



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE LONDRINA

---

EDGAR LOPES BALESTRI

**REMOÇÃO DE ORTOFOSFATOS E NITROGÊNIO  
AMONÍACAL DO DRENADO DA DESIDRATAÇÃO  
MECÂNICA DE LODO DE DIGESTOR ANAERÓBIO**

---

Londrina  
2018

EDGAR LOPES BALESTRI

**REMOÇÃO DE ORTOFOSFATOS E NITROGÊNIO  
AMONÍACAL DO DRENADO DA DESIDRATAÇÃO  
MECÂNICA DE LODO DE DIGESTOR ANAERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento

Orientadora: Profa. Dra. Deize Dias Lopes

Londrina  
2018

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

**B184** Balestri, Edgar Lopes.  
Remoção de Ortofosfatos e Nitrogênio Amoniacal do Drenado da Desidratação Mecânica de Lodo de Digestor Anaeróbio / Edgar Lopes Balestri.  
- Londrina, 2018.  
83 f.

Orientador: Deize Dias Lopes.  
Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Tecnologia e Urbanismo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, 2018.  
Inclui bibliografia.

1. Estruvita - Tese. 2. Esgoto Sanitário - Tese. 3. Nutrientes - Tese. 4. Precipitação Química - Tese. I. Lopes, Deize Dias. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Tecnologia e Urbanismo. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. III. Título.

CDU 62

EDGAR LOPES BALESTRI

**REMOÇÃO DE ORTOFOSFATOS E NITROGÊNIO AMONIACAL DO  
DRENADO DA DESIDRATAÇÃO MECÂNICA DE LODO DE  
DIGESTOR ANAERÓBIO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação, em Engenharia de Edificações e Saneamento da Universidade Estadual de Londrina, como requisito à obtenção do título de mestre em Engenharia de Edificações e Saneamento

**BANCA EXAMINADORA**

---

Orientadora: Profa. Dra. Deize Dias Lopes  
Universidade Estadual de Londrina – UEL

---

Dra. Cristiane Lurdes Andreani  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná –  
UNIOESTE

---

Profa. Dra. Joseane Debora Peruço Theodoro  
Universidade Estadual do Oeste do Paraná –  
UNIOESTE

Londrina, 18 de dezembro de 2018.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pelo dom da vida, saúde e sabedoria para realizar este trabalho.

Aos meus pais, Odemilson e Regina, meu irmão Edmilson que sempre ajudaram e apoiaram a atingir mais uma etapa acadêmica.

À Professora Dra. Deize Dias Lopes pelos ensinamentos, orientação, paciência e dedicação pelo trabalho realizado.

Aos amigos do Laboratório de Saneamento Camila Azevedo, Camila Correa e Caio Rodrigues pela ajuda com as análises laboratoriais, análise estatística e também pelos dias de companhia no laboratório.

Ao Dr. Paulo Rogério Cattarini pelo desenvolvimento das análises de difração de Raios-X e também pela paciência em poder me ensinar e discutir os resultados.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e de Microanálise em realizar as análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

De forma geral, a todos que participaram de alguma maneira nesta etapa acadêmica.

BALESTRI, Edgar Lopes. **Remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal do drenado da desidratação mecânica de lodo de digestor anaeróbico**. 2018. 82 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Edificações e Saneamento) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2018.

## RESUMO

O nitrogênio e o fósforo estão presentes em concentrações elevadas nos esgotos sanitários, e quando lançados em corpos hídricos causam a eutrofização e, conseqüentemente, a degradação da qualidade da água. Além disso, o fósforo é um elemento básico para a vida, mas suas fontes são finitas, por isso tem-se o interesse em recuperá-lo. Uma das formas para recuperar este nutriente é pela precipitação na forma de estruvita, que é um mineral constituído de íons de magnésio, fósforo e nitrogênio. No entanto a estruvita necessita de condições específicas para a sua formação. O presente trabalho teve por objetivo estudar a remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal do drenado da desidratação mecânica do lodo de digestor anaeróbico de uma estação de tratamento de esgoto sanitário, bem como a recuperação de fósforo na forma de estruvita. Neste estudo foram avaliadas as fontes de magnésio, cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) e carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ) e a importância das variáveis: pH, tempo de mistura e relação molar (Mg:P) para a remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal. Na Etapa Preliminar verificou-se eficiência máxima de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal de 90% e 66%, respectivamente, quando usado o  $MgCl_2$ , e de 73% e 44% remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal quando utilizou-se  $MgCO_3$ . Além disso, constatou-se, por meio da análise de variância que, as variáveis independentes, pH; tempo e relação molar, foram significativas. Com o intuito de aumentar a eficiência de remoção, na Etapa I, foram elevados os níveis da variável pH para 9; 10; 11, visto que, esta foi a variável mais significativa para a eficiência de remoção de ortofosfatos, além disso adicionou-se a fonte de magnésio como uma nova variável. Dessa maneira, na Etapa I, atingiu-se uma eficiência de até 95% de remoção de ortofosfatos e 40% de remoção de nitrogênio amoniacal. Verificou-se que apenas a variável fonte de magnésio não foi significativa, e para as interações entre as variáveis independentes, somente a interação entre pH e tempo de reação não apresentou significância. Por meio de análises de difração de Raio-X foi possível verificar a presença de estruvita apenas nas amostras dos ensaios que usaram  $MgCl_2$  como fonte de magnésio. O uso de  $MgCO_3$ , como fonte de magnésio, apesar de ter apresentado bons resultados de remoção de ortofosfatos não foi efetivo na formação de estruvita.

**Palavras-chave:** Estruvita. Esgoto sanitário. Nutrientes. Precipitação química.

BALESTRI, Edgar Lopes. **Removal of orthophosphates and ammoniacal nitrogen from effluent of a sewage sludge anaerobic digester**. 2018. 82 p. Master Thesis (Mastering in Engineering in Edification and Sanitation) – State University of Londrina, Londrina, 2018.

## ABSTRACT

Nitrogen and phosphorus are present at high concentrations in sewage, and when released into rivers cause eutrophication and, consequently, degradation of water quality. In addition, phosphorus is a basic element for life, but its sources are finite, so one has an interest in recovering it. One of the ways to recover this nutrient is by precipitation in the form of struvite, which is a mineral consisting of magnesium, phosphorus and nitrogen ions. However the struvite needs specific conditions for its formation. Therefore, the present work had the objective of study the removal of orthophosphates and ammonia nitrogen from the drainage of mechanical dehydration of the anaerobic digester sludge from a sewage treatment plant in the city of Londrina-PR, as well as the recovery of phosphorus in the form of struvite. In this study, the sources of magnesium, magnesium chloride ( $MgCl_2$ ) and magnesium carbonate ( $MgCO_3$ ) were evaluated and the importance of the variables: pH, mixing time and molar ratio (Mg: P) for the removal of orthophosphates and ammoniacal nitrogen. In the Preliminary Step it was verified maximum efficiency of 90% and 66% orthophosphate and N-ammoniacal removal, respectively, when using  $MgCl_2$ . Already when working with  $MgCO_3$  a maximum efficiency of removal of orthophosphates and ammoniacal nitrogen of 73% and 44%, respectively. In addition, it was found, by analysis of variance, that the independent variables, pH; time and molar ratio were significant. In order to increase the removal efficiency, in Step I, the pH variable levels were raised to 9, 10 e 11, since this was the most significant variable for orthophosphate removal efficiency, in addition the magnesium source was added as a new variable. In this way, in Step I, an efficiency of up to 95% of orthophosphate removal and 40% removal of ammoniacal nitrogen was achieved. It was found that only the magnesium source variable was not significant, and for the interactions between the independent variables, only the interaction between pH and reaction time was not significant. Through X-ray diffraction analyzes it was possible to verify the presence of struvite only in the samples of the tests that used of  $MgCl_2$  as magnesium source. The use of  $MgCO_3$  as a source of magnesium, despite having good orthophosphate removal results, was not effective in the formation of struvite.

**Keywords:** Struvite. Sewage. Nutrients. Chemical precipitation.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	– Oscilação do produto de solubilidade em relação ao pH. ....	33
<b>Figura 2</b>	– Configuração da Estação de Tratamento de Esgoto da região Norte de Londrina-PR. ....	40
<b>Figura 3</b>	– Equipamento Jar-teste para realização dos experimentos em escala de bancada. ....	43
<b>Figura 4</b>	– Fluxograma da execução do processo de precipitação da estruvita.....	45
<b>Figura 5</b>	– Gráfico de interação entre as variáveis pH (9 e 11) e relação molar Mg:P (RM - 1:1 e 8:1) para a variável resposta Remoção Ortofosfatos (%) na Etapa I.....	56
<b>Figura 6</b>	– Gráfico de interação entre as variáveis pH (9 e 11) e relação molar Mg:P (RM - 1:1 e 8:1) para variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%), na Etapa I. ....	57
<b>Figura 7</b>	– Gráfico de interação entre as variáveis tempo (30 e 90 min) e fonte de magnésio (MgCO <sub>3</sub> e MgCl <sub>2</sub> ) para a variável resposta remoção de Ortofosfatos (%). ....	58
<b>Figura 8</b>	– Gráfico de interação entre as variáveis tempo (30 e 90 min) e fonte de magnésio (MgCO <sub>3</sub> e MgCl <sub>2</sub> ) para a variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%) ....	59
<b>Figura 9</b>	– Interação entre as variáveis relação molar Mg:P (RM - 1:1 e 8:1) e fonte de magnésio (MgCO <sub>3</sub> e MgCl <sub>2</sub> ) para a variável resposta remoção de ortofosfatos (%).....	61
<b>Figura 10</b>	– Interação entre as variáveis relação molar Mg:P (RM - 1:1 e 8:1) e fonte de magnésio (MgCO <sub>3</sub> e MgCl <sub>2</sub> ) para a variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal (%).....	61
<b>Figura 11</b>	– Precipitado formado após o processo de secagem .....	63
<b>Figura 12</b>	– Difratoograma de raios – X dos testes 4, 6, 7 e 8 da Etapa preliminar .....	65
<b>Figura 13</b>	– Difratoograma de raios – X do teste 6 e 7 da Etapa preliminar.....	66
<b>Figura 14</b>	– Difratoograma de raios – X dos testes 6 e 10 da Etapa I.....	67

<b>Figura 15</b> – MEV e EDS dos sólidos coletados na amostra do teste 4, nas seguintes condições: pH: 10; tempo de reação: 90 minutos; RM: 1:1 com o uso de MgCl <sub>2</sub> .....	70
<b>Figura 16</b> – MEV e EDS dos sólidos coletados na amostra do teste 4, nas seguintes condições: pH: 10; tempo de reação: 90 minutos; RM: 1:1 com o uso de MgCl <sub>2</sub> .....	71
<b>Figura 17</b> – MEV e EDS dos sólidos coletados na amostra do teste 4, nas seguintes condições: pH: 10; tempo de reação: 90 minutos; RM: 1:1 com o uso de MgCl <sub>2</sub> .....	72

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b>	– Valores da constante de equilíbrio de diferentes complexos presentes em solução relacionados à formação da estruvita.....	26
<b>Tabela 2</b>	– Constantes de solubilidade da estruvita em diferentes estudos.....	27
<b>Tabela 3</b>	– Caracterização do drenado da desidratação mecânica de lodo do digestor anaeróbio de lodo.....	41
<b>Tabela 4</b>	– Etapas do planejamento experimental. ....	42
<b>Tabela 5</b>	– Variáveis decodificadas e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial completo (23) da Etapa Preliminar.....	42
<b>Tabela 6</b>	– Variáveis decodificadas e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial completo (24) da Etapa I.....	43
<b>Tabela 7</b>	– Parâmetros determinados para o drenado bruto e após tratamento por precipitação química. ....	46
<b>Tabela 8</b>	– Análise de Variância (ANOVA) para a Etapa Preliminar utilizando MgCl <sub>2</sub> como reagente para a variável resposta remoção de ortofosfatos. ....	49
<b>Tabela 9</b>	– Análise de Variância (ANOVA) para a Etapa Preliminar utilizando MgCl <sub>2</sub> como reagente para a variável resposta remoção de nitrogênio. ....	49
<b>Tabela 10</b>	– Análise de Variância para a Etapa Preliminar, utilizando MgCO <sub>3</sub> como reagente, para a variável resposta remoção de ortofosfatos. ....	52
<b>Tabela 11</b>	– Análise de Variância para a Etapa Preliminar, utilizando MgCO <sub>3</sub> como reagente, para a variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal.....	52
<b>Tabela 12</b>	– Análise de Variância da Etapa I para a variável resposta Remoção de ortofosfatos. ....	55
<b>Tabela 13</b>	– Análise de Variância da Etapa I para a variável resposta Remoção de nitrogênio amoniacal. ....	55
<b>Tabela 14</b>	– Eficiências de remoção de P-PO <sub>4</sub> e N-NH <sub>4</sub> e resultados da análise de DRX para ensaios utilizando como fonte de magnésio MgCl <sub>2</sub> – Etapa preliminar.....	64

<b>Tabela 15</b> – Eficiências de remoção de P-PO <sub>4</sub> e N-NH <sub>4</sub> e da análise de DRX quando utilizou como fonte de magnésio MgCO <sub>3</sub> .- Etapa preliminar .....	66
<b>Tabela 16</b> – Eficiências de remoção para P-PO <sub>4</sub> e N-NH <sub>4</sub> , bem como as análises de DRX para a Etapa I. ....	67

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

<b>ANOVA</b>	Análise de Variância
<b>APHA</b>	American Public Health Association
<b>ATP</b>	Adenosina Trifosfato
<b>C<sub>i</sub></b>	Concentração molar
<b>C<sub>T</sub></b>	Concentração total
<b>CONAMA</b>	Conselho Nacional do Meio Ambiente
<b>DDLD</b>	Drenado da desidratação de lodo digerido
<b>DQO</b>	Demanda Química de Oxigênio
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>EBPR</b>	Enhanced Biological Phosphorus Removal
<b>EDS</b>	Espectrometria de Energia Dispersiva
<b>ETE's</b>	Estações de Tratamento de Esgoto
<b>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	Dihidrogenofosfato
<b>HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup></b>	Hidrogenofosfato
<b>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>	Ácido fosfórico
<b>K<sub>so</sub></b>	Produto de solubilidade
<b>K</b>	Constante de equilíbrio dos íons presentes nas formas complexas
<b>LMEM</b>	Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise
<b>MEV</b>	Microscopia Eletrônica por Varredura
<b>Mg</b>	Magnésio
<b>Mg<sup>2+</sup></b>	Íon magnésio
<b>MgCl<sub>2</sub></b>	Cloreto de magnésio
<b>MgCO<sub>3</sub></b>	Carbonato de magnésio
<b>MgH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Dihidrogenofosfato de magnésio
<b>MgHPO<sub>4</sub></b>	Hidrogenofosfato de magnésio
<b>MgOH<sup>+</sup></b>	Hidróxido de magnésio
<b>MgPO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	Fosfato de magnésio
<b>N</b>	Nitrogênio
<b>NaOH</b>	Hidróxido de cálcio
<b>NH<sub>3</sub></b>	Amônia livre
<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>	Íon amônio

<b>NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O</b>	Estruvita
<b>OAP</b>	Organismos Acumuladores de Fosfato
<b>P</b>	Fósforo
<b>PO<sub>4</sub><sup>-3</sup></b>	Íon fosfato
<b>PHA</b>	Poli-β-hidroxialcanoato
<b>PHB</b>	Poli-β-hidroxibutirato
<b>PHV</b>	Poli-β-hidroxivalerato
<b>P-PO<sub>4</sub></b>	Fósforo na forma de fosfatos
<b>P<sub>sc</sub></b>	Produto de solubilidade condicional
<b>Q</b>	Produto da atividade iônica
<b>RSS</b>	Razão de supersaturação
<b>Z<sub>i</sub></b>	Valência dos íons
<b>α</b>	Fração de ionização
<b>γ</b>	Coefficiente de atividade iônica

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	16
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>17</b>
3.1	NUTRIENTES NO ESGOTO SANITÁRIO .....	17
3.2	REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO.....	18
3.2.1	Remoção De Fósforo Por Processo Biológico.....	18
3.2.2	Remoção De Fósforo Por Processos Físico-Químicos.....	20
3.3	DIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODO .....	21
3.4	PRECIPITAÇÃO DE FÓSFORO NA FORMA DE CRISTAIS DE ESTRUVITA.....	22
3.5	FORMAÇÃO DA ESTRUVITA .....	24
3.5.1	Produto De Solubilidade .....	24
3.5.2	Razão De Supersaturação .....	30
3.5.3	Força Iônica.....	31
3.6	VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE ESTRUVITA .....	32
3.6.1	pH e Alcalinidade.....	32
3.6.2	Tempo De Reação .....	33
3.6.3	Razão Molar .....	34
3.6.4	Temperatura E Tempo De Reação.....	34
3.6.5	Impurezas.....	35
3.7	RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO.....	36
3.8	TÉCNICAS DE ANÁLISE DOS CRISTAIS FORMADOS .....	37
3.8.1	Difração De Raios-X (DRX) .....	37
3.8.2	Microscopia Eletrônica De Varredura (MEV) E Espectrometria De Energia Dispersiva(EDS) .....	38
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>39</b>

4.1	COLETA E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA O DRENADO DA DESIDRATAÇÃO DE LODO DIGERIDO .....	39
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO DRENADO DA DESIDRATAÇÃO MECÂNICA DE LODO DIGERIDO .....	40
4.3	PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL .....	41
4.3.1	Ensaio.....	43
4.4	MÉTODOS ANALÍTICOS .....	45
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	46
4.6	ANÁLISE DOS CRISTAIS FORMADOS.....	46
4.6.1	Análise De Difração De Raios-X.....	46
4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva.....	47
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
5.1	ENSAIOS PRELIMINARES .....	48
5.2	ENSAIOS UTILIZANDO $MgCl_2$ COMO FONTE DE MAGNÉSIO .....	48
5.2.1	Ensaio Com A Fonte De Magnésio $MgCO_3$ .....	51
5.3	ETAPA I.....	54
5.4	ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X.....	63
5.5	ANÁLISES DE MEV E EDS .....	68
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>73</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>74</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O lançamento irregular de águas residuárias em corpos hídricos tem ocasionado a redução na qualidade da água. Por isso, torna-se necessário desenvolver tecnologias de tratamento sustentáveis, que visem obter um efluente que atenda aos padrões de lançamento e, conseqüentemente, preserve o meio ambiente e a saúde pública.

No Brasil, em geral, os nutrientes, fósforo e nitrogênio, não são removidos nos sistemas convencionais de tratamento de águas residuárias. Por isso é cada vez mais comum a presença destes nutrientes em corpos hídricos, ocasionando a eutrofização que reduz a qualidade da água, com conseqüente aumento da complexidade e dos custos de tratamento da água para consumo humano.

O fósforo é um recurso natural não renovável, que é extraído de rochas fosfatadas para utilização na fabricação de fertilizantes agrícolas, cujas as reservas poderão se esgotar em 50 a 100 anos (USGS, 2013).

Em função disso, além da remoção do fósforo das águas residuárias, deve-se considerar a possibilidade de aplicação de tecnologias para recuperar este nutriente. A remoção de fósforo pode ocorrer por processos biológicos ou físico-químicos em uma estação de tratamento de esgoto sanitário. Nos processos biológicos que visam à remoção de fósforo, este é removido por bactérias heterotróficas específicas capazes de acumular fósforo em excesso, isto é, em concentrações superiores as suas necessidades. Nestes processos a água residuária e a biomassa são submetidas a condição anaeróbia seguida de aeróbia (LV et al., 2014).

Atualmente, não existe a preocupação apenas com o tratamento das águas residuárias, mas também com os recursos que podem ser recuperados destas, como nutrientes e energia. O fósforo, principalmente devido as suas características finitas, é um dos nutrientes que pode ser recuperado de esgotos sanitários ou de lodo de sistemas de tratamento de esgoto.

Uma das formas de recuperação do fósforo de águas residuárias é por meio da formação de cristais de estruvita. Na formação da estruvita, além da recuperação e remoção do fósforo ocorre a recuperação de nitrogênio, devido a sua composição molecular. A estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) é um mineral branco formado a partir dos

íons  $Mg^{2+}$  (íon magnésio),  $PO_4^{3-}$  (íon fosfato) e  $NH_4^+$  (íon amônio), em condições favoráveis (JORDAAN et al., 2010).

Águas residuárias que apresentam elevadas concentrações de P e N, como efluentes de digestores anaeróbios de lodo, são as mais adequadas para recuperação destes nutrientes na forma de estruvita.

O uso da estruvita como fertilizante apresenta vantagens sobre os fertilizantes químicos convencionais, pois no caso da estruvita os nutrientes são liberados lentamente no solo, por isso as plantas os absorvem antes de serem lixiviados (LE CORRE et al., 2005).

Como se sabe, o fósforo é um nutriente essencial para o desenvolvimento das plantas, porém suas fontes são finitas. Dessa forma, a recuperação de fósforo a partir de efluentes líquidos ou de lodos de processos biológicos de tratamento de águas residuárias evita seu lançamento em corpos hídricos, bem como favorece sua reinserção no ciclo produtivo.

Portanto, o presente trabalho tem por objetivo estudar a remoção de ortofosfatos e nitrogênio do drenado da desidratação mecânica de lodo digerido (DDL) de uma estação de tratamento de esgoto da cidade de Londrina-PR, bem como a recuperação do fósforo na forma de estruvita.

## 2 OBJETIVOS

Avaliar a remoção de ortofosfatos e nitrogênio e a formação de estruvita a partir do drenado da desidratação mecânica de lodo digerido (DDL), utilizando precipitação química com sais de magnésio.

### 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Determinar as principais variáveis que influenciam na precipitação do fósforo na forma de estruvita;
- Avaliar por meio de planejamento fatorial a influência dos fatores: pH, tempo de mistura e concentração dos reagentes para a remoção de ortofosfatos e nitrogênio;
- Determinar a influência da fonte de magnésio na remoção de ortofosfatos e formação de estruvita;
- Verificar se as condições estudadas favoreceram a formação de cristais de estruvita, por meio de análises de difração de Raio-X, microscopia eletrônica de varredura e EDS (espectrometria de energia dispersiva).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 NUTRIENTES NO ESGOTO SANITÁRIO

O esgoto sanitário apresenta em sua composição aproximadamente 99,9% de água, o restante inclui os sólidos orgânicos e inorgânicos, em suspensão e dissolvidos. Sua característica é variável em função das características sócio-econômicas e hábitos da população. O esgoto sanitário, em geral, apresenta como principais poluentes a matéria orgânica, sólidos, patógenos e nutrientes (nitrogênio e fósforo) (VON SPERLING, 1996). No Brasil, as estações de tratamento de esgoto sanitário, em geral, removem sólidos e matéria orgânica, no entanto tem baixa eficiência na remoção de nutrientes, fósforo e nitrogênio.

A concentração de fósforo no esgoto sanitário varia de acordo com as características socioeconômicas da população, devido ao uso de detergentes, e lançamento de efluentes industriais. Os detergentes podem ser responsáveis por até 50% da concentração de fósforo total no esgoto sanitário (VON SPERLING, 1996). O esgoto sanitário pode conter em média de 4 a 16 mg/L de fósforo total (METCALF; EDDY, 2003).

O fósforo presente nas águas residuárias, apresenta-se principalmente na forma de: ortofosfatos, polifosfatos e fósforo orgânico. As formas de ortofosfatos encontradas em águas residuárias variam de acordo com o pH da água. A forma mais encontrada em esgoto sanitário é o dihidrogenofosfato ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), visto que, comumente, estas se encontram em pH 7 (neutro). Os polifosfatos são os mais complexos por serem constituídos de dois ou mais átomos de fósforo, sua conversão em ortofosfatos é um processo lento, devido à necessidade de quebra destas moléculas por meio da hidrólise. Já o fósforo orgânico provém das excreções humanas e de animais e, também, de restos de alimentos (METCALF; EDDY, 2003).

O nitrogênio, assim como o fósforo, é um nutriente que quando lançado nos corpos hídricos pode causar a eutrofização e outros problemas na qualidade da água. Este nutriente está presente nos corpos hídricos devido ao lançamento de efluentes industriais e domésticos, excretas de animais e escoamento superficial de áreas agrícolas. Sua presença em elevadas concentrações pode alterar a vida aquática,

devido a sua toxicidade e ao consumo de oxigênio dissolvido durante o processo de nitrificação (BRAGA, 2005).

O nitrogênio se alterna em diversas formas e estados de oxidação. No meio aquático, este pode ser encontrado como: molecular, orgânico, amoniacal, nitrito e nitrato (MOTA; VON SPERLING, 2009). A concentração de nitrogênio amoniacal total equivale à soma dos compostos amônia livre ( $\text{NH}_3$ ) e íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ). Em pH neutro, aproximadamente 99% da amônia apresenta-se na forma iônica (METCALF; EDDY, 2003).

A eutrofização de mananciais usados para abastecimento público aumenta os custos de operação e tratamento da água e pode causar o entupimento dos filtros. Além disso, durante o processo de desinfecção das águas por cloração, pode ocorrer a formação de compostos organoclorados, devido a presença de matéria orgânica (CHAO, 2006). Somado a isso, tem-se o surgimento de cianobactérias que liberam toxinas com consequências ao meio ambiente e saúde pública (OLIVER; RIBEIRO 2014).

Com o objetivo de reduzir a ocorrência da eutrofização dos corpos hídricos, foi criada a Resolução CONAMA 359/2005 que regulamenta o teor de fósforo em detergentes em pó, onde ficou estabelecido que a concentração máxima de fósforo presente nos detergentes seria de 4,8% após 36 meses da publicação desta resolução.

A Resolução CONAMA 357/2005, que dispõe sobre a classificação dos corpos de água, estabelece que as concentrações de fósforo para águas doces de Classes 1 e 2 é permitido um valor máximo de 0,10 mg/L e para a Classe 3 um valor máximo de 0,15 (para ambientes lóticos). Isso mostra o quanto este nutriente é prejudicial à qualidade do ambiente aquático e por isso torna-se necessário uma legislação restrita.

## 3.2 REMOÇÃO DE FÓSFORO DE ESGOTO SANITÁRIO

### 3.2.1 Remoção de Fósforo por Processo Biológico

Nos processos biológicos de tratamento de águas residuárias a remoção de fósforo ocorre devido à assimilação deste pela biomassa. Entretanto como a concentração de fósforo em lodos biológicos é de apenas 1 a 3%, a remoção de fósforo nesses processos é baixa (METCALF; EDDY, 2003).

No caso do processo biológico de remoção aumentada (ou assimilação intensificada) de fósforo (EBPR), em que organismos acumuladores de fósforo (OAP) estão presentes, as concentrações de fósforo no lodo podem ser de 20 a 30% (ZHANG et al., 2013).

O EBPR é dividido em duas etapas. Na primeira etapa, anaeróbia, os organismos acumuladores de fosfato degradam a matéria orgânica presente no meio e, então, a acumulam como fonte de carbono, principalmente na forma de poli- $\beta$ -hidroxialcanoato (PHA), poli- $\beta$ -hidroxibutirato (PHB) e poli- $\beta$ -hidroxivalerato (PHV), para isso torna-se necessário o consumo de ATP, que provém da degradação de polifosfatos e, conseqüentemente, ocorre a liberação de ortofosfatos para o meio líquido. Os subprodutos orgânicos serão oxidados na próxima etapa (MINO; VAN LOOSDRECHT; HEIJNEN, 1998).

Na segunda etapa, aeróbia, os organismos acumuladores de fosfato metabolizam os subprodutos PHA, PHB e PHV para obtenção de energia e carbono. A energia liberada é usada para recompor as ligações de polifosfatos, assim as moléculas de ATP são reconstruídas. No balanço do processo tem-se que a quantidade de fosfato liberado na fase anaeróbia é menor que o fosfato acumulado durante a fase aeróbia, ou seja, ocorre a remoção de fosfatos do meio líquido (SEVIOUR; MINO; ONUKI, 2003).

Para que o EBPR ocorra de forma eficiente são necessárias condições ambientais favoráveis a estes microrganismos. As principais condições, são a elevada concentração de carbono de fácil biodegradação e a biomassa deve ser submetida a uma fase estritamente anaeróbia seguida de uma fase aeróbia (SEDLAK, 1991).

A remoção biológica de fósforo é mais econômica e ambientalmente correta em relação à remoção química. Porém, neste processo podem ocorrer baixas eficiências de remoção, caso a disponibilidade de fontes de carbono para bactérias acumuladoras de fósforo seja baixa e, principalmente, se houver bactérias desnitrificantes (ZOU; WANG, 2016).

### 3.2.2 Remoção de Fósforo por Processos Físico-Químicos

A precipitação química para remoção de fósforo consiste, basicamente, na adição de cal ou sais metálicos, como sulfato de alumínio ou cloreto férrico, que reagem com os fosfatos solúveis para formar precipitados. Os precipitados são removidos por meio de um processo de separação de sólidos, principalmente por sedimentação. A adição de polímeros e outras substâncias favorecem a formação de flocos e, conseqüentemente, aumentam a taxa de sedimentação (MOORE, 2009).

O hidróxido de cálcio é um dos reagentes mais comuns para precipitação de fósforo. Quando adicionado ao efluente, o hidróxido de cálcio reage com a alcalinidade a bicarbonato e precipita na forma de  $\text{CaCO}_3$ . Somente quando o pH é maior ou igual a 10 o excesso de íons de cálcio reage e forma compostos fosfatados (MARQUES, 2010).

Os produtos químicos podem ser aplicados em diferentes etapas do sistema de tratamento de efluentes. Três formas de aplicação para remoção de fósforo de águas residuárias são consideradas: primária ou pré-precipitação; precipitação simultânea ou co-precipitação e precipitação terciária ou pós-precipitação. Há ainda a possibilidade de múltiplas adições de coagulante, conhecido como “*Split*”. Estes critérios são determinados de acordo com as características e configuração de cada estação de tratamento (MOORE, 2009).

A intensidade de mistura, tempo de reação e a configuração das unidades de tratamento são parâmetros importantes para eficiência do processo de remoção de fósforo. A otimização da intensidade de mistura é considerada fundamental para o desenvolvimento da reação de coagulação (NEUPANE et al., 2008).

A cristalização de fosfatos é uma alternativa mais vantajosa quando comparada a precipitação química. Este processo favorece a recuperação de nutrientes e reduz a produção de lodo químico, que é de difícil descarte e reuso, além disso, os cristais formados são facilmente recuperados. Por outro lado, em função das condições operacionais pode resultar a formação de diferentes partículas amorfas que são difíceis de separar (SHU et al., 2006).

Os principais parâmetros que afetam a remoção físico-química de fosfatos são: a dosagem do coagulante, o pH final, a concentração inicial de fósforo, a

concentração de sólidos em suspensão e a alcalinidade. Além destes, são considerados ainda os custos do produto químico, gerenciamento do lodo gerado, métodos de disposição do lodo e compatibilidade do produto químico com outras etapas do tratamento (FYTIANOS et al., 1998).

### 3.3 DIGESTÃO ANAERÓBIA DE LODO

Os lodos de esgoto sanitário são constituídos em grande parte de matéria orgânica, N e P, além dos microrganismos. Devido às elevadas concentrações destes compostos e a presença de microrganismos patogênicos, é necessário o tratamento do lodo para posterior descarte final (SONG et al., 2014).

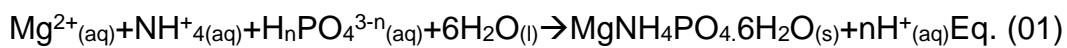
Uma das principais formas de estabilização do lodo é a digestão anaeróbia. Este processo de tratamento proporciona a redução de sólidos voláteis e microrganismos patogênicos, estabilização das substâncias orgânicas e redução do volume do lodo, por meio dos fenômenos de liquefação, gaseificação e adensamento. Desta maneira, propicia a redução de custos com disposição final e com insumos para estabilização (CASSINI et al., 2003).

O sobrenadante da digestão anaeróbia de lodo de esgoto sanitário é um efluente rico em nitrogênio e fósforo, devido à liberação destes nutrientes durante o processo de digestão (ULUDAG-DEMIRER; OTHMAN 2009). Huang e colaboradores (2015) e (2017) observaram em sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo de esgoto sanitário, a concentração de: 180 a 184mg/L de fósforo total; 365 a 489 mg/L de nitrogênio total; 1229 a 2390 mg/L de alcalinidade e pH 7,5 a 7,7. Estas características do sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo indicam que este efluente pode ser tratado visando a recuperação destes nutrientes (N e P) na forma de cristais de estruvita (LIU et al., 2016).

Na maioria das estações de tratamento de esgoto sanitário, este sobrenadante é recirculado para a entrada da estação de tratamento. Nestas o nitrogênio pode ser removido de forma biológica, pelos processos de nitrificação e desnitrificação. Enquanto a maior parte do fósforo não é removida, permanecendo no efluente. Isto resulta no aumento das cargas de fósforo e nitrogênio na estação e, assim, no custo total do tratamento das águas residuárias (MÜNCH; BARR, 2001).

### 3.4 PRECIPITAÇÃO DE FÓSFORO NA FORMA DE CRISTAIS DE ESTRUVITA

A estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) é um mineral formado por íons de magnésio, fósforo e nitrogênio (QUEVEDO; PAGANINI, 2016). Em sua forma pura encontra-se como partículas finas e brancas, de tamanho variável devido ao processo de nucleação e crescimento dos cristais, ou na forma de massa gelatinosa (MÜNCH; BARR, 2001). A precipitação química da estruvita ocorre a partir da supersaturação dos elementos magnésio, fósforo e nitrogênio, de acordo com a reação química, mostrada na Equação 1 (LE CORRE et al., 2009):



A formação da estruvita ocorre em duas etapas: nucleação e crescimento dos cristais. O controle destes mecanismos é complexo, uma vez que é necessária a combinação de parâmetros físico-químicos, tais como: pH, supersaturação dos elementos, energia de mistura, temperatura e presença de outros íons. Devido à dificuldade de modelagem do processo envolvendo a precipitação de estruvita (supersaturação dentro do reator, controle do mecanismo de nucleação, termodinâmica e química do fósforo) são necessários estudos mais aprofundados para definir as melhores condições para sua produção (PASTOR et al., 2008).

A nucleação é o primeiro passo para o processo de cristalização da estruvita. Ocorre quando os íons de  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{NH}_4^{+}$  entram em contato e forma-se o precipitado em pH favorável entre 8 a 10 (PASTOR et al., 2008). A nucleação está relacionada principalmente a cinética de reação, pois ela corresponde à combinação dos íons presentes na fase líquida para formar os pequenos cristais. É neste processo que ocorre o consumo de energia, devido à formação de uma estrutura organizada com superfícies definidas, e com um arranjo dos elementos constituintes na solução (LE CORRE et al., 2009).

Há dois tipos de nucleação da estruvita: o homogêneo e o heterogêneo. O processo homogêneo ocorre em solução altamente purificada e supersaturada. Por outro lado no processo heterogêneo, a formação cristalina ocorre na presença de partículas complexas ou impurezas, que funcionam como substratos. Devido a

complexidade das águas residuárias, a formação de cristais de estruvita se dá provavelmente pelo processo de nucleação heterogêneo (LE CORRE et al., 2009).

Os elementos envolvidos na precipitação da estruvita podem estar presentes como íons livres, moléculas ou complexos. Então a partir de seu estado físico é possível determinar as propriedades termodinâmicas e oferecer informações sobre o estado de saturação e cristalização da solução (ALI, 2007). Há três fatores principais para a formação dos cristais de estruvita: relação molar de magnésio, nitrogênio e fósforo, pH e alcalinidade (MÜNCH; BARR, 2001).

O crescimento dos cristais é o passo seguinte ao da nucleação, é nesta fase que ocorre o aumento do tamanho das partículas até formarem cristais detectáveis. A taxa de crescimento é essencialmente controlada por processos de transferência de massa, que ocorrem pelo transporte de solutos e por mecanismos de reação superficial, que corresponde à incorporação de material na rede cristalina por integração (LE CORRE et al., 2009).

As principais fontes de magnésio utilizadas no processo de formação de estruvita são hidróxido de magnésio e cloreto de magnésio. A vantagem em usar cloreto de magnésio é devido à rápida dissociação de seus íons e, conseqüentemente, menores tempos de reação (MÜNCH; BARR, 2001).

Diversos reagentes de baixo custo têm sido utilizados como fonte de magnésio, por exemplo, água do mar, carbonato de magnésio e subprodutos da calcinação de magnésio. Entretanto, foram relatadas várias desvantagens associadas ao uso destas fontes de magnésio, devido à dificuldade de dissociação dos íons de magnésio, baixo teor de pureza e a presença de elementos, como o cálcio e o ferro, que prejudicam a formação dos cristais de estruvita (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011).

Huang et al. (2011) estudaram o uso do coproduto da pirólise de carbonato de magnésio em efluente de suinocultura, e obtiveram a precipitação de estruvita e remoção de 80% de  $\text{NH}_4^+$  e 96% de  $\text{P-PO}_4$  sob condição de relação molar (Mg:N:P) 2,5:1:1 e tempo de reação de 6 horas.

Há poucas indústrias e estações de tratamento de esgoto no mundo que possuem reatores em escala real para cristalização da estruvita. Isto deve-se, principalmente, as dificuldades associadas ao processo de cristalização, tais como alto custo dos reagentes e controle do pH. Por mais que o sobrenadante de digestor

anaeróbio de lodo e efluentes agroindustriais apresentem elevadas concentrações de nitrogênio e fósforo, ainda torna-se necessário a inserção de íons de magnésio, o qual resulta no aumento dos custos para produção da estruvita (PASTOR et al., 2008).

Com o objetivo de obter melhores eficiências na precipitação da estruvita, alguns estudos têm abordado fatores, como: fontes de magnésio, relação molar (Mg:P:N), valor de pH, tempo de agitação, temperatura e configurações de reatores para cristalização (SHU et al., 2006). Ulugag-Demirer e Othman (2009) estudaram a formação de estruvita a partir do sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo, sob condição de 10 minutos de agitação, em pH 9 e relação molar Mg:N:P de 1:1:1. Estes autores constataram a remoção de 63% de  $\text{PO}_4^{3-}$  e 64% de  $\text{NH}_4^+$ . E concluíram que a partir da solução supersaturada foi possível obter cristais maiores de estruvita e que a variável pH foi a mais importante para o processo de precipitação.

Nelson et al. (2003), concluíram que o aumento do pH e da relação molar Mg:P favorecia a precipitação de estruvita. Quando o pH e a relação molar (Mg:P) subiram de 7,5 para 9 e de 1:1 para 1,6:1, houve um aumento na remoção de fósforo de 91 para 96% respectivamente em aproximadamente 30 minutos de reação.

### 3.5 FORMAÇÃO DA ESTRUVITA

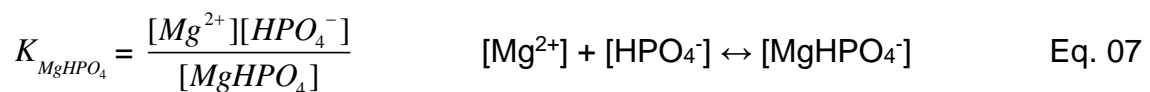
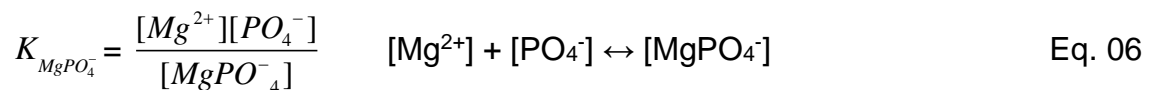
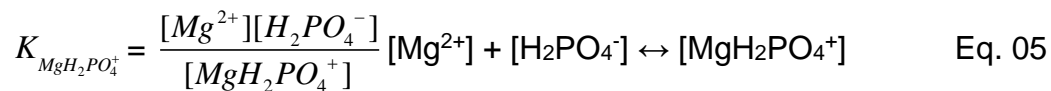
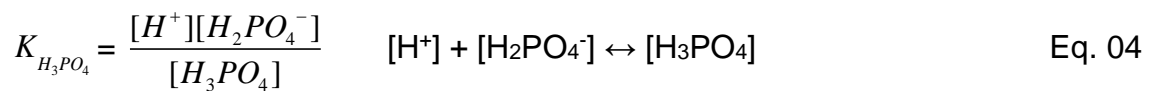
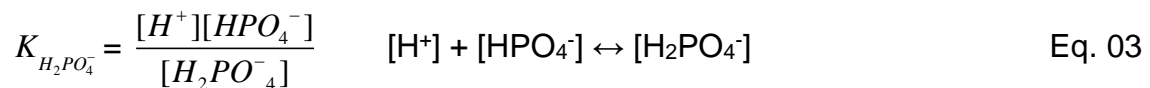
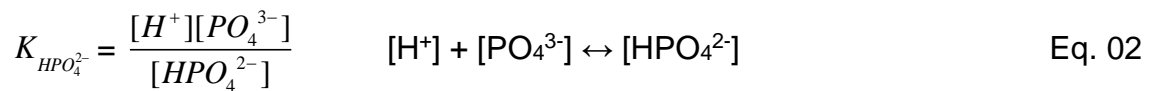
#### 3.5.1 Produto de Solubilidade

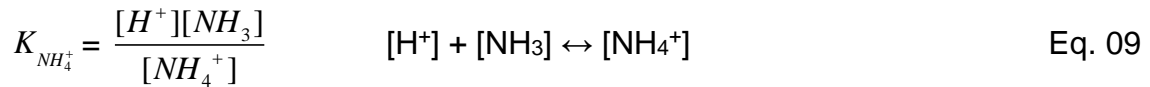
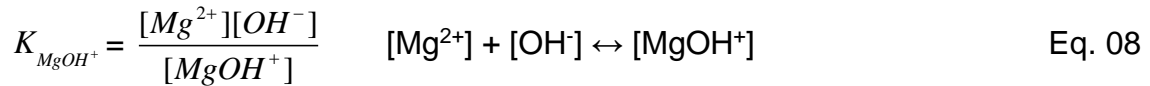
O termo solubilidade significa a quantidade de substância em mol/L ou mg/L que pode ser dissolvida em uma solução sob determinadas condições. O produto de solubilidade absoluto ( $K_{so}$ ) é a constante de equilíbrio que descreve a reação de um precipitado quando este é dissolvido em água pura para dissolução de seus íons constituintes (SNOEYINK; JENKINS, 1980).

No caso de precipitados químicos é comumente utilizado o produto de solubilidade condicional ( $P_{sc}$ ), pois seu valor depende de outras condições da solução e não apenas da presença de íons. Os produtos de solubilidade condicional são úteis na determinação da solubilidade de precipitados, cujos íons interagem com componentes das soluções por meio de reações, como complexação ou hidrólise (SNOEYINK; JENKINS, 1980).

O  $P_{sc}$  no caso da formação de estruvita demonstra a situação em que os íons amônia e fosfato são afetados pelo pH. Devido ao aumento do pH, ocorre o deslocamento do equilíbrio  $NH_4^+/NH_3$  no sentido da formação de  $NH_3$ . Também, ocorre o aumento da concentração dos íons de fosfato, por isso é necessário determinar o valor ótimo do pH para que a solubilidade da estruvita seja mínima (SNOEYINK; JENKINS, 1980). O  $K_{s0}$  e o  $P_{sc}$  são variáveis usadas para avaliar o grau de saturação da solução, relação a estruvita (LEDESMA, 2014).

Os valores de  $K_{s0}$  e  $P_{sc}$  são importantes devido à presença de diversas formas complexas de magnésio ( $Mg^{2+}$ ,  $MgOH^+$ ,  $MgH_2PO_4^+$ ,  $MgHPO_4$ ,  $MgPO_4^-$ ), nitrogênio ( $NH_3$  e  $NH_4^+$ ) e fosfato ( $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ), os quais influenciam na precipitação da estruvita (LEDESMA, 2014). O equilíbrio termodinâmico destas diferentes formas é obtido a partir das concentrações da atividade dos íons, onde  $K$  é a constante de equilíbrio dos íons presentes nas formas complexas. Estas diferentes espécies químicas estão presentes na solução onde deve ocorrer a formação de estruvita, conforme indicado nas Equações 2 a 9 (ALI, 2007).





As constantes de equilíbrio e seus respectivos valores são apresentados na Tabela 1. O equilíbrio termodinâmico destas soluções é influenciado pelo valor do pH, relacionados pelas concentrações dos íons  $H^+$  e  $OH^-$ , oriundos da constante de ionização da água que é igual a  $10^{-14}$  (ALI, 2007).

**Tabela 1-** Valores da constante de equilíbrio de diferentes complexos presentes em solução relacionados à formação da estruvita.

Constante	Valor da constante de equilíbrio
$K_{H_2O}$	$10^{-14}$
$K_{HPO_4^{2-}}$	$10^{-12,3}$
$K_{H_2PO_4^-}$	$10^{-7,2}$
$K_{H_3PO_4}$	$10^{-2,15}$
$K_{MgOH^+}$	$10^{-2,58}$
$K_{MgPO_4^-}$	$10^{-4,8}$
$K_{MgHPO_4}$	$10^{-2,91}$
$K_{MgH_2PO_4^+}$	$10^{-0,45}$
$K_{NH_4^+}$	$10^{-9,25}$

Adaptado de Ali (2007).

A estimativa da solubilidade da estruvita é obtida pelo produto das atividades dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$  (Equação 10). Porém seu cálculo é de difícil determinação, devido à presença de outras substâncias, força iônica e formação de diferentes compostos (SNOEYINK; JENKINS, 1980).

$$K_{s0} = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^-]$$

$$K_{s0} = \gamma_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{NH_4^+} \cdot \gamma_{PO_4^-} \cdot \alpha_{Mg^{2+}} \cdot \alpha_{NH_4^+} \cdot \alpha_{PO_4^-} \cdot C_{T,Mg^{2+}} \cdot C_{T,NH_4^+} \cdot C_{T,PO_4^-} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde,

$K_{s0}$ : Constante de solubilidade absoluto, adimensional;

$\alpha$ : Fração de ionização, adimensional;

$\gamma$ : Coeficiente de atividade iônica, adimensional;

$C_T$ : Concentração total, mol/L

Diversos valores do produto de solubilidade da estruvita são encontrados na literatura, com variações entre  $7,59 \times 10^{-14}$  a  $3,89 \times 10^{-10}$  (Tabela 2). Esses valores variam devido ao fato dos estudos não considerarem da mesma maneira o efeito da força iônica, balanço de massa dos íons e eletroneutralidade. Somados a isso, tem-se a heterogeneidade dos compostos presentes e as diferentes espécies químicas selecionadas para os cálculos. Por isso, em geral, há discrepâncias entre os valores do produto de solubilidade da estruvita observados para efluentes, como no caso do sobrenadante de digestores de lodo (HANHOUN, 2011).

**Tabela 2** - Constantes de solubilidade da estruvita em diferentes estudos.

$pK_{s0}$	$K_{s0}$	Tipos de solução	Referência
13,15	$7,08 \times 10^{-14}$	Água sintética	Taylor et al. (1963)
9,41	$3,89 \times 10^{-10}$	Esgoto sanitário	Borgerding apud Bhuiyan; Mavinic; Beckie (2007)
12,6	$2,51 \times 10^{-13}$	Água sintética	Snoeyink; Jenkins (1980)
13,12	$7,59 \times 10^{-14}$	Água sintética	Burns; Finlayson apud Ohlinger; Young; Schroeder (1998)
9,94	$1,15 \times 10^{-10}$	Água sintética	Abbonaet al. (1982)
13,27	$5,37 \times 10^{-14}$	Sobrenadante sintético	Ohlinger et al. (1998)

Obs:  $pK_{s0}$ : Produto de solubilidade absoluto;  $K_{s0}$ : Constante de solubilidade absoluto Adaptado de HANHOUN (2011).

O valor mais comum do produto de solubilidade absoluto usado é 12,6 que pode resultar em um menor uso de reagente a base de magnésio. Valores de  $K_{s0}$  menores que  $2,51 \times 10^{-13}$  indicam que a solução está supersaturada para precipitação de estruvita. Por outro lado, um valor acima de  $2,51 \times 10^{-13}$  indica que a solução está insaturada (OHLINGER et al., 1998). Desta forma, valores menores de  $K_{s0}$  favorecem a precipitação da estruvita.

O produto de solubilidade condicional ( $P_{sc}$ ) descreve o grau de saturação em relação a estruvita. O  $P_{sc}$  está relacionado com as propriedades da solução, incluindo a fração de ionização ( $\alpha$ ), o  $K_{s0}$  da estruvita e o coeficiente de atividade iônica ( $\gamma$ ) calculado pela teoria de Debye Hückel. Já o  $K_{s0}$  se refere às concentrações dos íons de  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$  (RAHAMAN et al., 2014). A equação do produto de solubilidade condicional ( $P_{sc}$ ) é demonstrada na Equação 11.

$$P_{sc} = \frac{K_{s0}}{\gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{NH_4^+} \gamma_{PO_4^{3-}} \alpha_{Mg^{2+}} \alpha_{NH_4^+} \alpha_{PO_4^{3-}}} = C_{T,Mg^{2+}} C_{T,NH_4^+} C_{T,PO_4^{3-}} \quad \text{Eq. 11}$$

Onde:

$P_{sc}$ : produto de solubilidade condicional, adimensional;

$K_{s0}$ : constante de solubilidade absoluto, adimensional;

$\gamma$ : coeficiente de reatividade, adimensional;

$\alpha$ : fração reativa dos íons, adimensional;

$C_T$ : Concentração total, mol/L.

As concentrações totais de magnésio, nitrogênio e fósforo ( $C_T$ ) são a soma da concentração iônica das formas complexas e seus íons livres. As quais podem ser calculadas conforme as Equações 12 a 14 (METCALF; EDDY, 2015):

$$C_{T,PO_4^{3-}} : [MgH_2PO_4] + [MgPO_4^-] + [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [MgHPO_4] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

Eq. 12

$$C_{T,Mg^{2+}} : [MgH_2PO_4] + [MgPO_4^-] + [MgHPO_4] + [Mg^{2+}] + [MgOH^+] \quad \text{Eq. 13}$$

$$C_{T,NH_4^+} : [NH_3] + [NH_4^+] \quad \text{Eq. 14}$$

A fração de ionização é a medida da concentração das espécies carregadas de uma solução, sendo neste caso:  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$  ( $\alpha_{Mg^{2+}}$ ,  $\alpha_{PO_4^{3-}}$ ,  $\alpha_{NH_4^+}$ ). Esta fração de ionização é definida pela divisão da concentração dos íons livres pela concentração total de cada componente químico, conforme as Equações 15 a 17.

$$\alpha_{Mg^{2+}} = \frac{[Mg^{2+}]}{C_{T,Mg}} \quad \text{Eq. 15}$$

$$\alpha_{NH_4^+} = \frac{[NH_4^+]}{C_{T,NH_4}} \quad \text{Eq. 16}$$

$$\alpha_{PO_4^{3-}} = \frac{[PO_4^{3-}]}{C_{T,PO_4}} \quad \text{Eq. 17}$$

No entanto, tem-se dificuldade em usar o  $P_{sc}$ , pois este depende do valor do  $K_{s0}$  da estruvita, que está intimamente relacionado com o pH, além disso os dados mostrados na literatura variam em uma faixa ampla (RAHMAN et al., 2014).

As relações termodinâmicas são apropriadas para soluções puras, ou seja, contendo íons de nitrogênio, magnésio e fósforo, apenas. Soluções com  $pH > 9$  favorecem a supersaturação do meio, uma vez que aumentam a disponibilidade de íons fosfato. Para os efluentes reais, os equilíbrios termodinâmicos devem incluir outros compostos químicos, uma vez que estes efluentes contêm várias impurezas dissolvidas, que afetam a precipitação da estruvita e podem dificultar a sua cristalização. Por exemplo, a presença de íons  $Ca^{2+}$  podem formar diferentes compostos, como fosfato bicálcico ( $CaHPO_4$ ), hidróxido de cálcio ( $CaOH^+$ ) e fosfato de cálcio ( $CaPO_4^-$ ) (ALI, 2007).

As propriedades termodinâmicas da solução especificam o estado de saturação, as concentrações de íons livres, a concentração molar dos complexos iônicos e o estado de precipitação. A precipitação da estruvita ocorre em soluções

supersaturadas, o que é particularmente influenciado pelo pH da solução e pela concentração dos compostos de  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4$  e  $NH_4$  (ALI, 2007).

### 3.5.2 Razão de Supersaturação

O processo de cristalização da estruvita é dependente da razão de supersaturação, enquanto esta é um parâmetro dependente do pH e da concentração reativa da solução e da força iônica (RAHAMAN et al., 2014).

A supersaturação influencia principalmente no tempo de indução que precede o surgimento dos primeiros cristais (nucleação primária). A formação de núcleos na presença de cristais de estruvita (nucleação secundária) afeta o crescimento e tamanho dos cristais (LEDESMA, 2014).

A razão de supersaturação (RSS) é um parâmetro normalmente utilizado no controle das reações de precipitação, pois este permite avaliar o quanto a solução encontra-se supersaturada em relação aos compostos. Essa razão é obtida a partir da Equação 18.

$$RSS = \frac{Q}{K_{so}}, \text{ onde} \quad \text{Eq. 18}$$

Q: produto da atividade iônica, adimensional;

$K_{so}$ : produto de solubilidade absoluto, adimensional.

A supersaturação é o estado da solução onde a concentração do soluto é maior do que a constante de solubilidade. Como a estruvita contém três diferentes íons ( $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$ ), a concentração do soluto pode ser definida a partir do produto da atividade iônica. Quando o produto da atividade iônica for maior do que o produto da solubilidade, há indicação que a solução está supersaturada (RAHMAN, 2014).

No caso das concentrações de magnésio, nitrogênio e fósforo na solução excederem o produto da solubilidade, a estruvita será formada. Porém se o meio não estiver supersaturado, a estruvita estará dissolvida na solução (MAVINIC et al., 2007).

Adnan et al. (2003) concluíram que a recuperação de fósforo na forma de estruvita pode atingir até 90% de eficiência, com valores de pH na faixa de 8, por meio do uso da razão de supersaturação (RSS) como variável de controle.

A razão de supersaturação é uma variável de controle importante no processo de recuperação de fósforo, uma vez que, incorpora cada um dos componentes presentes na solução. Quando se conhece o valor desta taxa é possível prever o potencial de formação de estruvita. Valores maiores que 1 indicam a supersaturação e potencial formação de estruvita, iguais a 1 indicam equilíbrio; e menores que 1 revelam que o sistema está insaturado, prejudicando a precipitação na forma de estruvita. Porém, mesmo com uma solução supersaturada não se pode afirmar que estruvita irá se formar rapidamente ou em grande quantidade, pois outros fatores podem afetar o processo de formação dos cristais (FORREST et al., 2008).

O parâmetro pH tem um efeito importante na especiação dos íons que estão presentes na solução de modo a influenciar na taxa de supersaturação. O controle do pH da solução pode ser um método eficaz para ocorrer uma boa cristalização de estruvita (WANG et al., 2005).

### 3.5.3 Força Iônica

As águas residuárias apresentam diferentes compostos e elementos químicos, por isso a força iônica (I) deve ser considerada no processo de precipitação de estruvita, pois sua estimativa indica a concentração de íons que estão dissolvidos na solução, de acordo com a Equação 19 (RAHAMAN et al., 2014).

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2, \text{ onde} \tag{Eq. 19}$$

$C_i$ : concentração molar (mol/L)

$Z_i$ : valência dos íons.

As águas residuárias apresentam elevadas concentrações de sais orgânicos e inorgânicos, conseqüentemente estas tendem a apresentar maior força iônica, o que normalmente pode aumentar a solubilidade da estruvita, devido a menor atividade dos íons de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$ .

### 3.6 VARIÁVEIS QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO DE ESTRUVITA

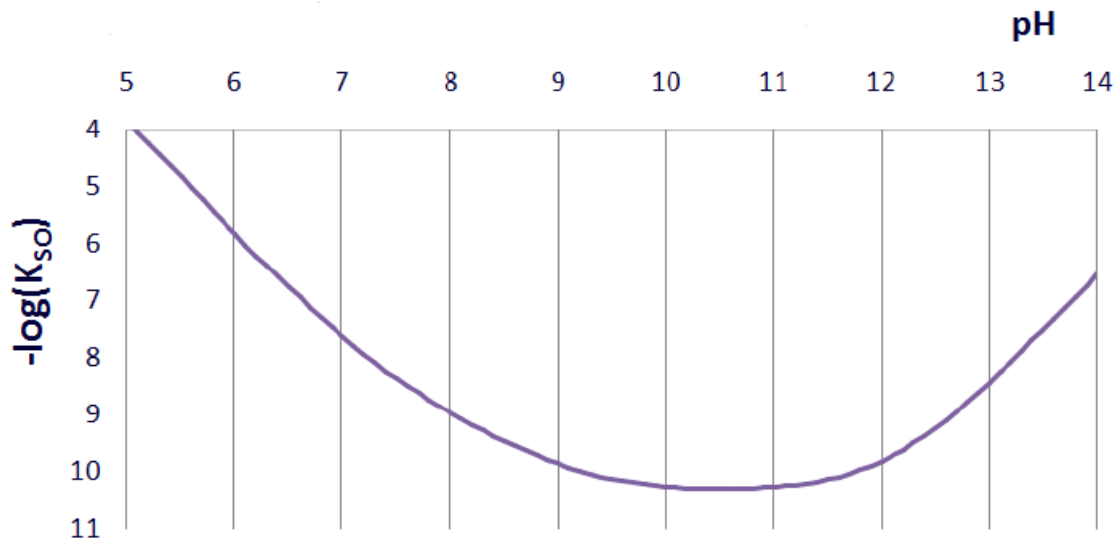
#### 3.6.1 pH e Alcalinidade

O pH é o fator mais importante para precipitação de estruvita, devido a estabilidade e a complexidade da termodinâmica da precipitação. Além disso, o pH determina a solubilidade do meio, favorecendo a formação destes cristais. A remoção de fósforo é crescente com o aumento do pH até uma faixa ótima de 9 a 10,5. Nesta faixa de pH é possível atingir uma remoção de até 90% de fósforo de efluente (SONG et al., 2014).

Soluções com valores de pH abaixo de 8 tem menor velocidade de crescimento dos cristais e, além disso, o precipitado pode ter baixa qualidade para sua futura aplicação (BOUROPOULOS; KOUTSOUKOS, 2000).

Estudos realizados mostram uma maior remoção de P e N em pH maior ou igual a 9, devido ao fato da solubilidade da estruvita diminuir com o aumento do pH, facilitando a remoção e recuperação destes nutrientes (BATTISTONI et al., 1997). A Figura 1 mostra a variação do produto de solubilidade em relação ao pH, onde pode ser observado que a solubilidade da estruvita diminui consideravelmente na faixa de pH 9 a 11.

**Figura 1** - Oscilação do produto de solubilidade em relação ao pH.



Adaptado de AIDAR (2012).

Stratful et al. (2001) analisando a influência do pH na precipitação de estruvita verificaram que em pH 7 não foi possível detectar a presença de estruvita. Em pH 7,5 apenas uma pequena porção de cristais de tamanhos pequenos foram formados. Já em pH 10 houve a remoção de 88% de fosfato da solução, por meio da precipitação de estruvita.

A alcalinidade é outro parâmetro de importância para remoção de fosfatos. Liu et al. (2015) estudaram o uso da dolomita como reagente de precipitação de estruvita, e constataram que a elevação na concentração de alcalinidade provocou a redução na eficiência de remoção de fosfatos, provavelmente devido à elevação da força iônica em consequência da inserção de novos íons.

### 3.6.2 Tempo de Reação

Outro fator importante para o processo de precipitação da estruvita é o tempo de reação, que está relacionado ao pH, uma vez que o método usado para elevação do pH da solução pode ser rápido ou lento. No caso de reatores que usam a aeração para aumentar o pH, torna-se necessário maior tempo para formação de estruvita, uma vez que a liberação de  $CO_2$  é lenta e, posteriormente, a elevação do pH. No

entanto, quando o pH é ajustado com hidróxido de sódio, este é alterado instantaneamente, reduzindo o tempo de reação, porém aumenta a quantidade de íons na solução (SILVA, 2013).

### 3.6.3 Razão Molar

A razão molar entre os compostos também tem grande impacto na composição do precipitado. De acordo com Stratful et al. (2001) concentrações entre 30 a 80 mg/L de nitrogênio amoniacal favorecem a saturação do meio e, conseqüentemente, a formação de estruvita relativamente pura.

Yetilmezsoy e Zengin (2009) realizaram uma série de experimentos para analisar o efeito da relação  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{-3}$  na precipitação de estruvita e na eficiência de remoção de nitrogênio. Estes autores constataram menor remoção de N e de demanda química de oxigênio (DQO) sob razões molares  $Mg^{2+}: H^+: PO_4^{-3}$  (0,5:1:1; 0,8:1:1; 1:1:0,5; 1:1:0,8) quando comparadas com as relações (1,2:1:1; 1,5:1:1; 1:1:1,2; 1:1:1,5). Os autores ainda afirmaram que menores remoções de N e DQO ocorrem quando a concentração molar de Mg:P:N é menor que 1, portanto uma razão molar de 1:1:1 seria suficiente para remoção do residual de N e a precipitação de estruvita.

Zhang et al. (2009) avaliaram a remoção de nitrogênio amoniacal do lixiviado de aterro sanitário por precipitação química. Os autores observaram aproximadamente 85% de remoção de nitrogênio amoniacal em relação molar de 1,15:1:1 ( $Mg^{+2}:NH_4^+:PO_4^{-3}$ ), porém neste estudo não foi avaliada a remoção de fosfatos, uma vez que o efluente apresentava baixas concentrações deste nutriente.

### 3.6.4 Temperatura e tempo de reação

A estruvita é termicamente instável em temperaturas acima de 50°C, e pode perder parte ou o total de suas moléculas de amônia e água, formando  $HPO_4^-$  ou, ainda, pode ocorrer a perda somente de moléculas de água, formando estruvita ( $NH_4MgPO_4.H_2O$ ) (WU, BISHOP, 2004).

Em reatores de cristalização de estruvita, a energia de mistura pode afetar o tamanho dos cristais formados. De fato, velocidades de mistura elevadas podem acelerar a taxa de nucleação e, portanto, limitar o crescimento de cristais, ou ainda, aumentar a sua quebra (DURRANT et al., 1999).

O gradiente de mistura pode elevar as taxas de agregação das partículas, e com isso aumentar o tamanho destas, mas por outro lado em gradiente elevado as forças de cisalhamento podem causar quebra das partículas. Dessa maneira, a agregação e quebra são características que acontecem paralelamente e resultam em uma mesma situação de distribuição de arranjos das partículas (LEDESMA, 2014).

A semeadura de cristais pode influenciar no tamanho dos cristais de estruvita, pois a semeadura favorece a estabilização dos núcleos e diminui a necessidade de formação de núcleos a partir da solução e, então, acelera o crescimento dos cristais (LEDESMA, 2014).

### 3.6.5 Impurezas

Teoricamente, as impurezas presentes na solução podem afetar o crescimento dos cristais devido a estas serem adsorvidas nos núcleos já formados e, conseqüentemente, bloquear as áreas de atividade de crescimento (OHLINGER et al., 1999).

No caso da cristalização de estruvita, a partir de águas residuárias, a presença de inúmeros íons (potássio, cloreto, cálcio, carbonatos, zinco e entre outros) dificulta a sua formação e, conseqüentemente, afeta a recuperação de fósforo (LE CORRE et al., 2005).

No processo de precipitação de estruvita, para que este seja bem sucedido e economicamente viável, deve haver controle dos parâmetros (pH, razão molar, temperatura, impurezas entre outros) só assim ocorrerá a formação em grande quantidade de cristais puros, o que tornará viável a reutilização destes cristais como fertilizante (LE CORRE et al., 2005).

Parsons et al. (2001) estudaram a influência dos íons de cálcio e carbonato na formação de estruvita, uma vez, que estes íons em geral estão presentes em

elevadas concentrações nas águas residuárias. Os autores concluíram que estes íons prolongam o tempo de indução da ocorrência de cristais e afetam negativamente a taxa de crescimento, interagindo com as moléculas de fósforo e formando, principalmente, fosfato de cálcio ou carbonato de cálcio.

Os íons de cálcio ou carbonato interagem efetivamente com fosfato, formando fosfato de cálcio ou carbonato de cálcio conforme, as equações 20 e 21 (LE CORRE et al.,2005).



Le Corre et al. (2005) investigaram a concentração de magnésio e cálcio na cristalização de estruvita e concluíram que, com o aumento na concentração de íons de cálcio, ocorre a redução do tamanho dos cristais e inibição do crescimento da estruvita, ocorrendo a formação de hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ ),  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  ou  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ao invés de estruvita cristalina.

Em razões molares de Ca:Mg maior ou igual a 1:1 a formação de estruvita é limitada ou praticamente inibida pela formação de fosfato de cálcio amorfo. A presença de sódio, cálcio, sulfato, carbonatos e bicarbonatos afeta o tamanho dos cristais de estruvita e sua precipitação (KABDASLI et al., 2006).

### 3.7 RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

A formação de estruvita consiste na precipitação dos íons de magnésio, fosfato e amônio ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). A estruvita é um fertilizante cuja liberação dos nutrientes no solo ocorre de forma lenta, o que evita ou reduz a perda por lixiviação e melhora o aproveitamento pelas plantas (DOYLE et al., 2002).

Os cristais de estruvita podem ser diretamente aplicados em terras agricultáveis, gramados e jardins. A estruvita como fertilizante é de fácil aplicação, baixo custo de transporte e armazenamento, baixo odor e baixa contaminação por

patógenos. A estruvita é um fertilizante eficaz para diversas faixas de pH do solo (MASSEY et al., 2009).

A recuperação de fósforo na forma de estruvita diminui a exploração de rochas fosfatadas e recupera o fósforo para o ambiente, capaz de impedir o lançamento de fósforo para corpos hídricos e, conseqüentemente, a eutrofização destes (LEE et al., 2009).

À medida que a população mundial continua a crescer, as reservas de fósforo continuam a diminuir e a qualidade das rochas de fosfato disponíveis também diminui, resultando na escassez de recursos e custos de extração. Dessa maneira, suas reservas mundiais podem ser esgotadas em 50 a 125 anos (CORDEL; WHITE, 2009).

Outros fatores que viabilizam o uso de estruvita como fertilizante incluem o baixo teor de metais pesados no produto, quando comparado com as rochas de fosfato, que são extraídas e fornecidas à indústria de fertilizantes. Porém, um fator que deve ser abordado é que a estruvita pode necessitar de suplementação com potássio para satisfazer os requisitos de nutrição básica de culturas específicas, o que aumentaria os custos de processamento e produção (GATERELL et al., 2000).

### 3.8 TÉCNICAS DE ANÁLISE DOS CRISTAIS FORMADOS

#### 3.8.1 Difração de Raios-X (DRX)

A difração de raio-X é um método analítico capaz de determinar a estrutura cristalina dos materiais, sendo atualmente, uma das principais ferramentas de identificação de materiais cristalinos. Este método quantifica a intensidade da radiação-X que sofre uma interferência ao refletir no material cristalino em um ângulo  $\alpha$ . A difração de raio-X permite o conhecimento exato dos cristais presentes na amostra, e não somente sua composição química (CULLITY, 1978 *apud*. AIDAR, 2012).

No caso da precipitação que ocorre em águas residuárias podem ser formados outros tipos de aglomerados, além da estruvita, devido à presença de outros

elementos, como o cálcio. Portanto, a difração de raio-X permite a certeza dos cristais formados (AIDAR, 2012).

### 3.8.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Energia Dispersiva(EDS)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza feixes de elétrons, ao invés de fótons como em um microscópio óptico, com isso permite uma resolução muito mais avançada. Outra vantagem é resolução de imagens tridimensionais, possibilitando a análise de profundidade da amostra (DEDAVID et al., 2007).

A imagem formada pelo MEV surge a partir de um feixe eletrônico que é incidido na amostra, os elétrons presentes se espalham e interagem, assim, o detector é capaz de coletar os elétrons que interagiram e se espalharam. A partir da análise do que aconteceu com os elétrons é possível formar a imagem característica da amostra (DEDAVID et al., 2007).

Além disso, outro mecanismo que pode ser utilizado na caracterização dos compostos presentes na amostra é a análise química por Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS) em que é possível caracterizar quimicamente os compostos presentes nas amostras (PINTO, 2013).

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

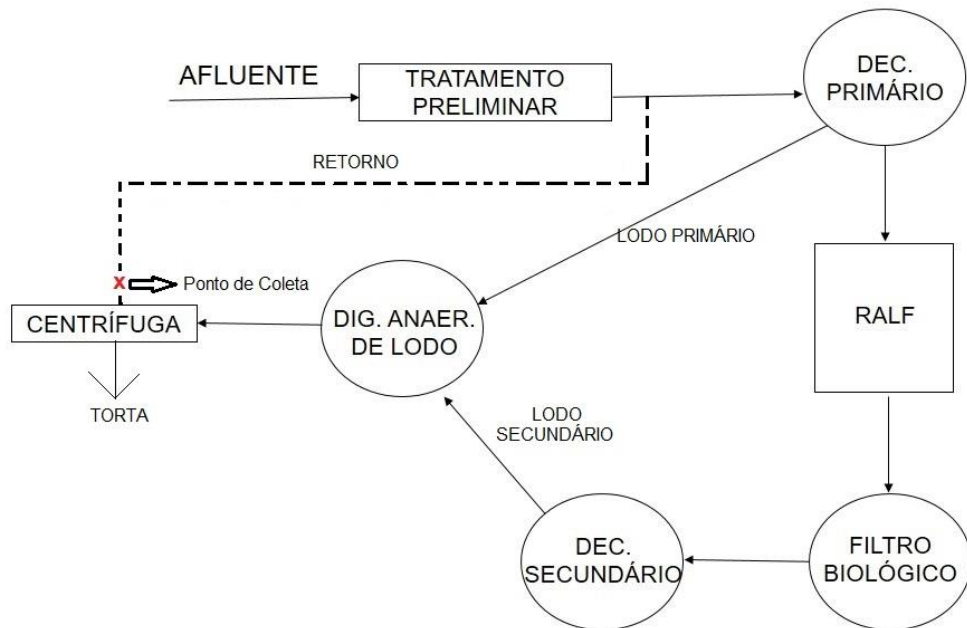
### 4.1 COLETA E PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS PARA O DRENADO DA DESIDRATAÇÃO DE LODO DIGERIDO

O drenado da desidratação mecânica de lodo é proveniente do processo de desidratação em centrífuga do lodo do digestor anaeróbico. O drenado foi coletado na Estação de Tratamento de Esgoto Sanitário (ETE) da região Norte de Londrina-PR.

A ETE possui tratamento preliminar composto por grades e desarenador. Em seguida o esgoto sanitário é conduzido até os decantadores primários, e posteriormente, para os reatores anaeróbios de leito fluidizado (RALF). Após os RALFs, o esgoto é encaminhado para os filtros biológicos e, na sequência para os decantadores secundários. O lodo gerado nos decantadores primários e secundários é destinado ao digestor anaeróbico para sua estabilização e redução de seu volume. Após, o lodo é desidratado em centrífuga, onde primeiramente recebe polímero e a cal. Na ETE o drenado da centrífuga é recirculado para o início do sistema de tratamento. Na Figura 1 é mostrado um esquema do sistema de tratamento da ETE Norte.

Para este estudo foram realizadas duas coletas do drenado da centrífuga, aproximadamente 80 litros por coleta, que foram armazenados em recipientes de 20 litros e mantidos à temperatura média de 5°C.

**Figura 2** - Configuração da Estação de Tratamento de Esgoto da região Norte de Londrina-PR.



Fonte: Autoria Própria

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO DRENADO DA DESIDRATAÇÃO MECÂNICA DE LODO DIGERIDO

O DDLDD foi caracterizado para as duas coletas realizadas (Tabela 3) a fim de avaliar as características deste e analisar quais parâmetros podem influenciar no processo de precipitação de estruvita.

**Tabela 3** - Caracterização do drenado da desidratação mecânica de lodo do digestor anaeróbio de lodo.

Parâmetros	Coleta set/2017	Coleta jan/2018
pH	7,8	8,7
P-total (mg/L)	30	22
N-NH <sub>4</sub> (mg/L)	331,7	311,1
Potássio (mg/L)	25,39	-
Cálcio (mg/L)	93,1	-
Magnésio (mg/L)	12,66	-
Sódio (mg/L)	91,9	-
Ferro (mg/L)	2,48	-
Alcalinidade (mgCaCO <sub>3</sub> /L)	1185	1342
DQO (mg O <sub>2</sub> /L)	236	208
Sólidos Totais (mg/L)	760	815
Sólidos Fixos (mg/L)	498	527
Sólidos Voláteis (mg/L)	262	288
Dureza (mg CaCO <sub>3</sub> /L)	310	271

Na Tabela 3 pode-se observar que as concentrações de P-PO<sub>4</sub> e N-NH<sub>4</sub> encontram-se superiores as concentrações típicas encontradas no esgoto sanitário, o que torna interessante o uso do drenado para recuperação de nutrientes. Estes nutrientes são comumente encontrados em maiores concentrações no sobrenadante de digestores anaeróbios de lodo de sistemas de tratamento de águas residuárias. Isto se deve a digestão anaeróbia da biomassa que, na fase de hidrólise, libera estes nutrientes para o meio líquido (ULUDAG-DEMIRER; OTHMAN, 2009).

Outro fator que afeta a precipitação da estruvita é a presença de íons Ca<sup>2+</sup>, visto que estes íons podem formar outros compostos, como o fosfato de cálcio e, conseqüentemente, interferir na formação de estruvita. Observou-se que este efluente apresenta uma concentração de aproximadamente 90 mg/L de cálcio. Isto se deve ao uso de cal que é adicionado ao lodo, juntamente com polímero – catiônico forte (Flonex 4350 SH – peso molecular: 6-8x10<sup>6</sup> Dalton – Floerger), como condicionador químico no processo de desidratação do lodo.

#### 4.3 PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Com o intuito de avaliar a remoção de fósforo e a formação de estruvita a partir do DDLDD desenvolveu-se um planejamento experimental. Os fatores estudados (variáveis independentes) e suas respectivas faixas de valores foram inicialmente

definidos com base na literatura (LEDESMA, 2014; AIDAR, 2012; LIU et al., 2015; ULUDAG-DEMIRER; OTHMAN, 2009).

Na Etapa Preliminar foram adotadas como fatores: pH; tempo de reação e relação molar (Mg:P). Na Etapa I adicionou-se uma nova variável independente, a fonte de magnésio utilizada ( $MgCl_2$  ou  $MgCO_3$ ). A Tabela 4 mostra as duas etapas do planejamento e suas respectivas variáveis independentes. Para as duas etapas foram adotadas como variáveis respostas: a remoção de ortofosfatos e a remoção de nitrogênio amoniacal.

**Tabela 4** - Etapas do planejamento experimental.

Etapas	Planejamento	Variáveis independentes
Preliminar	Fatorial	pH, tempo de reação e relação molar
I	Fatorial	pH, tempo de reação, relação molar e fonte de magnésio

Na etapa preliminar foi conduzido um planejamento fatorial completo de 8 ( $2^3$ ) pontos fatoriais, onde todos os ensaios foram realizados em duplicatas e os pontos centrais em quatro repetições. Os pontos centrais, ou nível 0, são utilizados para o cálculo dos erros das análises realizadas. Na Tabela 5 são apresentadas as variáveis decodificadas e seus valores em cada nível.

**Tabela 5** - Variáveis decodificadas e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial completo ( $2^3$ ) da Etapa Preliminar.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	1
pH	8	9	10
TEMPO (min)	30	60	90
RELAÇÃO MOLAR (Mg:P)	1:1	4,5:1	8:1

Na Etapa I realizou-se um novo planejamento, onde houve a alteração dos níveis para a variável pH. Lembrando que, a fonte de magnésio foi considerada como uma nova variável independente, com o propósito de avaliar a influência da fonte de magnésio na remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal. O novo planejamento fatorial completo foi realizado com 16 ( $2^4$ ) pontos fatoriais, todos os testes foram conduzidos em duplicata e os pontos centrais em quatro repetições. A Tabela 6 apresenta as variáveis decodificadas e seus respectivos valores para cada nível.

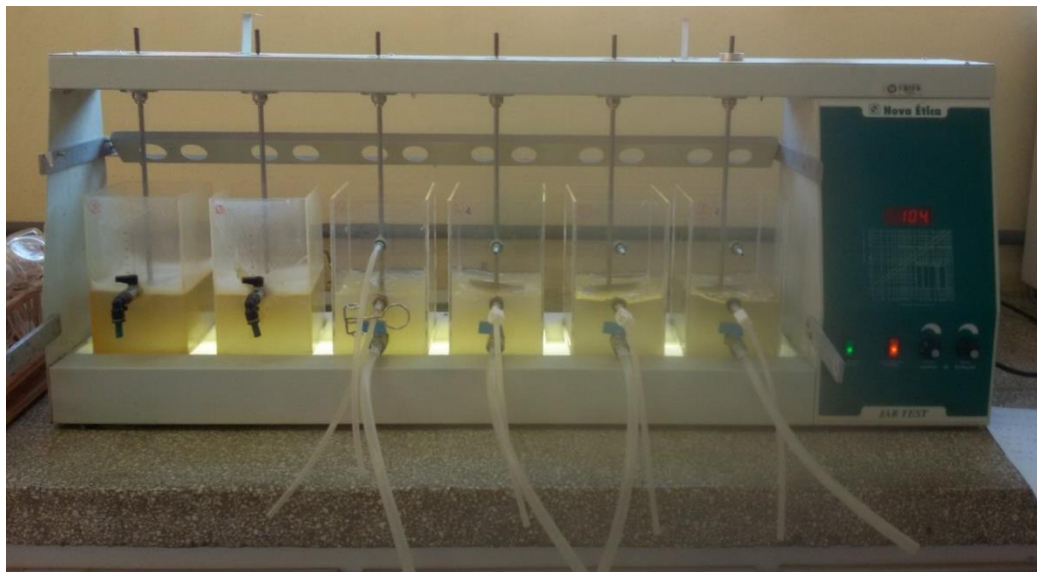
**Tabela 6** - Variáveis decodificadas e seus respectivos níveis para o planejamento fatorial completo ( $2^4$ ) da Etapa I.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	-1	0	1
pH	9	10	11
TEMPO	30 min	60 min	90 min
RELAÇÃO MOLAR (Mg:P)	1:1	4,5:1	8:1
MgCO <sub>3</sub> /MgCl <sub>2</sub>	1,00/0,0	0,5/0,5	0,0/1,00

#### 4.3.1 Ensaio

Os experimentos foram realizados em escala de bancada, em equipamento Jar-teste da marca Nova Ética (Figura 3).

**Figura 3**—Equipamento Jar-teste para realização dos experimentos em escala de bancada.



Em relação aos reagentes, utilizou-se o Cloreto de Magnésio (MgCl<sub>2</sub>), pois como visto na literatura é o principal reagente usado na formação e precipitação de estruvita, porém de custo elevado. Por isto avaliou-se também o uso de Carbonato de Magnésio (MgCO<sub>3</sub>), devido a este ser um reagente de custo relativamente baixo e rico em magnésio.

Antes de começar os ensaios, o drenado foi caracterizado para definir a concentração de magnésio a ser adicionado conforme as relações molares (Mg:P) a serem estudadas.

Os jarros foram preenchidos com 1 litro do drenado proveniente da desidratação do lodo do digester anaeróbio de lodo. Os ensaios foram realizados em temperatura ambiente, aproximadamente 25°C.

Inicialmente o drenado presente nos jarros foi submetido a um gradiente de agitação alto, 800s<sup>-1</sup> por 10 minutos, pois segundo Marques (2010), isto favorece a quebra dos sólidos maiores.

Após esse período, adicionou-se a fonte de magnésio de acordo com as relações molares (Mg:P): 1:1; 4,5:1; 8:1. Simultaneamente, ajustou-se o pH das amostras, usando hidróxido de sódio (1N), em 8; 9 e 10 na Etapa Preliminar e de 9; 10 e 11 na Etapa I. Após, as amostras foram submetidas a um gradiente de velocidade constante, de 80s<sup>-1</sup>, para os tempos de reação que foram: 30; 60; 90 minutos.

Após o período de agitação, o drenado tratado foi deixado em repouso para sedimentação por 2 horas, então coletou-se amostras para as análises de nitrogênio amoniacal, ortofosfatos, pH e alcalinidade.

A fim de avaliar o precipitado formado, as amostras foram centrifugadas a 3500 rpm por 3 minutos e, então, o precipitado foi levado para secagem em estufa a 35°C, por 24 horas, para posterior análise dos cristais via difração de raio-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS).

Na Figura 4 é apresentado um fluxograma das etapas de desenvolvimento dos experimentos.

**Figura 4** - Fluxograma da execução do processo de precipitação da estruvita.

Planejamento Fatorial	•A partir de levantamento bibliográfico;
Caracterização do drenado	•Análises de acordo com (APHA) (2005)
Enchimento dos jarros	•Volume útil de 1 litro
Preparação dos reagentes	•Cálculo e pesagem dos reagentes ricos em magnésio
Ajuste do pH	•Etapa Preliminar: 8; 9 e 10; •Etapa I: 9; 10 e 11
Agitação	•Tempos de: 30; 60 e 90 minutos em gradiente de $80s^{-1}$
Sedimentação	•Por 2 horas
Coleta de amostras	•Determinação das concentrações de: pH; ortofosfatos, N-amoniaco e alcalinidade
Centrifugação	•Em 3500 rpm por 3 minutos
Secagem	•Em estufa a $35^{\circ}C$ por 24 horas
Análises de DRX, MEV e EDS	•Laboratórios específicos da UEL

#### 4.4 MÉTODOS ANALÍTICOS

As análises laboratoriais realizadas para o drenado bruto e após o tratamento por precipitação química, e os respectivos métodos são apresentados na Tabela 7. Estas análises foram realizadas seguindo as metodologias do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA) (2005).

**Tabela 7** - Parâmetros determinados para o drenado bruto e após tratamento por precipitação química.

Parâmetros	Método	Drenado	Após
		Bruto	Tratamento
pH	Potenciométrico (4500-H)	X	X
Alcalinidade	Titulação Potenciométrica (2320-B)	X	X
Dureza	Titulométrico (2340-C)	X	
Nitrogênio Amoniacal	Titulométrico (4500-NH <sub>3</sub> )	X	X
Ortofosfatos	Colorimétrico (4500-P)	X	X
Série de Sólidos	Gravimétrico (2540-C)	X	
DQO	Refluxo fechado colorimétrico (5220-D)	X	

#### 4.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

A análise estatística aplicada para os resultados de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal foram realizadas no *software* Statistica 7, em que se utilizou a Análise de Variância (ANOVA), com nível de significância de  $\alpha = 0,05$  (p-valor<0,05).

#### 4.6 ANÁLISE DOS CRISTAIS FORMADOS

##### 4.6.1 Análise de Difração de Raios-X

Após a secagem, as amostras foram armazenadas em recipientes de plásticos e então levadas ao Laboratório de Análises por Técnicas de Raios-X (LARX - UEL).

O difratômetro utilizado da marca PANalytical modelo X'Pert PRO MPD, possui radiação CuK $\alpha$  com aplicação da técnica conhecida como  $\theta$ -2 $\theta$ . A tensão e a corrente usadas foram, respectivamente, 40 KV e 30 mA. O intervalo de varredura 2 $\theta$  utilizado foi de 10 a 70° com passo angular de 0,04°. O tempo de contagem por ponto foi de 6,0 segundos. Para desprezar possíveis orientações preferenciais no processo de preparação das amostras, estas foram giradas ciclicamente durante o processo de medida com um período de 1 segundo.

A identificação das fases cristalinas foi realizada por meio da comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD – *International Centre for Diffraction Data* (2003).

#### 4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

As análises de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foram aplicadas para avaliação da morfologia das partículas de estruvita e para obtenção do espectro completo da amostra, análise qualitativa dos constituintes. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise (LMEM) da Universidade Estadual de Londrina. As amostras foram submetidas ao recobrimento com ouro, de forma que as imagens captadas fossem de boa qualidade. As imagens foram obtidas a partir do equipamento FEI Quanta 200.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Com o objetivo de avaliar a remoção de ortofosfatos e a formação de estruvita, selecionou-se, com base na literatura, os principais fatores que influenciam no processo, que foram o pH (8; 9 e 10), relação molar (Mg:P) (1:1; 4,5:1 e 8:1) e tempo de reação (30; 60 e 90 min). Definidos os fatores foi desenvolvido um planejamento fatorial  $2^3$ , com dois níveis e 4 pontos centrais. Os ensaios preliminares foram realizados utilizando inicialmente como fonte de magnésio  $MgCl_2$  e, posteriormente, para comparação foi usado o  $MgCO_3$ .

A partir dos resultados dos ensaios realizados, conforme o planejamento experimental foi realizada a análise de variância (ANOVA) para avaliar quais variáveis independentes (fatores) e suas interações são significativas em relação às variáveis respostas remoção de ortofosfatos e de nitrogênio amoniacal. De acordo com o planejamento experimental, foram definidos os seguintes fatores (variáveis independentes): pH (x1), tempo (x2) e relação molar (Mg:P) (x3).

### 5.2 Ensaios utilizando $MgCl_2$ como fonte de magnésio

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os valores da análise de variância para a variável resposta remoção de ortofosfatos e de nitrogênio amoniacal, respectivamente, para os ensaios usando cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) como fonte de magnésio.

**Tabela 8** - Análise de Variância (ANOVA) para a Etapa Preliminar utilizando MgCl<sub>2</sub> como reagente para a variável resposta remoção de ortofosfatos.

Variáveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F-valor	p-valor
pH (x1)	16727,11	1	16727,11	2263,82	0,0
Tempo (x2)	667,36	1	667,36	90,32	0,000012
Rel. Molar (x3)	361,0	1	361,0	48,85	0,00011
x1:x2	196,0	1	196,0	26,52	0,00087
x1:x3	164,69	1	164,69	22,28	0,00015
x2:x3	0,44	1	0,44	0,06	0,81*
Falta de ajuste	306,25	1	306,25	41,44	0,0002
Erro puro	59,11	8	7,39		
Total	18481,97	15			

\*: Fatores não significativos (p-valor > 0,05)

**Tabela 9** - Análise de Variância (ANOVA) para a Etapa Preliminar utilizando MgCl<sub>2</sub> como reagente para a variável resposta remoção de nitrogênio.

Variáveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F-valor	p-valor
pH (x1)	6113,54	1	6113,54	2002,6	0,0
Tempo (x2)	282,16	1	282,16	9242,7	1,1x10 <sup>-5</sup>
Rel. Molar (x3)	285,23	1	285,23	93,433	1,1x10 <sup>-5</sup>
x1:x2	192,89	1	192,89	63,188	4,6x10 <sup>-5</sup>
x1:x3	163,78	1	163,78	53,649	8,2x10 <sup>-5</sup>
x2:x3	128,68	1	128,68	42,153	1,9x10 <sup>-4</sup>
Falta de ajuste	163,79	1	163,79	53,655	8,2x10 <sup>-5</sup>
Erro puro	24,42	8	7,39		
Total da soma dos quadrados	7354,52	15			

De acordo com a análise de variância constatou-se que todos os fatores para as duas variáveis respostas (remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal) são significativas ao nível de significância de 5% (p-valor<0,05). Os resultados mostraram que as interações entre as variáveis pH:tempo e pH:relação molar (x1:x2 e x1:x3) foram significativas (p-valor<0,05). A exceção foi a interação tempo:relação molar (x2:x3) para a variável resposta remoção de ortofosfatos.

Através da análise estatística verificou-se que as variáveis independentes (pH, tempo e relação molar) avaliadas neste estudo são importantes para o processo de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal, onde a variável pH (x1) apresentou a maior influência na remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal.

Nos ensaios preliminares houve aumento na remoção de ortofosfatos de 16,5% para 80,5% quando o pH aumentou de 8 para 10. A remoção de nitrogênio amoniacal também aumentou de 17,5% para 52% com a elevação do pH. SONG et

al. (2007) verificaram que o aumento do pH de 8 para 10,5 aumentava a eficiência de remoção de fosfatos, em pH 10,5 foi atingido 95% de eficiência. Contudo, ZHOU; WU (2012) afirmaram que em pH 10 a maioria dos íons  $\text{NH}_4^+$  é convertido em  $\text{NH}_3$  e, conseqüentemente, não favorece a formação de estruvita. Por isso em pH 10 ou maior, haveria a redução da remoção de fósforo, pelo menos na forma de estruvita.

Além da variável pH, conforme a Tabela 8, as variáveis tempo (x2) e relação molar (x3) também foram significativas na remoção de ortofosfatos. Uludag-Demirer e Othman (2009) constataram que o excesso de magnésio é mais vantajoso para a remoção de ortofosfatos do que o nitrogênio amoniacal.

Com a relação molar (Mg:P) 8:1, pH 10 e tempo de reação de 30 minutos, atingiu-se em média 90% de remoção de ortofosfatos. Por outro lado, para a condição de relação molar 1:1 (Mg:P), pH 10 e tempo de 30 minutos foi alcançado em média 65% de remoção de ortofosfatos. No entanto, segundo Le Corre et al. (2009) há um limite de remoção de ortofosfatos independente do aumento da relação molar Mg:P, pois em uma relação alta pode ocorrer excesso de íons de magnésio no efluente.

Rahaman et al. (2008) obtiveram remoção de ortofosfatos de 80% em relação molar Mg:P de 1,3:1 em 50 minutos de agitação, no entanto quando aumentaram esta relação para 1,6:1 o acréscimo na remoção foi insignificante. De acordo com estes autores, é possível obter eficiências de remoção de fosfatos maiores, utilizando uma menor quantidade de reagente, desde que a supersaturação dos compostos seja alcançada.

Korchef et al. (2011), utilizando efluente sintético, obtiveram remoção de 92% de fosfatos em relação molar 5:1 (Mg:P) e pH 7,9. Por se tratar de efluente sintético este não apresenta íons que possam competir com a precipitação de estruvita, favorecendo então, uma elevada remoção de nutrientes principalmente via precipitação de estruvita.

Stratful, Scrimshaw e Lester (2001), utilizando efluente sintético, investigaram as condições que influenciam a remoção de nutrientes, via precipitação de estruvita, e verificaram que na relação molar ( $\text{Mg}^{+2}:\text{NH}_4^+:\text{PO}^{-3}_4$ ) 1:1,6:1 em pH 10 houve em média 50% de remoção de nitrogênio amoniacal e 94% de remoção de fosfatos. As maiores eficiências foram verificadas em pH 10, independente da relação molar utilizada.

Liu et al. (2008) utilizando lixiviado de aterro sanitário para remoção de nitrogênio por precipitação de estruvita, verificaram que a relação molar ótima para remoção de nitrogênio amoniacal foi de 1,15:1:1 (Mg:N:P) e pH 9,5 onde obtiveram uma solução supersaturada e suficiente para precipitar estruvita. Vale ressaltar que neste estudo foi utilizado lixiviado de aterro sanitário e adicionado uma fonte de fosfatos devido às características do lixiviado, que apresentava baixa concentração de fósforo.

A condição de pH 9, relação molar (Mg:P) 4,5:1 e tempo de 60 minutos alcançou uma eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal de 30%. Diferentemente de Çelen e Turker (2001) que obtiveram remoção de nitrogênio amoniacal de 99% para a condição de pH 9, relação molar (Mg:N:P) 1,2:1:1,2 e tempo de reação de 40 minutos.

### 5.2.1 Ensaio com a fonte de magnésio $MgCO_3$

Com o objetivo de avaliar a influência da fonte de magnésio na remoção de ortofosfatos e formação de estruvita realizou-se ensaios com carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ). O  $MgCO_3$  foi escolhido devido a este reagente ser considerado de baixo custo comparado ao  $MgCl_2$ .

Os resultados da análise de variância obtidos para estes ensaios, usando  $MgCO_3$  como fonte de magnésio, são apresentados nas Tabelas 10 e 11, respectivamente, para as variáveis respostas remoção de ortofosfatos e de nitrogênio amoniacal.

**Tabela 10** - Análise de Variância para a Etapa Preliminar, utilizando  $MgCO_3$  como reagente, para a variável resposta remoção de ortofosfatos.

Variáveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F-valor	p-valor
pH (x1)	6123	1	6123	3918,76	0,0
Tempo (x2)	175,56	1	175,56	112,36	0,000006
Rel. Mol. (x3)	217,56	1	217,56	139,24	0,000002
x1:x2	95,06	1	95,06	60,84	0,000052
x1:x3	5,06	1	5,06	3,24	0,1 *
x2:x3	7,56	1	7,56	4,84	0,0058
Falta de ajuste	39,06	1	39,06	25,0	0,003
Erro puro	12,5	8	1,56		
<b>Soma dos quadrados</b>	<b>6675,43</b>	<b>15</b>			

\*: Fatores não significativos (p-valor > 0,05).

**Tabela 11** - Análise de Variância para a Etapa Preliminar, utilizando  $MgCO_3$  como reagente, para a variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal.

Variáveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F-valor	p-valor
pH (x1)	2025	1	2025	2700	0,0
Tempo (x2)	81	1	81	108	0,000006
Rel. Mol. (x3)	600,25	1	600,25	800,33	0,0
x1:x2	30,25	1	30,25	40,33	0,00022
x1:x3	169	1	169	225,33	0,0
x2:x3	0	1	0	0	1 *
Falta de ajuste	20,25	1	20,25	27	0,00082
Erro puro	6	8	0,75		
<b>Total da soma dos quadrados</b>	<b>2931,75</b>	<b>15</b>			

\*:Fatores não significativos (p-valor > 0,05)

Nas Tabelas 10 e 11 pode-se verificar que as variáveis independentes (pH, tempo de reação e relação molar) foram significativas em relação as variáveis respostas (remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal) quando utilizado  $MgCO_3$  como fonte de Mg. As interações também foram significativas, exceto a interação entre pH e relação molar (x1:x3) para a variável resposta ortofosfatos.

Do mesmo modo que os ensaios com  $MgCl_2$ , os ensaios com  $MgCO_3$  também apresentaram as maiores eficiências em pH 10, onde obteve-se em média 70% de remoção de ortofosfatos. Enquanto que, para os ensaios em pH 8 atingiu-se uma eficiência média de 33%. Desta forma, pôde-se constatar que o aumento do pH influencia beneficemente a remoção de ortofosfatos independente da fonte de magnésio utilizada.

Lahav et al. (2013) utilizando magnésio presente na água do mar para precipitação de estruvita em drenado da desidratação de lodo por centrífuga verificaram que, com o aumento do pH até 10, foi possível reduzir a concentração de magnésio utilizada para precipitação devido a supersaturação do meio e, conseqüentemente, obter eficiências de remoção de fósforo acima de 90%.

Com relação à remoção de nitrogênio amoniacal todas as variáveis independentes foram significativas, quanto as interações apenas a interação tempo e relação molar (x2:x3) não foi significativa.

Do mesmo modo que para os experimentos utilizando  $MgCl_2$ , como fonte de magnésio, no caso do  $MgCO_3$  verificou-se que as melhores eficiências foram obtidas em pH elevado (9 e 10), onde foram observadas eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal entre 28% a 45%. LEE et al. (2003) utilizando um coproduto da produção de sal, como fonte de magnésio, para precipitação de estruvita, verificaram que as melhores eficiências de remoção de nitrogênio amoniacal também foram em pH 10.

Além dos parâmetros remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal este estudo investigou a alcalinidade e o pH final do processo de remoção de fósforo, devido a sua importância nos efeitos de formação de estruvita. Nesta primeira etapa, o drenado da desidratação mecânica de lodo do digestor anaeróbico apresentou pH inicial de 7,8 e alcalinidade de 1185  $mgCaCO_3/L$ .

Como o pH dos ensaios foi corrigido com NaOH, houve grande variação na concentração de alcalinidade. Para os ensaios com  $MgCl_2$  a concentração de alcalinidade variou entre 1386 a 2689  $mgCaCO_3/L$  e o pH final entre 7,8 a 9,8. Já quando utilizado  $MgCO_3$ , a concentração de alcalinidade variou entre 1666 a 2805  $mgCaCO_3/L$  e o pH final entre 8,1 a 10,3.

O pH apresentou uma leve redução para todos os ensaios com  $MgCl_2$ , que pode estar relacionado a característica de formação da estruvita, pois em seu processo de precipitação ocorre a liberação de íons  $H^+$  (LE CORRE et al., 2009).

Segundo Liu et al. (2008) a taxa de remoção de fosfatos apresenta um limite quando ocorre o aumento na concentração de alcalinidade, possivelmente devido ao aumento da força iônica.

Liu et al. (2015) verificaram redução na remoção de fosfatos quando a concentração de alcalinidade passa de 2500 para 8000 mg/L. Porém, neste estudo a alcalinidade se manteve abaixo de 3000 mg/L, e assim esta variável não interferiu diretamente na remoção dos nutrientes.

Em efluentes de digestores anaeróbios de lodo são encontradas elevadas concentrações de alcalinidade. Desta maneira, é recomendado utilizar o método de *stripping* de CO<sub>2</sub> para elevação do pH, o que favorece a redução da alcalinidade, e contribui com a redução de custos com reagentes e da força iônica na solução (ZHAO et al., 2015).

Com base nos resultados da Etapa Preliminar, visando obter maiores eficiências das variáveis respostas utilizou-se um novo planejamento onde os níveis da variável pH (x1) foram elevados para avaliar o efeito do aumento deste na remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal. Optou-se pela elevação somente da variável pH, pois esta é a principal variável que influencia nas variáveis respostas. Além disso, foi adicionado um novo fator: a fonte de magnésio.

### 5.3 ETAPA I

A Etapa I foi desenvolvida para avaliar a eficiência de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal em valores de pH acima dos estudados na Etapa Preliminar. Neste planejamento a variável pH apresentou uma variação de 9; 10 e 11. Para as variáveis, tempo de mistura e relação molar foram mantidos os mesmos valores da Etapa Preliminar. Ainda nesta etapa, no planejamento fatorial adicionou-se uma nova variável, a fonte de magnésio utilizada (MgCl<sub>2</sub> e MgCO<sub>3</sub>- variável x4).

Nas Tabelas 12 e 13 pode-se verificar a análise de variância para as variáveis respostas: remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal na Etapa I.

**Tabela 12** - Análise de Variância da Etapa I para a variável resposta Remoção de ortofosfatos.

Variáveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F-valor	p-valor
pH (x1)	16516,53	1	16516,53	4467,105	0,0
Tempo (x2)	69,03	1	69,03	18,67	0,00036
Rel. Molar (x3)	236,53	1	236,53	63,973	0,0
Fonte de magnésio(x4)	0,03	1	0,03	0,008	0,92*
x1:x2	5,28	1	5,28	1,428	0,24*
x1:x3	148,78	1	148,78	40,24	0,000004
x1:x4	488,28	1	488,28	132,062	0,0
x2:x3	442,53	1	442,53	119,688	0,0
x2:x4	294,03	1	294,03	79,524	0,0
x3:x4	657,03	1	657,03	177,702	0,0
Falta de ajuste	1199,69	6	199,95	54,078	0,0
Erro puro	70,25	19	4,28		
Total da soma dos quadrados	20128,00	35			

\*: Fatores não significativos (p-valor > 0,05).

**Tabela 13** - Análise de Variância da Etapa I para a variável resposta Remoção de nitrogênio amoniacal.

Variáveis	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	F-valor	p-valor
pH (x1)	2595,196	1	2595,196	670,7255	0,0
Tempo (x2)	407,143	1	407,143	105,2256	0,000014
Rel. Molar (x3)	184,845	1	184,845	47,7730	0,0015
Fonte de magnésio(x4)	66,217	1	66,217	17,1138	0,0047
x1:x2	0,068	1	0,068	0,0176	0,49*
x1:x3	200,553	1	200,553	51,8328	0,000063
x1:x4	2,359	1	2,359	0,6096	0,27*
x2:x3	614,392	1	614,392	158,7890	0,000001
x2:x4	51,22	1	51,22	13,2376	0,0092
x3:x4	137,641	1	137,641	35,5732	0,000035
Falta de ajuste	1091,315	6	181,886	47,0082	0,000001
Erro puro	73,515	19	3,869		
Total da soma dos quadrados	5424,465	35			

\*: Fatores não significativos (p-valor > 0,05).

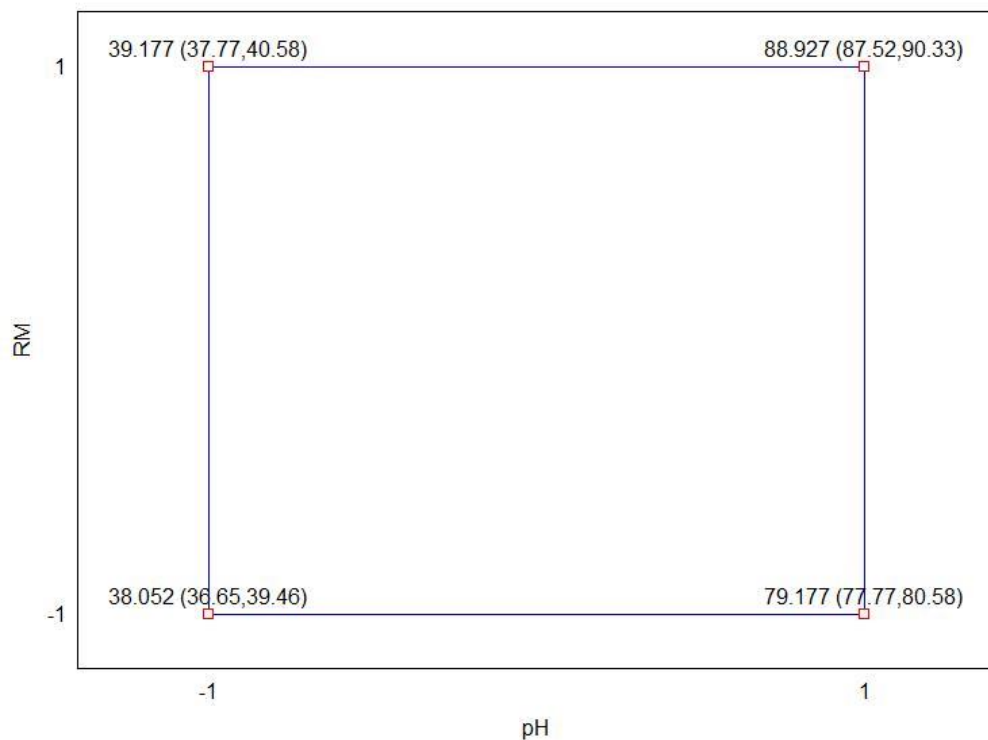
De acordo com a Tabela 12 para a variável resposta remoção de ortofosfatos, verificou-se que as variáveis independentes (pH, tempo de reação e relação molar) são significativas, exceto a variável fonte de magnésio (x4), porém esta variável torna-se importante para o processo de remoção visto as suas interações significativas com as demais variáveis. Dentre as interações de segunda ordem verificou-se que a interação entre as variáveis pH e tempo (x1:x2) não foi significativa

Na Tabela 13 constata-se que todas as variáveis independentes (pH, tempo de reação e relação molar) para a variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal foram significativas, com isso confirma-se a importância destas variáveis para remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal. Em relação às interações verificou-se que as interações entre pH e tempo (x1:x2) e pH e fonte de magnésio (x1:x4) não foram significativas.

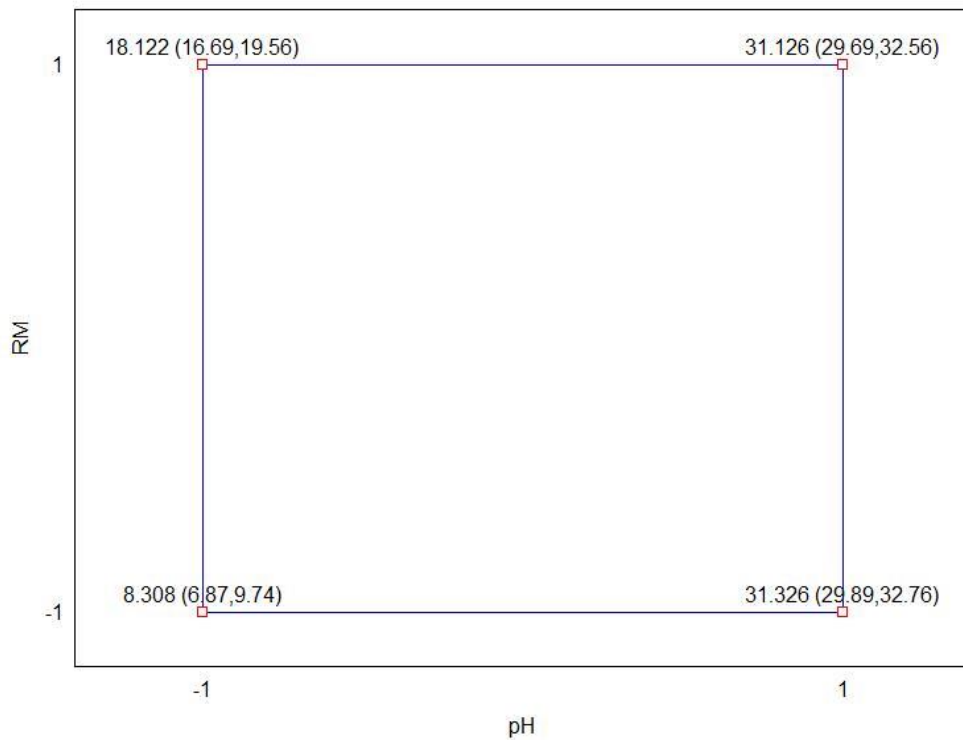
Vale ressaltar que para todos os ensaios realizados nesta Etapa a eficiência de remoção de ortofosfatos aumentou de 40,5% para 81,5% conforme o pH aumentou de 9 para 11. Possivelmente, devido ao fato, de que outros compostos podem ter sido formados e precipitados junto com os ânions  $\text{PO}_4^{-3}$  (STUMM; MORGAN, 1996).

Na Figura 5 é mostrada a interação entre as variáveis pH e a relação molar (x1:x3), para a variável resposta Remoção de Ortofosfatos. Na Figura 6 é apresentada a mesma interação (x1:x3), porém para a variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacal.

**Figura 5** – Gráfico de interação entre as variáveis pH (9 e 11) e relação molar Mg:P (RM - 1:1 e 8:1) para a variável resposta Remoção Ortofosfatos (%) na Etapa I.



**Figura 6** – Gráfico de interação entre as variáveis pH (9 e 11) e relação molar Mg:P (RM - 1:1 e 8:1) para variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%), na Etapa I.



Como se pode observar nas Figuras 5 e 6, quando foi utilizado o maior nível para a variável pH (11) atingiu-se as melhores eficiências de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal, aproximadamente 88,9% e 31,3%, respectivamente.

Quando relação molar foi aumentada em pH 9 não houve diferença significativa para a remoção de ortofosfatos. No entanto, em pH 11 a remoção de ortofosfatos aumentou, mesmo quando a relação molar foi de 1:1 (Mg:P). Verificou-se que a maior eficiência de remoção foi obtida no nível +1 (pH 11 e RM 8:1) para ambas variáveis independentes (pH e relação molar).

Em relação à variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacal, pode-se observar que as melhores eficiências de remoção foram atingidas em pH 11, porém quando aumentou-se a relação molar de 1:1 para 8:1, nesta faixa de pH, as remoções de nitrogênio amoniacal foram similares.

Como pode ser observado (Figuras 5 e 6), nos ensaios com pH 11 houve as melhores eficiências de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal. Do mesmo modo, Huang, Liu e Ding (2015) obtiveram eficiência de remoção de fósforo total de 96% em pH 10. Além disso, os mesmos autores afirmam que, em valores de pH acima

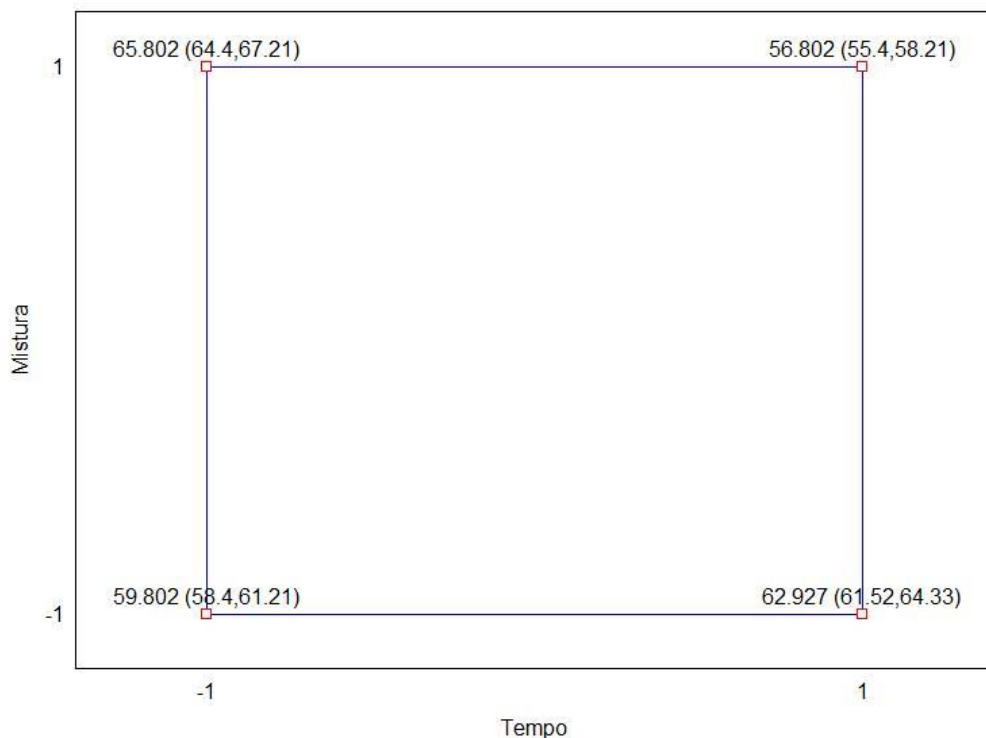
de 10 e com a presença de  $\text{Ca}^{2+}$  a remoção de fósforo na forma de hidroxiapatita foi favorecida, pois compete com a formação de estruvita durante o processo de precipitação em efluentes reais, que contém grande variedade de íons.

Segundo Song et al. (2007) a eficiência de remoção de fósforo aumenta na faixa de pH 8,0 a 9,5 e mantém-se estável a 90% na faixa de pH de 9,5 a 11, depois diminui rapidamente de 90% para 40% na faixa de pH de 11 a 12. Isto ocorre devido ao fato da solubilidade da estruvita diminuir com o aumento do pH, e aumentar novamente quando o pH atinge faixas superiores a 11.

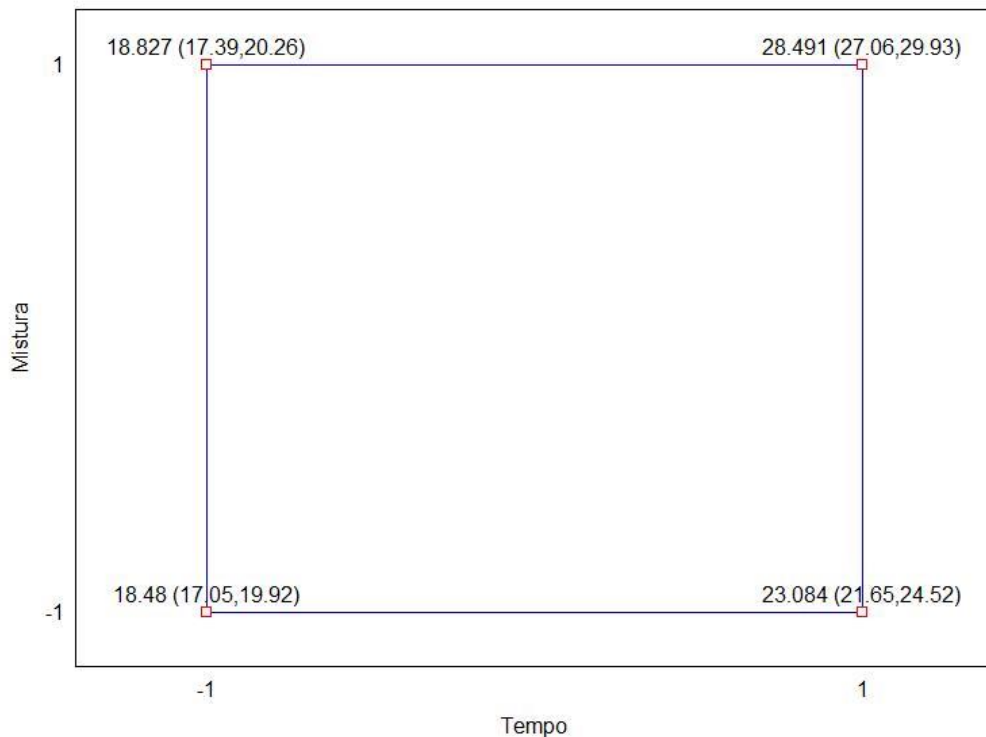
Saidou et al. (2009) afirmam que quando o pH aumenta de 7 para 9 ocorre um aumento nas espécies de  $\text{HPO}_4^{2-}$ , sendo este a principal forma de fosfato para precipitação de estruvita e, conseqüentemente, resulta em um aumento na eficiência de remoção de fosfatos.

A interação significativa verificada entre as variáveis tempo de reação e fonte de magnésio ( $\text{x}_2:\text{x}_4$ ) pode ser observada nas Figuras 7 e 8.

**Figura 7** - Gráfico de interação entre as variáveis tempo (30 e 90 min) e fonte de magnésio ( $\text{MgCO}_3$  e  $\text{MgCl}_2$ ) para a variável resposta remoção de Ortofosfatos (%).



**Figura 8** – Gráfico de interação entre as variáveis tempo (30 e 90 min) e fonte de magnésio ( $MgCO_3$  e  $MgCl_2$ ) para a variável resposta Remoção de Nitrogênio Amoniacal (%).



De modo geral, é possível observar que para a variável resposta remoção de ortofosfatos ocorreu a melhor eficiência no tempo de reação de 30 minutos com a fonte de magnésio  $MgCl_2$ . Isto pode indicar que o processo de precipitação com  $MgCl_2$  é rápido, devido a rápida dissociação dos íons  $Mg^{2+}$  e sua ligação com os compostos  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$ . Já quando utilizou-se o  $MgCO_3$ , a melhor eficiência ocorreu no tempo de reação de 90 minutos, por se tratar de um reagente que necessita de maior tempo para dissociação de seus íons (MUNCH; BARR, 2001).

De fato, quando foi utilizado o reagente  $MgCO_3$  com o tempo de 90 minutos, este apresentou eficiência média de remoção de ortofosfatos de 62,9%, e no caso do  $MgCl_2$  a eficiência de remoção foi de 56,8%. Com base neste resultado pode-se concluir que nesta condição é mais interessante utilizar  $MgCO_3$ , visto seu menor custo. Por outro lado, para aplicações a serem desenvolvidas em um curto espaço de tempo, o reagente  $MgCl_2$  é o mais viável devido ao seu rápido processo de dissociação.

Song et al. (2007) obtiveram remoção de ortofosfatos de até 90% em pH na faixa de 9 a 11 e tempo de reação de 15 minutos, para efluente sintético de suinocultura, e  $MgCl_2$  como fonte de magnésio. Com isso, estes autores afirmaram

que esta pequena faixa de tempo foi o suficiente para o processo se estabilizar e atingir o máximo de remoção de fosfatos.

Em relação à variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal para a variável tempo de reação no nível -1 (30 minutos) as eficiências de remoção foram de aproximadamente 18% para as duas fontes de magnésio, porém quando aumentou o tempo de reação para 90 minutos a maior eficiência foi de 28,4% quando utilizou-se  $MgCl_2$ .

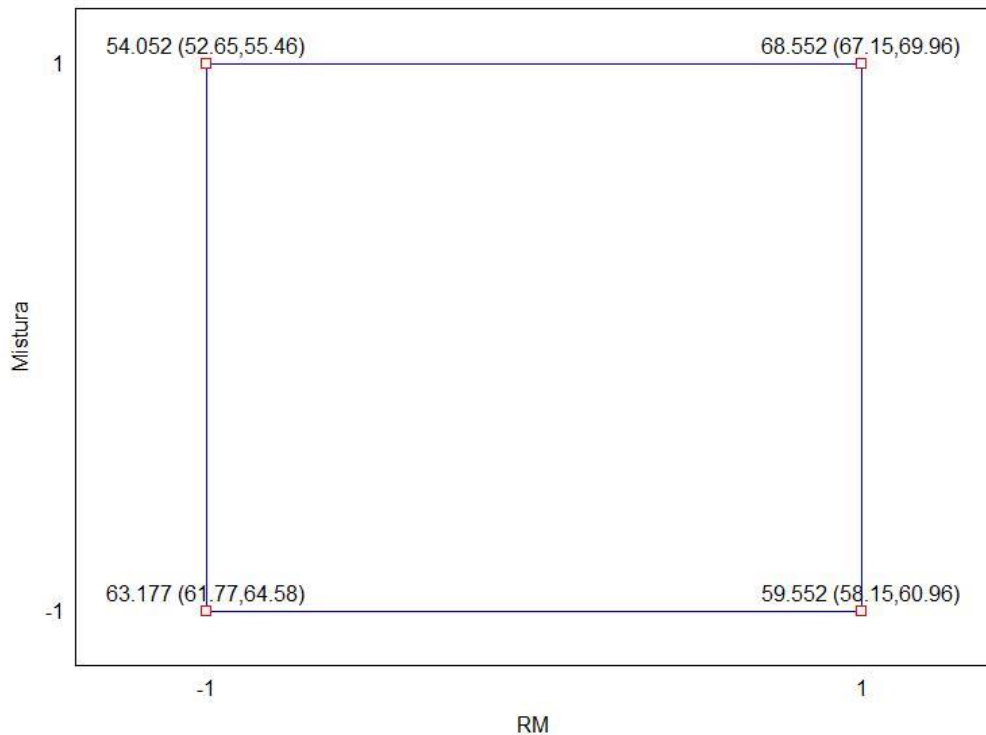
Escudero et al. (2015) utilizando uma mistura de efluentes tratados via processo anaeróbio, obtiveram 96% de eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal em cerca de 30 segundos de reação, e pH 9. Porém os efluentes utilizados no estudo de Escudero et al. apresentavam concentrações de nitrogênio amoniacal maiores que 2000mg/L, o que favorece a remoção deste.

A melhor eficiência de remoção de ortofosfatos quando utilizou-se  $MgCO_3$  foi em média de 62,9%, no tempo de reação de 90 minutos. Xavier et al. (2014) utilizando sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo e fonte de magnésio alternativa,  $Mg(OH)_2$ , obtiveram 97,4% e 98,3% de remoção de fosfatos em pH 8 e 10, respectivamente. Estes autores utilizaram o processo de *stripping* de  $CO_2$  para remoção de alcalinidade antes da precipitação de estruvita, o que favorece a redução da força iônica e em consequência a formação de estruvita relativamente pura.

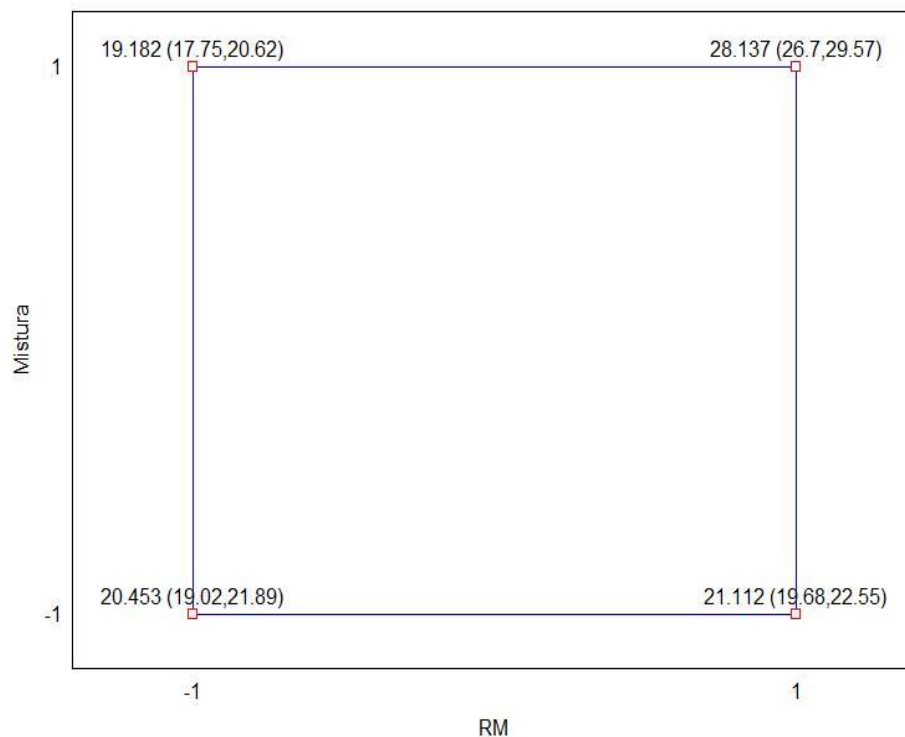
Em relação à remoção de nitrogênio amoniacal, para a fonte de magnésio  $MgCO_3$  a eficiência média foi de 23%. Shin e Lee (1998), utilizando água do mar como fonte de magnésio para precipitação de estruvita removeram de 62% a 72% de nitrogênio amoniacal em efluente de indústria de refrigerante, e a remoção de fósforo total foi de 95% a 99%. Estes resultados foram obtidos em pH 10,5 e tempo de reação de 60 minutos.

Observa-se nas Figuras 9 e 10 a interação entre as variáveis relação molar:fonte de magnésio (x3:x4) para as variáveis respostas remoção de ortofosfatos e de nitrogênio amoniacal, respectivamente.

**Figura 9** - Interação entre as variáveis relação molarMg:P (RM - 1:1 e 8:1) e fonte de magnésio ( $\text{MgCO}_3$  e  $\text{MgCl}_2$ ) para a variável resposta remoção de ortofosfatos (%).



**Figura 10** -Interação entre as variáveis relação molar Mg:P (RM - 1:1 e 8:1) e fonte de magnésio ( $\text{MgCO}_3$  e  $\text{MgCl}_2$ ) para a variável resposta remoção de nitrogênio amoniacal (%).



A partir da Figura 9 pode-se observar um aumento da remoção de ortofosfatos quando utilizado a relação molar em 8:1, com  $\text{MgCl}_2$ , como fonte de magnésio. Nesta

interação a melhor eficiência foi alcançada nas condições de 8:1 (Mg:P) e com  $MgCl_2$ . Porém, na relação molar 1:1 a melhor eficiência de remoção de ortofosfatos ocorreu com o uso de  $MgCO_3$ .

Em relação a segunda variável resposta, ocorreu novamente a melhor eficiência nas condições de relação molar 8:1 e o uso do  $MgCl_2$  como fonte de magnésio, onde a remoção de nitrogênio amoniacal foi de aproximadamente 28%. No caso da relação molar 1:1 não houve diferença de remoção para ambas as fontes de magnésio.

Quando foi utilizada a relação molar 1:1 obteve-se em média 54% de remoção de ortofosfatos com o reagente  $MgCl_2$ . Stratful, Scrimshaw e Lester (2001) obtiveram eficiência de remoção de 88% de ortofosfatos em relação molar (Mg:P:N) 1:1:1,9 e pH 10. Estes autores afirmaram que removeram os nutrientes na forma de estruvita, porém utilizaram um efluente sintético que favorece a nucleação homogênea.

Vale ressaltar que, para a maior relação molar (Mg:P) e  $MgCl_2$  como fonte de magnésio, ocorreu o aumento das eficiências de remoção de ortofosfatos e de nitrogênio amoniacal. Da mesma maneira, Ledesma (2011) observou em seu estudo que as remoções de fósforo do esgoto sanitário variaram de 1 a 96% quando a concentração de magnésio foi de 1,1 a 3 mM e pH entre 8 e 10,5. Deste modo, há uma tendência em aumentar a remoção de fósforo quando se aumenta a disponibilidade de magnésio e o valor de pH.

Ainda, foi possível observar que, em relação ao nitrogênio amoniacal, as melhores eficiências foram obtidas na Etapa Preliminar. Isso pode estar relacionado ao fato de terem sido testados valores mais altos de pH na etapa 1, o que desloca o equilíbrio  $NH_3/NH_4^+$  favorecendo o aumento das concentrações de nitrogênio na forma de  $NH_3$ , com conseqüente redução da disponibilidade de  $NH_4^+$  dificulta a precipitação de estruvita (WANG et al., 2005).

El Diwani et al. (2007) verificaram que a melhor eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal e formação de estruvita do sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo foram obtidas na faixa de pH entre 9,6 a 10, e diminuíram substancialmente em pH 11.

Do mesmo modo que para a Etapa Preliminar realizou-se também na Etapa I as análises de alcalinidade e pH final. Como se sabe o drenado da desidratação mecânica do lodo de digestor anaeróbio utilizado nesta etapa foi da segunda coleta e este apresentou concentração de alcalinidade de 1342 mgCaCO<sub>3</sub>/L e pH 8,7. Após a correção do pH com NaOH (1N) e o período de reação, estes ensaios apresentaram uma variação de alcalinidade entre 1360 a 2875 mgCaCO<sub>3</sub>/L e para o pH as faixas variaram entre 8,4 a 11,2.

#### 5.4 ANÁLISES DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X

As análises de Difração de Raio-X foram realizadas no Laboratório de Análises por Técnicas de Raios-X/UEL. Para estas análises foram selecionadas as amostras que apresentaram as maiores eficiências de remoção de ortofosfatos. Na Figura 11 é apresentada uma imagem do precipitado formado após o processo de secagem.

**Figura 11** - Precipitado formado após o processo de secagem.



Fonte: Autoria Própria

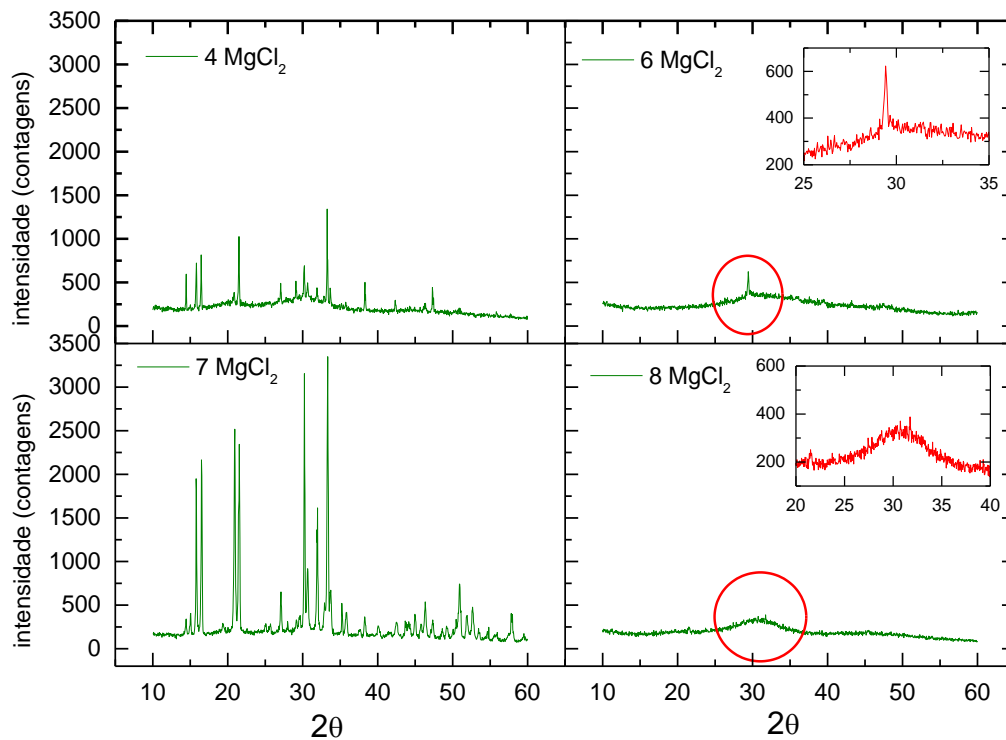
Na Tabela 14 estão relacionados os ensaios da Etapa Preliminar, e as respectivas condições para os quais foram realizadas as análises de DRX, com o uso MgCl<sub>2</sub> como fonte de magnésio, onde foi possível verificar a presença de estruvita nos ensaios 4, 7 e 8. Enquanto o ensaio 6 apresentou apenas um pico característico da estruvita.

**Tabela 14** - Eficiências de remoção de P-PO<sub>4</sub> e N-NH<sub>4</sub> e resultados da análise de DRX para ensaios utilizando como fonte de magnésio MgCl<sub>2</sub> – Etapa preliminar.

Teste	Condição			E% P-PO <sub>4</sub>	E% N-NH <sub>4</sub>	Análise DRX
	pH	Tempo	RM			
1	8	30min	1:1	9	16	-
2	10	30min	1:1	65	24	-
3	8	90min	1:1	20	17	-
4	10	90min	1:1	80	63	Estruvita
5	8	30min	8:1	3	17	-
6	10	30min	8:1	90	62	Somente 1 pico
7	8	90min	8:1	32	20	Estruvita
8	10	90 min	8:1	87	66	Estruvita

Na Figura 12, pode ser observado os difratogramas das análises de DRX dos testes 4, 6, 7 e 8 da Etapa preliminar. Os difratogramas dos testes 4 e 7 apresentam diversos picos que se referem a estruvita. O teste 6 apresenta apenas um pico de estruvita, enquanto o teste 8 apresenta picos discretos.

**Figura 12** –Difratograma de raios – X dos testes 4, 6, 7 e 8 da Etapa preliminar.



Conforme demonstrado na Figura 12 constata-se que as condições utilizadas para o Teste 4 (pH 10; tempo de reação 90 minutos e relação molar Mg:P 1:1) foram suficientes para atingir os dois propósitos deste trabalho que foram: a remoção de ortofosfatos e produção de estruvita.

Song et al. (2007) constataram que a maior produção de estruvita ocorreu em uma faixa de pH entre 9,5 a 10,5, onde obtiveram remoção de 93% de ortofosfatos. A faixa utilizada para a remoção de ortofosfatos atende também a faixa adequada para formação de estruvita, pois segundo Snoeyink e Jenkins (1980) a solubilidade da estruvita diminui com o aumento do pH de 8 a 10 e aumenta novamente em pH superior a 11.

Uysal et al. (2010) obtiveram uma remoção de 95% e 89,35% para ortofosfatos e nitrogênio amoniacal, respectivamente, a partir do efluente do digestor anaeróbico de lodo, onde atingiram a precipitação de estruvita, em condição 1,5:1:1 e pH 9. Isso, mostra que as faixas de pH aplicadas (8; 9 e 10) são encontradas na literatura e podem favorecer a precipitação de estruvita.

Para a fonte de magnésio  $MgCO_3$ , não foi identificado nenhum pico de estruvita, nas faixas de pH, tempo de mistura e relação molar estudadas, como pode

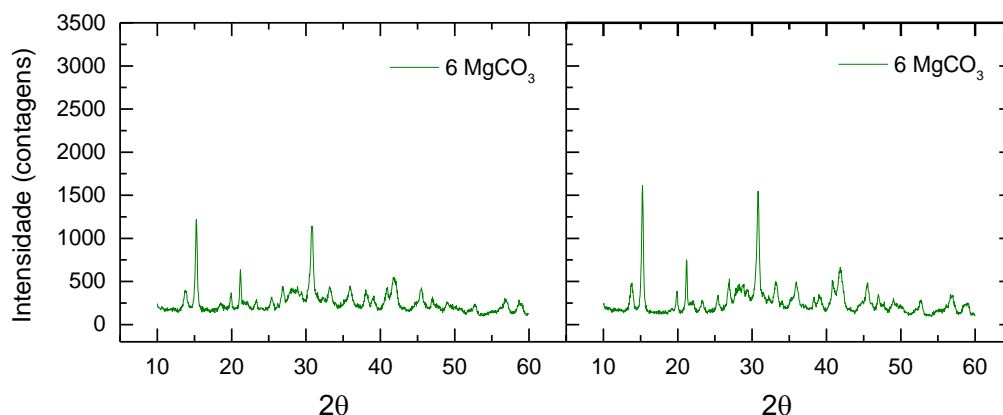
ser observado na Tabela 15, onde são mostradas as análises de DRX para os Testes 6 e 7.

**Tabela 15** - Eficiências de remoção de P-PO<sub>4</sub> e N-NH<sub>4</sub> e da análise de DRX quando utilizou como fonte de magnésio MgCO<sub>3</sub>.- Etapa preliminar

Teste	Condição			E% P-PO <sub>4</sub>	E% N-NH <sub>4</sub>	Análise DRX
	pH	Tempo	RM			
1	8	30min	1:1	23	8	-
2	10	30min	1:1	65	19	-
3	8	90min	1:1	30	7	-
4	10	90min	1:1	68	28	-
5	8	30min	8:1	27	11	-
6	10	30min	8:1	73	40	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
7	8	90min	8:1	43	15	Mg <sub>5</sub> (CO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>
8	10	90 min	8:1	73	44	-

Na Figura 13 são apresentados os difratogramas dos Testes 6 e 7 com o uso de MgCO<sub>3</sub>, como fonte de magnésio, na Etapa preliminar. Porém, como pode ser observado, a partir dos picos presentes nos difratogramas não foi identificado estruvita, somente a presença de MgCO<sub>3</sub>.

**Figura 13** – Difratograma de raios – X do teste 6 e 7 da Etapa preliminar.



A não formação de estruvita nos ensaios em que se utilizou MgCO<sub>3</sub>, pode ser devido ao fato do reagente utilizado ser de baixa pureza e difícil dissociação de seus íons. A presença de outros elementos na fonte de magnésio pode levar a formação de outros compostos em vez de estruvita.

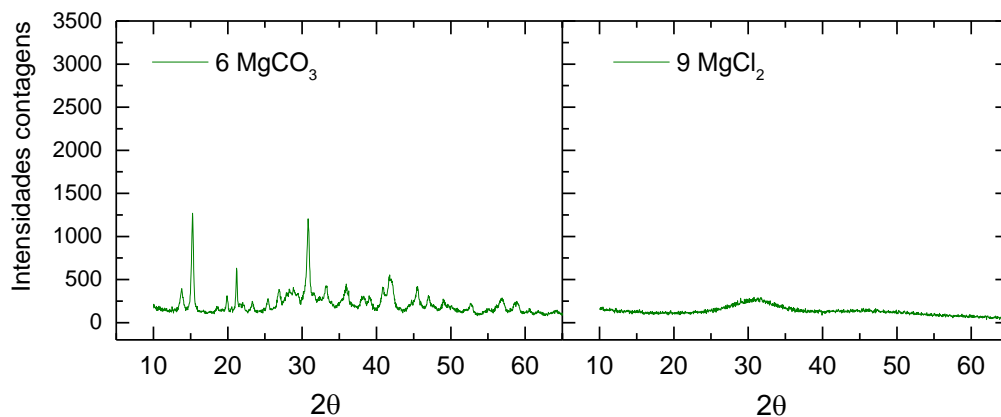
Na Etapa I também realizou-se as análises de DRX para as duas fontes de magnésio. Em ambos os ensaios com  $MgCO_3$  e  $MgCl_2$  que foram submetidos ao DRX não foram encontrados a presença de estruvita em seus difratogramas. Na Tabela 16 encontram-se os respectivos resultados de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal.

**Tabela 16** - Eficiências de remoção para P- $PO_4$  e N- $NH_4$ , bem como as análises de DRX para a Etapa I.

Teste	Condição				E% P- $PO_4$	E% N- $NH_4$	Análise DRX
	pH	Tempo	RM	Fonte Mg			
1	9	30min	1:1	$MgCO_3$	52	14,1	-
2	11	30min	1:1	$MgCO_3$	76	23,1	-
3	9	90min	1:1	$MgCO_3$	41	8,7	-
4	11	90min	1:1	$MgCO_3$	79	33,7	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
5	9	30min	8:1	$MgCO_3$	22	11,3	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
6	11	30min	8:1	$MgCO_3$	84	23,2	$Mg_5(CO_3)_4(OH)_2(H_2O)_4$
7	9	90min	8:1	$MgCO_3$	50	11,9	-
8	11	90min	8:1	$MgCO_3$	77	35,8	-
9	9	30min	1:1	$MgCl_2$	38,5	2,9	-
10	11	30min	1:1	$MgCl_2$	84	40,2	Não identificado
11	9	90min	1:1	$MgCl_2$	16	5,4	-
12	11	90min	1:1	$MgCl_2$	73	26	Não identificado
13	9	30min	8:1	$MgCl_2$	41	8	-
14	11	30min	8:1	$MgCl_2$	95	22,1	-
15	9	90min	8:1	$MgCl_2$	38	39	-
16	11	90min	8:1	$MgCl_2$	95	41,2	Não identificado

A Figura 14 apresenta os difratogramas dos Testes 6 e 10, em que foram utilizados como fonte de magnésio, respectivamente  $MgCO_3$  e  $MgCl_2$ .

**Figura 14**—Difratograma de raios – X dos testes 6 e 10 da Etapa I.



Já para os ensaios que utilizaram  $MgCl_2$  também não foram identificados a presença de estruvita, além disso, não foi possível uma identificação do composto precipitado, sendo necessário análises mais específicas para obter maiores informações da amostra.

Song et al. (2007) verificaram que para pH maior ou igual a 11 a precipitação de estruvita era prejudicada. Uma razão é que a presença de íons  $Mg^{2+}$  é reduzida para ocorrer a cristalização de estruvita e também ocorre a conversão de  $NH_4^+$  em  $NH_3$ , que não pode ser removido na forma de estruvita.

Hao et al. (2008), utilizando efluente sintético, observaram que a produção de estruvita ocorreu melhor em pH 7,5 e a partir da elevação do pH até 10,5 havia uma diminuição gradual em sua formação, por outro lado em  $pH > 10,5$  ocorria redução abrupta de estruvita na solução.

RAHMAN et al. (2014) afirmaram que o aumento do pH produz núcleos mais densos podendo ser a causa da produção de cristais de estruvita menores. Valores de pH acima de 10 no processo de precipitação não são apenas responsáveis por partículas menores, mas também por diferentes tamanhos de cristais. Por outro lado, o maior tempo de contato do cristal pode aumentar o seu tamanho significativamente.

Nota-se na literatura, de modo geral, que a remoção de ortofosfatos, por meio da precipitação de estruvita, resulta em melhores eficiências em  $pH < 10$ . Já em soluções de pH 11 levariam a redução de sua eficiência, sendo assim, pode-se observar neste trabalho que houve a remoção de fósforo em todas as faixas de pH estudadas, porém a precipitação da estruvita ocorreu somente em uma faixa de pH menor ou igual a 10. De acordo com Wild et al. (1997) a formação de estruvita ocorre de maneira distinta, devido cada efluente estudado apresentar características como a solubilidade e equilíbrio químico diferentes.

## 5.5 ANÁLISES DE MEV E EDS

As análises de MEV e EDS foram realizadas para o Teste 4 da Etapa Preliminar, onde nesta foi constatado a presença de estruvita por meio da análise de DRX. Assim, estas análises fornecem mais informações da amostra e, além disso,

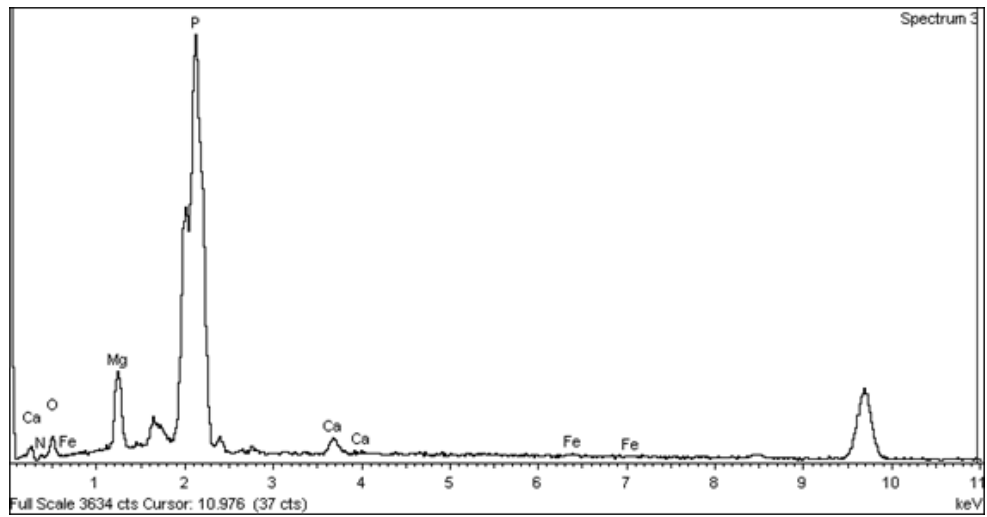
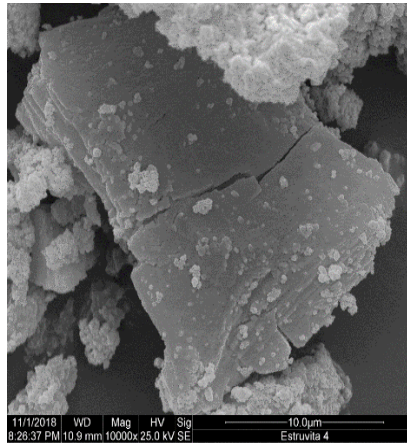
indica a presença de outros íons. As Figuras 15, 16 e 17 mostram as imagens dos cristais formados e os espectrogramas.

O precipitado analisado apresentou formas características da estruvita, comprovando os resultados do DRX. Nas imagens nota-se a presença de estruturas com fissuras, que podem estar relacionadas ao processo de moagem da amostra após a secagem em estufa.

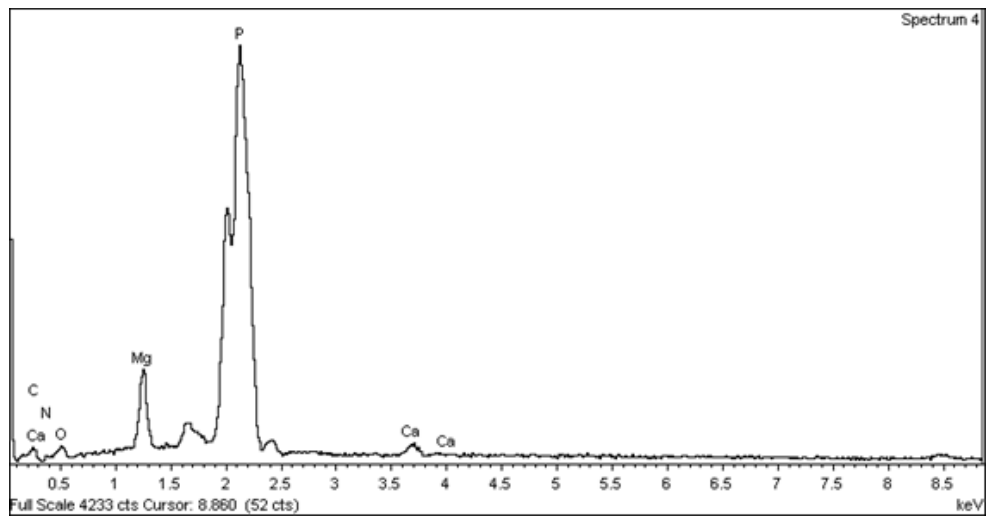
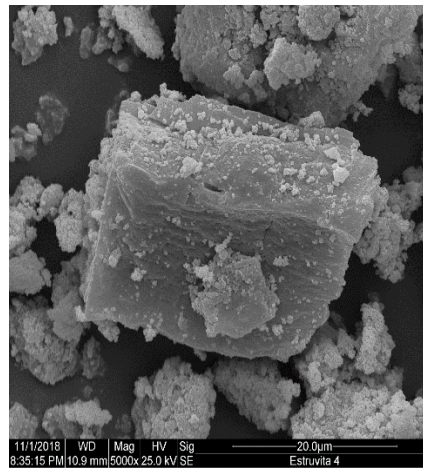
Nos espectrogramas do EDS foram verificadas elevadas concentrações dos elementos magnésio e fósforo, que são constituintes da estruvita, enquanto as concentrações de nitrogênio foram baixas. É importante salientar que no caso do nitrogênio, devido ao seu baixo peso molecular, o equipamento utilizado para o EDS pode não detectá-lo adequadamente. Além disso, a análise de EDS identificou a presença dos elementos: cálcio, oxigênio e ferro. Pelo fato de ter usado um efluente real, detectou-se a presença de diferentes elementos em sua constituição.

Ainda, por meio dos espectrogramas verificou-se que o elemento que apresentou a maior concentração foi o oxigênio, que também está presente na fórmula química da estruvita. Outro elemento encontrado nas amostras foi o carbono.

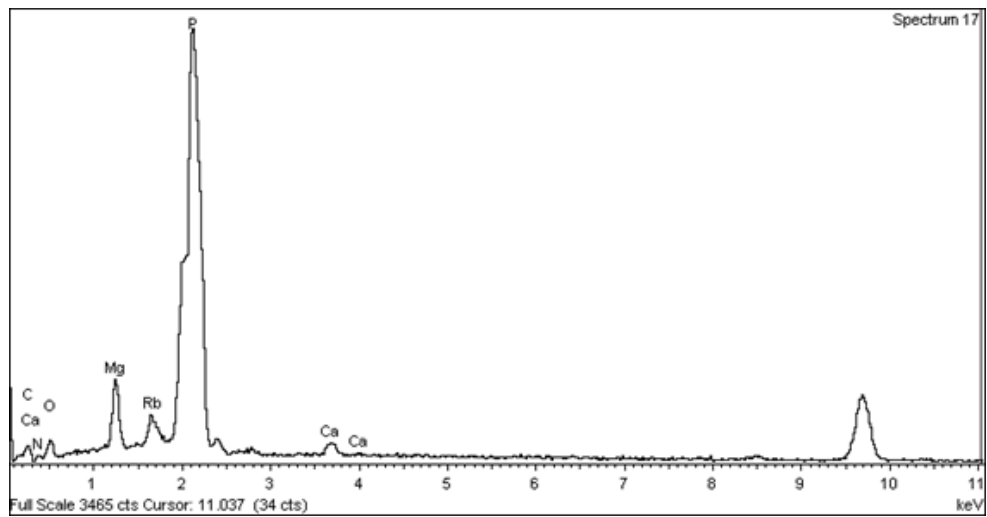
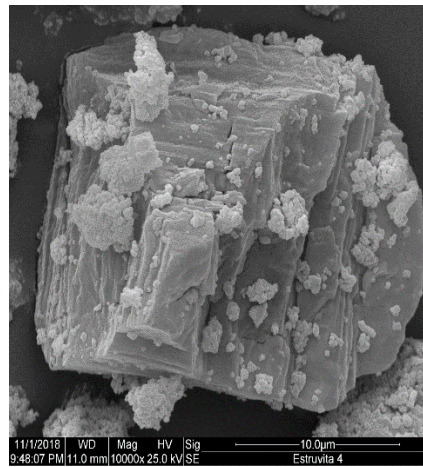
**Figura 155** - MEV e EDS dos sólidos coletados na amostra do teste 4, nas seguintes condições: pH: 10; tempo de reação: 90 minutos; RM: 1:1 com o uso de  $MgCl_2$ .



**Figura 166** - MEV e EDS dos sólidos coletados na amostra do teste 4, nas seguintes condições: pH: 10; tempo de reação: 90 minutos; RM: 1:1 com o uso de  $MgCl_2$ .



**Figura 177** - MEV e EDS dos sólidos coletados na amostra do teste 4, nas seguintes condições: pH: 10; tempo de reação: 90 minutos; RM: 1:1 com o uso de  $MgCl_2$ .



## 6 CONCLUSÃO

Com base no estudo, para avaliar a remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal do drenado da desidratação mecânica (centrífuga) de lodo de digestor anaeróbio, conclui que:

- os fatores avaliados - pH, tempo de mistura, relação molar e fonte de magnésio, conforme a análise de variância (ANOVA), são significativos na remoção de ortofosfatos na presença dos íons magnésio e nitrogênio. Dentre os fatores avaliados o pH foi o mais significativo para o processo;

- com relação às fontes de magnésio utilizadas verificou-se em alguns ensaios, que o reagente  $MgCO_3$  apresentou eficiências de remoção de ortofosfatos e nitrogênio amoniacal iguais ou até superiores ao  $MgCl_2$ ;

- a formação de estruvita, a partir da inserção de íons de magnésio, foi observada apenas quando utilizou-se o reagente  $MgCl_2$  e pH do meio menor ou igual a 10. Para o reagente  $MgCO_3$  não foram observados sais de estruvita, possivelmente devido a baixa pureza deste reagente e aos íons  $CO_3^{2-}$ , que competem com os íons que compõem a estruvita e formam outros compostos;

- não foi observada a formação de estruvita em estudos com pH acima de 10.

## REFERÊNCIAS

ABBONA, F.; MADSEN, H. L.; BOISTELLE, R. Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration. **Journal of Crystal Growth**, v. 57, n. 1, p. 6-14, 1982.

ADNAN, A.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization examining the process feasibility. **Journal of environmental engineering and science**, v. 2, n. 5, p. 315-324, 2003.

AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. 137p. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Universidade de São Paulo, 2012.

ALI, M. I. Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, n. 3, p. 344-356, 2007.

APHA, AWWA, WPCF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20<sup>th</sup>. Edition. Washington, 2005.

BATTISTONI, P.; FAVA, G.; PAVAN, P.; MUSACCO, A.; CECCHI, F. Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. **Water Research**, v. 31, n. 11, p. 2925-2929, 1997.

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. A solubility and thermodynamic study of struvite. **Environmental technology**, v. 28, n. 9, p. 1015-1026, 2007.

BOUROPOULOS, N. C., KOUTSOUKOS, P. G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 213, n. 3, 381–388, 2000

BRAGA, Benedito. **Introdução à engenharia ambiental**. 2ª edição. São Paulo: Person Prentice Hall, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 357, 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, 2005.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional de Meio Ambiente. **Resolução nº 359, 3 de maio de 2005**. Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo o território nacional e dá outras providências. Brasília, 2005.

CASSINI, S. T.; CHERNICHARO, C. A. L.; ANDREOLI, C. V.; FRANÇA, M.; BORGES, E. S. M.; GONÇALVES, R. F. Hidrólise e atividade anaeróbia em lodos. In: **Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás**. Rio de Janeiro: ABES/Rima, 2003. cap.2, p. 11-52.

ÇELEN, I.; TÜRKER, M. Recovery of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents. **Environmental technology**, v. 22, n. 11, p. 1263-1272, 2001.

CHAO, I. R. S. **Remoção de fósforo de efluentes de estações de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água**. 2006. 157p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária). Universidade de São Paulo, 2006.

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

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

DAWSON, C. J.; HILTON, J. Fertiliser availability in a resource-limited world: Production and recycling of nitrogen and phosphorus. **Food Policy**, v. 36, p. 14-22, 2011.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. Porto Alegre-RS. EdiPUCRS, 2007.

DOYLE, J.D.; OLDRING, K.; CHURCHLEY J.; PARSONS, S.A. Struvite formation and the fouling propensity of different materials. **Water Research**, v. 36, n. 16, 3971–3978, 2002.

DURRANT, A.E.; SCRIMSHAW, M.D.; STRATFUL, I.; LESTER, J.N. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry. **Environmental Technology**, v. 20, n. 7, 749–758, 1999.

EL DIWANI, G.; EL RAFIE, S.; EL IBIARI, N. N.; EL-AILA, H. I. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. **Desalination**, v. 214, n. 1-3, p. 200-214, 2007.

ESCUDERO, A.; BLANCO, F.; LACALLE, A.; PINTO, M. Struvite precipitation for ammonium removal from anaerobically treated effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 413-419, 2015.

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

FYTIANOS, K.; VOUDRIAS, E.; RAIKOS, N. Modelling of phosphorus removal from aqueous and wastewater samples using ferric iron. **Environmental Pollution**, v. 101, n. 1, p. 123-130, 1998.

GATERELL, M. R.; GAY, R.; WILSON, R.; GOCHIN, R. J.; LESTER, J. An economic and environmental evaluation of the opportunities for substituting phosphorus recovered from wastewater treatment works in existing UK fertiliser markets. **Environmental Technology**, v. 21, n. 9, p. 1067-1084, 2000.

GUNAY, A.; KARADAG, D.; TOSUN, I.; OZTURK, M. Use of magnesit as a magnesium source for ammonium removal from leachate. **Journal of Hazardous Materials**, v. 156, n. 1-3, p. 619-623, 2008.

HANHOUN, M.; MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; BISCANS, B.; FRÈCHE, M.; PIBOULEAU, L. Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. **Chemical engineering journal**, v. 167, n. 1, p. 50-58, 2011.

HAO, X. D.; WANG, C. C.; LAN, L.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and  $\text{Ca}^{2+}$ . **Water Science and Technology**, v. 58, n. 8, p. 1687-1692, 2008.

HUANG, H.; ZHANG, D.; ZHAO, Z.; ZHANG, P.; GAO, F. Comparison investigation on phosphate recovery from sludge anaerobic supernatant using the electrocoagulation process and chemical precipitation. **Journal of Cleaner Production**, v.141, p. 429-438, 2017.

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

HUANG, H.; XU, C.; ZHANG, W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. **Bioresource technology**, v. 102, n. 3, p. 2523-2528, 2011.

JORDAAN, E. M.; ACKERMAN, J.; CICEK, N. Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation. **Water Science and Technology**, v. 61, n. 12, p. 3228-3234, 2010.

KABDASLI, I.; PARSONS, S.A.; TUNAYA, O. Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. **Croatica Chemica Acta**, v. 79, n. 2, 243–251, 2006.

KORCHEF, A.; SAIDOU, H.; AMOR, M. B. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO<sub>2</sub> removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations. **Journal of hazardous materials**, v. 186, n. 1, p. 602-613, 2011.

LAHAV, O.; TELZHENSKY, M.; ZEWUHN, A.; GENDEL, Y.; GERTH, J.; CALMANO, W.; BIRNHACK, L. Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg (II) source. **Separation and purification technology**, v. 108, p. 103-110, 2013.

LE CORRE, K.S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, A. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, n.6, 433-477, 2009.

LE CORRE, K.S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S.A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. **Journal of Crystal Growth**, v. 283, n. 3, 514-522, 2005.

LEDESMA, L. M. S. **Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 156f. 2014.

LEE, J. E., RAHMAN, M. M., RA, C. S. Dose effects of Mg and PO<sub>4</sub> sources on the composting of swine manure. **Journal of Hazardous materials**, v. 169, n.1, 801–807, 2009.

LEE, S. I.; WEON, S. Y.; LEE, C. W.; KOOPMAN, B. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. **Chemosphere**, v. 51, n. 4, p. 265-271, 2003.

LIU, X.; XIANG, L.; SONG, Y.; QIAN, F.; MENG, X. The effects and mechanism of alkalinity on the phosphate recovery from anaerobic digester effluent using dolomite lime. **Environmental Earth Sciences**, v. 73, n. 9, p. 5067-5073, 2015.

LIU, X.; XU, Z.; PENG, J.; SONG, Y.; MENG, X. Phosphate recovery from anaerobic digester effluents using Ca Mg. **Journal of Environmental Sciences**, v. 44, p. 260-268, 2016.

LIU, Z.; ZHAO, Q.; LEE, D. J.; YANG, N. Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor. **Bioresource technology**, v. 99, n. 14, p. 6488-6493, 2008.

LV, X. M.; SHAO, M. F.; LI, C. L.; LI, J.; GAO, X. L.; SUN, F. Y. A comparative study of the bacterial community in denitrifying and tradicional enhanced biological phosphorus removal processes. **Microbes and Environmentes**, v.29, n.3, p. 261-268, 2014.

MARQUES, J. L. V. **Remoção de fósforo do líquido de descarte de desaguamento do lodo de estações de tratamento de esgoto mediante precipitação de estruvita**. 2010. 111p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica e Sanitária) Universidade de São Paulo, 2010.

MASSEY, M. S.; DAVIS, J. G.; IPPOLITO, J. A.; SHEFFIELD, R. E. Effectiveness of recovered magnesium phosphates as fertilizers in neutral and slightly alkaline soils. **Agronomy journal**, v. 101, n. 2, p. 323-329, 2009.

MAVINIC, DONALD S.; KOCH, F. A.; HUANG, H.; LO, K. V. Phosphorus recovery from anaerobic digester supernatants using a pilot-scale struvite crystallization process. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 6, n. 5, p. 561-571, 2007.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Wastewater Engineering Treatment and Reuse**. 4 Ed. McGraw Hill, USA. 2003.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. 5 Ed. McGraw Hill, Brasil. 2015.

MINO, T.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Microbiology and biochemistry of the enhanced biological phosphate removal process. **Water research**, v. 32, n. 11, p. 3193-3207, 1998.

MOORE, George T. Nutrient Control Design Manual, State of Technology Review Report, Jan. 2009, EPA, United States Environmental Protection Agency, The Cadmus Group.Inc., **Watertown, MA.**

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. **Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção.** V. 1. Rio de Janeiro: PROSAB/FINEP, 2009.

MÜNCH, E. V.; BARR, K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water research**, v. 35, n. 1, p. 151-159, 2001.

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

NEUPANE, D. R.; RIFFAT, R.; MURTHY, S. N.; PERIC, M. R.; WILSON, T. E. Influence of source characteristics, chemicals, and flocculation on chemically enhanced primary treatment. **Water Environment Research**, v. 80, n. 4, 331-338, 2008.

OHLINGER, K. N.; P.E; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. **Journal of Environmental Engineering**, v. 125, n. 8, p. 730-737, 1999.

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

OLIVER, S. L.; RIBEIRO, H. Variabilidade climática e qualidade da água do Reservatório Guarapiranga. **Estudos avançados**, v. 28, n. 82, p. 95-128, 2014.

PARSONS, S. A.; WALL, F.; DOYLE, J.; OLDRING, K.; CHURCHLEY, J. Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works. **Environmental Technology**, v.22, n.11, 1279-1286, 2001.

PASTOR, L.; MANGIN, D.; BARAT, R.; SECO, A. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6285-6291, 2008.

PINTO, H. P. F. **Três estratégias para análise quantitativa ou qualitativa por espectroscopia de fluorescência de raios-x por energia dispersiva**. 2013. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade de São Paulo, 2013.

QUEVEDO, C. M. G.; PAGANINI, W. S. Detergents as a Source of Phosphorus in Sewage: the Current Situation in Brazil. **Water, Air Soil Pollution**, v. 227, n. 1, p. 1-12, 2016.

RAHAMAN, M. S.; ELLIS, N.; MAVINIC, D. S. Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. **Water Science and Technology**, v. 57, n. 5, p. 647-654, 2008.

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.

SAIDOU, H; KORCHEF, A.; MOUSSA, S. B.; AMOR, M. B. Struvite precipitation by the dissolved CO<sub>2</sub> degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. **Chemosphere**, v. 74, n. 2, p. 338-343, 2009.

SEDLAK, Richard I. **Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater: principles and practice**. CRC press, 1991.

SEVIOUR, R. J.; MINO, T.; ONUKI, M. The microbiology of biological phosphorus removal in activated sludge systems. **FEMS Microbiology Reviews**, v. 27, n. 1, p. 99-127, 2003.

SHIN, H.; LEE, S. M. Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. **Environmental technology**, v. 19, n. 3, p. 283-290, 1998.

SHU, L.; SCHNEIDER, P.; JEGATHEESAN, V.; JOHNSON, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, 2211–2216, 2006.

SILVA, L. A. A. **Separação de cristais de estruvita de percolado de lodo por flotação por ar dissolvido**. 2013. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SNOEYINK, V.; JENKINS, D. **Water Chemistry**, John Wiley & Sons, 1980.

SONG, Y.; DAI, Y.; HU, Q.; YU, X.; QIAN, F. Effects of three kinds of organic acids on phosphorus recovery by magnesium ammonium phosphate (MAP) crystallization from synthetic swine wastewater. **Chemosphere**, v. 101, p. 41-48, 2014.

SONG, Y.; YUAN, P.; ZHENG, B.; PENG, J.; YUAN, F.; GAO, Y. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. **Chemosphere**, v. 69, n. 2, p. 319-324, 2007.

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

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: chemical equilibria and rates in natural water**, John Wiley & Sons, 1996.

TAYLOR, A. W.; FRAZIER, A. W.; GURNEY, E. L. Solubility products of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. **Transactions of the Faraday Society**, v. 59, p. 1580-1584, 1963.

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

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral Commodity summaries – Phosphate rock 1996 – 2013**. Disponível em: <[https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/myb1-2013-phosp.pdf](https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/myb1-2013-phosp.pdf)> Acesso em: 08 nov. 2017

UYSAL, A.; YILMAZEL, Y. D.; DEMIRER, G. N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 248-254, 2010.

VON SPERLING, Marcos. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Editora UFMG, 1996.

WANG, J.; BURKEN, J. G.; ZHANG, X.; SURAMPALLI, R. Engineered struvite precipitation: Impacts of component-ion molar ratios and pH. **Journal of Environmental Engineering**, v. 131, n. 10, p. 1433-1440, 2005.

WILD, D.; KISLIAKOVA, A.; SIEGRIST, H. Prediction of recycle phosphorus loads from anaerobic digestion. **Water Research**, v. 31, n. 9, p. 2300-2308, 1997.

WU, QINGZHONG; BISHOP, PAUL L. Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 3, n. 1, p. 21-29, 2004.

XAVIER, L. D.; CAMMAROTA, M. C.; YOKOYAMA, L.; VOLSCHAN, I. Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge. **Water Science and Technology: Water Supply**, v. 14, n. 5, p. 751-757, 2014.

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

ZHANG, H.; FANG, W.; WANG, Y.; SHENG, G., ZENG, R. J.; LI, W.; YU, H. Phosphorus Removal in an Enhanced Biological Phosphorus Removal Process: Roles of Extracellular Polymeric Substances. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 20, p. 11482-11489, 2013.

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

ZOU, H.; WANG, Y. Phosphorus removal and recovery from domestic wastewater in a novel process of enhanced biological phosphorus removal coupled with crystallization. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 87-92, 2016.

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

ZHOU, S.; WU, Y. Improving the prediction of ammonium nitrogen removal through struvite precipitation. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 347-360, 2012.