LINA MARCELA SANCHEZ LEDESMA

Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico

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

São Paulo

2014

LINA MARCELA SANCHEZ LEDESMA

Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico

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

Área de Concentração:
Engenharia Hidráulica e Ambiental

Orientadora:
Profa. Dra. Dione Mari Morita

São Paulo
2014

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, 04 de dezembro de 2014.

Assinatura do autor Lina Marcela Sanchez L.

Assinatura do orientador _____

Catálogo-na-publicação

Sánchez Ledesma, Lina Marcela
Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico / L.M.
Sánchez Ledesma. -- versão corr. -- São Paulo, 2014.
156 p.

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

1.Nutrientes (Recuperação) 2.Tratamento de esgotos sanitários I.Universidade de São Paulo. Escola politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental II.t.

*A Deus,
aos meus pais Alba e Pioquinto
e às minhas irmãs Leidy e Natália.*

AGRADECIMENTOS

À professora Dione Mari Morita, pela oportunidade, ensinamentos, paciência e apoio durante a realização deste trabalho. Imensa admiração, respeito e agradecimento tenho pela senhora.

À minha família amada, meus pais Alba Nory e Pioquinto e minhas irmãs Leidy e Natália, pelo seu amor infinito e apoio incondicional durante todos os projetos assumidos na minha vida. Vocês são minha motivação e o que dá sentido à minha existência.

Ao professor Carlos Humberto Mora Bejarano, pois sua amizade incondicional e confiança em mim sempre me fez bem. Obrigada pelo suporte, conselhos e por me ajudar a não esquecer, que com Deus no meu coração, sou capaz de realizar todas as coisas que me proponha na minha vida.

Aos professores Pedro Além Sobrinho e Ronan Cleber Contrera, pelas valiosas sugestões dadas durante o exame de qualificação.

Aos engenheiros Sérgio Raimundo Grandin e Otávio Sperchi Henrique da ETE Anhumas, pelo auxílio prestado durante a realização da investigação experimental, que foi muito importante durante esses anos de mestrado. Também, ao pessoal restante da estação, que no seu momento, sempre estiveram prontos a colaborar.

Aos colegas Lara, Fábio, Marcus e Kátia, por suas contribuições e colaboração, principalmente com a revisão da redação da dissertação.

Aos funcionários da secretaria do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Wandréa, Angela, Ricardo e Odorico, e a Rafaela no Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, pois a colaboração e orientação com os trâmites administrativos facilitou imensamente minha vida durante esses anos de mestrado.

Ao pessoal do laboratório de saneamento, Fábio e Laerte, e do laboratório de caracterização tecnológica, Juliana, Sheila e Liz, pois os ensinamentos com relação às determinações analíticas e a disposição para a realização das difrações de raios - X (DRX) e microscopia eletrônica por varredura (MEV) foram imprescindíveis para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp), pelo financiamento do projeto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela bolsa complementar durante o período de desenvolvimento do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino (PAE).

RESUMO

A escassez das fontes de fósforo e o alto consumo de energia associado à produção de fertilizantes nitrogenados serão problemas que deverão ser enfrentados no futuro. A recuperação de nutrientes das águas residuárias na forma de estruvita tem sido considerada como uma alternativa para atenuar estes problemas. Na América Latina, a produção de estruvita a partir de esgoto ainda não é uma tecnologia bem conhecida e, portanto, a finalidade deste trabalho é contribuir com uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos. Para isso, a pesquisa foi dividida em três etapas: 1) produção de estruvita a partir de efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo (RAFA); 2) produção de estruvita a partir de sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo de um processo com remoção biológica de fósforo (DALRBF) e 3) influência do cálcio na estruvita produzida na etapa 2. Nas três etapas, ajustaram-se as concentrações de magnésio, a fim de obter razões fósforo:magnésio (P:Mg) pré-estabelecidas, e o pH entre 8,00 e 10,50. Os resultados da primeira etapa mostraram que não foi possível produzir estruvita no efluente do RAFA nas condições testadas. No entanto, foram observadas remoções de fósforo e de nitrogênio, devido à formação de fosfatos de cálcio e de magnésio amorfos. Os resultados da segunda etapa comprovaram a viabilidade de produção de estruvita de sobrenadante de DALRBF e mostraram que os consumos molares dos íons fosfato (PO_4^{3-}), amônio (NH_4^+) e magnésio (Mg^{2+}) ou as remoções destes (%) não devem ser os únicos parâmetros para avaliar a formação de estruvita, pois outros compostos cristalizam ou precipitam e reduzem a qualidade do mineral. Para um meio com condições semelhantes às testadas nesta etapa, uma razão P:Mg 1:2 e um pH igual a 9,50 asseguram a máxima recuperação de nutrientes como estruvita com concentração mínima de impurezas, facilitando seu posterior uso como fertilizante. Os resultados da terceira etapa mostraram que uma fase amorfa de fosfato de cálcio ou de magnésio se forma na superfície da estruvita.

Palavras-chave: Recuperação de nutrientes. Estruvita. Efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo. Sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo de estação com remoção biológica de fósforo.

(Página intencionalmente deixada em branco)

ABSTRACT

The shortage of the phosphorus sources and high-energy consumption associated to the nitrogen fertilizers production will be problems in the future. The nutrient recovery from wastewater as struvite has been considered as an alternative to alleviate these problems. In Latin America, production of struvite from wastewater is not yet a well-known technology and therefore the purpose of this work is to contribute to a better understanding of the phenomena involved. This research work was performed in three phases: 1) production of struvite from upflow anaerobic sludge blanket reactor effluent; 2) production of struvite from anaerobic digester supernatant of enhanced biological phosphorus removal process (ADS-EBPR) and 3) influence of calcium in the struvite produced in the phase 2. In three phases, the magnesium concentrations were adjusted to obtain the preset phosphorus:magnesium (P:Mg) ratios and the pH was adjusted between 8,00 and 10,50. The results of the first phase showed that it is not possible to produce struvite in the upflow anaerobic sludge blanket reactor effluent in the tested conditions. However, removal of nitrogen and phosphorus was observed because amorphous calcium and magnesium phosphates were produced. The results of the second phase showed that it is possible to produce struvite in the ADS-EBPR and the molar consumptions of phosphate (PO_4^{3-}), ammonia (NH_4^+) and magnesium (Mg^{2+}) or removals (%) should not be the only parameters to evaluate the struvite formation, because other compounds crystallize or precipitate and reduce the quality of the mineral. In the similar conditions tested in this phase, a P:Mg ratio 1:2 and pH 9,50 assure maximum nutrients recovery as struvite with minimum impurities concentration, facilitating its subsequent use as fertilizer. The results of the third phase showed that amorphous calcium or magnesium phosphates were produced on the struvite surface.

Keywords: Nutrients recovery. Struvite. Upflow anaerobic sludge blanket effluent. Anaerobic digester supernatant of a biological phosphorus removal process.

(Página intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Especiação química do fósforo, nitrogênio e magnésio em função do pH do meio.	33
Figura 2 - Variação da energia livre de Gibbs para a nucleação em função do tamanho dos núcleos.	41
Figura 3 - Efeito da supersaturação sobre as taxas de nucleação homogênea e heterogênea.	42
Figura 4 - Fluxograma da ETE Anhumas, operada pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA) – Campinas.	59
Figura 5 - Sequencia do experimento.....	62
Figura 6 - Remoções (%) de fósforo e nitrogênio amoniacal no ensaio 1 da etapa 1, para as diferentes razões P:Mg e valores de pH testados.	67
Figura 7 - Remoções (%) de fósforo e nitrogênio amoniacal no ensaio 2 da etapa 1, para as diferentes razões P:Mg e valores de pH testados.	68
Figura 8 - Difratograma de raios - X típico do precipitado coletado nos experimentos da etapa 1.	69
Figura 9 - MEV e EDS de alguns precipitados coletados no ensaio 1 da etapa 1: a) EDS da fase escura do sólido coletado em pH 9,50, b) EDS da fase clara do sólido coletado em pH 9,50, c) EDS da fase escura do sólido coletado em pH 10,50 e d) EDS da fase clara do sólido coletado em pH 10,50.	72
Figura 10 - Sólido coletado no ensaio 2 da etapa 1: a) Imagem de MEV do precipitado, b) detalhe do precipitado e c) EDS.	73
Figura 11 – Consumo de Ca^{2+} / consumo de Mg^{2+} nos experimentos do ensaio 1 da etapa 1.	74
Figura 12 - Índice de saturação para possíveis sólidos formados no ensaio 1 da etapa 1, nos diferentes valores de pH testados: a) tempo inicial e b) tempo intermediário.....	77
Figura 13 - DRX do sólido presente no efluente do RAFA utilizado nos experimentos.....	79
Figura 14 - Remoções de cálcio (%) apresentadas nos experimentos da etapa 1: a) ensaio 1 e b) ensaio 2.	79
Figura 15 - Remoções (%) de fósforo e nitrogênio obtidas em diferentes valores de pH e razões P:Mg.....	81

Figura 16 - Razões de supersaturação com relação à estruvita para os valores de pH e razões P:Mg testadas na etapa 2.....	84
Figura 17 - Concentração de nitrogênio total e NH_3 no tempo intermediário nas diferentes razões P:Mg e valores de pH testados nos experimentos da etapa 2.	85
Figura 18 - Difrátograma típico dos sólidos obtidos nos ensaios nos quais só a estruvita foi identificada.	86
Figura 19 - Estruvita a) imagem de MEV e b) EDS.....	86
Figura 20 - Difrátograma característico dos sólidos obtidos nos ensaios nos quais estruvita e cattiita foram identificadas.	88
Figura 21 - Difrátograma que indica a presença de material amorfo no sólido.	88
Figura 22 - Cattiita a) imagem de MEV e b) EDS.	89
Figura 23 - Imagens de MEV dos sólidos obtidos nos ensaios realizados em diferentes valores de pH inicial: a) 9,50, b) 10,00 e c) 10,50.	89
Figura 24 - Consumos molares das espécies NH_4^+ e Mg^{2+} com relação ao consumo do íon PO_4^{3-} na etapa 2, nas diferentes razões P:Mg e pH testados.....	93
Figura 25 - Gráfico de resíduos para: a) consumo de PO_4^{3-} , b) consumo de NH_4^+ , c) consumo de Mg^{2+} e d) consumo de Ca^{2+}	95
Figura 26 - Teste de normalidade para a variável resposta consumo de PO_4^{3-}	96
Figura 27 - Efeitos principais para as variáveis respostas: a) consumo de NH_4^+ , b) consumo de Mg^{2+} e c) consumo de Ca^{2+}	99
Figura 28 - Condições experimentais nas quais observou-se mais dissolução (%) de fósforo e nitrogênio no ensaio 1 da etapa 3.....	101
Figura 29 - Condições experimentais nas quais observou-se mais remoção (%) de fósforo e nitrogênio no ensaio 1 da etapa 3.....	102
Figura 30 - Condições experimentais nas quais observou-se mais dissolução (%) de magnésio no ensaio 1 da etapa 3.....	102
Figura 31 - Condições experimentais nas quais observou-se mais remoção (%) de magnésio no ensaio 1 da etapa 3.....	103
Figura 32 – Comparação entre a quantidade de NH_3 , de NH_4^+ e a remoção de nitrogênio obtida em cada experimento do ensaio 1 da etapa 3.....	104
Figura 33 - Difrátograma de raios – X típico dos sólidos coletados nas razões P:Mg 1:1 e 1:2.....	105
Figura 34 - Difrátograma de raios – X típico dos sólidos coletados nas razões P:Mg 1:1 e 1:2 e pH 10,00 e 10,50.	106

Figura 35 - Difratoograma de raios - X típico dos sólidos coletados nas razões P:Mg 1:4 e 1:8 entre pH 8,00 e 9,50, nos ensaios da etapa 3.....	106
Figura 36 - Imagens de MEV e EDS dos sólidos coletados nos experimentos da etapa 3: a) estruvita introduzida, b) sólidos coletados, c) - d) detalhes dos sólidos coletados e e) EDS.	107
Figura 37 - Remoções (%) de cálcio apresentadas no ensaio 1 da etapa 3.	108
Figura 38 - Comparação entre os difratogramas de raios - X da estruvita introduzida e os obtidos dos sólidos coletados dos experimentos da etapa 3, para os diferentes valores de pH.	109
Figura 39 – Curva de solubilidade da estruvita para as condições testadas no ensaio 1 da etapa 3.	109
Figura 40 - Difratoograma característico dos sólidos coletados nos pH de 10,00 e 10,50 e nas razões P:Mg 1:4 e 1:8, nos experimentos da etapa 3.....	110
Figura 41 - Concentrações dos íons NH_4^+ , Mg^{2+} e PO_4^{3-} no tempo intermediário, nos experimentos do ensaio 1 da etapa 3.	111

(Página intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores das constantes dos equilíbrios entre espécies que devem ser consideradas em um sistema para a formação de estruvita.	34
Tabela 2 - Constantes de solubilidade da estruvita reportadas na literatura.	37
Tabela 3 - Valores de pH ótimo para a formação de estruvita sugeridos por alguns autores.	45
Tabela 4 - Influência das razões Mg/P e N/P e do pH na formação de estruvita.	46
Tabela 5 - Influência das impurezas na formação de estruvita e fases cristalinas identificadas nos sólidos filtrados.	48
Tabela 6 - Efeito da temperatura da solução sobre a produção da estruvita.	51
Tabela 7 - Efeito da semeadura sobre a formação da estruvita.	55
Tabela 8 - Características do esgoto bruto da ETE Anhumas.	60
Tabela 9 - Concentrações iniciais de P, N, Mg e Ca usadas nos ensaios 1 e 2 da etapa 1.	62
Tabela 10 - Concentrações iniciais de P, N, Mg e Ca usadas nos ensaios 1 e 2 da etapa 2.	63
Tabela 11 - Concentrações iniciais de P, N, Mg, Ca e estruvita usadas nos ensaios 1 e 2 da etapa 3.	63
Tabela 12 - Variáveis avaliadas, métodos analíticos e equipamentos utilizados para determinação das concentrações das variáveis.	64
Tabela 13 - Razões de supersaturação (RSS) com relação à estruvita para diferentes condições de P:Mg e tempos inicial e intermediário.	70
Tabela 14 - Caracterização de metais do efluente do RAFA, utilizado nos ensaios 1 e 2 da etapa 1.	74
Tabela 15 - Reações e produtos de solubilidade de possíveis sólidos formados nos experimentos da etapa 1.	76
Tabela 16 - Comparação entre os resultados de remoção de fósforo obtidos nesta dissertação com os de outros pesquisadores.	83
Tabela 17 - Compostos formados e variações do pH ao longo de cada experimento da etapa 2.	85
Tabela 18 - Comparação entre o resultado referente à formação de cattiita nesta dissertação em relação à literatura.	87

Tabela 19 - Concentrações totais de carbono nos tempos intermediário e final dos experimentos nos quais o valor de pH do meio ficou constante ou aumentou.	91
Tabela 20 - Influência dos efeitos Mg/P; pH e interação Mg/P e pH no consumo molar (mM) dos íons PO_4^{3-} , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , avaliada pela ANOVA considerando o modelo linear geral de dois fatores com 4 a 6 níveis.	94
Tabela 21 - Razões de supersaturação com relação à estruvita no tempo intermediário, nos experimentos do ensaio 1 da etapa 3.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
DRX	Difração de Raios - X
EDS	Espectrometria de energia dispersiva
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
ICDD	International Centre for Diffraction Data
IFDC	International Fertilizer Development Center
IS	Índice de Saturação
LCT	Laboratório de Caracterização Tecnológica
MEV	Microscopia Eletrônica por Varredura
ONU	Organização das Nações Unidas
PAE	Programa de Aperfeiçoamento de Ensino
RAFA	Reator Anaeróbio de Fluxo Ascendente com Manta de Lodo
RSS	Razão de Supersaturação
SANASA	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A
USGS	United States Geological Services
WDS	Wavelength Dispersive Spectrometer

(Página intencionalmente deixada em branco)

LISTA DE SÍMBOLOS

K_{so}	produto de solubilidade absoluto
P_{sc}	produto de solubilidade condicional
C_{Ti}	concentração total de magnésio, amônio ou fosfato
γ	coeficiente de atividade
α_i	fração de ionização do íon Mg ⁺² , NH ₄ ⁺ ou PO ₄ ³⁻
z	carga do íon
I	força iônica
A	constante de Debye – Hückel
ε	constante dielétrica da água
T	temperatura
R	constante universal dos gases
ΔH⁰	variação de entalpia da reação
Q	produto de atividade iônica atual
ΔG	energia livre de Gibbs
ΔG_s	troca da energia livre para a formação da superfície
ΔG_v	troca da energia livre para a transformação da fase
r	tamanho dos núcleos
ΔG_{crit}	troca de energia livre de Gibbs crítica
r_c	tamanho crítico do núcleo
J	taxa de nucleação homogênea
F	fator de frequência
σ	tensão interfacial
v	volume molar
k	constante de Boltzmann
μm	micrômetro
mM	milimolar
°C	grau centígrado
s	segundo
g	grama
M	molar
R²	coeficiente de determinação
α	nível de significância
nm	nanômetro

(Página intencionalmente deixada em branco)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	25
2. OBJETIVOS	29
3. REVISÃO DE LITERATURA	31
3.1. Estruvita	31
3.2. Formação da estruvita	31
3.2.1. <i>Especiação química dos reagentes</i>	31
3.2.2. <i>Solubilidade da estruvita</i>	36
3.2.3. <i>Razão de supersaturação (RSS)</i>	39
3.3. Cinética e mecanismos da cristalização	40
3.3.1. <i>Nucleação</i>	40
3.3.2. <i>Crescimento do cristal</i>	44
3.4. Fatores que influenciam a cristalização	44
3.4.1. <i>pH</i>	44
3.4.2. <i>Concentrações iniciais de P, N e Mg</i>	45
3.4.3. <i>Presença de outros íons</i>	46
3.4.4. <i>Temperatura</i>	51
3.4.5. <i>Força iônica</i>	52
3.4.6. <i>Intensidade de mistura</i>	53
3.5. Semeadura na formação de estruvita	53
4. MATERIAL E MÉTODOS	59
4.1. Determinações analíticas	64
4.2. Análise estatística	66
5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	67
5.1. Etapa 1	67
5.2. Etapa 2	81
5.3. Etapa 3	101
6. CONCLUSÕES	113
7. RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	115
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
APÊNDICES	131

(Página intencionalmente deixada em branco)

1. INTRODUÇÃO

A população mundial cresce continuamente e, portanto, garantir uma oferta adequada de alimentos é uma prioridade. De acordo com um estudo realizado pela Organização das Nações Unidas (ONU, 2013), a população mundial estimada para 2050 é de 9,6 bilhões.

O crescimento da população, assim como o aumento no consumo de alimento per capita e as alterações da dieta nos países subdesenvolvidos e em desenvolvimento, as quais tendem a um maior consumo de carne, serão os principais fatores que impactarão a demanda mundial de alimentos no futuro. Uma taxa de crescimento moderada no consumo de produtos agropecuários, equivalente a 1,1%, e um aumento de 70 milhões de hectares de solos para cultivo são algumas das projeções mundiais realizadas por Alexandratos e Bruinsma (2012) para o período 2005/07 – 2050. Como consequência, prevê-se que ocorrerá um aumento no uso de fertilizantes.

Por outro lado, a principal fonte de fósforo para a produção de fertilizantes é a rocha fosfatada, cuja reserva se esgotará em no máximo 400 anos, segundo previsões de Dawson e Hilton (2011), Smit et al. (2009), USGS (2013) e Van Kauwenbergh (2010).

Quanto ao nitrogênio, apesar da atmosfera ser uma fonte ilimitada, a maioria das plantas o absorvem do solo nas formas NH_4^+ e NO_3^- . Por esta razão, há necessidade de transformar industrialmente o gás nitrogênio em fertilizantes nitrogenados. Além da eficiência de tal transformação ser muito baixa, os requisitos energéticos são muito altos (KONGSHAUG, 1998; PEDREIRA, 1998).

Reporta-se, também na literatura, que a produção de fertilizantes nitrogenados interfere no ciclo do carbono, como consequência da utilização de combustíveis fósseis como matéria prima e posterior emissão de gases à atmosfera, entre eles o dióxido de carbono (PEDREIRA, 1998). Ainda assim, de acordo com o Centro de Desenvolvimento Internacional de Fertilizantes dos Estados Unidos (IFDC), aproximadamente 33% do produto nitrogenado aplicado é utilizado para o cultivo,

enquanto que os 67% restantes acabam como um potencial contaminante do meio ambiente.

Baseados nestas premissas, por questões de natureza econômica, ambiental e social, a recuperação de nutrientes é uma necessidade cada vez maior (SARTORIUS; VON HORN; TETTENBORN, 2011; SERRAT et al., 2010).

O biossólido gerado nas estações de tratamento esgoto (ETEs), geralmente, possui 4% de nitrogênio, 2% de fósforo e 0,2% de potássio (USDA, 1980). A sua aplicação em áreas agrícolas representa uma forma de recuperação de nutrientes (BETTIOL; CAMARGO, 2006; CHENG et al., 2007; FERNANDES et al., 2001; GUEDES, 2005; SERRAT et al., 2010). Entretanto, apesar dos benefícios que ocasiona ao solo, o biossólido pode conter teores de metais pesados, fármacos, micro-organismos patogênicos e poluentes orgânicos, que podem ocasionar riscos sanitários e ambientais (CHENG et al., 2007; LIMA, 2010).

Outra forma de recuperar nutrientes do esgoto é a cristalização com sais de magnésio – estruvita (ADNAN, 2002; BRITTON, 2002; BRITTON et al., 2005; COMBES; REY, 2010; DASTUR, 2001; EGGERS; DIRKZWAGER; VAN DER HONING, 1991; FORREST, 2004; GIESEN, 1999; GOLUBEV; POKROVSKY; SAVENKO, 1999; HUANG, 2003; QU, 2007; STRATFUL et al., 1999; VAN DIJK; BRAAKENSIEK, 1984).

A estruvita ou fosfato de magnésio e amônio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é um cristal branco, que foi identificado por volta de 1930, por gerar incrustações nas tubulações e nos equipamentos mecânicos de ETEs (RAWN, BANTA; POMEROY, 1937). Tal problema ocasionava um incremento dos custos de operação e manutenção pelo maior consumo de energia, mão de obra e diminuição da capacidade do sistema, além dos custos associados à substituição prematura dos equipamentos (OLHINGER, 1999; OHLINGER; YOUNG; SCHROEDER, 1999).

Porém, a estruvita também é considerada uma boa fonte de fósforo e nitrogênio (BATTISTONI et al., 2005; MUNCH; BARR, 2000; UENO; FUJII, 2001; UYSAL; YILMAZEL; DEMIRER, 2010) pelas seguintes razões: a) é um fertilizante de

liberação lenta e, portanto, permite que as plantas possam assimilar os nutrientes antes que sejam lavados do solo, diminuindo, assim, a frequência de aplicação; b) contém concentrações de metais pesados muito menores que os fertilizantes fosfatados comerciais e c) a aplicação do fósforo, nitrogênio e magnésio no solo é simultânea, evitando a adição de compostos não necessários às plantas (BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008).

A cristalização do fósforo através da formação de estruvita não apresenta problemas relacionados com a disposição de lodos e, em comparação com os outros processos convencionais de remoção de fósforo usados no saneamento, consome menos produtos químicos (KANEKO; NAKAJIMA, 1988). Além disso, a estruvita, muitas vezes, é preferida devido à sua pureza, características de crescimento do cristal, propriedades de desaguamento, eficiência na remoção de fósforo e por permitir recuperar simultaneamente nitrogênio e fósforo (MUSTER et al., 2013).

A recuperação de nutrientes como estruvita tem sido amplamente pesquisada em águas residuárias que apresentam elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio, tais como as de criadouros de animais e de indústrias alimentícias e sobrenadantes de digestores anaeróbios de sistemas com remoção biológica de fósforo. No entanto, a falta de informação consolidada sobre as condições ótimas de cristalização, incluindo a influência das variáveis que devem ser controladas para tornar a reação mais eficiente, gera a necessidade de efetuar pesquisas que permitam um maior conhecimento dos fenômenos envolvidos.

Além disso, ressalta-se que a avaliação do processo deve ser melhorada, já que a simples determinação das porcentagens de remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo não é a mais adequada, principalmente em águas residuárias complexas, onde diversas reações podem ocorrer além da formação da estruvita.

A presente dissertação faz parte do projeto intitulado “Recuperação de fósforo de esgoto doméstico na forma de cristais de estruvita”, que foi financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp). É um trabalho complementar à dissertação de mestrado de Fernando Ngan Aidar, intitulada “Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo

de esgoto”, cuja defesa foi realizada no mês de julho de 2012 (AIDAR, 2012). Na defesa, um dos membros da banca sugeriu pesquisar a produção de estruvita a partir do efluente do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo (RAFA), sendo este um dos objetivos desta dissertação.

2. OBJETIVOS

Os objetivos desta dissertação foram:

- Investigar a possibilidade de produzir estruvita em efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo;
- Avaliar a recuperação de nutrientes como estruvita de sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo de um sistema de tratamento com remoção biológica de fósforo;
- Averiguar a influência do cálcio, em baixa concentração, na pureza da estruvita produzida a partir de sobrenadante de digestor de lodo de um sistema de tratamento com remoção biológica de fósforo.

(Página intencionalmente deixada em branco)

3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. Estruvita

A estruvita é um mineral branco, que se forma em soluções supersaturadas conforme a reação 1, na qual quantidades equimolares de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} são necessárias para produzir $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (HANHOUN et al., 2011; OHLINGER; YOUNG; SCHROEDER, 1998; OUCHAH et al., 2013; RAHAMAN; ELLIS; MAVINIC, 2008; SONG et al., 2007). Ressalte-se que existem pesquisadores que propõem outras reações de formação do mineral, tais como a 2, na qual outras espécies fosfatadas ($H_2PO_4^-$ e HPO_4^{2-}) além do PO_4^{3-} são responsáveis pela formação da estruvita (ALI, 2007; LIU, Y. et al., 2011) e a 3, onde os íons NH_4^+ e $MgPO_4^-$ constituem os reagentes (ABBONA; BOISTELLE, 1979).

Com $n = 0, 1$ ou 2 , de acordo ao pH.

3.2. Formação da estruvita

3.2.1. Especiação química dos reagentes

A especiação química do fósforo, do nitrogênio e do magnésio deve ser levada em consideração na formação da estruvita, pois são apenas algumas espécies que participam na reação (vide reação 1). Os elementos envolvidos na formação do mineral podem estar presentes como íons livres, moléculas ou complexos, os quais determinam as propriedades termodinâmicas da solução e oferecem informações do estado de saturação e cristalização (ALI, 2007).

As concentrações das espécies químicas na solução são função do pH do meio. A Figura 1 mostra as frações reativas das diferentes espécies de fósforo, nitrogênio e

magnésio conforme varia o pH. Observa-se com relação ao fósforo (figura 1a), que valores de pH mais baixos favorecem a formação do ácido fosfórico na solução - H_3PO_4 , o qual se transforma gradualmente nos íons H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} conforme se eleva o pH. Quanto ao nitrogênio (figura 1b), em valores de pH menores que 9,50, há a predominância do íon amônio (NH_4^+), enquanto que em pH mais elevado, há a formação da amônia (NH_3). Da mesma maneira, o íon Mg^{2+} se transforma no complexo MgOH^+ conforme se eleva o pH (figura 1c).

Na Figura 1d, observa-se que a concentração do íon fosfato (PO_4^{3-}) predomina sobre as das outras espécies fosfatadas só em valores de pH maiores que 11,00, quando praticamente já não há mais íons amônio (NH_4^+). Portanto, o pH de menor solubilidade da estruvita corresponderá àquele no qual o produto das frações αPO_4^{3-} , αNH_4^+ e αMg^{2+} atinge o seu valor máximo.

Os principais equilíbrios químicos, que ocorrem entre as espécies de fósforo, nitrogênio e magnésio, são mostrados nas reações 4 a 8.

- Para o fósforo

- Para o nitrogênio

- Para o magnésio

Figura 1 - Especiação química do fósforo, nitrogênio e magnésio em função do pH do meio.

Fonte: Adaptado de Aidar (2012).

Além dos já citados equilíbrios, os de dissociação da molécula de água e outros homogêneos e heterogêneos do sistema carbonato devem, também, ser considerados. As espécies que fazem parte deste sistema são: o dióxido de carbono gasoso ($CO_{2(g)}$), o dióxido de carbono dissolvido ($CO_{2(aq)}$), o ácido carbônico (H_2CO_3), o bicarbonato (HCO_3^-), o carbonato (CO_3^{2-}) e os compostos sólidos, que apresentam na sua estrutura carbonato ou bicarbonato, os quais estão associados principalmente aos íons de cálcio e magnésio. Nas reações 9 a 18 são mostrados tais equilíbrios.

Reação 9

Reação 10

Os valores de algumas constantes dos equilíbrios citados anteriormente são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Valores das constantes dos equilíbrios entre espécies que devem ser consideradas em um sistema para a formação de estruvita.

Constante	Valor
K_w	10^{-14}
$K_{\text{H}_3\text{PO}_4}$	$10^{-2,1}$
$K_{\text{H}_2\text{PO}_4^-}$	$10^{-7,2}$
$K_{\text{HPO}_4^{2-}}$	$10^{-12,3}$
$K_{\text{NH}_4^+}$	$10^{-9,3}$
K_{MgOH^+}	$10^{-2,58}$
$K_{\text{CO}_{2(\text{g})}}$	$10^{-1,5}$
$K_{\text{CO}_{2(\text{aq})}}$	$10^{-2,8}$
$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	$10^{-3,5}$
$K_{\text{H}_2\text{CO}_3^*}$	$10^{-6,3}$
$K_{\text{HCO}_3^-}$	$10^{-10,3}$

Nota: valores para solução aquosa a 25 °C e força iônica nula.

Fonte: Snoeyink e Jenkins (1980).

Através da reação 11 e a sua respectiva constante de equilíbrio, conclui-se que a concentração do H_2CO_3 é só 0,16% da do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, o que faz com que a identificação das duas espécies, através de procedimentos analíticos, seja complicada. Por isso, normalmente é utilizada a espécie H_2CO_3^* , a qual simplesmente expressa a somatória das concentrações do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ e H_2CO_3 .

A concentração total de cada elemento, representada como C_{TPO_4} , C_{TNH_4} , C_{TMg} e C_{TCO_3} , para o fósforo, o nitrogênio, o magnésio e o carbono, respectivamente, corresponderá à somatória das concentrações dos íons livres e todos os seus complexos.

Assim, para as espécies formadoras da estruvita, as frações reativas do Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} são definidas de acordo com as equações 1 a 3, respectivamente.

$$\alpha_{\text{Mg}^{2+}} = \frac{[\text{Mg}^{2+}]}{C_{\text{TMg}}} \quad \text{Eq. (1)}$$

$$\alpha_{\text{NH}_4^+} = \frac{[\text{NH}_4^+]}{C_{\text{TNH}_4}} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$\alpha_{\text{PO}_4^{3-}} = \frac{[\text{PO}_4^{3-}]}{C_{\text{TPO}_4}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Programas computacionais para modelar os equilíbrios químicos num sistema para a produção de estruvita já foram desenvolvidos e têm sido utilizados com diferentes finalidades, tais como:

- avaliar o potencial de formação de estruvita (ALI, 2007; LEE et al., 2013);
- avaliar os efeitos de diferentes fatores que influenciam nesta formação (BUCHANAN; MOTE; ROBINSON, 1994; ÇELEN et al., 2007; ZHANG et al., 2011);
- quantificar a estruvita formada;
- prever as fases que cristalizam e precipitam (LEE et al., 2013; WU; ZHOU, 2012).

Estas ferramentas calculam as espécies químicas a partir de informações de entrada, como concentrações iniciais e condições específicas do sistema aquoso (pH, temperatura, força iônica, etc.). Geralmente, os resultados destes programas são validados com dados obtidos da literatura ou experimentalmente.

Alguns destes programas computacionais são: “STRUVITE”, “Visual MINTEQ” (ALI; SCHNEIDER; HUDSON, 2003; ÇELEN et al., 2007; CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013; LEE et al., 2013; WU; ZHOU, 2012; YANG et al., 2011), “MINTEQA2” (BUCHANAN; MOTE; ROBINSON, 1994), “PHREEQC” (ALI, 2007;

BHUIYAN; MAVINIC; BECKIE, 2007; MUSTER et al., 2013; ZHANG et al., 2011), “gPROMS” (ALI, 2007) e “MINEQL+” (BHUIYAN, 2007; WANG et al., 2005). No entanto, pesquisas demonstraram que existem diferenças significativas entre as previsões feitas pelos programas e os resultados obtidos experimentalmente (MUSTER et al., 2013).

3.2.2. Solubilidade da estruvita

O produto de solubilidade absoluto (K_{s0}) e o produto de solubilidade condicional (P_{sc}) são duas constantes normalmente utilizadas para se referir ao estado de saturação com relação à estruvita.

A K_{s0} representa a constante de solubilidade da estruvita, a qual é definida como o produto das atividades dos íons Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} (equação 4) e é válida para qualquer solução na qual se deseja formar estruvita. Porém, o seu valor é de difícil determinação, devido à formação de complexos na solução, às variações nos coeficientes de atividade, ao efeito do íon comum, ao efeito da força iônica, entre outros.

$$K_{s0} = \{Mg^{2+}\}\{NH_4^+\}\{PO_4^{3-}\} \quad \text{Eq. (4)}$$

Valores de K_{s0} para a estruvita na faixa de $4,37 \times 10^{-14}$ ($pK_{s0} = 13,36$) a $3,89 \times 10^{-10}$ ($pK_{s0} = 9,41$) têm sido reportados na literatura (tabela 2).

As diferenças entre os valores podem ser justificadas por razões, tais como: a complexidade dos equilíbrios heterogêneos é maior do que a dos homogêneos; o efeito da força iônica não é considerado; espécies químicas diferentes são selecionadas para a realização dos cálculos; não são considerados complexos que afetam os equilíbrios químicos (ANDRADE; SCHUILLING, 2001; STUMM; MORGAN, 1996).

Tabela 2 - Constantes de solubilidade da estruvita reportadas na literatura.

pK _{s0}	K _{s0}	Referência
9,41	3,89E-10	Borgerding ¹ apud Bhuiyan; Mavinic e Beckie (2007)
9,94	1,15E-10	Abbona; Lundager e Boistelle (1982)
11,84	1,14E-12	Booram; Smith e Hazen ² apud Bhuiyan; Mavinic e Beckie (2007)
12,36	4,36E-13	Buchanan; Mote e Robinson (1994)
12,60	2,51E-13	Bube ³ apud Ohlinger; Young e Schroeder (1998)
12,60	2,51E-13	Loewenthal; Kornmuller e Heerden ⁴ apud Bhuiyan; Mavinic e Beckie (2007)
12,76	1,74E-13	Webb e Ho (1991)
12,93	1,17E-13	Aage et al. ⁵ apud Bhuiyan; Mavinic e Beckie (2007)
13,12	7,58E-14	Burn e Finlanyson ⁶ apud Ohlinger; Young e Schroeder (1998)
13,15	7,08E-14	Taylor; Frazier e Gurney (1963)
13,26	5,37E-14	Ohlinger; Young e Schroeder (1998)
13,36	4,37E-14	Bavić-Ivančić et al. (2002)

Nota: constantes de solubilidade para 25 °C.

Para maior praticidade, normalmente é utilizado o P_{sc}, o qual é definido em termos das concentrações totais dos reagentes e não das atividades das espécies iônicas, conforme a equação 5.

$$P_{sc} = C_{TMg} \cdot C_{TNH_3} \cdot C_{TPO_4} \quad \text{Eq. (5)}$$

O P_{sc} pode se relacionar com o K_{s0} utilizando os coeficientes de atividade (γ) e as frações reativas (α), como mostra a equação 6. Assim, ao se fazer a determinação de P_{sc}, está implícito em seu valor, todos os fatores que afetam a determinação do K_{s0}. Por causa dessa junção de fatores em um mesmo valor de P_{sc}, este só é válido para um determinado meio de cristalização analisado, sendo necessário realizar

¹ BORGERDING, J. Phosphate deposits in digestion systems. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v. 44, n. 5, p. 813 – 819, 1972.

² BOORAM, C.; SMITH, R.; HAZEN, T. Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoons liquors. **Transactions of the ASABE**, v. 18, n. 2, p. 340 – 343, 1975.

³ BUBE, K. Uber magnesium ammonium phosphat. **Z. Anal. Chem**, v. 49, p. 525 – 596, 1910.

⁴ LOEWENTHAL, R. E.; KORNMULLER, U. R. C.; HEERDEN, E. P. Modelling struvite precipitation in anaerobic treatment systems. **Water Science and Technology**, v. 30, n. 12, p. 107 – 116, 1994.

⁵ AAGE, H. K.; ANDERSEN, B. L.; BLOM, A.; JENSEN, I. The solubility of struvite. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 223, n. 1 - 2, p. 213 – 215, 1997.

⁶ BURN J. R.; FINLAYSON, B. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures. **Journal of Urology**, v. 128, n. 2, p. 426 – 428, 1982.

testes de solubilidade para determinar a curva de P_{sc} versus pH para cada meio no qual se deseja formar a estruvita.

$$P_{sc} = \frac{K_{s0}}{\gamma_{Mg^{2+}} \cdot \gamma_{NH_4^+} \cdot \gamma_{PO_4^{3-}} \cdot \alpha_{Mg^{2+}} \cdot \alpha_{NH_4^+} \cdot \alpha_{PO_4^{3-}}} = C_{TMg} \cdot C_{TNH_3} \cdot C_{TPO_4} \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde:

P_{sc} = produto de solubilidade condicional.

K_{s0} = produto de solubilidade absoluto.

γ = coeficiente de atividade.

α_i = fração reativa do íon Mg^{2+} , NH_4^+ ou PO_4^{3-} .

C_{Ti} = concentração total de Mg, NH_3 ou PO_4 .

Os coeficientes de atividade (γ) podem ser calculados através da teoria de Debye - Hückel (equação 7).

$$\log \gamma_z = -A \cdot z^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0,3 \cdot I \right) \quad \text{Eq. (7)}$$

Na qual:

γ = coeficiente de atividade iônica (adimensional).

z = carga do íon (adimensional).

I = força iônica (mol.L^{-1}). Pode ser calculada em função da condutividade (C) em $\mu\text{S.cm}^{-1}$ como proposto por Snoeyink e Jenkins (1980), conforme a equação 8.

$$I = 1,6 \times 10^{-5} \cdot C \quad \text{Eq. (8)}$$

A = constante de Debye – Hückel (adimensional), que pode ser determinada a partir da equação 9.

$$A = 1,82 \times 10^6 \cdot (\epsilon \cdot T)^{-3/2} \quad \text{Eq. (9)}$$

Sendo:

ε = constante dielétrica da água (adimensional). Pode ser calculada com a expressão mostrada na equação 10, onde T é a temperatura em K.

$$\varepsilon = 308,67 \cdot e^{-0,0045976 \cdot T} \quad \text{Eq. (10)}$$

Além disso, os valores de K_{s0} , os quais são determinados normalmente a 25 °C, podem ser ajustados para condições de temperatura não padronizadas através da equação proposta por Van't Hoff, a qual relaciona a constante de equilíbrio com a temperatura absoluta, como se mostra a seguir:

$$\frac{\partial \ln K_{s0}}{\partial T} = \frac{\Delta H_{\text{reação}}^0}{RT^2} \quad \text{Eq. (11)}$$

Onde:

R = constante universal dos gases ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ou $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

ΔH^0 = variação de entalpia da reação ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou $\text{Kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) e

T = temperatura (K)

3.2.3. Razão de supersaturação (RSS)

A razão de supersaturação (RSS) é uma variável normalmente utilizada no controle das reações de cristalização, a qual permite conhecer o quanto o sistema se encontra supersaturado com relação a um determinado composto. A RSS é definida conforme a equação 12, na qual Q é o produto de atividade iônica atual (adimensional) e K_{s0} o produto de solubilidade absoluto (adimensional).

$$\text{RSS} = \frac{Q}{K_{s0}} \quad \text{Eq. (12)}$$

Teoricamente, uma RSS maior do que a unidade significa que o sistema se encontra supersaturado e, portanto, a precipitação é possível. No entanto, isto não significa que a estruvita formar-se-á rapidamente ou em grande quantidade (FATTAH, 2012).

Além disso, o índice de saturação (IS) também pode ser utilizado como um indicador do estado de saturação. Um IS positivo indica que o sistema está supersaturado com relação à estruvita e define-se a seguir:

$$IS = \log (RSS) \quad \text{Eq. (13)}$$

3.3. Cinética e mecanismos da cristalização

A cristalização da estruvita consiste nas etapas da nucleação e crescimento do cristal, que serão descritas a seguir:

3.3.1. Nucleação

Corresponde à aparição do primeiro núcleo de estruvita e ocorre pelo agrupamento dos íons Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} , que estão presentes na solução. Para que este processo ocorra é requerida energia suficiente no sistema, a qual depende da supersaturação do meio, e esta por sua vez, do pH e das concentrações molares de fósforo, nitrogênio e magnésio.

A nucleação pode ser primária ou secundária, que se caracterizam por ocorrer na ausência ou na presença de cristais, respectivamente.

De acordo com a teoria clássica da cristalização, na nucleação primária ocasionam-se colisões sequenciais entre os íons ou moléculas presentes na solução supersaturada, resultando na formação do núcleo, o qual pode, ou não, atingir uma estabilidade termodinâmica. Este tipo de nucleação primária denomina-se homogênea, pois a mesma substância que cristaliza está constituindo os núcleos.

A energia total necessária à formação de um núcleo (ΔG) - equação 14 - é o resultado do balanço de dois tipos de energia: uma volumétrica, liberada para a formação do núcleo sólido de volume V (ΔG_v) e uma superficial, gasta para a criação da interface sólido-líquido (ΔG_s).

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad \text{Eq. (14)}$$

A Figura 2 mostra a variação da energia livre de Gibbs associada à nucleação, em função do tamanho dos núcleos (r). Nela se observa que existe um ponto no qual ΔG é o máximo positivo (ΔG_{crit}), a partir do qual o núcleo cresce espontaneamente. Antes de se atingir a ΔG_{crit} , os núcleos são instáveis e dissolvem-se facilmente.

Figura 2 - Variação da energia livre de Gibbs para a nucleação em função do tamanho dos núcleos.

Fonte: Mullin (2001).

A taxa de nucleação homogênea (J) pode ser calculada através da equação 15, sendo que F é um fator que indica a frequência das colisões, σ é a tensão interfacial, v o volume molar, k a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e S a supersaturação.

$$J = F \cdot \exp \left[\frac{-16 \cdot \pi \cdot \sigma^3 \cdot v^2}{3 \cdot k^3 \cdot T^3 \cdot (\ln S)^2} \right] \quad \text{Eq. (15)}$$

Na equação 15, percebe-se que a taxa de nucleação aumenta com a temperatura e a supersaturação e diminui com um aumento na tensão interfacial. Através desta equação, é possível verificar o rápido aumento na taxa da nucleação, uma vez que

se excede um valor crítico de supersaturação. Além disso, também mostra a possibilidade de nucleação para um determinado nível de supersaturação. Segundo Ariyanto; Ang e Sem (2013), a rápida taxa de nucleação numa supersaturação maior deve-se à existência de uma força motriz mais alta, que favorece a transferência de massa do líquido para a fase cristalina.

O outro tipo de nucleação primária, a heterogênea, caracteriza-se por ser iniciada por partículas sólidas em suspensão, diferentes da estruvita (impurezas), as quais estão presentes no meio. Neste caso, as espécies participantes da cristalização (Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}) podem adsorver na superfície das impurezas, gerando uma partícula provavelmente maior que o tamanho inicial da impureza. A presença destas impurezas, em algumas ocasiões, pode reduzir a energia necessária para a nucleação e, portanto, ocorre num grau de supersaturação menor, quando comparado com o requerido para a nucleação homogênea (figura 3). Nas águas residuárias, como consequência da quantidade de impurezas presentes, predomina a nucleação heterogênea.

Figura 3 - Efeito da supersaturação sobre as taxas de nucleação homogênea e heterogênea.

Fonte: Mullin (2003).

O tempo que transcorre desde que se atinge a supersaturação até que se observa o núcleo de estruvita é conhecido como tempo de indução. O marcado efeito do grau de supersaturação sobre o tempo de indução já foi objeto de pesquisa (MEHTA; BATSTONE, 2013) e, frequentemente, tem sido utilizado como uma medida das

taxas de nucleação. Mehta e Batstone (2013) pesquisaram a nucleação primária (homogênea e heterogênea) em função da supersaturação em água residuária sintética. Para isso, determinaram o tempo decorrido até se observar a primeira mudança no pH após o ajuste inicial. Notaram uma relação inversa entre o tempo de indução e a supersaturação, tal como indica a teoria clássica da nucleação. Além disso, os autores verificaram que numa RSS baixa ($< 1,7$) a nucleação ocorreu a partir de impurezas microscópicas de tamanho menor que $0,45 \mu\text{m}$ (nucleação heterogênea), enquanto que numa supersaturação maior ($> 1,7$), a nucleação foi ocasionada pela intensa interação das moléculas presentes na solução (nucleação homogênea).

A nucleação secundária ocorre só quando cristais de estruvita já estão presentes no meio de cristalização. Neste tipo de nucleação, o contato pode ser entre os mesmos cristais existentes, entre os cristais e as paredes do reator ou outras partes internas e, entre os cristais e o agitador mecânico.

Denomina-se sementeira quando se adicionam cristais ao sistema de forma intencional ou acidental. Esta técnica, normalmente utilizada para iniciar o processo de cristalização, evita a nucleação primária, a qual é difícil de controlar e, ajuda a prevenir a formação de fases instáveis termodinamicamente, principalmente, quando a supersaturação do meio não é muito alta. A massa, a distribuição de tamanhos de partículas e o momento da adição da sementeira são aspectos importantes que devem ser considerados com a finalidade de evitar a nucleação espontânea. Segundo Rahaman; Ellis e Mavinic (2008), os cristais semeados devem apresentar uma estrutura cristalina semelhante à do mineral que se deseja produzir. Wang; Burken e Zhang (2006) reportaram melhores condições de sedimentação e características físicas dos cristais que foram coletados a partir dos experimentos semeados com estruvita do que com quartzo e granito.

A sementeira deve ser adicionada quando a supersaturação encontra-se na zona metaestável, pois, desta forma, evita-se a dissolução dos cristais colocados no sistema. Além disso, a origem, a pureza, a temperatura e a morfologia dos cristais também podem influenciar no processo (MERSMANN, 2001).

3.3.2. Crescimento do cristal

Durante o crescimento dos cristais, há um aumento no tamanho dos núcleos formados, devido à incorporação na malha cristalina dos íons Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} presentes na solução supersaturada. Para isso, é necessário que ocorra o transporte dos íons até a interface solução – cristal, a adsorção destes na superfície do cristal e a incorporação dentro da malha cristalina. Esta etapa determina o tamanho final do cristal de acordo com a cinética de crescimento (LE CORRE et al., 2009; STUMM; MORGAN, 1981).

3.4. Fatores que influenciam a cristalização

Os fatores físico-químicos que afetam a produção da estruvita são descritos a seguir:

3.4.1. pH

O pH é responsável pela especiação química dos elementos presentes na solução e, conseqüentemente, afeta o grau de supersaturação com relação à estruvita.

A solubilidade da estruvita diminui com o aumento do pH até um valor ótimo, a partir do qual aumenta. Ainda não existe consenso entre os pesquisadores sobre esse valor ótimo para a cristalização, já que depende das condições do meio. No entanto, a maioria sugere que a solubilidade mínima da estruvita, a qual pode se refletir numa maior remoção de fósforo, segundo as condições do sistema, encontra-se na faixa de pH de 8,30 a 11,00. Na tabela 3, mostram-se valores de pH ótimo para a formação de estruvita sugeridos por alguns pesquisadores.

O efeito do pH sobre a nucleação espontânea da estruvita foi objeto de estudo de Ariyanto; Ang e Sem (2013), os quais observaram, a partir de experimentos realizados numa solução com concentrações equimolares de NH_4 , Mg e PO_4 , uma redução no tempo de indução conforme o pH inicial dos experimentos aumentou.

Tabela 3 - Valores de pH ótimo para a formação de estruvita sugeridos por alguns autores.

Referência	Tipo Reator	Amostra	[P-PO ₄] mg/L	Mg/P	N/P	pH ótimo	Remoção de P (%)
Snoeyink e Jenkins (1980)	---	---	---	---	---	10,70	---
Adnan; Mavinic e Koch (2003)	Leito fluidizado/ batelada	Águas residuárias sintéticas	47,5 a 69,6	0,8 a 3,8	5,3 a 10,5	8,30	> 90
Song et al. (2007)	Copo Griffin com agitação/ batelada	Águas residuárias de criadouro de porcos	80,0	1,0	8,0	9,00 a 11,00	90
Ouchah et al. (2013)	Jarro com agitação/ batelada	Águas residuárias de indústria de fertilizantes	685,2	---	---	9,00 a 10,00	98

Nota: --- Informação não especificada.

3.4.2. Concentrações iniciais de P, N e Mg

Tanto as concentrações iniciais de fósforo, nitrogênio e magnésio quanto o pH condicionam as concentrações dos íons PO₄³⁻, NH₄⁺ e Mg²⁺ na solução e, portanto, influenciam no grau de supersaturação com relação à estruvita.

De acordo com Adnan (2002), Crutchik e Garrido (2011), Rahaman; Ellis e Mavinic (2008) e Song et al. (2007), entre outros, aumentos nas razões N/P e Mg/P favorecem a formação da estruvita (tabela 4).

Embora pesquisas já tenham demonstrado que a eficiência na formação da estruvita é maior conforme se aumenta a concentração inicial de algum dos reagentes, este aspecto deve ser amplamente avaliado ambiental e economicamente, pois elevadas dosagens de produto químico, normalmente, geram uma acumulação de íons no efluente, que limita a recirculação no sistema ou o lançamento num corpo receptor, sem um tratamento específico prévio.

Tabela 4 - Influência das razões Mg/P e N/P e do pH na formação de estruvita.

Referência	Amostra	[P-PO ₄] mg/L	Mg/P	N/P	pH	Observações
Adnan (2002)	Sobrenadante sintético	47,5 a 68,0	1,5 1,8 1,9 2,4*	6,4	7,60	Remoção de P aumentou de 62 a 74,1% quando a razão Mg/P variou de 1,5 para 2,4.
Song et al. (2007)	Águas residuárias de criadouro de porcos	80,0	1,0 1,2 1,4* 1,6 2,0	8,0	9,50 a 10,00	Remoção de P máxima igual a 97%. Para Mg/P > 1,4, os aumentos não foram significativos.
Rahaman; Ellis e Mavinic (2008)	Sobrenadante sintético	30,5	1,0 1,3 1,6*	36,0 a 44,0	8,51	Constantes de reação de 0,942, 2,034 e 2,712 h ⁻¹ para Mg/P 1,0, 1,3 e 1,6, respectivamente.
Crutchik e Garrido (2011)	Sintética e real (indústria de peixes)	20,0 a 40,0	8,0 a 10,0	1,0 4,7*	8,00 a 8,50	Na presença de íons cálcio, o aumento na razão N/P favoreceu a formação de estruvita ao invés de fosfatos de cálcio e magnésio.

Nota: *condição Mg/P ou N/P ótima.

3.4.3. Presença de outros íons

A composição das águas residuárias é complexa. A presença de substâncias químicas ou impurezas (Ca²⁺, K⁺, Cl⁻, Al³⁺, Zn, CO₃²⁻, SO₄²⁻, metais pesados, entre outros) na solução pode interferir na etapa de nucleação do cristal, já que elas são capazes de reagir com os íons PO₄³⁻, NH₄⁺ e Mg²⁺, produzindo outros compostos cristalinos e/ou amorfos.

A influência das concentrações de impurezas na produção da estruvita pode se associar a um aumento ou diminuição na solubilidade do mineral, ao efeito do íon comum, à competição pelos íons que formam a estruvita e/ou pela substituição dos íons na malha cristalina (ANDRADE; SCHUILING, 2001). Além disso, as impurezas podem ser adsorvidas nos sítios ativos dos núcleos já formados, diminuindo ou inibindo o crescimento do cristal.

A interferência que se apresenta quando os íons cálcio e carbonato, além do fósforo, nitrogênio e magnésio estão presentes no sistema, já foi amplamente pesquisada (AIDAR, 2012; CRUTCHIK; GARRIDO, 2011, LE CORRE et al., 2005; SONG et al.,

2007; ZHANG et al., 2011), por serem comuns nas águas residuárias, sendo a co-precipitação, um fenômeno muito frequente nestes sistemas. Na Tabela 5, citam-se pesquisas que avaliaram a influência dos íons cálcio e carbonato sobre a formação da estruvita e as fases cristalinas que foram identificadas nos sólidos filtrados.

Tabela 5 - Influência das impurezas na formação de estruvita e fases cristalinas identificadas nos sólidos filtrados.

Referência	Tipo de reator	Íons avaliados	Amostra	Condições iniciais	Condições avaliadas	pH	Fases identificadas
Le Corre et al. (2005)	Copo Griffin com agitação/ batelada	Ca ²⁺	Água residuária sintética	[Mg] 1,64 mM Mg:N:P 1:2:2	Mg:Ca:CO ₃ 1:0:0 2:1:1 1:1:1 1:2:2	9,00	Estruvita (1:0) Estruvita + fosfato de cálcio amorfo (2:1) Fosfato de cálcio amorfo (1:1 e 1:2)
Song et al. (2007)	Copo Griffin com agitação/ batelada	Ca ²⁺ e CO ₃ ²⁻	Efluente sintético de criadouro de suínos	[Mg] 3,61 mM P:Mg:N 1:1,4:8	Ca/Mg 0,5 - 1,0 - 2,0 CO ₃ ²⁻ /Mg ²⁺ 0,5 - 1,0 - 2,0	9,50	Fosfato de cálcio amorfo
Crutchik e Garrido (2011)	Leito em suspensão/ contínuo	NH ₄ ⁺ /PO ₄ ³⁻ controlando interferência do Ca ²⁺	Efluente sintético e real de indústria de peixes	[P-PO ₄] 2,2 - 2,0 - 2,7 mM [N-NH ₄] 2,2 - 2,1 - 12,0 mM [Mg ²⁺] 24,6 - 19,9 - 20,8 mM [Ca ²⁺] 4,8 - 3,9 - 4,1 mM	NH ₄ :PO ₄ 4,7:1 1:1	8,00 a 8,50	Estruvita + KMgPO ₄ 6H ₂ O (4,7:1) Mg ₃ (PO ₄) ₂ 10H ₂ O (cristalino) + fosfato de cálcio e magnésio amorfo (1:1)
Zhang et al. (2011)	Copo Griffin com agitação/ batelada	Ca ²⁺ e CO ₃ ²⁻	Água residuária real (coque)	[N-NH ₄ ⁺] 550 mg/L Mg ²⁺ :NH ₄ ⁺ :PO ₄ ³⁻ 1:1:1	Ca ²⁺ :NH ₄ ⁺ 0:1 a 1:1 CO ₃ ²⁻ :NH ₄ ⁺ 0:1 a 2:1	9,00	Fosfato de cálcio
Aidar (2012)	Jarro com agitação/ batelada	Ca ²⁺ e CO ₃ ²⁻	Sobrenadante de digestor anaeróbio	[P-PO ₄] 2,7 a 3,0 mM [N-NH ₃] 20,8 a 22,6 mM Ca:P 0,8:1	Mg:P 5:1 3:1 2:1 1;1	8,00 a 10,50	Estruvita (5:1 e 3:1 em pH 9,50) CaCO ₃ (nas outras condições)

Com relação ao íon cálcio, pesquisadores têm reportado que a interferência deve-se, principalmente, à competição que se gera com o Mg^{2+} pelos íons PO_4^{3-} . Le Corre et al. (2005) avaliaram, para uma concentração fixa de Mg, o efeito da proporção Mg:Ca (1:0, 1:1, 1:2, e 2:1) sobre a formação da estruvita. Observaram que o aumento na concentração do Ca inibia a cristalização, a qual refletia em difratogramas de raios - X com bastante ruído, devido à ausência de compostos cristalinos nos sólidos coletados. Baseados nas intensidades dos picos dos EDS, mencionaram a probabilidade do precipitado amorfo ser fosfato de cálcio e não outra fase como carbonato ou hidróxido de cálcio, por não terem sido identificados compostos cristalinos nas difrações de raios - X.

No entanto, Crutchik e Garrido (2011) afirmaram que com o controle da razão $N-NH_4^+/P-PO_4^{3-}$ era possível obter estruvita pura e não fosfatos de cálcio e magnésio amorfos. Eles avaliaram a formação do mineral na presença de cálcio em três amostras: efluente de tratamento secundário de água residuária industrial, água residuária sintética e esgoto bruto, sendo que este último possuía uma concentração de $N-NH_4$ maior do que os demais.

Os pesquisadores observaram, nas condições testadas, que a maior razão NH_4^+/PO_4^{3-} (igual a 4,7) favoreceu a formação da estruvita. A produção de estruvita, ainda na presença de grandes quantidades de cálcio, justifica-se porque o aumento da concentração do nitrogênio e, conseqüentemente, o aumento da supersaturação com relação à estruvita (permanecendo a supersaturação constante em termos de outros compostos) e, principalmente, a utilização de um cristalizador de fluxo contínuo semeado com cristais de estruvita, favorece a formação do mineral.

Nas duas outras amostras, os pesquisadores observaram uma mistura de fosfato de magnésio decahidratado (cristalino) e precipitado amorfo, o qual afirmaram ser fosfato de cálcio e magnésio, e não só fosfato de cálcio amorfo, já que este último precipita num pH maior que o utilizado na pesquisa (8,50). Segundo essa afirmação, com relação aos sólidos formados, os resultados são consistentes com os obtidos por Le Corre et al. (2005), os quais realizaram os experimentos num valor de pH de 9,00.

Segundo Combes e Rey (2010), um fosfato deste tipo é o fosfato tri-cálcio amorfo, com fórmula química $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, o qual se caracteriza por apresentar uma razão Ca/P de 1,5 e predomina em soluções com valores de pH na faixa de 9,00 a 11,00. Fosfatos de cálcio amorfos com razões Ca/P maiores que 1,5 são obtidos a partir de soluções que apresentem outros íons, tais como carbonatos ou óxidos. Muitos desses íons podem se incorporar ao fosfato de cálcio amorfo e, portanto, considerar a relação Ca/P para descrever o tipo de fosfato não tem muito significado.

Segundo Muster et al. (2013), a precipitação do fosfato de cálcio segue a regra dos estágios de Ostwald, que diz que durante a cristalização num sistema, a fase que primeiro se forma é a menos estável, seguindo-se de transformações em estágios de menor energia livre até atingir o equilíbrio.

Song et al. (2007) verificaram a interferência do cálcio tanto quanto a do carbonato na formação de estruvita em água residuária sintética de criadouro de suínos. Os pesquisadores investigaram as razões molares Ca^{2+}/Mg e $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}$, correspondentes a 0,5, 1,0 e 2,0 e observaram que o aumento da razão Ca/Mg diminuiu significativamente a remoção de magnésio e aumentou a de cálcio. Em concentrações menores de cálcio, foram observados cristais com superfície pouco lisa e coberta de outro precipitado, provavelmente fosfato de cálcio, enquanto que nas maiores, os cristais foram bastantes irregulares. Os autores também constataram que o aumento da razão $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}$ de 0,5 a 2 ocasionou a diminuição na concentração de fósforo de 2,51 a 2,46 mM; de magnésio, de 2,48 a 2,27 mM e o tamanho dos cristais, de 60 a 40 μm , respectivamente. No entanto, os autores concluíram que o cálcio pode inibir a formação da estruvita, enquanto que o carbonato não, pois apesar de ter afetado a remoção do fósforo, cristais de estruvita foram identificados tanto na presença quanto na ausência deste íon.

A influência dos dois íons mencionados anteriormente também foi pesquisada por Zhang et al. (2011), os quais modelaram e validaram os efeitos das razões Ca^{2+}/N e $\text{CO}_3^{2-}/\text{N}$ sobre o índice de saturação (IS) da estruvita. Observaram que aumentos nestas razões diminuíram o IS e, portanto, a produção da estruvita foi afetada, principalmente com o íon Ca^{2+} e no maior valor de pH testado (11,00). Os autores consideraram que a formação do fosfato de cálcio e compostos entre os íons CO_3^{2-} e

Mg^{2+} (com posterior esgotamento dos íons Mg^{2+}) ocasionaram a diminuição no IS da estruvita.

Aidar (2012), através de uma série de testes de bancada, verificou que na presença de calcita, os íons PO_4^{3-} e Mg^{2+} adsorviam na sua superfície e que a semeadura era uma boa alternativa para a formação da estruvita nesta condição.

3.4.4. Temperatura

Apesar de o efeito da temperatura não ser tão marcante na formação da estruvita, quando comparada com outros fatores (pH, concentrações de reagentes, supersaturação, etc.), esta variável pode influenciar na sua solubilidade. A maioria dos pesquisadores concorda que a solubilidade da estruvita aumenta conforme se aumenta a temperatura (ADNAN et al., 2004; BHUIYAN; MAVINIC; BECKIE, 2007; HANHOUN et al., 2011; MIJANGOS et al., 2004).

Na Tabela 6, mostram-se pesquisas que avaliaram o efeito da temperatura sobre a produção da estruvita.

Tabela 6 - Efeito da temperatura da solução sobre a produção da estruvita.

Referência	Faixa de temperatura avaliada (°C)	pK _{s0}	pK _{s0} mínimo/ Temperatura (°C)	Observações
Adnan et al. (2004)	15 e 25	N.d.	N.d.	Recuperação de fósforo de 37,8% e 27,1% como estruvita, em 15 e 25 °C, respectivamente.
Mijangos et al. (2004)	25 a 60	N.d.	N.d.	Formação ótima de estruvita a 25 °C ou menos.
Bhuiyan; Mavinic e Beckie (2007)	10 a 60	14,36 ± 0,05 a 14,01 ± 0,03, respectivamente	13,17 ± 0,05/ 30	
Hanhoun et al. (2011)	15 a 35	13,29 ± 0,02 a 13,08 ± 0,06, respectivamente	13,00 ± 0,04/ 30	

Nota: N.d. Não determinado.

No entanto, Bhuiyan; Mavinic e Beckie (2007) e Hanhoun et al. (2011) concluíram que o aumento da solubilidade ocorre até uma temperatura de 30 °C, a partir da qual diminui.

Segundo Bhuiyan; Mavinic e Beckie (2007), o efeito da temperatura sobre a solubilidade da estruvita é determinado pela quantidade de calor liberado ou absorvido durante a dissolução do mineral, a qual dependerá da energia necessária para a ruptura da malha cristalina e da energia liberada pelo contato dos cristais com a solução. Se a primeira é maior do que a segunda, calor é absorvido e a reação é endotérmica. Neste caso, se a temperatura de uma solução saturada aumenta, o processo de dissolução é favorecido em relação à precipitação.

Outros pesquisadores (ADNAN et al., 2004; MIJANGOS et al., 2004), apesar de não terem determinado os produtos de solubilidade termodinâmicos, justificaram a maior remoção de fósforo ou taxa de formação de estruvita, através da menor solubilidade do mineral na menor temperatura avaliada.

Além disso, o aumento da temperatura também favorece a taxa de nucleação e o crescimento do cristal. Ariyanto; Ang e Sem (2013) pesquisaram o efeito da temperatura sobre a cinética da nucleação da estruvita, em soluções com concentrações equimolares de Mg, NH_4 e PO_4 e pH inicial de 8,00, e observaram uma diminuição no tempo de indução conforme se aumentou a temperatura. Tempos de 139, 110 e 96 segundos (s) foram determinados nos experimentos realizados em temperaturas de 20, 25 e 30 °C, respectivamente, quando o índice de saturação do meio com relação à estruvita foi 1,33.

3.4.5. *Força iônica*

A força iônica do meio deve ser levada em consideração na formação da estruvita, principalmente em águas residuárias. Geralmente, há um aumento na solubilidade da estruvita nas soluções com maior força iônica (maior concentração de sais orgânicos e inorgânicos) como consequência da menor atividade iônica das espécies PO_4^{3-} , NH_4^+ e Mg^{2+} (ANDRADE; SCHUILING, 2001).

3.4.6. *Intensidade de mistura*

Embora pesquisas mencionem que o efeito da intensidade de mistura não é significativo na formação da estruvita, as taxas de crescimento dos cristais estão fortemente influenciadas pelas condições hidrodinâmicas. No entanto, a relação entre a hidrodinâmica e a cristalização é complexa e tem sido pouco estudada. Ohlinger; Young e Schroeder (1999) identificaram que o tempo de indução foi influenciado pela energia de mistura e observaram uma leve diminuição com o aumento da mesma. Esta conclusão está de acordo com as observações feitas pelos pesquisadores Rahaman; Ellis e Mavinic (2008), que obtiveram constantes de reação de 2,034 e 1,902 h⁻¹ em experimentos realizados com gradientes de 165 e 97 s⁻¹, respectivamente. Wang; Burken e Zhang (2006) observaram que com um gradiente de 76 s⁻¹, os cristais de estruvita cresceram até 350 ± 32 µm em uma hora e, posteriormente, aumentos significativos na remoção de fósforo não foram notados.

Além disso, quando processos de aglomeração e ruptura adquirem relevância, a intensidade de mistura se torna um fator decisivo. Com um gradiente de mistura adequado, é possível aumentar a taxa de encontros, agregando as partículas menores para formar maiores, no entanto, com o aumento do tamanho das partículas e um gradiente elevado, surgem forças de cisalhamento que podem causar a ruptura. Portanto, a agregação e a ruptura são fenômenos que ocorrem simultaneamente e conduzem a uma única condição de distribuição de tamanho de partículas dentro do reator.

3.5. **Semeadura na formação de estruvita**

Várias pesquisas já foram desenvolvidas para avaliar o efeito da semeadura sobre a formação da estruvita a partir das águas residuárias (ADNAN et al., 2004; LIU et al., 2008; LIU, Z. et al., 2011; WANG; BURKEN; ZHANG, 2006; RAHAMAN; ELLIS; MAVINIC, 2008), no entanto, com focos diferentes. O efeito do tipo de semeadura, a concentração utilizada, o tamanho dos cristais e a resposta em diferentes condições de supersaturação do meio, são alguns dos aspectos que foram pesquisados. Na

Tabela 7, mostra-se um resumo das condições experimentais utilizadas e alguns resultados obtidos em pesquisas já realizadas neste tema.

Tabela 7 - Efeito da sementeira sobre a formação da estruvita.

Referência	Amostra	Reator	[P-PO ₄] mg/L	P:N	P:Mg	pH	RSS	Quantidade/ concentração semeadura	Tamanho do cristal	Resultados
Adnan et al. (2004)	Água residuária sintética	Leito fluidizado/ batelada	39,1	1:6,22	1:1,56	7,80	---	3,88 g	1 a 2 mm	Remoção de P de 20,8%.
			39,9	1:6,26	1:1,35	7,80	---	13,24 g	1 a 2 mm	Remoção de P de 23,2%.
Wang; Burken e Zhang (2006)	Efluente sintético de lagoa anaeróbia tratando resíduos de criadouros de suínos	Jarro com agitação/ batelada	82,9	1:34,5	1:3,01	9,00	---	0,50 g	0 a 75 µm	Remoção de P 5 vezes maior (comparada com o controle).
			21,7	1:4,07	1:2,85	9,54	---	0,40 a 1,00 g/L	---	Melhora na remoção de P de 19, 6 e 1%, respectivamente.
Liu et al. (2008)	Água residuária sintética	Reator com recirculação interna	54,1	1:3,42	1:1,71	9,68	---	0,12 g/L	---	Diferenças nas remoções de P não significativas.
			153,4	1:65,8	1:1,61	9,23	---	0,30 g/L	---	Diferenças nas remoções de P não significativas.
Rahaman; Ellis e Mavinic (2008)	Sobrenadante sintético	Jarro com agitação/ batelada	30,5	1:36,3*	1:1,6	8,51	9,97	10,00 g	250 a 500 µm	Aumentos nas remoções de P não significativas.
Liu, Z. et al. (2011)	Água residuária sintética	Copo Griffin com agitação/ batelada	20,9	1:3,5*	---	9,49	2,12	0,422 g/L	> 0,45 µm	Redução no tempo de equilíbrio de 90 para 15 min.
			50,6	1:3,7*	---	9,40	9,71			Redução no tempo de equilíbrio de 35 para 9 min.

Notas:

* Valores calculados.

--- Informação não especificada.

Wang; Burken e Zhang (2006) testaram três materiais diferentes como sementeira: quartzo, granito e estruvita e verificaram uma melhora na cristalização com todos. Observaram que a maior remoção de fósforo, correspondente a mais de 5 vezes a obtida no experimento controle (sem semear), foi atingida com sementeira de estruvita. Esta eficiência foi justificada pela maior quantidade de partículas e, conseqüentemente, maior área superficial, para uma massa constante dos três tipos de sementeaduras avaliadas, pois, a estruvita tem uma menor densidade (1,7) quando comparada com a do quartzo (2,2) e o granito (2,7 a 2,8). Como mencionado anteriormente, o tamanho do cristal semeado influencia na formação, sendo que, num sistema agitado, os cristais de tamanhos maiores geram mais núcleos secundários, como consequência do maior contato e número de colisões, enquanto que cristais muito pequenos permanecem nos vórtices gerados pela turbulência, sendo pouco o contato entre eles e os elementos do sistema.

No entanto, diferenças pouco significativas na remoção de fósforo, devidas à utilização de sementeira na produção de estruvita, foram reportadas por Rahaman; Ellis e Mavinic (2008), quando compararam os experimentos realizados sem e com 10 gramas de sementeira. Tal conclusão deve-se, provavelmente, às diferentes condições de supersaturação do meio e ao tamanho dos cristais semeados em cada pesquisa.

Liu et al. (2008) testaram três condições diferentes de supersaturação (baixa, média e alta) e observaram aumentos de 19; 6 e 1% na remoção de fósforo, para baixa, média e alta supersaturação, respectivamente, quando compararam os resultados com os obtidos no experimento controle. Uma remoção de fósforo de 78% foi verificada a partir de meios com baixas concentrações de fósforo (21,7 mg.L⁻¹), conclusão não consistente com os resultados obtidos por Adnan et al. (2004). Estes últimos realizaram os experimentos em meios, cujas concentrações de fósforo estiveram na faixa de 39,1 a 39,9 mg.L⁻¹, mas remoções apenas de 20,8 a 23,2%, respectivamente, foram atingidas, corroborando a influência de diferentes variáveis na eficiência da precipitação quando a técnica de sementeira é utilizada.

Liu, Z. et al. (2011) encontraram reduções no tempo de equilíbrio de 90 para 15, e de 35 para 9 minutos, em supersaturações baixa (2,12) e média (9,71),

respectivamente, quando uma concentração de sementeira de 422 mg.L^{-1} foi utilizada. Esse aparente aumento na taxa de reação foi justificada pelos autores com a teoria clássica da nucleação, que afirma que os núcleos são estáveis e crescem mais rapidamente só quando o tamanho do núcleo excede o crítico e, portanto, a adição de sementeira acelera o crescimento do cristal, pois diminui a necessidade de formação de núcleos a partir da solução. No entanto, esta teoria também afirma que uma maior supersaturação aumenta a taxa de nucleação secundária e diminui o tempo de indução. Apesar disso, a partir dos resultados de Liu et al. (2008) e Liu, Z. et al. (2011), observou-se que as melhorias mais marcantes da sementeira foram observadas na menor razão de supersaturação testada.

Após verificar que a sementeira favorecia a formação da estruvita, outro conjunto de experimentos foi desenvolvido por Liu et al. (2008), para avaliar o efeito da concentração da mesma ($0,12 \pm 0,03$; $0,30 \pm 0,05$; $0,50 \pm 0,1$ e $1,20 \pm 0,1 \text{ g.L}^{-1}$) sobre a remoção de fósforo, mantendo constantes as demais variáveis (concentrações de fósforo, nitrogênio, magnésio e pH). Estes autores observaram uma remoção maior quando utilizaram uma concentração de $0,50 \text{ mg.L}^{-1}$ de sementeira, no entanto, as diferenças entre os quatro experimentos não foram significativas. Um resultado similar foi constatado por Adnan et al. (2004), os quais observaram remoções de fósforo de $20,8 \pm 6,9\%$ e $23,2 \pm 7,1\%$, em experimentos realizados com 3,88 e 13,24 g de sementeira, respectivamente.

(Página intencionalmente deixada em branco)

4. MATERIAL E MÉTODOS

Em todos os experimentos, foi utilizado o efluente dos reatores anaeróbios de fluxo ascendente com manto de lodo (RAFA) da Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) Anhumas. Esta estação está localizada no município de Campinas – São Paulo e foi escolhida por tratar esgoto bruto sem contribuição industrial; por operar adequadamente quando comparada às demais ETEs com RAFAs e por não receber lodo de Estação de Tratamento de Água (ETA), pois este pode conter calcita, que interfere na formação da estruvita (AIDAR, 2012).

A ETE Anhumas possui um tratamento preliminar, composto por caixa de areia, grades e peneira. Em seguida, o esgoto é encaminhado para os RAFAs e depois para uma unidade de flotação por ar dissolvido. A estação está em operação desde maio de 2007 e possui uma capacidade instalada de $1,2 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Atualmente, ela tem operado com vazão entre 570 e $640 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$. O fluxograma da ETE Anhumas é mostrado na Figura 4.

Figura 4 - Fluxograma da ETE Anhumas, operada pela Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A (SANASA) – Campinas.

Fonte: SANASA (2014).

Na Tabela 8, são mostradas algumas características do esgoto bruto da ETE Anhumas.

Tabela 8 - Características do esgoto bruto da ETE Anhumas.

Variável	Unidade	Média ± Desvio padrão
pH	Adimensional	7,2 ± 0,1
DBO _{5,20}	mg O ₂ .L ⁻¹	187 ± 37
DQO	mg O ₂ .L ⁻¹	342 ± 48
Fósforo reativo	mg P-PO ₄ .L ⁻¹	4 ± 1
Nitrogênio amoniacal	mg N-NH ₃ .L ⁻¹	27 ± 9
Nitrato	mg N-NO ₃ .L ⁻¹	2 ± 1
Nitrito	mg N-NO ₂ .L ⁻¹	0,2 ± 0,1
Sólidos totais	mg.L ⁻¹	496 ± 86
Sólidos totais fixos	mg.L ⁻¹	249 ± 37
Sólidos totais voláteis	mg.L ⁻¹	249 ± 74
Sólidos dissolvidos totais	mg.L ⁻¹	304 ± 77
Sólidos dissolvidos fixos	mg.L ⁻¹	216 ± 43
Sólidos dissolvidos voláteis	mg.L ⁻¹	89 ± 55
Sólidos em suspensão totais	mg.L ⁻¹	194 ± 45
Sólidos em suspensão fixos	mg.L ⁻¹	37 ± 17
Sólidos em suspensão voláteis	mg.L ⁻¹	162 ± 54
Sólidos sedimentáveis	mg.L ⁻¹	3 ± 1
Sulfato	mg SO ₄ ²⁻ .L ⁻¹	46 ± 34

Fonte: SANASA (2012 e 2013)⁷.

O esgoto bruto da ETE Anhumas apresenta concentrações totais de fósforo reativo e nitrogênio amoniacal de 4 ± 1 mg P-PO₄³⁻.L⁻¹ e 27 ± 9 mg N-NH₃.L⁻¹, respectivamente. Tais concentrações encontram-se nos limites inferiores das faixas de valores de um esgoto doméstico brasileiro, que geralmente estão entre 4 e 15 mg P-PO₄³⁻.L⁻¹ e, 20 e 85 mg N-NH₃.L⁻¹ (PIVELI; KATO, 2005; VON SPERLING, 2005).

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

Etapas 1: Ajuste das concentrações totais de fósforo reativo e nitrogênio amoniacal às de um esgoto doméstico médio característico do Brasil (PIVELI; KATO, 2005; VON SPERLING, 2005), de tal forma a melhor simular um efluente de RAFA real, pois o esgoto bruto da ETE é muito diluído. No primeiro ensaio, as concentrações

⁷ Informação fornecida pela SANASA via e-mail.

foram de 8,5 mg P-PO₄.L⁻¹ e 70 mg N-NH₃.L⁻¹ e para o segundo, 10,5 mg P-PO₄.L⁻¹ e 70 mg N-NH₃.L⁻¹, respectivamente.

Etapa 2: Ajuste das concentrações totais de fósforo reativo e nitrogênio amoniacal para 168 e 475 mg.L⁻¹, respectivamente, sendo estas típicas dos sobrenadantes de digestores de lodo de sistemas com remoção biológica de fósforo, segundo Batista e Jeong (2006), Doyle e Parsons (2002), Fattah (2012), Pastor et al. (2010) e Van Hanndel e Van der Lubbe (2007).

Etapa 3: Estruvita produzida na etapa 2 foi adicionada ao efluente do RAFA preparado conforme descrito na etapa 1 em concentrações de 213,2 e 355,8 mg.L⁻¹, nos ensaios 1 e 2, respectivamente. Esta etapa teve por objetivo avaliar a influência do cálcio na pureza da estruvita já produzida.

Todos os ensaios foram realizados em testes de jarros (figura 5) e as análises foram realizadas em triplicata.

Para cada ensaio, 48 litros do efluente do RAFA foram coletados e as concentrações iniciais de fósforo reativo e nitrogênio amoniacal foram ajustadas, respectivamente, com uma solução de fosfato de sódio bibásico anidro (Na₂HPO₄ p.a. marca Dinâmica) 0,02 M, 0,54 M e 0,02 M, e uma de cloreto de amônio (NH₄Cl p.a. marca Dinâmica) 0,22 M, 3,18 M e 0,19 M, nas etapas 1, 2 e 3, respectivamente. Dois litros desta suspensão foram introduzidos em cada um dos jarros. A seguir, adicionou-se uma solução de sulfato de magnésio heptahidratado (MgSO₄.7H₂O p.a. marca Dinâmica), a fim de obter as razões molares P:Mg pré-estabelecidas. A concentração desta solução variou de 0,02 a 2,16 M, pois ela foi preparada de tal forma que o volume adicionado não representasse aumento superior a 1% do volume da amostra.

As Tabelas 9, 10 e 11, respectivamente, mostram as concentrações molares de P, N e Mg de cada ensaio em cada uma das três etapas.

Tabela 9 - Concentrações iniciais de P, N, Mg e Ca usadas nos ensaios 1 e 2 da etapa 1.

Ensaio 1		Ensaio 2	
Elemento	Concentração (M)	Elemento	Concentração (M)
Fósforo reativo	2,7E-04	Fósforo reativo	3,4E-04
Nitrogênio amoniacal	5,0E-03	Nitrogênio amoniacal	5,0E-03
Magnésio (P:Mg = 1:4)	1,1E-03	Magnésio (P:Mg = 1:4)	1,4E-03
Magnésio (P:Mg = 1:8)	2,2E-03	Magnésio (P:Mg = 1:7)	2,4E-03
Magnésio (P:Mg = 1:9)	2,5E-03	Magnésio (P:Mg = 1:8)	2,7E-03
Magnésio (P:Mg = 1:10)	2,7E-03	Magnésio (P:Mg = 1:9)	3,1E-03
Cálcio	4,8E-04	Cálcio	3,7E-04

Tabela 10 - Concentrações iniciais de P, N, Mg e Ca usadas nos ensaios 1 e 2 da etapa 2.

Elemento	Ensaios 1 e 2
	Concentração (M)
Fósforo reativo	5,4E-03
Nitrogênio amoniacal	3,4E-02
Magnésio (P:Mg = 1:1)	5,4E-03
Magnésio (P:Mg = 1:2)	1,1E-02
Magnésio (P:Mg = 1:3)	1,6E-02
Magnésio (P:Mg = 1:4)	2,2E-02
Cálcio	4,3E-04

Tabela 11 - Concentrações iniciais de P, N, Mg, Ca e estruvita usadas nos ensaios 1 e 2 da etapa 3.

Elemento	Ensaio 1	Ensaio 2
	Concentração (M)	Concentração (M)
Fósforo reativo	2,9E-04	2,9E-04
Nitrogênio amoniacal	5,0E-03	5,0E-03
Magnésio (P:Mg = 1:1)	2,9E-04	2,9E-04
Magnésio (P:Mg = 1:2)	5,8E-04	5,8E-04
Magnésio (P:Mg = 1:4)	1,2E-03	1,2E-03
Magnésio (P:Mg = 1:8)	2,3E-03	2,3E-03
Cálcio	3,6E-04	4,1E-04
Estruvita	8,7E-04	1,5E-03

O pH inicial foi ajustado de 8,00 a 10,50, de 0,50 em 0,50 unidade, com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH p.a. marca Dinâmica) 6M e 1M para o ajuste final dos 2 L tratados em cada jarro. Após o acerto do pH e da dosagem da solução de sulfato de magnésio, misturou-se o conteúdo de cada jarro com um gradiente médio de velocidades de 207 s^{-1} , durante 90 minutos (RAHAMAN; ELLIS; MAVINIC, 2008), com um agitador de paleta (7,5 x 2,5 cm), perpendicular ao eixo, marca Nova Ética. Transcorrido este tempo, cada jarro foi deixado em repouso por 3 horas e finalmente o conteúdo deste foi filtrado através de cadinho de Gooch 84 – 3P2 marca Haldenwanger de 5 μm de diâmetro de poro, sendo os sólidos retidos, secos ao ar e em seguida, analisados por difração de raios - X (DRX) e microscopia eletrônica por varredura (MEV).

No filtrado, foram determinadas as concentrações totais de fósforo reativo, nitrogênio amoniacal, cálcio, magnésio e alcalinidade. O pH, a temperatura e a condutividade elétrica foram medidas para todos os ensaios em três momentos: no efluente do

RAFA; após o ajuste das concentrações de trabalho e do acerto do pH e após os 90 minutos de agitação.

Nos experimentos da etapa 3, a estruvita foi adicionada no sistema após o ajuste das concentrações de trabalho e antes do acerto do pH (entre os passos 2 e 3 da figura 5).

4.1. Determinações analíticas

As análises 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 os métodos constantes no APHA; AWWA e WEF (2005). A Tabela 12 mostra as variáveis e os métodos analíticos utilizados nos experimentos.

Tabela 12 - Variáveis avaliadas, métodos analíticos e equipamentos utilizados para determinação das concentrações das variáveis.

Variável	Método	Descrição	Principais equipamentos
Fósforo reativo	4500-P C	Colorimétrico	Bomba vácuo Millipore e espectrofotômetro Micronal B 382.
Nitrogênio amoniacal	4500-NH ₃ A e B com 4500-NH ₃ C	Destilação seguida de titulação	Unidade de destilação da Büchi, modelo K-350.
Magnésio	2340 C com 3500-Ca B	Titulação	---
Cálcio	3500-Ca B	Titulação	---
Alcalinidade	2320 B	Titulação	---
pH	4500-H ⁺ B	Eletrométrico	Potenciômetro 720A e eletrodo 9106BNWP marca Orion
Condutividade	2510 B	---	Condutivímetro modelo 150 e eletrodo 0122210 marca Orion
Temperatura	2550 B	---	Condutivímetro modelo 150 e eletrodo 0122210 marca Orion
Metais		Varredura de elementos por ICP OES	Espectrômetro Ótico de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP OES, Radial) da marca Spectro, modelo Arcos

Fonte: APHA; AWWA e WEF (2005).

As análises de difração de raios - X (DRX) e microscopia eletrônica por varredura (MEV) foram feitas no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Para as análises de difração de raios - X (método em pó), foi utilizado um difratômetro marca PANalytical, modelo X'Pert PRO, com detector X'Celerator. A preparação das amostras foi feita através de prensagem manual. As condições de operação do difratômetro foram: tubo de Cu, energia 40 mA 40 kV, faixa angular 2,5 - 70° (2 θ), passo angular 0,02°, tempo/passo de 25 s e 100 s para amostras cristalinas e amorfas, respectivamente. A identificação das fases cristalinas foi feita pela comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007)

A microscopia eletrônica por varredura foi utilizada para analisar os elétrons secundários para uma imagem topográfica de superfície, no equipamento Stereoscan S440 (LEO) com sistemas de microanálise INCA (EDS/WDS, marca Oxford) e de análises de imagens QWin Pro (Leica).

Para a análise dos resultados, foi elaborada uma planilha de especiação química, levando em consideração os equilíbrios termodinâmicos mostrados nas reações 4 a 9, e os valores das suas respectivas constantes de equilíbrio (tabela 1), corrigidas tanto para a temperatura quanto para a força iônica, medidas em cada ensaio. Tal planilha encontra-se no Apêndice A. A especiação química foi determinada para cada experimento em três condições: 1) concentrações de trabalho ajustadas e pH do efluente; 2) concentrações e pH ajustados e, 3) concentrações e pH do final do experimento, as quais ao longo desta dissertação, são discriminados como tempos inicial, intermediário e final, respectivamente.

Uma planilha para determinar as concentrações de H_2CO_3^* , CO_3^{2-} , H^+ e OH^- também foi elaborada e encontra-se no Apêndice B.

Feita a especiação química, foram calculados os consumos das espécies químicas consideradas e as razões de supersaturação (RSS) conforme a equação 12.

Nos ensaios em que se observou a formação de estruvita, foram calculadas as razões: a) consumo de NH_4^+ / consumo de PO_4^{3-} e b) consumo de Mg^{2+} / consumo de PO_4^{3-} .

4.2. Análise estatística

Na etapa 2, os dados obtidos a partir de um planejamento fatorial completo foram analisados com o programa computacional Minitab® 16. Uma análise de variância (ANOVA), modelo linear geral de dois fatores com 4 a 6 níveis, foi aplicada para os consumos dos íons PO_4^{3-} , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} obtidos nos experimentos, para determinar a significância dos efeitos das variáveis pesquisadas. O modelo foi considerado ajustado aos dados experimentais quando o coeficiente de determinação (R^2) foi igual ou maior a 60%. Variáveis com probabilidade maior que 95% ($\alpha < 0,05$) foram consideradas como significantes para o modelo.

5. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1. Etapa 1

As remoções de fósforo e nitrogênio amoniacal obtidas nos ensaios 1 e 2 desta etapa são mostradas nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Figura 6 - Remoções (%) de fósforo e nitrogênio amoniacal no ensaio 1 da etapa 1, para as diferentes razões P:Mg e valores de pH testados.

Nota: as barras correspondem à variação encontrada entre as triplicatas.

Fonte: a autora.

Figura 7 - Remoções (%) de fósforo e nitrogênio amoniacal no ensaio 2 da etapa 1, para as diferentes razões P:Mg e valores de pH testados.

Nota: as barras correspondem à variação encontrada entre as triplicatas.

Fonte: a autora.

Nos dois ensaios realizados, as concentrações de fósforo, nitrogênio e magnésio de 0,01 a 0,3 mM P-PO₄; 3,3 a 4,9 mM N-NH₃ e de 0,6 a 2,7 mM Mg, respectivamente, permaneceram no efluente após o processo de cristalização.

Nas Figuras 6 e 7, observou-se uma tendência a aumentar a remoção de fósforo e nitrogênio conforme se aumentou a concentração inicial de magnésio e o pH. Remoções de fósforo de 1 a 96% e de nitrogênio de 2 a 35% foram observadas quando a concentração de magnésio foi ajustada para 1,1 e 3,0 mM e pH entre 8,00

e 10,50. A dependência da remoção de fósforo com as duas variáveis mencionadas já foi constatada por vários pesquisadores, tanto em altas (KORCHEF; SAIDOU; BEN AMOR, 2011; SONG et al., 2007) como em baixas concentrações (ADNAN et al., 2004; YANG et al., 2011) de fósforo. No entanto, trabalhos com condições experimentais similares às utilizadas nesta etapa da dissertação não foram encontrados na literatura, o que dificulta a comparação com os resultados obtidos neste trabalho.

Com relação à fase sólida, um difratograma de raios - X típico dos precipitados coletados nos experimentos desta etapa é mostrado na Figura 8. O difratograma indica a predominância de material amorfo.

Figura 8 - Difratograma de raios - X típico do precipitado coletado nos experimentos da etapa 1.

Para compreensão do que aconteceu, as razões de supersaturação – RSS (tabela 13) foram calculadas através das concentrações das espécies químicas mostradas no Apêndice D. Os resultados mostram que o meio não estava saturado com a estruvita no tempo inicial e, portanto, nesse momento, não se formou o mineral.

Tabela 13 - Razões de supersaturação (RSS) com relação à estruvita para diferentes condições de P:Mg e tempos inicial e intermediário.

P:Mg	Tempo inicial				Tempo intermediário			
	pH	Q	K _{so}	RSS	pH	Q	K _{so}	RSS
1:4	6,14	2,07E-16	1,53E-12	1,35E-04	8,00	1,41E-13	2,39E-12	5,89E-02
	6,20	2,75E-16	1,58E-12	1,74E-04	8,50	4,44E-13	2,46E-12	1,80E-01
	6,38	5,83E-16	1,43E-12	4,06E-04	8,99	1,10E-12	2,22E-12	4,98E-01
	6,04	1,39E-16	1,40E-12	9,94E-05	9,52	2,29E-12	2,36E-12	9,69E-01
	6,33	4,79E-16	1,49E-12	3,22E-04	10,00	3,24E-12	2,68E-12	1,21E+00
	6,38	5,75E-16	1,52E-12	3,77E-04	10,49	3,69E-12	3,02E-12	1,22E+00
1:8	6,15	4,42E-16	1,53E-12	2,89E-04	8,00	2,98E-13	2,63E-12	1,13E-01
	6,30	8,60E-16	1,37E-12	6,29E-04	8,54	1,02E-12	2,42E-12	4,23E-01
	6,25	6,70E-16	1,47E-12	4,55E-04	9,00	2,36E-12	2,55E-12	9,26E-01
	6,25	1,24E-15	1,56E-12	7,96E-04	9,51	4,68E-12	2,76E-12	1,70E+00
	6,20	5,52E-16	1,57E-12	3,52E-04	9,94	6,78E-12	3,04E-12	2,23E+00
	6,22	6,09E-16	1,40E-12	4,34E-04	10,57	7,42E-12	3,15E-12	2,36E+00
1:9	6,41	1,46E-15	1,59E-12	9,19E-04	8,01	3,40E-13	2,74E-12	1,24E-01
	6,22	6,72E-16	1,53E-12	4,40E-04	8,52	1,09E-12	2,70E-12	4,04E-01
	6,35	1,14E-15	1,53E-12	7,48E-04	9,00	2,68E-12	2,70E-12	9,94E-01
	6,30	9,84E-16	1,27E-12	7,73E-04	9,54	5,36E-12	2,36E-12	2,27E+00
	6,30	9,37E-16	1,43E-12	6,53E-04	10,30	7,99E-12	2,81E-12	2,84E+00
	6,32	1,04E-15	1,55E-12	6,71E-04	10,49	8,68E-12	3,36E-12	2,58E+00
1:10	6,28	9,68E-16	1,51E-12	6,41E-04	8,08	4,68E-13	2,81E-12	1,66E-01
	6,31	1,09E-15	1,43E-12	7,57E-04	8,63	1,54E-12	2,66E-12	5,78E-01
	6,25	8,66E-16	1,38E-12	6,26E-04	9,01	3,11E-12	2,58E-12	1,20E+00
	6,28	9,81E-16	1,42E-12	6,91E-04	9,51	6,01E-12	2,75E-12	2,19E+00
	6,36	1,37E-15	1,55E-12	8,82E-04	10,00	8,59E-12	3,09E-12	2,78E+00
	6,36	1,34E-15	1,43E-12	9,34E-04	10,49	9,05E-12	2,93E-12	3,09E+00

Notas:

- Tempo inicial: refere-se àquele no qual o meio apresenta as concentrações dos reagentes ajustadas e o pH original do efluente.
- Tempo intermediário: refere-se àquele no qual o meio apresenta as concentrações dos reagentes e o pH ajustados.
- Valores de Q, K_{so} e RSS adimensionais.

Assumindo que nenhum outro composto tenha precipitado no tempo intermediário, constata-se que 50% dos experimentos apresentaram uma RSS maior que a unidade. Portanto, esperava-se a produção da estruvita nestes ensaios. Entretanto, nos difratogramas de raios - X (figura 8), não foi observada a estruvita e nenhum outro composto cristalino. Por outro lado, verificou-se uma queda do pH ao longo da reação (apêndice C). Constata-se, assim, que tanto a RSS quanto a queda do pH, nem sempre são os melhores indicadores para a formação de estruvita.

Segundo Capdevielle et al. (2014), o valor final do pH depende de outros processos que podem ocorrer no sistema, tais como, volatilização de NH_3 , incorporação de carbonato, dissolução de reagentes, precipitação de fosfatos, entre outros. A queda do pH ocasionada pela formação de estruvita, normalmente é observada quando o meio apresenta elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio, como será constatado através dos resultados da etapa 2 da presente dissertação.

Por meio da especiação química, verificou-se que a concentração do íon PO_4^{3-} , espécie fosfatada que realmente intervém e limita a cristalização, foi muito baixa. Esta concentração correspondeu no máximo a $4,31\text{E}-05\%$ da concentração total do fósforo inicial e provavelmente, esta é uma das razões para a não formação da estruvita.

Além disso, nas Figuras 9 e 10, evidencia-se a influência de diversos íons que podem ter interferido na reação de formação da estruvita.

Figura 9 - MEV e EDS de alguns precipitados coletados no ensaio 1 da etapa 1: a) EDS da fase escura do sólido coletado em pH 9,50, b) EDS da fase clara do sólido coletado em pH 9,50, c) EDS da fase escura do sólido coletado em pH 10,50 e d) EDS da fase clara do sólido coletado em pH 10,50.

Nota: razão P:Mg = 1:10.

Figura 10 - Sólido coletado no ensaio 2 da etapa 1: a) Imagem de MEV do precipitado, b) detalhe do precipitado e c) EDS.

Observaram-se, principalmente, dois tons de cinza nas imagens de MEV dos sólidos obtidos nos ensaios desta etapa (figuras 9 e 10). Em MEV, áreas mais claras indicam a presença de elementos químicos com número atômico mais elevado. Foram observados principalmente Ca, P, Mg, O e C, variando apenas as intensidades dos picos de um espectro para o outro, nos EDS das amostras coletadas nos valores de pH de 8,00 a 10,50 (figuras 9a e 9b ou 9c e 9d).

Verificou-se que, para uma determinada concentração de Mg ajustada, a razão entre os consumos molares de Ca^{2+} e Mg^{2+} em pH 9,50 foi maior que em 10,50 (figura 11), o qual explica a predominância do pico de Ca sobre o de Mg no EDS do sólido

coletado. Resultados similares, com relação à variação nas intensidades dos picos Ca e Mg, também foram observados por Song et al. (2007).

Figura 11 – Consumo de Ca^{2+} / consumo de Mg^{2+} nos experimentos do ensaio 1 da etapa 1.

Fonte: a autora.

Além disso, em todos os sólidos coletados, quantidades menores de S, Si, Al, Fe, Cl e Na também foram identificadas, as quais estiveram presentes no efluente do RAFA utilizado nos experimentos e podem ter adsorvido no precipitado. A tabela 14 mostra a caracterização de metais do meio utilizado nos experimentos da etapa 1.

Tabela 14 - Caracterização de metais do efluente do RAFA, utilizado nos ensaios 1 e 2 da etapa 1.

Elementos	Concentração (mg.L^{-1})
Ca, Fe, K, Mg, Na, P, S, Si	0,25 a 25
Al, Ba, Cu, Mn, Sr, Ti	0,0025 a 0,25
Ag, As, Au, B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Ga, Li, Mo, Nb, Ni, Pb, Pd, Pt, Rh, Ru, Sb, Se, Sn, Te, Tl, V, W, Y, Zn, Zr	< 0,0025

Além disso, verificou-se que não é possível ter certeza da presença de carbono (C) nos precipitados, já que as amostras para as análises de MEV foram recobertas com platina (Pt) e o primeiro pico deste elemento no EDS é muito próximo ao do C, o qual dificulta a interpretação⁸.

⁸ Informação fornecida por Sheila Schuindt do Carmo do Laboratório de Caracterização Tecnológica, Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, em 28 de abril de 2014.

A fim de tentar identificar os compostos que precipitaram nos experimentos, foram calculados os produtos de solubilidade (tabela 15) e as razões de supersaturação do meio aproximadas nos tempos inicial e intermediário (tabelas E.1 e E.2 do apêndice E). Para uma melhor visualização deste resultado, foram plotados os índices de saturação em função do pH na Figura 12.

Tabela 15 - Reações e produtos de solubilidade de possíveis sólidos formados nos experimentos da etapa 1.

Metal	Fórmula Química	Nome	Reação de formação	K_{ps}	Referência
Ca	CaCO ₃	Carbonato de cálcio	$\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	3,360E-09	Lide (2003)
	CaHPO ₄	Monetita	$\text{CaHPO}_4 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-}$	2,512E-07	McDowell et al. (1971)
	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Fosfato de cálcio	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{PO}_4^{3-}$	2,070E-33	Lide (2003)
	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O	Fosfato octacálcico	$\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6.5\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 8\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+ + 6\text{PO}_4^{3-} + 5\text{H}_2\text{O}$	1,000E-47	Muster et al. 2013
	Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3(\text{H}_2\text{O}) \leftrightarrow 5\text{Ca}^{2+} + \text{OH}^- + 3\text{PO}_4^{3-} + \text{H}_2\text{O}$	1,585E-58	Ferguson e McCarthy (1971)
Mg	MgCO ₃	Carbonato de magnésio	$\text{MgCO}_3 \leftrightarrow \text{Mg} + \text{CO}_3^{2-}$	6,820E-06	Lide (2003)
	MgHPO ₄ .3H ₂ O	Newberyita	$\text{MgHPO}_4.3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,585E-06	Jensen (2003)
	Mg(PO ₄) ₂	Fosfato de magnésio	$\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \leftrightarrow \text{Mg} + 2\text{PO}_4^{3-}$	1,040E-24	Lide (2003)
Ca e Mg	Ca ₉ Mg(HPO ₄)(PO ₄) ₆	Whitlockita	$\text{Ca}_9\text{Mg}(\text{HPO}_4)(\text{PO}_4)_6 \leftrightarrow 9\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 6\text{PO}_4^{3-}$	2,951E-30	Gregory et al. (1974)
	CaMg(CO ₃) ₂	Dolomita amorfa	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-}$	2,884E-17	Stumm e Morgan (1996)

Figura 12 - Índice de saturação para possíveis sólidos formados no ensaio 1 da etapa 1, nos diferentes valores de pH testados: a) tempo inicial e b) tempo intermediário.

Nota: índice de saturação calculado para a razão P:Mg 1:10.

Fonte: a autora.

Vale a pena ressaltar que a cristalização de fosfato com cálcio, ou como co-precipitado com calcita ou a formação de diversas fases de fosfato, etc. são fenômenos controlados por processos cinéticos, termodinâmicos, assim como diversas variáveis físico - químicas (pH, composição da solução, temperatura, entre outros). Assim, o texto a seguir indica, de forma exploratória, o que poderia ter ocorrido no sistema.

Após se constatar, através dos índices de saturação (figura 12a) e da difração de raios - X do sólido presente no efluente do RAFA utilizado nos experimentos (figura 13), que o CaCO_3 não estava presente no meio quando iniciaram os experimentos, as condições no sistema favoreceram termodinâmica e cineticamente a nucleação do fosfato de cálcio, pois o grau de supersaturação foi maior com relação a esses compostos. Remoções de cálcio entre 8 e 61% no ensaio 1 e de 3 a 41% no ensaio 2 foram observadas em todas as condições experimentais (figura 14). De acordo com Korchef; Saidou e Ben Amor (2011), em soluções aquosas contendo íons PO_4^{3-} , a presença de cálcio pode ser responsável pela precipitação de vários fosfatos de cálcio, tais como fosfato de cálcio amorfo, fosfato de cálcio dihidratado e hidroxiapatita.

Embora a solução se encontre supersaturada com relação a várias fases de fosfatos de cálcio (figura 12b), as fases amorfas atuam como precursoras das outras mais estáveis, tal como o postula a regra de Ostwald. A maior solubilidade da fase amorfa faz com que a energia interfacial entre o mineral e a solução seja menor (SCHINDLER, 1967 *apud* STUMM; MORGAN, 1996)⁹. Conforme a teoria clássica da cristalização, a taxa de nucleação é função da energia interfacial; da supersaturação; das colisões entre os íons e moléculas e da temperatura, sendo que a taxa de nucleação aumenta com a diminuição da primeira. Segundo Combes e Rey (2010), a precipitação de fosfato de cálcio amorfo acontece em valores de pH de 9,00 a 11,00, sendo esta informação consistente com as condições de pH avaliadas nesta pesquisa.

⁹ SCHINDLER, P. W. Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates and hydroxide carbonates. In: **Equilibrium concepts in natural water systems**, Adv. Chem. Ser., n. 67, American Chemical Society, Washington DC, p. 196, 1967.

Figura 13 - DRX do sólido presente no efluente do RAFA utilizado nos experimentos.

Figura 14 - Remoções de cálcio (%) apresentadas nos experimentos da etapa 1: a) ensaio 1 e b) ensaio 2.

Fonte: a autora.

A pesquisa de Boskey e Posner¹⁰ apud Montastruc et al. (2003) mostrou que o tempo requerido para a conversão total do fosfato de cálcio amorfo em hidroxiapatita numa faixa de pH de 8,00 a 10,00 era de aproximadamente 400 a 700 minutos. Apesar das condições experimentais dessa pesquisa serem diferentes, um tempo de detenção baixo (90 minutos) pode ser a causa pela qual apenas materiais amorfos foram identificados nos sólidos coletados.

Além disso, na pesquisa de Harris et al. (2008), em testes realizados para verificar se a adição de Mg no sistema podia prevenir a formação do carbonato de cálcio e, conseqüentemente, favorecer a precipitação do fosfato de cálcio, um difratograma, similar ao mostrado na Figura 8 foi observado e relacionado com a formação de fosfato de cálcio amorfo, o qual caracterizou-se por apresentar a faixa de ângulos 2θ de máxima intensidade entre 25° e 35° .

Os efeitos dos íons carbonato e magnésio sobre a precipitação de fosfatos de cálcio normalmente têm sido atribuídos à incorporação na estrutura para formar precipitados com os íons constituintes (PO_4^{3-} e Ca^{2+}). Como os experimentos foram realizados em recipientes abertos e, além disso, o meio utilizado apresentava alcalinidade de $204 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no ensaio 1 e $230 \text{ mgCaCO}_3 \cdot \text{L}^{-1}$ no ensaio 2, respectivamente, o carbono poderia ter incorporado no precipitado, reduzindo ainda mais a cristalinidade do fosfato de cálcio (CAO et al., 2007; FERGUSON; McCARTY, 1971). A substituição do fosfato pelo carbonato também tem sido justificada pela semelhança entre o raio das moléculas, sendo esses de 0,065 nm e 0,066 nm, respectivamente (CAO et al., 2007).

¹⁰ BOSKEY, A. L.; POSNER, A. S. Conversion of amorphous calcium phosphate to microcrystalline hydroxyapatite. A pH - dependent, solution - mediated, solid - solid conversion. **Journal Physical Chemistry**, v. 77, n. 7, p. 2313 - 2317, 1973.

5.2. Etapa 2

As remoções de fósforo e nitrogênio amoniacal atingidas nesta etapa são mostradas na Figura 15.

Figura 15 - Remoções (%) de fósforo e nitrogênio obtidas em diferentes valores de pH e razões P:Mg.

Nota: as barras correspondem à variação entre as triplicatas.

Fonte: a autora.

Nos ensaios realizados, as concentrações de fósforo e nitrogênio no efluente tratado variaram entre $9,7 \times 10^{-3}$ e 2,1 mM P- PO_4 e 14,0 e 30,6 mM N- NH_3 . Além disso, as

concentrações residuais de magnésio variaram entre 0,1 e 16,3 mM Mg quando as razões P:Mg iniciais foram 1:1 e 1:4, respectivamente.

A remoção de fósforo melhorou com o aumento do pH e da concentração inicial de magnésio. Valores entre 63,4% e 99,8% foram observadas nas condições experimentais testadas. Estes resultados foram consistentes com obtidos em pesquisas prévias (GUADIE et al., 2014; KORCHEF; SAIDOU; BEN AMOR, 2011; SONG et al., 2007; YE et al., 2010), mostradas na Tabela 16.

Observa-se que os autores Korchef; Saidou e Ben amor (2011) obtiveram remoções de fósforo entre 25 e 92%, quando aumentaram a razão Mg/P de 1 para 5. Essa menor remoção em relação à obtida nesta pesquisa e na dos outros pesquisadores, explica-se pela menor faixa de pH utilizada nos experimentos (7,80 a 8,60), pois o ajuste foi realizado com aeração, sem a utilização de produto químico.

Tabela 16 - Comparação entre os resultados de remoção de fósforo obtidos nesta dissertação com os de outros pesquisadores.

Referência	Reator	Amostra	[P-PO ₄] (mM)	N/P	Mg/P	[Ca] (mM)	pH	Tempo de agitação	Remoção de fósforo (%)
Song et al. (2007)	Copo Griffin + agitação/ batelada	Efluente sintético de criadouro de suínos	2,58	8,0	1,0	Ausente	8,00	120	Aprox. 68,0 a 97,0
					1,2		a		
					1,4		10,50		
					1,6		(NaOH)		
					2,0				
Ye et al. (2010)	Jarro + agitação/ batelada	Efluente sintético de criadouro de suínos	0,65	200	40	0	8,00	60	53,0 a 99,0
			a	a	a	a	a		
			9,68	2000*	300*	5,00	10,00 (NaOH)		
Korchef; Saidou e Ben Amor (2011)	Jarro + agitação com ar/ batelada	Solução sintética	4,20	1,0	1,0	0,50	7,80	90	25,0 a 92,0
					a		a		
					5,0		8,60 (Aeração)		
Dhakai (2008)	Leito fluidizado/ contínuo	Efluente de lagoa anaeróbia tratando águas residuárias de criadouro de suínos	6,13	20,0	2,0	1,00	8,35	300	> 60,0
							a		
							9,98 (NaOH)		
Nesta pesquisa	Jarro + agitação/ batelada	Sobrenadante semi sintético de digestor anaeróbio de lodo	5,42	6,0	1,0	0,43	8,00	90	63,4 a 99,8
					2,0		a		
					3,0		10,50		
					4,0		(NaOH)		

Notas:

*Informação de N e Mg em concentrações (mg.L⁻¹).

Tempo de agitação em minutos.

Na maioria dos experimentos desta etapa, a remoção de fósforo foi superior a 90%, exceto nas condições experimentais P:Mg 1:1, 1:2, e 1:3 em pH = 8,00 e P:Mg 1:1 em pH = 8,50. Baseado na química da solução, esse resultado é esperado pois, nesta faixa de pH, a estruvita é mais solúvel e a concentração do íon fosfato (PO_4^{3-}) é menor quando comparada com as demais condições experimentais testadas.

Além disso, o menor grau de supersaturação do meio (figura 16) faz com que o tempo de indução seja maior e, portanto, para um tempo de detenção (90 min) constante, as remoções nessas condições serão menores.

Figura 16 - Razões de supersaturação com relação à estruvita para os valores de pH e razões P:Mg testadas na etapa 2.

Fonte: a autora.

Com relação ao nitrogênio, as remoções (entre 13 e 58%) também aumentaram com o pH. Tais remoções podem ser devido à formação de estruvita e à volatilização da amônia. Na Figura 17 mostra-se a concentração de amônia (NH_3) na solução no tempo intermediário, nos diferentes valores de pH avaliados; este gás pode estar na forma aquosa ou simplesmente ter volatilizado ao longo do experimento.

Além disso, todas as remoções foram menores que as de fósforo, pois este elemento foi dosado em excesso ($\text{N/P} = 6$).

Figura 17 - Concentração de nitrogênio total e NH_3 no tempo intermediário nas diferentes razões P:Mg e valores de pH testados nos experimentos da etapa 2.

Fonte: a autora.

Os compostos que se formaram nesta etapa e as variações do pH ao longo de cada experimento são mostradas na Tabela 17.

Tabela 17 - Compostos formados e variações do pH ao longo de cada experimento da etapa 2.

P:Mg	pH intermediário	pH final	Composto
1:1	8,51	7,67	Estruvita
	9,50	9,41	Estruvita
	10,56	10,86	Estruvita
1:2	9,00	8,93	Estruvita
	9,50	9,44	Estruvita
	10,00	9,99	Estruvita
1:3	10,52	10,67	Estruvita
	9,00	8,92	Estruvita
	9,51	9,48	Estruvita
1:4	10,13	10,38	Estruvita
	10,63	10,66	Cattiita
	10,63	10,66	Material amorfo
1:4	7,99	7,47	Estruvita
	9,01	8,96	Estruvita
	9,51	9,51	Estruvita
1:4	10,03	10,03	Cattiita
	10,03	10,03	Estruvita
	10,50	10,53	Cattiita
			Material amorfo

A Figura 18 mostra um difratograma típico do sólido obtido dos ensaios nos quais foi encontrada somente estruvita. Uma imagem do mesmo, obtida em microscopia eletrônica por varredura, pode ser visualizada na Figura 19a e o EDS (figura 19b) confirma sua presença, pois mostra os elementos característicos da estruvita. Os cristais de estruvita, morfologicamente, foram similares aos produzidos por Liu et al. (2013) a partir de urina e em pH inicial de 8,70.

Figura 18 - Difratograma típico dos sólidos obtidos nos ensaios nos quais só a estruvita foi identificada.

Figura 19 - Estruvita a) imagem de MEV e b) EDS.

Outros difratogramas, principalmente dos sólidos obtidos nos ensaios em que os valores de pH estavam entre 10,00 e 10,50, mostraram, além da estruvita, picos de

outro material cristalino, identificado como cattiita - $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$. Também se observou um maior ruído, indicando a presença de material amorfo. A formação de outros compostos além da estruvita foi favorecida com o aumento da razão P:Mg (tabela 17), o que reduziu sua pureza. Gadekar e Pullammanappallil (2010) observaram que, para uma razão amônio/fosfato específica, o aumento da concentração de magnésio causou diminuição da fração de estruvita no sólido. A produção de cattiita também foi observada nas pesquisas de Gadekar e Pullammanappallil (2010) e Korchef; Saidou e Ben Amor (2011), conforme mostra a Tabela 18.

Tabela 18 - Comparação entre o resultado referente à formação de cattiita nesta dissertação em relação à literatura.

Referência	Reator	Amostra	[P-PO ₄] mM	P:Mg:N	pH	Observações
Gadekar e Pullammanappallil (2010)	Copo Griffin + agitação/batelada	Solução sintética	10,00	1:1:1	8,50 a 11,00	6 a 11% de cattiita no sólido. Dados modelados, mas validados experimentalmente.
Korchef; Saidou e Ben Amor (2011)	Jarro + agitação com ar/batelada	Solução sintética	4,20*	1:3:1 1:4:1 1:5:1	7,80 a 8,00	---
Nesta pesquisa	Jarro + agitação/batelada	Sobrenadante semi sintético de digestor de lodo	5,42	1:2:6 1:3:6 1:4:6	9,50 a 10,50	Formou-se cattiita nas menores concentrações de magnésio e maiores valores de pH

Nota: *Valor calculado pela autora.

Percebe-se que a formação da cattiita foi função do respectivo grau de supersaturação que adquiriu a solução quando foram ajustadas as concentrações e o pH. Dos trabalhos citados, concentrações similares de fósforo foram utilizadas nesta pesquisa e na de Korchef; Saidou e Ben Amor (2011), no entanto, nesta última, devido à menor faixa de pH utilizada (7,80 a 8,00), foi necessária uma razão Mg/P de pelo menos 3 para que o sal cristalizasse.

Por outro lado, embora a faixa de pH utilizada nesta pesquisa e na de Gadekar e Pullammanappallil (2010) seja similar, a maior concentração de fósforo (10 mM) fez com que uma razão Mg/P de 1 já fosse suficiente para detectar cattiita no sólido.

As Figuras 20 e 21 ilustram os difratogramas obtidos nos ensaios nos quais formaram-se cattiita e estruvita e, material amorfo, respectivamente. A Figura 22 mostra a imagem de microscopia eletrônica por varredura de um cristal de cattiita e o EDS confirma sua presença.

Figura 20 - Difratograma característico dos sólidos obtidos nos ensaios nos quais estruvita e cattiita foram identificadas.

Figura 21 - Difratograma que indica a presença de material amorfo no sólido.

Figura 22 - Cattiita a) imagem de MEV e b) EDS.

Figura 23 - Imagens de MEV dos sólidos obtidos nos ensaios realizados em diferentes valores de pH inicial: a) 9,50, b) 10,00 e c) 10,50.

A Figura 23 mostra imagens de microscopia eletrônica por varredura (com magnificações de 500 vezes) para uma mesma razão P:N:Mg, através das quais percebe-se o efeito do pH (pH em $a < b < c$) sobre a cristalinidade e pureza da estruvita. A cristalinidade da estruvita diminuiu e o grau de impurezas (avaliado pela formação de outros compostos cristalinos e/ou amorfos) aumentou, conforme se aumentou o pH do meio. Observações similares com relação ao detrimento da qualidade dos cristais de estruvita (forma e tamanho) pelo aumento do pH (de 8,70 a 10,00) produzidos a partir de urina, foram notadas por Liu et al. (2013). Uma qualidade pobre de estruvita afeta o crescimento dos cristais, e consequentemente, a obtenção de partículas de maior tamanho, as quais são necessárias, se a pretensão é usar a estruvita como condicionador de solo. 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. De acordo com Zhao et al. (2008), a pureza do cristal recuperado deve ser considerada, a fim de que o processo de formação de estruvita seja economicamente viável numa escala real. Embora a cattiita possua fósforo e magnésio em sua composição, as quantidades e proporções requeridas de diferentes nutrientes para cada cultura e cada solo em particular devem ser respeitadas. O uso de fertilizantes em doses excessivas tem efeitos prejudiciais ao crescimento das culturas, pois ocasiona desordens nutricionais, além de se constituir em um custo financeiro desnecessário para o agricultor e pode ter impactos ambientais (ISHERWOOD, 2000). Além disso, a cattiita, por ser menos solúvel, pode apresentar uma menor disponibilidade dos seus íons para as plantas.

Através da especiação química (tabelas G.1 e G.2 do apêndice G), realizada levando em consideração as pequenas variações na temperatura ocorridas no processo de cristalização, foram calculadas as variações das concentrações das espécies iônicas (NH_3 , NH_4^+ , H_3PO_4 , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Mg^{2+} , MgOH^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ e OH^-) nos tempos inicial, intermediário e final, para cada valor de pH do meio testado. Observou-se que o aumento do pH ocasionou uma diminuição nas concentrações de NH_4^+ e Mg^{2+} e um acréscimo nas de PO_4^{3-} . As razões $\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$ e $\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$ no meio variaram de 3,3 a 31430,0 e de 10,6 a 19870,0, respectivamente, muito maiores às calculadas estequiometricamente. Através destas razões, verificou-se que no meio, sobraram grandes quantidades de NH_4^+ e Mg^{2+} , o

que justifica as baixas remoções de nitrogênio e magnésio obtidas em alguns experimentos.

Verificou-se que nos experimentos nos quais se observou uma queda do pH do meio, só se formou estruvita (tabela 17). Este fato pode ser explicado através da reação (19), que mostra uma liberação de H^+ como consequência da transformação das espécies fosfatadas no íon PO_4^{3-} .

Nos experimentos nos quais o pH se manteve constante ou aumentou, os sólidos foram estruvita, cattiita e/ou material amorfo. Estes incrementos no pH podem ser justificados pelas seguintes razões:

a) a volatilização do CO_2 ocasiona o deslocamento dos equilíbrios químicos $CO_3^{2-} + H^+ \leftrightarrow HCO_3^-$, $HCO_3^- + H^+ \leftrightarrow H_2CO_3$, $H_2CO_3 \leftrightarrow CO_{2(aq)} + H_2O$ e $CO_{2(aq)} \leftrightarrow CO_{2(g)}$ para a direita e, conseqüentemente, uma diminuição na concentração dos íons H^+ presentes no meio. Nestes experimentos, a taxa de formação da estruvita resultou menor que a de volatilização do CO_2 a partir da solução. Na Tabela 19 são mostradas as concentrações totais de carbono nos tempos intermediário e final dos experimentos mencionados. Estes resultados foram consistentes com observações feitas por Korchef; Saidou e Ben Amor (2011).

Tabela 19 - Concentrações totais de carbono nos tempos intermediário e final dos experimentos nos quais o valor de pH do meio ficou constante ou aumentou.

P:Mg	pH intermediário	pH final	Carbono total intermediário	Carbono total final
1:1	10,56	10,86	2,18	1,71
1:2	10,52	10,67	2,04	1,87
1:3	10,13	10,38	2,42	2,16
	10,63	10,66	1,95	1,86
1:4	9,51	9,51	3,13	3,12
	10,03	10,03	2,51	2,49
	10,50	10,53	2,05	2,00

Nota: concentrações de carbono em mM.

b) o aumento na concentração dos íons PO_4^{3-} implica em um tamponamento do sistema na ausência das espécies fosfatadas H_3PO_4 , H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} (MUSTER et al., 2013) e

c) quando o pH excede aproximadamente 10,00, a adição da solução de sulfato de magnésio ocasiona o aumento do pH em decorrência da diminuição da concentração do íon NH_4^+ , consequência de mudanças na especiação química e volatilização da amônia ($\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), limitando a produção da estruvita (MUSTER et al., 2013).

Na Figura 24 mostram-se os consumos de NH_4^+ e Mg^{2+} com relação ao consumo do íon PO_4^{3-} , obtidos em cada experimento.

Observa-se que, na maioria dos experimentos, as razões calculadas foram maiores que a unidade e não podem ser utilizadas para julgar quantitativamente a formação de estruvita, já que ocorrem tanto a volatilização da amônia como outras reações nas quais participam os íons Mg^{2+} e PO_4^{3-} . Os cálculos das remoções ou consumos molares fornecem uma ideia da quantidade de sólidos formados nos experimentos, mas não da quantidade de estruvita formada.

Figura 24 - Consumos molares das espécies NH_4^+ e Mg^{2+} com relação ao consumo do íon PO_4^{3-} na etapa 2, nas diferentes razões P:Mg e pH testados.

Nota: as barras correspondem à variação entre as triplicatas.

Fonte: a autora

A Tabela 20 mostra o resultado da análise de variância (ANOVA), considerando o modelo linear geral de dois fatores com 4 a 6 níveis. As respostas são os consumos molares de cada espécie iônica que intervém na reação de formação da estruvita e os fatores, o pH e a razão Mg/P.

Tabela 20 - Influência dos efeitos Mg/P; pH e interação Mg/P e pH no consumo molar (mM) dos íons PO_4^{3-} , NH_4^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , avaliada pela ANOVA, considerando o modelo linear geral de dois fatores com 4 a 6 níveis.

	Fonte	Graus de liberdade	Soma de quadrados	Desvios quadráticos médios	F	P
Consumo de PO_4^{3-}	Bloco	1	0,2	0,2	8,60	0,007
	Mg/P	3	2,8	0,9	49,31	0,000
	pH	5	9,0	1,8	95,25	0,000
	Interação	15	1,4	0,1	4,80	0,000
	Erro	23	0,4	0,0		
	Total	47	13,8			
	S = 0,137567 R² = 96,84% R²(adj) = 93,54%					
Consumo de NH_4^+	Bloco	1	12,0	12,0	8,27	0,009
	Mg/P	3	57,2	19,1	13,17	0,000
	pH	5	727,5	145,5	100,45	0,000
	Interação	15	35,0	2,3	1,61	0,147
	Erro	23	33,3	1,4		
	Total	47	865,0			
	S = 1,20350 R² = 96,15% R²(adj) = 92,13%					
Consumo de Mg^{2+}	Bloco	1	38,0	38,0	25,37	0,000
	Mg/P	3	166,5	55,5	37,05	0,000
	pH	5	74,4	14,9	9,93	0,000
	Interação	15	34,7	2,3	1,54	0,170
	Erro	23	34,4	1,5		
	Total	47	347,9			
	S = 1,22379 R² = 90,10% R²(adj) = 79,77%					
Consumo de Ca^{2+}	Bloco	1	0,100	0,100	12,21	0,002
	Mg/P	3	0,306	0,102	12,43	0,000
	pH	5	0,339	0,068	8,28	0,000
	Interação	15	0,051	0,003	0,41	0,961
	Erro	23	0,189	0,008		
	Total	47	0,985			
	S = 0,0905694 R² = 80,84% R²(adj) = 60,85%					

Notas:

- Análise realizada para um nível de significância de 0,05.
- S = Desvio padrão com relação aos valores ajustados. Quanto menor o valor de S, mais adequado é o modelo que prediz a resposta.
- R² = Descreve a quantidade de variação na resposta observada que está sendo explicada pelo modelo adotado.
- R²(adj) = Representa um R² modificado ajustado ao número de termos do modelo.

É normal que, durante a realização dos experimentos, certos fatores nos quais não se tem interesse, muitas vezes até incontroláveis, ou ruídos, possam afetar a resposta que se está analisando. Por isso, a técnica da blocagem foi utilizada na análise para minimizar esses efeitos.

De acordo com os resultados da ANOVA, o efeito dos blocos (igual a 2) foi significativo sobre a resposta que se obteve para os consumos molares de todas as espécies iônicas analisadas.

A fim de verificar as hipóteses adotadas pela ANOVA, foram utilizados os gráficos dos resíduos (figura 25), tais como probabilidade vs resíduos e resíduos vs valor ajustado.

Figura 25 - Gráfico de resíduos para: a) consumo de PO_4^{3-} , b) consumo de NH_4^+ , c) consumo de Mg^{2+} e d) consumo de Ca^{2+} .

Fonte: a autora.

Na Figura 25 observa-se que para a resposta *consumo de PO_4^{3-}* (figura 25a), o gráfico de probabilidade vs resíduos apresenta um comportamento não desejado. A falta de linearidade indica a violação da hipótese de “normalidade”. O teste da ANOVA assume que as observações são normalmente distribuídas, independentes e com a mesma variância para cada tratamento. O comportamento anormal é corroborado com o teste de normalidade realizado para esta variável (figura 26), no qual o valor de P menor do que 0,05 indica que a hipótese de normalidade dos resíduos deve ser rejeitada.

Fonte: a autora.

As possíveis causas para a não normalidade observada são:

- a) violação da hipótese de variância homogênea;
- b) presença de grandes residuais (*outliers*);
- c) número de observações não suficiente;
- d) variáveis importantes não foram consideradas no modelo e/ou;
- e) os dados provêm de uma população não normal.

A primeira hipótese não é válida para o presente estudo, pois verificou-se que a dispersão dos resíduos não dependeu do valor ajustado (figura 25a), o que indica a existência de variância constante entre os diferentes tratamentos. A segunda

também não tem validade, pois não foi corrigida a falta de normalidade após repetir a ANOVA sem levar em consideração os *outliers*. Com relação à terceira hipótese, um número mínimo de 30 observações é suficiente para pequenas amostras.

Portanto, as principais causas da distribuição anormal observada para o consumo de PO_4^{3-} podem ser atribuídas a variáveis que não foram consideradas nos experimentos ou aos dados que simplesmente provêm de uma população que não se comporta como uma distribuição normal.

Moraes; Ferreira e Balestrassi (2006) citam as seguintes consequências da aplicação de alguns métodos estatísticos quando se assume incorretamente “normalidade” para dados que não apresentam distribuição normal: a obtenção de conclusões incorretas sobre diferenças entre grupos; identificação equivocada de fatores e erros em predições; avaliação incorreta sobre a importância e efeito dos fatores, entre outras. Por esta razão, conclui-se que o consumo de PO_4^{3-} não é uma variável que descreva adequadamente a produção de estruvita.

Vale a pena ressaltar que os dois ensaios foram realizados em dias e com coletas do efluente do RAFA diferentes. Provavelmente, alguns efeitos foram mitigados quando se realizou a ANOVA em blocos, no entanto, com relação às coletas, existiram pequenas diferenças nas concentrações de impurezas presentes, pois foram utilizadas amostras reais. As concentrações de impurezas são reportadas na literatura como um dos principais fatores que influenciam a formação da estruvita (AIDAR, 2012; ANDRADE; SCHUILING, 2001; CRUTCHIK; GARRIDO, 2011; LE CORRE et al., 2005; MUSTER et al., 2013; SONG et al., 2007; ZHANG et al., 2011).

Além disso, os resultados obtidos nesta etapa da dissertação incentivam a buscar parâmetros mais adequados para avaliar a formação de estruvita a partir de um meio específico. As condições ótimas de cristalização, normalmente, são determinadas levando em consideração uma só variável como indicador ou resposta (ADNAN; MAVINIC; KOCH, 2003; SONG et al., 2007; YE et al., 2010; ZHANG et al., 2011). A condição ótima para uma resposta do processo adotada, provavelmente será desfavorável para outra(s) resposta(s) e vice-versa. Wu e Zhou (2012) utilizaram duas variáveis para realizar a avaliação, remoção de N-NH_4^+ (%) e PO_4^{3-} residual

(mg.L⁻¹). No entanto, nesta pesquisa, assim como em outras, já foi comprovado que as condições nas quais se apresenta uma maior remoção dos íons (que implica menor concentração residual), normalmente, caracterizam-se pela formação de outros compostos além da estruvita. Gadekar e Pullammanappallil (2010) constataram que, dependendo das condições experimentais, tais como pH e razões entre magnésio, amônio e fosfato, a fase sólida pode possuir vários compostos e não apenas estruvita. A distribuição não normal que apresentou a variável resposta *consumo de PO₄³⁻* pode estar refletindo esses aspectos, que muitas vezes, não são levados em consideração pelos pesquisadores.

As Figuras 25b, 25c e 25d, correspondentes aos gráficos dos resíduos para os consumos molares de NH₄⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺, respectivamente, mostraram um comportamento aceitável, indicando que a hipótese de normalidade da ANOVA foi confirmada.

Assim, a partir da Tabela 20, pode-se afirmar que a concentração inicial de magnésio e o pH são fatores que influenciam significativamente os consumos molares de amônio, magnésio e cálcio. Tal afirmação é suportada pelos valores de P, que foram menores do que 0,05, sendo este o nível de significância adotado para a análise.

A importância destes dois fatores na formação da estruvita já foi constatada em pesquisas prévias (GUADIE et al., 2014; KORCHEF; SAIDOU; BEN AMOR, 2011; LI et al., 2013; SONG et al., 2007; YE et al., 2010). Além disso, efeitos de interação dos fatores (pH x Mg/P) sobre os consumos destas três espécies iônicas não foram identificados.

Os valores de R² para os consumos molares dos íons NH₄⁺, Mg²⁺ e Ca²⁺ foram iguais a 92,13%, 79,77% e 60,85%, respectivamente. Os principais efeitos para cada uma destas variáveis são mostrados na Figura 27.

Figura 27 - Efeitos principais para as variáveis respostas: a) consumo de NH_4^+ , b) consumo de Mg^{2+} e c) consumo de Ca^{2+} .

Fonte: a autora.

O pH foi a variável que mais afetou o consumo de NH_4^+ (figura 27a), pois é o responsável pelo equilíbrio $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$, sendo que os maiores consumos foram observados entre 9,50 e 10,50. A razão $\text{Mg/P} = 2$ representou a melhor condição quando comparada às demais. Na Figura 27b, observa-se que o consumo de Mg^{2+} aumentou à medida que a razão Mg/P cresceu, o mesmo ocorrendo com o pH, sendo a taxa de crescimento maior quando o pH passou de 10,00 para 10,50. Isto pode ser justificado porque tanto valores de pH quanto dosagens de magnésio elevadas propiciam condições no sistema que favorecem a formação de outros cristais (além da estruvita) e material amorfo, os quais também possuem íons PO_4^{3-} na sua estrutura.

Para o Ca^{2+} , observa-se na figura 27c, que o maior consumo ocorreu em uma razão Mg/P de 1 e pH de 10,50.

Da análise dos resultados anteriormente apresentados, conclui-se que a melhor condição de operação para a produção de estruvita, a partir de sobrenadante de digestor de lodo de um sistema com remoção biológica de fósforo, foi obtida numa proporção P:Mg de 1:2 e pH inicial de 9,50. Esta condição foi escolhida levando em consideração os maiores consumos de PO_4^{3-} e NH_4^+ tanto quanto a menor detecção de impurezas, sendo estas avaliadas pela formação de outros cristais e/ou material amorfo pela DRX.

5.3. Etapa 3

Através dos resultados obtidos nesta etapa, percebeu-se que, independente da massa de estruvita adicionada, de modo geral, os resultados dos ensaios 1 e 2 foram muito similares: para uma mesma razão P:Mg:N e pH, na maioria das condições experimentais, o fósforo foi removido ou houve dissolução da estruvita.

As Figuras 28 e 29 mostram os experimentos do ensaio 1, os quais se caracterizaram por apresentar mais dissolução e remoção de fósforo e nitrogênio, respectivamente. Além disso, nas Figuras 30 e 31 mostram-se aqueles que apresentaram mais dissolução e remoção de magnésio.

Figura 28 - Condições experimentais nas quais observou-se mais dissolução (%) de fósforo e nitrogênio no ensaio 1 da etapa 3.

Nota: as barras correspondem à variação encontrada entre as triplicatas.

Fonte: a autora.

Figura 29 - Condições experimentais nas quais observou-se mais remoção (%) de fósforo e nitrogênio no ensaio 1 da etapa 3.

Nota: as barras correspondem à variação encontrada entre as triplicatas.

Fonte: a autora.

Figura 30 - Condições experimentais nas quais observou-se mais dissolução (%) de magnésio no ensaio 1 da etapa 3.

Nota: as barras correspondem à variação encontrada entre as triplicatas.

Fonte: a autora.

Figura 31 - Condições experimentais nas quais observou-se mais remoção (%) de magnésio no ensaio 1 da etapa 3.

Nota: as barras correspondem à variação encontrada entre as triplicatas.

Fonte: a autora.

As razões de supersaturação, mostradas na Tabela 21, indicaram que, para as condições experimentais testadas (concentrações iniciais de P, N e Mg, temperatura, pH, força iônica, etc.), apenas em alguns experimentos, o meio de cristalização encontrou-se supersaturado com relação à estruvita. De acordo com a teoria clássica de solubilização de sais, se um sólido (neste caso, a estruvita introduzida) é adicionado num sistema, cuja solução se encontra insaturada com relação a este ($Q < K_{s0}$), uma parte do sólido tende a se dissolver. No entanto, se a solução se encontra saturada ($Q = K_{s0}$), não haverá solubilização nem formação do sal, enquanto que numa supersaturada ($Q > K_{s0}$), a nucleação secundária terá lugar e ocorrerá a formação de mais sólido. Conforme mencionado anteriormente, era de se esperar obter concentrações de P, N e Mg no final do experimento menores que as ajustadas no meio inicialmente para as seguintes condições:

- P:Mg = 1:4, pH = 9,50; 10,00 e 10,50;
- P:Mg = 1:8, pH = 9,00; 9,50; 10,00 e 10,50

Tabela 21 - Razões de supersaturação com relação à estruvita no tempo intermediário, nos experimentos do ensaio 1 da etapa 3.

P:Mg	pH	Q	K _{s0}	RSS	P:Mg	pH	Q	K _{s0}	RSS
1:1	8,00	4,70E-14	1,91E-12	2,45E-02	1:4	8,00	1,59E-13	2,00E-12	7,96E-02
1:1	8,50	1,48E-13	1,93E-12	7,70E-02	1:4	8,50	4,82E-13	2,03E-12	2,38E-01
1:1	9,00	3,74E-13	1,95E-12	1,93E-01	1:4	9,00	1,26E-12	2,06E-12	6,11E-01
1:1	9,50	7,40E-13	2,11E-12	3,50E-01	1:4	9,50	2,44E-12	2,16E-12	1,13E+00
1:1	10,00	1,07E-12	2,36E-12	4,53E-01	1:4	10,00	3,48E-12	2,39E-12	1,45E+00
1:1	10,50	1,20E-12	2,66E-12	4,51E-01	1:4	10,50	3,88E-12	2,63E-12	1,47E+00
1:2	8,00	8,06E-14	1,82E-12	4,42E-02	1:8	8,00	3,42E-13	2,08E-12	1,64E-01
1:2	8,50	2,42E-13	1,86E-12	1,30E-01	1:8	8,50	1,02E-12	2,09E-12	4,91E-01
1:2	9,00	6,06E-13	1,89E-12	3,21E-01	1:8	9,00	2,92E-12	2,08E-12	1,40E+00
1:2	9,50	1,19E-12	2,03E-12	5,84E-01	1:8	9,50	4,86E-12	2,11E-12	2,30E+00
1:2	10,00	1,70E-12	2,27E-12	7,51E-01	1:8	10,00	6,87E-12	2,23E-12	3,09E+00
1:2	10,50	1,87E-12	2,44E-12	7,67E-01	1:8	10,50	7,42E-12	2,39E-12	3,10E+00

Nota: valores de Q, K_{s0} e RSS adimensionais.

Figura 32 – Comparação entre a quantidade de NH₃, de NH₄⁺ e a remoção de nitrogênio obtida em cada experimento do ensaio 1 da etapa 3.

Fonte: a autora.

Quanto ao nitrogênio, a dissolução só ocorreu nas razões P:Mg 1:1 e 1:2 e pH 8,00. Na maioria das condições experimentais apresentaram-se remoções, inclusive nos experimentos em que o fósforo e o magnésio dissolveram. Esta remoção foi devida à volatilização da amônia (figura 32).

Através das DRX e as MEV obtidas nesta etapa, constatou-se que dependendo do grau de saturação que adquiriu o meio, ocorreu a formação de outros sais e o envenenamento dos cristais semeados.

Em todos os difratogramas dos sólidos coletados nas razões P:Mg 1:1 e 1:2 foi identificada a estruvita, provavelmente a restante da que foi introduzida, pois a concentração utilizada foi de 0,9 e 1,5 mM nos ensaios 1 e 2, respectivamente. Foram observados picos de outra(s) fase(s) cristalina(s) não identificada(s) (figura 33), assim como material amorfo nos valores de pH 10,00 e 10,50 (figura 34). A formação dessa outra fase, provavelmente, contribuiu com as remoções de magnésio e de cálcio observadas nos experimentos desta etapa (figuras 30 e 31).

Figura 33 - Difratoograma de raios – X típico dos sólidos coletados nas razões P:Mg 1:1 e 1:2.

Nota: ♦ Indicam picos de fases cristalinas não identificadas.

Figura 34 - Difratoograma de raios - X típico dos sólidos coletados nas razões P:Mg 1:1 e 1:2 e pH 10,00 e 10,50.

Nas razões P:Mg 1:4 e 1:8, nos menores valores de pH testados (8,00 a 9,50), os difratogramas de raios - X, para a maioria dos sólidos coletados, também apresentaram picos bem definidos correspondentes à estruvita (figura 35). No entanto, as imagens de MEV (figura 36) mostraram claramente a ocorrência de um envenenamento dos cristais semeados, o qual é ocasionado, principalmente, pela presença de cálcio no meio.

Figura 35 - Difratoograma de raios - X típico dos sólidos coletados nas razões P:Mg 1:4 e 1:8 entre pH 8,00 e 9,50, nos ensaios da etapa 3.

Figura 36 - Imagens de MEV e EDS dos sólidos coletados nos experimentos da etapa 3: a) estruvita introduzida, b) sólidos coletados, c) - d) detalhes dos sólidos coletados e e) EDS.

Através dos EDS (figura 36e), verificou-se que a fase que se formou na superfície da estruvita é composto por O, Mg, P e Ca e seu espectro é idêntico ao do material amorfo encontrado na etapa 1. Levando em consideração que as remoções de cálcio estiveram entre 11 e 81% (figura 37) e as de magnésio de 4 a 52%, as remoções de fósforo obtidas em pH acima de 8,5 podem ser atribuídas à formação de fosfatos de cálcio ou de magnésio, e não de estruvita. Embora o cálcio possa reagir facilmente com íons carbonato e bicarbonato, a formação de carbonato de cálcio não foi considerada, pois a intensidade do pico do carbono/platina foi muito baixa. A interferência ocasionada pelos íons de cálcio, presentes no meio de cristalização, sobre a produção da estruvita já foi constatada em pesquisas prévias (LE CORRE et al., 2005).

Nota: as barras correspondem à variação encontrada entre as triplicatas.

Fonte: a autora

A Figura 38 mostra uma comparação entre os difratogramas da estruvita introduzida e os dos sólidos coletados em todos os valores de pH testados, para a razão P:Mg 1:8. Diferenças notórias nas intensidades dos picos dos difratogramas relativos aos valores de pH 8,00; 8,50 e 9,00 são observadas em relação àquelas correspondentes ao pH 10,00 e 10,50, o que segundo Korchef; Saidou e Ben Amor (2011), sugerem alterações na textura do material cristalino e no tamanho do cristal.

Figura 38 - Comparação entre os difratogramas de raios - X da estruvita introduzida e os obtidos dos sólidos coletados dos experimentos da etapa 3, para os diferentes valores de pH.

Nos valores de pH 10,00 e 10,50, devido à maior solubilidade da estruvita (figura 39), principalmente nos experimentos nos quais as razões P:Mg foram de 1:4 e 1:8, formou-se também cattiita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) - figura 40.

Figura 39 – Curva de solubilidade da estruvita para as condições testadas no ensaio 1 da etapa 3.

Figura 40 - Difratoograma característico dos sólidos coletados nos pH de 10,00 e 10,50 e nas razões P:Mg 1:4 e 1:8, nos experimentos da etapa 3.

Percebe-se, através dos difratogramas de raios - X, que no pH 10,50 (figura 38), a estruvita praticamente desapareceu. Isto pode ser explicado pela estabilidade das duas fases (cattiita e estruvita), a qual depende da respectiva solubilidade, sendo mais estável a fase menos solúvel. A maior solubilidade da estruvita, um elevado grau de supersaturação com relação à cattiita (maiores concentrações dos íons PO_4^{3-} e Mg^{2+}) e a baixa concentração dos íons NH_4^+ nos valores de pH 10,00 e 10,50 (figura 41) faz com que ocorra a nucleação da cattiita. Nesse instante, o grau de supersaturação com relação às duas fases começa a diminuir e atinge-se uma condição, na qual a solução começa a ficar insaturada com relação à estruvita (já que esta apresenta um produto de solubilidade maior) e, portanto, os cristais ainda restantes começam a dissolver, gerando espécies iônicas na solução, que contribuem com o crescimento da cattiita. Os experimentos, provavelmente, foram finalizados quando estava ocorrendo essa transição de fases. No experimento realizado em pH 10,50, o maior grau de supersaturação com relação à cattiita fez com que o tempo de indução fosse menor e a taxa de crescimento maior e, por isso, a estruvita praticamente nem foi identificada no difratograma de raios - X.

Figura 41 - Concentrações dos íons NH_4^+ , Mg^{2+} e PO_4^{3-} no tempo intermediário, nos experimentos do ensaio 1 da etapa 3.

Fonte: a autora.

Comparando os resultados das etapas 1, 2 e 3, verifica-se que o íon cálcio não afeta a formação dos cristais de estruvita quando as concentrações de fósforo e nitrogênio são altas, mas esta influência é observada nas baixas concentrações destes elementos, com a produção de um material amorfo. Quando se utiliza reatores contínuos, onde os cristais são recirculados, tal material amorfo pode ser produzido na superfície da estruvita, o que reduz sua pureza.

(Página intencionalmente deixada em banco)

6. CONCLUSÕES

- Nas condições estudadas na presente dissertação, não foi possível produzir estruvita no efluente de reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo. No entanto, foram observadas remoções de fósforo e nitrogênio, que tendem a aumentar conforme se aumenta a concentração de magnésio e o pH inicial. Tais remoções foram devido à formação de fosfato de cálcio e fosfato de magnésio amorfos. Para atingir estas remoções significativas, são necessárias elevadas dosagens de magnésio e de hidróxido de sódio, que podem tornar tal tratamento não atrativo economicamente.
- Os consumos molares de PO_4^{3-} , NH_4^+ e Mg^{2+} ou as respectivas remoções (%) não devem ser os únicos parâmetros para avaliar a formação de estruvita. Eles permitem conhecer a quantidade de sólido produzido no sistema, o qual pode não ser necessariamente estruvita. Portanto, é necessário considerar simultaneamente as análises de difração de raios - X e MEV para selecionar a condição ótima para a formação de estruvita.
- Para um sobrenadante de digestor anaeróbio de lodo de um processo com remoção biológica de fósforo, uma razão P:Mg 1:2 e pH 9,50 garante uma adequada recuperação de nutrientes como estruvita com um elevado grau de pureza.
- Em reatores contínuos de cristalização de estruvita, pode ocorrer a dissolução do mineral quando o meio se encontra insaturado ou a formação de material amorfo na sua superfície, principalmente em condições com elevadas concentrações de magnésio e pH entre 10,00 e 10,50.
- O íon cálcio não afeta a formação dos cristais de estruvita quando as concentrações de fósforo e nitrogênio do meio são altas, mas esta influência é observada nas baixas concentrações destes elementos, com a produção de material amorfo. Na presença de cristais de estruvita, este material se forma na sua superfície.

(Página intencionalmente deixada em branco)

7. RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Em função dos resultados obtidos na presente pesquisa, recomenda-se em pesquisas futuras:

- Avaliar o efeito do gradiente de mistura e tempo de reação sobre a produção de estruvita;
- Estudar a cinética da aglomeração dos cristais de estruvita;
- Realizar estudos de viabilidade econômica para a produção de estruvita;
- Estudar a influência das condições hidrodinâmicas de reatores contínuos na formação dos cristais de estruvita;
- Buscar diferentes fontes de magnésio, visando reduzir o custo da tecnologia.

(Página intencionalmente deixada em branco)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABBONA, F.; BOISTELLE, R. Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). **Journal of Crystal Growth**, v. 46, n. 3, p. 339 - 354, 1979. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024879900824>>. Acesso em: 20 jan. 2014.

ABBONA, F.; LUNDAGER MADSEN, H. E.; BOISTELLE, R. Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effect of pH and concentration. **Journal of Crystal Growth**, v. 57, n. 1, p. 6 - 14, 1982. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024882902421>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

ADNAN, A. **Pilot - scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization**. 2002. 186p. M. Sc. Thesis (Applied science) - Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2002. Disponível em: <http://circle.ubc.ca/bitstream/handle/2429/14555/ubc_2003-0630B.pdf?sequence=1>. Acesso em: 25 jun. 2012.

ADNAN, A.; DASTUR, M.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Preliminary investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench scale. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 3, n. 3, p. 195 - 202, 2004.

ADNAN, A.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Pilot - scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization - examining the process feasibility. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 2, n. 5, p. 315 - 324, 2003. Disponível em: <<http://www.environmental-expert.com/Files%5C6455%5Carticles%5C4848%5Cs03-040.pdf>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. 139p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-16072013-164846/pt-br.php>>. Acesso em: 03 ago. 2012.

ALEXANDRATOS, N.; BRUINSMA, J. **World agriculture towards 2030/2050: the 2012 revision. ESA Working paper No. 12 - 03**. 2012. 147p. Rome, FAO, 2012. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/016/ap106e/ap106e.pdf>>. Acesso em: 16 jan. 2013.

ALI, M. I. Struvite crystallization in fed - batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 85, n. 3, p. 344 - 356, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263876207730551>>. Acesso em: 15 nov. 2013.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A.; HUDSON, N. Nutrient recovery from piggery effluents. **Engineering Modelling**, v. 16, n. 1 - 2, p. 71 - 76, 2003. Disponível em: <http://www.gradst.hr/Portals/9/docs/EM/EM-2003-NO_1-2/ENGMOD_2003_Vol-16_No_1-2_IMTIAJ.pdf>. Acesso em: 02 ago. 2013.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENTAL FEDERATION (WEF). **Standard methods for water and wastewater**. Washington: American Public Health Association, 2005. 1368p.

ANDRADE, A.; SCHUILING, R. D. The chemistry of struvite crystallization. **Mineralogical Journal (Ukraine)**, v. 23, n. 5/6, p. 37 - 46, 2001.

ARIYANTO, E.; ANG, H. M.; SEM, T. K. Impact of various physico-chemical parameters on spontaneous nucleation of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) formation in a wastewater treatment plant: kinetic and nucleation mechanism. **Desalination and Water Treatment**, 2013. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/pdf/10.1080/19443994.2013.821042>>. Acesso em: 15 nov. 2013.

BABIĆ-IVANČIĆ, V.; KONTREC, J.; KRALJ, D.; BREČEVIĆ, L. Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. **Croatica Chemica Acta**, v. 75, n. 1, p. 89 - 106, 2002. Disponível em: <http://public.carnet.hr/ccacaa/CCA-PDF/cca2002/v75-n1/CCA_75_2002_089-106_Babic-Ivancic.pdf>. Acesso em: 15 nov. 2012.

BATISTA, J. R.; JEONG, H. Prediction of struvite formation potential in EBPR digested sludges. **Proceedings of the Water Environment Federation**, session 61 through session 70, p. 5185 - 5196, 2006. Disponível em: <<http://www.environmental-expert.com/Files%5C5306%5Carticles%5C13087%5C416.pdf>>. Acesso em: 04 nov. 2013.

BATTISTONI, P.; BOCCADORO, R.; FATONE, F.; PAVAN, P. Auto - nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidized bed reactor (FBR). **Environmental Technology**, v. 26, n. 9, p. 975 - 982, 2005. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332608618486#.U5YPVPIIdWA>>. Acesso em: 25 nov. 2013.

BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. A disposição de lodo de esgoto em solo agrícola. In: BETTIOL, W.; CAMARGO, O. A. **Lodo de esgoto: impactos ambientais na agricultura**. Jaguariúna, SP: Embrapa Meio Ambiente, 2006. cap. 2, p. 25 - 35. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/BettiolCamargol_Disposicao_000fdq9th6v02wx5eo0a2ndxyh3hr620.pdf>. Acesso em: 10 out. 2013.

BHUIYAN, M. I. H. **Investigation into struvite solubility, growth and dissolution kinetics in the context of phosphorus recovery from wastewater**. 2007. 212p. Ph.D Thesis – The Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia,

Columbia Britânica, 2007. Disponível em: <<https://circle.ubc.ca/handle/2429/31257>>. Acesso em: 15 dez. 2013

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. A solubility and thermodynamic study of Struvite. **Environmental Technology**, v. 28, n. 9, p. 1015 - 1026, 2007. Disponível em: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332808618857#.U5Xsk_IdWAU>. Acesso em: 02 fev. 2014.

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. Dissolution kinetics of struvite pellets grown in a pilot-scale crystallizer. **Canadian Journal of Civil Engineering**, v. 36, n. 3, p. 550 - 558, 2009.

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach. **Water Science Technology**, v. 57, n. 2, p.175 - 181, 2008.

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. 181p. M. Sc. Thesis (Applied science) - Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2002. Disponível em: <http://circle.ubc.ca/bitstream/handle/2429/14071/ubc_2003-0183.pdf?sequence=1>. Acesso em: 25 maio 2013.

BRITTON, A.; KOCH, F. A.; MAVINIC, D. S.; ADNAN, A.; OLDHAM, W. K.; UDALA, B. Pilot - scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. **Journal of Environmental Engineering and Science**, v. 4, n. 4, p. 265 - 277, 2005.

BUCHANAN, J.; MOTE, C.; ROBINSON, R. Thermodynamics of struvite formation. **Transactions of the ASAE**, v. 37, n. 2, p. 617 - 621, 1994.

CAO, X.; HARRIS, W. G.; JOSAN, M. S.; NAIR, V. D. Inhibition of calcium phosphate precipitation under environmentally - relevant conditions. **Science of the Total Environment**, v. 383, n. 1 - 3, p. 205 - 215, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969707005499>>. Acesso em: 28 maio 2014.

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 - 1562, 2014. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593330.2013.865790#.U5XxqPldWAU>>. Acesso em: 20 abr. 2014.

ÇELEN, I.; BUCHANAN, J. R.; BURNS, R. T.; ROBINSON, R. B.; RAMAN, D. R. Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. **Water Research**, v. 41, n. 8, p. 1689 - 1696, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135407000401>>. Acesso em: 03 set. 2013.

CHENG, H.; XU, W.; LIU, J.; ZHAO, Q.; HE, Y.; CHEN, G. Application of composted sewage sludge (CSS) as a soil amendment for turfgrass growth. **Ecological Engineering**, v. 29, n. 1, p. 96 - 104, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857406001753>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

COMBES, C.; REY, C. Amorphous calcium phosphates: synthesis, properties and uses in biomaterials. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 9, p. 3362 - 3378, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706110000851>>. Acesso em: 15 jan. 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, n. 12, p. 2460 - 2467, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1742706110000851>>. Acesso em: 18 dez. 2013.

CRUTCHIK, D.; SÁNCHEZ, A.; GARRIDO, J. M. Simulation and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 118, n. 30, p. 81 - 88, 2013. Disponível em: <http://www.usc.es/biogrup/sites/default/files/2013_Separation_and_Purification_Technology_118_81-88.pdf>. Acesso em: 19 jan. 2014.

DASTUR, M. B. **Investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench - scale**. 2001. 161p. M. Sc. Thesis (Applied science) - Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2001. Disponível em: <http://circle.ubc.ca/bitstream/handle/2429/12074/ubc_2002-0056.pdf?sequence=1>. Acesso em: 27 dez. 2013.

DAWSON, C. J.; HILTON, J. Fertilizer availability in a resource-limited world: production and recycling of nitrogen and phosphorus. **Food Policy**, v. 36, s. 1, p. S14 - S22, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306919210001260>>. Acesso em: 27 dez. 2013.

DHAKAL, S. **A laboratory study of struvite precipitation for phosphorus removal from concentrated animal feeding operation wastewater**. 2008. 97p. M. Sc. Thesis - Faculty of the Graduate Studies, University of Missouri-Rolla, 2001. Disponível em: <https://mospace.library.umsystem.edu/xmlui/bitstream/handle/10355/23209/Dhaka_2008.pdf?sequence=1>. Acesso em: 27 dez. 2013.

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 3925 - 3940, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135402001264#>>. Acesso em: 13 jul. 2013.

EGGERS, E.; DIRKZWAGER, A. H.; VAN DER HONING, H. Full - scale experiences with phosphate crystallization in a crystalactor. **Water Science Technology**, v. 23, n. 7, p. 819 - 824. 1991. Disponível em:

<<http://www.iwaponline.com/wst/02304/wst023040819.htm>>. Acesso em: 03 nov. 2012.

FATTAH, K. P. Assessing struvite formation potential at wastewater treatment plants. **International Journal of Environmental Science and Development**, v. 3, n. 6, p. 548 - 552, 2012. Disponível em: <<http://www.ijesd.org/papers/284-R041.pdf>>.

Acesso em: 25 jan. 2014.

FERGUSON, J. F.; McCARTY, P. L. Effects of carbonate and magnesium on calcium phosphate precipitation. **Environmental Science & Technology**, v. 5, n. 6, p. 534 - 540, 1971. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es60053a005>>.

Acesso em: 27 jan. 2014.

FERNANDES, F.; WEIGERT, W.; IHLENFELD, R. G. K.; ANDREOLI, C. V. **Reciclagem de lodo de esgoto – experiência da região metropolitana de Curitiba**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 21, 2001, João Pessoa. Anais eletrônicos do 21 Congresso da ABES. Rio de Janeiro Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/aresidua/brasil/ii-023.pdf>>. Acesso em: 20 nov. 2013.

FORREST, A. L. **Process optimization of a technical scale phosphorus recovery system through struvite crystallization at the city of Penticton advanced wastewater treatment plant**. 2004. 222p. M. Sc. Thesis (Applied science) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2004.

Disponível em: <file:///C:/Users/User/Downloads/ubc_2004-0712.pdf>. Acesso em: 30 dez. 2013.

GADEKAR, S.; PULLAMMANAPPALLIL, P. Validation and applications of a chemical equilibrium model for struvite precipitation. **Environmental Modeling and Assessment**, v. 15, n. 3, p. 201 - 209, 2010. Disponível em:

<<http://search.proquest.com/docview/221187285?accountid=14643>>. Acesso em: 25 jan. 2014.

GIENSEN, A. Crystallization process enables environmental friendly phosphate removal at low cost. **Environmental Technology**, v. 20, n. 7, p. 769 - 775, 1999.

Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332008616873#.U58jqfldWAU>>.

Acesso em: 18 nov. 2012.

GOLUBEV, S. V.; POKROVSKY, O. S.; SAVENKO, V. S. Unseeded precipitation of calcium and magnesium phosphates from modified seawater solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 205, n. 3, p. 354 – 360, 1999. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024899002195>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

GREGORY, T. M.; MORENO, E. C.; PATEL, J. M.; BROWN, W. E. Solubility of β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in the system $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_3PO_4 - H_2O at 5, 15, 25, and 37 °C. **Journal of**

Research of the National Bureau of Standards, v. 78^a, n. 6, p. 667 – 674, 1974.

Disponível em:

<<http://cdm16009.contentdm.oclc.org/cdm/compoundobject/collection/p13011coll6/id/63103/rec/40>>. Acesso em: 20 dez. 2013.

GUADIE, A.; XIA, S.; JIANG, W.; ZHOU, L.; ZHANG, Z.; HERMANOWICZ, S. W.; XU, X.; SHEN, S. Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 4, p. 765 - 774, 2014. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074213604696>>. Acesso em: 12 jan. 2014.

GUEDES, M. C. **Ciclagem de nutrientes após aplicação de lodo de esgoto (biossólido) sobre latossolo cultivado com Eucalyptus Grandis**. 2005. 154p.

Tese (Doutorado) – Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005. Disponível em:

<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-19012012-161545/pt-br.php>>. Acesso em: 05 jan. 2014.

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. Disponível em: <http://oatao.univ-toulouse.fr/4645/1/Hanhoun_4645.pdf>.

Acesso em: 10 out. 2013.

HARRIS, W. G.; WILKIE, A. C.; CAO, X.; SIRENGO, R. Bench-scale recovery of phosphorus from flushed dairy manure wastewater. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 8, p. 3036 - 3043, 2008. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407005032>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

HUANG, H. **Pilot scale phosphorus recovery from anaerobic digester supernatant**. 2003. 245p. M. Sc. Thesis (Applied science) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2003. Disponível em:

<file:///C:/Users/User/Downloads/ubc_2004-0099.pdf>. Acesso em: 15 dez. 2013.

INTERNATIONAL FERTILIZERS DEVELOPMENT CENTER (IFDC). United States.

Nutrient use efficiency. Disponível em: <<http://www.ifdc.org/R-D/Nutrient-Use-Efficiency/>>. Acesso em: 02 jan. 2014.

ISHERWOOD, K. F. Mineral Fertilizer Use and the Environment. **International Fertilizer Industry Association**, 2000. Disponível em:

<http://www.anda.org.br/multimidia/fertilizantes_meio_ambiente.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2014.

JENSEN, J. **A problem - solving approach to aquatic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2003. 600p.

KANEKO, S.; NAKAJIMA, K. Phosphorus Removal by Crystallization Using a Granular Activated Magnesia Clinker. **Water Pollution Control Federation**, v. 60, n.

7, p.1239 - 1244. 1988. Disponível em:
<<http://www.jstor.org/discover/10.2307/25043630?uid=40529&uid=3737664&uid=2134&uid=40528&uid=5909624&uid=2&uid=70&uid=3&uid=67&uid=5910200&uid=62&sic=21104318766123>>. Acesso em: 23 ago. 2012.

KONGSHAUG, G. **Energy consumption and greenhouse gas emissions in fertilizer production**. Marrakech-Morocco: IFA, setembro 1998. 18 p. Disponível em: <<http://www.fertilizer.org/ifa/HomePage/LIBRARY/Publication-database.html/Energy-Consumption-and-Greenhouse-Gas-Emissions-in-Fertilizer-Production.html>>. Acesso em: 04 out. 2013.

KORCHEF, A.; SAIDOU, H.; BEN AMOR, M. Phosphate recovery through struvite precipitation by CO₂ removal: Effect of magnesium, phosphate and ammonium concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 1, p. 602 - 613, 2011. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438941001469X>>. Acesso em: 25 jan. 2013.

KOUTSOUKOS, P. G.; KOFINA, A. N.; KANELLOPOULOU, D. G. Solubility of salts in water: Key issue for crystal growth and dissolution processes. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 5, p. 825 - 850, 2007. Disponível em:
<<http://pac.iupac.org/publications/pac/pdf/2007/pdf/7905x0825.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2014.

LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. **Journal of Crystal Growth**, v. 283, n. 3, p. 514 - 522, 2005. Disponível em:
<https://dspace.lib.cranfield.ac.uk/bitstream/1826/944/4/Impact_of_calcium_on_struvite-2005.pdf>. Acesso em: 11 out. 2013.

LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A. Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 39, n. 6, p. 433 - 477, 2009.

LEE, S. H.; YOO, B. H.; LIM, S. J.; KIM, T. H.; KIM, S. K.; KIM, J. Y. Development and validation of an equilibrium model for struvite formation with calcium co-precipitation. **Journal of Crystal Growth**, v. 372, n. 1, p. 129 - 137, 2013. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024813001978>>. Acesso em: 08 out. 2013.

LI, Y.; LIU, M.; YUAN, Z.; ZOU, J. Struvite pellet crystallization in a high-strength nitrogen and phosphorus stream. **Water Science & Technology**, v. 68, n. 6, p. 1300 - 1305, 2013.

LIDE, D. R. **Handbook of Chemistry and Physics**. 84th ed. CRC Press, 2003 - 2004. 2475p.

LIMA, M. R. P. **Uso de estufa agrícola para secagem e higienização de lodo de esgoto**. 2010. 284 p. Tese (Doutorado) - Escola Politécnica, Universidade de São

Paulo, São Paulo, 2010. Disponível em:
<<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-11082010-114629/pt-br.php>>.
Acesso em: 02 jan. 2014.

LIU, X.; HU, Z.; ZHU, C.; WEN, G.; MENG, X.; LU, J. Influence of process parameters on phosphorus recovery by struvite formation from urine. **Water Science & Technology**, v. 68, n. 11, p. 2434 - 2440, 2013.

LIU, Y.; KWAG, J. H.; KIM, J. H.; RA, C. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. **Desalination**, v. 277, n. 1, p. 364 - 369, 2011. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916411003948>>. Acesso em: 09 jan. 2014.

LIU, Z.; ZHAO, Q.; LEE, D. J.; YANG, N. Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6488 - 6493, 2008. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407009753>>. Acesso em: 09 jan. 2014.

LIU, Z.; ZHAO, Q.; WEI, L.; WU, D.; MA, L. Effect of struvite seed crystal on MAP crystallization. **Journal Chemical Technology Biotechnology**, v. 86, n. 11, p. 1394 - 1398, 2011. Disponível em:
<<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/jctb.2716/pdf>>. Acesso em: 09 jan. 2014.

McDOWELL, H.; BROWN, W. E.; SUTTER, J. R. Solubility study of calcium hydrogen phosphate: Ion pair formation. **Inorganic Chemistry**, v. 10, n. 8, p. 1638 - 1643, 1971. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50102a020>>.
Acesso em: 20 nov. 2013.

MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2890 - 2900, 2013. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413001668>>. Acesso em: 12 set. 2013.

MERSMANN, A. **Crystallization Technology Handbook**. 2nd ed. Nova Iorque: Marcel Dekker, Inc., 2001. 781p.

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. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514804000756>>. Acesso em: 25 dez. 2013.

MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C.; BISCANS, B.; CABASSUD, B.; DOMENECH, S. A thermochemical approach for calcium phosphate precipitation modeling in a pellet reactor. **Chemical Engineering Journal**, v. 94, n. 1, p. 41 - 50, 2003. Disponível em:
<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894703000445>>. Acesso em: 18 fev. 2014.

MORAES, C. F.; FERREIRA, J. R.; BALESTRASSI, P. P. Análise crítica da aplicação de métodos estatísticos em processos definidos por dados que não apresentam distribuição normal. **XII SIMPEP – Simpósio de Engenharia de Produção**, 2006.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135413001668>>. Acesso em: 25 dez. 2013.

MULLIN, J. W. **Crystallization**. 4th ed. London: Butterworth Heinemann, 2001. 600p.

Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780750648332>>.

Acesso em: 03 jan. 2014.

MULLIN, J. W. Crystallization and Precipitation. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, 2003. v.10, p. 582 – 628.

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

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400002360>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

MUSTER, T. H.; DOUGLAS, G. B.; SHERMAN, N.; SEEGER, A.; WRIGHT, N.; GUZUKARA, Y. Towards effective phosphorus recycling from wastewater: quantity and quality. **Chemosphere**, v. 91, n. 5, p. 676 - 684, 2013. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653513001732>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

MYERSON, A. S. **Handbook of Industrial Crystallization**. 2nd ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2001. 313p.

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

<<http://ascelibrary.org/doi/pdf/10.1061/%28ASCE%290733-9372%281999%29125%3A8%28730%29>>. Acesso em: 15 dez. 2012.

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

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135498001237>>. Acesso em: 16 jan. 2013.

OLHINGER, K. N. **Struvite controls in anaerobic digestion and pos-digestion wastewater treatment processes**. Dissertation (doctor). University of California. 1999.

OUCHAH, L.; MANDI, L.; BERREKHIS, F.; OUZZANI, N. Essays of phosphorus recovery into struvite from fertilizer industry effluents. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 13 - 15, p. 2886 - 2892, 2013. Disponível em:

<<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/19443994.2013.807080#.U5X-4vldWAU>>. Acesso em: 15 nov. 2013.

PASTOR, L.; MANGIN, D.; BARAT, R.; SECO, A. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6285 - 6291, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852407010097>>. Acesso em: 18 ago. 2013.

PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 118 - 125, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960852409010268>>. Acesso em: 08 set. 2013.

PEDREIRA, M. O. **Avaliação do potencial de conservação de energia associado à produção e uso de fertilizantes nitrogenados**. 1998. 179 p. Dissertação (Mestrado) – IEE/EP/IF/FEA, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/86/86131/tde-19012012-161545/pt-br.php>>. Acesso em: 05 jan. 2014.

PIVELI, R. P.; KATO, M. T. **Qualidade das águas e poluição: aspectos físico-químicos**. São Paulo: ABES, 2005. 285p.

QU, X. **Bench - scale two-dimensional fluidized bed hydrodynamics and struvite growth studies**. 2007. 66p. M. Sc. Thesis (Applied science) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2007. Disponível em: <file:///C:/Users/User/Downloads/ubc_2008_spring_qu_xiaocao.pdf>. Acesso em: 02 jul. 2013.

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 - 654, 2008.

RAWN, A. M.; BANTA, A. P.; POMEROY, R. Multiple-stage sewage sludge digestion. **Proceedings of the American Society of Civil Engineers**, v. 63, n. x, p. 93 - 132, 1937.

RONCAL-HERRERO, T.; OELKERS, E. H. Experimental determination of struvite dissolution and precipitation rates as a function of pH. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 5, p. 921 - 928, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292711000813>>. Acesso em: 01 jun. 2014.

SANASA. **Portal da SANASA na internet**. 2014. Disponível em: <<http://www.sanasa.com.br/>>. Acesso em: 05 jun. 2012.

SARTORIUS, C.; VON HORN, J.; TETTENBORN, F. **Phosphorus recovery from wastewater – state-of-the-art and future potential**. United States, 2011. Conferência. Disponível em: <http://www.susana.org/docs_ccbk/susana_download/2-1304-042nutrient2011papersartorius-et-al.pdf>. Acesso em: 03 jan. 2014.

SERRAT, B. M.; BITTENCOURT, S.; ANDREOLI, C. V.; DA SILVA, L. A.; SANTIAGO, T. R. **Disposição de resíduos na agricultura: lodo de esgoto como fonte de nutrientes**. Fundagres, 2010. Conferência. Disponível em: <http://www.fundagres.org.br/congressos/cd_cbro/cbro/PALESTRAS/7%20-%20Palestra%20Beatriz%20.pdf>. Acesso em: 20 nov. 2013.

SMIT, A. L.; BINDRABAN, P. S.; SCHRODER, J. J.; CONIJN, J. G.; VAN DER MEER, H. G. **Phosphorus in agriculture: global resources, trends and development**. The Netherlands: Plant Research International B. V., 2009. 36p. (Report 282). Disponível em: <<http://edepot.wur.nl/12571>>. Acesso em: 03 dez. 2013.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. Nova Iorque: Wiley-Interscience, 1980. 463p.

SONG, Y.; YUAN, P.; ZHENG, B.; PENG, J.; YUAN, F.; GAO, Y. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. **Chemosphere**, v. 69, n. 2, p. 319 - 324, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653507007473>>. Acesso em: 18 fev. 2013.

STRATFUL, I.; BRETT, S.; SCRIMSHAW, M. B.; LESTER, J. N. Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. **Environmental Technology**, v. 20, n. 7, p. 681 - 695. 1999. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/.U5YCsPldWAU>>. Acesso em: 15 dez. 2013.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters**. New York: John Wiley and Sons, 1981. 780p.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry. Chemical equilibria and rates in natural waters**. 3rd ed. New York: John Wiley and Sons, 1996. 1022p.

TAYLOR, A. W.; FRAZIER, A. W.; GURNEY, E. L. Solubility Products of Magnesium Ammonium and Magnesium Potassium Phosphates. **Transactions of the Faraday Society**, v. 59, p. 1580 – 1584, 1963. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1963/ft/tf9635901580?page=search>>. Acesso em: 07 abr. 2014.

UENO, Y.; FUJII, M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. **Environmental Technology**, v. 22, n. 11, p. 1373 - 1381, 2001. Disponível em: <<http://apps.webofknowledge.com.ezproxy.unal.edu.co/InboundService.do?SID=1E2qbCqS7oDqZ6ioOID&product=WOS&UT=000173007400015&SrcApp=EDS&DestFaiI=http%3A%2F%2Fwww.webofknowledge.com&action=retrieve&Init=Yes&SrcAuth=EBSCO&Func=Frame&customersID=EBSCO&IsProductCode=Yes&mode=FullRecord>>. Acesso em: 05 set. 2012.

UNITED NATIONS. **World population prospects: the 2012 revision, key findings and advance tables. Working paper No. ESA/P/WP.227**. Department of Economic and Social Affairs, Population Division, 2013. Disponível em: <http://esa.un.org/wpp/Documentation/pdf/WPP2012_%20KEY%20FINDINGS.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2013.

UNITED STATES DEPARTMENT OF AGRICULTURE (USDA). **Report and recommendations on organic farming**. USDA Study Team on Organic Farming United States - Department of Agriculture, 1980. Disponível em: <<http://www.nal.usda.gov/afsic/pubs/USDAOrgFarmRpt.pdf>>. Acesso em: 16 nov. 2013.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries – Phosphate rock 1996 - 2013**. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/index.html#myb>. Acesso em: 20 dez. 2014.

UYSAL, A.; YILMAZEL, Y. D.; DEMIRER, G. N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1 - 3, p. 248 - 254, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410005844>>. Acesso em: 05 fev. 2013.

VAN DIJK, J. C.; BRAAKENSIEK, H. Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed. **Water Science and Technology**, v. 17, n. 2 - 3, p.133 - 142. 1984. Disponível em: <<http://www.iwaponline.com/wst/01702/wst017020133.htm>>. Acesso em: 25 jun. 2013.

VAN HAANDEL, A. C.; VAN DEL LUBBE, J. G. M. **Handbook biological waste water treatment, design and optimization of activated sludge process**. Leidschendam: Quist Publishing, 2007, 533p.

VAN KAUWENBERGH, S. J. **World phosphate rock reserves and resources**. United States: IFDC, setembro 2010. 48p. (Technical Bulletin IFDC-T-75). Disponível em: <http://pdf.usaid.gov/pdf_docs/PNADW835.pdf>. Acesso em: 12 dez. 2013.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3rd ed. Belo Horizonte: Editora Universidade Federal de Minas Gerais, 2005. 452p.

WANG, J.; BURKEN, J. G.; ZHANG, X. J.; 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. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/pdf/10.1061/%28ASCE%290733-9372%282005%29131%3A10%281433%29>>. Acesso em: 10 out. 2013.

WANG; J.; BURKEN, J. G.; ZHANG, X. Effect of seeding materials and mixing strength on struvite precipitation. **Water Environment Research**, v. 78, n. 2, p. 125 – 132, 2006. Disponível em: <<http://www.jstor.org/discover/10.2307/25045953?uid=40529&uid=3737664&uid=213>>

4&uid=378233351&uid=40528&uid=378233341&uid=5909624&uid=2&uid=70&uid=3&uid=67&uid=5910200&uid=62&uid=60&sid=21104319221553>. Acesso em: 27 fev. 2014.

WEBB, K. M.; HO, G. E. Struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) solubility and its application to a piggery effluent problem. In: Workshop on Appropriate Technology for Environmentally Sustainable Development / conducted for ASEAN delegates by Remote Area Developments Group, 2 July, Perth, Australia, p. 39 - 45. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/pdf/10.1061/%28ASCE%290733-9372%282005%29131%3A10%281433%29>>. Acesso em: 10 out. 2013.

WU, Y.; ZHOU, S. Improving the prediction of ammonium nitrogen removal through struvite precipitation. **Environmental Science Pollution Research**, v. 19, n. 2, p. 347 – 360, 2012. Disponível em: <<http://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11356-011-0520-6>>. Acesso em: 01 nov. 2013.

YANG, J.; TIAN, Q.; TAO, F.; LI, Y.; WANG, F. Phosphorous precipitation/recovery as struvite from wastewaters of low phosphorous concentration. **Journal of Crystal Growth**, v. 372, p. 129 - 137, 2011. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=5781005>>. Acesso em: 02 fev. 2014.

YE, Z. L.; CHEN, S. H.; WANG, S. M.; LIN, L. F.; YAN, Y. J.; ZHANG, Z. J.; CHEN, J. S. Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1 - 3, p. 1083 - 1088, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409017865>>. Acesso em: 02 fev. 2014.

ZHANG, T.; LI, Q.; DING, L.; REN, H.; XU, K.; WU, Y.; SHENG, D. Modeling assessment for ammonium nitrogen recovery from wastewater by chemical precipitation. **Journal of Environmental Sciences**, v. 23, n. 6, p. 881 - 890, 2011. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074210604858>>. Acesso em: 02 fev. 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.

(Página intencionalmente deixada em branco)

APÊNDICES

APÊNDICE A - Planilha de especiação química.

Dados		Preencher	
ΔH°_f (kJ/mol) $\text{NH}_4^+(\text{aq})$	-132,51	Concentração de fósforo (mg P- PO_4/L)	8,5
ΔH°_f (kJ/mol) $\text{NH}_3(\text{aq})$	-80,29	Concentração de nitrogênio (mg N- NH_3/L)	70
ΔH°_f (kJ/mol) H^+	0	Concentração de magnésio (mg/L)	68,49
ΔH°_f (kJ/mol) H_3PO_4	-1288,3	pH	10,49
ΔH (kJ/mol) H_2PO_4^-	-1296,3	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	23,4
ΔH°_f (kJ/mol) HPO_4^{2-}	-1292,1	Condutividade	633
ΔH (kJ/mol) PO_4^{3-}	-1277,4	Concentrações (mg/L)	
ΔH°_f (kJ/mol) MgOH^+	-626,8	$[\text{NH}_4^+]$ (mg/L)	6,07
ΔH°_f (kJ/mol) Mg^{2+}	-466,85	$[\text{NH}_3]$ (mg/L)	79,27
ΔH°_f (kJ/mol) OH^-	-229,99	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mg/L)	7,07E-01
ΔH°_f (kJ/mol) H_2O	-285,83	$[\text{HPO}_4^{2-}]$ (mg/L)	25,6
PM (mg/mol) NH_4^+	18000	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ (mg/L)	8,85E-03
PM (mg/mol) NH_3	17000	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (mg/L)	2,91E-11
PM (mg/mol) H^+	1000	$[\text{MgOH}^+]$ (mg/L)	7,92E+00
PM (mg/mol) H_3PO_4	98000	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mg/L)	62,87
PM (mg/mol) H_2PO_4^-	97000	Concentrações (mol/L)	
PM (mg/mol) HPO_4^{2-}	96000	$[\text{NH}_4^+]$ (mol/L)	3,373E-04
PM (mg/mol) PO_4^{3-}	95000	$[\text{NH}_3]$ (mol/L)	4,663E-03
PM (mg/mol) MgOH^+	41000	$[\text{PO}_4^{3-}]$ (mol/L)	7,437E-06
PM (mg/mol) Mg^{2+}	24000	$[\text{HPO}_4^{2-}]$ (mol/L)	2,667E-04
PM (mg/mol) OH^-	17000	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ (mol/L)	9,128E-08
R (J/mol K)	8,314	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (mol/L)	2,972E-16
R (Cal/mol K)	1,987	$[\text{MgOH}^+]$ (mol/L)	1,932E-04
T_1 ($^{\circ}\text{C}$)	25	$[\text{Mg}^{2+}]$ (mol/L)	2,661E-03
$K_{\text{NH}_4^+}$ 25 $^{\circ}\text{C}$	5,01E-10	Porcentagens	
K_{a1} , H_3PO_4 25 $^{\circ}\text{C}$	7,94E-03	% NH_4^+	7
K_{a2} , H_2PO_4^- 25 $^{\circ}\text{C}$	6,31E-08	% NH_3	93
K_{a3} , HPO_4^{2-} 25 $^{\circ}\text{C}$	5,01E-13	% PO_4^{3-}	2,71E+00
$K_{\text{Mg}^{2+}}$ 25 $^{\circ}\text{C}$	2,63E-03	% HPO_4^{2-}	97,25
K_w 25 $^{\circ}\text{C}$	1E-14	% H_2PO_4^-	0,03
Constantes de equilíbrio (correção T)		% H_3PO_4	1,08E-10
$K_{\text{NH}_4^+}$ T2	4,47E-10	% MgOH^+	11,19
K_{a1} , H_3PO_4 , T2	8,08E-03	% Mg^{2+}	88,81
K_{a2} , H_2PO_4^- , T2	6,25E-08		
K_{a3} , HPO_4^{2-} , T2	4,85E-13		
$K_{\text{Mg}^{2+}}$, T2	3,06E-03		
K_w , T2	8,85E-15		
Constantes de equilíbrio (correção I)			
I = Força Iônica (mol/L)	0,01		
ϵ = Cte dielétrica (adim.)	79,01		
A = Cte Debye Hückel (adim.)	0,51		
$\gamma_{\text{PO}_4^{3-}}$	0,39		

Dados	
γNH_4^+	0,90
γMg^{2+}	0,66
$\gamma\text{H}_3\text{PO}_4$	Ignorado
$\gamma\text{H}_2\text{PO}_4^-$	0,90
γHPO_4^{2-}	0,66
γH^+	0,90
γMgOH^+	0,90
γOH^-	0,90
$K_{\text{NH}_4^+ \text{ T}_2}$	4,47E-10
$K_{\text{a1, H}_3\text{PO}_4, \text{ T}_2}$	9,94E-03
$K_{\text{a2, H}_2\text{PO}_4^-, \text{ T}_2}$	9,45E-08
$K_{\text{a3, HPO}_4^{2-}, \text{ T}_2}$	9,03E-13
$K_{\text{Mg}^{2+}, \text{ T}_2}$	4,63E-03
$K_{\text{w}, \text{ T}_2}$	1,09E-14

Preencher

APÊNDICE B - Planilha de alcalinidade, espécies carbonato, H^+ e OH^- .

Dados		Preencher	
$K_{w,25C}$	1E-14	pH inicial	10,5
$K_{1,25C}$	5,01E-07	Volume amostra (ml)	100
$K_{2,25C}$	5,01E-11	Volume ácido titulação até pH 8,3 (ml)	0
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol) $H_2CO_3^*$	-699,65	Volume ácido titulação até pH 4,5 (ml)	23
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol) HCO_3^-	-691,99	Normalidade do ácido (N)	0,02
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol) CO_3^{2-}	-677,14	Temperatura ($^{\circ}C$)	21,5
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol) H^+	0	Condutividade	624
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol) OH^-	-229,99	Calculo da alcalinidade	
$\Delta H^{\circ}f$ (kJ/mol) H_2O	-285,83	Alcalinidade por Hidróxidos (eq/L)	0
T1 ($^{\circ}C$)	25	Alcalinidade por Hidróxidos (mg $CaCO_3/L$)	0
R (J/mol K)	8,314	Alcalinidade total (eq/L)	0,0046
Correção para T		Alcalinidade total (mg $CaCO_3/L$)	230
$K_{w,T2}$	7,65E-15	Respostas	
$K_{1,T2}$	4,83E-07	α_0	1,65E-05
$K_{2,T2}$	4,67E-11	α_1	3,10E-01
Correção para I		α_2	6,90E-01
I = Força Iônica (mol/L)	0,010	C_{T,CO_3} (mol/L)	2,547E-03
ϵ = Cte dielétrica (adim.)	79,701	$[CO_3^{2-}]$ (mol/L)	1,756E-03
A = Cte Debye Huckel (adim.)	0,506	$[HCO_3^-]$ (mol/L)	7,902E-04
γ_{H^+}	0,903	$[H_2CO_3^*]$ (mol/L)	4,215E-08
γ_{OH^-}	0,903	$[H^+]$ (mol/L)	3,162E-11
$\gamma_{CO_3^{2-}}$	0,664	$[OH^-]$ (mol/L)	2,969E-04
$\gamma_{HCO_3^-}$	0,903		
$\gamma_{HCO_3^*}$	Ignorado		
$K_{w,T2}$	9,389E-15		
$K_{1,T2}$	5,929E-07		
$K_{2,T2}$	7,029E-11		

APÊNDICE C - Condições nos tempos intermediário e final dos ensaios da etapa 1.

C.1. Condições nos tempos intermediário e final dos experimentos do ensaio 1 da etapa 1.

P:Mg	Tempo intermediário						Tempo final					
	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
1:4	8,00	22,10	8,50	70,00	26,32	19,31	8,15	23,60	7,74	65,86	24,85	14,44
	8,50	22,20	8,50	70,00	26,32	19,31	8,53	23,90	7,22	63,84	23,795	11,38
	8,99	22,70	8,50	70,00	26,32	19,31	8,95	23,60	6,83	58,46	22,12	15,20
	9,52	23,10	8,50	70,00	26,32	19,31	9,54	24,50	4,20	50,40	21,66	12,16
	10,00	22,60	8,50	70,00	26,32	19,31	9,96	23,50	2,54	54,43	20,63	8,74
	10,49	22,20	8,50	70,00	26,32	19,31	10,37	23,20	5,22	57,46	19,15	7,60
1:8	8,00	22,30	8,50	70,00	52,64	19,31	8,03	23,90	6,51	65,52	35,11	17,48
	8,54	23,20	8,50	70,00	52,64	19,31	8,54	24,00	6,51	69,22	46,51	13,68
	9,00	22,50	8,50	70,00	52,64	19,31	9,02	23,70	7,06	62,50	45,60	15,58
	9,51	22,00	8,50	70,00	52,64	19,31	9,46	23,00	3,99	62,16	44,92	11,78
	9,94	22,30	8,50	70,00	52,64	19,31	9,96	23,70	3,14	51,07	42,18	7,60
	10,57	23,10	8,50	70,00	52,64	19,31	10,43	23,00	1,32	46,37	32,72	10,26
1:9	8,01	21,90	8,50	70,00	59,22	19,31	7,94	23,70	8,08	68,21	38,30	17,10
	8,52	22,30	8,50	70,00	59,22	19,31	8,58	24,10	6,78	62,50	44,46	15,96
	9,00	22,20	8,50	70,00	59,22	19,31	8,96	23,20	6,03	61,82	50,84	15,20
	9,54	23,90	8,50	70,00	59,22	19,31	9,52	23,60	3,52	64,51	48,79	12,54
	10,30	22,70	8,50	70,00	59,22	19,31	9,98	23,00	2,87	59,14	49,70	11,78
	10,49	22,40	8,50	70,00	59,22	19,31	10,39	25,30	2,84	49,73	36,71	7,60
1:10	8,08	22,40	8,50	70,00	65,81	19,31	8,11	23,70	6,93	66,53	42,41	15,96
	8,63	22,60	8,50	70,00	65,81	19,31	8,64	23,70	6,77	65,52	56,32	17,86
	9,01	23,10	8,50	70,00	65,81	19,31	9,01	24,10	5,51	65,86	57,23	15,58
	9,51	22,90	8,50	70,00	65,81	19,31	9,48	24,30	3,32	51,74	61,56	11,78
	10,00	22,50	8,50	70,00	65,81	19,31	9,94	23,90	2,40	49,06	58,37	7,60
	10,49	23,40	8,50	70,00	65,81	19,31	10,34	24,80	0,88	57,12	44,23	12,92

Nota: concentrações em mg/L e temperatura em °C.

C.2. Condições nos tempos intermediário e final dos experimentos do ensaio 2 da etapa 1.

P:Mg	Tempo intermediário						Tempo final					
	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
1:4	8,00	20,60	10,50	70,00	32,51	14,65	7,96	21,90	10,36	68,63	28,57	9,28
	8,50	20,40	10,50	70,00	32,51	14,65	8,52	21,40	9,90	66,94	27,99	8,62
	9,02	20,40	10,50	70,00	32,51	14,65	9,05	21,40	7,55	62,46	22,73	12,81
	9,55	20,40	10,50	70,00	32,51	14,65	9,55	21,30	4,83	59,88	21,95	9,73
	10,03	20,60	10,50	70,00	32,51	14,65	9,99	21,70	3,09	57,98	18,58	9,67
	10,64	21,00	10,50	70,00	32,51	14,65	10,50	22,90	1,30	55,60	14,66	8,62
1:7	8,15	21,40	10,50	70,00	56,90	14,65	7,94	23,10	10,17	63,89	49,11	13,00
	8,50	21,30	10,50	70,00	56,90	14,65	8,49	22,10	8,88	66,19	49,91	13,27
	9,02	21,30	10,50	70,00	56,90	14,65	9,03	22,10	7,43	62,95	49,43	14,59
	9,53	21,30	10,50	70,00	56,90	14,65	9,52	22,10	4,75	59,03	46,25	12,87
	10,02	21,30	10,50	70,00	56,90	14,65	9,98	22,10	2,32	57,99	42,35	11,67
	10,49	21,50	10,50	70,00	56,90	14,65	10,41	22,60	0,85	53,12	36,53	10,61
1:8	8,26	21,40	10,50	70,00	65,03	14,65	8,29	22,90	10,13	67,09	59,86	11,81
	8,52	21,40	10,50	70,00	65,03	14,65	8,52	22,50	9,42	67,00	62,14	10,08
	9,02	21,50	10,50	70,00	65,03	14,65	9,02	22,50	8,14	61,81	56,28	13,00
	9,55	21,40	10,50	70,00	65,03	14,65	9,54	22,40	4,50	56,05	51,26	12,21
	10,00	21,60	10,50	70,00	65,03	14,65	9,96	22,70	2,14	51,35	47,84	11,54
	10,54	21,80	10,50	70,00	65,03	14,65	10,43	23,90	0,73	47,99	40,04	10,88
1:9	8,24	21,20	10,50	70,00	73,16	14,65	8,27	22,80	10,27	64,98	64,76	10,98
	8,63	21,20	10,50	70,00	73,16	14,65	8,65	22,30	8,95	66,33	64,09	14,25
	9,00	21,20	10,50	70,00	73,16	14,65	9,02	22,20	7,49	66,80	63,66	14,12
	9,49	21,30	10,50	70,00	73,16	14,65	9,50	22,30	4,67	64,31	61,15	13,42
	10,01	21,30	10,50	70,00	73,16	14,65	10,01	22,30	2,08	63,06	59,58	11,24
	10,50	21,50	10,50	70,00	73,16	14,65	10,45	22,80	0,41	60,47	52,29	10,78

Nota: concentrações em mg.L⁻¹ e temperatura em °C.

APÊNDICE D - Especificação química dos ensaios da etapa 1, nos três tempos considerados.

D.1. Especificação química dos experimentos do ensaio 1 da etapa 1, nos três tempos considerados.

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃]	[H ⁺]	[OH ⁻]
1:4	8,00	1,325	2,907	4,997	2,790	3,773	3,132	2,429	1,746	2,797	1,097	4,828	4,001	4,080	7,244	1,347
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	8,50	9,968	2,188	4,997	3,203	5,013	3,569	2,385	1,486	3,195	1,097	4,828	4,642	4,080	6,310	1,555
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,00	4,693	1,030	4,995	5,025	1,064	5,033	2,239	9,313	5,302	1,097	4,828	7,024	4,079	4,169	2,433
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-10	E-05	E-04	E-09	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,50	1,972	4,327	4,998	2,365	2,534	2,575	2,484	2,264	2,589	1,097	4,828	3,259	4,080	9,120	1,151
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	10,00	5,708	1,253	4,996	4,447	8,752	4,602	2,282	1,060	4,627	1,097	4,828	6,293	4,079	4,677	2,160
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
10,50	4,760	1,045	4,995	4,847	1,049	5,018	2,240	9,271	4,862	1,097	4,828	6,948	4,079	4,169	2,341	
	E+07	E+07	E-03	E-06	E-10	E-05	E-04	E-09	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08	
1:8	8,00	1,239	5,437	4,997	2,897	4,034	3,222	2,420	1,697	5,904	2,193	4,828	4,143	4,080	7,079	1,406
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	8,50	6,364	2,794	4,996	4,364	7,850	4,359	2,306	1,157	9,747	2,193	4,828	5,959	4,079	5,012	1,985
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,00	8,176	3,589	4,996	3,673	6,111	3,913	2,350	1,316	7,592	2,193	4,828	5,187	4,080	5,623	1,770
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,50	4,396	1,930	4,995	5,003	1,136	5,206	2,221	8,758	9,832	2,193	4,828	7,248	4,079	3,981	2,500
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-10	E-05	E-04	E-09	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	10,00	9,928	4,358	4,997	3,227	5,033	3,572	2,385	1,487	6,500	2,193	4,828	4,654	4,080	6,310	1,577
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
10,50	8,996	3,949	4,996	3,579	5,554	3,722	2,370	1,426	7,832	2,193	4,828	4,938	4,080	6,026	1,651	
	E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08	
1:9	8,00	4,225	2,087	4,995	5,082	1,182	5,303	2,212	8,511	1,112	2,467	4,828	7,403	4,079	3,890	2,451
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-10	E-05	E-04	E-09	E-08	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	8,50	9,163	4,525	4,997	3,403	5,453	3,709	2,371	1,416	7,805	2,467	4,828	4,866	4,080	6,026	1,651
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,00	5,391	2,663	4,995	4,524	9,266	4,743	2,268	1,005	1,021	2,467	4,828	6,488	4,079	4,467	2,185
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-08	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,50	6,258	3,091	4,995	4,555	7,982	4,375	2,304	1,163	1,216	2,467	4,828	6,037	4,079	5,012	2,228
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-08	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	10,00	6,576	3,248	4,996	4,180	7,598	4,319	2,310	1,155	9,922	2,467	4,828	5,843	4,079	5,012	2,024
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08

	P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃]	[H ⁺]	[OH ⁻]	
INTERMEDIARIO	1:10	10,50	5,936 E+07	2,932 E+07	4,996 E-03	4,283 E-06	8,416 E-11	4,523 E-05	2,289 E-04	1,084 E-08	9,809 E-09	2,467 E-03	4,828 E-04	6,146 E-07	4,079 E-03	4,786 E-07	2,082 E-08	
		8,00	7,070 E+07	3,880 E+07	4,996 E-03	3,935 E-06	7,067 E-11	4,177 E-05	2,324 E-04	1,210 E-08	1,013 E-08	2,742 E-03	4,828 E-04	5,599 E-07	4,079 E-03	5,248 E-07	1,911 E-08	
		8,50	6,303 E+07	3,459 E+07	4,996 E-03	4,277 E-06	7,927 E-11	4,404 E-05	2,301 E-04	1,125 E-08	1,128 E-08	2,742 E-03	4,828 E-04	5,979 E-07	4,079 E-03	4,898 E-07	2,071 E-08	
		9,00	7,900 E+07	4,336 E+07	4,996 E-03	3,862 E-06	6,324 E-11	3,951 E-05	2,347 E-04	1,320 E-08	1,068 E-08	2,742 E-03	4,828 E-04	5,299 E-07	4,079 E-03	5,623 E-07	1,881 E-08	
	1:10	9,50	6,980 E+07	3,831 E+07	4,996 E-03	4,079 E-06	7,158 E-11	4,187 E-05	2,323 E-04	1,216 E-08	1,105 E-08	2,742 E-03	4,828 E-04	5,657 E-07	4,079 E-03	5,248 E-07	1,986 E-08	
		10,00	5,012 E+07	2,751 E+07	4,995 E-03	4,696 E-06	9,966 E-11	4,883 E-05	2,254 E-04	9,731 E-09	1,195 E-08	2,742 E-03	4,828 E-04	6,741 E-07	4,079 E-03	4,365 E-07	2,283 E-08	
		10,50	5,104 E+07	2,802 E+07	4,995 E-03	4,799 E-06	9,787 E-11	4,846 E-05	2,257 E-04	9,833 E-09	1,266 E-08	2,742 E-03	4,828 E-04	6,708 E-07	4,079 E-03	4,365 E-07	2,324 E-08	
		1:4	8,00	1,800 E+05	4,107 E+04	4,804 E-03	1,957 E-04	2,670 E-08	2,507 E-04	2,351 E-05	2,187 E-11	1,930 E-07	1,096 E-03	4,828 E-04	3,259 E-05	4,014 E-03	1,000 E-08	1,050 E-06
	8,50		4,837 E+04	1,198 E+04	4,426 E-03	5,743 E-04	9,150 E-08	2,663 E-04	7,799 E-06	2,283 E-12	6,172 E-07	1,096 E-03	4,828 E-04	1,009 E-04	3,875 E-03	3,162 E-09	3,368 E-06	
	9,00		1,236 E+04	3,830 E+03	3,532 E-03	1,468 E-03	2,858 E-07	2,713 E-04	2,595 E-06	2,487 E-13	2,090 E-06	1,095 E-03	4,828 E-04	2,816 E-04	3,506 E-03	1,023 E-09	1,075 E-05	
	9,50		1,984 E+03	1,059 E+03	2,041 E-03	2,959 E-03	1,029 E-06	2,724 E-04	7,428 E-07	2,077 E-14	7,431 E-06	1,089 E-03	4,828 E-04	7,310 E-04	2,580 E-03	3,020 E-10	3,817 E-05	
	10,00		3,047 E+02	3,427 E+02	9,572 E-04	4,043 E-03	3,141 E-06	2,708 E-04	2,409 E-07	2,198 E-15	2,016 E-05	1,077 E-03	4,828 E-04	1,256 E-03	1,456 E-03	1,000 E-10	1,119 E-04	
	10,50		3,769 E+01	1,074 E+02	3,654 E-04	4,635 E-03	9,695 E-06	2,644 E-04	7,473 E-08	2,174 E-16	5,563 E-05	1,041 E-03	4,828 E-04	1,578 E-03	5,849 E-04	3,236 E-11	3,389 E-04	
	1:8		8,00	1,697 E+05	7,750 E+04	4,802 E-03	1,985 E-04	2,830 E-08	2,514 E-04	2,276 E-05	2,086 E-11	3,930 E-07	2,193 E-03	4,828 E-04	3,384 E-05	4,011 E-03	1,000 E-08	9,951 E-07
			8,50	4,034 E+04	2,039 E+04	4,337 E-03	6,631 E-04	1,075 E-07	2,672 E-04	6,883 E-06	1,830 E-12	1,585 E-06	2,192 E-03	4,828 E-04	1,155 E-04	3,845 E-03	2,884 E-09	3,450 E-06
		9,00	1,151 E+04	7,153 E+03	3,523 E-03	1,477 E-03	3,061 E-07	2,714 E-04	2,458 E-06	2,260 E-13	4,064 E-06	2,189 E-03	4,828 E-04	2,944 E-04	3,480 E-03	1,000 E-09	9,951 E-06	
		9,50	2,184 E+03	2,200 E+03	2,165 E-03	2,835 E-03	9,914 E-07	2,724 E-04	7,608 E-07	2,144 E-14	1,198 E-05	2,181 E-03	4,828 E-04	7,132 E-04	2,619 E-03	3,090 E-10	3,220 E-05	
		10,00	3,130 E+02	6,803 E+02	9,922 E-04	4,008 E-03	3,170 E-06	2,708 E-04	2,407 E-07	2,211 E-15	3,699 E-05	2,156 E-03	4,828 E-04	1,255 E-03	1,461 E-03	1,023 E-10	9,724 E-05	
		10,50	2,310	1,630	2,896	4,710	1,254	2,616	5,857	1,401	1,501	2,043	4,828	1,587	4,598	2,692	3,697	

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
		E+01	E+02	E-04	E-03	E-05	E-04	E-08	E-16	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
1:9	8,00	1,675	8,603	4,803	1,974	2,868	2,518	2,237	1,997	4,224	2,467	4,828	3,427	4,010	9,772	1,076
		E+05	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-05	E-11	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-09	E-06
	8,50	4,370	2,450	4,398	6,020	1,006	2,669	7,238	1,996	1,457	2,466	4,828	1,087	3,859	3,020	3,608
		E+04	E+04	E-03	E-04	E-07	E-04	E-06	E-12	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,00	1,156	8,032	3,545	1,455	3,067	2,714	2,449	2,238	4,329	2,463	4,828	2,942	3,481	1,000	1,079
		E+04	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-06	E-13	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-05
	9,50	1,680	2,145	1,918	3,082	1,141	2,724	6,866	1,824	1,979	2,448	4,828	7,727	2,492	2,884	4,309
		E+03	E+03	E-03	E-03	E-06	E-04	E-07	E-14	E-05	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	8,270	3,732	5,270	4,473	6,372	2,677	1,172	5,318	8,961	2,378	4,828	1,499	8,544	5,012	2,270
		E+01	E+02	E-04	E-03	E-06	E-04	E-07	E-16	E-05	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	10,50	3,508	2,277	3,606	4,639	1,028	2,638	7,171	2,052	1,271	2,340	4,828	1,583	5,627	3,236	3,507
		E+01	E+02	E-04	E-03	E-05	E-04	E-08	E-16	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
1:10	8,00	1,328	7,645	4,762	2,383	3,586	2,554	1,878	1,417	5,940	2,741	4,828	4,157	3,996	8,318	1,330
		E+05	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-05	E-11	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-09	E-06
	8,50	3,197	2,067	4,237	7,633	1,325	2,685	5,605	1,200	2,190	2,740	4,828	1,395	3,796	2,344	4,772
		E+04	E+04	E-03	E-04	E-07	E-04	E-06	E-12	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,00	1,048	8,308	3,453	1,547	3,294	2,715	2,335	2,085	5,695	2,736	4,828	3,099	3,448	9,772	1,195
		E+04	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-06	E-13	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	9,50	1,973	2,577	2,086	2,914	1,057	2,724	7,338	2,057	1,723	2,725	4,828	7,355	2,572	3,090	3,741
		E+03	E+03	E-03	E-03	E-06	E-04	E-07	E-14	E-05	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	2,906	8,130	9,628	4,037	3,313	2,706	2,320	2,076	4,865	2,693	4,828	1,272	1,423	1,000	1,132
		E+02	E+02	E-04	E-03	E-06	E-04	E-07	E-15	E-05	E-03	E-04	E-03	E-03	E-10	E-04
	10,50	3,239	2,473	3,373	4,663	1,041	2,637	7,158	2,075	1,666	2,576	4,828	1,576	5,511	3,236	3,778
		E+01	E+02	E-04	E-03	E-05	E-04	E-08	E-16	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
FINAL 1:4	8,00	1,155	2,705	4,421	2,833	3,827	2,347	1,494	9,837	3,281	1,035	3,610	4,868	3,981	7,079	1,693
		E+05	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-05	E-12	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-09	E-06
	8,50	4,559	1,146	3,941	6,190	8,645	2,267	6,131	1,706	8,015	9,907	2,845	1,114	3,853	2,951	4,112
		E+04	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-06	E-12	E-07	E-04	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,00	1,394	4,311	2,973	1,202	2,133	2,177	2,269	2,407	1,870	9,198	3,800	2,644	3,541	1,122	1,051
		E+04	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-06	E-13	E-06	E-04	E-04	E-04	E-03	E-09	E-05
	9,50	2,462	1,638	1,345	2,255	5,461	1,344	3,475	9,424	8,129	8,944	3,040	7,646	2,506	2,884	4,446
		E+03	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-07	E-15	E-06	E-04	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	8,735	9,673	7,610	3,127	8,713	8,082	7,837	7,917	1,681	8,428	2,185	1,223	1,525	1,096	1,094
		E+02	E+02	E-04	E-03	E-07	E-05	E-08	E-16	E-05	E-04	E-04	E-03	E-03	E-10	E-04
	10,50	7,813	1,643	3,620	3,742	4,633	1,638	6,081	2,361	3,673	7,612	1,900	1,534	7,357	4,266	2,773
		E+01	E+02	E-04	E-03	E-06	E-04	E-08	E-16	E-05	E-04	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
1:8	8,00	1,843 E+05	6,044 E+04	4,459 E-03	2,215 E-04	2,420 E-08	1,938 E-04	1,619 E-05	1,409 E-11	3,699 E-07	1,463 E-03	4,370 E-04	3,745 E-05	4,004 E-03	9,333 E-09	1,066 E-06
	8,50	5,082 E+04	2,313 E+04	4,255 E-03	6,889 E-04	8,373 E-08	2,045 E-04	5,240 E-06	1,405 E-12	1,606 E-06	1,936 E-03	3,420 E-04	1,174 E-04	3,841 E-03	2,884 E-09	3,450 E-06
	9,00	1,106 E+04	6,943 E+03	3,019 E-03	1,445 E-03	2,730 E-07	2,254 E-04	1,934 E-06	1,720 E-13	4,531 E-06	1,895 E-03	3,895 E-04	3,127 E-04	3,442 E-03	9,550 E-10	1,042 E-05
	9,50	4,659 E+03	4,400 E+03	1,970 E-03	2,470 E-03	4,229 E-07	1,279 E-04	3,987 E-07	1,275 E-14	1,084 E-05	1,861 E-03	2,945 E-04	6,700 E-04	2,707 E-03	3,467 E-10	2,870 E-05
	10,00	6,290 E+02	1,535 E+03	7,059 E-04	2,942 E-03	1,122 E-06	1,001 E-04	9,467 E-08	9,470 E-16	3,514 E-05	1,722 E-03	1,900 E-04	1,235 E-03	1,498 E-03	1,096 E-10	9,075 E-05
	10,50	1,679 E+02	8,877 E+02	2,426 E-04	3,070 E-03	1,444 E-06	4,112 E-05	1,271 E-08	4,253 E-17	8,128 E-05	1,282 E-03	2,565 E-04	1,559 E-03	6,144 E-04	3,715 E-11	2,678 E-04
	8,00	1,994 E+05	6,780 E+04	4,692 E-03	1,802 E-04	2,353 E-08	2,360 E-04	2,443 E-05	2,598 E-11	2,911 E-07	1,596 E-03	4,275 E-04	3,005 E-05	4,019 E-03	1,148 E-08	1,012 E-06
1:9	8,50	4,005 E+04	1,947 E+04	3,807 E-03	6,568 E-04	9,506 E-08	2,135 E-04	4,999 E-06	1,217 E-12	1,571 E-06	1,851 E-03	3,990 E-04	1,270 E-04	3,821 E-03	2,630 E-09	4,579 E-06
	9,00	1,567 E+04	1,048 E+04	3,162 E-03	1,254 E-03	2,018 E-07	1,923 E-04	1,891 E-06	1,910 E-13	3,890 E-06	2,114 E-03	3,800 E-04	2,760 E-04	3,518 E-03	1,096 E-09	1,047 E-05
	9,50	3,690 E+03	4,345 E+03	1,710 E-03	2,898 E-03	4,634 E-07	1,126 E-04	2,950 E-07	8,330 E-15	1,975 E-05	2,013 E-03	3,135 E-04	7,636 E-04	2,507 E-03	3,020 E-10	4,575 E-05
	10,00	7,400 E+02	1,905 E+03	7,875 E-04	3,437 E-03	1,064 E-06	9,143 E-05	8,308 E-08	7,961 E-16	4,344 E-05	2,027 E-03	2,945 E-04	1,252 E-03	1,459 E-03	1,047 E-10	1,174 E-04
	10,50	1,036 E+02	5,169 E+02	2,907 E-04	3,261 E-03	2,807 E-06	8,861 E-05	3,015 E-08	1,103 E-16	7,841 E-05	1,451 E-03	1,900 E-04	1,548 E-03	6,759 E-04	4,074 E-11	3,075 E-04
	8,00	1,386 E+05	5,457 E+04	4,488 E-03	2,642 E-04	3,237 E-08	2,093 E-04	1,424 E-05	1,016 E-11	5,131 E-07	1,767 E-03	3,990 E-04	4,568 E-05	3,987 E-03	7,762 E-09	1,575 E-06
	8,50	3,522 E+04	2,116 E+04	3,902 E-03	7,783 E-04	1,108 E-07	2,139 E-04	4,331 E-06	9,161 E-13	2,317 E-06	2,344 E-03	4,465 E-04	1,457 E-04	3,783 E-03	2,291 E-09	5,316 E-06
1:10	9,00	1,458 E+04	1,092 E+04	3,176 E-03	1,528 E-03	2,178 E-07	1,759 E-04	1,503 E-06	1,357 E-13	5,879 E-06	2,379 E-03	3,895 E-04	3,153 E-04	3,437 E-03	9,772 E-10	1,290 E-05
	9,50	3,819 E+03	6,420 E+03	1,514 E-03	2,181 E-03	3,966 E-07	1,064 E-04	3,046 E-07	9,287 E-15	1,912 E-05	2,546 E-03	2,945 E-04	7,165 E-04	2,608 E-03	3,311 E-10	3,885 E-05
	10,00	8,280 E+02	2,838 E+03	6,957 E-04	2,809 E-03	8,401 E-07	7,634 E-05	7,437 E-08	7,748 E-16	4,771 E-05	2,384 E-03	1,900 E-04	1,223 E-03	1,524 E-03	1,148 E-10	1,098 E-04
	10,50	4,407 E+02	2,221 E+03	3,454 E-04	3,735 E-03	7,839 E-07	2,743 E-05	1,048 E-08	4,366 E-17	1,016 E-04	1,741 E-03	3,230 E-04	1,524 E-03	7,349 E-04	4,571 E-11	2,969 E-04

Nota: concentrações em mol.L⁻¹.

D.2. Especificação química dos experimentos do ensaio 2 da etapa 1, nos três tempos considerados.

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
INICIAL	8,00	2,533	6,865	4,998	1,630	1,973	2,609	3,126	3,356	1,705	1,355	3,663	2,847	4,601	1,096	7,759
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-06	E-09
	8,50	2,422	6,563	4,998	1,668	2,064	2,666	3,120	3,273	1,744	1,355	3,663	2,914	4,600	1,072	7,941
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-06	E-09
	9,00	2,544	6,894	4,998	1,618	1,965	2,606	3,126	3,354	1,675	1,355	3,663	2,839	4,601	1,096	7,696
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-06	E-09
	9,50	2,659	7,207	4,998	1,581	1,880	2,551	3,132	3,438	1,637	1,355	3,663	2,775	4,601	1,122	7,521
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-06	E-09
	10,00	2,537	6,875	4,998	1,630	1,970	2,608	3,126	3,357	1,705	1,355	3,663	2,845	4,601	1,096	7,757
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-06	E-09
	10,50	2,526	6,846	4,998	1,642	1,979	2,611	3,126	3,360	1,735	1,355	3,663	2,853	4,601	1,096	7,820
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-06	E-09
	8,00	1,078	5,115	4,997	2,675	4,635	3,893	2,998	2,097	5,317	2,371	3,663	4,482	4,600	7,079	1,279
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	8,50	1,033	4,901	4,997	2,738	4,837	3,972	2,990	2,044	5,442	2,371	3,663	4,585	4,600	6,918	1,309
		E+08	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,00	9,893	4,693	4,997	2,801	5,051	4,054	2,982	1,992	5,569	2,371	3,663	4,692	4,600	6,761	1,339
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,50	9,900	4,697	4,997	2,801	5,048	4,053	2,982	1,992	5,570	2,371	3,663	4,691	4,600	6,761	1,339
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	10,00	9,060	4,298	4,997	2,933	5,516	4,223	2,965	1,891	5,830	2,371	3,663	4,916	4,600	6,457	1,402
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	10,50	9,460	4,488	4,997	2,867	5,282	4,139	2,973	1,940	5,697	2,371	3,663	4,804	4,600	6,607	1,370
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	8,00	9,441	5,119	4,997	2,887	5,293	4,140	2,973	1,943	6,627	2,710	3,663	4,813	4,600	6,607	1,381
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	8,50	7,627	4,136	4,997	3,239	6,552	4,573	2,930	1,707	7,438	2,710	3,663	5,395	4,599	5,888	1,549
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,00	6,702	3,634	4,997	3,471	7,456	4,855	2,901	1,578	7,969	2,710	3,663	5,783	4,599	5,495	1,660
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	9,50	5,666	3,073	4,996	3,778	8,818	5,248	2,862	1,418	8,587	2,710	3,663	6,327	4,599	5,012	1,806
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	10,00	6,149	3,334	4,996	3,634	8,126	5,051	2,882	1,496	8,344	2,710	3,663	6,057	4,599	5,248	1,739
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08
	10,50	8,329	4,516	4,997	3,071	6,000	4,393	2,948	1,796	6,980	2,710	3,663	5,143	4,600	6,166	1,468
		E+07	E+07	E-03	E-06	E-11	E-05	E-04	E-08	E-09	E-03	E-04	E-07	E-03	E-07	E-08

P:Mg	pH	$\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{HPO}_4^{2-}]$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	$[\text{MgOH}^+]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$
1:9	8,00	1,844 E+08	1,124 E+08	4,998 E-03	1,984 E-06	2,711 E-11	3,011 E-05	3,086 E-04	2,892 E-08	5,035 E-09	3,048 E-03	3,663 E-04	3,368 E-07	4,600 E-03	9,550 E-07	9,545 E-09
	8,50	1,769 E+08	1,079 E+08	4,998 E-03	2,030 E-06	2,825 E-11	3,071 E-05	3,080 E-04	2,822 E-08	5,155 E-09	3,048 E-03	3,663 E-04	3,442 E-07	4,600 E-03	9,333 E-07	9,761 E-09
	9,00	1,693 E+08	1,033 E+08	4,998 E-03	2,077 E-06	2,952 E-11	3,136 E-05	3,073 E-04	2,752 E-08	5,275 E-09	3,048 E-03	3,663 E-04	3,522 E-07	4,600 E-03	9,120 E-07	9,989 E-09
	9,50	1,692 E+08	1,032 E+08	4,998 E-03	2,077 E-06	2,954 E-11	3,137 E-05	3,073 E-04	2,752 E-08	5,274 E-09	3,048 E-03	3,663 E-04	3,523 E-07	4,600 E-03	9,120 E-07	9,990 E-09
	10,00	1,768 E+08	1,078 E+08	4,998 E-03	2,030 E-06	2,827 E-11	3,072 E-05	3,080 E-04	2,822 E-08	5,154 E-09	3,048 E-03	3,663 E-04	3,443 E-07	4,600 E-03	9,333 E-07	9,763 E-09
	10,50	1,619 E+08	9,876 E+07	4,998 E-03	2,125 E-06	3,087 E-11	3,203 E-05	3,067 E-04	2,683 E-08	5,397 E-09	3,048 E-03	3,663 E-04	3,606 E-07	4,600 E-03	8,913 E-07	1,022 E-08
	8,00	1,581 E+05	4,439 E+04	4,824 E-03	1,763 E-04	3,051 E-08	3,086 E-04	3,006 E-05	2,791 E-11	1,862 E-07	1,354 E-03	3,663 E-04	3,463 E-05	4,530 E-03	1,000 E-08	9,216 E-07
	8,50	4,398 E+04	1,327 E+04	4,489 E-03	5,113 E-04	1,021 E-07	3,285 E-04	1,014 E-05	2,974 E-12	5,686 E-07	1,354 E-03	3,663 E-04	1,055 E-04	4,386 E-03	3,162 E-09	2,867 E-06
	9,00	1,048 E+04	3,903 E+03	3,631 E-03	1,369 E-03	3,466 E-07	3,352 E-04	3,117 E-06	2,755 E-13	1,878 E-06	1,353 E-03	3,663 E-04	3,162 E-04	3,958 E-03	9,550 E-10	9,510 E-06
	9,50	1,833 E+03	1,126 E+03	2,195 E-03	2,805 E-03	1,197 E-06	3,366 E-04	9,141 E-07	2,372 E-14	6,310 E-06	1,348 E-03	3,663 E-04	8,074 E-04	2,953 E-03	2,818 E-10	3,239 E-05
	10,00	2,733 E+02	3,588 E+02	1,017 E-03	3,983 E-03	3,721 E-06	3,347 E-04	2,946 E-07	2,512 E-15	1,935 E-05	1,335 E-03	3,663 E-04	1,414 E-03	1,671 E-03	9,333 E-11	1,004 E-04
	10,50	1,847 E+01	8,206 E+01	2,870 E-04	4,713 E-03	1,554 E-05	3,231 E-04	6,728 E-08	1,390 E-16	7,938 E-05	1,275 E-03	3,663 E-04	1,831 E-03	5,089 E-04	2,291 E-11	4,291 E-04
1:4	8,00	1,012 E+05	5,061 E+04	4,741 E-03	2,594 E-04	4,684 E-08	3,174 E-04	2,123 E-05	1,390 E-11	5,227 E-07	2,370 E-03	3,663 E-04	5,067 E-05	4,497 E-03	7,079 E-09	1,279 E-06
	8,50	4,101 E+04	2,180 E+04	4,458 E-03	5,421 E-04	1,087 E-07	3,288 E-04	9,811 E-06	2,863 E-12	1,148 E-06	2,370 E-03	3,663 E-04	1,104 E-04	4,376 E-03	3,162 E-09	2,863 E-06
	9,00	9,659 E+03	6,414 E+03	3,565 E-03	1,435 E-03	3,690 E-07	3,353 E-04	3,011 E-06	2,649 E-13	3,792 E-06	2,367 E-03	3,663 E-04	3,294 E-04	3,931 E-03	9,550 E-10	9,481 E-06
	9,50	1,798 E+03	1,953 E+03	2,171 E-03	2,829 E-03	1,207 E-06	3,366 E-04	9,294 E-07	2,521 E-14	1,220 E-05	2,359 E-03	3,663 E-04	8,055 E-04	2,956 E-03	2,951 E-10	3,068 E-05
	10,00	2,617 E+02	6,140 E+02	9,947 E-04	4,005 E-03	3,801 E-06	3,346 E-04	2,942 E-07	2,561 E-15	3,699 E-05	2,334 E-03	3,663 E-04	1,419 E-03	1,658 E-03	9,550 E-11	9,481 E-05
	10,50	3,370 E+01	1,991 E+02	3,829 E-04	4,617 E-03	1,136 E-05	3,273 E-04	9,539 E-08	2,791 E-16	1,085 E-04	2,262 E-03	3,663 E-04	1,795 E-03	6,932 E-04	3,236 E-11	2,798 E-04
	8,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	8,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	9,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	9,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	10,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	10,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
1:7	8,00	1,012 E+05	5,061 E+04	4,741 E-03	2,594 E-04	4,684 E-08	3,174 E-04	2,123 E-05	1,390 E-11	5,227 E-07	2,370 E-03	3,663 E-04	5,067 E-05	4,497 E-03	7,079 E-09	1,279 E-06
	8,50	4,101 E+04	2,180 E+04	4,458 E-03	5,421 E-04	1,087 E-07	3,288 E-04	9,811 E-06	2,863 E-12	1,148 E-06	2,370 E-03	3,663 E-04	1,104 E-04	4,376 E-03	3,162 E-09	2,863 E-06
	9,00	9,659 E+03	6,414 E+03	3,565 E-03	1,435 E-03	3,690 E-07	3,353 E-04	3,011 E-06	2,649 E-13	3,792 E-06	2,367 E-03	3,663 E-04	3,294 E-04	3,931 E-03	9,550 E-10	9,481 E-06
	9,50	1,798 E+03	1,953 E+03	2,171 E-03	2,829 E-03	1,207 E-06	3,366 E-04	9,294 E-07	2,521 E-14	1,220 E-05	2,359 E-03	3,663 E-04	8,055 E-04	2,956 E-03	2,951 E-10	3,068 E-05
	10,00	2,617 E+02	6,140 E+02	9,947 E-04	4,005 E-03	3,801 E-06	3,346 E-04	2,942 E-07	2,561 E-15	3,699 E-05	2,334 E-03	3,663 E-04	1,419 E-03	1,658 E-03	9,550 E-11	9,481 E-05
	10,50	3,370 E+01	1,991 E+02	3,829 E-04	4,617 E-03	1,136 E-05	3,273 E-04	9,539 E-08	2,791 E-16	1,085 E-04	2,262 E-03	3,663 E-04	1,795 E-03	6,932 E-04	3,236 E-11	2,798 E-04
	8,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	8,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	9,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	9,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	10,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	10,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
1:8	8,00	1,012 E+05	5,061 E+04	4,741 E-03	2,594 E-04	4,684 E-08	3,174 E-04	2,123 E-05	1,390 E-11	5,227 E-07	2,370 E-03	3,663 E-04	5,067 E-05	4,497 E-03	7,079 E-09	1,279 E-06
	8,50	4,101 E+04	2,180 E+04	4,458 E-03	5,421 E-04	1,087 E-07	3,288 E-04	9,811 E-06	2,863 E-12	1,148 E-06	2,370 E-03	3,663 E-04	1,104 E-04	4,376 E-03	3,162 E-09	2,863 E-06
	9,00	9,659 E+03	6,414 E+03	3,565 E-03	1,435 E-03	3,690 E-07	3,353 E-04	3,011 E-06	2,649 E-13	3,792 E-06	2,367 E-03	3,663 E-04	3,294 E-04	3,931 E-03	9,550 E-10	9,481 E-06
	9,50	1,798 E+03	1,953 E+03	2,171 E-03	2,829 E-03	1,207 E-06	3,366 E-04	9,294 E-07	2,521 E-14	1,220 E-05	2,359 E-03	3,663 E-04	8,055 E-04	2,956 E-03	2,951 E-10	3,068 E-05
	10,00	2,617 E+02	6,140 E+02	9,947 E-04	4,005 E-03	3,801 E-06	3,346 E-04	2,942 E-07	2,561 E-15	3,699 E-05	2,334 E-03	3,663 E-04	1,419 E-03	1,658 E-03	9,550 E-11	9,481 E-05
	10,50	3,370 E+01	1,991 E+02	3,829 E-04	4,617 E-03	1,136 E-05	3,273 E-04	9,539 E-08	2,791 E-16	1,085 E-04	2,262 E-03	3,663 E-04	1,795 E-03	6,932 E-04	3,236 E-11	2,798 E-04
	8,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	8,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	9,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	9,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	10,00	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812
	10,50	7,576	4,394	4,671	3,292	6,165	3,220	1,664	8,436	7,676	2,709	3,663	6,516	4,468	5,495	1,812

	P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]	
FINAL	1:1		E+04	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-05	E-12	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-09	E-06	
		8,50	3,868	2,364	4,432	5,684	1,146	3,292	9,357	2,608	1,397	2,708	3,663	1,158	4,365	3,020	3,296	
			E+04	E+04	E-03	E-04	E-07	E-04	E-06	E-12	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06	
		9,00	9,598	7,314	3,550	1,450	3,698	3,353	3,011	2,657	4,490	2,705	3,663	3,302	3,929	9,550	1,051	
			E+03	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-06	E-13	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05	
		9,50	1,668	2,135	2,106	2,894	1,262	3,366	8,892	2,308	1,487	2,695	3,663	8,291	2,906	2,818	3,539	
			E+03	E+03	E-03	E-03	E-06	E-04	E-07	E-14	E-05	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05	
		10,00	2,807	7,381	1,014	3,986	3,613	3,348	3,100	2,846	4,270	2,667	3,663	1,395	1,709	1,000	1,019	
			E+02	E+02	E-03	E-03	E-06	E-04	E-07	E-15	E-05	E-03	E-04	E-03	E-03	E-10	E-04	
		10,50	2,648	2,013	3,373	4,663	1,274	3,259	8,468	2,218	1,455	2,564	3,663	1,808	6,198	2,884	3,634	
			E+01	E+02	E-04	E-03	E-05	E-04	E-08	E-16	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04	
		1:2	8,00	7,765	5,047	4,689	3,111	6,038	3,216	1,707	8,949	7,883	3,048	3,663	6,331	4,472	5,754	1,721
				E+04	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-05	E-12	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-09	E-06
			8,50	2,802	1,985	4,300	7,002	1,535	3,314	7,144	1,524	1,931	3,046	3,663	1,498	4,296	2,344	4,232
				E+04	E+04	E-03	E-04	E-07	E-04	E-06	E-12	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
			9,00	9,908	8,334	3,619	1,381	3,652	3,353	3,076	2,795	4,518	3,044	3,663	3,231	3,944	1,000	9,933
				E+03	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-06	E-13	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
			9,50	1,998	2,653	2,285	2,715	1,144	3,366	9,937	2,918	1,413	3,034	3,663	7,713	3,026	3,236	3,101
	E+03			E+03	E-03	E-03	E-06	E-04	E-07	E-14	E-05	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05	
	10,00		2,644	7,835	1,013	3,987	3,832	3,346	2,948	2,599	4,603	3,002	3,663	1,418	1,661	9,772	1,033	
			E+02	E+02	E-03	E-03	E-06	E-04	E-07	E-15	E-05	E-03	E-04	E-03	E-03	E-11	E-04	
	10,50		3,134	2,431	3,749	4,625	1,196	3,267	9,120	2,582	1,412	2,907	3,663	1,803	6,669	3,162	3,274	
			E+01	E+02	E-04	E-03	E-05	E-04	E-08	E-16	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04	
	1:4		8,00	1,684	4,239	4,729	1,732	2,808	3,022	3,196	3,297	1,871	1,190	2,319	3,255	4,534	1,096	9,308
				E+05	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-05	E-11	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07
			8,50	4,104	1,129	4,238	5,436	1,033	3,102	9,079	2,568	6,102	1,166	2,156	1,126	4,372	3,020	3,248
				E+04	E+04	E-03	E-04	E-07	E-04	E-06	E-12	E-07	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
			9,00	1,140	3,464	3,110	1,352	2,729	2,412	2,079	1,734	1,676	9,455	3,202	3,415	3,906	8,913	1,102
				E+04	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-06	E-13	E-06	E-04	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
		9,50	3,226	1,622	1,809	2,468	5,608	1,547	4,178	1,095	4,984	9,096	2,434	8,169	2,931	2,818	3,474	
			E+03	E+03	E-03	E-03	E-07	E-04	E-07	E-14	E-06	E-04	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05	
		10,00	8,326	7,457	8,507	3,291	1,022	9,845	9,437	8,929	1,221	7,620	2,417	1,378	1,745	1,023	9,971	
			E+02	E+02	E-04	E-03	E-06	E-05	E-08	E-16	E-05	E-04	E-04	E-03	E-03	E-10	E-05	
		10,50	1,848	3,916	2,711	3,700	1,468	4,056	1,154	3,363	3,609	5,747	2,156	1,790	6,608	3,162	3,599	
			E+02	E+02	E-04	E-03	E-06	E-05	E-08	E-17	E-05	E-04	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04	
		1:7	8,00	1,568	7,298	4,396	1,676	2,804	2,964	3,175	3,429	3,732	2,046	3,250	3,271	4,534	1,148	7,886
				E+05	E+04	E-03	E-04	E-08	E-04	E-05	E-11	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
1:8	8,50	4,591 E+04	2,272 E+04	4,199 E-03	5,287 E-04	9,147 E-08	2,778 E-04	8,429 E-06	2,537 E-12	1,131 E-06	2,078 E-03	3,317 E-04	1,099 E-04	4,377 E-03	3,236 E-09	2,798 E-06
	9,00	1,151 E+04	7,559 E+03	3,130 E-03	1,366 E-03	2,720 E-07	2,374 E-04	2,073 E-06	1,798 E-13	3,873 E-06	2,056 E-03	3,648 E-04	3,408 E-04	3,907 E-03	9,333 E-10	9,702 E-06
	9,50	3,313 E+03	3,537 E+03	1,795 E-03	2,422 E-03	5,417 E-07	1,523 E-04	4,287 E-07	1,201 E-14	1,114 E-05	1,916 E-03	3,217 E-04	8,013 E-04	2,963 E-03	3,020 E-10	2,998 E-05
	10,00	1,089 E+03	2,231 E+03	8,469 E-04	3,295 E-03	7,779 E-07	7,388 E-05	7,090 E-08	6,828 E-16	2,885 E-05	1,736 E-03	2,919 E-04	1,380 E-03	1,739 E-03	1,047 E-10	8,647 E-05
	10,50	4,058 E+02	1,841 E+03	3,200 E-04	3,474 E-03	7,886 E-07	2,673 E-05	9,313 E-09	3,317 E-17	7,014 E-05	1,452 E-03	2,653 E-04	1,757 E-03	7,983 E-04	3,890 E-11	2,327 E-04
	8,00	6,672 E+04	3,763 E+04	4,420 E-03	3,719 E-04	6,625 E-08	3,119 E-04	1,487 E-05	7,144 E-12	9,811 E-07	2,493 E-03	2,952 E-04	7,198 E-05	4,454 E-03	5,129 E-09	2,183 E-06
	8,50	3,990 E+04	2,457 E+04	4,202 E-03	5,835 E-04	1,053 E-07	2,955 E-04	8,338 E-06	2,351 E-12	1,616 E-06	2,588 E-03	2,521 E-04	1,184 E-04	4,360 E-03	3,020 E-09	3,590 E-06
	9,00	1,047 E+04	7,987 E+03	3,068 E-03	1,347 E-03	2,930 E-07	2,601 E-04	2,321 E-06	2,070 E-13	4,621 E-06	2,340 E-03	3,250 E-04	3,362 E-04	3,916 E-03	9,550 E-10	1,135 E-05
	9,50	3,041 E+03	3,939 E+03	1,638 E-03	2,365 E-03	5,388 E-07	1,442 E-04	3,880 E-07	1,043 E-14	1,362 E-05	2,122 E-03	3,051 E-04	8,270 E-04	2,909 E-03	2,884 E-10	3,734 E-05
	10,00	1,092 E+03	2,846 E+03	7,516 E-04	2,916 E-03	6,881 E-07	6,838 E-05	6,900 E-08	7,031 E-16	3,463 E-05	1,959 E-03	2,886 E-04	1,358 E-03	1,783 E-03	1,096 E-10	1,011 E-04
	10,50	3,521 E+02	2,172 E+03	2,544 E-04	3,173 E-03	7,224 E-07	2,282 E-05	7,545 E-09	2,605 E-17	9,936 E-05	1,569 E-03	2,720 E-04	1,762 E-03	7,451 E-04	3,715 E-11	3,314 E-04
	8,00	6,531 E+04	4,098 E+04	4,298 E-03	3,430 E-04	6,582 E-08	3,157 E-04	1,546 E-05	7,691 E-12	9,865 E-07	2,697 E-03	2,744 E-04	7,003 E-05	4,458 E-03	5,370 E-09	2,089 E-06
	8,50	2,845 E+04	1,898 E+04	3,999 E-03	7,384 E-04	1,406 E-07	2,827 E-04	5,772 E-06	1,189 E-12	2,144 E-06	2,668 E-03	3,563 E-04	1,599 E-04	4,275 E-03	2,239 E-09	4,829 E-06
	9,00	1,196 E+04	9,491 E+03	3,337 E-03	1,434 E-03	2,790 E-07	2,393 E-04	2,082 E-06	1,826 E-13	4,897 E-06	2,648 E-03	3,529 E-04	3,422 E-04	3,904 E-03	9,550 E-10	1,124 E-05
	9,50	3,753 E+03	4,776 E+03	1,991 E-03	2,602 E-03	5,305 E-07	1,497 E-04	4,297 E-07	1,247 E-14	1,438 E-05	2,534 E-03	3,355 E-04	7,928 E-04	2,980 E-03	3,162 E-10	3,427 E-05
1:9	10,00	1,114 E+03	3,154 E+03	8,612 E-04	3,643 E-03	7,731 E-07	6,616 E-05	5,796 E-08	5,167 E-16	4,449 E-05	2,438 E-03	2,809 E-04	1,426 E-03	1,636 E-03	9,772 E-11	1,116 E-04
	10,50	7,712 E+02	4,826 E+03	3,303 E-04	3,989 E-03	4,283 E-07	1,279 E-05	3,980 E-09	1,283 E-17	1,122 E-04	2,067 E-03	2,695 E-04	1,779 E-03	7,194 E-04	3,548 E-11	3,225 E-04

Nota: concentrações em mol.L⁻¹.

APÊNDICE E - Razões de supersaturação com relação a possíveis compostos formados no ensaio 1 da etapa 1.

E.1. Razões de supersaturação com relação a possíveis compostos formados no ensaio 1 da etapa 1, no tempo inicial.

P:Mg	pH	CaCO ₃	CaHPO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ .5H ₂ O	Ca ₅ OH(PO ₄) ₃	MgHPO ₄	MgCO ₃	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₉ Mg(HPO ₄)(PO ₄) ₆	CaMg(CO ₃) ₂
1:4	8,00	5,75E-02	6,02E-02	7,74E+01	4,46E-55	1,20E+02	2,14E-02	6,35E-05	1,74E-06	4,72E-71	2,90E-03
	8,50	6,67E-02	6,86E-02	1,37E+02	1,86E-54	3,24E+02	2,44E-02	7,37E-05	3,07E-06	2,96E-70	3,91E-03
	9,00	1,01E-01	9,67E-02	6,16E+02	7,45E-53	4,85E+03	3,44E-02	1,12E-04	1,38E-05	3,82E-68	8,94E-03
	9,50	4,68E-02	4,95E-02	3,49E+01	6,50E-56	3,10E+01	1,76E-02	5,18E-05	7,84E-07	3,57E-72	1,93E-03
	10,00	9,04E-02	8,84E-02	4,16E+02	2,90E-53	2,40E+03	3,14E-02	9,99E-05	9,35E-06	1,08E-68	7,18E-03
	10,50	9,98E-02	9,64E-02	5,99E+02	6,85E-53	4,48E+03	3,43E-02	1,10E-04	1,34E-05	3,50E-68	8,75E-03
1:8	8,00	5,95E-02	6,19E-02	8,85E+01	6,37E-55	1,53E+02	4,26E-02	1,27E-04	1,44E-05	1,40E-70	6,02E-03
	8,50	8,56E-02	8,38E-02	3,35E+02	1,73E-53	1,59E+03	5,76E-02	1,83E-04	5,45E-05	1,03E-68	1,25E-02
	9,00	7,45E-02	7,52E-02	2,03E+02	4,86E-54	6,68E+02	5,17E-02	1,59E-04	3,30E-05	2,06E-69	9,43E-03
	9,50	1,04E-01	1,00E-01	7,02E+02	1,01E-52	6,07E+03	6,88E-02	2,23E-04	1,14E-04	1,13E-67	1,84E-02
	10,00	6,69E-02	6,87E-02	1,38E+02	1,91E-54	3,33E+02	4,72E-02	1,43E-04	2,24E-05	5,87E-70	7,60E-03
	10,50	7,09E-02	7,15E-02	1,68E+02	3,14E-54	4,68E+02	4,92E-02	1,52E-04	2,73E-05	1,10E-69	8,55E-03
1:9	8,00	1,06E-01	1,02E-01	7,60E+02	1,22E-52	6,70E+03	7,86E-02	2,55E-04	1,74E-04	1,64E-67	2,15E-02
	8,50	6,99E-02	7,13E-02	1,62E+02	2,82E-54	4,43E+02	5,49E-02	1,68E-04	3,70E-05	1,10E-69	9,31E-03
	9,00	9,32E-02	9,12E-02	4,67E+02	3,72E-53	2,88E+03	7,03E-02	2,23E-04	1,07E-04	3,40E-68	1,65E-02
	9,50	8,67E-02	8,41E-02	3,46E+02	1,92E-53	1,87E+03	6,48E-02	2,08E-04	7,93E-05	1,28E-68	1,43E-02
	10,00	8,39E-02	8,30E-02	3,14E+02	1,43E-53	1,47E+03	6,40E-02	2,01E-04	7,18E-05	9,41E-69	1,34E-02
	10,50	8,83E-02	8,69E-02	3,85E+02	2,40E-53	2,05E+03	6,70E-02	2,12E-04	8,81E-05	1,82E-68	1,48E-02
1:10	8,00	8,04E-02	8,03E-02	2,71E+02	1,01E-53	1,12E+03	7,52E-02	2,34E-04	1,12E-04	7,16E-69	1,50E-02
	8,50	8,59E-02	8,46E-02	3,41E+02	1,76E-53	1,71E+03	7,93E-02	2,50E-04	1,40E-04	1,50E-68	1,71E-02
	9,00	7,61E-02	7,59E-02	2,17E+02	5,97E-54	7,87E+02	7,11E-02	2,22E-04	8,94E-05	3,48E-69	1,34E-02
	9,50	8,13E-02	8,05E-02	2,78E+02	1,09E-53	1,20E+03	7,54E-02	2,37E-04	1,14E-04	7,75E-69	1,53E-02
	10,00	9,68E-02	9,38E-02	5,40E+02	5,51E-53	3,74E+03	8,79E-02	2,82E-04	2,22E-04	6,59E-68	2,17E-02

P:Mg	pH	CaCO ₃	CaHPO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	Ca ₅ OH(PO ₄) ₃	MgHPO ₄	MgCO ₃	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₉ Mg(HPO ₄)(PO ₄) ₆	CaMg(CO ₃) ₂
	10,50	9,64E-02	9,31E-02	5,21E+02	4,94E-53	3,60E+03	8,73E-02	2,81E-04	2,14E-04	5,86E-68	2,15E-02

E.2. Razões de supersaturação com relação a possíveis compostos formados no ensaio 1 da etapa 1, no tempo intermediário.

P:Mg	pH	CaCO ₃	CaHPO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	Ca ₅ OH(PO ₄) ₃	MgHPO ₄	MgCO ₃	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₉ Mg(HPO ₄)(PO ₄) ₆	CaMg(CO ₃) ₂
1:4	8,00	4,68E+00	4,82E-01	3,87E+07	1,07E-41	3,31E+12	1,71E-01	5,17E-03	8,70E-01	4,45E-54	1,93E+01
	8,50	1,45E+01	5,12E-01	4,55E+08	1,73E-39	4,27E+14	1,82E-01	1,60E-02	1,02E+01	2,39E-51	1,84E+02
	9,00	4,05E+01	5,21E-01	4,44E+09	1,68E-37	4,15E+16	1,85E-01	4,46E-02	9,92E+01	7,37E-49	1,43E+03
	9,50	1,05E+02	5,24E-01	5,75E+10	3,19E-35	6,88E+18	1,85E-01	1,15E-01	1,27E+03	4,57E-46	9,62E+03
	10,00	1,80E+02	5,20E-01	5,36E+11	2,83E-33	5,74E+20	1,82E-01	1,96E-01	1,14E+04	1,19E-43	2,81E+04
	10,50	2,27E+02	5,08E-01	5,11E+12	2,56E-31	5,11E+22	1,72E-01	2,38E-01	9,82E+04	3,08E-41	4,29E+04
1:8	8,00	4,86E+00	4,83E-01	4,35E+07	1,51E-41	3,73E+12	3,32E-01	1,04E-02	7,08E+00	1,18E-53	4,01E+01
	8,50	1,66E+01	5,14E-01	6,28E+08	3,79E-39	7,09E+14	3,53E-01	3,55E-02	1,02E+02	1,07E-50	4,67E+02
	9,00	4,23E+01	5,22E-01	5,09E+09	2,43E-37	4,72E+16	3,58E-01	9,03E-02	8,24E+02	2,04E-48	3,03E+03
	9,50	1,02E+02	5,24E-01	5,34E+10	2,68E-35	5,19E+18	3,58E-01	2,18E-01	8,55E+03	7,26E-46	1,77E+04
	10,00	1,80E+02	5,20E-01	5,46E+11	3,13E-33	5,12E+20	3,52E-01	3,79E-01	8,44E+04	2,42E-43	5,43E+04
	10,50	2,28E+02	5,03E-01	8,54E+12	8,29E-31	1,20E+23	3,22E-01	4,54E-01	1,12E+06	2,14E-40	8,23E+04
1:9	8,00	4,92E+00	4,84E-01	4,47E+07	1,57E-41	4,20E+12	3,73E-01	1,18E-02	1,02E+01	1,41E-53	4,61E+01
	8,50	1,56E+01	5,13E-01	5,51E+08	2,80E-39	6,08E+14	3,95E-01	3,74E-02	1,26E+02	8,52E-51	4,64E+02
	9,00	4,23E+01	5,22E-01	5,11E+09	2,45E-37	5,15E+16	4,01E-01	1,01E-01	1,16E+03	2,30E-48	3,40E+03
	9,50	1,11E+02	5,23E-01	7,08E+10	5,42E-35	1,06E+19	4,00E-01	2,64E-01	1,58E+04	1,70E-45	2,33E+04
	10,00	2,15E+02	5,14E-01	2,21E+12	4,96E-32	9,72E+21	3,82E-01	4,97E-01	4,52E+05	8,57E-42	8,51E+04
	10,50	2,27E+02	5,07E-01	5,74E+12	3,65E-31	6,30E+22	3,71E-01	5,17E-01	1,12E+06	9,10E-41	9,34E+04
1:10	8,00	5,97E+00	4,91E-01	6,99E+07	4,34E-41	1,01E+13	4,60E-01	1,74E-02	2,87E+01	5,50E-53	8,25E+01
	8,50	2,00E+01	5,16E-01	9,55E+08	8,79E-39	1,84E+15	4,83E-01	5,83E-02	3,92E+02	4,18E-50	9,28E+02

P:Mg	pH	CaCO ₃	CaHPO ₄	Ca ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O	Ca ₅ OH(PO ₄) ₃	MgHPO ₄	MgCO ₃	Mg ₃ (PO ₄) ₂	Ca ₉ Mg(HPO ₄)(PO ₄) ₆	CaMg(CO ₃) ₂
	9,00	4,45E+01	5,22E-01	5,90E+09	3,60E-37	7,06E+16	4,88E-01	1,29E-01	2,41E+03	4,10E-48	4,58E+03
	9,50	1,06E+02	5,24E-01	6,08E+10	3,94E-35	7,32E+18	4,87E-01	3,06E-01	2,45E+04	1,40E-45	2,57E+04
	10,00	1,83E+02	5,20E-01	5,97E+11	3,90E-33	6,81E+20	4,79E-01	5,23E-01	2,32E+05	4,15E-43	7,59E+04
	10,50	2,26E+02	5,07E-01	5,89E+12	3,94E-31	7,06E+22	4,46E-01	6,19E-01	2,01E+06	1,18E-40	1,11E+05

APÊNDICE F - Condições nos tempos intermediário e final dos ensaios da etapa 2.

F.1. Condições nos tempos intermediário e final do ensaio 1 da etapa 2.

P:Mg	Tempo intermediário						Tempo final					
	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
1:1	8,01	20,40	168,00	475,16	130,06	21,00	7,06	21,40	56,44	401,05	35,06	15,22
	8,49	20,20	168,00	475,16	130,06	21,00	7,52	21,00	38,99	391,59	19,83	15,71
	9,00	20,30	168,00	475,16	130,06	21,00	8,73	21,10	10,71	355,39	5,94	14,49
	9,50	20,40	168,00	475,16	130,06	21,00	9,41	21,20	6,11	311,09	3,27	14,43
	10,02	20,50	168,00	475,16	130,06	21,00	9,97	21,40	5,22	260,34	2,82	11,52
	10,69	21,20	168,00	475,16	130,06	21,00	10,94	22,70	6,19	236,46	3,11	4,54
1:2	8,01	21,20	168,00	475,16	260,13	21,00	7,20	22,80	29,45	387,79	97,07	16,13
	8,50	20,70	168,00	475,16	260,13	21,00	7,99	21,60	5,12	373,70	87,78	17,00
	9,00	20,60	168,00	475,16	260,13	21,00	8,93	21,40	0,98	336,80	86,35	17,08
	9,50	20,80	168,00	475,16	260,13	21,00	9,44	21,50	0,48	305,14	85,97	16,43
	10,00	20,80	168,00	475,16	260,13	21,00	9,99	21,50	0,49	243,82	79,19	16,72
	10,52	21,20	168,00	475,16	260,13	21,00	10,67	22,00	0,65	196,17	67,89	11,76
1:3	8,00	19,70	168,00	475,16	390,19	21,00	6,95	21,00	39,38	393,99	194,93	16,26
	8,49	19,60	168,00	475,16	390,19	21,00	7,55	20,60	12,93	381,16	175,50	16,54
	9,00	19,70	168,00	475,16	390,19	21,00	8,92	20,70	0,72	351,79	168,24	17,53
	9,51	19,80	168,00	475,16	390,19	21,00	9,48	20,80	0,37	309,17	164,40	16,81
	10,13	19,90	168,00	475,16	390,19	21,00	10,38	21,00	0,36	279,66	152,65	15,32
	10,63	20,30	168,00	475,16	390,19	21,00	10,66	22,30	0,67	288,24	83,26	8,61
1:4	7,99	20,20	168,00	475,16	520,25	21,00	7,47	21,90	12,77	349,36	257,99	19,29
	8,52	19,90	168,00	475,16	520,25	21,00	8,34	20,90	1,99	347,10	260,29	18,71
	9,01	19,90	168,00	475,16	520,25	21,00	8,96	20,80	0,57	327,72	249,38	19,72
	9,51	20,40	168,00	475,16	520,25	21,00	9,51	21,20	0,38	300,79	254,69	20,51
	10,03	20,50	168,00	475,16	520,25	21,00	10,03	21,30	0,26	278,49	251,74	20,21
	10,50	20,80	168,00	475,16	520,25	21,00	10,53	21,80	0,38	271,94	149,39	12,87

Nota: concentrações em mg.L⁻¹ e temperatura em °C.

F.2. Condições nos tempos intermediário e final do ensaio 2 da etapa 2.

P:Mg	Tempo intermediário						Tempo final					
	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	pH	Temperatura	[P-PO ₄]	[N-NH ₃]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]
1:1	8,01	24,10	168,00	475,16	130,06	21,00	7,17	25,00	56,44	401,05	35,06	15,22
	8,51	23,90	168,00	475,16	130,06	21,00	7,67	24,70	38,99	391,59	19,83	15,71
	9,00	23,90	168,00	475,16	130,06	21,00	8,73	24,70	10,71	355,39	5,94	14,49
	9,50	24,00	168,00	475,16	130,06	21,00	9,41	24,70	6,11	311,09	3,27	14,43
	10,00	24,10	168,00	475,16	130,06	21,00	10,04	25,00	5,22	260,34	2,82	11,52
	10,56	24,70	168,00	475,16	130,06	21,00	10,86	26,30	6,19	236,46	3,11	4,54
	8,01	24,40	168,00	475,16	260,13	21,00	7,31	25,90	29,45	387,79	97,07	16,13
1:2	8,51	24,00	168,00	475,16	260,13	21,00	8,00	24,90	5,12	373,70	87,78	17,00
	8,99	24,10	168,00	475,16	260,13	21,00	8,93	24,90	0,98	336,80	86,35	17,08
	9,56	24,10	168,00	475,16	260,13	21,00	9,58	24,90	0,48	305,14	85,97	16,43
	10,04	24,40	168,00	475,16	260,13	21,00	10,27	25,00	0,49	243,82	79,19	16,72
	10,64	24,70	168,00	475,16	260,13	21,00	10,80	25,50	0,65	196,17	67,89	11,76
	8,04	22,70	168,00	475,16	390,19	21,00	7,09	24,10	39,38	393,99	194,93	16,26
1:3	8,50	22,60	168,00	475,16	390,19	21,00	7,52	23,60	12,93	381,16	175,50	16,54
	9,00	22,70	168,00	475,16	390,19	21,00	8,89	23,60	0,72	351,79	168,24	17,53
	9,50	22,70	168,00	475,16	390,19	21,00	9,55	23,60	0,37	309,17	164,40	16,81
	10,06	22,80	168,00	475,16	390,19	21,00	10,40	23,90	0,36	279,66	152,65	15,32
	10,52	23,00	168,00	475,16	390,19	21,00	10,65	24,90	0,67	288,24	83,26	8,61
	8,00	23,20	168,00	475,16	520,25	21,00	7,07	25,50	12,77	349,36	257,99	19,29
1:4	8,51	23,00	168,00	475,16	520,25	21,00	7,63	24,40	1,99	347,10	260,29	18,71
	9,00	23,00	168,00	475,16	520,25	21,00	8,91	24,30	0,57	327,72	249,38	19,72
	9,50	23,50	168,00	475,16	520,25	21,00	9,49	24,50	0,38	300,79	254,69	20,51
	10,01	23,50	168,00	475,16	520,25	21,00	10,34	24,60	0,26	278,49	251,74	20,21
	10,59	23,90	168,00	475,16	520,25	21,00	10,50	25,20	0,38	271,94	149,39	12,87

Nota: concentrações em mg.L⁻¹ e temperatura em °C.

INTERMEDIÁRIO	P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
	1:4	10,50	4,742 E+07	2,273 E+07	3,392 E-02	1,556 E-05	7,153 E-10	6,168 E-04	4,802 E-03	3,331 E-07	2,566 E-08	1,626 E-02	5,250 E-04	3,828 E-07	4,080 E-03	7,244 E-07	1,098 E-08
		8,00	4,159 E+07	2,657 E+07	3,392 E-02	1,667 E-05	8,157 E-10	6,559 E-04	4,763 E-03	3,082 E-07	3,666 E-08	2,168 E-02	5,250 E-04	4,104 E-07	4,080 E-03	6,761 E-07	1,177 E-08
		8,50	4,351 E+07	2,780 E+07	3,392 E-02	1,629 E-05	7,797 E-10	6,423 E-04	4,777 E-03	3,165 E-07	3,584 E-08	2,168 E-02	5,250 E-04	4,007 E-07	4,080 E-03	6,918 E-07	1,150 E-08
		9,00	3,990 E+07	2,550 E+07	3,392 E-02	1,706 E-05	8,501 E-10	6,688 E-04	4,750 E-03	3,005 E-07	3,752 E-08	2,168 E-02	5,250 E-04	4,196 E-07	4,080 E-03	6,607 E-07	1,204 E-08
		9,50	1,278 E+07	8,169 E+06	3,391 E-02	3,318 E-05	2,654 E-09	1,121 E-03	4,298 E-03	1,476 E-07	7,802 E-08	2,168 E-02	5,250 E-04	7,844 E-07	4,079 E-03	3,548 E-07	2,340 E-08
		10,00	1,177 E+07	7,523 E+06	3,391 E-02	3,475 E-05	2,882 E-09	1,163 E-03	4,256 E-03	1,396 E-07	8,170 E-08	2,168 E-02	5,250 E-04	8,213 E-07	4,079 E-03	3,388 E-07	2,450 E-08
		10,50	1,274 E+07	8,147 E+06	3,391 E-02	3,343 E-05	2,661 E-09	1,122 E-03	4,297 E-03	1,478 E-07	7,941 E-08	2,168 E-02	5,250 E-04	7,860 E-07	4,079 E-03	3,548 E-07	2,359 E-08
		8,00	3,143 E+04	5,203 E+03	3,273 E-02	1,206 E-03	1,041 E-06	5,113 E-03	3,048 E-04	2,183 E-10	5,820 E-07	5,419 E-03	5,250 E-04	4,957 E-05	3,980 E-03	9,772 E-09	1,174 E-06
		8,50	9,472 E+03	1,678 E+03	3,059 E-02	3,355 E-03	3,229 E-06	5,311 E-03	1,055 E-04	2,501 E-11	1,701 E-06	5,417 E-03	5,250 E-04	1,414 E-04	3,794 E-03	3,236 E-09	3,482 E-06
		9,00	2,376 E+03	5,146 E+02	2,500 E-02	8,939 E-03	1,052 E-05	5,376 E-03	3,314 E-05	2,437 E-12	5,610 E-06	5,414 E-03	5,250 E-04	3,945 E-04	3,280 E-03	1,000 E-09	1,133 E-05
		9,50	4,855 E+02	1,653 E+02	1,587 E-02	1,807 E-02	3,268 E-05	5,376 E-03	1,061 E-05	2,488 E-13	1,813 E-05	5,401 E-03	5,250 E-04	8,681 E-04	2,308 E-03	3,162 E-10	3,586 E-05
		10,00	6,710 E+01	5,084 E+01	7,072 E-03	2,687 E-02	1,054 E-04	5,311 E-03	3,199 E-06	2,279 E-14	6,096 E-05	5,358 E-03	5,250 E-04	1,410 E-03	1,142 E-03	9,550 E-11	1,190 E-04
		10,50	3,579 E+00	1,062 E+01	1,723 E-03	3,222 E-02	4,815 E-04	4,937 E-03	6,186 E-07	9,386 E-16	3,042 E-04	5,115 E-03	5,250 E-04	1,608 E-03	2,682 E-04	2,042 E-11	5,948 E-04
	1:2	8,00	2,967 E+04	9,844 E+03	3,266 E-02	1,276 E-03	1,101 E-06	5,122 E-03	2,964 E-04	2,115 E-10	1,323 E-06	1,084 E-02	5,250 E-04	5,162 E-05	3,975 E-03	9,772 E-09	8,402 E-07
		8,50	8,731 E+03	3,112 E+03	3,040 E-02	3,539 E-03	3,482 E-06	5,316 E-03	1,001 E-04	2,301 E-11	3,748 E-06	1,084 E-02	5,250 E-04	1,496 E-04	3,777 E-03	3,162 E-09	2,597 E-06
		9,00	2,297 E+03	1,001 E+03	2,486 E-02	9,084 E-03	1,082 E-05	5,376 E-03	3,260 E-05	2,388 E-12	1,174 E-05	1,083 E-02	5,250 E-04	4,011 E-04	3,266 E-03	1,000 E-09	8,211 E-06
		9,50	4,498 E+02	3,110 E+02	1,562 E-02	1,832 E-02	3,473 E-05	5,374 E-03	1,022 E-05	2,364 E-13	3,822 E-05	1,080 E-02	5,250 E-04	8,893 E-04	2,264 E-03	3,162 E-10	2,597 E-05
		10,00	6,805 E+01	1,012 E+02	7,209 E-03	2,673 E-02	1,059 E-04	5,310 E-03	3,244 E-06	2,392 E-14	1,209 E-04	1,072 E-02	5,250 E-04	1,406 E-03	1,150 E-03	1,000 E-10	8,211 E-05
		10,50	7,332 E+00	3,071 E+01	2,488 E-03	3,145 E-02	3,393 E-04	5,079 E-03	9,330 E-07	2,085 E-15	4,171 E-04	1,042 E-02	5,250 E-04	1,638 E-03	4,004 E-04	3,020 E-11	2,719 E-04

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
1:3	8,00	3,014	1,493	3,282	1,123	1,089	5,121	2,973	2,104	1,468	1,626	5,250	5,036	3,978	1,000	1,116
		E+04	E+04	E-02	E-03	E-06	E-03	E-04	E-10	E-06	E-02	E-04	E-05	E-03	E-08	E-06
	8,50	8,862	4,689	3,072	3,224	3,466	5,316	1,003	2,298	4,465	1,625	5,250	1,471	3,782	3,236	3,415
		E+03	E+03	E-02	E-03	E-06	E-03	E-04	E-11	E-06	E-02	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,00	2,268	1,457	2,529	8,653	1,115	5,376	3,173	2,265	1,479	1,624	5,250	4,056	3,258	1,000	1,106
		E+03	E+03	E-02	E-03	E-05	E-03	E-05	E-12	E-05	E-02	E-04	E-04	E-03	E-09	E-05
	9,50	4,554	4,601	1,604	1,790	3,523	5,374	9,965	2,219	4,903	1,621	5,250	8,948	2,255	3,090	3,578
		E+02	E+02	E-02	E-02	E-05	E-03	E-06	E-13	E-05	E-02	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	4,078	1,096	5,971	2,797	1,464	5,271	2,321	1,235	2,051	1,605	5,250	1,513	9,037	7,413	1,510
		E+01	E+02	E-03	E-02	E-04	E-03	E-06	E-14	E-04	E-02	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	10,50	4,727	3,527	2,088	3,185	4,418	4,977	6,903	1,166	6,750	1,558	5,250	1,640	3,068	2,344	4,932
		E+00	E+01	E-03	E-02	E-04	E-03	E-07	E-15	E-04	E-02	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
1:4	8,00	3,007	1,987	3,280	1,138	1,091	5,118	3,001	2,175	2,079	2,168	5,250	5,023	3,978	1,023	1,140
		E+04	E+04	E-02	E-03	E-06	E-03	E-04	E-10	E-06	E-02	E-04	E-05	E-03	E-08	E-06
	8,50	8,007	5,700	3,044	3,500	3,802	5,323	9,258	1,976	6,691	2,167	5,250	1,592	3,758	3,020	3,766
		E+03	E+03	E-02	E-03	E-06	E-03	E-05	E-11	E-06	E-02	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,00	2,134	1,845	2,504	8,898	1,174	5,377	3,049	2,114	2,074	2,166	5,250	4,197	3,229	9,772	1,159
		E+03	E+03	E-02	E-03	E-05	E-03	E-05	E-12	E-05	E-02	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	9,50	4,240	5,845	1,567	1,827	3,696	5,373	9,692	2,147	7,178	2,161	5,250	9,126	2,217	3,090	3,795
		E+02	E+02	E-02	E-02	E-05	E-03	E-06	E-13	E-05	E-02	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	5,724	1,767	6,944	2,700	1,213	5,295	2,876	1,924	2,397	2,144	5,250	1,448	1,057	9,333	1,268
		E+01	E+02	E-03	E-02	E-04	E-03	E-06	E-14	E-04	E-02	E-04	E-03	E-03	E-11	E-04
	10,50	7,708	6,055	2,667	3,127	3,460	5,072	9,303	2,114	7,282	2,095	5,250	1,646	4,042	3,162	3,834
		E+00	E+01	E-03	E-02	E-04	E-03	E-07	E-15	E-04	E-02	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
FINAL 1:1	8,00	1,051	5,382	2,852	1,268	2,714	1,186	6,345	4,120	2,111	1,461	3,805	5,732	4,068	8,710	1,415
		E+06	E+04	E-02	E-04	E-08	E-03	E-04	E-09	E-08	E-03	E-04	E-06	E-03	E-08	E-07
	8,50	4,026	1,204	2,763	3,442	6,862	1,059	1,983	4,461	3,221	8,261	3,927	1,620	4,047	3,020	3,942
		E+05	E+04	E-02	E-04	E-08	E-03	E-04	E-10	E-08	E-04	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07
	9,00	5,941	6,969	2,109	4,293	3,550	3,412	3,966	5,529	1,599	2,474	3,622	2,328	3,608	1,862	6,418
		E+04	E+02	E-02	E-03	E-07	E-04	E-06	E-13	E-07	E-04	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,50	1,158	1,402	1,122	1,101	9,688	1,955	4,770	1,394	4,284	1,358	3,608	7,718	2,506	3,890	3,088
		E+04	E+02	E-02	E-02	E-07	E-04	E-07	E-14	E-07	E-04	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	1,362	3,928	4,030	1,457	2,959	1,654	1,117	9,044	1,383	1,162	2,879	1,370	1,227	1,072	1,135
		E+03	E+01	E-03	E-02	E-06	E-04	E-07	E-16	E-06	E-04	E-04	E-03	E-03	E-10	E-04
	10,50	1,462	3,750	4,439	1,645	3,037	1,694	1,181	1,024	1,562	1,139	1,134	1,383	1,255	1,148	1,189
		E+01	E+00	E-04	E-02	E-05	E-04	E-08	E-17	E-05	E-04	E-04	E-03	E-04	E-11	E-03
1:2	8,00	1,177	1,730	2,751	1,868	2,338	6,912	2,587	1,220	1,015	4,044	4,032	8,352	4,063	6,310	1,301

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
		E+06	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-04	E-09	E-07	E-03	E-04	E-06	E-03	E-08	E-07
	8,50	8,153	1,160	2,571	9,872	3,153	1,555	9,529	7,199	4,602	3,657	4,249	4,910	3,981	1,023	8,024
		E+05	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-06	E-12	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07
	9,00	3,319	6,594	1,809	5,965	5,450	3,134	2,224	1,932	3,818	3,594	4,269	3,564	3,357	1,175	6,989
		E+05	E+04	E-02	E-03	E-08	E-05	E-07	E-14	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,50	1,197	4,067	1,051	1,129	8,776	1,536	3,339	8,935	1,243	3,570	4,107	8,291	2,387	3,631	2,261
		E+05	E+04	E-02	E-02	E-08	E-05	E-08	E-16	E-05	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	1,183	1,066	3,619	1,380	3,059	1,549	9,656	7,347	4,063	3,259	4,179	1,401	1,157	1,023	8,024
		E+04	E+04	E-03	E-02	E-07	E-05	E-09	E-17	E-05	E-03	E-04	E-03	E-03	E-10	E-05
	10,50	3,811	1,439	7,034	1,331	1,846	1,923	2,487	3,969	1,726	2,656	2,941	1,600	2,723	2,138	3,841
		E+02	E+03	E-04	E-02	E-06	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	8,00	1,901	5,505	2,805	9,406	1,475	7,687	5,016	4,060	8,256	8,122	4,066	4,674	4,071	1,122	1,095
		E+06	E+05	E-02	E-05	E-08	E-04	E-04	E-09	E-08	E-03	E-04	E-06	E-03	E-07	E-07
	8,50	9,949	2,707	2,688	3,485	2,701	3,581	5,900	1,196	2,763	7,312	4,135	1,828	4,043	2,818	4,221
		E+05	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-05	E-10	E-07	E-03	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07
	9,00	4,780	1,740	1,924	5,891	4,025	2,302	1,632	1,419	6,342	7,004	4,383	3,538	3,362	1,202	9,927
		E+05	E+05	E-02	E-03	E-08	E-05	E-07	E-14	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,50	1,407	9,221	1,042	1,167	7,404	1,184	2,336	5,633	2,297	6,827	4,203	8,712	2,301	3,311	3,612
		E+05	E+04	E-02	E-02	E-08	E-05	E-08	E-16	E-05	E-03	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	3,616	1,123	1,992	1,798	5,510	1,095	2,702	8,198	1,708	6,189	3,829	1,626	5,355	4,169	2,923
		E+03	E+04	E-03	E-02	E-07	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	10,50	5,318	1,673	1,035	1,955	1,946	1,956	2,495	4,016	2,140	3,255	2,152	1,598	2,669	2,188	6,180
		E+02	E+03	E-03	E-02	E-06	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	8,00	1,079	4,704	2,466	2,923	2,285	3,452	6,667	1,634	4,202	1,075	4,824	1,591	4,048	3,388	3,918
		E+06	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-05	E-10	E-07	E-02	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07
	8,50	7,634	3,611	2,292	1,873	3,003	6,252	1,640	5,363	2,640	1,084	4,678	1,100	3,857	4,571	2,687
		E+05	E+05	E-02	E-03	E-08	E-05	E-06	E-13	E-06	E-02	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,00	4,838	2,871	1,749	5,916	3,616	1,834	1,165	9,169	1,040	1,038	4,930	3,875	3,294	1,096	1,107
		E+05	E+05	E-02	E-03	E-08	E-05	E-07	E-15	E-05	E-02	E-04	E-04	E-03	E-09	E-05
	9,50	1,143	1,257	9,611	1,187	8,409	1,204	2,165	4,842	4,044	1,057	5,128	9,197	2,200	3,090	4,036
		E+05	E+05	E-03	E-02	E-08	E-05	E-08	E-16	E-05	E-02	E-04	E-04	E-03	E-10	E-05
	10,00	2,060	5,493	3,885	1,601	1,885	8,087	4,369	2,947	1,332	1,036	5,053	1,452	1,042	9,333	1,350
		E+04	E+04	E-03	E-02	E-07	E-06	E-09	E-17	E-04	E-02	E-04	E-03	E-03	E-11	E-04
	10,50	1,557	6,935	1,339	1,809	8,595	1,150	1,956	4,190	2,642	5,960	3,217	1,635	3,665	2,951	4,442
		E+03	E+03	E-03	E-02	E-07	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04

Nota: concentrações em mol.L⁻¹.

G.2. Especificação química do ensaio 2 da etapa 2, nos três tempos considerados.

P:Mg		pH ***	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
INICIAL	1:1	8,00	1,887 E+07	3,016 E+06	3,391 E-02	3,313 E-05	1,797 E-09	9,171 E-04	4,502 E-03	2,119 E-07	2,859 E-08	5,419 E-03	5,500 E-04	7,203 E-07	4,536 E-03	4,677 E-07	2,389 E-08
		8,50	1,809 E+07	2,892 E+06	3,391 E-02	3,390 E-05	1,874 E-09	9,348 E-04	4,484 E-03	2,063 E-07	2,925 E-08	5,419 E-03	5,500 E-04	7,371 E-07	4,536 E-03	4,571 E-07	2,445 E-08
		9,00	1,736 E+07	2,774 E+06	3,391 E-02	3,469 E-05	1,953 E-09	9,525 E-04	4,467 E-03	2,008 E-07	2,994 E-08	5,419 E-03	5,500 E-04	7,540 E-07	4,536 E-03	4,467 E-07	2,501 E-08
		9,50	1,664 E+07	2,660 E+06	3,390 E-02	3,549 E-05	2,037 E-09	9,707 E-04	4,448 E-03	1,954 E-07	3,063 E-08	5,419 E-03	5,500 E-04	7,716 E-07	4,536 E-03	4,365 E-07	2,560 E-08
		10,00	1,663 E+07	2,659 E+06	3,390 E-02	3,549 E-05	2,038 E-09	9,710 E-04	4,448 E-03	1,954 E-07	3,063 E-08	5,419 E-03	5,500 E-04	7,718 E-07	4,536 E-03	4,365 E-07	2,560 E-08
		10,50	1,725 E+07	2,758 E+06	3,390 E-02	3,518 E-05	1,965 E-09	9,538 E-04	4,465 E-03	2,011 E-07	3,098 E-08	5,419 E-03	5,500 E-04	7,574 E-07	4,536 E-03	4,467 E-07	2,540 E-08
	1:2	8,00	1,347 E+07	4,307 E+06	3,390 E-02	4,010 E-05	2,516 E-09	1,066 E-03	4,353 E-03	1,706 E-07	6,994 E-08	1,084 E-02	5,500 E-04	8,675 E-07	4,536 E-03	3,890 E-07	2,894 E-08
		8,50	1,296 E+07	4,143 E+06	3,390 E-02	4,075 E-05	2,616 E-09	1,086 E-03	4,333 E-03	1,658 E-07	7,035 E-08	1,084 E-02	5,500 E-04	8,859 E-07	4,536 E-03	3,802 E-07	2,961 E-08
		9,00	1,296 E+07	4,143 E+06	3,390 E-02	4,075 E-05	2,616 E-09	1,086 E-03	4,333 E-03	1,658 E-07	7,035 E-08	1,084 E-02	5,500 E-04	8,859 E-07	4,536 E-03	3,802 E-07	2,961 E-08
		9,50	1,192 E+07	3,812 E+06	3,390 E-02	4,266 E-05	2,843 E-09	1,127 E-03	4,293 E-03	1,568 E-07	7,365 E-08	1,084 E-02	5,500 E-04	9,278 E-07	4,536 E-03	3,631 E-07	3,101 E-08
		10,00	1,285 E+07	4,108 E+06	3,390 E-02	4,163 E-05	2,638 E-09	1,088 E-03	4,331 E-03	1,662 E-07	7,405 E-08	1,084 E-02	5,500 E-04	8,917 E-07	4,536 E-03	3,802 E-07	2,961 E-08
		10,50	1,332 E+07	4,260 E+06	3,390 E-02	4,097 E-05	2,544 E-09	1,069 E-03	4,350 E-03	1,709 E-07	7,357 E-08	1,084 E-02	5,500 E-04	8,742 E-07	4,536 E-03	3,890 E-07	2,894 E-08
	1:3	8,00	2,844 E+07	1,363 E+07	3,392 E-02	2,472 E-05	1,192 E-09	7,660 E-04	4,653 E-03	2,658 E-07	5,663 E-08	1,626 E-02	5,500 E-04	5,720 E-07	4,537 E-03	5,754 E-07	1,772 E-08
		8,50	2,725 E+07	1,306 E+07	3,391 E-02	2,529 E-05	1,245 E-09	7,812 E-04	4,638 E-03	2,589 E-07	5,795 E-08	1,626 E-02	5,500 E-04	5,853 E-07	4,536 E-03	5,623 E-07	1,814 E-08
		9,00	2,625 E+07	1,258 E+07	3,391 E-02	2,569 E-05	1,292 E-09	7,956 E-04	4,624 E-03	2,521 E-07	5,832 E-08	1,626 E-02	5,500 E-04	5,970 E-07	4,536 E-03	5,495 E-07	1,841 E-08
		9,50	2,514 E+07	1,205 E+07	3,391 E-02	2,629 E-05	1,349 E-09	8,115 E-04	4,608 E-03	2,455 E-07	5,967 E-08	1,626 E-02	5,500 E-04	6,111 E-07	4,536 E-03	5,370 E-07	1,884 E-08
		10,00	2,510 E+07	1,203 E+07	3,391 E-02	2,648 E-05	1,351 E-09	8,116 E-04	4,608 E-03	2,458 E-07	6,073 E-08	1,626 E-02	5,500 E-04	6,120 E-07	4,536 E-03	5,370 E-07	1,898 E-08
		10,50	2,402 E+07	1,152 E+07	3,391 E-02	2,710 E-05	1,412 E-09	8,280 E-04	4,591 E-03	2,393 E-07	6,212 E-08	1,626 E-02	5,500 E-04	6,266 E-07	4,536 E-03	5,248 E-07	1,943 E-08

	P:Mg	pH	$\text{NH}_4^+/\text{PO}_4^{3-}$	$\text{Mg}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$	$[\text{NH}_4^+]$	$[\text{NH}_3]$	$[\text{PO}_4^{3-}]$	$[\text{HPO}_4^{2-}]$	$[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$	$[\text{H}_3\text{PO}_4]$	$[\text{MgOH}^+]$	$[\text{Mg}^{2+}]$	$[\text{Ca}^{2+}]$	$[\text{CO}_3^{2-}]$	$[\text{HCO}_3^-]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$
INTERMEDIÁRIO	1:4	8,00	8,009 E+06	5,123 E+06	3,389 E-02	5,035 E-05	4,231 E-09	1,346 E-03	4,074 E-03	1,168 E-07	1,584 E-07	2,168 E-02	5,500 E-04	1,153 E-06	4,535 E-03	2,884 E-07	3,626 E-08
		8,50	8,800 E+06	5,628 E+06	3,389 E-02	4,774 E-05	3,851 E-09	1,294 E-03	4,125 E-03	1,240 E-07	1,490 E-07	2,168 E-02	5,500 E-04	1,093 E-06	4,535 E-03	3,020 E-07	3,428 E-08
		9,00	7,496 E+06	4,795 E+06	3,389 E-02	5,234 E-05	4,521 E-09	1,387 E-03	4,032 E-03	1,106 E-07	1,634 E-07	2,168 E-02	5,500 E-04	1,198 E-06	4,535 E-03	2,754 E-07	3,758 E-08
		9,50	1,552 E+07	9,925 E+06	3,390 E-02	3,561 E-05	2,184 E-09	1,005 E-03	4,414 E-03	1,839 E-07	1,157 E-07	2,168 E-02	5,500 E-04	7,985 E-07	4,536 E-03	4,169 E-07	2,561 E-08
		10,00	1,486 E+07	9,500 E+06	3,390 E-02	3,670 E-05	2,282 E-09	1,025 E-03	4,394 E-03	1,792 E-07	1,205 E-07	2,168 E-02	5,500 E-04	8,185 E-07	4,536 E-03	4,074 E-07	2,640 E-08
		10,50	1,484 E+07	9,488 E+06	3,390 E-02	3,670 E-05	2,285 E-09	1,025 E-03	4,394 E-03	1,791 E-07	1,204 E-07	2,168 E-02	5,500 E-04	8,190 E-07	4,536 E-03	4,074 E-07	2,641 E-08
		8,00	2,957 E+04	4,947 E+03	3,238 E-02	1,558 E-03	1,095 E-06	5,115 E-03	3,034 E-04	2,282 E-10	1,116 E-06	5,418 E-03	5,500 E-04	5,840 E-05	4,419 E-03	9,772 E-09	1,548 E-06
		8,50	8,230 E+03	1,510 E+03	2,951 E-02	4,427 E-03	3,586 E-06	5,316 E-03	9,983 E-05	2,369 E-11	3,407 E-06	5,416 E-03	5,500 E-04	1,742 E-04	4,184 E-03	3,090 E-09	4,822 E-06
	1:1	9,00	2,111 E+03	4,923 E+02	2,319 E-02	1,075 E-02	1,099 E-05	5,375 E-03	3,310 E-05	2,558 E-12	1,058 E-05	5,409 E-03	5,500 E-04	4,579 E-04	3,607 E-03	1,000 E-09	1,480 E-05
		9,50	4,003 E+02	1,573 E+02	1,371 E-02	2,023 E-02	3,424 E-05	5,375 E-03	1,057 E-05	2,602 E-13	3,409 E-05	5,385 E-03	5,500 E-04	9,950 E-04	2,500 E-03	3,162 E-10	4,692 E-05
		10,00	5,575 E+01	4,974 E+01	5,952 E-03	2,799 E-02	1,068 E-04	5,309 E-03	3,310 E-06	2,581 E-14	1,083 E-04	5,311 E-03	5,500 E-04	1,570 E-03	1,248 E-03	1,000 E-10	1,493 E-04
		10,50	4,784 E+00	1,329 E+01	1,804 E-03	3,214 E-02	3,771 E-04	5,041 E-03	8,557 E-07	1,843 E-15	4,094 E-04	5,010 E-03	5,500 E-04	1,791 E-03	3,845 E-04	2,754 E-11	5,697 E-04
		8,00	2,845 E+04	9,532 E+03	3,235 E-02	1,590 E-03	1,137 E-06	5,121 E-03	2,973 E-04	2,220 E-10	2,326 E-06	1,084 E-02	5,500 E-04	5,991 E-05	4,416 E-03	9,772 E-09	1,152 E-06
		8,50	7,965 E+03	2,926 E+03	2,949 E-02	4,454 E-03	3,702 E-06	5,318 E-03	9,786 E-05	2,302 E-11	6,865 E-06	1,083 E-02	5,500 E-04	1,777 E-04	4,177 E-03	3,090 E-09	3,643 E-06
	1:2	9,00	2,073 E+03	9,644 E+02	2,325 E-02	1,069 E-02	1,122 E-05	5,375 E-03	3,294 E-05	2,577 E-12	2,113 E-05	1,082 E-02	5,500 E-04	4,607 E-04	3,601 E-03	1,023 E-09	1,100 E-05
		9,50	3,016 E+02	2,589 E+02	1,254 E-02	2,140 E-02	4,157 E-05	5,369 E-03	8,865 E-06	1,867 E-13	7,812 E-05	1,076 E-02	5,500 E-04	1,092 E-03	2,299 E-03	2,754 E-10	4,088 E-05
		10,00	4,381 E+01	8,570 E+01	5,416 E-03	2,852 E-02	1,236 E-04	5,293 E-03	2,903 E-06	2,036 E-14	2,451 E-04	1,059 E-02	5,500 E-04	1,619 E-03	1,128 E-03	9,120 E-11	1,235 E-04
		10,50	3,262 E+00	2,129 E+01	1,514 E-03	3,243 E-02	4,642 E-04	4,955 E-03	6,806 E-07	1,202 E-15	9,575 E-04	9,881 E-03	5,500 E-04	1,768 E-03	3,071 E-04	2,291 E-11	4,915 E-04
	1:3	8,00	2,621 E+04	1,314 E+04	3,243 E-02	1,513 E-03	1,237 E-06	5,145 E-03	2,731 E-04	1,841 E-10	2,748 E-06	1,626 E-02	5,500 E-04	6,379 E-05	4,408 E-03	9,120 E-09	1,528 E-06

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
FINAL	8,50	8,223 E+03	4,463 E+03	2,994 E-02	3,999 E-03	3,641 E-06	5,317 E-03	9,863 E-05	2,311 E-11	7,815 E-06	1,625 E-02	5,500 E-04	1,731 E-04	4,187 E-03	3,162 E-09	4,359 E-06
	9,00	2,059 E+03	1,403 E+03	2,381 E-02	1,013 E-02	1,157 E-05	5,376 E-03	3,170 E-05	2,358 E-12	2,519 E-05	1,623 E-02	5,500 E-04	4,675 E-04	3,588 E-03	1,000 E-09	1,385 E-05
	9,50	3,959 E+02	4,426 E+02	1,447 E-02	1,947 E-02	3,655 E-05	5,373 E-03	1,002 E-05	2,356 E-13	7,939 E-05	1,618 E-02	5,500 E-04	1,015 E-03	2,463 E-03	3,162 E-10	4,380 E-05
	10,00	4,471 E+01	1,245 E+02	5,733 E-03	2,821 E-02	1,282 E-04	5,288 E-03	2,752 E-06	1,797 E-14	2,914 E-04	1,597 E-02	5,500 E-04	1,636 E-03	1,106 E-03	8,710 E-11	1,592 E-04
	10,50	6,112 E+00	4,275 E+01	2,205 E-03	3,174 E-02	3,607 E-04	5,058 E-03	9,019 E-07	2,036 E-15	8,360 E-04	1,542 E-02	5,500 E-04	1,824 E-03	4,215 E-04	3,020 E-11	4,685 E-04
	8,00	2,759 E+04	1,840 E+04	3,251 E-02	1,433 E-03	1,178 E-06	5,128 E-03	2,905 E-04	2,133 E-10	3,599 E-06	2,167 E-02	5,500 E-04	6,031 E-05	4,415 E-03	1,000 E-08	1,466 E-06
	8,50	7,614 E+03	5,544 E+03	2,975 E-02	4,185 E-03	3,908 E-06	5,322 E-03	9,379 E-05	2,129 E-11	1,128 E-05	2,167 E-02	5,500 E-04	1,825 E-04	4,168 E-03	3,090 E-09	4,659 E-06
	9,00	1,967 E+03	1,799 E+03	2,366 E-02	1,028 E-02	1,203 E-05	5,376 E-03	3,095 E-05	2,285 E-12	3,498 E-05	2,164 E-02	5,500 E-04	4,780 E-04	3,567 E-03	1,000 E-09	1,433 E-05
	9,50	3,676 E+02	5,661 E+02	1,400 E-02	1,994 E-02	3,808 E-05	5,371 E-03	9,804 E-06	2,307 E-13	1,204 E-04	2,156 E-02	5,500 E-04	1,033 E-03	2,425 E-03	3,162 E-10	4,696 E-05
	10,00	4,949 E+01	1,742 E+02	6,050 E-03	2,789 E-02	1,222 E-04	5,294 E-03	2,973 E-06	2,158 E-14	3,841 E-04	2,129 E-02	5,500 E-04	1,611 E-03	1,164 E-03	9,772 E-11	1,523 E-04
	10,50	3,996 E+00	4,527 E+01	1,783 E-03	3,216 E-02	4,462 E-04	4,972 E-03	7,261 E-07	1,386 E-15	1,477 E-03	2,020 E-02	5,500 E-04	1,801 E-03	3,363 E-04	2,570 E-11	5,997 E-04
	8,00	6,484 E+05	2,144 E+04	3,044 E-02	2,256 E-04	4,695 E-08	1,516 E-03	6,262 E-04	3,310 E-09	3,515 E-08	1,007 E-03	4,333 E-05	8,690 E-06	4,520 E-03	6,761 E-08	2,382 E-07
	8,50	2,153 E+05	5,680 E+03	2,932 E-02	6,728 E-04	1,361 E-07	1,406 E-03	1,847 E-04	3,082 E-10	8,127 E-08	7,733 E-04	9,333 E-05	2,699 E-05	4,482 E-03	2,138 E-08	7,350 E-07
	9,00	4,604 E+04	1,170 E+03	2,135 E-02	5,625 E-03	4,636 E-07	4,270 E-04	4,962 E-06	7,269 E-13	6,600 E-07	5,427 E-04	1,933 E-04	2,713 E-04	3,986 E-03	1,862 E-09	8,373 E-06
	9,50	5,132 E+03	1,401 E+02	1,086 E-02	1,370 E-02	2,117 E-06	4,115 E-04	1,006 E-06	3,089 E-14	1,732 E-06	2,966 E-04	1,867 E-04	8,835 E-04	2,730 E-03	3,890 E-10	3,994 E-05
	10,00	4,376 E+02	2,376 E+01	3,350 E-03	1,841 E-02	7,655 E-06	3,483 E-04	1,998 E-07	1,445 E-15	4,777 E-06	1,819 E-04	1,700 E-04	1,603 E-03	1,158 E-03	9,120 E-11	1,740 E-04
	10,50	8,474 E+00	1,816 E+00	4,870 E-04	1,937 E-02	5,746 E-05	3,733 E-04	3,148 E-08	3,457 E-17	2,233 E-05	1,043 E-04	9,333 E-05	1,547 E-03	1,612 E-04	1,380 E-11	1,282 E-03
	8,00	8,363 E+05	1,650 E+05	2,659 E-02	2,900 E-04	3,180 E-08	7,083 E-04	2,066 E-04	7,904 E-10	2,916 E-07	5,246 E-03	2,167 E-04	1,245 E-05	4,512 E-03	4,898 E-08	2,299 E-07
	8,50	6,234	1,209	2,550	1,269	4,090	1,906	1,144	8,855	1,137	4,944	4,533	5,837	4,419	1,000	1,126

P:Mg	pH	NH ₄ ⁺ / PO ₄ ³⁻	Mg ²⁺ / PO ₄ ³⁻	[NH ₄ ⁺]	[NH ₃]	[PO ₄ ³⁻]	[HPO ₄ ²⁻]	[H ₂ PO ₄ ⁻]	[H ₃ PO ₄]	[MgOH ⁺]	[Mg ²⁺]	[Ca ²⁺]	[CO ₃ ²⁻]	[HCO ₃ ⁻]	[H ⁺]	[OH ⁻]
		E+05	E+05	E-02	E-03	E-08	E-04	E-05	E-12	E-06	E-03	E-04	E-05	E-03	E-08	E-06
	9,00	2,728	8,183	1,704	7,219	6,248	3,400	2,390	2,168	9,989	5,113	5,348	4,165	3,690	1,175	9,583
		E+05	E+04	E-02	E-03	E-08	E-05	E-07	E-14	E-06	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-06
	9,50	4,336	3,047	6,724	1,272	1,551	1,917	3,046	6,218	4,144	4,725	5,207	1,118	2,240	2,630	4,281
		E+04	E+04	E-03	E-02	E-07	E-05	E-08	E-16	E-05	E-03	E-04	E-03	E-03	E-10	E-05
	10,00	2,313	6,383	1,548	1,444	6,692	1,685	5,463	2,279	1,866	4,271	4,743	1,759	7,178	5,370	2,097
		E+03	E+03	E-03	E-02	E-07	E-05	E-09	E-17	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	10,50	1,048	4,664	4,385	1,436	4,186	3,036	2,868	3,533	3,132	1,952	1,062	1,638	1,935	1,585	7,104
		E+02	E+02	E-04	E-02	E-06	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
1:3	8,00	1,276	4,599	2,968	1,717	2,327	8,472	4,003	2,451	2,593	1,070	3,118	7,503	4,522	8,128	1,902
		E+06	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-04	E-09	E-07	E-02	E-04	E-06	E-03	E-08	E-07
	8,50	7,101	2,583	2,771	4,164	3,903	5,397	9,581	2,176	6,058	1,008	4,776	1,972	4,497	3,020	4,908
		E+05	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-05	E-10	E-07	E-02	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07
	9,00	3,795	1,898	1,927	6,788	5,079	3,014	2,291	2,224	1,360	9,638	4,942	3,846	3,756	1,288	1,148
		E+05	E+05	E-02	E-03	E-08	E-05	E-07	E-14	E-05	E-03	E-04	E-04	E-03	E-09	E-05
	9,50	8,373	9,231	8,722	1,404	1,042	1,360	2,272	4,834	6,215	9,616	4,478	1,082	2,321	2,818	5,239
		E+04	E+04	E-03	E-02	E-07	E-05	E-08	E-16	E-05	E-03	E-04	E-03	E-03	E-10	E-05
	10,00	2,087	1,114	1,477	1,720	7,077	1,317	3,132	9,492	3,819	7,887	3,549	1,805	5,491	3,981	3,776
		E+03	E+04	E-03	E-02	E-07	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
1:4	10,50	4,835	2,391	9,044	2,010	1,870	1,866	2,436	4,159	4,528	4,473	1,260	1,758	2,894	2,239	7,311
		E+02	E+03	E-04	E-02	E-06	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	8,00	1,281	7,007	2,974	1,814	2,322	8,275	3,957	2,542	4,717	1,627	5,473	7,565	4,522	8,511	2,046
		E+06	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-04	E-09	E-07	E-02	E-04	E-06	E-03	E-08	E-07
	8,50	7,470	4,266	2,738	5,610	3,665	3,728	4,986	8,756	1,371	1,564	5,074	2,640	4,484	2,344	6,806
		E+05	E+05	E-02	E-04	E-08	E-04	E-05	E-11	E-06	E-02	E-04	E-05	E-03	E-08	E-07
	9,00	4,099	3,444	1,792	6,948	4,373	2,356	1,663	1,535	2,479	1,506	4,842	4,122	3,700	1,230	1,284
		E+05	E+05	E-02	E-03	E-08	E-05	E-07	E-14	E-05	E-02	E-04	E-04	E-03	E-09	E-05
	9,50	1,054	1,732	8,896	1,330	8,443	1,195	2,219	5,402	9,481	1,463	4,594	1,030	2,427	3,236	4,952
		E+05	E+05	E-03	E-02	E-08	E-05	E-08	E-16	E-05	E-02	E-04	E-03	E-03	E-10	E-05
	10,00	2,482	1,976	1,601	1,706	6,448	1,289	3,384	1,166	5,951	1,274	2,853	1,794	5,964	4,571	3,530
		E+03	E+04	E-03	E-02	E-07	E-05	E-09	E-17	E-04	E-02	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04
	10,50	6,061	3,945	9,821	1,942	1,620	1,753	2,534	4,899	5,831	6,392	1,609	1,776	3,223	2,570	6,626
		E+02	E+03	E-04	E-02	E-06	E-05	E-09	E-18	E-04	E-03	E-04	E-03	E-04	E-11	E-04

Nota: concentrações em mol.L⁻¹.