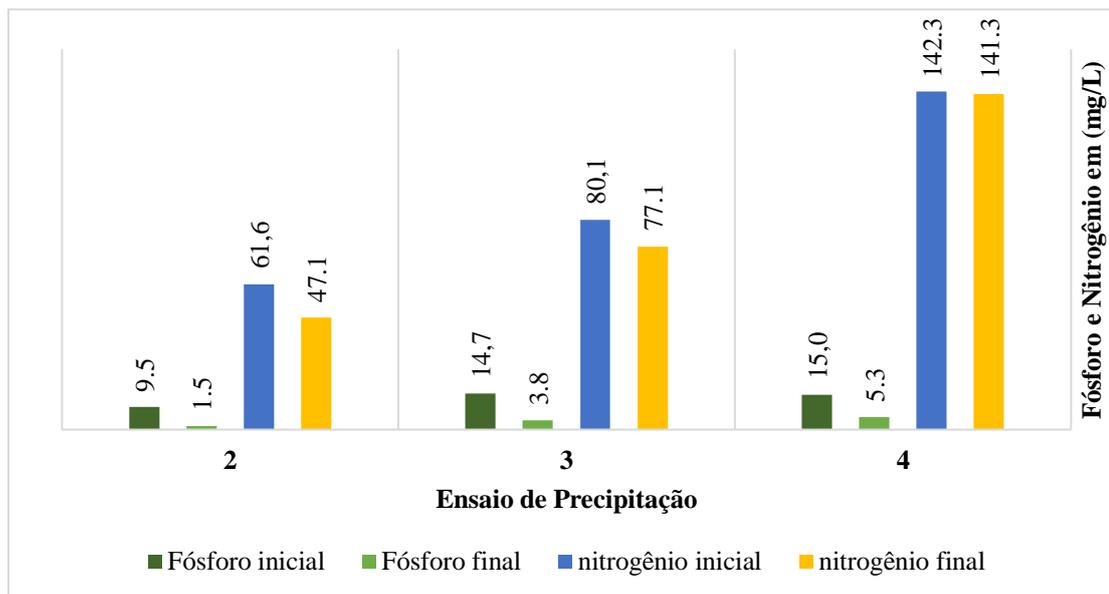
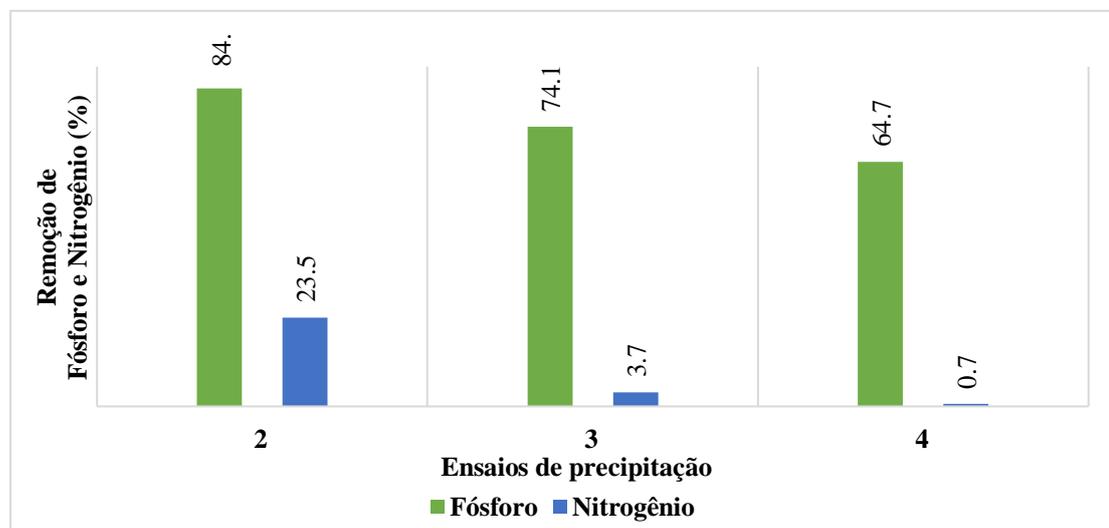
a geração de sobrenadante de cor escura, contendo grande presença de sólidos suspensos e coloidais. Após a primeira adição de resíduo alimentar, ocorrida em 15/02/2017, pode ser observado o aumento das concentrações de P-PO_4^{3-} e N-NH_4^+ . No tempo 0 dias foi introduzido a primeira massa de RA, o que promoveu uma elevação na concentração de fósforo e nitrogênio após 15 dias, passando de 13,4 para 20,3 mg/L de P-PO_4^{3-} e de 88,4 para 92,11 mg/L de N-NH_4^+ . Após este tempo de digestão, as concentrações de ambos os nutrientes reduziram significativamente no tempo de 30 dias, correspondendo aos valores de 9,5 mg/L para P-PO_4^{3-} e 61,6 mg/L para N-NH_4^+ . No tempo de 30 dias foi introduzido mais RA, causando elevação das concentrações de P-PO_4^{3-} e N-NH_4^+ verificadas no tempo de 39 dias, obtendo-se os valores de 14,7 e 80,0 mg/L, respectivamente. Uma nova introdução de RA foi realizada no tempo de 39 dias, obtendo o mesmo comportamento observado anteriormente, elevando os valores de P-PO_4^{3-} para 15 mg/L e de N-NH_4^+ para 142,2 mg/L no tempo de 45 dias.

Durante o tratamento anaeróbico de lodo de esgotos, experimentos de Zeng et al. (2018) indicaram aumento gradual da concentração de P-Total no sobrenadante, indicando que fósforo adicional foi liberado a partir da massa de lodo ao longo do processo de digestão; não obstante, relatam também que o prolongamento do tempo de digestão decorre na diminuição da concentração de P-PO_4^{3-} .

Os três ensaios de remoção de fósforo e nitrogênio por precipitação foram realizados a partir dos volumes de sobrenadante removidos da unidade de digestão anaeróbia, nos mesmos dias das operações de alimentação 2, 3 e 4. As condições dos ensaios de precipitação foram: pH 10 (ajustado com solução de NaOH), sulfato de magnésio como fonte de magnésio, razão $[\text{Mg}_2^+]:[\text{PO}_4^{3-}]$ de 1:1, velocidade de mistura de 300 rpm e tempo de reação de 1 hora. Os resultados são apresentados na Tabela 10 e graficamente ilustrados nas Figuras 8 e 9.

Tabela 10. Remoção de fósforo e nitrogênio do sobrenadante do digestor anaeróbio

Ensaio de Precipitação (Sobrenadante da Operação de Alimentação)	Data	Concentração (mg/L)				Remoção (%)	
		PO ₄ ³⁻		NH ₄ ⁺		PO ₄ ³⁻	NH ₄ ⁺
		Inicial	Final	Inicial	Final		
2	16/03/2017	9,5	1,5	61,6	47,1	84,2	23,5
3	30/03/2017	14,7	3,8	80,1	77,1	74,1	3,7
4	05/04/2017	15,0	5,3	142,2	141,3	64,7	0,7

Figura 8. Concentrações iniciais e finais de P-PO₄³⁻ e N-NH₄⁺ no reator de EstruvitaFigura 9. Eficiências de remoção de P-PO₄³⁻ e N-NH₄⁺ no reator de Estruvita

A Figura 9 mostra a remoção de P-PO_4^{3-} e N-NH_4^+ nos sobrenadantes gerados no digestor anaeróbio, de acordo com os tempos de digestão de 30, 39 e 45 dias. Pode-se observar que a medida que o tempo de digestão evolui, os valores de remoção de fósforo diminuem gradualmente, de 84% (30 dias) para 74% (39 dias) e depois para 64% (45 dias). No caso do nitrogênio, esta diminuição é mais acentuada, passando de 23% (30 dias) para uma remoção de 3,7 (39 dias) e finalmente uma remoção insignificante de 0,7% (45 dias).

Na Figura 10 pode ser observada a característica visual do sobrenadante antes do ensaio de remoção de fósforo e nitrogênio por precipitação. No início, a solução se apresenta muito escura e após adição de sulfato de magnésio e 1 h de tempo de reação, destaca-se a formação e sedimentação de flocos e a clarificação do sobrenadante.

Figura 10. Vista das etapas do tratamento de Remoção de fósforo



5.3. Composição do precipitado

Os resultados da composição e da morfologia do precipitado respectivamente obtidos por método de Difração de Raio-X e por Microscopia de Varredura servem para melhor atender diretrizes quanto ao potencial de remoção, recuperação e aproveitamento do fósforo (VENKITESHWARAN et al., 2018).

Em continuidade às etapas anteriores, foram analisadas a composição e a morfologia do precipitado, que por conseguinte permitem identificar a natureza cristalina dos sólidos.

Os cristais formados pela precipitação dependem da composição química do sobrenadante da digestão anaeróbia e do próprio resíduo orgânico digerido. Além da formação da Estruvita decorrente da reação com o Mg, a fase acidogênica da digestão anaeróbia pode também induzir a formação de ligações iônicas entre os elementos de fósforo e nitrogênio então disponíveis e compostos de Ca, Fe, Al e K, levando a formação de polifosfatos, respectivamente: fosfato de cálcio, fosfato ferroso, fosfato de alumínio, fosfato de potássio.

Sob forma solúvel, estes compostos migram para o sobrenadante da unidade de digestão e podem também ser recuperados por precipitação, levando a formação de diferentes tipos de sais.

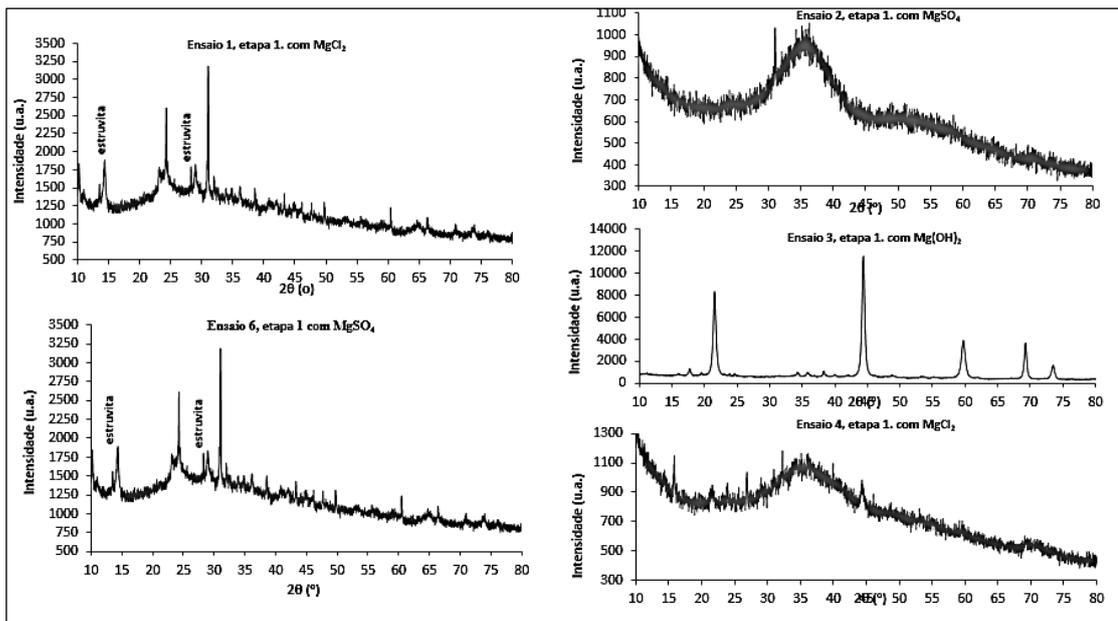
Além da Estruvita, a precipitação do sobrenadante da digestão anaeróbia de resíduos orgânicos pode resultar, por exemplo, na formação de brucita, vivianita, muscovita, mackinawita, periclase e quartzo (LIU et al., 2018). A periclase (MgO) é um sal decorrente da fração de óxido de magnésio não hidratada. Elementos como o gesso ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), quartzo (SiO_2), muscovita ($\text{KA}13\text{Si}3\text{O}10(\text{OH},\text{F})2$), e hornblenda ($((\text{Ca},\text{Na})2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})5(\text{Al},\text{Si})8\text{O}22(\text{OH})2$) são atribuídos a impurezas que aparecem nos precipitados (CRUTCHIK 2018).

Os cristais análogos da Estruvita se formam pela substituição de íons na matriz do cristal. As sequências de interações e irregularidades durante o processo de cristalização resulta na formação de cristais com diferentes morfologias e composição. Há sequência de quebra e rearranjo de ligações dentro do cristal com moléculas de água e amônia (TANSEL e MONJE 2018).

Neste sentido, as Figura 11 e 12 apresentam resultados de análise de difração do precipitado, obtidos durante ambas as etapas do presente trabalho. Recorda-se que enquanto a primeira etapa consistiu na avaliação do desempenho de diferentes fontes de magnésio sobre a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão exclusiva de lodo, na segunda etapa, a partir do emprego de somente sulfato de magnésio, avaliou-se a remoção de nitrogênio e fósforo do sobrenadante da digestão da mistura binária de lodo de esgotos e resíduo alimentar.

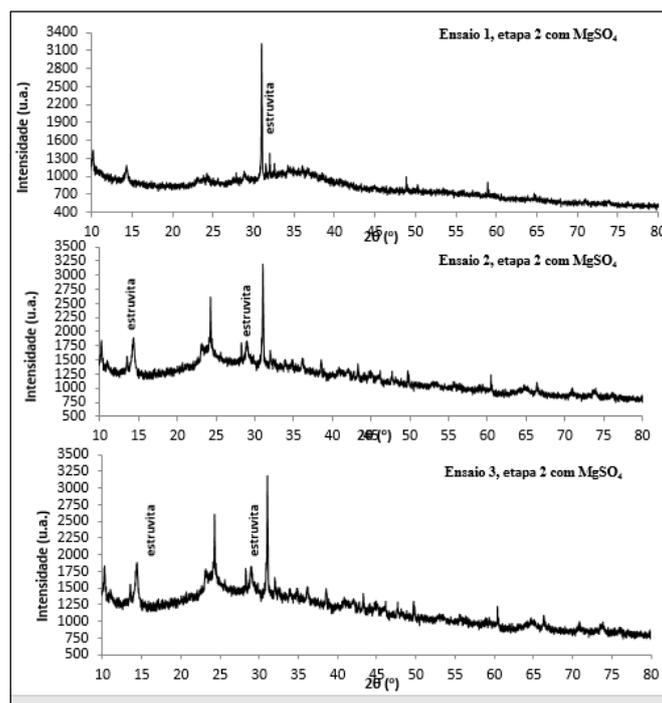
A Figura 11 a seguir ilustra que excetuando os gráficos relativo aos Ensaios 1 e 6, os demais ensaios da primeira etapa não indicam a formação de Estruvita, porém de outros cristais não identificados. A nucleação e a formação de Estruvita são caracterizadas pela análise de Difração de Raio-X, com base em indicação de variação abrupta e instantânea dos valores da representação gráfica dos resultados, o que somente pode ser observada nos Ensaio 1 e 6 da primeira etapa.

Figura 11. Nucleação e formação de cristais nos ensaios da primeira etapa do trabalho



Complementarmente, a Figura 12 também apresenta os resultados gráficos da análise de Difração de Raio-X relativas aos três ensaios de precipitação efetuados na segunda etapa do trabalho. Com base no mesmo critério, os gráficos indicam que obteve-se a nucleação e a formação de Estruvita em todos os ensaios desta segunda etapa.

Figura 12. Nucleação e formação de cristais nos ensaios da primeira etapa do trabalho



Os resultados da morfologia do precipitado são expressos com base no espectro de EDS e no percentual dos elementos detectados na superfície das partículas que constam nas imagens de Microscopia de Varredura. A seguir, as Figura 13 e 14 ilustram somente o espectro de EDS dos precipitados dos ensaios da primeira e segunda etapas, respectivamente. Em todos os ensaios, além de P, N e Mg, verifica-se a presença de Ca, Al, Si e Na, sugerindo que a reação de precipitação induziu a formação de outros cristais além da Estruvita.

Figura 13. Espectro de EDS dos precipitados dos ensaios da primeira etapa

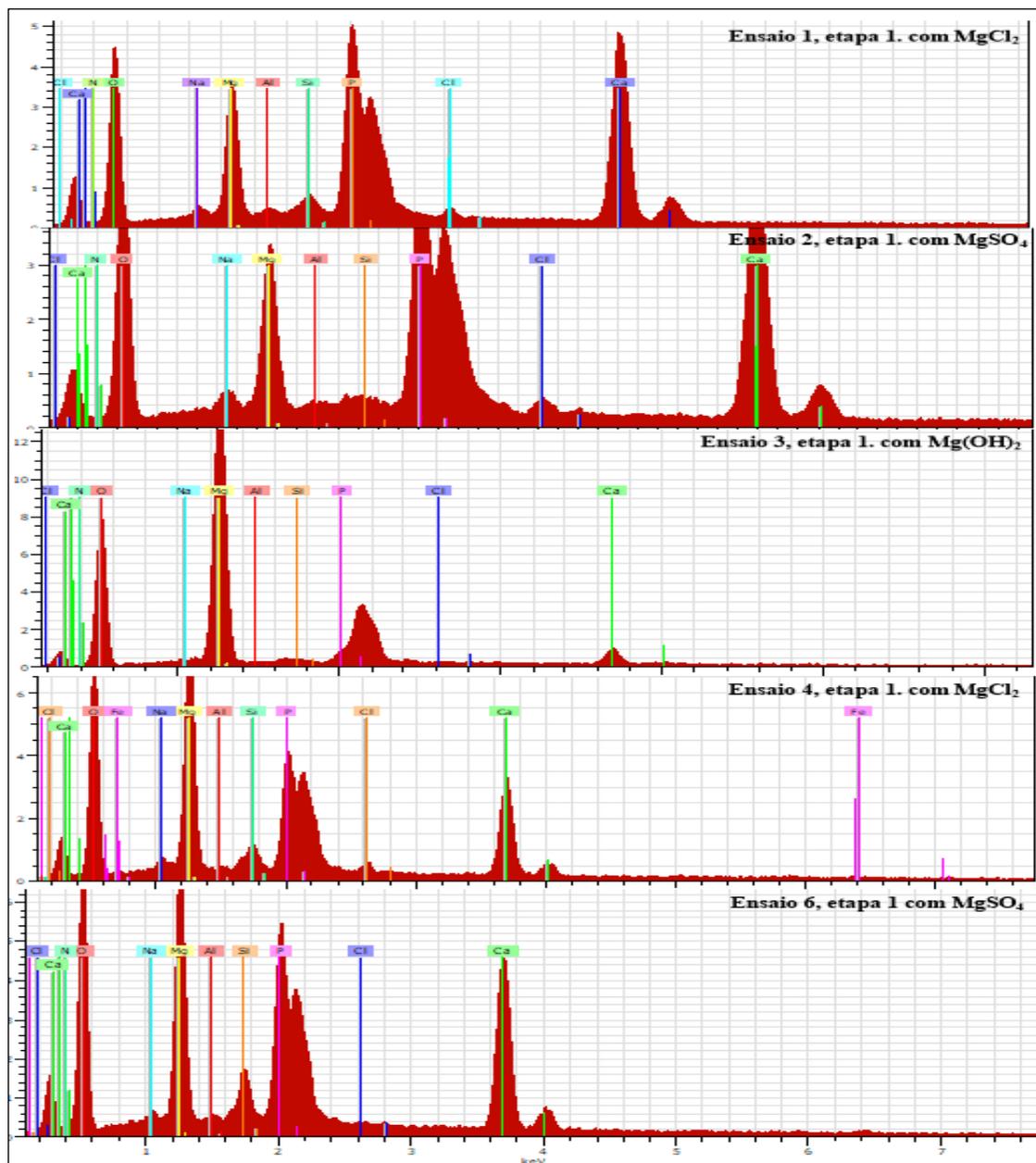
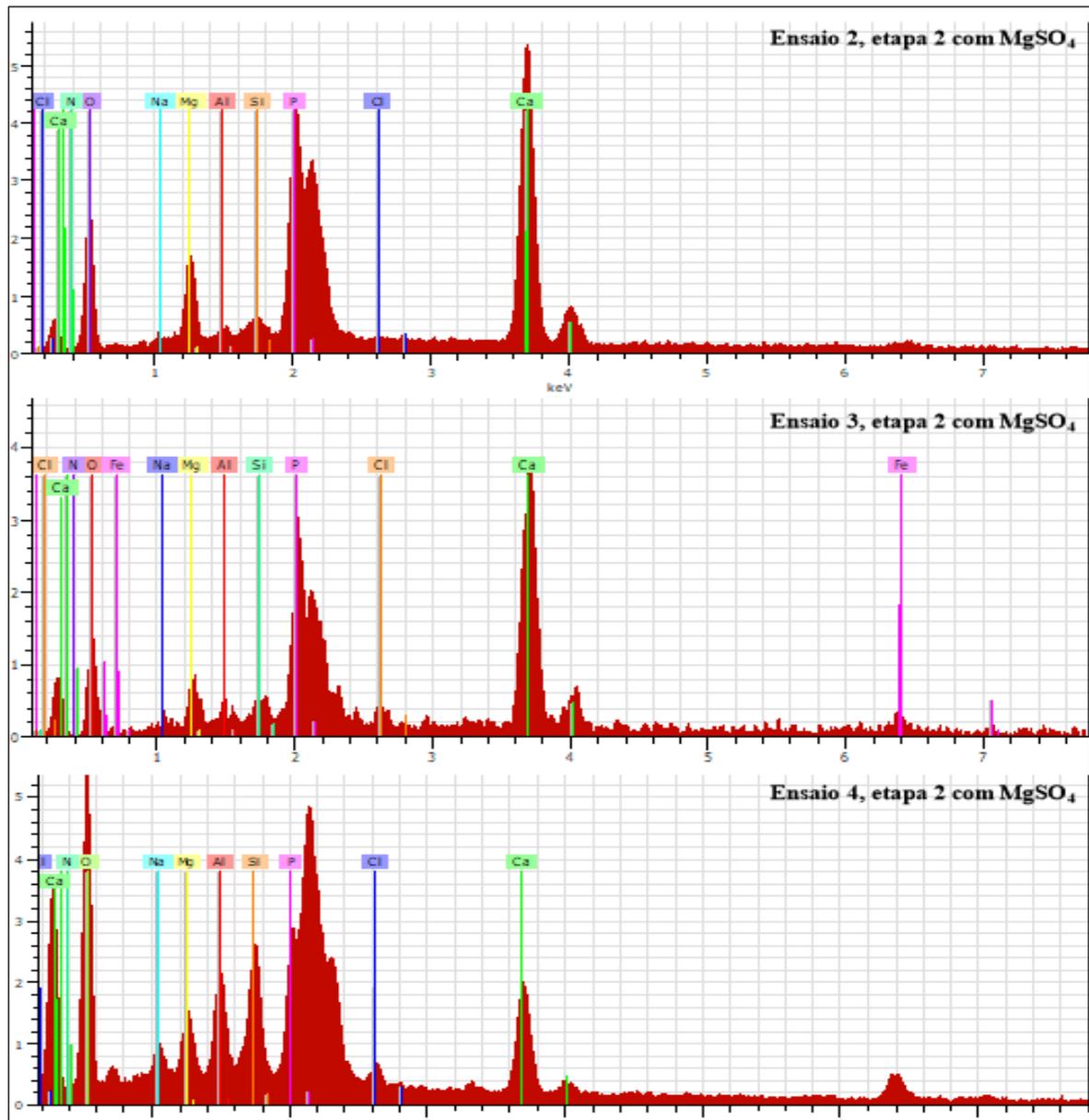
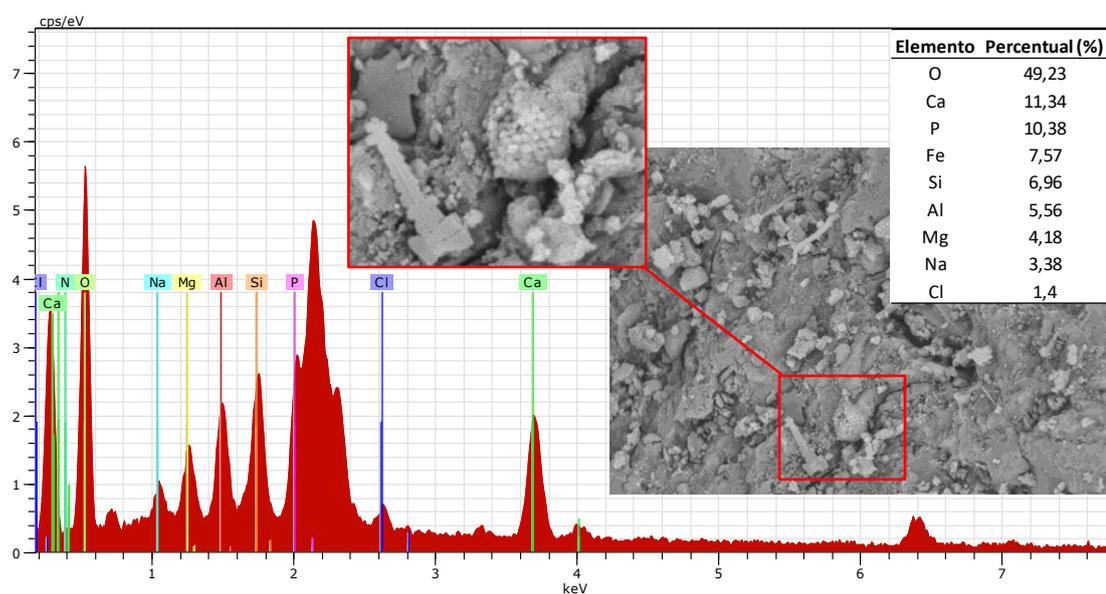


Figura 14. Espectro de EDS dos precipitados dos ensaios da segunda etapa



A Figura 15 seguir ilustra, especificamente, os resultados do espectro de EDS do precipitado do Ensaio 3 da segunda etapa e respectiva composição com base no percentual dos elementos detectados na superfície da partícula. No caso, é indicado que a nucleação do precipitado privilegiou ligações com Ca, Fe, Si e Al em detrimento do Mg e da formação de Estruvita.

Figura 15. Espectro de EDS do precipitado do Ensaio 4 da segunda etapa e respectiva composição com base no percentual dos elementos detectados na superfície da partícula



De acordo com Yan e Shih (2016), os elementos Fe, Ca e Al, todos encontrados nos precipitados formados nas primeira e segunda etapas do trabalho, influenciam a formação morfológica da Estruvita. Estes elementos impedem o crescimento de alguns planos do cristal e resultam formas irregulares que suprimem o crescimento dos cristais na direção longitudinal, gerando superfícies ásperas com rachaduras, provavelmente devido aos íons interferentes incorporados e/ou adsorvidos.

Para o presente estudo sugere-se um comportamento semelhante na formação dos compostos de PAM. Em especial, a ampliação de parte da micrografia da Figura 13 anterior, mostra algumas partículas com formatos de agulhas e esféricas, que em geral demonstram efeito adverso da presença dos elementos cálcio e ferro na formação de Estruvita, e possivelmente na formação de fosfatos de ferro e cálcio.

A Tabela 11 seguinte reproduz os resultados da composição do precipitado dos ensaios da segunda etapa com base no percentual dos elementos detectados na superfície da partícula.

Verifica-se que assim como no Ensaio 4, a nucleação dos precipitados formados a partir dos Ensaios 2 e 3 também privilegiou ligações com Ca, Fe, Si e Al em detrimento do Mg e da formação de Estruvita.

Tabela 11. Composição do precipitado dos ensaios da segunda etapa com base no percentual dos elementos detectados na superfície da partícula

Ensaio 2					Ensaio 3					Ensaio 4				
Ponto espectral:					Ponto espectral:					Ponto espectral:				
Elemento	AN	unn.	C norm.	C Error	Elemento	AN	unn.	C norm.	C Error	Elemento	AN	unn.	C norm.	C Error
	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[%]
Oxigênio	8	21.09	43.85	3.0	Oxigênio	8	15.18	39.02	3.3	Oxigênio	8	19.22	49.24	2.4
Fósforo	15	7.46	15.52	0.3	Fósforo	15	6.67	17.15	0.3	Fósforo	15	4.05	10.38	0.2
Nitrogênio	7	0.00	0.00	0.0	Nitrogênio	7	0.00	0.00	0.0	Nitrogênio	7	0.00	0.00	0.0
Magnésio	12	2.52	5.23	0.2	Magnésio	12	1.40	3.59	0.1	Magnésio	12	1.63	4.18	0.1
Cálcio	20	15.80	32.85	0.5	Cálcio	20	12.50	32.11	0.4	Cálcio	20	4.43	11.34	0.2
Ferro	26	0.52	1.09	0.0	Ferro	26	1.48	3.81	0.1	Ferro	26	2.96	7.57	0.1
Alumínio	13	0.12	0.25	0.0	Alumínio	13	0.35	0.89	0.0	Alumínio	13	2.17	5.56	0.1
Sódio	11	0.03	0.06	0.0	Sódio	11	0.11	0.29	0.0	Sódio	11	1.32	3.38	0.1
Cloro	17	0.04	0.08	0.0	Cloro	17	0.64	1.64	0.0	Cloro	17	0.55	1.40	0.0
Silicone	14	0.51	1.06	0.0	Silicone	14	0.58	1.50	0.0	Silicone	14	2.72	6.96	0.1
Total:	48.10	100.00			Total:	38.91	100.00			Total:	39.03	100.00		

Os íons metálicos comuns, particularmente aqueles comumente encontrados em águas residuárias, tais como o fosfato de cálcio, apresentam maior solubilidade em meio ácido, típico da etapa de acidogênese, e concorrem para a cristalização de outros sais, e não da Estruvita (ESCUADERO et al., 2015). No presente caso, supõe-se que o fosfato de cálcio introduzido na solução, tenha imposto maior remoção por precipitação de outras espécies de fosfato.

Como a precipitação de magnésio diminui em função do aumento da razão molar Ca:Mg na solução, entende-se que a concentração solúvel de Ca no sobrenadante tenha privilegiado a formação de outros sais em detrimento da Estruvita. De acordo com Yan e Shih (2016), para razão molar Ca:Mg superior a 1:1, fosfato de cálcio é mais propenso a precipitar em comparação com a Estruvita.

Da mesma forma, em condição ácida, precipitados férricos podem ser formados em detrimento da Estruvita, constituindo núcleos de aglomerados de cristais de Estruvita. O fosfato férrico e o hidróxido férrico absorvem alguns íons de fosfato e removem espécies de fósforo da solução (YAN e SHIH 2016). A forte afinidade entre ferro e fosfato reduz as eficiências de remoção via precipitação de Estruvita, podendo também ter efeitos positivos na remoção de fosfato via precipitação de compostos Fe-P, tais como a vivianita $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (KORCHEF et al., 2011).

Embora sua influência diminua com o aumento do pH para valores compreendidos entre 8 e 9, importante destacar que a presença de Al_3^+ também identificada nos precipitados, da mesma forma dificulta a formação de Estruvita.

A composição do precipitado dos ensaios da segunda etapa e a indicação da importante presença de outros elementos além de P, N e Mg, pode ser atribuída a composição do resíduo alimentar digerido de forma conjunta ao lodo de esgotos, como indicara a Tabela 8. Neste caso, a presença de Ferro pode ser associada ao feijão (MESQUITA et al., 2007); de Ca, P, K, Al, Fe, Na, ao arroz (MARCHEZAN 2008); P, N, K, Mg, Fe, Ca, a alface (FERNANDES et al., 2002); K, N, P, Ca, ao pepino (CAÑIZARES et al., 2005); Ca, P, Fe, K, ao quiabo; K, N, P, Ca, Fe, a beterraba (PRADO et al., 2011)

CONCLUSÕES

Mediante os resultados obtidos, conclui-se que a fonte de Mg^{2+} não se mostrou tão relevante para a remoção e recuperação de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NH_4^+$. Optou-se assim, pelo emprego do $MgSO_4$ para a condução dos ensaios da 2ª etapa do trabalho devido ao seu menor custo frente aos demais sais.

A adição de resíduo alimentar ao lodo de esgotos inicialmente promoveu aumento da concentração de fósforo no sobrenadante da digestão anaeróbia, desde 10 mg/L para 20 mg/L. Posteriormente, ao longo do período de digestão, as concentrações iniciais de $P-PO_4^{3-}$ e $N-NH_4^+$ diminuíram.

Mediante condições operacionais pré-estabelecidas, os ensaios de precipitação do sobrenadante da codigestão anaeróbia de lodo de esgotos e resíduo alimentar resultaram na formação de precipitados amorfos bastante irregulares, contendo elevados teores dos elementos Ca, Fe, Si e Al, além de P, N e Mg. Os mesmos sugerem o estabelecimento de outras ligações iônicas em detrimento do Mg e da formação de Estruvita.

Utilizar resíduos de alimento em processo de codigestão anaeróbia do lodo de esgotos, visando ao aumento da concentração de nutrientes no sobrenadante é também uma forma de reuso do resíduo alimentar, e de recuperação do respectivo precipitado e aproveitamento como fertilizante.

RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para a continuidade de desenvolvimento desta linha de pesquisa, a realização de experimentos concomitantes e mediante idênticas condições operacionais, no sentido de:

- (i) Comparar a composição do sobrenadante decorrente da (a) digestão anaeróbia exclusivamente do lodo de esgotos e da (b) codigestão anaeróbia de lodo de esgotos e resíduo alimentar, com ênfase na identificação da formação e na quantificação de polifosfatos, tais como as ligações P-Ca, P-K, P-Al;
- (ii) Analisar a morfologia e a composição dos respectivos precipitados, no sentido de avaliar a influência dos polifosfatos presentes no sobrenadante.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL-DENEE, M. M. RECALCITRANT NUTRIENT REMOVAL USING HETEROGENEOUS STRUVITE. December, 2017.

ADNAN, A.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization P-150; examining the process feasibility. *Journal of Environmental Engineering and Science*, 2003.

AGRAWAL, S.; GUEST, J. S.; CUSICK, R. D. Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on struvite precipitation kinetics, fines production, and crystal growth. *Water Research*, v. 132, p. 252–259, 2018.

AGRAWAL, S.; GUEST, J. S.; CUSICK, R. D. Elucidating the impacts of initial supersaturation and seed crystal loading on struvite precipitation kinetics, fines production, and crystal growth. *Water Research*, v. 132, p. 252–259, 2018.

AIDAR, F. N. ESTRUVITA PARA A RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO DE ESGOTO. Elsevier Ltd, 2012.

ARIYANTO, E.; KANTI, T.; MING, H. The influence of various physico-chemical process parameters on kinetics and growth mechanism of struvite crystallisation. *Advanced Powder Technology*, v. 25, n. 2, p. 682–694, 2014.

AUTHORS, T.; SCIENCE, W. Removal of sewage phosphorus by adsorption and mineral precipitation, with recovery as a fertilizing soil amendment Craig Jowett, Irina Solntseva, Lingling Wu, Chris James., n. October, p. 1967–1978, 2018.

BARBOSA, S. G.; PEIXOTO, L.; MEULMAN, B.; MADALENA, M.; ALCINA, M. A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources., v. 298, p. 146–153, 2016.

BARNES, N. J.; BOWERS, A. R. A probabilistic approach to modeling struvite precipitation with uncertain equilibrium parameters. *Chemical Engineering Science*, v. 161, p. 178–186, 2017.

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. , v. 70, p. 1347–1356, 2008.

BISCANS, B.; BÉLINE, F.; DAUMER, M. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater — Determination of the optimal process parameters. , v. 245, p. 357–369, 2013.

BITTON, G.; MALEK, A.; ZULLO, L. C.; DAOUTIDIS, P. Wastewater microbiology. 2016.

BOUROPOULOS, N. C.; KOUTSOUKOS, P. G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. , v. 213, p. 381–388, 2000.

CANIZARES, K. A. L.; RODRIGUES, J. D.; GOTO, R.; VILAS BÔAS, R. L. Influência da irrigação com água enriquecida com dióxido de carbono e da enxertia sobre o estado nutricional de plantas de pepino. Horticultura Brasileira, v. 23, p. 9–14, 2005.

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

CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Chemosphere Kinetics of the reversible reaction of struvite crystallisation. Chemosphere, v. 154, p. 567–572, 2016.

CRUTCHIK, D.; RODRIGUES, S.; MANUEL, J. Evaluation of a low-cost magnesium product for phosphorus recovery by struvite crystallization. , n. September 2017, p. 1012–1021, 2018.

DATABASE, H. E. The American Mineralogist crystal structure database. , v. 88, n. October, p. 247–250, 2018.

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

EBELING, J. M.; SIBRELL, P. L.; OGDEN, S. R. Evaluation of chemical coagulation and flocculation aids for the removal of suspended solids and phosphorus from intensive recirculating aquaculture effluent discharge. , v. 29, p. 23–42, 2003.

ESCUADERO, A.; BLANCO, F.; LACALLE, A.; PINTO, M. Journal of Environmental Chemical Engineering Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated

efluents. *Biochemical Pharmacology*, v. 3, n. 1, p. 413–419, 2015.

FERNANDES, A. A.; MARTINEZ, H. E. P.; OLIVEIRA, L. R. DE. Produtividade, qualidade dos frutos e estado nutricional de plantas de pepino, cultivadas em hidroponia, em função das fontes de nutrientes. *Horticultura Brasileira*, v. 20, n. 4, p. 571–575, 2002.

FREITAS, E. V. DE S.; DO NASCIMENTO, C. W. A.; BIONDI, C. M.; DA SILVA, J. P. S.; DE SOUZA, A. P. Dessorção e lixiviação de chumbo em espodossolo tratado com agentes quelantes. *Revista Brasileira de Ciencia do Solo*, 2009.

GHOSH, S. OPTIMIZATION OF PHOSPHORUS RECOVERY FROM ANAEROBIC DIGESTER SUPERNATANT THROUGH A STRUVITE CRYSTALLIZATION FLUIDIZED BED REACTOR by A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF MASTER OF APPLIED SCIENCE in THE FACULTY OF. , 2016.

GIMENES, K. Z.; CUNHA-SANTINO, M. B.; JR, I. B. DECOMPOSIÇÃO DE MATÉRIA ORGÂNICA ALÓCTONE E AUTÓCTONE EM ECOSISTEMAS AQUÁTICOS. , v. 14, n. 4, p. 1036–1073, 2010.

GONG, W.; LI, Y.; LUO, L.; et al. Application of Struvite-MAP Crystallization Reactor for Treating Cattle Manure Anaerobic Digested Slurry : Nitrogen and Phosphorus Recovery and Crystal Fertilizer Efficiency in Plant Trials. , 2018.

HANHOUN, M.; MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; et al. Temperature impact assessment on struvite solubility product : A thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 167, n. 1, p. 50–58, 2011.

HUANG, H.; LI, J.; LI, B.; et al. Science of the Total Environment Comparison of different K-struvite crystallization processes for simultaneous potassium and phosphate recovery from source-separated urine. *Science of the Total Environment*, v. 651, p. 787–795, 2019.

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

HULL, C. W. Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography. US Patent 4,575,330, p. 1–16, 1986.

JIA, G.; ZHANG, H.; KRAMPE, J.; et al. Applying a chemical equilibrium model for optimizing struvite precipitation for ammonium recovery from anaerobic digester effluent. *Journal of Cleaner Production*, v. 147, p. 297–305, 2017.

JORDÃO, EDUARDO PESSÔA, E CONSTANTINO A P, M. V. S. Ratamento de esgotos domésticos . à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. , v. 11, p. 2006, 2006.

KMGPO, O. Struvite- (K). Elsevier B.V, v. 404, n. 1, p. 2011, 2011.

KORCHEF, A.; SAIDOU, H.; AMOR, M. BEN. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium , phosphate and ammonium concentrations. *Journal of Hazardous Materials*, v. 186, n. 1, p. 602–613, 2011.

LE, K. S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A. Impact of calcium on struvite crystal size , shape and purity. , v. 283, p. 514–522, 2005.

LEE, C.; ALVAREZ, P. J. J.; KIM, H.; et al. Chemosphere Phosphorous recovery from sewage sludge using calcium silicate hydrates. *Chemosphere*, v. 193, p. 1087–1093, 2018.

LEE, S.; KUMAR, R.; JEON, B. Journal of Colloid and Interface Science Struvite precipitation under changing ionic conditions in synthetic wastewater : Experiment and modeling. *Journal of colloid and interface science*, v. 474, p. 93–102, 2016.

LEE, S.; YOO, B.; KIM, S.; et al. Enhancement of struvite purity by re-dissolution of calcium ions in synthetic wastewaters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 261, p. 29–37, 2013.

LI, B.; BOIARKINA, I.; YU, W.; et al. Science of the Total Environment Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design. *Science of the Total Environment*, v. 648, p. 1244–1256, 2019.

LI, G.; HAO, Y. Magnesium Ammonium Phosphate Crystallization: A Possible Way for Recovery of Phosphorus from Wastewater Magnesium Ammonium Phosphate Crystallization : A Possible Way for Recovery of Phosphorus from Wastewater. , 2018.

LIRA, L. F. G. Recuperação de fósforo por cristalização de Estruvita Centro de Tecnologia, 2012.

LIU, J.; CHENG, X.; QI, X.; et al. Recovery of phosphate from aqueous solutions via vivianite crystallization : Thermodynamics and influence of pH. , v. 349, n. March, p. 37–46, 2018.

LO, K. V.; TUNILE, I.; TAN, H.; BURTON, T.; SRINIVASAN, A. Separation and Purification Technology Microwave enhanced advanced oxidation treatment of sewage sludge from the membrane-enhanced biological phosphorus removal process. , v. 197, n. December 2017, p. 202–209, 2018.

LU, X.; SHIH, K.; LI, X.; et al. Accuracy and application of quantitative X-ray diffraction on the precipitation of struvite product. Water Research, v. 90, p. 9–14, 2016.

MARTÍ, N.; BARAT, R.; SECO, A.; PASTOR, L.; BOUZAS, A. Sludge management modeling to enhance P-recovery as struvite in wastewater treatment plants. Journal of Environmental Management, v. 196, p. 340–346, 2017.

MARTI, N.; BOUZAS, A.; SECO, A.; FERRER, J. Struvite precipitation assessment in anaerobic digestion processes. , v. 141, p. 67–74, 2008.

MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. Water Research, v. 47, n. 8, p. 2890–2900, 2013.

DE MELLO PRADO, R.; SANTOS, V. H. G.; DE OLIVEIRA GONDIM, A. R.; et al. Growth and nutrient absorption by Ralisa tomato cultivar grown in hydroponic system. Semina:Ciencias Agrarias, v. 32, n. 1, p. 526–535, 2011.

MESQUITA, F. R.; CORRÊA, A. D.; ABREU, C. M. P. DE; LIMA, R. A. Z.; ABREU, A. DE F. B. Linhagens de feijão (*phaseolus vulgaris* L.): composição química e digestibilidade protéica. Ciência e Agrotecnologia, v. 31, n. 4, p. 1114–1121, 2007.

MOLINOS-SENANTE, M.; SALA-GARRIDO, R. Y HERNÁNDEZ-SANCHO, F. Estudio De Viabilidad Del Proceso De Recuperación Del Fósforo Contenido En Las Aguas Residuales: Una Aproximación Económica. Revista Electrónica de Comunicaciones y Trabajos de ASEPUMA. Rect@, p. Volumen 11. Páginas 179 a 195., 2010.

MUHMOOD, A.; WU, S.; LU, J.; et al. Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens. *Science of the Total Environment*, v. 635, p. 1–9, 2018.

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.

MUSVOTO, E. V.; EKAMA, G. A.; WENTZEL, M. C.; LOEWENTHAL, R. E. Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors. *Water SA*, v. 26, n. 4, p. 417–438, 2000.

OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, v. 32, n. 12, p. 3607–3614, 1998.

OLIVEIRA, L. R. G. DE; DEROVIL, A.; FILHO, S.; et al. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* Methanization potential of anaerobic biodigestion of solid food waste de resíduos sólidos alimentares. , p. 69–73, 2018.

OLIVEIRA, V.; LABRINCHA, J.; DIAS-FERREIRA, C. *Journal of Environmental Chemical Engineering* Extraction of phosphorus and struvite production from the anaerobically digested organic fraction of municipal solid waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 6, n. 2, p. 2837–2845, 2018.

PARK, S. K. S. K. C. A membrane-associated NAC transcription factor regulates salt-responsive X owering via FLOWERING LOCUS T in Arabidopsis. , p. 647–654, 2007.

PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. *Bioresource Technology* Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 1, p. 118–125, 2010.

PEDRO, J.; ESTRUVITA, P. D. E.; ESCALA, E. M.; VISANDO, P. *Universidade Federal do Rio de Janeiro Escola Politécnica & Escola de Química Programa de Engenharia Ambiental*. , 2017.

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

768–781, 2018.

PERERA, P.; HAN, Z.; CHEN, Y.; WU, W. Recovery of nitrogen and phosphorous as struvite from swine waste biogas digester effluent. *Biomedical and Environmental Sciences*, v. 20, n. 5, p. 343–350, 2007.

PUBLISHING, I. W. A.; SCIENCE, W.; SUPPLY, W. Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge Luciano Dias Xavier , Magali Christe Cammarota , Lídia Yokoyama. , p. 751–757, 2014.

RAHAMAN, M. S.; MAVINIC, D. S.; MEIKLEHAM, A.; ELLIS, N. Modeling phosphorus removal and recovery from anaerobic digester supernatant through struvite crystallization in a fluidized bed reactor. *Water Research*, v. 51, p. 1–10, 2014.

Remoção de fósforo do percolado de lodo sintético por precipitação de Estruvita em reator de leito fluidificado. . Elsevier Ltd, 2016.

ROMERO-GÜIZA, M. S.; ASTALS, S.; MATA-ALVAREZ, J.; CHIMENOS, J. M. Feasibility of coupling anaerobic digestion and struvite precipitation in the same reactor : Evaluation of different magnesium sources. , v. 270, p. 542–548, 2015.

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

SHASHVATT, U.; BENOIT, J.; ARIS, H.; BLANEY, L. CO₂-assisted phosphorus extraction from poultry litter and selective recovery of struvite and potassium struvite. *Water Research*, v. 143, p. 19–27, 2018.

SPERLING, E. A.; PETERSON, K. J.; PISANI, D. Phylogenetic-Signal Dissection of Nuclear Housekeeping Genes Supports the Paraphyly of Sponges and the Monophyly of Eumetazoa. , 2009.

SUET, C. F.; MOTA, B. Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção. Elsevier Ltd, 2014.

TANSEL, B.; MONJE, O. Chemosphere Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia- phosphate

interactions. , v. 194, p. 504–514, 2018.

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.

TARRAGÓ, E.; PUIG, S.; RUSCALLEDA, M.; BALAGUER, M. D.; COLPRIM, J. Controlling struvite particles ' size using the up-flow velocity. , v. 302, p. 819–827, 2016.

THOMAS, C.; HEUSCHMID, M.; SCHILLING, D.; KETELSEN, D.; CLAUSSEN, C. D. n GENITOURINARY IMAGING Urinary Calculi Composed of Uric Acid , Cystine , and Mineral Salts : Differentiation with Dual- Energy CT at a Radiation Dose Comparable to That of Intravenous Purpose : Methods : Results : Conclusion : , v. 257, n. 2, 2010.

TOLENTINO, Universidade de Brasília Faculdade de Tecnologia Departamento de Engenharia Civil e Ambiental. ., 2010.

VASENKO, L.; QU, H. Calcium phosphates recovery from digester supernatant by fast precipitation and recrystallization. *Journal of Crystal Growth*, v. 481, p. 1–6, 2018.

VENKITESHWARAN, K.; MCNAMARA, P. J.; MAYER, B. K. Science of the Total Environment Meta-analysis of non-reactive phosphorus in water , wastewater , and sludge , and strategies to convert it for enhanced phosphorus removal and recovery. *Science of the Total Environment*, v. 644, p. 661–674, 2018.

WALTER, M.; MARCHEZAN, E.; DE AVILA, L. A. Arroz: composição e características nutricionais. *Ciência Rural*, v. 3838, n. 44, p. 1184–1192, 2008.

WANG, J.; YE, X.; ZHANG, Z.; YE, Z.; CHEN, S. ScienceDirect Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. *Journal of Environmental Sciences*, v. 70, p. 144–153, 2017.

WANG, Q.; LI, J.; TANG, P.; FANG, L.; POON, C. S. Sustainable reclamation of phosphorus from incinerated sewage sludge ash as value-added struvite by chemical extraction , purification and crystallization. *Journal of Cleaner Production*, v. 181, p. 717–725, 2018.

WOODS, N. C.; SOCK, S. M.; DAIGGER, G. T. Phosphorus recovery technology modeling

and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 20, n. 7, p. 663–679, 1999.

WU, S.; ZOU, S.; LIANG, G.; QIAN, G.; HE, Z. Science of the Total Environment Enhancing recovery of magnesium as struvite from land fill leachate by pretreatment of calcium with simultaneous reduction of liquid volume via forward osmosis. *Science of the Total Environment*, v. 610–611, p. 137–146, 2018.

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.

YE, Z.; GHYSELBRECHT, K.; MONBALLIU, A.; et al. Chemosphere Fractionating magnesium ion from seawater for struvite recovery using electro dialysis with monovalent selective membranes. *Chemosphere*, v. 210, n. 1799, p. 867–876, 2018.

ZENG, F.; ZHAO, Q.; JIN, W.; et al. Struvite precipitation from anaerobic sludge supernatant and mixed fresh / stale human urine. *Chemical Engineering Journal*, v. 344, n. March, p. 254–261, 2018.

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

GLOSARIO

Agitação a 300 rpm: começa para misturar e adicionar os elementos químicos, o NaOH para incrementar o pH em 10, a fonte de Magnésio, durante uma hora para a precipitação, expressada em unidades rpm revoluções por minuto.

Alimentação dos digestores: manualmente usando uma bomba conectada entre o digestor anaeróbio e o tanque que recebe o lodo do decantador secundário. Envia o lodo para cada digestor anaeróbio, para a renovação de microrganismos aeróbios.

Bomba Cavalcante de entrada: ao nível da água, onde chega o esgoto. Impulsiona o lodo para o canal de recebimento de esgoto. De peso aproximado 70 Kg. Possui um dispositivo que faz ligado e desligado automático para evitar queimar-se quando a entrada de lodo no poço para.

Bomba Cavalcante: A função da bomba é enviar o esgoto para outro local.

Caracterização do precipitado: se desidrata e pesa o precipitado, e mediante análise qualitativa de Difração de Raio-X se conhecem os componentes e o tipo de sal cristalizado

Caraterísticas do sobrenadante: cor escuro e cheiro forte pela ação dos microrganismos sobre a sólidos coloidais aumentando as concentrações dos nutrientes fósforo e nitrogênio.

Caraterização do sobrenadante: acontece no laboratório LEMA da UFRJ, se faz para conhecer a concentração de fosforo e nitrogênio no sobrenadante, usando o método ácido ascórbico para fosforo e o método indofenol para nitrogênio, explicados no anexo.

Dia 1º: Início da alimentação no digestor anaeróbio, onde os microrganismos digerem o resíduo alimentar e o lodo, separando-se em três frações: lodo, sobrenadante e gás.

Digestores de Lodo: No CESA construídos em Plástico Reforçado de Fibra de Vidro com 1,2 m de diâmetro e 4,5 m de altura, volume total de 5,09 m³. Outros dois digestores construídos em acrílico com 0,60 m de diâmetro, 1,70 m de altura e volume total de 0,48 m³.

Eficiência na biodigestão: demonstrada quando durante a digestão anaeróbia de lodo de esgoto e resíduo alimentar, o sobrenadante se apresenta na cor clara e com cheiro suave.

Flocos: Depois da agitação, o conteúdo do líquido toma uma textura viscosa dando formação de flocos, que decantam ao fundo do reator e formam o precipitado.

Molaridade: Exemplo 1:1 molar, que é 1 de nitrogênio e 1 de fosfato, concentração expressada em (mg/L) tendo em conta o fósforo como limitante durante a reação para a precipitação de remoção de nutrientes do sobrenadante.

Precipitação mineral: Os licores de digestores anaeróbicos contêm Mg, Ca, amônia livre e salina (FSA), e espécies do sistema fósforo e carbonato. Sob as condições predominantes, quando a ADL é aerada, os sólidos mais propensos a precipitar são vários carbonatos e fósforos de magnésio e cálcio (GHOSH 2016).

Precipitação: O tratamento físico-químico da precipitação é uma técnica que apresenta elevado potencial na Remoção de nutrientes, a partir de diferentes tipos de efluentes.

Precipitado: Cristal branquelo na sua forma pura, podendo formar cristais cumpridos ou pequenos, no líquido de características gelatinosa. Massa específica gravidade 1.7, pouco solúvel em pH ácido e alta solubilidade em pH alcalino (AGRAWAL et al., 2018).

Reator terciário: contém um volume de 70 L, possui válvulas ao longo do mesmo para tirar a água de reuso em diferentes altitudes, a válvula baixa, usada para tirar o precipitado depois de tirar a água de reuso.

Recirculação nos digestores: uma bomba que conectada na base do digestor anaeróbio, que recirculado o lodo desde a base para a superfície com um tempo de frequência de 2 horas com uma duração de 2 minutos recirculando, o tempo de frequência e duração se pode mudar para qualquer número com o programa de modulação por computador.

Sobrenadante: fração líquida no digestor anaeróbio, que contém vários elementos dissolutos os que podem se recuperar mediante diferentes tipos de tratamentos, entre os que estão a precipitação. (MUHMOOD et al., 2018)

Solução AC: solução acima nutrientes, se adiciona resíduo alimentar triturado dissoluto em 10 L de sobrenadante e 30 gr de bicarbonato de sódio, na digestão anaeróbia visando o aumento de nutrientes no sobrenadante.

Sulfato de magnésio: Composto químico que contém magnésio, sua fórmula é $MgSO_4$. Foi elaborada originariamente mediante o cozimento das águas minerais, a partir daí se obtém a epsomita. (MOLINOS et al., 2010).

Tanque de aeração: onde se adiciona oxigênio no esgoto, por meio da bomba sopradora, são finas partículas de oxigênio que entram no esgoto para garantir a sobrevivência dos micro-organismos aeróbicos encarregados da decomposição da matéria orgânica presente no lodo.

Tempo de digestão: Depois de cada adição de Resíduo alimentar e Lodo (10 L+ 60 L = 70 L) no digestor anaeróbio 2, para aumentar as concentrações de nutrientes dissolutos no sobrenadante usado para o tratamento precipitação, se faz de forma em que os tempos de digestão se diminuem até o tempo mínimo de 6 dias.

Renovação de lodo: ocorrem três fatores altamente essenciais que são: *Fornecimento de oxigênio*, necessário para o crescimento das bactérias aeróbicas e precipitação de lodo ativado, *adição de microrganismos*, os microrganismos presentes no lodo ativado, que se nutrem de matéria orgânica, transformando-a em produto estáveis ou inertes, e *Nutrientes*, que serão necessários para estabilização do tratamento, e estes estão no próprio esgoto bruto. (SOUZA 2017)

ANEXOS

Equações químicas.

Outros cristais que podem se formar:



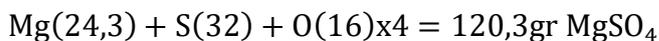
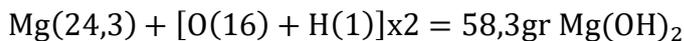
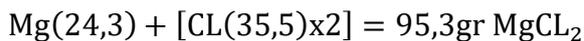
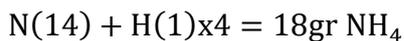
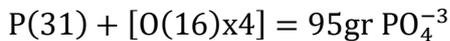
Reação química para a precipitação de Estruvita.

**Equações para medir a dosagem de magnésio.**

Quantidades das fontes de Magnésio adicionadas ao tratamento de remoção de fósforo para a precipitação num volume de 70 L.



Massa Molecular expressada em gramas. M_M

**Dosagem estequiométrico de magnésio para o volume de 1 L**

$\frac{\text{massa molar}(\text{Mg}^{2+}) \times \text{mols } \text{PO}_4^{3-}}{\text{massa molecular } \text{PO}_4^{3-}} \times \text{vol(L)} = \text{grms } \text{Mg}^{2+}$

$$\frac{24,3 \text{ g} \times 10 \text{ mg/L}}{95 \text{ g}} = 2,56 \frac{\text{mg}}{\text{Lt}} \cdot \text{Mg}$$

$$\frac{95,3 \text{ g} \times 10 \text{ mg/L}}{95 \text{ g}} = 10,0 \text{ mg/Lt } \text{MgCl}_2$$

$$\frac{58,3 \text{ g} \times 10 \text{ mg/L}}{95 \text{ g}} = 6,14 \frac{\text{mg}}{\text{Lt}} \text{MgOH}_2$$

$$\frac{120,3\text{g} \times 10\text{mg/L}}{95\text{g}} = 12,7 \frac{\text{mg}}{\text{Lt}} \text{MgSO}_4$$

Dosagem para volume de 70L.

$$\text{limitante} = \text{PO}_4^{3-} \text{ Fósforo.} = (10\text{mol PO}_4^{3-}) \times 70\text{L} = 70\text{mols}$$

$$\frac{\text{Mg}(1\text{lt}) \times \text{vol}(70\text{mols})}{1\text{Lt}}$$

$$\frac{10\text{mg}(\text{MgCL}_2) \times (70\text{mols})}{1\text{Lt}} = \frac{700\text{mg}}{1000\text{ml}} = 0,7\text{grMgCL}_2$$

$$\frac{6,14\text{mg}(\text{MgOH}_2) \times (70\text{mols})}{1\text{Lt}} = \frac{429,8\text{mg}}{1000\text{ml}} = 0,4\text{grMgOH}_2$$

$$\frac{12,7\text{mg}(\text{MgSO}_4) \times (70\text{mols})}{1\text{Lt}} = \frac{889\text{mg}}{1000\text{ml}} = 0,8\text{grMgSO}_4$$

Quantidades de magnésio para um volume de 70L.

$$70\text{litros} \times 0,7\text{grMgCL}_2 = 49 \frac{\text{gr}}{\text{lt}} \text{MgCL}_2$$

$$70\text{litros} \times 0,4\text{grMgOH}_2 = 28 \frac{\text{gr}}{\text{lt}} \text{MgOH}_2$$

$$70\text{litros} \times 0,8\text{grMgSO}_4 = 56 \frac{\text{gr}}{\text{lt}} \text{MgSO}_4$$

Relação Molar tomando o fósforo como limitante.



$$1,0 : 0,9 : 1,0 \approx 3,0 : 0,9 : 1,0$$

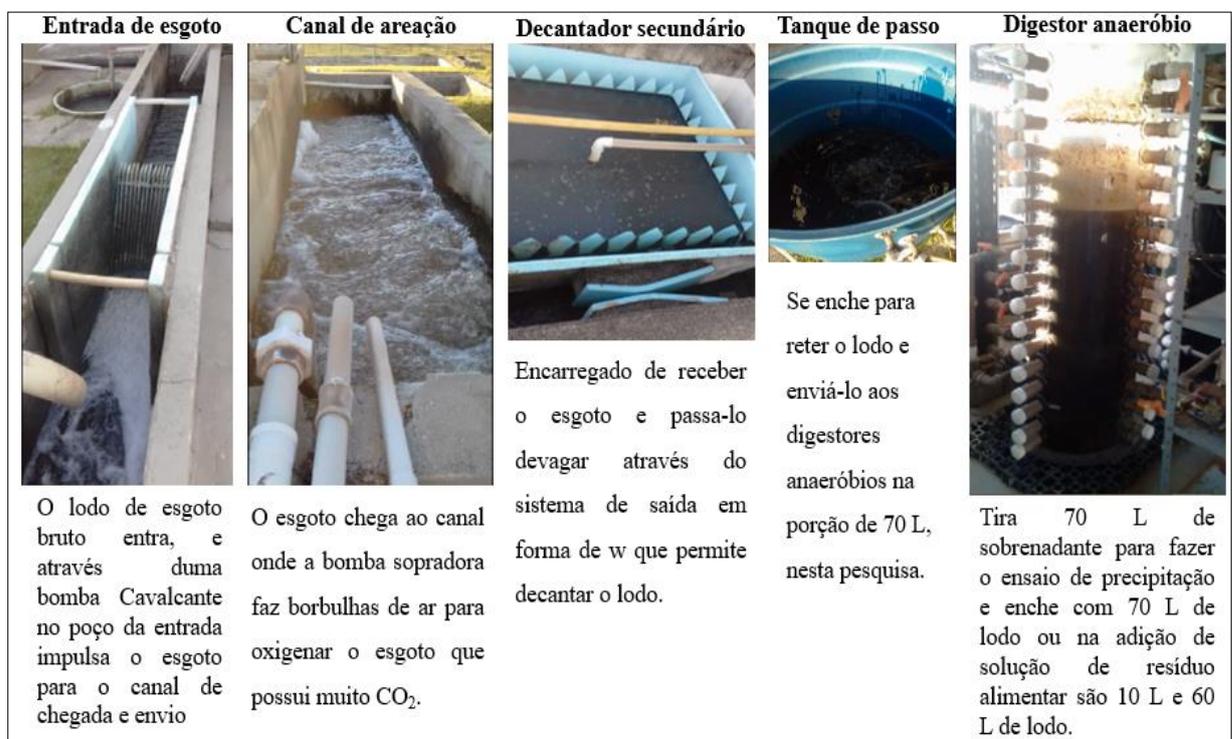
$$2 : 1 = \text{Mg}^{2+} \times 2 : 1$$

- ✓ 60 + 10 = 70. Alimentação em D₂.
- ✓ 450 = volume total no digestor anaeróbio D₂
- ✓ 70/450 = 6 dias mínimos de digestão para cada alimentação em D₂.

Procedimento do funcionamento da planta piloto de tratamento de esgoto para a remoção de P-PO_4^{3-} e N-NH_4^+ por precipitação.

Figura 16. Sistema de tratamento de águas residuais na planta piloto CESA.

Se apresenta sequencialmente a planta piloto do sistema de tratamento de águas de residuais no CESA na ilha fundão, desde a entrada de esgoto que inicia o tratamento de lodo, impulsando a aeração, depois ao decantador secundário, passando ao digestor anaeróbio e ao Reator para a precipitação.



Armazenar os dados do Biogás e desligar o software, no computador associado aos digestores anaeróbios, no programa que mede os gases dos 2 biodigestores e continuar com a medição dos dados que é a coleta das amostras para análises que se fazem no laboratório LEMA os ensaios de identificação de concentração de nutrientes fósforo e nitrogênio. Para a coletar a amostra tira-se o sobrenadante para o tratamento de precipitação no reator 3, e retorna ao início do tratamento. Se enchem os digestores anaeróbios, desde o decantador secundário para o tanque que conectado a bomba envia o lodo a cada digestor anaeróbio.

Descrição do tratamento para a precipitação.

Figura 17. Tratamento de precipitação para remoção de nutrientes.

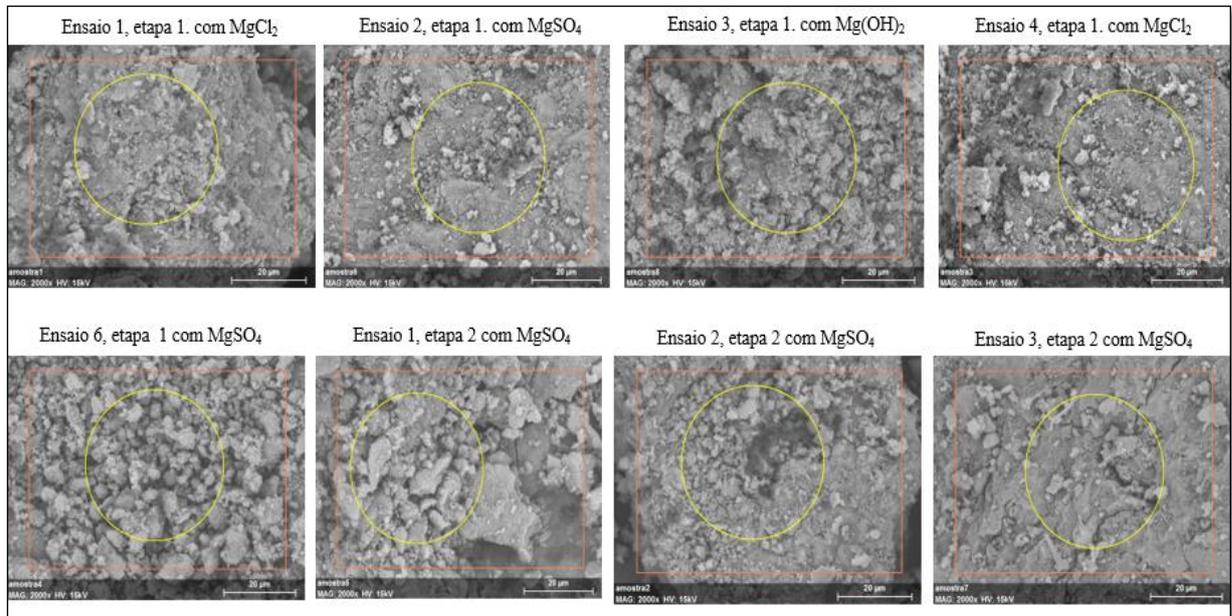


Para o tratamento de precipitado no reator 3 que começa com a medição do pH inicial, e adicionando NaOH dosificado que incrementar o pH: 10, e estabilizar, adiciona o magnésio em gramas/Litro na molaridade (Mg:PO₄³⁻:NH₄⁺) (3:1:0,09) molar, MgSO₄/MgCl₂/MgOH₂, misturando a 300 rpm durante uma hora, desliga o motor mecânico para a água precipitar e formar o precipitado de remoção de nutrientes fósforo P-PO₄³⁻ e nitrogênio N-NH₄⁺ como fertilizante. As análises das concentrações dos parâmetros nitrogênio e fósforo PO₄³⁻ realizadas no LEMA (Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente) da Escola Politécnica da UFRJ, de acordo com as técnicas padronizadas pelo *Standard Methods for Water and Wastewater Examination* (AWWA).

Imagens da determinação da morfologia do precipitado por microscopia de Varredura.

A continuação se apresenta a figura 16, que contém as imagens tomadas pelo microscópio de varredura para determinação do tamanho dos cristais precipitados durante o tratamento.

Figura 18. Imagens do precipitado originários dos ensaios nesta pesquisa.



O precipitado resultante é amorfo, pela presença de outros componentes além do P-PO_4^{3-} e N-NH_4^+ contidas no lodo digerido, estes componentes são: Ca, k, Al, Fe, Cl e Si. Que provocam a formação de cristais amorfos de diferentes naturezas dependendo da ligação iônica e o pH da solução pode se formar Estruvita, brucita, vivianita entre outros sais que conformam a recuperação de fosforo na forma de polifosfatos, fosfato de cálcio, fosfato ferroso. A principal diferença entre a natureza dos precipitados é o uso do sobrenadante produto da digestão anaeróbia de lodo de esgoto e resíduo alimentar durante a segunda etapa do processo, onde a adição do resíduo alimentar com vista aumentar a concentração de componentes como fosforo e nitrogênio presentes no sobrenadante, e também de adiciona o ferro que se apresenta em quase todos os resíduos de alimentos adicionados; feijão, arroz, etc.

Projeto de Pesquisa apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental. (M. Sc.).



Estudante de Mestrado. Ruth Marcela Tafur Gómez.

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

Profª. Lídia Yokoyama, D. Sc. – EQ/UFRJ (Orientadora)

Rio de Janeiro

2018