

II-538 – RECUPERAÇÃO DE NUTRIENTES EM COLUNA DE LEITO FLUIDIZADO A PARTIR DE LIXIVIADO DE ATERRO: OPERAÇÃO EM SEMI-CONTÍNUO

Samuel Rodrigues Castro

Doutor em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil (2014). Professor Adjunto da Universidade Federal de Juiz de Fora.

Júlia da Costa Rodrigues Cordeiro

Graduanda em Engenharia Química pela Universidade Federal de Minas Gerais.

Liséte Celina Lange

Bolsista de Produtividade. Doutora em Tecnologia Ambiental pela University of London, Inglaterra (1997) Professora Titular da Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

Endereço: Rua José Lourenço Kelmer, s/n – UFJF Campus Universitário, Faculdade de Engenharia, Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – Bairro São Pedro – CEP: 36036-900 – Juiz de Fora – MG – Brasil - +55 (32) 2102-3419 – ramal: 204. e-mail: samuel.castro@ufjf.edu.br.

RESUMO

A precipitação da estruvita é técnica promissora para se promover a recuperação de nitrogênio e fósforo, contribuindo para a diminuição da eutrofização de corpos hídricos e conservação de fontes naturais de nutrientes. Além disso, os cristais formados podem ser utilizados como fertilizantes. Como forma aplicada de implementação da tecnologia e torná-la viável é a redução de custos, por meio da utilização de fonte alternativa de magnésio. Além disso, usualmente, o *scale-up* se mostra viável para sistemas contínuos e semi-contínuos. Com base nas considerações levantadas, o presente trabalho teve por objetivo avaliar a recuperação de nitrogênio amoniacal a partir de lixiviado oriundo de aterro sanitário e solução sintética de $N-NH_4$ em coluna de leito fluidizado, operada de forma semi-contínua, utilizando-se resíduo industrial de magnésia como fonte reagente alternativa de baixo-custo. As reações de precipitação de estruvita a partir de lixiviado de aterro sanitário e fonte sintética de $N-NH_4$ alcançaram valores próximos de remoção de nitrogênio, sendo 50,9% e 55,9%, respectivamente. O padrão observado da variação de pH no efluente da coluna forneceu indícios da formação de estruvita nas duas condições experimentais, avaliação corroborada pela análise dos cristais obtidos a partir de efluente real de lixiviado de aterro por método de Difração de Raio-X. Por fim, a técnica utilizada mostrou-se eficiente como etapa complementar ao tratamento de um efluente real, apresentando potencial de incremento na recuperação de nutrientes.

PALAVRAS-CHAVE: Estruvita, precipitação química, reator semi contínuo.

INTRODUÇÃO

Um grave problema decorrente de uma inadequada gestão de efluentes líquidos é a eutrofização dos corpos d'água, consequência do aporte de nutrientes, tais como nitrogênio amoniacal total ($N-NH_4^+$) e fósforo ($P-PO_4$). A precipitação química encontra-se dentro de uma série de tecnologias de tratamentos denominados físico-químicos e que permitem a adequação de parâmetros ambientais de efluentes, explorando tanto propriedades físicas, quanto propriedades químicas das espécies envolvidas. Segundo Kurniawan, Lo e Chan (2006), a seleção da tecnologia mais adequada para o tratamento de efluentes envolve fatores como: características do líquido, aplicabilidade e limitação das técnicas, alternativas de descarte do efluente, relação custo-benefício, exigências legais e impacto ambiental.

A precipitação tem sido empregada no tratamento de água bruta e no tratamento das mais diversas tipologias de águas residuárias. É uma técnica que pode ser simplificada definida como o emprego de produtos químicos para a remoção das substâncias solúveis e em suspensão, em que o precipitado formado possa ser removido por sedimentação ou outra técnica física (DEZOTTI, 2008). Estudos recentes têm demonstrado o avanço da técnica de recuperação de nutrientes com a precipitação de estruvita, novas abordagens em termos

de fontes reagentes e sistemas operacionais, fato corroborado pelo quantitativo de pesquisas e estudos publicados internacionalmente sobre o tema.

Medeiros (2016) avaliou a influência da concentração de fósforo em um reator de leito fluidizado, com a proporção de magnésio, nitrogênio e fósforo igual a 1:1:1. Foram observadas remoções na faixa de 78% a 80% para concentrações de fósforo elevadas (100 mg.L^{-1}). Também foi avaliada a sementeira (recirculação da estruvita já precipitada), que teoricamente seria fonte de grânulos de cristalização no meio reacional. Com os resultados, foi constatado que a sementeira não apresentou influência significativa na remoção de fósforo.

Nunes (2016), em reator similar ao apresentado por Medeiros (2016), estudou a influência da razão estequiométrica dos reagentes na precipitação em pH 10, utilizando a sementeira. Verificou-se que a maior eficiência da remoção de fósforo ocorreu para razão molar com excesso de nitrogênio (3N:1P), com remoções superiores a 90%. O aumento da razão molar do magnésio em relação ao fósforo também melhora a eficiência, porém, o precipitado gerado pode apresentar grandes quantidades de fosfato de magnésio.

Castro et al. (2013) avaliaram a influência da razão estequiométrica $\text{Mg:NH}_4\text{:PO}_4$ e pH na precipitação de estruvita usando reagentes sintéticos. A razão 1,5: 1,0: 1,25 e o pH igual a 8,5 promoveram uma remoção de N-NH_4 igual a 98,6% com dez minutos de reação. O resultado confirma a eficácia da técnica para a remoção de nitrogênio amoniacal.

Devido à possibilidade de extinção das rochas fosfatadas, a recuperação de fósforo de rejeitos tem se tornado uma alternativa cada vez mais atraente. Kataki et al. (2016) compararam o potencial de remoção de fosfatos de diferentes fontes usando precipitação de estruvita. Foram utilizados rejeitos como o da indústria têxtil, esturme animal e esgoto urbano. Verificou-se que a urina humana apresentou o maior potencial dentre as amostras analisadas. Isso ocorreu devido à presença de amônia ($0,2218 \text{ mol.L}^{-1}$) em concentrações consideráveis na urina.

OBJETIVO

O presente estudo teve como objetivo avaliar a recuperação de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), em coluna de leito fluidizado operada de forma semi-contínua, a partir de lixiviado oriundo de aterro sanitário, em operação, e que recebe anualmente montante superior a 250 mil toneladas de resíduos sólidos urbanos oriundos de município de grande porte. Como comparativo, utilizou-se, ainda, solução sintética, rica em nitrogênio amoniacal, em concentração similar à do lixiviado real. como fonte alternativa de magnésio de baixo-custo, nos dois casos, utilizou-se resíduo industrial de magnésia.

METODOLOGIA

No presente tópico são apresentadas etapas operacionais e analíticas adotados estabelecidas para a condução do trabalho.

Hidratação do MgO

Como fonte de baixo custo de magnésio foi utilizado um rejeito de MgO em pó, fornecido pela empresa Magnesita S.A. A suspensão foi preparada utilizando-se apenas água como agente hidratante (CASTRO et al., 2015). Num béquer de vidro de 2 L foram adicionados 700 mL de água ultrapura e 467 g do rejeito de MgO. A mistura foi mantida a $74 \pm 1^\circ\text{C}$ em uma chapa de aquecimento com agitação mecânica contínua durante 360 minutos. Esta etapa consiste na conversão de MgO em Mg(OH)_2 e se justifica pois a reação de precipitação da estruvita, utilizando-se hidróxido de magnésio, é mais eficaz quando comparada ao respectivo óxido como fonte de magnésio (CAPDEVIELLE et al., 2013).

Análises de densidade e de sólidos suspensos totais (TSS) foram utilizadas para caracterizar a suspensão, determinar a sua proporção final de MgO e Mg(OH)_2 (FERNÁNDEZ & TEIRA, 2011) e estimar a quantidade correta de Mg disponível para a reação (Métodos Padrão 2540-D, APHA, 2005).

Coluna de leito fluidizado

O sistema operado em escala laboratorial é demonstrado na Figura 1. A alimentação da coluna foi realizada pela base, utilizando-se um bomba peristáltica (MS TECNOPON, modelo DMC 100-4). Essa bomba foi acoplada tanto no reservatório da solução de alimentação (rica em $N-NH_4$) quanto no recipiente da suspensão de magnésio, sendo o controle de entrada na coluna feito por meio de válvula hidráulica. Na saída superior, uma mangueira acoplada ao sistema direcionava o fluxo para o reservatório efluente. Com esse arranjo, parte dos cristais de estruvita formados apresentaram-se suspensos ao longo da coluna, servindo como agentes de nucleação e crescimento de cristais de estruvita.

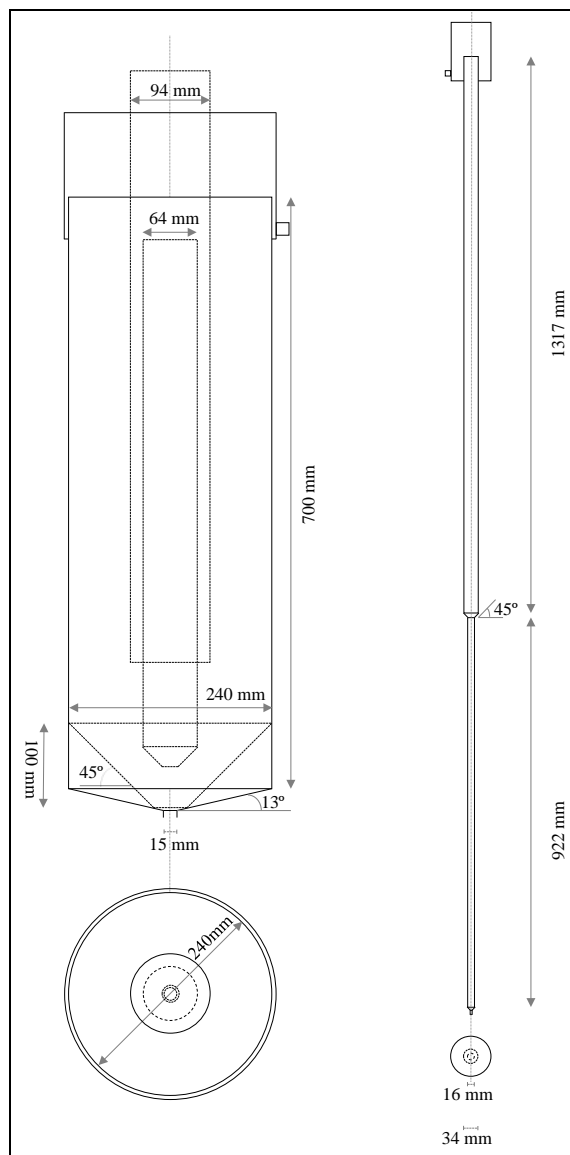


Figura 1: Sistema de leito fluidizado utilizado no processo de precipitação de estruvita em regime contínuo.

Segundo Myerson (2002), reatores de leito fluidizado favorecem o crescimento de cristais devido a uma menor força de cisalhamento em que as partículas estão submetidas e, como vantagem, possibilitam a manipulação e o ajuste externo do gradiente de supersaturação, parâmetro termodinâmico de grande importância ao processo de precipitação química.

Operação

A reação foi realizada em processo semi-contínuo utilizando-se duas fontes diferentes de $N-NH_4$: lixiviado de aterro sanitário e solução sintética de cloreto de amônio (controle). Nos dois casos, foram tratados 20 L de efluente. O valor experimental da vazão da bomba peristáltica foi 450 mL/min, com tempo de operação estimado em, aproximadamente, 44,5 min.

O processo foi executado em dois estágios, denominados *Estágio 1* e *Reciclo*. No primeiro, a injeção de suspensão foi intercalada ao fluxo da alimentação. Amostras do fluxo efluente foram coletadas a cada 5 min para avaliação do pH. O segundo estágio consistiu em um reciclo. Nessa última etapa, no entanto, não houve injeção de suspensão e o pH foi monitorado a cada 10 min.

O volume de suspensão injetado na coluna foi estabelecido de forma a respeitar a relação $Mg:NH_4$ igual a 1,5. Esse excesso estequiométrico foi adotado para promover um maior contato da suspensão com a amônia ao longo da coluna e garantir um coeficiente de saturação adequado à precipitação. Um volume de 41,4 mL da suspensão foi injetado em 5 etapas. Essas injeções foram realizadas nos tempos 0, 10, 20, 30 e 40 minutos.

Precipitação da estruvita

Preparou-se 20 L de uma solução sintética de cloreto de amônio com cerca de 100 mg/L de nitrogênio. Adicionou-se, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ para a obtenção de uma relação $N-NH_4:PO_4$ igual a 1,0:1,5; sendo o pH ajustado para 9,0 por meio da adição de solução saturada de hidróxido de sódio.

O lixiviado utilizado como fonte de nitrogênio amoniacal com concentração inicial de cerca de 2000 mg $N-NH_4 \cdot L^{-1}$, para fins de comparação, foi diluído cerca de 20 vezes, a fim de se obter uma concentração inicial próxima de 100 mg/L, concentração igual à solução sintética. Adicionou-se, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ para a obtenção de uma relação $N-NH_4:PO_4$ igual a 1,0:1,5; sendo o pH ajustado para 9,0 por meio da adição de solução saturada de hidróxido de sódio. Para os dois cenários, procedeu-se à operação conforme citado anteriormente.

Análise da remoção de nitrogênio amoniacal e caracterização dos sólidos

Amostras foram recolhidas no fluxo efluente da coluna após cada etapa de operação (*Estágio 1* e *Reciclo*). As amostras foram filtradas e os sobrenadantes destinados à análise de acordo com o método padrão 4500- NH_3 para avaliação da remoção percentual de $N-NH_4$. Para essa análise, utilizou-se o destilador Bucchi K-355. Ressalta-se que a aferição da concentração inicial de $N-NH_4$ na solução da alimentação foi realizada pelo mesmo método.

Os sólidos obtidos na condição de recuperação de $N-NH_4$ a partir de lixiviado real de aterro sanitário foram analisados por Difração de Raio-X (DRX) em difratômetro Philips, modelo PW1710, com radiação $CuK\alpha$ e cristal monocromador de grafita, tendo picos obtidos no difratograma da amostra analisada comparados a uma amostra de referência, utilizando-se do banco de dados do sistema.

RESULTADOS

Hidratação do MgO

A partir da análise de densidade e TSS verificou-se que cada mL da suspensão de $MgO/Mg(OH)_2$ obtida após o processo de hidratação apresentou cerca de 0,0054 mol de Mg disponíveis à reação de precipitação de estruvita. Os resultados da caracterização são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1: Caracterização da suspensão de MgO.

Densidade (g.mL ⁻¹)	Conversão de MgO para $Mg(OH)_2$ (%)	%TSS	$Mg(OH)_2$ /suspensão (m/m)	pH
1,32	54,0	44,7	0,24	11,6

Destaca-se que os resultados obtidos na caracterização encontram-se dentro dos valores obtidos em estudo reportado por Castro et al. (2015).

Precipitação da estruvita

A formação de sólidos em suspensão ao longo da coluna pôde ser observada visualmente e registrada na Figura 2. Os cristais menores tendem a permanecer na parte superior da coluna e aqueles com maior dimensão, por gravidade, se deslocam para a base da coluna, onde podem ser purgados.



Figura 2: Cristais de estruvita formados na coluna de leito fluidizado.

Os resultados para a remoção de nitrogênio para as operações com lixiviado de aterro e solução sintética, como fontes de alimentação em processo semi-contínuo, são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Remoção percentual de N-NH₄ de uma solução sintética após cada etapa de operação em uma coluna de leito fluidizado.

<i>Etapas</i>	<i>Lixiviado de aterro sanitário</i>	<i>Solução sintética</i>
<i>Estágio 1</i>	40,4 %	42,4 %
<i>Reciclo (acumulada)</i>	50,9 %	55,9 %

A remoção de 55,9% foi relativamente próxima à obtida por Castro (2014) em uma coluna de leito fluidizado nas condições denominadas *Estágio 1*, nas quais o autor reportou uma remoção de 61,9% de N-NH₄. O comportamento do pH do efluente real e da solução sintética ao longo do tempo, juntamente com as respectivas remoções de nitrogênio amoniacal, são apresentados na Figura 3.

O perfil de variação de pH do efluente real apresentado na Figura 3 é muito similar ao da solução sintética, indicando o controle satisfatório do pH, mantido na faixa entre 9,0 – 10,0. Além disso, a remoção de nitrogênio do efluente real, igual a 50,9%, foi ligeiramente menor que a remoção utilizando solução sintética de amônio. Esse comportamento pode estar relacionado à presença de matéria orgânica que, possivelmente, pode ter afetado negativamente a remoção de nitrogênio, além da presença de outros íons em solução que podem concorrer com a precipitação de estruvita (CAPDEVIELLE, 2016).

O padrão observado da variação do pH no efluente da solução sintética fornece indícios da formação de estruvita. Pôde-se notar que, logo após a injeção da suspensão, o pH coletado no efluente aumenta, atingindo valores próximos a 10,0; o que é coerente com a injeção da suspensão alcalina de magnésio. No entanto, à medida que a reação se procede, o pH começa a cair, atingindo valores próximos a 9,0, até que uma nova injeção de suspensão seja feita. Essa queda no valor do pH se deve à liberação de íons H⁺ na reação de precipitação da estruvita (DOYLE; PARSONS, 2002).

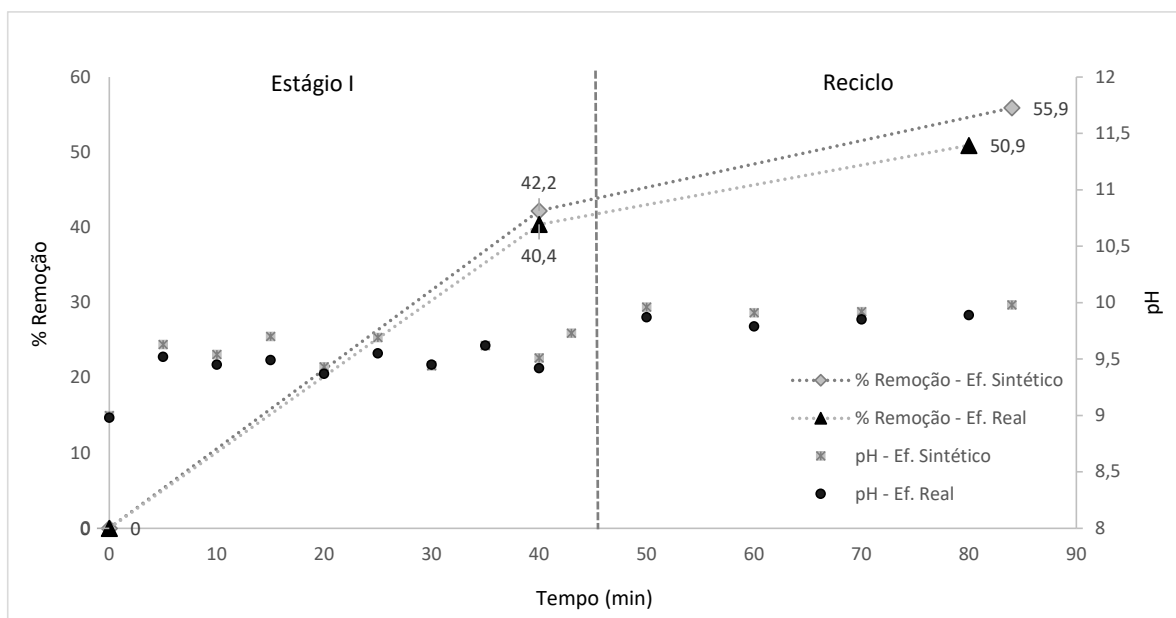
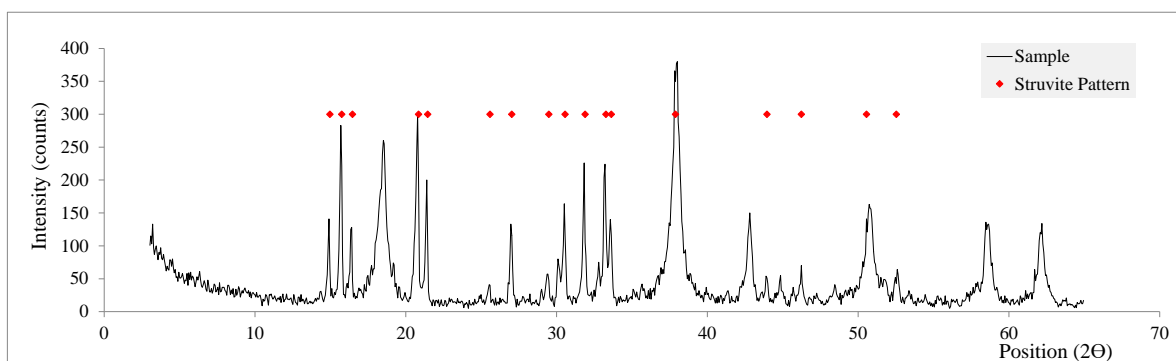


Figura 3: Variação do pH e remoção de nitrogênio durante o processo de precipitação de estruvita em uma coluna de leito fluidizado a partir de uma solução sintética e de um efluente real.

Cristais de estruvita têm uma estrutura ortorrômbica distinta e podem ser identificados por técnicas de análise instrumental, como Difração de Raio-X, através da correspondência entre a posição e intensidades dos picos obtidos e uma base de dados contendo padrões das estruturas cristalinas (DOYLE; PARSONS, 2002). A formação da estruvita para a condição de recuperação de $N-NH_4$ a partir do lixiviado de aterro sanitário pôde ser qualitativamente confirmada, segundo a avaliação do difratograma apresentado na Figura 4.



CONCLUSÃO

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que: (i) a remoção de nitrogênio a partir da solução sintética foi de 42,4% após o 1º Estágio e 55,9% após o Reciclo; (ii) o sistema utilizado foi eficaz para remover nitrogênio de lixiviado de aterro sanitário, promovendo uma redução de 50,9% na concentração de nitrogênio no efluente após o Reciclo; (iii) o processo de precipitação de estruvita em regime semi-contínuo se mostrou eficiente e atende aos quesitos para um *scale-up* do sistema, sendo mais adequado em aplicações industriais do que operações em batelada.

Por fim, a análise comparativa dos resultados obtidos com o tratamento do lixiviado de aterro sanitário poderá subsidiar e contribuir na difusão de sistemas de tratamento de efluentes com a precipitação química de estruvita como alternativa viável e integrada aos tratamentos convencionais já amplamente adotados e estabelecidos. Destaca-se, ainda, a necessidade de ensaios em diferentes condições a partir de delineamentos experimentais que possam indicar a condição otimizada de operação com credibilidade estatística.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CASTRO, S. R.; ARAÚJO, M. A. C.; LANGE, L. C. Experimental design for the evaluation of struvite sedimentation obtained from an ammonium concentrated wastewater. *Water Science Technology*, v. 68, n.7, p. 1607-1613, 2013.
2. CASTRO, S.R. Precipitação de Estruvita: Recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
3. CASTRO, S. R.; ARAÚJO, M. A. C.; LANGE, L. C. Evaluation of the hydration process of an industrial magnesia compound to obtain struvite crystals: a technique for recovering nutrients. *Rem: Revista Escola de Minas*, v. 68, p. 77-85, 2015.
4. CAPDEVIELLE, A.; SÝKOROVÁ, E.; BISCANS, B.; BÉLINE, F.; DAUMER, M. L. Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater – Determination of the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 244-245, p. 357-369, 2013
5. DEZOTTI, M. Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.
6. DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, v. 36, p. 3925-3940, 2002.
7. FERNÁNDEZ, J. M. G.; TEIRA, A. S. Obtención de suspensiones estables de hidróxido de mangnesio em agua a partir de Magal (Obtaining stable suspensions of manganese hydroxide in water using Magal 2011). Escola Técnica Superior de Enxeñaria, Universidade de Santiago de Compostela, 2011.
8. KATAKI, S.; WEST, H.; CLARKE, M.; BARUAH, D.C. Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste management*, v. 49, p. 437-454, 2016.
9. KURNIAWAN, T. A.; LO, W. H.; CHAN, G. Y. S. Physico-chemical treatments for removal of recalcitrant contaminants from land II leachate, *Journal of Hazardous Materials*, v. 129, p. 80-100, 2006.
10. MYERSON, A. S. Handbook of industrial crystallization. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. p. 13.