



## Recuperação de fósforo de efluentes através da precipitação de estruvita – MAP

Liana de Holanda Viana Barros<sup>1</sup>, Lorena Albuquerque Adriano da Silva<sup>2</sup>, André Luís Calado Araújo<sup>3</sup>,

1 Graduada em Tecnologia em Gestão Ambiental – IFRN. Bolsista do CNPq. e-mail: lianaviana17@yahoo.com.br

2 Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária - UFRN. Bolsistas da CAPES. e-mail: lore\_laas@hotmail.com

3 Professor do IFRN e Programa de Pós-graduação em Engenharia Sanitária da UFRN. E-mail: acalado@ifrn.edu.br

**Resumo:** O presente trabalho avaliou a eficiência da recuperação de fósforo mediante precipitação de sais de estruvita (fosfato de amônia e magnésio hexahidratado) e quais as condições ideais para a formação de um produto viável economicamente e de aplicação na indústria de fertilizante para a agricultura. Foram realizados ensaios em reatores estáticos de jar-test sendo avaliados 4 fatores operacionais (pH, intensidade de agitação, tempo de reação e concentração inicial de fósforo) em dois níveis ( $2^4$ ), utilizando esgoto sintético produzido através da junção de três componentes da estruvita: fosfato de potássio monobásico ( $K_2HPO_4$ ), cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) e cloreto de magnésio hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) na razão molar de 1:1:1. Os resultados apontaram para remoções de nitrogênio amoniacal e fósforo nas faixas de 40-78% e 41-88%, respectivamente. A condição operacional que proporcionou a maior remoção foi a concentração inicial de fósforo de 200 mg/L, com pH de 10, rotação de 85 rpm e tempo de reação de 10 minutos.

**Palavras-Chave:** *estruvita, fósforo, nutrientes.*

### 1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento encontrado em depósitos de rochas de fosfato sendo um nutriente utilizado para produção de fertilizantes sintéticos. Embora se apresente como um importante nutriente no desenvolvimento de plantas possui também capacidade eutrofizante levando a formação excessiva de algas em corpos hídricos. Segundo Von Sperling (2005) as águas residuárias contêm altas concentrações desse elemento, que sem o controle de descarte adequado acelera o processo de eutrofização, causando a degradação da biota natural do meio e dificultando a sobrevivência de organismos aeróbios.

Para tanto, se faz necessário a remoção do fósforo presente em águas residuárias, sendo que esta remoção pode ocorrer de duas formas: remoção biológica ou remoção físico-química. A remoção biológica consiste na retirada de fósforo através do processamento do nutriente por organismos acumuladores capazes de realizar a retenção do fósforo na forma de fosfato. O lodo que contém esses microrganismos é digerido de modo anaeróbio ocorrendo o retorno do fósforo para fase líquida. O lodo passa ainda por um processo de desaguamento em que o líquido rico em fósforo retorna para o início do sistema de tratamento, diminuindo a eficiência de sua remoção.

Outro processo de remoção do fósforo é o físico-químico que compreende a captura do fósforo na forma de fosfato por meio de íons de ferro, alumínio ou cálcio, visto a existência da relação de interação entre esses componentes, ocorrendo assim a remoção através da retirada do nutriente juntamente com o lodo. Contudo esse procedimento inviabiliza a assimilação do fósforo pelas plantas, prejudicando sua utilização na agricultura (GUALBERTO, 2009).

Para minimizar a recirculação do fósforo no sistema com remoção biológica, têm-se empregado sistemas de remoção do fósforo no percolado do lodo digerido, como a precipitação química do fósforo com sais metálicos ou a precipitação de estruvita (fosfato de amônia e magnésio hexahidratado).

Dessas alternativas, a segunda oferece a vantagem de obtenção de um produto economicamente viável. Além disso, o percolado obtido a partir da remoção biológica contém altas concentrações de fósforo, nitrogênio e magnésio, o que possibilita, em determinadas condições, a precipitação dos mesmos na forma de um mineral denominado estruvita ou MAP ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ).

A precipitação de estruvita em ETEs se apresenta então como uma possibilidade de recuperação do fósforo. Esta estruvita tem alto potencial econômico, uma vez que pode ser utilizada como matéria-



prima para a indústria de fertilizantes, pois apresenta uma taxa de liberação de nutrientes lenta, possibilitando a redução na frequência de aplicação além de acompanhar todo o período de crescimento da planta (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

Este trabalho teve por objetivo avaliar a remoção do fósforo e nitrogênio na forma de estruvita.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

Os ensaios foram delineados com a finalidade de investigar a remoção de fósforo na forma de estruvita. Para tanto, o planejamento experimental foi do tipo fatorial completo de  $2^4$  (16 ensaios), sendo realizados em duplicata, totalizando 32 ensaios.

A Tabela 1 apresenta os fatores operacionais, em dois níveis, que foram testados para avaliar a eficiência da precipitação de estruvita. Houve uma pequena variação no pH que se estabeleceu entre 9,5 e 10, foram utilizadas duas intensidades de rotação: 85 e 120 (rpm), tempo de reação de 5 e 10 minutos e uma concentração inicial de fósforo que variou de 100 e 200 mg/L.

Tabela 1- Fatores operacionais testados em dois níveis.

Fatores	Nível 1	Nível 2
pH	9,5	10
Rotação (rpm)	85	120
Tempo de reação (minutos)	5	10
Concentração inicial de fósforo (mg/L)	100	200

Para a precipitação de estruvita optou-se por utilizar esgoto sintético em virtude da facilidade de manejo e possibilidade de variação na concentração. Para tanto, as amostras foram elaboradas a partir de soluções estoque preparadas utilizando fosfato de potássio monobásico ( $K_2HPO_4$ ), cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) e cloreto de magnésio hexahidratado ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), sendo diluídas em água destilada.

Os ensaios tiveram início com a introdução de amostra de 2 litros nos jarros de *jar test* (Figura 1), com posterior correção de pH pela adição de hidróxido de sódio 1 N. A amostra ficou em mistura rápida durante vinte segundos na rotação máxima do equipamento para a completa homogeneização do hidróxido de sódio. Em seguida, iniciou a mistura lenta, com rotação de 85 rpm ou 120 rpm, proporcionando a precipitação e crescimento dos cristais.

Após a precipitação as paletas de agitação foram desligadas e o material precipitado foi deixado em repouso durante dez minutos, para que ocorresse a sedimentação das partículas no fundo do reator. Após a separação do precipitado dentro do reator foram coletados 200 mL de amostra clarificada para realização das análises de ortofosfato total e nitrogênio amoniacal, conforme metodologias recomendadas em APHA *et al.* (2005). O conjunto dos precipitados obtido foi analisado para determinar suas características mineralógicas através da difração por raios-X.



Figura 1 - Equipamento *jar test* utilizado nos ensaios de mistura rápida-floculação-sedimentação.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Durante a realização de todos os ensaios foi observada a formação de um precipitado branco com elevada capacidade de sedimentação. A Figura 2 destaca o aspecto do precipitado durante a sedimentação (a) e após secagem (b) enquanto que a Figura 3 apresenta o resultado do ensaio mineralógico dos precipitados, confirmando a formação de estruvita.



a



b

Figura 2 – Material precipitado no jar-test (a) e após secagem (b).

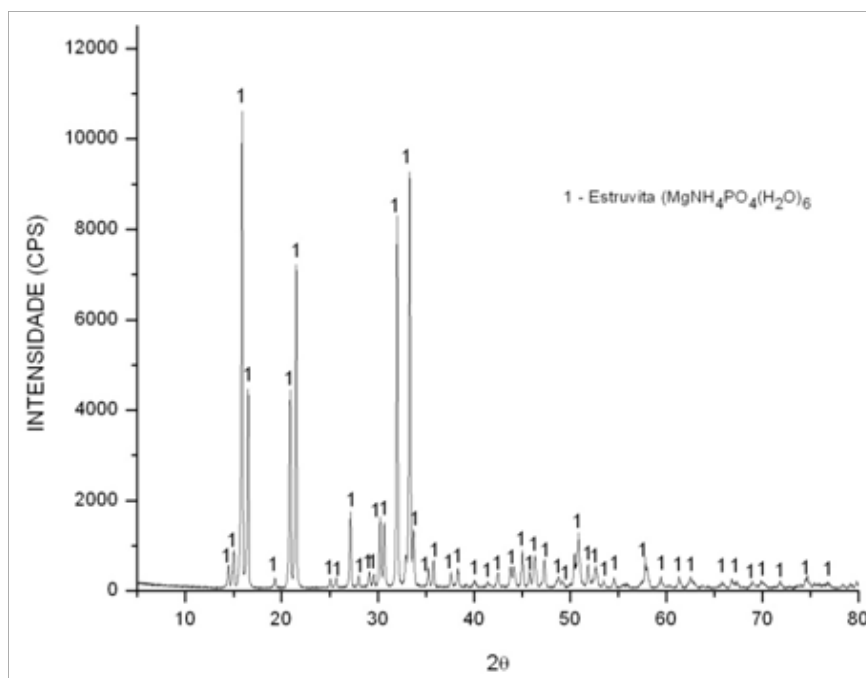


Figura 3 – Difratoograma apresentando a fase identificada nos precipitados.

Tabela 2: Condições de operacionais testadas e remoções de fósforo e nitrogênio.

Ensaio	pH	Rotação (rpm)	Tempo (min)	Conc. Inicial de fósforo (mg/L)	Remoção de fósforo (%)	Remoção de nitrogênio (%)
1	9,5	85	5	100	41	40
2	10	85	5	100	54	68
3	9,5	120	5	100	56	55
4	10	120	5	100	60	50
5	9,5	85	10	100	66	59
6	10	85	10	100	68	64
7	9,5	120	10	100	59	60
8	10	120	10	100	66	48
9	9,5	85	5	200	60	78
10	10	85	5	200	70	60
11	9,5	120	5	200	84	66
12	10	120	5	200	88	72
13	9,5	85	10	200	74	68
14	10	85	10	200	80	72
15	9,5	120	10	200	75	68
16	10	120	10	200	79	68

A remoção de fósforo na forma de ortofosfato total variou na faixa de 41-88%, sendo que a menor remoção foi verificada no ensaio 1 enquanto a maior ocorreu no ensaio 12. É possível observar que as maiores taxas de remoção de fósforo ocorreram nos ensaios com concentração inicial de fósforo de 200 mg/L como mostrado na tabela 2. Esse resultado pode estar associado ao fato de que quanto maior a concentração de fósforo, maior será o tamanho dos cristais formados favorecendo a

sedimentação dos mesmos. Dessa forma, a remoção de fósforo está diretamente associada ao tamanho dos cristais de estruvita.

A Figura 4 destaca o diagrama de Pareto de efeitos padronizados onde é possível verificar se os parâmetros testados possuem efeito significativo sobre a remoção de fósforo. Destaca-se que a variável [P] que representa a concentração inicial de fósforo é a que tem maior efeito sobre a remoção de fósforo, sendo a concentração de 200 mg/L a que resulta em maiores taxas de remoção, conforme já mencionado.

A variável 2by3 representa a interação entre a intensidade de rotação e o tempo que juntos também exercem forte influência sobre a remoção de fósforo. A intensidade de rotação e tempo de reação de 120 rpm e 10 minutos, respectivamente, favorecem a remoção de fósforo. Com relação ao pH, a condição que apresentou maior remoção foi o valor de 10, no entanto, este foi o fator menos significativo entre os avaliados (Figura 4).

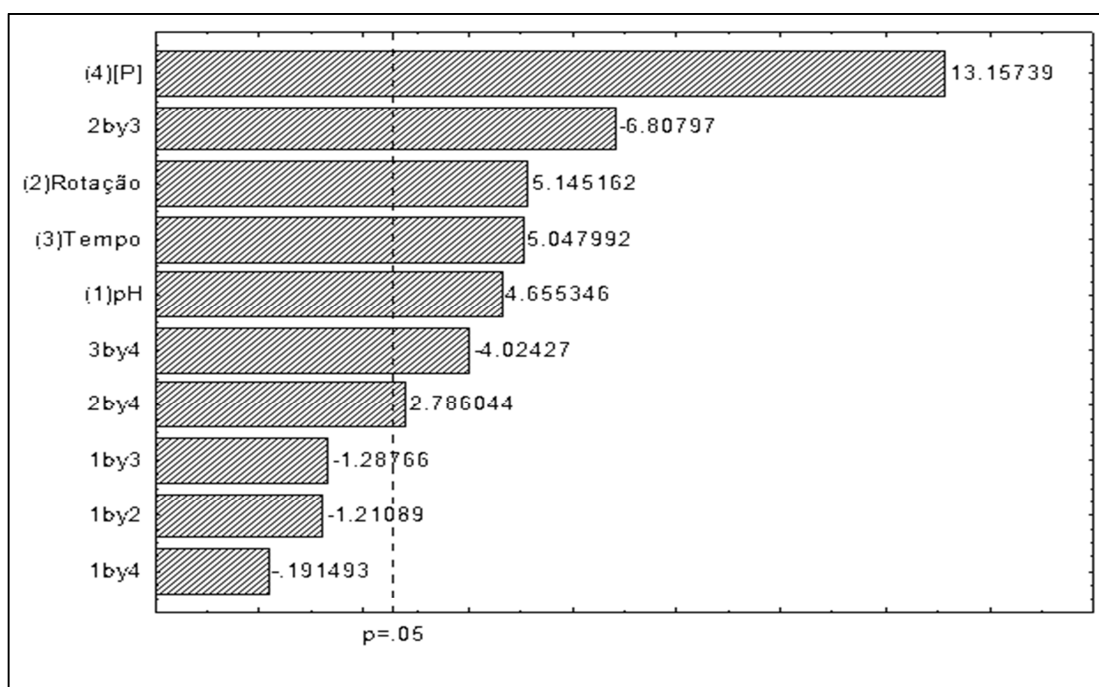


Figura 4: Diagrama de Pareto dos efeitos padronizados para remoção de fósforo, sendo (1) pH, (2) rotação, (3) tempo de reação e (4) concentração inicial de fósforo.

No que diz respeito à remoção de nitrogênio amoniacal ocorreu uma variação na faixa de 40-78%, sendo o ensaio 1 com a menor remoção (40%) e o ensaio 9 a maior remoção (78%). A concentração inicial de fósforo que proporcionou a maior remoção de nitrogênio amoniacal foi a de 200 mg/L, com pH 10, rotação de 85 rpm e tempo de reação de 10 minutos.

## 6. CONCLUSÕES

A aplicação do método físico-químico mostrou-se eficiente na remoção de fósforo na forma de estruvita. Entre os fatores operacionais avaliados a concentração inicial de fósforo seguida pela combinação entre a intensidade de rotação e tempo de reação foram os mais significativos na remoção de fósforo. Por outro lado, o pH foi a variável de menor importância entre as avaliadas.

A aplicabilidade do uso da estruvita na indústria de fertilizantes se caracteriza como uma alternativa para a destinação de resíduos oriundos das estações de tratamento e se apresenta como um estudo de importante visibilidade na melhoria das condições atualmente encontradas nas ETEs no que se refere ao aproveitamento dos líquidos de descarte.



## REFERÊNCIAS

APHA *et al.* **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21<sup>th</sup> Washington DC: American Public Health Associations, 2005.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). **Water Research**, v. 38, n. 19, p. 4222–4246, nov 2004.

GUALBERTO, F. **Otimização de processo de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**. 2009. 14p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

SPERLING, V. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2005.