

II-016 - RECUPERAÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO COMO ESTRUVITA UTILIZANDO COMPOSTO INDUSTRIAL DE MAGNÉSIA – OPERAÇÃO EM SEMI-CONTÍNUO

Samuel Rodrigues Castro⁽¹⁾

Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos - Universidade Federal de Minas Gerais. Pesquisador em Tecnologia do Instituto SENAI de Tecnologia em Meio Ambiente (Campus CETEC) e Professor Adjunto do Centro Universitário UNA – Belo Horizonte (MG), Brasil.

Liséte Celina Lange

Doutora em Tecnologia Ambiental – University of London. Professora Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte (MG), Brasil.

Endereço⁽¹⁾: Av. José Cândido da Silveira, 2000 – Horto Florestal – Belo Horizonte – Minas Gerais - CEP: 31035-536 - Brasil - Tel: +55 (31) 3489-2125 - e-mail: samuc2000@yahoo.com.br

RESUMO

O processo físico-químico de precipitação de estruvita é uma técnica com elevado potencial para remoção de nutrientes, podendo ser empregado em diferentes tipologias de efluentes. O presente estudo teve por objetivo a avaliação em escala piloto de um sistema reacional contendo um reator de leito fluidizado, operado em semi-contínuo. Utilizou-se um composto industrial com elevado teor de magnésia e baixo custo como fonte reagente alternativa de magnésio e alcalinidade necessários ao processo de precipitação. A recuperação de nutrientes foi verificada a partir de um efluente sintético, rico em N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , e a qualidade dos cristais gerados, com a identificação do mineral de interesse – estruvita. O adequado controle operacional do pH (8,2–8,3) pela adição automatizada da suspensão de Mg(OH)_2 possibilitou remoções de N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} que atingiram valores médios iguais a 66,6% e 74,0%, respectivamente. Os sólidos recuperados no processo apresentaram pureza considerável, superior a 90% de estruvita nas três frações granulométricas avaliadas.

PALAVRAS-CHAVE: Recuperação de Nutrientes, Precipitação Química, Estruvita, Magnésia Industrial, Reator de Leito Fluidizado.

INTRODUÇÃO

A remoção de nutrientes de efluentes líquidos tem se tornado um desafio em função das maiores restrições e critérios de disposição estabelecidos pelos órgãos ambientais. Embora os tratamentos biológicos convencionais sejam economicamente viáveis para grandes volumes, muitas das vezes, não têm a eficiência desejada devido a altas concentrações de N-NH_4^+ e a presença de substâncias tóxicas. Assim, o desenvolvimento de novas técnicas na recuperação de nutrientes é essencial ao cenário atual (KUMAR, PAL, 2013).

De acordo com Le Corre *et al.* (2009), existem vários estudos em escala de laboratório e piloto, com foco na avaliação do potencial tecnológico de recuperação de nutrientes a partir de efluentes concentrados, através da precipitação de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

A literatura tem apontado os reatores de leitos fluidizados como sistemas mais comumente empregados em estudos envolvendo processos de precipitação de estruvita. Tais reatores favorecem o crescimento dos cristais com a minimização da força de cisalhamento entre as partículas, quando comparados a sistemas recirculados, e como vantagem, possibilitam a manipulação e o ajuste externo do gradiente de supersaturação, parâmetro termodinâmico de grande importância ao processo (MYERSON, 2002).

Su *et al.* (2014) avaliaram a remoção de fosfatos pela recuperação de estruvita em reator de leito fluidizado e verificaram que o ajuste de parâmetros operacionais como pH e razão molar Mg:P na alimentação influenciam na eficácia do processo.

Doino *et al.* (2011), avaliaram a precipitação de estruvita em reator de leito fluidizado, alimentado com soluções sintéticas, por meio de experimentos desenvolvidos em escala-piloto. Tais estudos demonstraram elevada capacidade de tratamento, evidenciada pela remoção de fósforo na faixa de 97 – 98%. O sistema reator demonstrou-se estável, sem a necessidade de controles sofisticados. Os autores destacaram a importância dos resultados obtidos para um possível *scale up* do processo.

Sabe-se que operações em contínuo atendem e se adequam melhor às necessidades reais de processos em escala industrial. Nesse sentido, estudos em escala laboratorial e em escala piloto são etapas prévias importantes na avaliação de sistemas reacionais e têm como objetivo garantir que o investimento feito seja condizente com o retorno esperado. Um reator destinado à precipitação de estruvita, bem instalado e dimensionado a condições específicas da linha de tratamentos de efluentes a qual está integrado, favorece a recuperação efetiva de nutrientes e minimiza problemas operacionais associados ao processo, apresentando um considerável potencial econômico (BHUIYAN; MAVINIC, 2008).

Diante do exposto, o presente trabalho tem por objetivo avaliar a recuperação de nitrogênio e fósforo como estruvita a partir de uma solução sintética que simula condições reais de efluentes oriundos da digestão anaeróbia em estações de tratamentos de efluentes industriais. A operação foi realizada em escala piloto em reator de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo, devidamente processada, como fonte de alcalinidade e íons magnésio.

MATERIAL E MÉTODOS

Um composto industrial de magnésia (MgO), potencial reagente alternativo à precipitação química de estruvita, por conter elevado teor de MgO (aproximadamente 80%), foi utilizado em uma reação prévia de hidratação, para a obtenção de uma suspensão de $Mg(OH)_2$, empregada como fonte de íons de magnésio e alcalinidade no processo de precipitação química de estruvita. A reação de hidratação foi realizada de acordo com Castro *et al.* (2015) e sua caracterização encontra-se na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização da Suspensão de $Mg(OH)_2$ utilizada como fonte alcalinidade e íons magnésio no processo de precipitação da estruvita.

PARÂMETROS	SUSPENSÃO $Mg(OH)_2$
pH	8,87
Densidade ($kg.L^{-1}$)	1,41
Conversão a $Mg(OH)_2$ (%)	50,6
SST (%)	52,8
$Mg(OH)_2$ (kg) / Suspensão (kg)	0,212

O sistema de reação, operado em escala piloto, é demonstrado na Figura 1. Trata-se de um reator de leito fluidizado, operado de forma semi-contínua, 8 horas.dia⁻¹. O reator, feito em acrílico, apresenta duas seções distintas, da base ao topo, e possui uma capacidade volumétrica de 1,4 L. As mudanças no diâmetro promovem turbulência e garantem a agitação do meio reacional, além de auxiliar na classificação granulométrica das partículas. Na medida em que os cristais aumentam de tamanho, são capazes de superar as velocidades mais elevadas de fluxo ascendente e tendem a mover-se para as camadas inferiores, onde são purgados (BRITTON *et al.*, 2005).

O controle de vazão das bombas utilizadas foi realizado de forma a manter a fluidização das partículas presentes no meio reacional e a alimentação dentro da capacidade de operação do sistema, máximo de 55 L alimentados diariamente.

Um decantador secundário, com capacidade de 31,7 L, contribuiu na eficiência do sistema, com a redução do consumo de reagentes e otimização da reação, promovendo a recirculação de sólidos finos, da suspensão de $Mg(OH)_2$ e de nutrientes contidos na alimentação, que não foram recuperados na forma de sólidos em uma primeira passagem pelo reator.

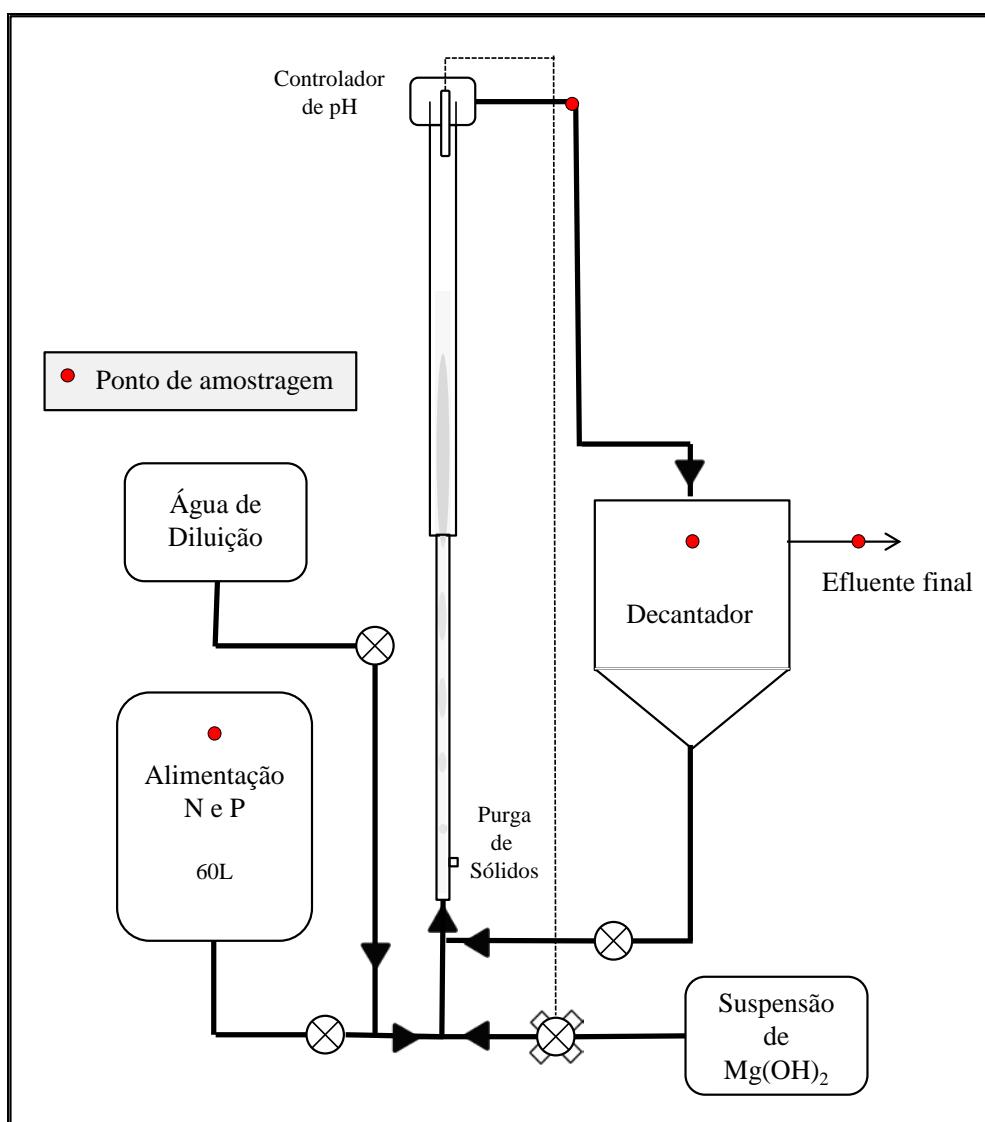


Figura 1: Sistema operacional operado em escala piloto – reator de leito fluidizado.

Toda a alimentação foi realizada pela base do reator. Uma solução rica em nitrogênio e fósforo foi alimentada, continuamente, durante o período de operação a uma vazão média de cerca de 7 L.h^{-1} , simulando efluentes reais da etapa de digestão anaeróbia em estações de tratamento (PASTOR *et al.*, 2010). Como reagente de baixo custo na obtenção das soluções de alimentação, utilizou-se o fertilizante KristaTM MAP.

A suspensão de Mg(OH)_2 , obtida pela reação de hidratação do MgO industrial, foi utilizada como fonte de íons de magnésio e alcalinidade, sendo alimentada de acordo com o monitoramento e controle automatizado de pH, mantido continuamente. Tem-se que íons H^+ são subprodutos dessa reação de precipitação química que, liberados no meio reacional, promovem uma queda no valor de pH com o surgimento das moléculas de estruvita (STRATFUL; SCRIMSHAW; LESTER, 2001).

O efluente do reator foi destinado a um tanque de homogeneização onde amostras diárias, ao final da operação, foram coletadas e destinadas à avaliação da remoção dos nutrientes e análise do desempenho do sistema. Esse reator de leito fluidizado destinado à precipitação de estruvita foi operado sob duas condições distintas, assim denominadas: *Etapa 1* e *Etapa 2*. O resumo das principais condições operacionais é apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Condições operacionais em escala piloto – reator de leito fluidizado.

PARÂMETROS	ETAPA 1	ETAPA 2
Controle de Ph	8,2 – 8,3	
TRH reator (min)	1,5	
TRH total: reator + decantador (min)	97,2	
Relação de recirculação: (Recirculação/Alimentação)	1,8	
[P-PO ₄ ³⁻] (mg.L ⁻¹)	135,1	167,9
[NH ₄ ⁺] (mg.L ⁻¹)	58,9	83,5
Adição de sementes (g)	-	8

A recuperação de nutrientes, N-NH₄⁺ e P-PO₄³⁻, e a precipitação de estruvita foram avaliadas através do percentual de remoção das espécies envolvidas. De acordo com os pontos de amostragem previamente definidos, amostras de 10 mL foram coletadas e rapidamente processadas, filtradas e destinadas às análises. A operação foi realizada a uma temperatura ambiente de 20 (± 3) °C. Os sólidos obtidos foram filtrados (filtro milipore AP-40), lavados com água destilada e secos a 40°C até manterem massa constante. Amostras foram analisadas por Difração de raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada à Espectroscopia de Energia Dispersiva (MEV/EDS) para a possível identificação do mineral de interesse, a estruvita.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Com aproximadamente 30 dias de operação, obteve-se os resultados apresentados na Figura 2, que demonstra o monitoramento do pH, além das concentrações de P-PO₄³⁻ na alimentação e no efluente, o que possibilita a avaliação da remoção de nutrientes através do processo de precipitação química de estruvita.

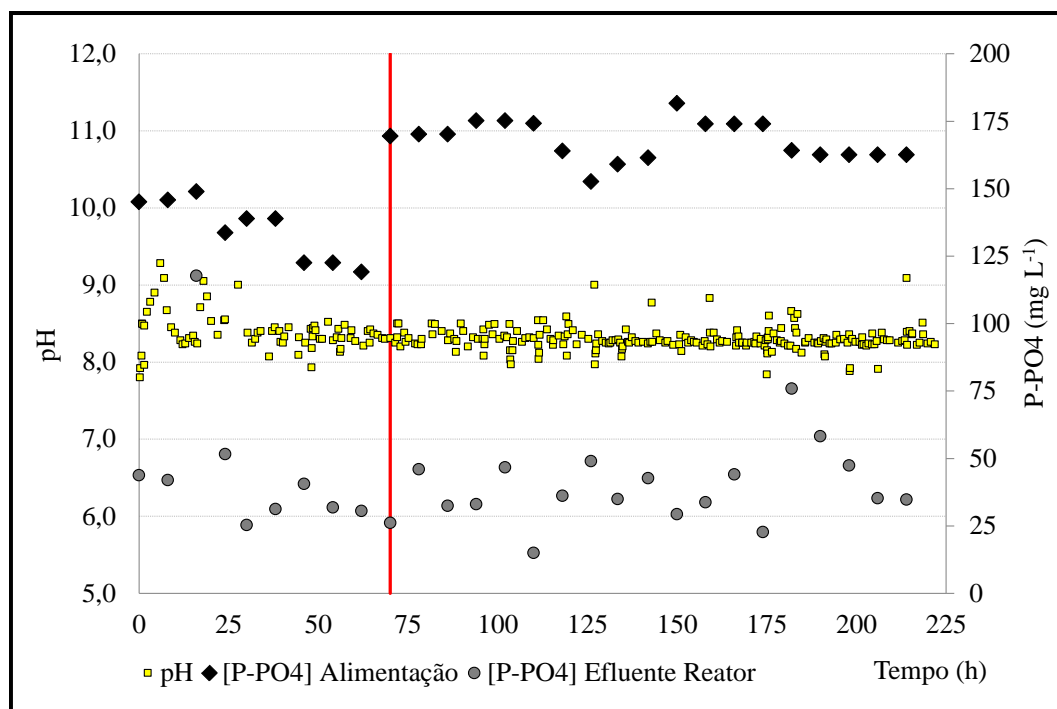


Figura 2: Operação em semi-contínuo – monitoramento do pH e concentrações de fósforo em função do tempo de operação.

Um bom controle do pH foi também observado nesse sistema, realizado pela adição controlada da suspensão de Mg(OH)₂, que se manteve em uma faixa de 8,0 – 9,0, apresentando maiores variações no *startup* diário das operações, com valores elevados, que indicam um resíduo da suspensão no meio reacional. Estudos demonstram que valores de pH, superiores a 9,0, fomentam a co-precipitação de sólidos além da estruvita, tais como, carbonatos e fosfatos (CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013).

Com a avaliação das concentrações de P-PO_4^{3-} no efluente do reator, pode-se observar uma queda considerável nos valores desse parâmetro em relação à alimentação, já na primeira etapa, com apenas uma passagem do efluente no leito fluidizado de reação. Com um TRH no reator de apenas 1,5 min, observa-se que o sistema possibilita uma elevada taxa de reação.

Os percentuais médios de remoção de nutrientes referentes às duas etapas são apresentados na Figura 3.

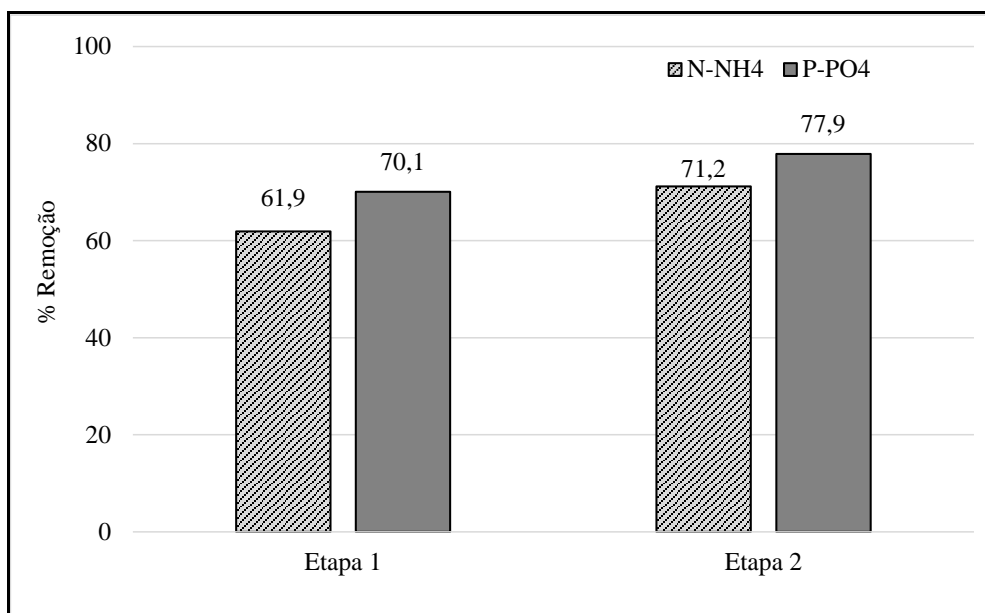


Figura 3: Reator de leito fluidizado - remoção de nutrientes em reator de leito fluidizado com a utilização de fonte reagente alternativa na precipitação de estruvita.

Observou-se consideráveis remoções de P-PO_4^{3-} com percentuais superiores às remoções de N-NH_4^+ , para as duas condições trabalhadas. Na *Etapa 2* observou-se um pequeno incremento nos percentuais médios de remoção, que pode ter sido devido à inserção de cristais de estruvita no meio reacional.

Com a análise estequiométrica, verificou-se que na *Etapa 1*, obteve-se remoções médias de 61,9% de N-NH_4^+ e 70,1% de P-PO_4^{3-} , resultados que correspondem em termos molares a 2,60 e 3,06 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Avaliando os resultados obtidos na *Etapa 2*, a remoção média de nutrientes atingiu valores de 71,2% de N-NH_4^+ e 77,9% de P-PO_4^{3-} , resultados que correspondem a remoções de 4,24 e 4,22 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Para os dois casos observa-se uma coerência nos resultados, em função da formação de estruvita, que demonstram uma razão estequiométrica $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ muito próxima de 1,0, sendo mais evidente nos resultados obtidos na *Etapa 2*. Tratando-se da unidade trabalhada, a diferença aqui também pode ser facilmente explicada por possíveis erros operacionais de pesagem, transferências de frascos e/ou análises.

Nesse sistema, a eficiência do processo também foi avaliada em termos do consumo médio da suspensão de Mg(OH)_2 . Os resultados são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3: Índices de consumo das suspensões de Mg(OH)_2 nas diferentes etapas de operação.

EFICIÊNCIA	ETAPA 1	ETAPA 2
$\text{kg - Mg(OH)}_2 \text{ adicionado} / \text{kg - P-PO}_4^{3-} \text{ precipitado}$	3,0	2,8
$\text{mol - Mg(OH)}_2 \text{ adicionado} / \text{mol - P-PO}_4^{3-} \text{ precipitado}$	1,6	1,5

Na *Etapa 1* foi observado um consumo mássico de 3,0 kg de Mg(OH)_2 , contido na suspensão hidratada, por quilograma de P-PO_4^{3-} removido pela precipitação. Na *Etapa 2* houve uma melhora nesse índice. Foi observado um consumo inferior de suspensão, cerca de 2,8 kg de Mg(OH)_2 por quilograma de P-PO_4^{3-} removido. Assim, em termos estequiométricos, essa última etapa demonstrou uma condição operacional que resultou em um valor para a relação $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ igual a 1,5. A inserção de cristais de estruvita ao meio

reacional, *Etapa 2*, pode ter contribuído na redução do consumo de $Mg(OH)_2$ em suspensão, fonte reagente alternativa de alcalinidade e de íons magnésio ao meio reacional.

Amostras de sólidos foram tomadas periodicamente e analisadas por microscopia ótica. Foram observadas partículas com diferentes frações granulométricas, o que dificultou um acompanhamento visual do crescimento. Assim, os sólidos recuperados ao final da operação no leito do reator, cerca de 99,3 g, foram processados adequadamente, lavados e secos a 40°C, e classificados em três faixas granulométricas. A análise demonstra que a faixa granulométrica mais representativa da amostra encontra-se entre 0,5 – 1,0 mm.

Amostras dos sólidos classificados foram destinadas às análises de MEV e os resultados são apresentados na Figura 4.

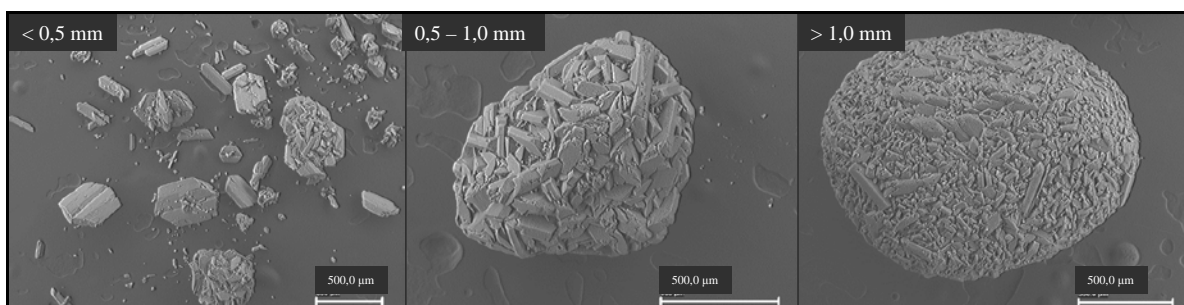


Figura 4: MEV – análise dos cristais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.

Os resultados das análises indicam que a configuração desse sistema e o *desing* do reator favorecem o crescimento dos cristais apesar de demonstrarem eficiência moderada para a remoção de nutrientes quando comparado à literatura (DOINO *et al.* 2011).

Observa-se a presença de sistemas cristalinos ortorrômnicos, visivelmente identificados nas partículas de menor granulometria. As partículas superiores a 0,5 mm apresentam uma morfologia capaz de corroborar o mecanismo de crescimento dos cristais, pela incorporação de partículas à estrutura maior ocorrendo por reações de superfície, formando, assim, uma grande aglomeração de pequenas formações cristalinas. Além disso, nota-se uma forma de partículas predominantemente esférica, devido às forças de cisalhamento presentes no reator, relacionadas ao comportamento hidráulico do leito fluidizado.

Uma análise dos sólidos por EDS identificou, ainda, traços de elementos como alumínio, silício, cálcio, potássio e ferro, que podem ser oriundos do MgO industrial utilizado no preparo das suspensões de $Mg(OH)_2$, fonte reagente alternativa. A Figura 5 demonstra o difratograma resultante da análise de DRX.

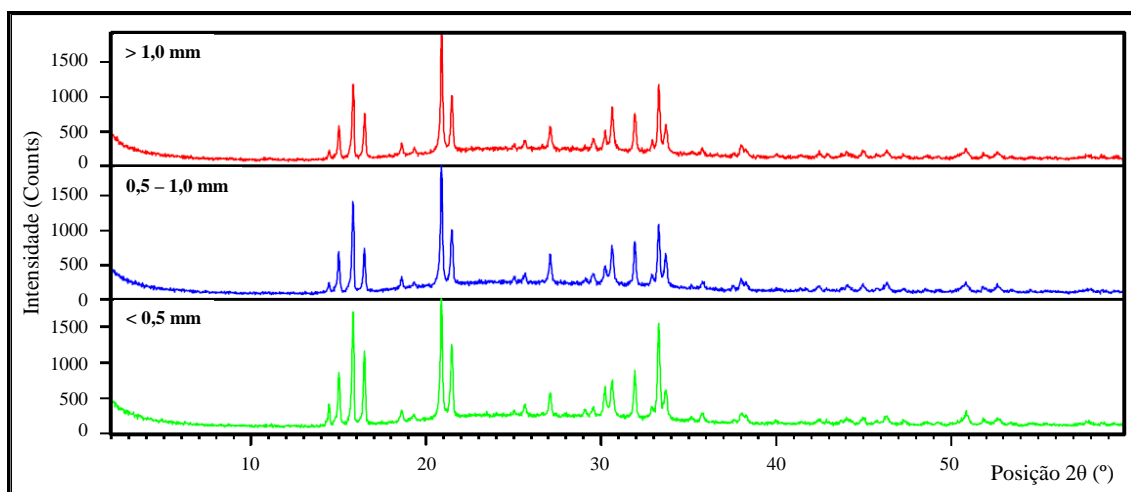


Figura 5: DRX – análise dos cristais recuperados ao final da operação, classificados granulometricamente.

Uma análise mais criteriosa da Figura 5 foi realizada utilizando-se o software *HighScore Plus 3.0d* e a identificação das fases presentes na amostra sólida analisada foi possível através de uma análise semi-quantitativa, apresentada na Tabela 4.

Tabela 4: Condições operacionais em escala piloto – reator de leito fluidizado.

MINERAIS	COMPOSIÇÃO (%)		
	< 0,5 mm	0,5 – 1,0 mm	> 1,0 mm
Estruvita	92	96	90
Brucita	4	4	5
Quartzo	4	-	5

Pela análise semi-quantitativa a formação de cristais de estruvita foi comprovada, apresentando um grau de pureza considerável, superior a 90% nas três frações analisadas. Observou-se que a fração mais representativa, partículas de tamanho na faixa de 0,5 – 1,0 mm, apresentou cristais de maior pureza, cerca de 96% de estruvita. Resultados das análises da solução obtida pela dissolução dos sólidos em ácido nítrico corroboraram as análises semi-quantitativas.

CONCLUSÕES

Com o presente trabalho, conclui-se:

- O sistema operacional constituído por reator de leito fluidizado, operado em semi-contínuo e em escala piloto, promoveu remoções de N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} que atingiram valores médios iguais a 66,6% e 74,0%, respectivamente.
- O reator de leito fluidizado apresentou um *design* que proporcionou o crescimento dos cristais, sendo a maior fração das partículas dentro da faixa granulométrica entre 0,5 e 1,0 mm. Há de se considerar, ainda, que a inserção de cristais de estruvita no meio reacional, *Etapa 2*, pode ter contribuído para esse resultado.
- Com relação à suspensão de Mg(OH)_2 utilizada como fonte de alcalinidade e de íons de magnésio à reação de precipitação, o reator de leito fluidizado promoveu um consumo moderado desse reagente alternativo, indicado pela relação molar de Mg(OH)_2 adicionado / P-PO_4^{3-} precipitado, com valor igual a 1,5.
- Análises instrumentais dos sólidos obtidos comprovaram a formação de cristais característicos à estruvita, em considerável grau de pureza, que permite seu emprego como potencial fertilizante.

De um modo geral, o sistema de reação avaliado possibilitou a recuperação de nutrientes e a obtenção de cristais de estruvita em semi-contínuo, um estudo que provê informações substanciais para um possível *scale up* da operação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BHUIYAN, M. I. H; MAVINIC, D. S. Assessing struvite precipitation in a pilot-scale fluidized bed crystallizer. *Environmental Technology*, v. 29, n. 11, p. 1157-1167, 2008.
2. 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. *Environmental Engineering and Science*, v. 4, p. 265-277, 2005.
3. CASTRO, S.R; ARAÚJO, M.A.C.; LANGE, L.C. Evaluation of the hydration process of an industrial magnesia compound to obtain struvite: a technique for recovering nutrients. *R. Esc. Minas*, v. 68 (1), p. 77-84, 2015.
4. CRUTCHIK, D.; SANCHEZ, A.; GARRIDO, J. M. Simulation and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 118, p. 81-88, 2013.
5. DOINO, V.; MOZET, K.; MUHR, H.; PLASARI, E. Study on struvite precipitation in a mechanically stirring fluidized bed reactor. *Chemical Engineering*, v. 24, p. 2-7, 2011.

6. KUMAR, R.; PAL, P. Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. *Journal of Cleaner Productions*, v. 43, p. 59-70, 2013.
7. 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, p. 433-477, 2009.
8. MYERSON, A. S. *Handbook of industrial crystallization*. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. p. 13.
9. PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*, v. 101, p. 118-125, 2010.
10. SU, C-C.; ABARCA, R.R.M.; LUNA, M.D.G.; LU, M-C. Phosphate recovery from fluidized-bed wastewater by struvite crystallization technology. *J. Taiwan Inst. Chem. Engineers*, v. 45, p. 2395-2402, 2015.
11. STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, v. 35, n. 17, p. 4191-4199, 2001.