JUAN CARLOS LÓPEZ CARMONA

**Recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de estruvita a partir de lodo
gerado em processo biológico de tratamento de esgoto**

São Paulo

2017

JUAN CARLOS LÓPEZ CARMONA

**Recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de estruvita a partir de lodo
gerado em processo biológico de tratamento de esgoto**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Mestre em
Ciências

Área de Concentração
Engenharia Hidráulica e Ambiental

Orientador
Professor Titular Roque Passos Piveli

São Paulo

2017

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: JUAN CARLOS LE

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Carmona, Juan Carlos

Recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de estruvita a partir de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto / J. C. Carmona -- versão corr. -- São Paulo, 2017.

125 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental.

1.Fósforo [Remoção] 2.Nitrogênio [Remoção] 3.Tratamento biológico de águas residuárias I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Hidráulica e Ambiental II.t.

A Deus e minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elba Carmona e Jairo López. Aos meus irmãos, Paula López, Eliana López e Johnny López. Aos meus sobrinhos, Julian Pérez e Cristian López. À minha tia Beatriz López por todo seu apoio. Eterno agradecimento.

Ao Professor, Roque Passos Piveli pela oportunidade de empreender este grande projeto. Sem seu apoio, esta pesquisa nunca teria sido realizada.

Aos Professores, Ronan Cleber Contrera e Theo Syrto pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao pessoal do laboratório de saneamento, Fábio e Laerte pela contribuição na aprendizagem dos procedimentos analíticos e pela força que me deram no transporte do sobrenadante do CTH ao nosso laboratório.

Ao pessoal do laboratório de fenômenos de superfície (LFS) do departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, pela realização das análises de MEV-EDS.

Ao Flávio, técnico do laboratório de difração de raios X (LDRX) do instituto de geociências da Universidade de São Paulo, pela execução das análises de difratometria de raios X.

A Wandréa, por sua disposição a me ajudar com todos os processos burocráticos.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa de mestrado e pela bolsa complementar concedida no período de desenvolvimento do Programa de aperfeiçoamento de Ensino (PAE).

Finalmente, a aqueles que fizeram parte da minha vida e que agora não estão mais, por múltiplas razões.

“Seja você quem for, seja qual for a posição social que você tenha na vida, a mais alta ou a mais baixa, tenha sempre como meta muita força, muita determinação e sempre faça tudo com muito amor e com muita fé em Deus, que um dia você chega lá. De alguma maneira você chega lá.”

AYRTON SENNA

RESUMO

A recuperação de nitrogênio e fósforo presente no esgoto tem se tornado uma alternativa bastante promissora para fornecer uma fonte renovável e ecologicamente sustentável de nutrientes para a agricultura e, conseqüentemente, melhorar a qualidade do efluente final do sistema de tratamento.

Os compostos de fósforo, durante o tratamento de esgoto, numa primeira etapa são removidos por processos biológicos, sendo incorporados no lodo pelos organismos heterotróficos ordinários e organismos acumuladores de fósforo (PAOs). Seguidamente, em condições anaeróbias, o fósforo armazenado no lodo pode ser liberado para a fase líquida e em seguida recuperado como estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) num processo de cristalização sob condições controladas. No Brasil, ainda não existem documentados estudos em escala piloto, que simulem condições reais, utilizando sistemas EBPR e reatores de precipitação. Por tal motivo, esta pesquisa foi desenvolvida com o intuito de contribuir com uma melhor compreensão do fenômeno de recuperação de fósforo como cristais de estruvita.

A pesquisa foi dividida em três etapas: 1) Operação da configuração UCT modificado e digestor anaeróbio de lodo misto e testes preliminares no reator de precipitação de estruvita; 2) Delineamento e realização de experimentos de precipitação e 3) caracterização dos sólidos obtidos nos experimentos de precipitação. A primeira etapa consistiu em dar partida ao sistema biológico de remoção de fósforo (UCT modificado) e digestor anaeróbio de lodo, e conseqüentemente a produção do sobrenadante. Paralelamente, foram realizados testes no reator de precipitação. A partir do filtrado e o planejamento fatorial 3^3 , foram definidos o pH, dosagem de magnésio e tempo de detenção hidráulico como fatores que exercem influência na precipitação de estruvita. Definiram-se as remoções de nitrogênio e fósforo como as variáveis respostas ao delineamento experimental. Os resultados mostraram remoções de nitrogênio entre 30 e 40% para pH 8,50 e 9,50, enquanto que remoções de fósforo acima de 80% foram obtidas para uma dosagem de magnésio de 80 mg Mg^{2+}/L e pH 8,50 e 9,50. A influência do tempo de detenção hidráulico não foi significativa tanto na remoção de nitrogênio quanto de fósforo. As imagens obtidas pelas análises de MEV constataram a presença de um sistema ortorrômico, típica dos cristais de estruvita. No entanto, observou-se que os tamanhos dos cristais mudaram consideravelmente em função dos tempos avaliados.

A caracterização dos sólidos por difração de raios X mostrou que na maioria dos experimentos foi obtida estruvita (23 das 27 condições experimentais), seguida de bobierrita e newberita, em alguns casos, phosphamita, biphosphamita e brucita. Para as condições de pH 8,50 e 9,50 foi obtida pureza da estruvita entre 80 e 97%.

Palavras-chave: Tratamento de esgoto. Remoção de Nutrientes. Difração de Raios X. Microscopia Eletrônica de Varredura. Precipitação de Estruvita.

ABSTRACT

The recovery of nitrogen and phosphorus present in sewage has become a very promising alternative to provide a renewable and ecologically sustainable source of nutrients for agriculture and a consequently improve of the final effluent quality of the treatment system.

The phosphorus compounds are initially removed by biological processes, being incorporated in the sludge through phosphorus-accumulating organisms (PAOs). Later, the phosphorus stored under anaerobic conditions in the sludge, is released to the liquid phase and finally recovered as struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) following its crystallization process under a controlled setting. No pilot-scale studies, which simulate the real conditions using EBPR and precipitation reactors, have been documented in Brazil so far. Therefore, this research aimed to contribute to improve the understanding of the phosphorus recovering phenomenon as struvite crystals.

This project was divided in three main stages: 1) Operation of the UCT-modified setting and the anaerobic digester of mixed sludge; 2) Design and performance of precipitation experiments and. 3) Characterization of the obtained solids during the precipitation experiments. At the first stage, the biological system for phosphorus removal (UCT-modified), and the anaerobic sludge digester were initiated, followed by the production of supernatant. Simultaneously, precipitation tests were carried out at the reactor. Following the factorial design, and using the recovered supernatant, the pH, addition of magnesium and hydraulic retention time, were identified as factors influencing the struvite precipitation. The phosphorus and nitrogen removal were defined as the dependent variables for the experimental design. The results showed a nitrogen removal between 30% and 40% for pH values of 8.50 and 9.50, independently of the used magnesium dose. On the otherhand, over 80% of phosphorus removal was attained with addition of magnesium of 80 mg Mg^{2+} /L and pH values of 8.50 and 9.50. The hydraulic retention time have not influenced the total nitrogen and phosphorus removal, but the grain-size of the struvite crystals precipitated.

The characterization of the recovered solids by X-ray diffraction showed that struvite was precipitated in most of the performed experiments (23 of 27 settings), although bobierrite, newberyite, phosphamite, biphosphamite and brucite, were formed as well. The maximum values for struvite pureness, between 80% and 97%, were

obtained with pH values of 8.50 and 9.50. The MEV analyses supported the presence of a orthorhombic crystallographic system, which is a typical feature of struvite.

Keywords: Sewage Treatment. Nutrients Removal. X-Ray Diffraction. Scanning Electron Microscope. Struvite Precipitation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Modelo bioquímico simplificado para as PAOs.	25
Figura 2 - Processo UCT modificado.	27
Figura 3 - Especificação química dos íons envolvidos na precipitação de estruvita e o produto de solubilidade da estruvita em função do pH.....	31
Figura 4 - Morfologia dos cristais de estruvita.	32
Figura 5 - Fluxograma do sistema de tratamento de esgoto, tratamento de lodo e precipitação de estruvita.	42
Figura 6 - Vista geral do sistema biológico de tratamento de esgoto (processo UCT modificado).....	43
Figura 7 - Vista do: a) digestor anaeróbio de lodo e b) sistema de filtração.....	45
Figura 8 - Reator de precipitação.	46
Figura 9 - Ensaios preliminares no jar test.	48
Figura 10 - Transformações de fase da estruvita a temperaturas elevadas.....	51
Figura 11 - Etapas para a secagem das amostras.....	52
Figura 12 - Série de sólidos e volume de lodo primário.	56
Figura 13 - Série de sólidos e volume de lodo secundário.....	57
Figura 14 - Fósforo afluente ao reator de precipitação e remoções de fósforo para as diferentes condições avaliadas nos experimentos, tempo de detenção hidráulica, pH e concentração de magnésio.	61
Figura 15 - Diagramas BoxPlots de remoção de Fósforo.....	62
Figura 16 - Gráfico de interações duplas entre fatores para remoção de Fósforo (primeira ordem).....	63
Figura 17 - Resultados do ANOVA e gráfico de resíduos para o Fósforo.	64
Figura 18 - Nitrogênio afluente ao reator de precipitação e remoções de nitrogênio amoniacal para as diferentes condições avaliadas nos experimentos, tempo de detenção hidráulica, pH e concentração de magnésio.....	66
Figura 19 - Diagramas BoxPlots de remoção de Nitrogênio.	67
Figura 20 - Gráfico de interações entre fatores para Nitrogênio (primeira ordem).	68
Figura 21 - Resultados do ANOVA e gráfico de resíduos para o Nitrogênio.....	69
Figura 22 - pH afluente e efluente ao reator de precipitação de estruvita.	70
Figura 23 - Alcalinidade afluente e efluente ao reator de precipitação de estruvita.	71
Figura 24 - Difractogramas de raios X das amostras para TDH 2h.....	73

Figura 25 - Difrátogramas de raios X das amostras para TDH 3h.....	73
Figura 26 - Difrátogramas de raios X das amostras para TDH 4h.....	74
Figura 27 - Recuperação de estruvita por litro de filtrado.....	77
Figura 28 - MEV dos sólidos coletados nas condições experimentais pH 8,50; 80mg Mg ²⁺ /L e TDH 2,3 e 4h respectivamente.	79
Figura 29 - MEV dos sólidos coletados nas condições experimentais pH 9,50; 80mg Mg ²⁺ /L e TDH 2,3 e 4h respectivamente.	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das diferentes configurações para a remoção de fósforo.	26
Tabela 2 - Características de filtrados de lodos digeridos anaerobicamente.	28
Tabela 3 - Pesquisas realizadas utilizando efluentes de digestores anaeróbios de lodo.	40
Tabela 4 - Dimensões e volumes de cada uma das unidades.	44
Tabela 5 - Combinação dos experimentos.	50
Tabela 6 - Análises físico-químicas.	53
Tabela 7 - Características do esgoto afluente ao processo UCT modificado.	55
Tabela 8 - Caracterização do afluente do reator de precipitação (número de dados=27).	58
Tabela 9 - Remoções de Fósforo e nitrogênio obtidas para uma solução sintética.	59
Tabela 10 - Resultados de remoção de fósforo (%) obtidos para o planejamento fatorial.	60
Tabela 11 - Resultados de remoção de nitrogênio (%) obtidos para o planejamento fatorial.	65
Tabela 12 - Fases e composição identificadas para cada experimento.	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
APHA	American Public Health Association
AWWA	American Water Works Association
CAPES	Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior
CONAMA	Conselho Nacional do Meio ambiente
DRX	Difração de Raios X
EBPR	Enhanced biological phosphorus removal
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
ETE	Estação de tratamento de esgoto
ICDD	International Centre for Diffraction Data
LDRX	Laboratório de difração de Raios X
LFS	Laboratório de Fenômenos de Superfície
MEV	Microscopia eletrônica por varredura
PAE	Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
PAOs	Organismos acumuladores de fósforo
PHA	Polihidroxialcanoatos
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket
UCT	University of Cape Town
WEF	Water Environmental Federation.

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrômetro
α	nível de significância
R_s	Idade do lodo
Q_w	Vazão de descarte de lodo
α_i	Fração reativa do componente i
γ_i	Coeficiente de atividade iônica do componente i
K_{so}	Produto de solubilidade
C_{Ti}	Concentração total do componente i

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	20
2.1	OBJETIVO GERAL	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	20
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
3.1	PROCESSOS BIOLÓGICOS DE REMOÇÃO DE FÓSFORO	23
3.1.1	<i>Configurações empregadas na remoção biológica de fósforo.....</i>	<i>26</i>
3.1.2	<i>Processo UCT Modificado</i>	<i>27</i>
3.1.3	<i>Características do lodo gerado em sistemas de remoção biológica de fósforo</i>	<i>28</i>
3.2	ESTRUVITA	29
3.2.1	<i>Formação de estruvita.....</i>	<i>29</i>
3.2.2	<i>Crescimento dos cristais de estruvita</i>	<i>32</i>
3.2.3	<i>Fatores que influenciam a precipitação de estruvita.....</i>	<i>33</i>
3.2.4	<i>Vantagens da recuperação de fósforo e nitrogênio na forma de estruvita</i>	<i>36</i>
3.3	REATORES EMPREGADOS PARA A RECUPERAÇÃO DE ESTRUVITA	37
4	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	INSTALAÇÃO E CONFIGURAÇÃO DAS UNIDADES EXPERIMENTAIS	41
4.2	DESCRIÇÃO DAS UNIDADES	43
4.2.1	<i>Sistema Biológico, configuração UCT</i>	<i>43</i>
4.2.2	<i>Tratamento de lodo e sistema de filtração</i>	<i>45</i>
4.2.3	<i>Sistema de Precipitação.....</i>	<i>46</i>
4.3	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	48
4.4	DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS	53
4.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA	54
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	55
5.1	ETAPA 1	55
5.1.1	<i>Afluente ao Processo UCT modificado.....</i>	<i>55</i>
5.1.2	<i>Digestor Anaeróbio de lodo.....</i>	<i>56</i>
5.1.3	<i>Características do afluente ao reator de precipitação.....</i>	<i>58</i>
5.1.4	<i>Testes preliminares.....</i>	<i>59</i>
5.2	ETAPA 2	60
5.2.1	<i>Remoção de fósforo.....</i>	<i>60</i>
5.2.2	<i>Remoção de Nitrogênio.....</i>	<i>65</i>
5.2.3	<i>Comportamento do pH.....</i>	<i>70</i>
5.2.4	<i>Variação da Alcalinidade.....</i>	<i>71</i>
5.3	ETAPA 3	72

5.3.1	<i>Caracterização dos precipitados por Difração de Raios X</i>	72
	<i>Fonte: Autor</i>	77
5.3.2	<i>Caracterização dos precipitados por Microscopia eletrônica por Varredura</i>	78
	ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE ESTRUVITA	82
6	CONCLUSÕES	84
7	RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS	85
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
	APÊNDICES	91

1 INTRODUÇÃO

A remoção de nutrientes do esgoto sanitário é necessária para o atendimento dos padrões de qualidade das águas naturais e para prevenir problemas ambientais e de saúde pública. O processo de eutrofização de águas tem-se tornado uma preocupação crescente e as companhias de saneamento precisam se preparar para que as estações de tratamento de esgoto possuam capacidade de remover nitrogênio e fósforo do esgoto. No caso do fósforo, há também preocupação com sua reserva mundial, por tratar-se de um recurso finito que se transfere progressivamente do solo para as águas até que atinjam os oceanos.

Segundo a United States Geological Survey (USGS, 2010), na agricultura, se consome cerca de mais de 100 milhões de toneladas por ano de fósforo na forma de P_2O_5 , fertilizante agrícola extraído por mineração. Algumas pesquisas e associações de produtores de fertilizantes preveem uma durabilidade de 50 a 100 anos para a exaustão das reservas de fósforo se nada for feito para aumentar a sustentabilidade de produção.

Isso faz com que as tecnologias de recuperação de fósforo e de melhoria da eficiência na sua produção devam ser priorizadas no contexto mundial. Uma tentativa de solução ou atenuação deste problema é recuperar o fósforo presente no esgoto doméstico na forma de estruvita para a aplicação na agricultura. A recuperação do fósforo na forma de estruvita apresenta várias vantagens quanto aos custos de operação das estações de tratamento de esgoto, já que é possível reduzir o lodo gerado e, conseqüentemente, os custos associados ao transporte e à disposição de lodo em aterros.

O magnésio amônio fosfato hexahidratado ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), ou apenas estruvita, pode-se tornar um problema nas ETEs, pois ele precipita e causa incrustações nas tubulações dos sistemas anaeróbios de digestão e desaguamento de lodos. Em contrapartida, removendo-se nitrogênio e o fósforo do esgoto e obtendo-se a precipitação na forma de estruvita, será possível contribuir ao problema de remoção

de nutrientes do tratamento de esgoto e fornecer uma fonte de baixo custo, renovável e ecologicamente sustentável de nutrientes para a agricultura.

Pela legislação brasileira, a concentração de fósforo não é um padrão de emissão, entretanto ele constitui um dos parâmetros de enquadramento de corpos d'água, de forma que qualquer lançamento de efluente não poderá resultar em um aumento na sua concentração para além do limite da classe no qual o corpo receptor se enquadra (CONAMA – Brasil, 2005; Brasil, 2011).

Em função das altas eficiências de remoção requeridas em termos da qualidade do corpo receptor, em diversas circunstâncias, a utilização de processos biológicos de tratamento para a remoção de fósforo em combinação com processos físico-químicos tem sido vista como alternativa tecnológica bastante promissora. No entanto, a eficiência do tratamento biológico é suscetível a problemas operacionais e mudança nas características dos esgotos sanitários.

É importante mencionar que em um lodo proveniente de um sistema de remoção biológica de fósforo quando submetido à digestão anaeróbia, o fósforo acumulado intracelularmente pelos microrganismos, é liberado para a fase líquida, de forma que se torna necessário evitar que este nutriente retorne à entrada da ETE. A precipitação na forma de estruvita constitui uma técnica atrativa para garantir baixas concentrações de fósforo no efluente final do processo. Também vale ressaltar que o efluente do reator de precipitação encontra-se sob condições de saturação, sendo necessário retorná-lo para a entrada do sistema de tratamento.

Diante dessas considerações, a presente pesquisa tem como objetivo avaliar os efeitos do pH, adição de magnésio e o tempo de detenção hidráulica no reator de precipitação, para a recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de cristais de estruvita a partir de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de cristais de estruvita por meio de precipitação química, a partir do lodo misto gerado pelo processo UCT modificado, aplicado ao tratamento de esgoto sanitário.

2.2 Objetivos específicos

Avaliar os efeitos dos principais fatores que podem exercer influência sobre a precipitação de estruvita, tais como:

- Características do esgoto afluyente, principalmente as concentrações de nitrogênio e fósforo;
- Tempo de detenção hidráulica no reator de precipitação de estruvita;
- pH a ser mantido no reator de precipitação de estruvita;
- Adição de Magnésio e
- Configuração do reator.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O fósforo nos esgotos sanitários é, principalmente, proveniente de detergentes, excretas de origem humana e despejos industriais. Desconsiderando os despejos industriais, devido ao alto grau de variabilidade dos descartes industriais, normalmente devido ao tipo de atividade desenvolvida por cada indústria, cerca de 57% do fósforo presente nos esgotos é proveniente do uso de detergentes. (ALEM SOBRINHO, 1991). No Brasil, essa porcentagem situa-se entre 10 e 15%, o que explica a relativa baixa concentração desse elemento nos esgotos brasileiros (VON SPERLING, 2016). De acordo com Quevedo e Paganini (2015), em São Paulo, a concentração média de fósforo nos esgotos é de 2 a 3 mgP/L, podendo chegar a 6 mgP/L nas épocas sem chuva.

O fósforo nos esgotos apresenta-se na forma de fosfato, podendo ser inorgânico (ortofosfato e polifosfato) ou orgânico. Porém, a quantidade de fósforo orgânico nos esgotos costuma ser menor, predominando as formas inorgânicas. Os ortofosfatos podem ser utilizados diretamente pelos microrganismos em seu metabolismo, enquanto os polifosfatos são moléculas mais complexas, com dois ou mais átomos de fósforo, mas que podem ser convertidas a ortofosfatos através do mecanismo de hidrólise. (VON SPERLING, 2016).

Os esgotos domésticos contêm uma quantidade de fósforo superior às necessidades metabólicas normais dos microrganismos presentes nos sistemas biológicos de tratamento de esgoto. Como a sua remoção nestes sistemas é realizada através do crescimento microbiano, a partir da utilização dos elementos nutrientes necessários, geralmente não pode ser realizada com elevada eficiência. Assim, a remoção eficiente de fósforo só era considerada possível através de processos físico-químicos, que levam à produção de elevadas quantidades de lodo (ALEM SOBRINHO, 1991).

Porém, na década de 1960, foi observada em algumas estações de tratamento norte-americanas a peculiar característica de remover biologicamente o fósforo dos esgotos em excesso às necessidades metabólicas normais dos microrganismos. A

partir daí, esse fenômeno começou a ser estudado em profundidade com o intuito de se compreender os mecanismos envolvidos e, possivelmente, de se projetar sistemas de tratamento que apresentem essa característica. Deste ponto em diante, esse fenômeno será referido como remoção de fósforo em excesso neste trabalho.

Tanto o processo biológico como o processo físico-químico de remoção de fósforo baseiam-se na incorporação do fósforo ao lodo produzido. Dessa forma, um tratamento satisfatório de remoção de fósforo do efluente implica também em um bom tratamento do lodo gerado no processo. A utilização de processo físico-químico se torna imprescindível nas situações mais restritivas de lançamento. Porém, o emprego de processo de remoção biológica de fósforo é atrativo por reduzir o consumo de coagulante e a produção de lodo químico.

Deve-se salientar que as conclusões destes pesquisadores foram fundamentais na medida em que estabeleceram uma íntima relação entre os processos de remoção de nitrogênio (nitrificação e desnitrificação) e de remoção de fósforo em excesso, já que a ausência de nitrato no primeiro reator (anaeróbio) é determinante na eficiência da remoção de fósforo. Tal ausência só pode ser conseguida através de uma eficiente remoção de nitrogênio. No entanto, vale ressaltar a incompatibilidade que deve ser levada em consideração: a nitrificação exige idade do lodo alta, enquanto que a remoção biológica de fósforo exige idade do lodo baixa.

3.1 Processos Biológicos de Remoção de Fósforo

Segundo Van Haandel e Marais (1999), a remoção de fósforo se efetiva através de descarga junto com o lodo de excesso. O lodo biológico normal contém em torno de 2,5% de fósforo, a remoção adicional é possível por meio da introdução de uma zona anaeróbia com ausência de oxigênio e nitrato, no reator biológico do sistema de lodo ativado. A exposição do lodo à condição anaeróbia e sequencialmente a condição aeróbia faz com que se desenvolva uma massa de lodo rica em fósforo, sendo possível a remoção de ortofosfato da fase líquida. O fósforo acaba sendo descartado no lodo de excesso que, nesse caso, tem um teor de fósforo muito maior do que o lodo normal.

O aspecto fundamental da remoção biológica de fósforo é a chamada absorção em excesso de fósforo pelo lodo (*luxury uptake*). Em sistemas de remoção biológica de fósforo, forma-se uma população mista entre o lodo “normal” com teor de fósforo de 2,5% e o lodo enriquecido com 38% de fósforo (Henze et al., 2008).

As condições que levam ao enriquecimento do lodo ativo com fósforo são baseadas nos seguintes pontos (VAN HAANDEL e MARAIS, 1999; METCALF e EDDY, 2014; HENZE et al., 2008):

- A fração de massa de fósforo no lodo ativo tende a aumentar quando o lodo em alguma parte do sistema é exposto a uma condição anaeróbia (sem oxigênio dissolvido nem nitrato). O lodo ativo nesse ambiente libera fosfato para a fase líquida do licor misto e, nas zonas anóxicas e aeróbias subsequentes, há uma incorporação de fosfato pelo lodo de tal modo que a fração de massa de fósforo no lodo ativo de um sistema com uma zona anaeróbia geralmente é bem superior a um sistema sem essa zona. Na região anaeróbia, as concentrações de fosfato podem atingir valores da ordem de 40 a 50 mg/L, há liberação em excesso de fósforo.

- A exposição do lodo a um ambiente anaeróbio é uma condição necessária, mas não suficiente para induzir o fenômeno de liberação e absorção. A fração de massa de fósforo no lodo ativo é influenciada pela concentração do material rapidamente biodegradável na zona anaeróbia.
- A presença de um reator anaeróbio com ácidos graxos voláteis a montante dos outros reatores causa o desenvolvimento de uma população bacteriana que normalmente não se desenvolve em sistema de lodos ativados: os organismos acumuladores de fósforo (PAOs, phosphorus accumulation organisms).
- Em um ambiente anaeróbio (sem oxigênio livre e sem nitrato), os organismos aeróbios não podem utilizar o material orgânico, mas os organismos acumuladores de fósforo (PAOs) têm a alternativa de armazenar nas suas células os ácidos graxos voláteis (acetato) do material orgânico no afluente como polihidroxialcanoatos (PHA). Para efetuar esse processo, estes organismos usam energia de polifosfatos armazenados anteriormente. O polifosfato que estava armazenado na célula, transforma-se em fosfato e passa para a fase líquida. Nas condições anóxica e aeróbia que o lodo encontra nos reatores subsequentes, o PHA é metabolizado pelos organismos acumuladores de fósforo (PAOs) para finalidades catabólicas e anabólicas, usando nitrato ou oxigênio como oxidantes. Parte da energia obtida no catabolismo é utilizada para a regeneração do polifosfato perdido no reator anaeróbio. Nesse processo é que se observa a absorção de fosfato da fase líquida para dentro dos organismos. Outra parte da energia é usada para o crescimento dos organismos acumuladores de fósforo (PAOs).
- O crescimento dos organismos acumuladores de fósforo (PAOs) depende diretamente da presença de acetato no reator anaeróbio. Portanto, é de vital importância que se evite a entrada de nitrato nesse processo, uma vez que, na desnitrificação, o acetato seria oxidado pelos organismos heterotróficos ordinários usando o nitrato.

Na Figura 1, é mostrado o metabolismo dos organismos acumuladores de fósforo (PAOs).

Figura 1 - Modelo bioquímico simplificado para as PAOs.

Fonte: Adaptado de Henze et al. (2008).

3.1.1 Configurações empregadas na remoção biológica de fósforo

As configurações de remoção biológica de fósforo diferenciam-se basicamente, pela maneira que se mantém uma zona anaeróbia e a protege contra a introdução de nitrato. A Tabela 1 apresenta as principais vantagens e desvantagens das configurações existentes.

Tabela 1 - Vantagens e desvantagens das diferentes configurações para a remoção de fósforo.

Configuração	Vantagens	Desvantagens
Phoredox	Sistema pequeno simples. Curto tempo de permanência.	Não tem nitrificação. Em climas quentes não é confiável.
Bardenpho	Alta taxa de desnitrificação Idade de lodo baixa.	Pode não funcionar no caso de ocorrer recirculação de lodo. Desnitrificação incompleta. Tendência de formação de lodo filamentoso.
Bardenpho modificado	Boa remoção de nitrogênio.	Recirculação de nitrato pode comprometer a remoção de fósforo.
UCT	Promove recirculação de nitrato.	Desnitrificação incompleta. Uso da capacidade de desnitrificação é ineficiente.
UCT modificado	Assegura a melhor condição anaeróbia.	Menos desnitrificação.
Johannesburgo	Uso eficiente do reator para remoção de nitrogênio.	Remoção de nitrogênio incompleta.

Fonte: Van Haandel (1999).

3.1.2 Processo UCT Modificado

O processo UCT (University of Cape Town) modificado foi desenvolvido na Universidade da Cidade do Cabo (África do Sul). Este processo, mostrado na Figura 2, assegura que não haja introdução de nitrato na zona anaeróbia pela introdução do lodo da zona anóxica para a zona anaeróbia, mesmo quando a concentração de nitrato e taxa de desnitrificação variam com o tempo: divide-se a zona anóxica, descarregando o lodo de retorno na primeira parte e utiliza-se a segunda parte para desnitrificação de nitrato, introduzido com a recirculação. Assim uma maior parcela da DQO rapidamente biodegradável estará disponível para as PAOs na região anaeróbia, o que pode melhorar a remoção biológica de fósforo.

Nessas condições, na primeira parte da zona anóxica, a remoção de nitrato será completa de modo que não haverá introdução do íon para a zona anaeróbia. Em contrapartida, a zona anóxica é subutilizada e, portanto, a concentração de nitrato no efluente tende a ser maior.

Figura 2 - Processo UCT modificado.

Fonte: Adaptado de Henze et al. (2008).

3.1.3 Características do lodo gerado em sistemas de remoção biológica de fósforo

Altas quantidades dos nutrientes contidos no lodo são re-solubilizadas quando as correntes de lodo produzidos em sistemas EBPR (Enhanced biological phosphorus removal), são estabilizadas pela digestão anaeróbia. A amônia é produzida a partir da decomposição de proteínas, enquanto que o fósforo é liberado pela biomassa do processo EBPR

Os nutrientes nas correntes secundárias dos equipamentos usados para a desidratação de lodo podem ser recuperados por um sistema específico de tratamento ou retornados para o sistema principal de tratamento (METCALF e EDDY, 2014).

Na tabela 2 são apresentadas características de filtrados de lodos digeridos anaerobicamente.

Tabela 2 - Características de filtrados de lodos digeridos anaerobicamente.

Localização e referência	Fósforo solúvel (mg/L P-PO ₄)	Nitrogênio (mg/L N- NH ₄ ⁺)	pH
ETE Seibu, Fukuoka, Japão. Abe (1995)	43,9	500	7,93
EBPR Slough, Reino Unido. Williams (1998)	80	750	-
ETE Oxley Creek, Queensland, Australia	70	820	7,65
ETE Tobu, Fukuoka, Japão. Fujimoto et al. (1991)	207	756	7,3- 7,5
EBPR Ballarat, Australia. Webb et al. (1995)	293	775	-

Fonte: Extraído de Much e Barr (2001).

3.2 Estruvita

A estruvita é um mineral que foi encontrado, pela primeira vez, embaixo da igreja de ST. Nicolai, Hamburgo, na Alemanha. É um mineral que já foi estudado por diversos campos da ciência, especialmente a nefrologia e a veterinária, devido ao grande potencial de formação, a partir da urina, de cálculos renais (EISNER et al., 2014).

Os cristais de estruvita formam-se frequentemente em meios que possuem elevados teores de fosfato, amônio e elevados valores de pH, tais como tubulações e equipamentos nas linhas da digestão anaeróbia e processos de pós digestão (OHLINGER, 1999).

3.2.1 Formação de estruvita

Durante a digestão anaeróbia de lodo primário e de lodo biológico gerado em um processo de tratamento de esgoto, altas concentrações de amônio e fosfatos são liberadas para a fase líquida. Se as concentrações de magnésio solúvel, amônia e ortofosfato excedem o limite de solubilidade para a formação de estruvita a um dado pH, cristais de estruvita serão formados. A formação da estruvita pode ser descrita pela seguinte reação (com $n=0, 1$ ou 2 ; LE CORRE et al., 2009):

Equação 1

A estruvita é altamente solúvel em meio ácido e altamente insolúvel em alcalino.

O produto de solubilidade pode ser calculado mediante a seguinte equação:

$$K_{so} = \{Mg^{2+}\}\{NH_4^+\}\{PO_4^{3-}\}$$

Equação 2

Ou ainda:

$$K_{SO} = \alpha_{Mg^{2+}} * \gamma_{Mg^{2+}} * C_{T,Mg^{2+}} * \alpha_{NH_4^+} * \gamma_{NH_4^+} * C_{T,NH_4^+} * \alpha_{PO_4^{3-}} * \gamma_{PO_4^{3-}} * C_{T,PO_4^{3-}}$$

Equação 3

Onde:

K_{SO} : Produto de solubilidade condicional, adimensional

α_i : Fração reativa do componente i, adimensional

γ_i : Coeficiente de atividade iônica do componente i, adimensional

$C_{T,i}$: Concentração total do componente i, em M.

Alguns outros equilíbrios químicos importantes das espécies de fósforo e nitrogênio envolvidas no processo de precipitação de estruvita são:

Conversão entre Ortofosfatos

Equilíbrio entre a amônia livre e o íon amônio

A variação das frações das espécies responsáveis pela precipitação e a curva de solubilidade da estruvita em função do pH são apresentadas na Figura 3.

Segundo Martí (2006) os fosfatos de magnésio e os fosfatos de cálcio, são os principais precipitados que podem se formar a partir de um sobrenadante de digestor anaeróbico de lodo. As espécies que podem precipitar a partir de íons de magnésio, amônio e fosfato são:

- Estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$)
- Newberita ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$)
- Bobbierrita ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$).

Figura 3 - Especificação química dos íons envolvidos na precipitação de estruvita e o produto de solubilidade da estruvita em função do pH.

Fonte: Adaptado Metclaf e Eddy (2014)

A relação entre o produto de solubilidade e o pH indica que a solubilidade da estruvita reduz à medida que o pH aumenta, atingindo uma faixa de solubilidade mínima em valores de 8,5-12,0; há um aumento de potencial de precipitação nesses valores de pH.

3.2.2 Crescimento dos cristais de estruvita

A estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, MAP) é um cristal branco ortorrômbico cujas moléculas são arranjadas ordenadamente em um padrão de repetição, que se estende nas três dimensões espaciais. Sua precipitação é um processo tanto físico como químico, sendo que a etapa física pode ser governada por fases de nucleação e crescimento desses cristais.

A nucleação inicia-se em condições de supersaturação, quando a solução contém uma concentração de íons superior à permitida em condições de equilíbrio. A combinação entre os íons dá origem a pequenos cristais. O crescimento dos cristais é uma etapa posterior à nucleação, os íons difusos na solução migram para a superfície dos núcleos formados, aderindo-se a eles.

Tanto a fase de nucleação quanto a fase de crescimento dos cristais são governadas por múltiplos fatores como a termodinâmica do equilíbrio líquido-sólido (JONES, 2002), cinética da reação (OHLINGER et al., 1999), pH da solução (BOUROPOULOS e KOUTSOUKOS, 2000), temperatura (CERRILLO et al., 2014), presença de outros íons (LE CORRE et al., 2005), supersaturação (DOYLE et al., 2002; MYERSON, 2002).

Figura 4 - Morfologia dos cristais de estruvita.

Fonte: Autor

3.2.3 Fatores que influenciam a precipitação de estruvita

3.2.3.1 *Requisitos de pré-tratamento, e interferências*

Schuiling e Andrade (1999) reportaram que os sólidos em suspensão interferem na precipitação da estruvita quando a concentração de sólidos totais em suspensão for acima de 1000mg/L.

Ao introduzir produtos como NaOH, $MgCl_2$, $Mg(OH)_2$ e MgO para incrementar o pH e como fonte de magnésio, esses constituintes acabam incrementando a força iônica e por sua vez incrementam a interação eletrostática entre os íons que compõem a estruvita e outros íons, diminuindo a formação de estruvita pelo incremento da sua solubilidade (AAGE et al., 1997; BHUIYAN et al., 2007; LE CORRE et al., 2009).

3.2.3.2 *pH*

A solubilidade da estruvita diminui conforme se incrementa o pH, alcançando um mínimo de solubilidade perto de pH 10,3. O pH é inegavelmente o fator de controle mais importante no processo de precipitação da estruvita, pois interfere na especiação dos componentes da estruvita. Quando o pH é aumentado de 8,0 para 10,5, a fração ionizada de NH_3 incrementa consideravelmente e o NH_4^+ pode ser um fator limitante da precipitação de estruvita (WANG et al., 2005). Tanto a especiação do nitrogênio quanto a do fósforo é controlada pelo pH.

Alguns autores defendem que a remoção de fósforo é crescente com o aumento do pH (OHLINGER et al., 1999; ADNAN, 2002; DASTUR, 2001; KUMASHIRO et al., 2001) até um valor ótimo ou satisfatório que varia de 8,2 (ADNAN, MAVINIC e KOCH, 2003) a 10,5 (ALI, SCHNEIDER e HUDSON, 2005).

3.2.3.3 Razão P:Mg

O magnésio é adicionado em excesso no processo para manter uma condição de supersaturação para o crescimento dos cristais. No entanto, a eficiência de remoção de fósforo aumenta ao incrementar a razão molar de P:Mg na faixa de 1:1 para 1:6.

Adnan (2002), Rahaman et al. (2008) e Fattah et al. (2008), concordam que os aumentos nas razões N:P e P:Mg favorecem a formação de estruvita.

Embora pesquisas já tenham demonstrado que a eficiência na formação de estruvita seja maior conforme se aumenta a concentração de algum dos reagentes, no caso do magnésio, deve ser amplamente avaliado ambiental e economicamente.

Geralmente é empregado cloreto de magnésio ou hidróxido de magnésio, alguns autores têm utilizado água de mar (KUMASHIRO, ISHIWATARI e NAWAMURA, 2001) para reduzir os custos deste reagente.

3.2.3.4 Razão Ca:Mg

Tem sido demonstrado que o cálcio interfere na formação de estruvita, ele compete pelos íons ortofosfato para formar hidroxiapatita de cálcio e precipitados de fosfato amorfo. Pastor et al. (2008) estudaram a formação de estruvita em um reator piloto, avaliaram a influência do cálcio em testes nos quais a razão $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ foi de 0,1:1; 0,6:1; 1:1 e 1,8:1 e inferiram que com o aumento da concentração de Ca, a pureza da estruvita diminuía (93, 62, 39 e 12%, respectivamente). A difração de raios X dos sólidos formados na presença de Ca mostrou uma grande banda de material amorfo, que foi atribuída à co-precipitação de fosfato de cálcio amorfo. Uma razão molar $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ maior que 0,5:1 a 1:1 dificulta consideravelmente a formação de estruvita e pode afetar também a pureza e uma proporção mais elevada do que 0,75 restringe a sua formação (WANG et al., 2005; HAO et al., 2008). Enquanto que Musvoto et al. (2000) constataram que, para uma boa precipitação de estruvita, a razão molar $\text{Ca}^{2+}:\text{Mg}^{2+}$ deve ser menor do que 0,6:1.

Aidar (2012) através de testes de bancada verificou que na presença de calcita, os íons PO_4^{3-} e Mg^{2+} adsorviam o Ca^{2+} na sua superfície.

Le Corre et al. (2005) mostrou que um incremento na concentração de cálcio, diminui o tamanho dos cristais de estruvita e inibe o crescimento, o que favorece a perda com o efluente.

3.2.3.5 Temperatura

Apesar de o efeito da temperatura não ser tão marcante na formação da estruvita, quando comparada com outros fatores (interferências, pH, razão P:Mg, Ca:Mg, etc), esta variável pode influenciar na sua solubilidade. A maioria dos pesquisadores concorda que a solubilidade da estruvita aumenta conforme aumenta a temperatura (HANHOUN et al., 2011; MIJANGOS et al., 2004).

Cerrillo et al. (2014) constataram para uma faixa de temperatura de 25°C a 36°C que não há diferenças significativas na eficiência de remoção de fósforo e na formação da estruvita.

3.2.3.6 Supersaturação

Segundo Myerson (2002), a máximo crescimento de cristais é obtida quando o sistema se encontra em condição de metaestabilidade, no exato ponto em que a nucleação começa a ocorrer. A dificuldade é determinar a supersaturação, sendo que as condições de equilíbrio dependem da concentração inicial de cada reagente, do pH e de todos os íons inorgânicos e matéria orgânica em solução. Dessa maneira, mesmo que seja esta uma variável muito importante, não há um valor ótimo: a quantidade dos reagentes e o pH devem ser ajustados para cada caso.

3.2.4 Vantagens da recuperação de fósforo e nitrogênio na forma de estruvita

Segundo Gaterell et al. (2000), a estruvita obtida a baixo custo, além de se utilizar principalmente como fertilizante, poderia ser usada em vários processos como a produção de detergentes e cosméticos, todos os quais usam fosfatos.

A recuperação de fósforo e nitrogênio na forma de estruvita é considerada uma tecnologia de baixo custo. Alguns argumentos apresentados para defender esta posição são:

- Ela é considerada um fertilizante de grande valor no mercado devido às vantagens sobre os fertilizantes convencionais, baixa liberação no solo;
- Muitos reatores não necessitam de equipamentos mecânicos de alto custo e consumo de energia (requerem apenas bombas dosadoras);
- Apresentam um custo relativo ao consumo de produtos químicos muito baixos em comparação com os necessários para a remoção química de fósforo;
- Na remoção biológica deste elemento, diminuem os custos de manejo do lodo (ou do sobrenadante), que seria liberado em condições anaeróbias (SHU et al., 2006);
- Solucionam o problema de incrustações nos sistemas de EBPR.

No Japão, a estruvita recuperada de estações de tratamento de esgoto já vem sendo comercializada como fertilizante desde 1998 (UENO e FUJII, 2001). Em 2001, os autores relataram que o preço de venda da estruvita bruta para companhias de fertilizantes era de aproximadamente 245 euros a tonelada. Fertilizantes contendo 20% e 30% de estruvita eram vendidos para serem aplicados em diferentes culturas. Isso mostra que a comercialização e aplicação da estruvita já são comprovadamente seguras e eficientes.

Entretanto, uma dificuldade é que os parâmetros de dimensionamento de reatores, a química e a termodinâmica da estruvita são específicos para água residuária, devendo ser obtidos caso a caso (DASTUR, 2001; BRITTON, 2002 e FORREST, 2004).

3.3 Reatores empregados para a recuperação de estruvita

A precipitação de estruvita tem sido empregada como técnica de recuperação de nutrientes integrada ao tratamento de diversas tipologias de efluentes, como por exemplo: efluentes de digestão anaeróbia, efluentes de suinocultura, efluentes de indústrias de bebidas, lixiviados, dentre outros.

Existem pesquisas em todo o mundo para a utilização de reatores específicos para a remoção de fósforo do esgoto na forma de cristais de estruvita desde 1990. Os reatores podem ser divididos em: com ou sem injeção de ar, de leito fluidizado e compartimentado ou com condições variáveis ao longo do reator.

A utilização de injeção de ar no reator de precipitação é bem usual e traz duas vantagens: o arraste do gás carbônico, que além de não interferir mais no equilíbrio químico, ajuda a elevar o pH. A segunda é que injeta uma energia no sistema que contribui para a mistura, favorecendo os encontros entre partículas. Wang et al. (2005) consideram que o aumento de pH seja a maior vantagem deste tipo de reator. Porém, os estudos de Ohlinger et al. (1999) contradizem esse resultado, atribuindo a maior precipitação da estruvita ao aumento dos encontros entre as partículas. Desta maneira, nota-se que a injeção de ar é vantajosa, quando o reator não possui outro mecanismo que promova um grau de mistura adequado.

Alguns estudos de cristalização de estruvita avaliaram justamente a sementeira e o seu crescimento em um material suporte. Le Corre (2007) estudou a utilização de telas de aço inox para a formação da estruvita, sendo esta removida posteriormente, apenas por uma leve deformação do material suporte. Ali e Schneider (2005) estudaram a formação da estruvita com a sementeira de diferentes tipos de grãos: com o quartzo, o crescimento foi razoável, mas inferior ao obtido com cristais de

borosilicato. Como esperado, a reação ocorreu muito mais rapidamente com cristais de estruvita.

Ohlinger et al. (1999) analisaram o crescimento da estruvita em superfícies de materiais comumente utilizados para tubulações: aço inoxidável, PVC e acrílico. Eles concluíram que o primeiro era o que mais favorecia a formação do cristal, seguido pelo PVC e depois pelo acrílico, devido a uma maior ou menor simetria da malha cristalina. Outra conclusão interessante que os autores chegaram é que as partes das placas que possuíam uma grande aspereza apresentaram um crescimento maior e equivalente para os três materiais.

Um estudo da cinética de formação dos cristais de estruvita, em batelada, Rahaman, Elis e Mavinic (2008) não observaram nenhuma diferença entre os experimentos com ou sem sementeira, concluindo, como poderia ser esperado, que ela não interfere na velocidade da reação química.

Kumashiro, Ishiwatari e Nawamura (2001) desenvolveram um reator de precipitação de estruvita compartimentado, que promove a recirculação da suspensão. Na parte superior do reator, há um compartimento de velocidade ascensional muito mais baixa, dimensionada para promover a separação entre os cristais formados e o meio líquido que sai do reator. A grande inovação desse sistema, entretanto, é a utilização da água do mar como fonte de magnésio para a formação da estruvita, uma vez que este é o único reagente que falta nas correntes de interesse de aplicação da tecnologia. Com este sistema, os pesquisadores conseguem uma boa eficiência (70%) de remoção de fósforo e produzem cristais de estruvita de formato redondo com diâmetro superior a 1 mm.

Segundo Myerson (2002), os reatores de cristalização de leite fluidizado são particularmente bons na formação de cristais de diâmetros maiores. Isso porque o atrito em que as partículas ficam submetidas é consideravelmente menor do que em reatores em que há uma recirculação da suspensão e cristais menores.

Outra vantagem de reatores de leite fluidizado que o autor menciona é que o gradiente de supersaturação pode ser ajustado fora do reator. Assim, a

supersaturação que corresponde ao parâmetro de operação mais importante, pode ser muito mais facilmente ajustada.

Um reator de leito fluidizado de tecnologia já consagrada para a precipitação de cristais de estruvita é o Unikita Phosnix®. Conforme relatam Stratful et al. (1999), ele pode chegar a excelentes remoções de fósforo: 88-97% em concentrações de 30 a 905 mg/L.

No Japão, existem estações de recuperação de fosfato operando em escala real desde o início dos anos 1990 (ADNAN, MAVINIC e KOCH, 2003). Entretanto, a disponibilidade de uma literatura especializada mais abundante é bem recente. Isso motivou a estes pesquisadores da Universidade de British Columbia (UBC) a desenvolver um extenso estudo experimental gerando como resultado o reator que recebeu o nome comercial de OSTARA®. Apesar de não apresentar uma quantificação em termos numéricos (como gradiente de velocidade, p. ex.), Bhuiyan, Mavinic e Koch (2008) defendem que a transição das seções dos reatores ajuda a manter um grau de mistura adequado, suficiente para que a reação de cristalização ocorra. Desta maneira, a aeração foi considerada desnecessária, uma vez que este tipo de reator consegue atingir uma ótima eficiência.

Song et al. (2011) utilizaram a precipitação de estruvita para tratar um efluente da digestão anaeróbia contendo altas concentrações de fósforo e nitrogênio. Os experimentos foram realizados em escala piloto em sistemas de reação em batelada e de fluxo contínuo com dispositivos de acúmulo dos cristais gerados. O valor de pH foi elevado através da injeção de ar e arraste de CO₂, assim, o processo ocorreu sem a adição de álcalis e fontes de magnésio, com um longo período de operação, 247 dias. De acordo com os resultados, os dois sistemas promoveram uma remoção de fósforo superior a 85% e uma remoção de N-NH₄⁺ em uma faixa de 40-90%. Assim, os autores identificaram a possibilidade de tratar tais tipos de efluentes através da precipitação de estruvita, sem a adição de reagentes químicos.

Na tabela 3, citam-se algumas pesquisas que avaliaram a influência do TDH, pH e razão P:Mg na precipitação de estruvita a partir de efluentes de digestores anaeróbios de lodo.

Tabela 3 - Pesquisas realizadas utilizando efluentes de digestores anaeróbios de lodo.

Referência	Efluente usado	TDH	pH	P:Mg	Fósforo afluente (mg/L PO ₄ -P)	Nitrogênio afluente (mg/L NH ₄ -N)	Remoção Fósforo (%)	Volume reator
Pastor et al. (2008)	Efluente digestor anaeróbio	2,5 h	8,7	1:1	50 - 170	100 - 700	91%	21 L
Jaffer (2002)	Efluente digestor anaeróbio	3 h	9,0	1:1,05	94,9	615	90%	3,6 L
Mavinic et al. (2007)	Efluente digestor anaeróbio	1 h	7,7 - 8,4	1:1,2 1:2,8 1:3,5 1:4,2	84	989	88%	24,5 L
Munch e Barr (2001)	Filtrado de digestor anaeróbio	1 - 8 h	8,5	1,3:1	61	790	94%	143 L
Battistoni et al. (2005)	Efluente digestor anaeróbio	0,5 h	8,2 - 8,8	1:1	42,5	373	75%	179 L
Xavier et al. (2014)	Efluente digestor anaeróbio	1 h	8,0 9,0 10,0	1:1 2:1 3:1 1:2 3:2	81	373	90,6%	0,6 L

Fonte: Autor.

Em todas as pesquisas que envolvem remoção de nutrientes por precipitação de estruvita no Brasil, observa-se que a maioria foi desenvolvida utilizando sistemas controlados como *jar-tests* ou em escala de bancada. Ainda não existem, documentados, estudos nacionais em escala piloto, que simulem condições reais, utilizando sistemas EBPR e reatores de precipitação, comuns em pesquisas internacionais.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Instalação e Configuração das Unidades Experimentais

A pesquisa foi desenvolvida por meio de experimentos em escala piloto, sendo colocado em operação um sistema UCT modificado, um digestor de lodo anaeróbio, instalados no Centro Tecnológico de Hidráulica (CTH) e um reator de precipitação no laboratório de saneamento da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental.

O sistema UCT modificado era constituído de um tanque anaeróbio, dois tanques anóxicos, um tanque aerado e um decantador secundário. O esgoto que alimentou a unidade piloto era proveniente do Conjunto Residencial da USP (CRUSP), sendo recalcado por meio de uma elevatória e recebendo previamente tratamento preliminar (peneiramento, desarenação e remoção de gordura) e primário (decantação primária).

Após o tratamento preliminar, o esgoto era recalcado para um tanque elevado de equalização, sendo posteriormente descarregado por gravidade ao decantador primário sob vazão controlada de forma a manter alimentação constante. O esgoto decantado, por sua vez, era descarregado por gravidade à entrada do processo UCT (reator anaeróbio), e na sequência da linha, o escoamento era encaminhado para as duas câmaras anóxicas, o tanque de aeração, o decantador secundário, e efluente final, descarregados também por gravidade.

Nos reator anaeróbio, anóxico 1 e anóxico 2 foram instalados sensores para o monitoramento de pH e ORP, enquanto que no reator aeróbio, além de sensores de pH e ORP, foram monitorados concentração de oxigênio dissolvido e temperatura. Uma linha de ar comprimido alimentou o tanque de aeração, com vazão que era regulada com uma válvula. Cada reator anóxico possuía misturadores, enquanto que o decantador secundário estava equipado de um raspador. Tanto os misturadores como o raspador tinham sistema de acionamento de velocidade variável.

No digestor anaeróbio foi colocado manualmente o lodo de excesso e lodo primário. Após a digestão era usado um polímero catiônico para a separação sólido-líquido no *Bag*.

O fluxograma geral do sistema de tratamento é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Fluxograma do sistema de tratamento de esgoto, tratamento de lodo e precipitação de estruvita.

Fonte: Autor.

4.2 Descrição das unidades

Para dar partida ao sistema UCT, foi utilizado o inoculo proveniente da linha de recirculação de lodo aeróbio da estação de tratamento de esgoto Barueri, aproximadamente 400L. A ETE Barueri é operada pela SABESP, sendo atualmente a maior estação de tratamento de America Latina com uma vazão média de 8,5 m³/s, utilizando o processo de lodo ativado convencional. Enquanto que, para dar partida ao digestor de lodo, foi inoculado lodo anaeróbio proveniente de reator UASB da estação de tratamento de Várzea Paulista, aproximadamente 250L. Essa estação, operada pela SABESP, possui uma capacidade de 560 L/s e começou a operar no final de 2013.

4.2.1 Sistema Biológico, configuração UCT

Diariamente a vazão de alimentação de esgoto, recirculação do reator anóxico 1 para o reator anaeróbio, recirculação do reator aeróbio para o reator anóxico 2 e a recirculação do decantador secundário para o anóxico 1, eram adequadamente aferidas e ajustadas sempre que necessário.

Figura 6 - Vista geral do sistema biológico de tratamento de esgoto (processo UCT modificado).

Fonte: Autor.

Cada uma das unidades que compõem o sistema de tratamento de esgoto (Figura 6) foram fabricadas em acrílico. As principais dimensões e volumes de cada unidade são mostradas na Tabela 3.

Tabela 4 - Dimensões e volumes de cada uma das unidades.

Unidade	Comprim. (m)	Larg. (m)	Profund. (m)	Profund. útil (m)	Diâmetro (m)	Vol. (L)	Vol. útil (L)
Equalizador	0,27	0,38	-	0,20	-	-	20,5
Dec. primário	0,90	0,25	0,44	0,35	-	99,0	78,8
Anaeróbio	0,46	0,21	1,20	1,13	-	115,9	109,2
Anóxico 1	0,44	0,44	1,10	1,00	-	213,0	193,6
Anóxico 2	0,46	0,44	1,09	1,00	-	220,6	202,4
Aeróbio	0,80	0,80	1,10	1,00	-	704,0	640,0
Dec. secundário	-	-	-	-	0,50	296,4	254,1

Fonte: Autor.

Para o controle da idade de lodo, diariamente era descartado um volume de lodo de excesso diretamente do tanque de aeração. Esse volume retirado a cada dia foi constante, e não era necessário medir a concentração de sólidos. Na equação 8, é apresenta a fórmula utilizada:

$$R_S = \frac{MX_o}{\Delta MX_o} = \frac{X_o * V}{X_o * Q_w} = \frac{V}{Q_w} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo que:

R_S = Idade do lodo (dias)

X_o = Concentração de sólidos no reator (mg/L)

Q_w = Vazão de descarte de lodo (m³/d)

Considerou-se uma idade de lodos de 10 dias (R_S), por conseguinte, o volume de lodo descartado a partir do tanque de aeração foi de 100 L/d. As taxas de recirculação foram definidas segundo a metodologia descrita por Metcalf e Eddy (2014).

4.2.2 Tratamento de lodo e sistema de filtração

Para a digestão do lodo, foi utilizado um tanque com volume de $1,3 \text{ m}^3$ (Figura 7) fabricado em acrílico e equipado com um misturador para homogeneização e, por suas características, segundo a norma NBR, 12.209 é considerado um digestor anaeróbio convencional. Nele, era colocado, diariamente, o lodo biológico que após o descarte era adensado e mais uma fração de lodo removido do decantador primário.

O sistema de filtração utilizado (Figura 7) para separar a fase líquida da sólida do lodo condicionado mediante a dosagem e mistura manual do polímero catiônico, foi um *bag*, gentilmente doado pela empresa Geotube. Nele, a separação foi pela ação da gravidade, o líquido drenado era coletado em uma caixa localizada em baixo do suporte do *bag*. Posteriormente, o líquido era transportado para o laboratório de Saneamento para a realização dos ensaios de precipitação de estruvita.

Figura 7 - Vista do: a) digestor anaeróbio de lodo e b) sistema de filtração.

a)

b)

4.2.3 Sistema de Precipitação

O sistema de precipitação (Figura 8), foi operado em semi-contínuo no laboratório, consiste em um reator de base cônica, de leito fluidizado e com capacidade volumétrica de 19,4 L. O reator é composto três partes: uma zona de sedimentação, uma zona de reação e outra de clarificação para evitar a perda dos cristais com o efluente. As principais dimensões do reator de precipitação são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 - Reator de precipitação.

Fonte: Autor.

Foi considerada desnecessária a semeadura no reator por que segundo um estudo da cinética de formação dos cristais de estruvita, Rahaman, Ellis e Mavinic (2008) constataram que ela não interfere na velocidade da reação química.

Similarmente, não foi utilizada aeração no reator, Bhuiyan, Mavinic e Koch (2008) reportaram que a transição das seções dos reatores ajuda a manter um grau de mistura suficiente para que a reação de cristalização ocorra. Por outro lado, Pastor et al. (2010) relatam que a diferença de realizar experimentos com ou sem aeração, incrementa levemente a perda de fósforo na forma de cristais com o efluente. Em ensaios preliminares com uma solução sintética, observou-se que a aeração favorece a perda de cristais com o efluente final.

4.3 Delineamento Experimental

A fase experimental foi dividida em três etapas, a saber:

Etapa 1: Operação UCT, linha de tratamento de lodo e testes preliminares no reator de precipitação

Depois de ser inoculado o lodo no digestor, iniciou-se a operação, colocando o lodo biológico em excesso que era retirado diretamente do tanque de aeração mais uma fração de lodo que era descartado do decantador primário. Em seguida, foram determinadas as concentrações e volume dos sólidos que eram colocados no digestor.

Consequentemente, conforme aos resultados obtidos na série de sólidos do digestor, foram realizados testes preliminares (Figura 9) em jarros para determinar a concentração de polímero que deveria ser dosado para facilitar a separação da fase líquida da sólida no sistema de filtração. Foram avaliadas concentrações de 0,5%, 0,75% e 1% de um polímero catiônico Praestol 852 BC (marca Degussa).

Figura 9 - Ensaios preliminares no jar test.

Fonte: Autor.

Simultaneamente, de forma a simular o processo de precipitação, foram realizados três experimentos com duas soluções sintéticas. Utilizou-se os reagentes NH_4Cl e

Na_2HPO_4 para a elaboração de uma solução contendo 10 mg N/L e 20mg P/L respectivamente. Uma outra solução de magnésio foi preparada a partir de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para fornecer os íons necessários para a formação da estruvita.

Etapa 2: Delineamento e realização de experimentos

Com o propósito de avaliar os fatores que influenciam a precipitação de fósforo na forma de estruvita, aplicou-se um planejamento fatorial de 3^3 , sendo avaliados três fatores com três níveis cada um, para um total de vinte e sete (27) experimentos.

- Tempo de detenção hidráulica (2; 3 e 4 horas)
- pH (8,50; 9,50 e 10,50)
- Dosagem de magnésio (20; 40 e 80 mg/L).

Neste tipo de delineamento experimental foram realizados ensaios para todas as combinações possíveis dos vários níveis de todos os fatores, sendo que a ordem de execução deles foi ao acaso. Definiu-se a remoção de fósforo e remoção de nitrogênio como as variáveis respostas do delineamento, para quantificá-las, em cada ensaio foram coletadas três amostras no efluente e uma no afluente.

Para cada experimento, eram coletados 50 litros do filtrado do lodo digerido e eram preparados 16 litros de uma solução de cloreto de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), sendo que a concentração desta solução variou segundo o experimento. O pH foi ajustado para cada experimento com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1M e 6M.

Tanto o líquido coletado do sistema de filtração quanto a solução de magnésio eram acondicionados em duas bombonas diferentes e, posteriormente, mediante o uso de duas bombas peristálticas, eram recalcados para o reator de precipitação de estruvita. A figura 8 mostra o sistema de precipitação de estruvita empregado.

Os experimentos foram realizados a uma temperatura ambiente de $(25,3 \pm 0,9)^\circ\text{C}$.

Tabela 5 - Combinação dos experimentos.

Experimento	TDH (horas)	pH	[Mg] (mg/L)
1	2	8,50	40
2	2	9,50	80
3	2	10,50	20
4	3	8,50	40
5	3	9,50	80
6	3	10,50	20
7	4	8,50	40
8	4	9,50	80
9	4	10,50	20
10	2	8,50	80
11	2	9,50	20
12	2	10,50	40
13	3	8,50	80
14	3	9,50	20
15	3	10,50	40
16	4	8,50	80
17	4	9,50	20
18	4	10,50	40
19	2	8,50	20
20	2	9,50	40
21	2	10,50	80
22	3	8,50	20
23	3	9,50	40
24	3	10,50	80
25	4	8,50	20
26	4	9,50	40
27	4	10,50	80

Fonte: Autor.

Vale a pena ressaltar que os experimentos não foram realizados na ordem da tabela, foram aleatorizados com o software Statgraphics.

Etapa 3: Secagem, condicionamento de amostras para análises de Raios X e MEV.

Os Pesquisadores Bhuyian, Mavinic e Koch (2008) estudaram as mudanças de fases da estruvita quando submetidas a uma temperatura mais elevada (um pouco mais de 40°C), e em soluções ácida e básica. Aidar (2012) constatou que temperaturas de secagem elevadas alteram as fases do cristal e dificulta a identificação da estruvita através de métodos analíticos comumente empregados. Um resumo das transformações da estruvita em função da temperatura podem ser observadas na Figura 10.

Portanto, para a secagem das amostras dos sólidos coletados no final de cada experimento, foi utilizada uma estufa a uma temperatura de 37°C, as etapas que compõem o processo de secagem são mostradas na Figura 11.

Figura 10 - Transformações de fase da estruvita a temperaturas elevadas.

Adaptado de Bhuyian, Mavinic e Koch (2008).

Figura 11 - Etapas para a secagem das amostras.

Amostras

Retirada do excesso de água das amostras.

Secagem das amostras em estufa a 37°C.

Caracterização das amostras por DRX e MEV.

Fonte: Autor

4.4 Determinações analíticas

As análises físico-químicas foram realizadas no laboratório de Saneamento “Professor Lucas Nogueira Garcez”, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, seguindo a metodologia da 21a edição do *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater*, da APHA, AWWA, WEF (2005), de acordo com a Tabela 6.

Tabela 6 - Análises físico-químicas.

Variáveis	Afluente ao reator (lodo do UCT+lodo primário digerido e filtrado)	Efluente do reator	Referência Standar Methods
Fósforo solúvel	1/Ensaio	3/Ensaio	Método 4500-P C
Nitrogênio amoniacal	1/Ensaio	3/Ensaio	Método 4500-B/C
Cálcio	1/Ensaio	3/Ensaio	Método 3500-Ca B
Magnésio	1/Ensaio	3/Ensaio	Método 2340 C com 3500-Ca B
pH	1/Ensaio	3/Ensaio	Método 4500-H ⁺ B
Alcalinidade	1/Ensaio	3/Ensaio	Método 2320-B
Temperatura	1/Ensaio		Método 2550-B

Fonte: Autor.

O percentual de remoção de P-PO₄ e N-NH₄⁺ foram calculados a partir da equação 9:

$$\% \text{ Remoção} = \left(\frac{[i]_{\text{inicial}} - [i]_{\text{final}}}{[i]_{\text{inicial}}} \right) * 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

$[i]_{\text{inicial}}$: Concentração inicial da espécie i no afluente ao reator;

$[i]_{\text{final}}$: Concentração final da espécie i , efluente do reator de precipitação.

As análises de difração de raios X (DRX) foram realizadas no laboratório de difração de raios X (LDRX) do Instituto de Geociências – USP. Enquanto que a Microscopia eletrônica por varredura foi realizada no laboratório de fenômenos de superfície (LFS) do Departamento de Engenharia Mecânica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Para a caracterização dos sólidos precipitados por difratometria de raios X, foi utilizado o difratômetro D8 Advance, marca Bruker. A identificação das fases cristalinas foi efetuada por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do *ICDD – International Centre for Diffraction Data* (2003) e *PANalytical Inorganic Crystal Structure Database*. O equipamento utilizado para a microscopia eletrônica por varredura foi um microscópio JEOL JSM – 6010LA acoplado com sistema de EDS.

Nesta pesquisa, a DRX teve como objetivo a identificação da natureza dos sólidos precipitados, enquanto que a MEV (microscopia eletrônica por varredura) possibilitou a observação morfológica dos mesmos.

4.5 Análise estatística

Para análise dos dados obtidos a partir do planejamento fatorial de três variáveis, cada uma com três níveis, foi utilizado o programa RStudio. Diagramas BoxPlots, gráfico de interações entre fatores, análise de variância (ANOVA), teste Shapiro-Wilk e gráficos de resíduos foram utilizados para determinar a significância dos efeitos das variáveis pesquisadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos durante cada uma das etapas da fase experimental, seguindo a sequência do capítulo anterior.

5.1 Etapa 1

5.1.1 Afluente ao Processo UCT modificado

O processo UCT modificado foi operado em duas etapas em condições diferentes. A principal diferença entre elas é que, na segunda, foi utilizada micro-aeração no reator anóxico 1. Na Tabela 7 são apresentadas as concentrações médias do esgoto afluente ao processo após a decantação primária.

Tabela 7 - Características do esgoto afluente ao processo UCT modificado.

Variável	Etapa 1	Etapa 2
DQO (mgO ₂ /L)	444	540
DBO _{5,20} (mgO ₂ /L)	277	439
NTK (mgN/L)	88	88
NH ₄ ⁺ (mgN/L)	68	76
Fósforo total (mgP/L)	5,5	5,1
Fósforo solúvel (mgP/L)	1,9	1,8

Fonte: Autor.

No que diz respeito à composição do esgoto sanitário decantado, comparando os resultados médios da Tabela 7 com os valores apresentados por Metcalf & Eddy (2014), observam-se valores de DQO, DBO, fósforo total e fósforo solúvel compatíveis com esgoto médio para concentrado, enquanto que para NTK e NH₄⁺ são semelhantes ao de esgoto concentrado. Vale ressaltar que o esgoto se manteve relativamente estável ao longo das duas etapas em que foi operado o processo UCT modificado.

5.1.2 Digestor Anaeróbio de lodo

A operação do digestor anaeróbio de lodo consistiu na alimentação de lodo tanto primário quanto secundário durante 22 semanas, sendo que nas primeiras oito (8) foram de testes preliminares e nas quatorze (14) restantes, foram realizados os experimentos segundo o delineamento fatorial. Nelas, foram registrados os volumes que eram colocados no digestor e eram feitas análises de série de sólidos de ambos os tipos de lodos para realizar uma estimativa da massa que era colocada diariamente. Esses volumes e concentrações são mostrados nas figuras 12a e 12b a seguir.

A digestão anaeróbia do lodo misto (lodo primário e lodo biológico) foi realizada a uma temperatura de $(25,5 \pm 2,2) ^\circ\text{C}$.

Figura 12 - Série de sólidos e volume de lodo primário.

a) Série de sólidos do lodo primário ao longo das semanas dos experimentos.

b) Volume de lodo primário colocado diariamente no digestor ao longo de todas as fases.

Fonte: Autor.

Com o intuito de quantificar a massa de lodo primário que era colocado por dia no digestor, considerou-se a vazão e concentração média mostradas na Figura 12 para a base de cálculo, resultando em uma massa de 0,07 kg/d de lodo primário.

Figura 13 - Série de sólidos e volume de lodo secundário.

a) Série de sólidos do lodo secundário ao longo das semanas dos experimentos.

b) Volume de lodo secundário colocado diariamente no digestor ao longo de todas as fases.

Fonte: Autor.

Similarmente foi quantificada a massa de lodo secundário, considerou-se a vazão e concentração média mostradas na Figura 13 para a base de cálculo, resultando em uma massa de 0,22 kg/d de lodo secundário. Pastor et al. (2008) reportaram à massa de lodo primário 0,23 kg/d e massa de lodo secundário de 0,17 kg/d que era colocado diariamente em um digestor anaeróbio de lodo.

Considerando-se o volume do digestor anaeróbio de lodo mostrado na Tabela 2 e a vazão média diária de lodo (Figura 12 e 13) que era colocada, resulta em um tempo de detenção hidráulica de 35 dias, tempo que é superior ao recomendado para digestores anaeróbios com homogeneização.

5.1.3 Características do afluente ao reator de precipitação

A composição do líquido drenado no sistema de filtração e que era o afluente ao reator de precipitação é apresentada na Tabela 9.

Tabela 8 - Caracterização do afluente do reator de precipitação (número de dados=27).

Parâmetros	Média	Máximo	Mínimo	Desvio padrão
pH	7,45	7,87	7,09	-
Psolúvel (mg P/L)	42	47	35	3,2
N-NH ₄ (mg N/L)	386	448	291	43,1
Mg (mg Mg ²⁺ /L)	14	24	7,2	4,9
Ca (mg Ca ²⁺ /L)	16	24	8	5,2
ALC Total (mg CaCO ₃ /L)	1321	1720	950	227

Fonte: Autor.

De uma forma geral, o líquido drenado do *bag* manteve-se relativamente estável ao longo da realização dos experimentos como decorrência da estabilidade da operação do digestor anaeróbio.

As concentrações de fósforo solúvel e de nitrogênio amoniacal afluentes ao reator de precipitação variaram entre 35 e 47 mg P/L e entre 291 e 448 mg N/L, respectivamente. Battistoni et al. (2010) reportaram concentrações de um sobrenadante de digestor anaeróbio de 42,1 mg P/L e 373,5 mg N/L. Na estação de tratamento de esgoto da cidade de Fukuoka no Japão, foram determinadas concentrações de fósforo e nitrogênio amoniacal no efluente do digestor anaeróbio de lodo de 43,9 mg P/L e 500 mg N/L. Resultados muito próximos aos obtidos nesta pesquisa.

5.1.4 Testes preliminares

Com o intuito de avaliar a precipitação de estruvita no reator, foram realizados três experimentos com uma solução sintética utilizando NH_4Cl , KH_2PO_4 e $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ como fontes de nitrogênio, fósforo e magnésio, respectivamente. A partir de uma solução de NaOH , o pH ajustado foi 10 para todos os experimentos. Os resultados de remoção de fósforo e nitrogênio são apresentados na Tabela 8.

A remoção de P-PO_4 e N-NH_4^+ foram calculados a partir da equação 9.

Tabela 9 - Remoções de Fósforo e nitrogênio obtidas para uma solução sintética.

Experimento	pH efluente	Fósforo afluente (mg/L P)	Nitrogênio afluente (mg/L N)	Magnésio afluente (mg/L Mg)	Remoção Fósforo (%)	Remoção Nitrogênio (%)	Remoção magnésio (%)
Exp1	8,81	20	10	26,6	64,4	25,0	45,9
	8,91	20	10	26,6	67,8	15,0	46,8
	9,31	20	10	26,6	69,5	10,0	43,2
Exp2	8,85	20	10	24,0	64,2	25,0	48,0
	8,88	20	10	24,0	64,2	30,0	39,7
	8,97	20	10	24,0	61,2	20,0	42,2
Exp3	9,01	20	10	23,5	47,4	12,5	33,5
	8,95	20	10	23,5	56,1	25,0	31,7
	9,18	20	10	23,5	57,9	50,0	36,2

Fonte: Autor.

Em termos gerais observou-se uma considerável remoção de fósforo, foram obtidas remoções de fósforo entre 50 e 70%, para nitrogênio variaram entre 15 e 30% e para o magnésio entre 32 e 48%. Resultados que correspondem, em termos molares, a 0,45; 0,21 e 0,51 mmol de PO_4^{3-} ; NH_4^+ e Mg^{2+} respectivamente.

O pH do efluente final diminuiu consideravelmente, o que era o esperado já que na formação de estruvita há queda de pH.

5.2 Etapa 2

5.2.1 Remoção de fósforo

Os resultados para a remoção de fósforo nos experimentos realizados na etapa 2, correspondentes ao planejamento fatorial, são apresentados na Tabela 10 e na Figura 14.

Tabela 10 - Resultados de remoção de fósforo (%) obtidos para o planejamento fatorial.

[Mg ²⁺]		20 mg/L			40 mg/L			80 mg/L		
pH	TDH	2h	3h	4h	2h	3h	4h	2h	3h	4h
	8,5	45,5	38,3	37,8	49,2	50,0	73,0	93,3	92,4	87,7
pH	8,5	25,5	28,4	29,7	50,8	28,6	29,9	88,1	83,4	63,6
		33,1	31,2	32,4	38,1	22,2	26,3	94,8	79,3	79,9
		34,7	32,6	33,3	46,0	33,6	43,1	92,0	85,1	83,8
		26,6	27,1	27,6	43,0	54,2	41,6	73,9	43,2	93,0
	9,5	28,0	25,7	23,0	32,6	39,2	32,8	86,6	82,6	80,0
		28,7	25,0	23,7	37,0	52,9	30,7	56,0	81,1	75,7
		27,7	26,0	24,8	37,5	48,8	35,0	80,2	81,8	82,9
		23,6	20,8	16,8	10,0	33,1	22,8	45,3	40,4	19,3
	10,5	21,4	19,2	18,4	6,0	23,1	22,1	32,4	30,9	17,9
		24,3	19,2	16,0	4,7	21,5	19,3	29,1	25,7	17,9
		23,1	19,7	17,1	8,0	25,9	21,4	35,6	32,4	18,4

Fonte: Autor.

Com base nos resultados dos ensaios mostrados na tabela 10, constatou-se que o pH, nas condições estabelecidas tem grande influência sobre os mesmos, as remoções mais elevadas foram quando o pH foi ajustado foi em 8,50. Conforme a Figura 14 observou-se a tendência a diminuir a remoção de fósforo quando o pH aumentava.

Além disso, percebeu-se também uma grande influência da concentração de magnésio, sendo que com o aumento os íons de magnésio no reator de precipitação, a eficiência aumentou. Observaram-se remoções significativas quando a concentração mantida foi de 80 mg Mg²⁺/L para um valor de pH de 8,50 da ordem de

84 a 92% e para pH 9,5 da ordem de 80 a 83%. No entanto, as diferenças nas remoções entre pH 8,50 e pH 9,50 e dosagem de magnésio 80 mg Mg^{2+}/L , foram consideradas pouco significativas.

Munche e Barr (2001) reportaram remoções de 94% para uma concentração de fósforo afluente de 61 mg P/L e uma faixa de pH de 8,50-9,50.

Figura 14 - Fósforo afluente ao reator de precipitação e remoções de fósforo para as diferentes condições avaliadas nos experimentos, tempo de detenção hidráulica, pH e concentração de magnésio.

a) Fósforo afluente ao reator de precipitação.

b) Remoções de fósforo obtidas para TDH=2h.

c) Remoções de fósforo obtidas para TDH=3h.

d) Remoções de fósforo obtidas para TDH=4h.

Fonte: Autor.

Com o propósito de avaliar o efeito que exerce cada um das variáveis sobre as outras, a Figura 15 apresenta os diagramas de Boxplots e a Figura 16, as interações entre duas variáveis referentes à remoção de fósforo, respectivamente.

Figura 15 - Diagramas BoxPlots de remoção de Fósforo.

Fonte: Autor.

No BoxPlot do pH (Figura 15), pode-se observar que as medianas para os três valores de pH avaliados, são decrescentes do pH 8,5 para o pH 10,5. Consequentemente, as maiores remoções de fósforo foram obtidas para pH 8,5 e pH 9,5, sendo que ambos os valores, mostraram uma alta dispersão e distribuição assimétrica à direita. A única distribuição de dados que é simétrica é para pH igual a 10,5. Neste valor de pH, apresentam-se vários valores tanto de discrepância superior quanto inferior.

No caso do tempo de detenção hidráulica (TDH), as medianas para os três níveis deste fator, não apresentam uma variação significativa, o que quer dizer que, este fator não exerceu influência significativa nas remoções de fósforo obtidas. No entanto, os dados têm grande variação e apresentam discrepância superior.

A respeito da dosagem de magnésio, foi observada uma tendência crescente. Os valores de 20 mg Mg^{2+}/L e 40 mg Mg^{2+}/L apresentaram uma distribuição simétrica, enquanto que os valores correspondentes a 80 mg Mg^{2+}/L revelaram uma distribuição assimétrica à esquerda, indicando a ocorrência de valores de remoção de fósforo acima da média e com alta frequência. Além disso, os dois primeiros já mencionados tiveram uma pequena dispersão nos dados quando comparado com a maior concentração de magnésio dosada, que é o nível com a mais elevada dispersão, portanto é onde se encontraram as melhores eficiências de remoção de fósforo.

Figura 16 - Gráfico de interações duplas entre fatores para remoção de Fósforo (primeira ordem).

Fonte: Autor.

Em base aos gráficos da Figura 16, pode-se notar que os três tempos de detenção avaliados nesta pesquisa não exercem influência significativa sobre as concentrações de magnésio que foram dosadas em cada experimento. Também, vale ressaltar que essa situação é bem similar quando se analisa a influência do tempo de detenção hidráulica com o pH. Pode-se afirmar, com base nos gráficos da

Figura 16, que os fatores que influenciam mais na remoção de fósforo são o pH e a concentração de magnésio.

Figura 17 - Resultados do ANOVA e gráfico de resíduos para o Fósforo.

Fonte: Autor.

Na figura 17, é possível observar que o gráfico de resíduos contra os correspondentes valores ajustados não apresenta nenhum tipo de padrão, o que significa que não há desvios óbvios no modelo e que se pode considerar que os erros têm variância constante.

Os resultados apresentados na Figura 17 para a ANOVA revalidam a discussão apresentada anteriormente dos resultados da interação entre os fatores pH e concentração de magnésio, pois esses dois fatores avaliados são os que têm maior influência na remoção de fósforo.

Pela análise estatística através do Teste Shapiro-Wilk, confirma-se a normalidade dos resíduos com um valor de p de 5,7%, porém, seu valor está muito próximo do nível de confiança (alfa=5%). A hipótese nula não é rejeitada e comprova-se que os resíduos apresentam uma distribuição normal. Tais resultados indicam um bom nível de confiabilidade ao modelo.

5.2.2 Remoção de Nitrogênio

Os resultados para a remoção de nitrogênio dos experimentos realizados na etapa 2, correspondente ao planejamento fatorial são apresentados na Tabela 11 e na Figura 18.

Tabela 11 - Resultados de remoção de nitrogênio (%) obtidos para o planejamento fatorial.

[Mg ²⁺]		20 mg/L			40 mg/L			80 mg/L		
pH	TDH	2h	3h	4h	2h	3h	4h	2h	3h	4h
	8,5	38,7	31,4	34,2	40,0	32,4	41,2	43,6	44,4	41,4
		29,0	28,6	34,2	45,0	27,0	35,3	41,0	41,7	37,9
		29,0	31,4	28,9	45,0	35,1	29,4	41,0	41,7	37,9
		32,3	30,5	32,5	43,3	31,5	35,3	41,9	42,6	39,1
	9,5	34,2	25,0	24,1	41,9	34,3	32,3	45,0	30,6	54,7
		36,8	27,8	27,6	35,5	37,1	32,3	40,0	36,1	60,4
		31,6	27,8	31,0	35,5	34,3	32,3	45,0	36,1	66,0
		34,2	26,9	27,6	37,6	35,2	32,3	43,3	34,3	60,4
	10,5	33,3	23,7	62,2	31,4	35,1	25,8	32,1	29,4	26,9
		27,8	28,9	59,5	28,6	32,4	29,0	28,6	29,4	26,9
		30,6	39,5	70,3	31,4	32,4	32,3	28,6	29,4	23,1
30,6		30,7	64,0	30,5	33,3	29,0	29,8	29,4	25,6	

Fonte: Autor.

No caso do nitrogênio, as remoções aumentaram conforme aumentou a concentração de magnésio, tais variações não foram tão significativas quanto no caso de remoção de fósforo. Deve salientar-se que a concentração de nitrogênio no afluente estava em excesso.

Ao aumentar o pH de 8,5 para 9,5 a remoção foi levemente superior, o que não aconteceu quando o pH foi 10,5, que muito pelo contrário, a remoção diminuiu. Pode-se observar nos gráficos da Figura 18, que a tendência é a uma remoção da ordem de 30 a 40%.

Vale ressaltar que a remoção de nitrogênio não está integralmente relacionada com a formação de estruvita, pois a amônia, dependendo do pH, pode estar na forma aquosa ou gasosa e, simplesmente ter volatilizado ao longo do experimento (Equação 7).

Figura 18 - Nitrogênio afluente ao reator de precipitação e remoções de nitrogênio amoniacal para as diferentes condições avaliadas nos experimentos, tempo de detenção hidráulica, pH e concentração de magnésio.

a) Nitrogênio amoniacal afluente ao reator de precipitação.

b) Remoções de nitrogênio obtidas para TDH=2h.

c) Remoções de nitrogênio obtidas para TDH=3h.

d) Remoções de nitrogênio obtidas para TDH=4h.

Fonte: Autor.

Com o propósito de avaliar o efeito que exerce cada um das variáveis sobre as outras, a Figura 19 apresenta os digramas de Boxplots, e a Figura 20, as iterações entre duas variáveis referentes à remoção de nitrogênio, respectivamente.

Figura 19 - Diagramas BoxPlots de remoção de Nitrogênio.

Fonte: Autor.

Para as três variáveis avaliadas nos experimentos, todas apresentaram uma baixa variação entre as médias. Segundo a Figura 19, foram encontrados em todos os BoxPlots valores de discrepância, na maioria deles na parte superior. Esses valores que se encontram fora do bigode e que são mostrados na Tabela 11, pode-se constatar que as remoções de nitrogênio mais elevadas foram obtidas no pH 9,50 e 10,50, remoções que não são necessariamente devido à precipitação de estruvita, também pode ter sido por causa da volatilização da amônia.

Vale destacar que o BloxPlot para pH 8,5 e do BoxPlot de 80 mg Mg^{2+}/L apresentaram uma distribuição assimétrica à esquerda, o que indica a ocorrência de valores de remoção de nitrogênio acima da média e com alta frequência.

Figura 20 - Gráfico de interações entre fatores para Nitrogênio (primeira ordem).

Fonte: Autor.

Segundo a figura 20, pode-se afirmar que as remoções de nitrogênio aumentaram quando o pH passou de 8,50 a 9,50 e diminuiu quando o pH variou de 9,50 a 10,50. Ditas remoções obtidas nos experimentos realizados a pH 9,50 eram esperadas, já que nesse valor o equilíbrio químico da amônia é deslocado.

A dosagem de magnésio apresenta um grande efeito na remoção de nitrogênio; conforme a concentração de magnésio dosada aumenta, a remoção de nitrogênio também.

Figura 21 - Resultados do ANOVA e gráfico de resíduos para o Nitrogênio.

Fonte: Autor.

Os resultados obtidos no Teste Shapiro-Wilk (Figura 21) confirmam a rejeição da hipótese nula (valor de p menor que $\alpha=5\%$) mesmo que o valor de W seja alto.

Similar como aconteceu para o fósforo, na Figura 21, é possível observar que o gráfico de resíduos contra os correspondentes valores ajustados não apresenta nenhum tipo de padrão, o que significa que não há defeitos óbvios no modelo e que podemos considerar que os erros têm variância constante.

5.2.3 Comportamento do pH

Na Figura 22 apresenta-se o comportamento do pH afluente ao reator de precipitação e os valores de pH no efluente final em cada experimento.

Figura 22 - pH afluente e efluente ao reator de precipitação de estruvita.

a) pH afluente ao reator de precipitação de estruvita.

b) pH efluente ao reator para cada uma das amostras coletadas em cada experimento.

Fonte: Autor.

No gráfico da Figura 22 b, pode-se observar uma tendência de queda do pH independente de qual for o valor de pH ajustado para cada experimento. Foram observados alguns valores atípicos em cada figura que provavelmente tenha sido por um incremento na vazão da solução de magnésio e hidróxido de sódio ou pela diminuição da vazão do drenado do sistema de filtração.

Segundo Capdevielle et al. (2014), o valor final do pH depende de outros processos que podem ocorrer no reator, tais como, volatilização de NH_3 , dissolução de reagentes, precipitação de fosfatos, entre outros. A queda do pH nem sempre é um bom indicador da formação de estruvita. Para atribuir dita formação à queda de pH foi indispensável realizar difração de raios X para constatar a presença de estruvita.

5.2.4 Variação da Alcalinidade

Na Figura 23 apresenta-se o comportamento da alcalinidade afluyente ao reator de precipitação e os valores de alcalinidade no efluente final em cada experimento.

Figura 23 - Alcalinidade afluyente e efluente ao reator de precipitação de estruvita.

a) Alcalinidade afluyente ao reator de precipitação de estruvita.

b) Alcalinidade efluente ao reator para cada uma das amostras coletadas em cada experimento.

Fonte: Autor.

No gráfico 23 a, pode ser observado que a alcalinidade do filtrado do digestor de lodo comportou-se relativamente estável, variou entre 1000 a 1800 mg/L CaCO₃ ao longo da realização dos experimentos. Metcalf e Eddy (2014) relataram que um processo de digestão está ocorrendo de forma satisfatória quando a alcalinidade terá valores entre 1000 e 5000 mg/L CaCO₃. A partir destes resultados infere-se que o lodo digerido se encontrava estabilizado.

Battistoni et al. (2005) constataram que um sobrenadante de digestor anaeróbio com alcalinidade acima de 1000 mg/L CaCO₃ a formação de fosfatos amorfos de cálcio é inibida. Fato que foi constatado com a caracterização dos sólidos obtidos por meio de difração de raios X.

5.3 Etapa 3

5.3.1 Caracterização dos precipitados por Difração de Raios X

Para a caracterização dos sólidos precipitados por difratometria de raios X foi utilizado o método do pó. Uma amostra de 0,5 a 1,0 g dos mesmos foi compactada em uma cavidade de 2,5 mm de profundidade de um suporte metálico. Posteriormente, ela foi introduzida no difratômetro D8 Advance, marca Bruker. A identificação das fases cristalinas foi efetuada por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do *ICDD – International Centre for Diffraction Data* (2003) e *PANanalyticalInorganic Crystal StructureDatabase*. Os resultados foram obtidos nas seguintes condições: tubo de Cu; 40 mA; 40 kV; espectro angular de 2 a 70°; passo de 0,02.

Nas Figuras 24, 25 e 26 são apresentados os difratogramas dos precipitados de cada experimento em função do tempo de detenção hidráulico.

No Apêndice A, são apresentados os difratogramas correspondentes a cada um dos sólidos obtidos sob cada uma das condições experimentais.

Figura 24 - Difratomogramas de raios X das amostras para TDH 2h.

Fonte: Autor.

Figura 25 - Difratomogramas de raios X das amostras para TDH 3h.

Fonte: Autor.

Figura 26 - Difratomogramas de raios X das amostras para TDH 4h.

Fonte: Autor.

A análise dos difratogramas foi realizada utilizando-se o software *HighScore Plus 3.0e* da PANalytical e possibilitou tanto a identificação quanto a pureza (análise semi-quantitativa) das fases presentes na amostra sólida. Comparando todos os difratogramas de raios X (Figuras 24, 25 e 26), pode-se perceber que os picos de máxima intensidade (16° , 21° e 32°) correspondentes à estruvita se apresentaram bem definidos para os precipitados obtidos a pH 8,50 e 9,50 no ângulo 2θ . No entanto, para pH 10,50 não foi obtida estruvita em todos os casos como pode ser constatado nas fases identificadas em cada amostra.

Para compreensão dos resultados obtidos na difração de raios X foi elaborada uma planilha (Tabela 12) das fases que foram identificadas e a pureza.

Tabela 12 - Fases e composição identificadas para cada experimento.

TDH (h)	pH	[Mg] (mg/L)	Fases identificadas	Pureza(%)
2	8,50	20	Estruvita, Bobbierrita	77% - 23%
3			Estruvita, Newberita, Brucita	80% - 18% - 2%
4			Estruvita, Newberita	82% - 18%
2		40	Estruvita, Newberita	85% - 15%
3			Estruvita, Newberita	81% - 19%
4			Estruvita, Bobbierrita	88% - 12%
2		80	Estruvita, Newberita, Brucita	78,2% - 19,8% - 2%
3			Estruvita, Newberita, Brucita	79,8% - 18,2% - 2%
4			Estruvita, Bobbierrita	97% - 3%
2	9,50	20	Estruvita, Bobbierrita	36% - 64%
3			Estruvita, Bobbierrita	79% - 21%
4			Estruvita, Bobbierrita	78% - 22%
2		40	Estruvita, Newberita	85% - 15%
3			Estruvita, Bobbierrita	86% - 14%
4			Estruvita, Bobbierrita	70% - 30%
2		80	Estruvita, Newberita, Bobbierrita	77% - 13% - 10%
3			Estruvita, Bobbierrita	79% - 21%
4			Estruvita, Bobbierrita	97% - 3%
2	10,50	20	Phosphamita, Biphosphamita	74% - 26%
3			Estruvita, Phosphamita	66% - 34%
4			Estruvita, Phosphamita	68% - 32%
2		40	Bobbierrita, Brucita	94% - 6%
3			Bobbierrita, Estruvita, Brucita	66% - 20% - 14%
4			Phosphamita, Biphosphamita, Brucita	53,5% - 12,9% - 33,7%
2		80	Estruvita, Phosphamita, Brucita	31% - 52% - 17%
3			Estruvita, Phosphamita, Brucita	34% - 54% - 12%
4			Phosphamita, Brucita	62% - 38%

Fonte: Autor.

Foi identificada estruvita em vinte e três (23) dos vinte e sete (27) experimentos em total, o que significa que foi obtida estruvita em 85% das combinações do desenho de experimentos. Percebeu-se que conforme aumenta o pH a dureza da amostra aumenta, fato que foi constatado pelas fases que foram identificadas em cada nível de pH avaliado.

Para pH 8,50 foram obtidas na maioria dos casos estruvita seguida de newberita enquanto que para pH 9,50 a estruvita foi seguida pela formação de bobbierrita. No

caso do pH 10,50 foram identificadas além da estruvita outras fases como phosphamita, biphosphamita, bobbierita e brucita. Segundo Ali (2005) a formação de compostos em paralelo à precipitação de estruvita pode ser justificada pela análise das espécies iônicas envolvidas em função do pH. A interação entre os íons de magnésio e os diferentes complexos de ortofosfatos (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) favorece a formação de fosfatos de magnésio (MgPO_4^- , MgHPO_4 , $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$).

Segundo Crutchik e Garrido (2011), uma elevada razão estequiométrica $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$ pode minimizar a formação dessas últimas espécies e favorecer a formação de cristais puros de estruvita. Por outro lado, aumenta o consumo da fonte de alcalinidade, necessária à reação, com o aumento dessa razão estequiométrica. De outro lado, Zhao et al. (2008) consideram que a pureza da estruvita recuperada deve ser contemplada a fim de que o processo de formação de estruvita seja economicamente viável numa escala real.

Da análise dos resultados de difração de raios X, conclui-se que a melhor condição de operação para a produção de estruvita, a partir do filtrado do digestor anaeróbio de lodo proveniente da configuração UCT modificado trabalhado para a remoção biológica de fósforo, foi obtida para pH 8,50 e dosagem de magnésio de 80 mg Mg^{2+}/L . Vale a pena ressaltar que não há diferenças significativas na pureza da estruvita obtida para pH 8,50 e 9,50 quanto para 40 mg Mg^{2+}/L e 80 mg Mg^{2+}/L . Esta condição foi escolhida levando em consideração os custos associados para:

- A elevação do pH, pois o ajuste de pH para 8,50 pode ser alcançado só com aeração. Battistoni et al. (2005) constatou que utilizar *stripping* de ar para elevar o pH pelo arraste de CO_2 , é uma estratégia que pode diminuir os custos operacionais consideravelmente.
- Fonte de magnésio necessário para a precipitação da estruvita.

Realizou-se um cálculo de forma a avaliar, quantitativamente a recuperação de estruvita. Para isso foram necessários os dados da massa do precipitado que foi

recuperada ao final de cada experimento, a pureza obtida de estruvita e o volume de filtrado que alimentou o reator.

Os gráficos da figura 27 mostram em detalhe os valores de recuperação de estruvita por litro de filtrado nas diferentes condições experimentais.

Figura 27 - Recuperação de estruvita por litro de filtrado.

a) Massa de estruvita recuperada por volume de filtrado para TDH 2h.

b) Massa de estruvita recuperada por volume de filtrado para TDH 3h.

c) Massa de estruvita recuperada por volume de filtrado para TDH 4h.

Fonte: Autor.

5.3.2 Caracterização dos precipitados por Microscopia eletrônica por Varredura

Como um dos principais objetivos desta pesquisa foi avaliar a influência do tempo de detenção hidráulico (TDH) na precipitação de estruvita, a microscopia eletrônica por varredura (MEV), possibilitou a observação morfológica e a medição dos tamanhos dos cristais obtidos em relação aos TDH e pH. Para cada uma das amostras realizou-se recobrimento com ouro e foram obtidas imagens em aumentos x100, x250 e x500. Adicionalmente, foi realizada a microanálise elementar (EDS).

Após se constatar a formação de estruvita por meio de difração de raios X, selecionaram-se as seis (6) condições experimentais nas quais a remoção de fósforo foi acima de 80% (Figura 14), pureza da estruvita obtida acima de 77% (Tabela 12) e recuperação de estruvita acima de 0,4 g estruvita/L sobrenadante (Figura 27). Essas amostras correspondem às condições experimentais:

- Dosagem de Magnésio: 80 mg Mg^{2+} /L;
- pH: 8,50 e 9,50;
- TDH: 2,3 e 4h.

Nas Figuras 28 e 29, são apresentadas as imagens obtidas pelas análises de MEV. Em todas as condições experimentais foram encontradas formações cristalinas com a presença de um sistema ortorrômbico, característico de cristais de estruvita.

No Apêndice B são apresentadas as imagens correspondentes à microscopia eletrônica por varredura e a microanálise de EDS.

A figura 28 apresenta as imagens de MEV nas condições experimentais pH 8,50; 80mg Mg^{2+} /L. Aumentos x100 (esquerda) e x250 (direita): a), b) TDH 2h. c), d) TDH 3h. e), f) TDH 4h.

Figura 28 - MEV dos sólidos coletados nas condições experimentais pH 8,50; 80mg Mg^{2+} /L e TDH 2,3 e 4h respectivamente.

Fonte: Autor.

A figura 29 apresenta as imagens de MEV nas condições experimentais pH 9,50; 80mg Mg^{2+} /L. Aumentos x100 (esquerda) e x250 (direita): a),b) TDH 2h. c),d) TDH 3h. e),f) TDH 4h.

Figura 29 - MEV dos sólidos coletados nas condições experimentais pH 9,50; 80mg Mg^{2+} /L e TDH 2,3 e 4h respectivamente.

Fonte: Autor.

Em termos gerais, a aparência dos cristais obtidos mudaram significativamente em função do tempo de detenção hidráulica. Observou-se ao aumentar o TDH de 2h para 3h, os tamanhos dos cristais diminuíram consideravelmente, caso contrário do que aconteceu quando o TDH aumentou de 3h para 4h, o tamanho dos cristais aumentaram notadamente. É importante ressaltar que, foram obtidos cristais de maior comprimento para TDH de 4h quando comparado com TDH de 2h. Essa tendência apresentou-se tanto para as amostras de pH 8,50 (Figura 28) quanto para as amostras de pH 9,50 (Figura 29).

Uma análise semi-quantitativa, realizada por EDS, confirmou a presença majoritária dos elementos que compõem a molécula de estruvita. Vale a pena salientar que nos resultados de EDS, foram observados em varias das amostras traços de Ca^{2+} , no entanto, não foram identificadas na difração de raios X, nenhuma fase composta por este íon. De outro lado, segundo Crutchik e Garrido (2011), constataram que uma razão estequiométrica $\text{NH}_4^+ : \text{PO}_4^{3-}$, em torno de 4,7, promove a precipitação preferencial de cristais de estruvita e inibe a precipitação de fosfatos amorfos de cálcio. Vale destacar, que não foi possível detectar hidrogênio mediante a análise de EDS em nenhuma amostra, devido ao seu baixo peso molecular.

Da análise dos resultados anteriormente apresentados, conclui-se que o melhor tempo de detenção hidráulico para a produção de estruvita a partir de sobrenadante de digestor anaeróbico de um lodo misto gerado em processo biológico de tratamento de esgoto, foi obtida em TDH 4h. Dita escolha levou em consideração:

- Tamanho do cristal maior;
- Recuperação de estruvita foi maior para TDH 4h (Figura 27). Para um TDH menor a velocidade ascensional é maior, o que significa uma maior perda dos cristais com o efluente. No decorrer dos experimentos foi observada uma maior perda do precipitado para TDH 2h quando comparado com TDH 4h.

Segundo Pastor et al. (2008), do ponto de vista econômico, cristais de maior tamanho devem ser produzidos para facilitar a recuperação, o transporte e as operações comerciais do produto final.

ESTIMATIVA DA PRODUÇÃO DE ESTRUVITA

A partir da massa do precipitado que foi recuperada em cada experimento realizado, a pureza obtida para cada uma delas por difração de raios X e a vazão de alimentação do sistema de tratamento em geral, foi realizada a estimativa da produção de estruvita por volume de esgoto tratado.

Na seguinte Tabela são apresentados os valores da produção de estruvita para cada uma das condições experimentais realizadas, observando-se que:

- Para pH 8,50 e 9,50 a produção de estruvita foram significativas, em todos os experimentos sob este parâmetro operacional foi obtida estruvita e pureza na faixa de 70 e 97% . Enquanto que para pH 10,50 a produção não foi tão relevante, mesmo por que em alguns experimentos não precipitou estruvita.
- A produção de estruvita nos melhores casos variou entre 6 e 12 g estruvita/m³ de esgoto tratado.
- Conforme aumenta a dosagem de magnésio, a produção de estruvita por volume de esgoto tratado aumenta.
- Percebe-se que conforme aumenta o tempo de detenção hidráulica para um mesmo valor de pH e dosagem de magnésio, a produção de estruvita diminui.

	pH	[Mg] (mg/L)	Fases identificadas	Composi. %	Pur. estruv	M. precipit. (g)	M. estruv. (g)	M. estruv. (g/h)	estruv/ esg. trat (g/m3)
2	8,50	20	estruvita, bobierrita	77-23%	0,77	13,471	10,37	1,729	6,031
3			estruvita, newberita, brucita	80-18 - 2	0,80	11,011	8,81	0,979	3,414
4			estruvita, newberita	82-18%	0,82	8,751	7,18	0,598	2,086
2			estruvita, newberita	85-15%	0,85	11,465	9,74	1,624	5,666
3		40	estruvita, newberita	81-19%	0,81	14,384	11,65	1,295	4,516
4			estruvita, bobierrita	88-12%	0,88	17,464	15,37	1,281	4,468
2			estruvita, newberita, brucita	78,2-19,8-2%	0,78	14,499	11,34	1,890	6,592
3			estruvita, newberita, brucita	79,8-18,2-2%	0,80	22,105	17,64	1,960	6,837
4		estruvita, bobierrita	97-3%	0,97	21,584	20,94	1,745	6,086	
2	9,50	20	estruvita, bobierrita	36-64%	0,36	6,309	2,27	0,379	1,321
3			estruvita, bobierrita	79-21%	0,79	7,389	5,84	0,649	2,263
4			estruvita, bobierrita	78-22%	0,78	11,937	9,31	0,776	2,707
2			estruvita, newberita	85-15%	0,85	19,095	16,23	2,705	9,437
3		40	estruvita, bobierrita	86-14%	0,86	15,600	13,42	1,491	5,200
4			estruvita, bobierrita	70-30%	0,70	17,342	12,14	1,012	3,529
2			estruvita, newberita, bobierrita	77-13-10%	0,77	28,187	21,70	3,617	12,618
3			80	estruvita, bobierrita	79-21%	0,79	27,127	21,43	2,381
4	estruvita, bobierrita	97-3%		0,97	20,446	19,83	1,653	5,765	
2	10,50	20	phosphamita, biphosphamita	74-26%	0,00	4,425	0,00	0,000	0,000
3			estruvita, phosphamita	66-34%	0,66	7,056	4,66	0,517	1,805
4			estruvita, phosphamita	68-32%	0,68	10,415	7,08	0,590	2,059
2			bobierrita, brucita	94-6%	0,00	8,984	0,00	0,000	0,000
3		40	bobierrita, estruvita, brucita	66-20-14%	0,20	8,638	1,73	0,192	0,670
4			phosphamita, biphosphamita, brucita	53,5-12,9-33,7%	0,00	19,464	0,00	0,000	0,000
2			estruvita, phosphamita, brucita	31-52-17%	0,31	15,789	4,89	0,816	2,846
3			80	estruvita, phosphamita, brucita	34-54-12%	0,34	17,741	6,03	0,670
4	phosphamita, brucita	62-38%		0,00	18,391	0,00	0,000	0,000	

6 CONCLUSÕES

A partir da presente pesquisa pode-se concluir:

Na recuperação de fósforo como cristais de estruvita a partir do sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo, o pH e a concentração de íons de magnésio foram as duas variáveis operacionais que tiveram maior influência. Enquanto que na remoção de nitrogênio foi o pH.

Os tempos de detenção hidráulica avaliados não exerceram um efeito significativo tanto na remoção de nitrogênio quanto a de fósforo. No entanto, esta variável teve grande importância tanto na recuperação da estruvita quanto no tamanho dos cristais obtidos.

A alcalinidade do sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo não foi um fator limitante para a precipitação da estruvita, no entanto, é um fator que deve ser levado em consideração para evitar a formação de fosfatos amorfos de cálcio.

De um modo geral, a operação do sistema todo de tratamento (configuração UCT modificado, linha de tratamento de lodo e reator de precipitação), possibilitou obter informações substanciais para uma possível *scale up* para a recuperação de nutrientes e a obtenção de cristais de estruvita.

7 RECOMENDAÇÕES PARA FUTURAS PESQUISAS

- Aprofundar nos fatores intervenientes na cinética de crescimento dos cristais de estruvita.
- Implementar um decantador secundário para minimizar a perda de cristais com o efluente. Além disso, viabilizar a recuperação dos nutrientes da fase líquida que não foram recuperados na forma de sólidos na primeira passagem pelo reator, seja recirculando o efluente para a entrada do sistema de tratamento ou para o reator de precipitação.
- Realizar estudos de viabilidade econômica para a produção de estruvita.
- Avaliar outras fontes de magnésio, visando reduzir o custo desta tecnologia.
- A partir das condições experimentais que foram determinadas na presente pesquisa, realizar experimentos de precipitação de estruvita em escala real numa estação de tratamento de esgoto existente.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AAGE, H. K., ANDERSEN, B. L., BLOM, A., JENSEN, I. The Solubility of struvite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v.223, p.213-215, 1997.

ADNAN, A. **Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization**. 2002. 173p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2002.

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, p 315-324, 2003.

AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

ALEM SOBRINHO, P. **Contribuição ao estudo de remoção biológica de fósforo em excesso, de esgoto sanitário, por modificação do processo de lodos ativados**. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para o concurso de livre docência no Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo, 1991.

ALI, M. I. **Struvite crystallization from nutrient rich wastewater**. Thesis (Doctor of Philosophy) School of Engineering, James Cook University, 2005.

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

BATTISTONI, P., PACI, B., FATONE, F., PAVAN, P. Phosphorus removal from supernatants at low concentration using packed and fluidized-bed reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.44, n.17, p. 6701-6707, 2005.

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

BHUIYAN, M. I. H., MAVINIC, D. S., BECKIE, R. D. A Solubility and Thermodynamic study of struvite. **Environmental Technology**, v.28, p. 1015-1026, 2007.

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

BRITTON, A. T. **Pilot scale struvite recovery trials from a full – scale anaerobic digester supernatant at the city of Penticton advanced wastewater treatment plant**. 2002. 169p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2002.

CAPDEVIELLE, A., SÝKOROVÁ, E., BÉLINE, F., DAUMER, M. L. Kinetics of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewaters. **Environmental Technology**, v.35, n.10, p. 1250-1264, 2014.

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

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, v. 12, p. 2460-2467. 2011.

DASTUR, M. B. **Investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale**. 2001. 161p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2001.

EISNER, B. H., DESHMUKH, S. M., LANGE, D. Struvite stones. In: GRASSO, M., GOLDBERG, D. **Urinary Stones: Medical and surgical management provides urologists, nephrologists and surgeons with a practical, accessible guide to the diagnosis, treatment and prevention of urinary stone disease**. Jhon Wiley and Sons Ltd, p. 48-56, 2014.

FATTAH, K. P., MAVINIC, D. S., KOCH, F. A., JACOB, C. Determining the feasibility of phosphorus recovery as struvite from filter press centrate in a secondary wastewater treatment plant. **Journal Environmental Science Health**, v.43, p. 756-764, 2008.

FORREST, A. L. **Process optimization of technical scale phosphorus recovery system through struvite crystallization at the city of Penticton advanced wastewater treatment plant**. 2004. 22p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2004.

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

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. K., WANG, C. C., LAN, L., VAN LOOSDRECHT, M. C. M. E. Struvite formation, analytical Methods and effects of pH and Ca^{2+} . **Water Science and Technology**, v.58, n.8, p 1687-1692. 2008.

HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., EKAMA, G. A., BRDJANOVIC, D. **Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design**. IWA Publishing, London (2008).

JAFFER, Y., CLARCK, T. A., PEARCE, P., PARSONS, S. A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. **Water Research**, v. 36, p 1834-1842, 2002.

KUBA, T., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., BRANDSE, F. A., HEIJNEN, J. J. Occurrence of denitrifying phosphorus removing bacteria in modified UCT-type wastewater treatment plants. **Water Research**, v. 30, n.7, p 777-786. 1997.

KUMASHIRO, K., ISHIWATARI, H., NAWAMURA, Y. A pilot plant study using seawater as a magnesium source for struvite precipitation. In: International Conference on phosphorus recovery for recycling from sewage and animal wastes. Noordwijkerhout, **Proceedings**. 2001.

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.34, p 514-522. 2005.

LE CORRE, K. S., VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P., PARSONS, S, A. Phosphorus Recovery from Wastewater by struvite crystallization: A review. **Critical Reviews Environmental Science and Technology**, v.39, p 129-137, 2009.

MARTI, O, NURIA. **Phosphorus Precipitation in Anaerobic Digestion Process**. Universal-Plublishers. Florida. 2006.

METCALF & EDDY, **Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery**. 5a Edição, G. Tchobanoglus, F. L Burton, H. D. Stensel (Editores), Mc Graw-Hill, Nova Yorque. 2014.

MIJANGOS, F., KAMEL, M., LESMES, G., MURAVIEV, D. N. Synthesis of struvite by ion Exchange isothermal supersaturation technique. **Reactive and Functional polymers**, v.60, p 151-161, 2004.

MUNCH, E, V., BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water Research**, v.35, n. 1, p 151-159. 2001.

MUSVOTO, E. V., WENTZEL, M. C., LOEWENTHAL, R. E., EKAMA, G. A. Integrated chemical-physical processes modeling-II. Simulating aeration treatment of anaerobic digester supernatants. **Water Research**, v.34, n.6, p 1857-1867. 2000.

MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 313p. 2002.

OHLINGER, K. N. **Struvite controls in anaerobic digestion and post-digestion wastewater treatment processes**. 1999. 153p. Tese (Doutorado) – Graduate Division, University of California Davis, Davis. 1999.

PASTOR, L., MARTI, N., BOUZAS, A., SECO, A. Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. **Bioresource Technology**, v.99, p 4817-4824, 2008.

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

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

QUEVEDO, C. M. G., PAGANINI, W. S. Detergents as a source of phosphorus in sewage: The current situation in Brazil. **Water, Air and Soil Pollution**, v.227(14). 2015.

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 Technology**, v.57, n.5, p. 647-54, 2008.

SHU, L., SCHNEIDER, P., JEGATHEESAN, V., JOHNSON, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. **Bioresources Technology**, v.97, p.2211-6, 2006.

SCHUILLING, R. D., ANDRADE, A. Recovery of struvite from calf manure. **Environmental Technology**, v.20, p. 765-768. 1999.

SONG, Y-H., QIU, G-L., YUAN, P., CUI, X-Y., PENG, J-F., ZENG, P., DUAN, L., XIANG, L-C., QIAN, F. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. **Journal of Hazardous Materials**, v.190, n 1-3, p. 140-149, 2011.

STRATFUL, I., BRETT, S., SCRIMSHAW, M. B., LESTER, J. N. Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. **Environmental Technology**, v. 20, p. 681-695. 1999.

UENO, Y., FUJII, M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full – scale plant. **Environmental Technology**, v.22, p. 1373-81, 2001.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries – Phosphate rock1996 -2013**.

VAN HAANDEL, A., MARAIS, G, **O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operação**. Universidade Federal da Paraíba, 1999.

VON SPERLING, M. **Lodos Ativados**. 4 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. 2. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.

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.

XAVIER, L. D., CAMMAROTA, M. C., YOKOYAMA, L., VOLSCHAN Jr, I. Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge. **Water Science and Technology**, v.69, n.7, p 1546-1551, 2014.

ZHAO, Z., ZOU, X., ZHANG, H. X., ZHAO, X. X-ray diffraction analysis of the effect of the $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ molar ratio on the formation of crystallized struvite and recovery rate of phosphorus. In proceeding of: Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2008. ICBBE 2008. The 2nd International Conference on Source: IEEE Xplore.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Difração de raios X (DRX).

Condições experimentais: TDH=2h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=8,50; $[Mg^{2+}]$ =40mg Mg^{2+} /L.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=8,50; $[Mg^{2+}]$ =80mg Mg^{2+} /L.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=8,50; $[Mg^{2+}]$ =80mg Mg^{2+} /L.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=9,50; $[Mg^{2+}]$ =80mg Mg^{2+} /L.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 20 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=10,50; $[Mg^{2+}] = 40 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=10,50; $[Mg^{2+}]$ =80mg Mg^{2+} /L.

APÊNDICE B – Microscopia eletrônica por varredura (MEV).

Condições experimentais: TDH=2h; pH=8,50; $[Mg^{2+}]=80\text{mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=8,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=2h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=3h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.

Condições experimentais: TDH=4h; pH=9,50; $[Mg^{2+}] = 80 \text{ mg } Mg^{2+}/L$.