

## II-197 - ESTUDO DA VIABILIDADE DA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO POR FORMAÇÃO DE ESTRUVITA EM DIGESTOR ANAERÓBIO DE LODO

**Luciano Dias Xavier<sup>(1)</sup>**

Engenheiro Químico - UFRRJ. Químico – IFRJ. Mestre em Engenharia Ambiental – UFRJ. Doutorando em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos – UFRJ.

**Magali Christe Cammarota**

D.Sc., Professor Associado do Departamento de Engenharia Bioquímica – Escola de Química/UFRJ.

**Lídia Yokoyama**

D.Sc., Professor Associado do Departamento de Processos Inorgânicos – Escola de Química/UFRJ.

**Isaac Volschan Junior**

D.Sc., Professor Associado do Departamento de Recursos Hídricos e Meio Ambiente – Escola Politécnica/UFRJ.

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Athos da Silveira Ramos, nº 149, Centro de Tecnologia - Laboratório de Tratamento de Águas e Reúso de Efluentes (LabTare), Bloco I, sala 124 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro - RJ - CEP: 21941-909 - Brasil - Tel: +55 (21) 2562-7346 - e-mail: ldx1982@poli.ufrj

### RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a recuperação efetiva de fósforo a partir da aplicação controlada de  $Mg(OH)_2$  ou  $MgCl_2$  no sobrenadante da digestão anaeróbia de lodo de esgoto sanitário, na forma de estruvita. A precipitação da estruvita é um processo promissor de remoção de nutrientes e sua posterior recuperação, tendo assim um grande incentivo para sua implementação, visto que o esgoto é uma fonte renovável de fósforo. Avaliou-se a remoção de nitrogênio amoniacal e fosfato em condições equimolares de magnésio, excesso estequiométrico de magnésio de 100 e 200% em relação ao reagente limitante, sob velocidade de agitação de 300 rpm em pH 8, 9 e 10. Realizaram-se ensaios de jar-test em duplicata por 1 hora, com 300 mL de sobrenadante, ajustando-se o pH com solução de NaOH a 20%, sob temperatura ambiente de 25°C. A adição de  $MgCl_2$  foi na razão molar 1:1 em relação ao fosfato, considerando a relação estequiométrica de  $[PO_4^{3-}]:[NH_4^+]$  igual a 0,13 (apresentada pela amostra bruta), sem suplementação de fósforo em pH 10. Nestas condições, foi obtida a melhor relação custo benefício para implementação em escala maior, com remoção de fosfato de 90,6 % e de amônio de 29 %, resultando em um efluente com concentração de 23 mg/L de  $PO_4^{3-}$  e 265 mg/L de  $NH_4^+$ . A massa do precipitado de estruvita obtida foi de 2,48 gramas por litro de sobrenadante. A obtenção de precipitado de estruvita foi confirmada por análise por difração de raios-x.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fósforo, Digestão anaeróbia, Estruvita, Recuperação.

### INTRODUÇÃO

Padrões de descarga de efluentes são cada vez mais revistos e alterados, para obrigar as estações de tratamento de esgotos a remover nutrientes, como nitrogênio e fósforo, de seus efluentes. As agências de proteção ambiental impõem cada vez normas mais rigorosas como medidas mitigadoras atreladas à remoção de nutrientes, contribuindo para a pesquisa e desenvolvimento de processos de tratamento mais eficientes na remoção de fósforo e nitrogênio. Uma consequência direta da redução das concentrações de fósforo do tratamento da fase líquida do esgoto é o aumento das concentrações de fósforo, nitrogênio e magnésio no lodo gerado na fase sólida nas Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) (VAN HAANDEL & MARAIS, 1999; DOYLE & PARSONS, 2002).

No tratamento de esgoto convencional, várias rotas são utilizadas para a remoção de fósforo, como o tratamento biológico em conjunto com um processo de digestão anaeróbia de lodo. A digestão anaeróbia é uma alternativa para a degradação da maioria dos compostos orgânicos de lodos, porém o enriquecimento de nutrientes na fase líquida do digestor ainda é um problema de difícil solução (OBAJA et al., 2003).

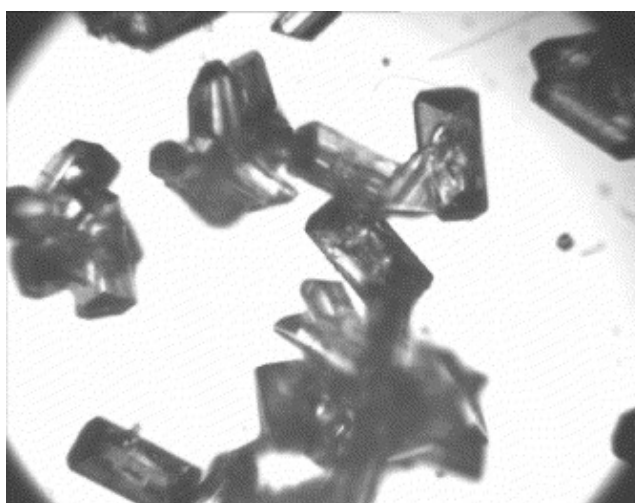
A digestão anaeróbia é um processo de estabilização do lodo, onde diversas classes de organismos estão envolvidas, destacando-se dentre elas os organismos anaeróbios e facultativos, que promovem a assimilação e

destruição simultânea de substâncias orgânicas complexas presentes no lodo, por meio de reações bioquímicas. As correntes líquidas da fase sólida do tratamento, especificamente o sobrenadante da digestão anaeróbia, podem conter elevados teores de fósforo na forma solúvel e/ou sólidos suspensos coloidais finamente distribuídos, devido à transferência de fósforo do lodo para a fase líquida, enriquecendo sua composição no sobrenadante do digestor (JORDÃO & PESSÔA, 2011).

O fósforo gerado nas correntes líquidas da fase sólida do reator alcança valores de até 20% da quantidade total afluyente, comprometendo a qualidade final do efluente com a presença deste nutriente além da sua acumulação progressiva no circuito. O descarte deste efluente em corpos receptores pode acarretar processos de eutrofização. Sabe-se também que mediante a presença e a supersaturação de íons de  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$ ,  $PO_4^{3-}$ , em regime turbulento e sob condições operacionais adversas que decorram em elevação do pH, pode ocorrer, naturalmente, a formação e a deposição da estruvita - fosfato de magnésio e amônia hexahidratado ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) – em dispositivos e instalações das unidades componentes da fase sólida do tratamento.

Por outro lado, de acordo com o controle de pH, temperatura, e o equilíbrio estequiométrico entre os elementos formadores da estruvita, a recuperação efetiva de fósforo pode ser promovida a partir da aplicação controlada de magnésio no sobrenadante da digestão anaeróbia ou no filtrado/centrado das unidades de desidratação do lodo (DOYLE & PARSONS, 2002; SCHILLING, 2008; PASTOR et al., 2010; ULUGAG-DEMIRER et al., 2005).

A estruvita se apresenta na forma cristalina branca ortorrômbica (Figura 1), composta de magnésio, amônio e fosfato em uma proporção molar igual a 1:1:1, podendo ser recuperada em processo de separação sólido-líquido, devido a sua baixa solubilidade (DI IACONI et al., 2010; LEE et al., 2003). A estruvita é prontamente solúvel em meio ácido, por isso sua geração é produzida em meio neutro ou alcalino. A formação de precipitado de estruvita pode ser efetuada através da análise de difração de raios-X (DOYLE & PARSONS, 2002).



**Figura 1 – Cristais de estruvita formados da fração líquida do lodo digerido, medindo cerca de 50  $\mu m$ , ampliação de 500x (Fonte: Doyle & Parsons, 2000).**

O estudo de condições que levem à formação de estruvita é interessante, pois ao agregar fósforo e nitrogênio, diminuem os aportes de nutrientes para o processo de eutrofização. Logo, a formação de estruvita é vislumbrada como um processo promissor de remoção de nutrientes e sua posterior recuperação, tendo assim um grande incentivo para sua implementação, visto que o esgoto é uma fonte renovável de fósforo (JAFFER et al., 2002; SHU et al., 2006).

A geração de estruvita também reduz os custos operacionais de uma ETE, ao passo que reduz a geração de lodo com o retorno da fração sobrenadante a montante do tratamento, enriquecendo a corrente de alimentação ao reator biológico do sistema de lodos ativados, além de reduzir a concentração de fósforo no efluente final. Assim, acarretaria no tratamento de menor quantidade de lodo e geração de um volume menor para disposição

em aterros. Além disso, reduz os gastos de manutenção associados com a incrustação de estruvita na corrente de recirculação à montante da ETE.

Mais de 90% de fósforo dissolvido pode ser recuperado de sobrenadantes de digestores anaeróbios através da cristalização da estruvita, atingindo uma recuperação de 50 a 80% de fósforo total (BATTISTONI et al., 2002; JORDAAN et al., 2010; SUZUKI et al., 2005; SUZUKI et al., 2007; UENO & FUJII, 2001; VON MUNCH & BARR, 2001; WESTERMAN et al., 2009; WU & BISHOP, 2004; YOSHINO et al., 2003).

Este trabalho tem como objetivo avaliar experimentalmente, a remoção de Fósforo de esgoto sanitário a partir da precipitação de estruvita – fosfato de magnésio e amônio hexahidratado – por meio da adição de hidróxido de magnésio ou cloreto de magnésio na linha sobrenadante do processo de digestão anaeróbia de lodo secundário. Este lodo é proveniente do tratamento de esgotos por sistema de lodos ativados.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O sobrenadante de uma unidade de digestão anaeróbia (Figura 2) foi previamente caracterizado em relação aos parâmetros DQO, DBO5, Carbono, Sólidos, Amônia, Fosfato e Alcalinidade, segundo procedimentos descritos no Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2005).

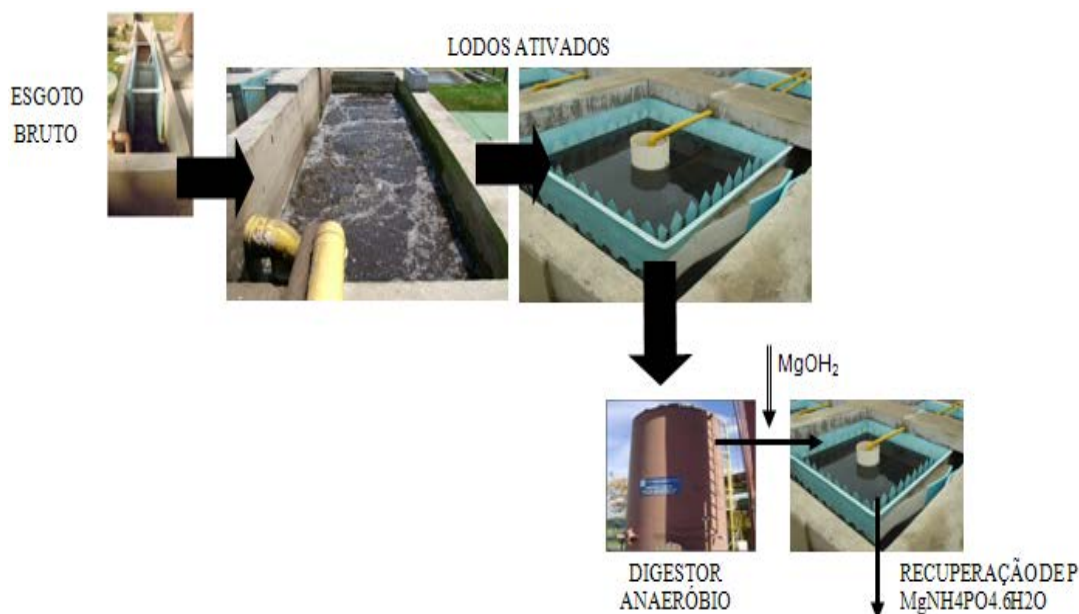


Figura 2 – Fluxograma da unidade experimental.

O volume coletado possuía um teor de alcalinidade carbonácea alto, que poderia levar à precipitação do carbonato de magnésio ao invés de favorecer a formação de estruvita, de acordo com Schilling (2008). Assim, realizou-se a redução de alcalinidade através da adição de ácido sulfúrico até pH 4, no qual ocorre a presença majoritária de ácido carbônico no meio, facilmente dissociado em gás carbônico e água. Em seguida, a amostra foi aerada com o auxílio de uma bomba para expulsar o dióxido de carbono durante 1 hora, o qual poderia preferencialmente formar carbonato de magnésio, reduzindo a eficiência de formação de estruvita.

Posteriormente, a amostra foi armazenada em bombonas de polietileno de 5 litros e congelada até sua utilização. Para serem utilizadas nos estudos de precipitação, as amostras eram deixadas à temperatura ambiente para descongelarem.

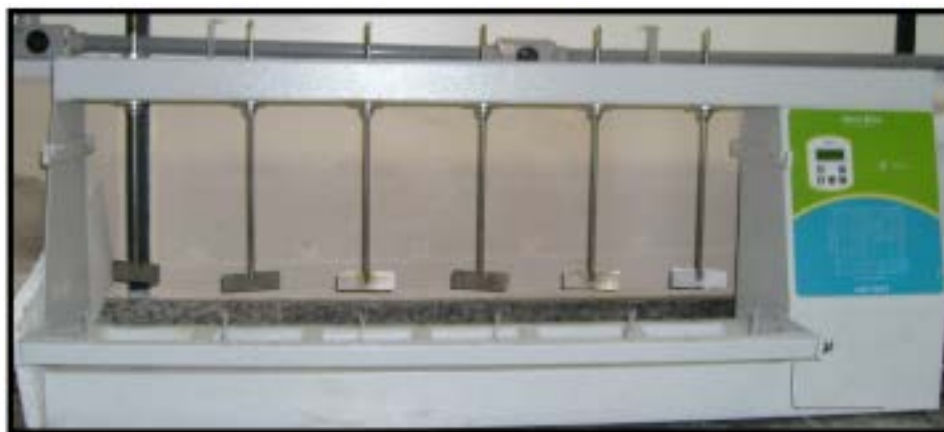
Visando a precipitação da estruvita, foram definidas, em escala de laboratório, as dosagens de magnésio a serem utilizadas posteriormente nas unidades em escala piloto, de acordo com a relação molar de fosfato e amônio. Adotou-se o fosfato como elemento limitante para as dosagens de magnésio a serem utilizadas. Avaliou-se a remoção de nitrogênio amoniacal e fosfato em condições equimolares de magnésio, excesso

estequiométrico de magnésio de 100 e 200% em relação ao reagente limitante, sob velocidade de agitação de 300 rpm em pH 8, 9 e 10. Foram realizados ensaios de jar-test em duplicata, por 1 hora, com 300 mL de sobrenadante, ajustando-se o pH com solução de NaOH a 20% (m/v) sob temperatura ambiente de 25°C.

A amostra era acondicionada em um bécher de 600 mL, um eletrodo para medição de pH era inserido no bécher de forma a se situar entre a pá de agitação e a parede do bécher, e na metade do volume inserido. Sob agitação de 50 rpm, o reagente magnésio era dosado e o hidróxido de sódio era utilizado para elevar o pH até a faixa desejada com uma incerteza de  $\pm 0,1$ . Quando se alcançava o pH desejado, elevava-se a agitação do sistema para 300 rpm e o tempo de ensaio era medido com um cronômetro digital. Após 1 hora de ensaio, a agitação do sistema era encerrada e deixava-se em repouso por cerca de 1 hora. A mistura era filtrada sendo o filtrado preservada para posteriores ensaios. A massa da fase sólida seca era aferida e mantida preservada em dessecador para posterior análise por difração de raios-X.

Após a adição de magnésio, as concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal e fosfato eram alteradas em função do volume associado à solução de magnésio. Desta forma, tais concentrações foram recalculadas de forma a retificar as atuais concentrações em função do aumento do volume. Após a adição de magnésio, amostras filtradas de sobrenadante permitiram avaliar a eventual composição do precipitado e do sobrenadante.

Os ensaios foram realizados em equipamento de reatores estáticos, modelo Nova Ética (Figura 3), composto de 6 béqueres, com capacidade para 600mL, utilizando-se um volume de 300mL de amostra para cada béquer.



**Figura 3 – “Jar Test” utilizado nos ensaios.**

Seguindo a metodologia anterior, foram realizados experimentos para avaliar a formação de estruvita em relação equimolar de fosfato e amônio (1:1), além da relação molar de fosfato duas vezes superior a de amônio (2:1), através da suplementação de fósforo por adição de fosfato monohidrogenado de sódio. Novamente, as concentrações iniciais foram recalculadas em função do aumento de volume da solução decorrente da adição da solução de suplementação de fósforo. Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau P. A. (Pureza Analítica).

## PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a remoção de fósforo e nitrogênio amoniacal, realizou-se um planejamento experimental fatorial da ordem  $3^3$  (Tabela 1). Este planejamento fatorial a três níveis foi selecionado para avaliar o efeito das três variáveis independentes (pH, adição de magnésio e suplementação de fósforo) sobre as duas variáveis de resposta ou dependentes (fosfato e amônio). O planejamento resultou em 27 experimentos, em duplicata, resultando um total de 54 experimentos. As variáveis independentes foram selecionadas a partir das pesquisas realizadas nas referências bibliográficas. O nível (-1) da variável  $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$  corresponde à relação encontrada na amostra bruta, descrita na Tabela 2.



Tabela 1 – Níveis das variáveis independentes do planejamento fatorial  $3^3$ .

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
pH	8	9	10
$[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$	0,13	1	2
$[\text{Mg}^{2+}]:[\text{Limitante}]$	1	2	3

Os critérios para a seleção dos níveis inferior e superior de pH foram baseados nos trabalhos de Laridi et al. (2005), onde citam como valores ótimos de pH para a formação de estruvita, na faixa de 8,0 – 10,0. As quantidades em excesso de fósforo foram selecionadas visando avaliar a necessidade da suplementação de fósforo para reduzir o valor de fosfato na corrente líquida a níveis inferiores do processo sem suplementação. Isto levou a crer que poderia garantir uma maior formação de estruvita e, consequentemente, a redução na concentração de amônia, já que o nitrogênio amoniacal se encontrava em quantidades muito maiores da relação estequiométrica. As quantidades em excesso de magnésio foram definidas de acordo com a formação de outros precipitados de magnésio que podem competir com a formação de estruvita (bobierita e magnesita), fazendo com que a quantidade necessária de magnésio seja maior do que a estabelecida estequiometricamente (ZENG & LI, 2006).

## DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

No intuito de investigar a formação da estruvita, uma análise qualitativa foi realizada através da análise por difração de raios-X do precipitado. Para isto, a fase sólida obtida teve sua granulometria reduzida por trituração com graal e pistilo, de acordo com a Figura 4.



Figura 4 – A fase sólida formada e redução da sua granulometria.

A análise de difração de raios X foi realizada usando o equipamento Rigaku Miniflex II modelo RIX 3100, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  faixa de  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ , passo de  $0,05^\circ$  e velocidade de análise de 4 segundos por passo, do Laboratório de Tecnologia de Hidrogênio – LabTech da UFRJ. As fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas com a ajuda do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) para compostos inorgânicos e com o auxílio do programa de computador Jade 5 MDI. Ohlinger et al. (1998) referenciaram em suas pesquisas o difratograma padrão para a estruvita (Figura 5).

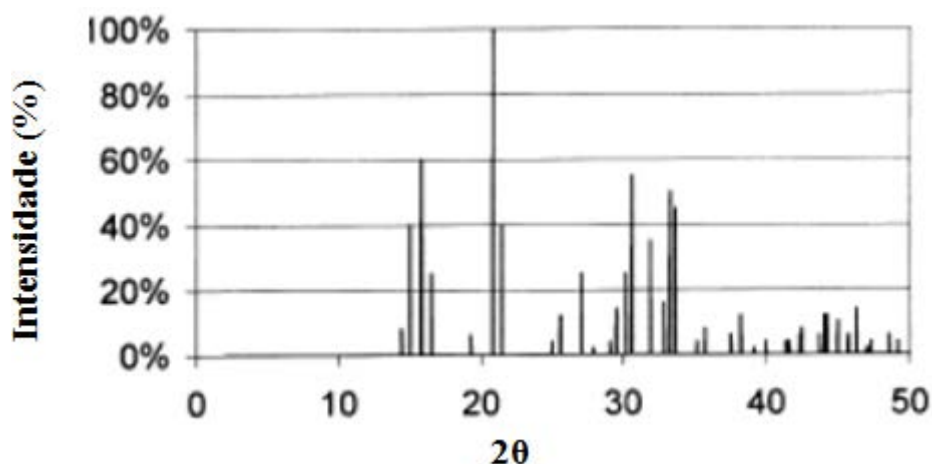


Figura 5 – Difratograma padrão da estruvita. Fonte: Ohlinger et al. (1998).

## RESULTADOS

A amostra de sobrenadante do digestor utilizada nos ensaios em Jar-test foi caracterizada, sendo obtidos os resultados apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Características do sobrenadante do digestor.

pH	-	7,5
Alcalinidade carbonácea	mg/L	1135
DQO total	mg/L	391
DQO solúvel	mg/L	160
DBO <sub>5</sub>	mg/L	86
Carbono total	mg/L	290
Carbono inorgânico total	mg/L	240
Carbono orgânico total	mg/L	50
Fosfato solúvel (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	mg/L	250
Amônio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	mg/L	373
Sólidos totais	mg/L	1309
Sólidos em suspensão totais	mg/L	299
Sólidos totais voláteis	mg/L	381
Sólidos em suspensão voláteis	mg/L	139

É importante notar que a relação molar de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> é de 7,87:1. A amostra foi submetida à remoção de alcalinidade carbonácea, através da adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> até pH 4 e posterior borbulhamento de ar. A alcalinidade carbonácea final foi de 20 mg/L.

Percebeu-se que o aumento do pH e das dosagens de Mg(OH)<sub>2</sub> e MgCl<sub>2</sub> influíam positivamente na remoção dos nutrientes do meio reacional estudado, conforme apresentado nas Figuras 6 e 7.

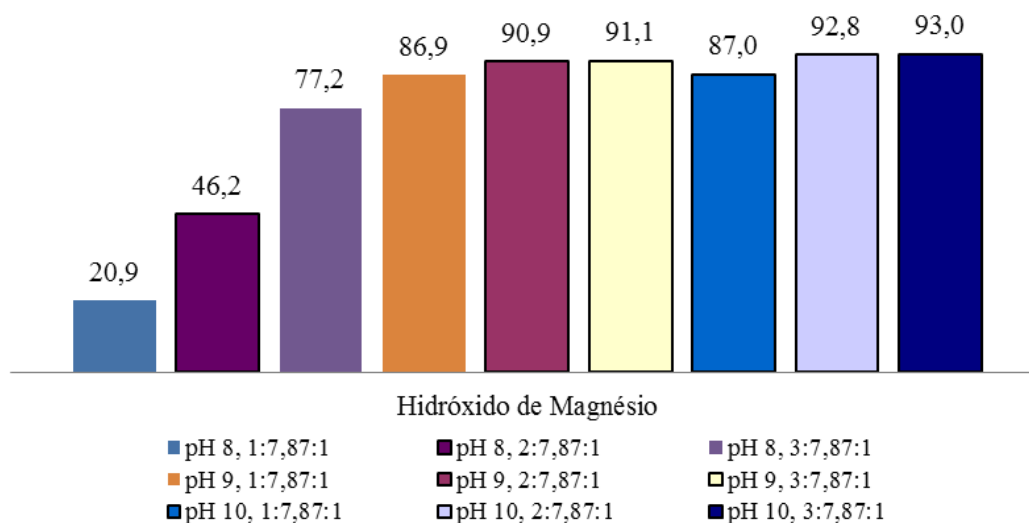


Figura 6 – Remoção de fosfato (%) para diferentes condições de pH e razões molares de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ .

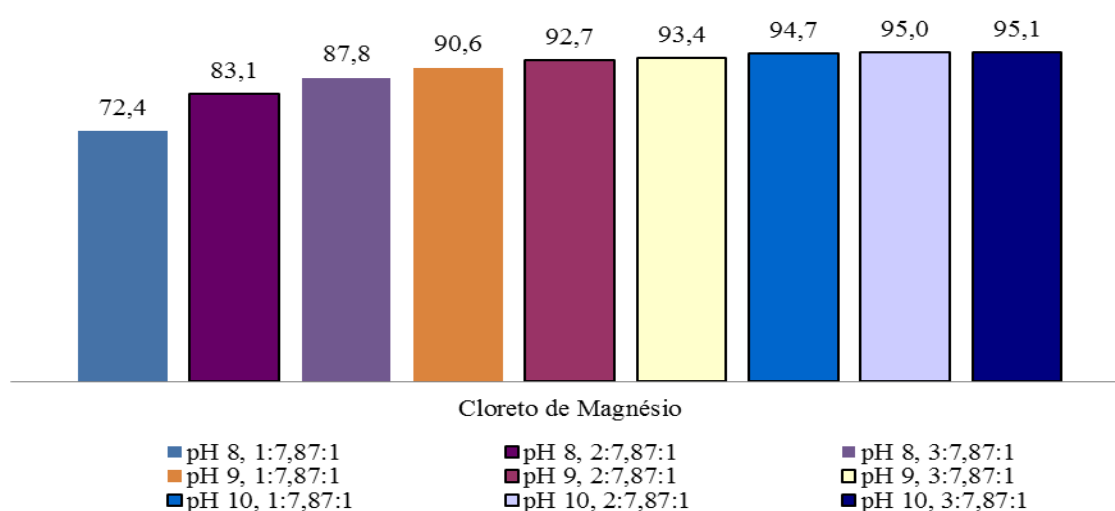


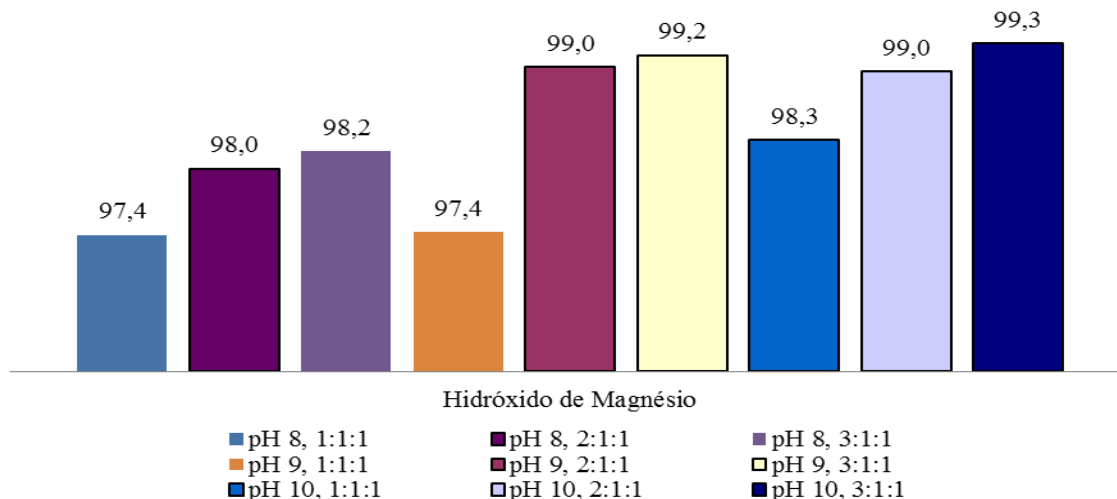
Figura 7 – Remoção de fosfato (%) para diferentes condições de pH e razões molares de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ .

Os resultados com adição de  $MgCl_2$  indicam que a remoção de fosfato ocorre de maneira mais eficaz quando comparado com  $Mg(OH)_2$ , conforme se aumenta o pH e a dosagem de magnésio. Supostamente, isto pode ser atribuído à sua maior solubilidade em meio aquoso, tornando-o prontamente disponível para a reação de precipitação da estruvita.

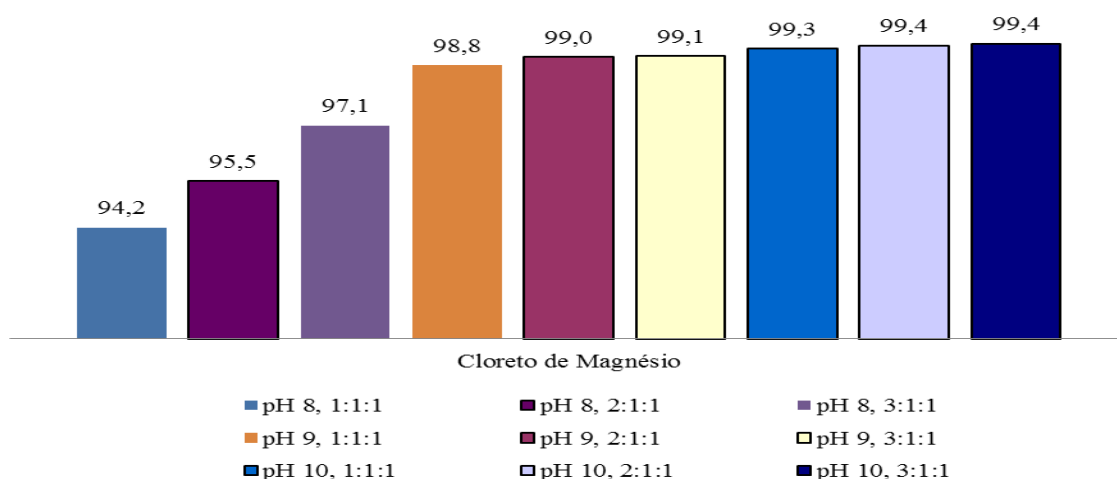
Em condições de pH 8, com uma dosagem de magnésio e fosfato equimolar, obtém-se uma remoção de fosfato bastante expressiva quando comparado ao  $Mg(OH)_2$ . Observa-se que, com  $Mg(OH)_2$  ocorre pouca diferença na remoção de fosfato quando se aumenta o pH de 9 para 10. Por outro lado, na precipitação de estruvita por adição de  $MgCl_2$ , o aumento do pH para 10 apresenta remoções maiores do que em pH 9, e valores acima dos representados pelo  $Mg(OH)_2$ .

Os resultados alcançados nos experimentos sugeriram que a volatilização da amônia era um fenômeno secundário em detrimento de sua utilização em solução para formação da estruvita, haja vista que a remoção de amônio em presença de magnésio e pH alcalino é maior do que a alcançada somente em pH alcalino em ausência de magnésio.

Percebeu-se que o aumento do pH e das dosagens de  $Mg(OH)_2$  e  $MgCl_2$  influíram positivamente na remoção dos nutrientes do meio reacional estudado, em relação equimolar de fosfato e amônia (1:1), conforme apresentado nas Figuras 8 e 9.



**Figura 8 – Remoção de fosfato (%) para diferentes condições de pH e razões molares de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ .**

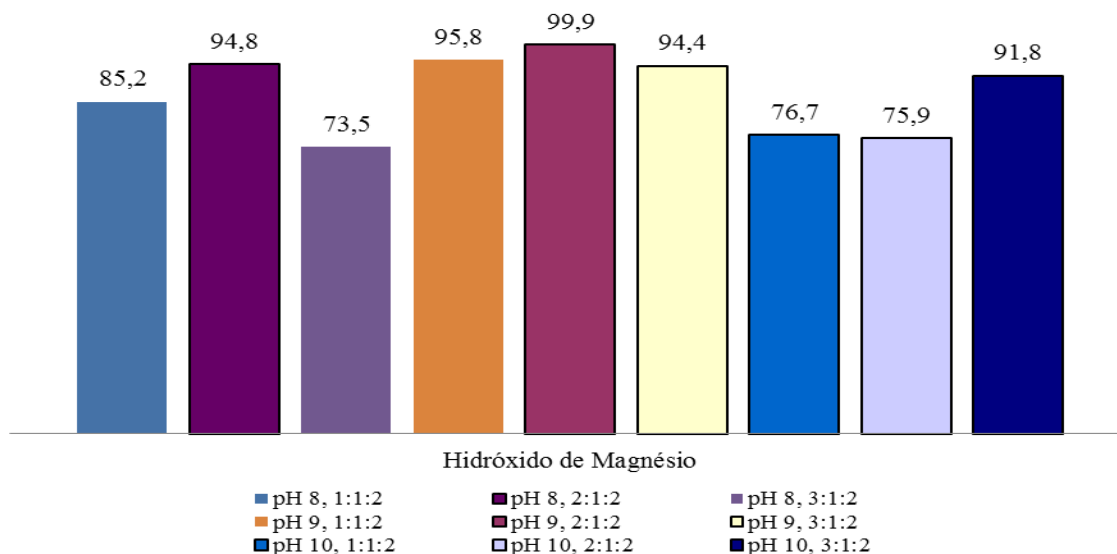


**Figura 9 – Remoção de fosfato (%) para diferentes condições de pH e razões molares de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ .**

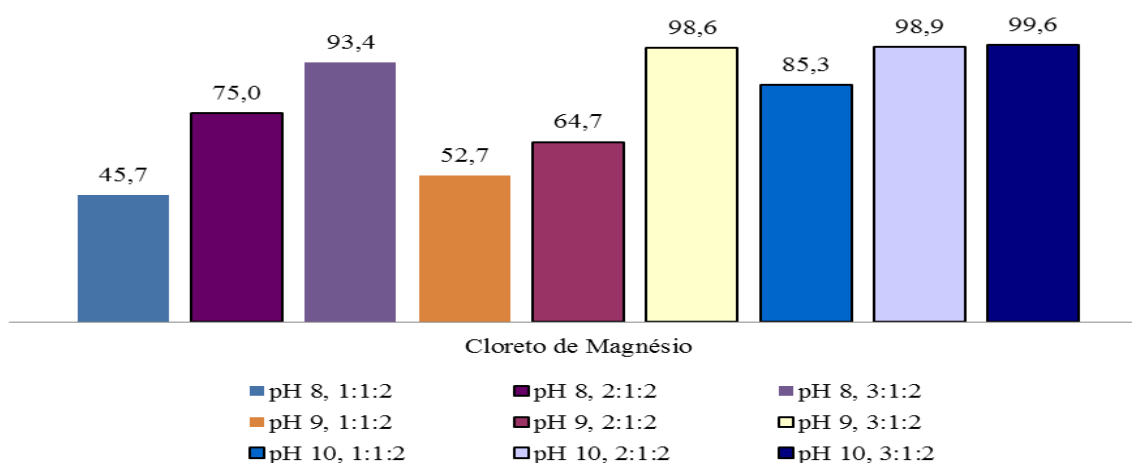
De acordo com a Figura 7, observa-se que as remoções em pH 8, utilizando  $MgCl_2$ , são inferiores às alcançadas com  $Mg(OH)_2$ . No entanto, a partir de pH 9, a remoção aumenta para os dois casos, apresentando pouca variação com o aumento da dosagem de magnésio.

As Figuras 10 e 11 apresentam os resultados para a remoção de fosfato, onde se observa em alguns casos, baixas remoções se comparadas à razão molar de amônio e fosfato de 1:1. Utilizando-se  $Mg(OH)_2$ , a condição de pH 9 foi a que apresentou os maiores valores de remoção, chegando a atingir 99,9% de eficiência quando fosfato e magnésio apresentam razões molares duas vezes maior que a de amônio. Utilizando-se  $MgCl_2$ , obteve-se remoções menores do que as obtidas com  $Mg(OH)_2$ . Não foi possível visualizar o mesmo padrão cinético dos resultados anteriores.



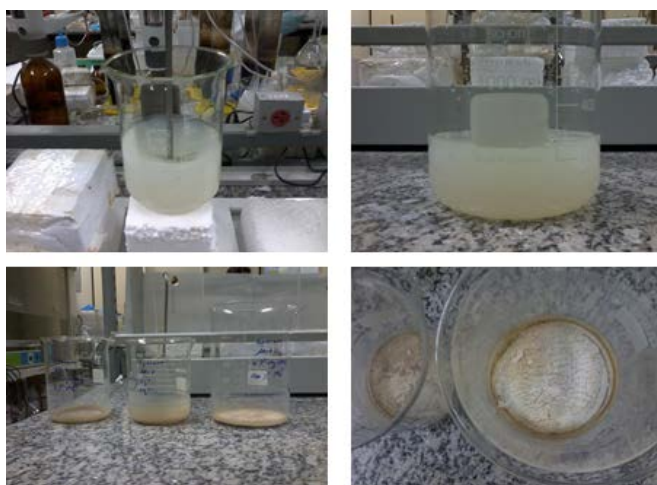


**Figura 10 – Remoção de fosfato (%) para diferentes condições de pH e razões molares de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ .**



**Figura 11 – Remoção de fosfato (%) para diferentes condições de pH e razões molares de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ .**

Em todos os ensaios realizados, observou-se a diminuição do pH ao longo da reação, necessitando o ajuste do pH, com solução de NaOH. Quando não havia o controle do pH, observou-se a formação de um precipitado branco cristalino no fundo do bécher, de acordo com a Figura 12.



**Figura 12 - Precipitado formado ao fim do ensaio.**

A partir dos dados do planejamento estatístico foi possível avaliar as melhores condições operacionais, considerando análises com e sem suplementação de reagente químico, devido ao seu custo, e maiores remoções alcançadas para fosfato e amônio. Desta forma, definiu-se duas melhores condições para cada reagente (Tabela 3), considerando com e sem suplementação de fósforo, tendo em vista que esta última condição permite uma maior remoção de amônia e concentrações finais de fosfato próximas às condições sem a suplementação de fósforo. Além disso, contribuiu no aumento da massa de precipitado formado.

A condição sem suplementação de fósforo foi considerada ótima para ambos os reagentes de magnésio, pois a mesma representa o estado bruto em que se encontra a amostra. Assim, o custo do processo seria reduzido, fato este que contribuiria para sua implementação em escala industrial. Todavia, caso fosse almejada uma maior remoção de amônia, para atender a legislação brasileira, far-se-ia necessária a adição de fósforo, fato que oneraria o processo.

**Tabela 3 - Considerações de custo.**

Mg(OH) <sub>2</sub>				Custo diário	Custo mensal
Ensaio	pH	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]:[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]:[Limitante]		
1	9	0,13	1	R\$ 12,30	R\$ 369,00
2	9	1	2	R\$ 33,25	R\$ 997,50
MgCl <sub>2</sub>				Custo diário	Custo mensal
Ensaio	pH	[PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ]:[NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]:[Limitante]		
3	10	0,13	1	R\$ 3,61	R\$ 108,30
4	9	1	1	R\$ 24,56	R\$ 736,80

Com base nos resultados alcançados, pode-se observar que a condição operacional de ensaio 3 é a que apresenta a melhor relação custo benefício para ser implementada, pois não requer adição de fósforo, tornando o processo promissor, além de requerer baixa dosagem de cloreto de magnésio em relação ao hidróxido de magnésio. O pH pode ser alcançado prontamente com a adição de hidróxido de sódio, que tem um custo relativamente menor.

Os resultados da análise estatística para este ensaio mostraram que as variáveis pH, [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]:[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] e [Mg<sup>2+</sup>]:[Limitante] contribuem positivamente para o processo de precipitação, isto é, quanto maior o pH, a razão molar de [PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]:[NH<sub>4</sub><sup>+</sup>] e [Mg<sup>2+</sup>]:[Limitante], maior será a eficiência de precipitação

No ensaio 3 foi obtida uma massa de precipitado 0,743 gramas para 300 mL de sobrenadante. Logo, para 100 L de sobrenadante seriam formados 247,7 g de precipitado/dia e 7,43 kg de precipitado/mês. Considerando que

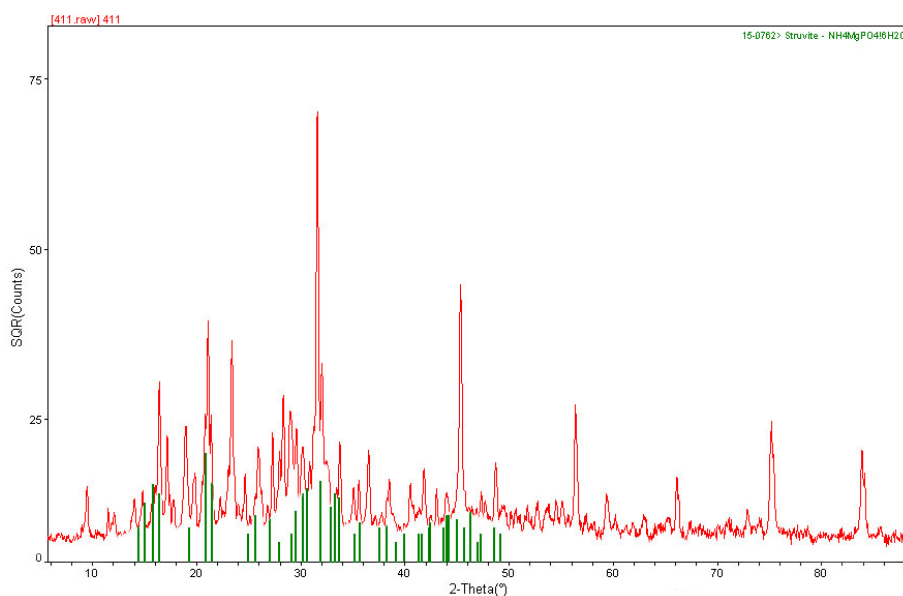
a estruvita tem valor comercial como fertilizante, a mesma poderia ser ofertada para o mercado agrícola com o intuito de agregar lucro.

Neste trabalho foi obtida uma remoção de fósforo de 90,6% e de amônio de 29,0%, resultando em um sobrenadante de digestor anaeróbio com concentração de 23 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$  e 265 mg/L de  $\text{NH}_4^+$  para o ensaio 3, de acordo com a Tabela 4. A corrente do sobrenadante que retornaria ao montante da estação apresentaria uma concentração de 250 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$  e 373 mg/L de  $\text{NH}_4^+$ . Tais concentrações influenciariam o tratamento das correntes de entrada ao terem suas cargas orgânicas adicionadas ao processo.

**Tabela 4 – Características do sobrenadante antes e após a precipitação de estruvita.**

Parâmetros	Unidade	Sem precipitação	Com precipitação	Remoção (%)
pH	-	7,5	10	-
Alcalinidade carbonácea	mg/L	1135	20	98,2
DQO total	mg/L	391	350	10,5
DQO solúvel	mg/L	160	231	-44,4
DBO <sub>5</sub>	mg/L	86	68	20,0
Carbono orgânico total	mg/L	50	48	4,4
Fosfato solúvel	mg/L	250	23	90,6
Amônio	mg/L	373	265	29,0
Sólidos em suspensão totais	mg/L	299	218	27,0
Sólidos em suspensão voláteis	mg/L	139	79	43,2

A análise por difração de raios-X (DRX) do precipitado obtido é apresentada na Figura 13. São apresentados os picos das amostras na cor vermelha e os picos característicos de estruvita na cor verde, confirmando a presença de estruvita na amostra.



**Figura 10 – Análise de DRX.**

## CONCLUSÕES

Com base no trabalho realizado, concluiu-se que:

Foi possível a recuperação parcial de Fósforo dos efluentes sanitários a partir da precipitação de estruvita – fosfato de magnésio e amônio hexahidratado – por meio da adição de hidróxido de magnésio e cloreto de magnésio na linha sobrenadante do processo de digestão anaeróbia de lodo secundário, proveniente de tratamento por MBBR.

A adição de cloreto de magnésio, em razão molar 1:1 em relação ao fosfato, considerando a relação estequiométrica de  $[\text{PO}_4^{3-}]:[\text{NH}_4^+]$  igual a 0,13 (apresentada pela amostra bruta), sem suplementação de fósforo, em pH 10, é a condição que apresenta a melhor relação custo benefício para ser implementada, pois não requer adição de fósforo, tornando o processo promissor, além de requerer baixa dosagem de cloreto de magnésio em relação ao hidróxido de magnésio.

O pH pode ser alcançado prontamente com a adição de hidróxido de sódio, que tem um custo relativamente menor. O fato do pH deste ensaio ter sido realizado na faixa alcalina, demandará uma etapa de adição de base na operação contínua. Contudo, a formação de estruvita compensaria o investimento realizado, na medida em que a estruvita tem importante função como condicionador de solos, sendo possível a sua comercialização.

Obteve-se remoção de fosfato de 90,6% e de amônio de 29,0%, resultando em um efluente com concentração de 23 mg/L de  $\text{PO}_4^{3-}$  e 265 mg/L de  $\text{NH}_4^+$ . Retornando ao montante da estação com uma concentração inferior à amostra bruta do sobrenadante, exerceria um menor impacto ao processo de tratamento da ETE, pois seria acrescida a concentração dos nutrientes de entrada.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA – WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 22th ed. Washington, D. C.: American Public Health Association, 2011.
2. BATTISTONI, P.; BOCCADORO, R.; FATONE, F.; PAVAN, P. Auto-nucleation and crystal growth of struvite in a demonstrative fluidized bed reactor (FBR). *Environ. Technol.*, 26 (2005), pp. 975–982.
3. DI IACONI, C.; PAGANO, M.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bior. Technol.*, 101 (2010), pp. 1732–1736.
4. DOYLE, J. D.; PHILP, R.; CHURCHLEY, J.; PARSONS, S. A. Analysis of struvite precipitation in real and synthetic liquors. *Process Safety and Env. Prot.* 78 (2000), pp. 480–488.
5. DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. *Water Res.*, 36 (2002), pp. 3925–3940.
6. JAFFER, Y.; CLARK, T.A.; PEARCE, P.; PARSONS, S. A. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Res.*, 36 (2002), pp. 1834–1842.
7. JORDAAN, E. M.; ACKERMAN, J.; CICEK, N. Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation. *Water Sci. Technol.*, 61 (2010), pp. 3228–3234.
8. LARIDI, R.; AUCLAIR, J. C.; BENMOUSSA, H. Laboratory and pilot-scale phosphate and ammonium removal by controlled struvite precipitation following coagulation and flocculation of swine wastewater. *Environ. Technol.*, 26 (2005), pp. 525–536.
9. LEE, S. I.; WEON, S. Y.; LEE, C. W.; KOOPMAN, B. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, 51 (4) (2003), pp. 265–271.
10. OBAJA, D.; MACÉ, S.; COSTA, J.; SANS, C.; MATA-ALVAREZ, J. Nitrification, denitrification and biological phosphorus removal in piggery wastewater using a sequencing batch reactor. *Bior. Technol.*, 87 (2003), pp. 103–111.
11. PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bior. Technol.*, 101 (2010), pp. 118–125.
12. SCHILLING, P. F. Remoção de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita de lixiviado de aterro sanitário. Dissertação de Mestrado - Escola de Química / UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
13. SHU, L.; SCNEIDER, P.; JEGATHEESAN, V.; JOHNSON, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bior. Technol.*, 97 (2006), pp. 2211–2216.
14. SUZUKI, K.; TANAKA, Y.; KURODA, K.; HANAJIMA, D.; FUKUMOTO, Y. Recovery of phosphorus from swine wastewater through crystallization. *Bioresource Technology*, 96 (2005), pp. 1544–1550.

15. SUZUKI, K.; TANAKA, Y.; KURODA, K.; HANAJIMA, D.; FUKUMOTO, Y.; YASUDA, T.; WAKI, M. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Bior. Technol.*, 98 (2007), pp. 1573–1578.
16. UENO, Y.; FUJII, M. 3 years operating experience selling recovered struvite from full scale plant. *Env. Technol.*, 22 (2001), pp. 1373-1381.
17. ULUDAG-DEMIRER, S.; DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Proc Biochem.*, 40 (2005), pp. 3667–3674.
18. VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. O Comportamento do Sistema de Lodo Ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operações. Editora Epgraf, Campina Grande, PB, 1999.
19. VON MÜNCH, E.; BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Wat. Res.*, 35 (1) (2001), pp. 151–159.
20. WESTERMAN, P. W.; BOWERS, K. E.; ZERING, K. D. Phosphorus recovery from covered digester effluent with a continuous-flow struvite crystallizer. *Appl. Eng. Agric.*, 26 (2009), pp. 153–161.
21. WU, Q.; BISHOP, P. L. Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. *J. of Env. Eng. and Sci.*, 3 (2004), pp. 21-29.
22. YOSHINO, M.; YAO, M.; TSUNO, H.; SOMIYA, I. Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion. *Water Sci. and Technol.*, 48 (2003), pp. 171-178.
23. ZENG, L.; LI, X. Nutrient removal from anaerobically digested cattle manure by struvite precipitation. *J. Environ. Eng. Sci.*, 5 (2006), pp. 285–294.