

**XXIII Encontro Técnico AESABESP
Trabalho Técnico**

**PRECIPITAÇÃO DE CRISTAIS DE ESTRUVITA: UMA
TECNOLOGIA PROMISSORA PARA A RECUPERAÇÃO DE
FÓSFORO DE ÁGUAS RESIDUÁRIAS**

Fernando Ngan AIDAR

Engenheiro ambiental pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP); mestrando em engenharia civil na mesma instituição.

Lina Marcela SÁNCHEZ LEDESMA

Engenheira ambiental pela Universidade Nacional da Colômbia; mestranda em engenharia civil da EPUSP

Pedro ALEM SOBRINHO

Engenheiro civil pela Escola de Engenharia de São Carlos da USP; mestre em ciências pela Universidade de Newcastle Upon Tyne; mestre em saúde pública pela USP e doutor em engenharia sanitária pela EPUSP. Professor titular aposentado do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da EPUSP.

Dione Mari MORITA ⁽¹⁾

Engenheira civil pela Universidade Mackenzie; doutora em engenharia hidráulica e sanitária pela EPUSP; professora livre docente do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da EPUSP.

Endereço⁽¹⁾: Av. Prof. Almeida Prado, Trav. 2, nº 83 – Butantã – São Paulo – SP – 05508-900 – Brasil – Tel: +55 11 3091 5396 - Fax: +55 (11) 3091-5423 - e-mail: dmmorita@usp.br

RESUMO

A possibilidade de exaustão das reservas minerais de rochas fosfatadas é um evento bastante preocupante se for pensado que o fósforo é o 5º elemento presente em maior quantidade no organismo de qualquer ser vivo. Neste cenário, a recuperação de nutrientes vem ganhando o espaço que era o da simples remoção no tratamento de esgoto. O presente estudo foi conduzido com o objetivo de avaliar a possibilidade de recuperação do fósforo do esgoto e da urina como cristais de estruvita. Os resultados mostraram a viabilidade de aplicação da tecnologia, mesmo em condições consideradas não ideais pela literatura.

PALAVRAS-CHAVE: Recuperação de fósforo; tratamento de águas residuárias; estruvita.

INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, a agropecuária cresce a um ritmo bastante acelerado. Proporcionalmente, cresce a demanda por fertilizantes fosfatados. Entretanto, todo o suprimento de fósforo para a nutrição das plantas (e também dos animais e seres humanos) provém direta ou indiretamente da mineração. Embora segundo Cordell *et al.* (2009) a estimativa das reservas de rochas fosfatadas do planeta seja muito imprecisa e varie muito, como a tendência do crescimento do consumo é bem acentuada, esta duração não deve ultrapassar a um século. Isso faz com que tecnologias de recuperação de fósforo e de melhoria da eficiência na sua produção devam ser priorizadas no contexto mundial.

A presença de fósforo no esgoto doméstico está relacionada principalmente à urina, aos detergentes e às proteínas presentes no material fecal. Como são muito poucas as estações de tratamento de esgoto (ETEs) que realizam a remoção dos nutrientes no Brasil, este pode ser considerado um dos maiores problemas na qualidade dos corpos d'água. Sawyer (1968) classificou o fósforo como nutriente crítico (lei de Leibig), ou seja, que a sua concentração varia inversamente com o nível de produção primária. Dada a ubiquidade de cianobactérias fixadoras de nitrogênio, Sawyer propôs que apenas o aporte de fósforo pode ser responsabilizado pela eutrofização, o que é aceito até hoje (WHO, 2006).

A formação de incrustações de estruvita é observada em ETEs há muito tempo. Ela ocorre justamente nos cotovelos e antes das bombas de sucção de sistemas de recirculação de sobrenadante de digestores anaeróbios, que possui uma elevada concentração de fósforo reativo, o que causa um aumento da supersaturação da estruvita (SNOEYINK e JENKINS, 1980). Dessa maneira, aliar a tecnologia de recuperação de fósforo com a remoção biológica do mesmo é muito interessante, visto que além de recuperar este elemento, presente nas células e liberado durante a lise celular, também se recuperaria o dos bolsões internos de polifosfato dos organismos acumuladores de fósforo. Além do esgoto, a estruvita é recuperada com sucesso de muitas águas residuárias, tais como efluentes de criadouros de animais; urina pura ou lixiviados de aterros sanitários.

A estruvita, utilizada como fertilizante, apresenta as seguintes vantagens sobre os fertilizantes comerciais (BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008; WANG et al. 2005; UENO e FUJII, 2001):

- (i) sua dissolução é lenta. Desta forma, as aplicações são menos frequentes; as plantas conseguem absorver os nutrientes antes que estes sejam lavados do solo pelas águas pluviais e elas não sofrem problemas relacionados à hipersaturação de nutrientes;
- (ii) Os fertilizantes de origem mineral costumam possuir concentrações de contaminantes (metais pesados) de duas a três casas decimais maiores que as encontradas na estruvita.
- (iii) Os macronutrientes N, P e Mg são introduzidos simultaneamente no solo, sem a aplicação de componentes desnecessários para as plantas.

No Japão, a estruvita recuperada de ETEs já vem sendo comercializada como fertilizante desde 1998 (UENO e FUJII, 2001). Em 2001, os autores relataram que o preço de venda da estruvita bruta para companhias de fertilizantes era de aproximadamente 245 euros a tonelada, e fertilizantes a base de estruvita eram vendidos para os consumidores contendo 20% do mineral para a cultura de arroz e 30%, para hortaliças, legumes, frutas e chá, com recomendações de aplicação diferentes para cada tipo de vegetal. Isso mostra que a comercialização e aplicação da estruvita já são comprovadamente seguras e eficientes.

Devido aos altos custos associados à tradicional remoção química de fósforo com sais de ferro ou alumínio, a recuperação de cristais de estruvita é considerada uma tecnologia de baixo custo. Esse fato motivou o desenvolvimento da presente pesquisa, tema ainda pouco explorado no país. Assim, o estudo teve como objetivo, verificar a possibilidade de recuperação de fósforo de esgoto doméstico e de urina como cristais de estruvita.

MATERIAL E MÉTODOS

Métodos analíticos:

Os métodos analíticos utilizados foram os descritos no APHA, AWWA e WEF (2005). Para a determinação do nitrogênio amoniacal, foi utilizado o método titulométrico 4500-NH₃ C, precedido pelo 4500-NH₃ A e B: destilação com o Büchi Distillation Unit B-316. O fósforo reativo foi determinado com o método colorimétrico do ácido Vanadomolibdofosfórico, 4500-P C. A filtragem da amostra foi feita em uma membrana Sartorius AG Cellulose Nitrate Filter de 0,45 µm de diâmetro de poro, com o auxílio de uma bomba de vácuo marca Milipore. O espectrofotômetro utilizado foi o UV mini 1240 UV-VIS Spectrophotometer Shimadzu. A concentração de magnésio foi estimada pela subtração entre a dureza total (2340 C) e a do cálcio (3500-Ca B.), ambas determinadas pelo método titulométrico com EDTA – 2340-B.

Os sólidos precipitados foram analisados por difratometria de raios-X (DRX), método do pó. Uma alíquota entre 0,5 a 1,0 g dos sólidos foi compactada em uma cavidade de 2,5 mm de profundidade de um suporte metálico. Posteriormente, ela foi introduzida no difratômetro marca PANalytical modelo X'Pert PRO, com detector X' Celerator, modelo MPD 1.880. A identificação das fases cristalinas foi efetuada por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2003), e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007). Os dados foram obtidos nas seguintes condições: tubo de Cu, a 40mA, 45kV, no espectro angular de 2,5 a 70° (2θ), passo de 0.02°, com 60 ou 100 s/ passo.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas no microscópio Quanta 600FEG da FEI. O sistema de microanálise Quantax (Bruker) com detector de Si e tecnologia SDD (*silicon drift detector*) foi utilizado para as análises químicas de EDS (*energy dispersive x-ray detector*) para a caracterização das fases das imagens do MEV.

Meios de cristalização:

Antes da realização dos ensaios com o esgoto e a urina, foi desenvolvido um estudo preliminar com água ultra pura, para que a reação de formação de estruvita pudesse ser observada e confirmada por difratometria.

A urina utilizada foi coletada em um período de menos de doze horas do início dos experimentos.

O ideal para os testes feitos para avaliar a aplicação da tecnologia em esgoto doméstico seria a utilização do sobrenadante do digestor de lodo junto com o efluente da unidade de desaguamento de uma estação de tratamento de esgoto com remoção biológica de fósforo. Entretanto, como esta não existe no Estado de São Paulo e como a maioria das ETEs recebe efluentes industriais ou lodo de estação de tratamento de água, que contém o íon cálcio, um dos maiores interferentes da precipitação da estruvita, decidiu-se utilizar o efluente do reator anaeróbio de fluxo ascendente com mando de lodo da ETE Anhumas. Essa ETE possui um tratamento preliminar (caixa de areia + grades + peneira), seguido de um reator anaeróbio do tipo UASB (*upflow anaerobic sludge blanket*), e um tratamento físico-químico por coagulação, floculação e flotação com ar dissolvido. O fluxograma da estação pode ser observado na figura 1:

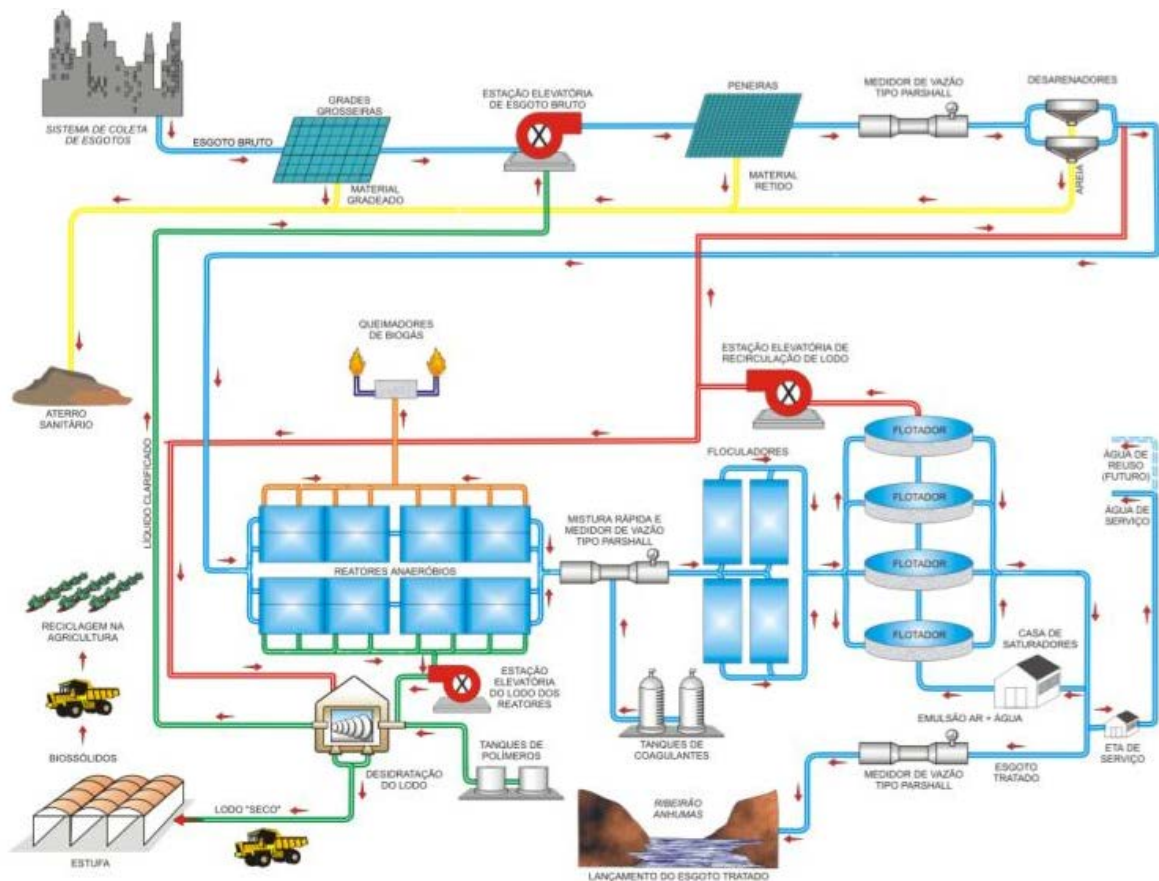


Figura 1: fluxograma da ETE Anhumas Fonte: SANASA, 2006.

Procedimento experimental

Todos os ensaios foram realizados de forma aleatória.

Inicialmente, em balões volumétricos de 2 L, foram preparadas soluções introduzindo diferentes massas de NH_4Cl e de Na_2HPO_4 p.a. e completando o volume com água ultra pura. Cada uma destas soluções foi transferida para um jarro de 2,5 L e seu pH corrigido para 9,0 com uma solução de NaOH 0,5M. Em seguida, foram preparadas as soluções de $\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em balões de 150 mL. Estas foram adicionadas aos jarros de 2,5 L, de tal forma a obter a relação P:Mg:N de 1:1,5:2. A seguir, foram misturadas a um gradiente de 320 s^{-1}

A tabela 1 mostra as concentrações iniciais de P, Mg e N nos ensaios realizados com água ultra pura.

Tabela 1: Concentrações de P, Mg e N nos ensaios com água ultra pura

Solução	[P- PO_4]	[Mg]	[N- NH_3]	unidade
1	0,0016	0,0024	0,0032	(M)
2	0,0023	0,0034	0,0045	(M)
3	0,0026	0,0039	0,0052	(M)
4	0,0039	0,0058	0,0078	(M)

Os ensaios com urina foram efetuados em béqueres de 100 mL, sendo a mistura promovida por agitadores magnéticos. Foi diluída uma quantidade de $MgCl_2 (6H_2O)$ em 50mL de urina e depois o pH foi ajustado ao valor desejado, com uma solução de NaOH 1M. Já os realizados com o efluente do reator UASB foram semelhantes aos da água ultra pura.

As concentrações de P, Mg e N nos ensaios com amostras de urina e do efluente do reator UASB são mostradas na tabela 2:

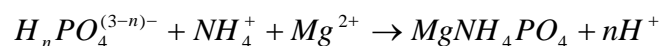
Tabela 2: Concentrações iniciais de P, Mg e N dos ensaios realizados com urina e efluente do reator UASB

Solução	[P- PO_4]	[Mg]	[N- NH_3]	P : Mg : N	unidade
urina 1	0,0012	0,0032	0,0543	1 : 2,6 : 44	(M)
urina 2	0,0012	0,0032	0,0543	1 : 2,6 : 44	(M)
urina 3	0,0007	0,0015	0,0429	1 : 2 : 58	(M)
UASB 1	0,0003	0,0032	0,0056	1 : 10 : 17	(M)
UASB 2	0,0003	0,0032	0,0056	1 : 10 : 17	(M)
UASB 3	0,0003	0,0032	0,0056	1 : 10 : 17	(M)

Nos ensaios com o efluente do UASB, o pH foi de 9,5 (UASB 1); 10 (UASB 2) e 10,5 (UASB 3).

Em todos os ensaios, quando a reação estabilizou, filtrou-se a solução em uma membrana de 0,45 μm , que foi seca em um dessecador por pelo menos 24 h. Após este período, os sólidos foram raspados, armazenados e levados para a difratometria de raios-x.

Quando ocorre a formação da estruvita, observa-se uma característica queda do pH (vide reação 1):



(onde n varia em função do pH do meio e varia de 0 a 3)

Desta forma, esta queda ao longo do tempo foi acompanhada em todos os ensaios com o auxílio de um potenciômetro.

APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

a) Amostra de água ultra pura

Como esperado, observou-se a queda no pH da água com a formação da estruvita. Percebe-se da figura 2 que com a amostra de água ultra pura, a reação demora para estabilizar. Em todos os ensaios, este tempo é de aproximadamente 30 minutos. A um valor de pH mais baixo (8,6), nota-se que é preciso aproximadamente cinco minutos para a reação começar.

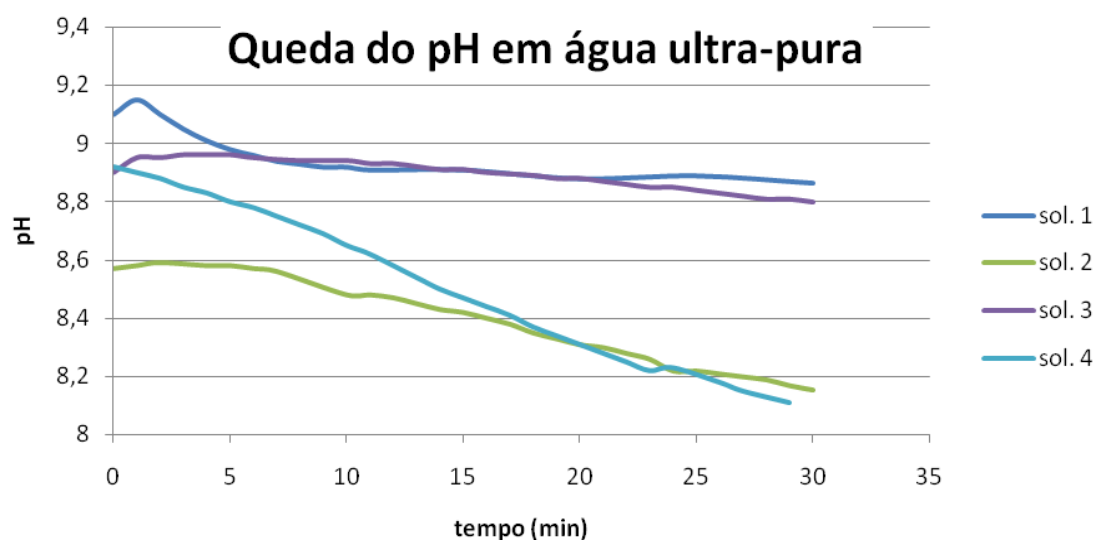


Figura 2: Queda do pH em função do tempo para a amostra de água ultra-pura

Os primeiros resultados com água ultra-pura foram bastante satisfatórios: as difrações confirmaram a presença de estruvita, o que permitiu que os ensaios fossem levados adiante.

b) Amostras de urina e de efluente do reator UASB

A variação do pH e a formação da estruvita em função do tempo podem ser observadas nas figuras 3 e 4, para as amostras de urina e de efluente do reator UASB, respectivamente.

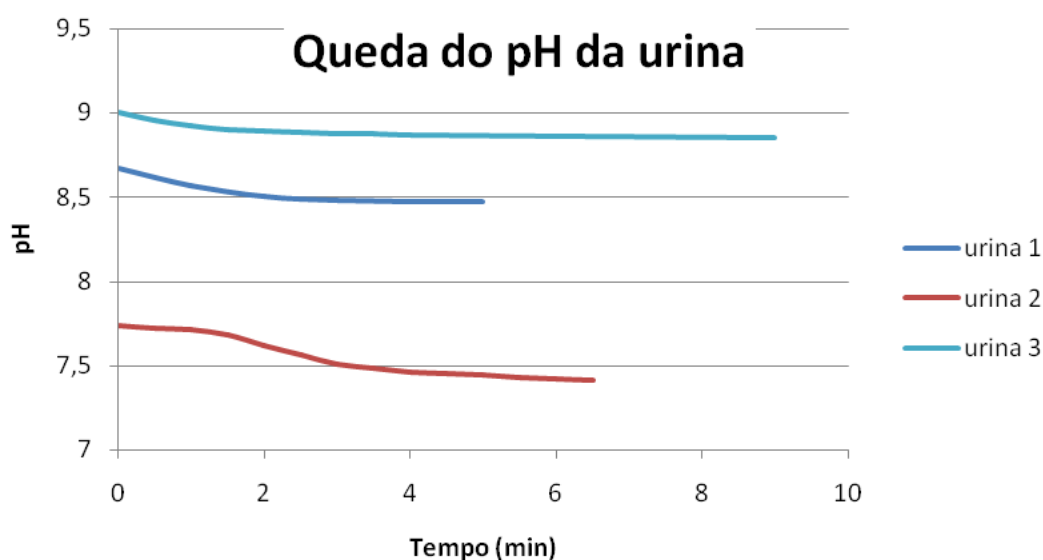


Figura 3: Queda do pH em função do tempo para a amostra de urina

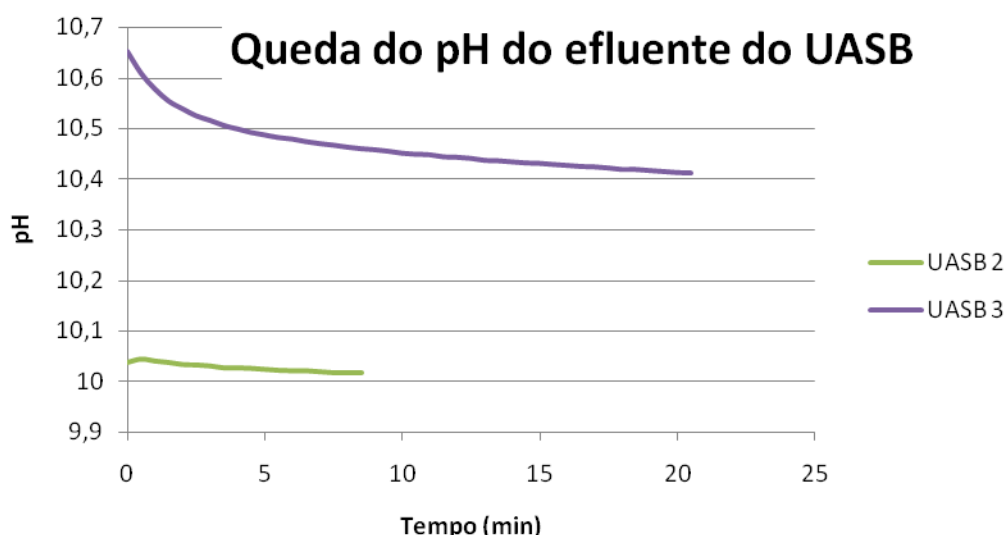


Figura 4: Queda do pH em função do tempo para a amostra de efluente do reator UASB

Esses resultados mostram que a estruvita se formou mais rapidamente do que com a água ultra-pura. Para a urina, nas três condições estudadas, a reação cessou em menos de 10min. A amostra que apresentava uma concentração de fósforo de cerca de metade das outras (urina 3) demorou 9 min para estabilizar. Já a amostra urina 1, cuja reação ocorreu em pH mais elevado do que o da amostra urina 2, aconteceu muito mais rapidamente.

No ensaio com a amostra 1 do reator UASB, em um pH de 9,5, não se observou nenhuma queda do pH num intervalo de tempo de 7min e então foi descartada. Curiosamente, no ensaio UASB 2, cuja reação ocorreu em um pH menor do que o UASB 3, estabilizou mais rápido. Isso pode ser atribuído ao fato de que a reação, em um pH mais alto, iniciou muito mais rápido, mas continuou a acontecer, implicando em uma eficiência de remoção de fósforo maior, como pode ser visto na tabela 3:

Tabela 3: eficiências de remoção de fósforo obtidas no ensaio com as amostras de urina e efluente de UASB

Solução	[P-PO ₄]	P : Mg : N	Remoção de fósforo	tempo de reação	pH _{in} .
urina 1	0,00123 M	1 : 2,6 : 44	90,6%	4 min	8,7
urina 2	0,00123 M	1 : 2,6 : 44	88,9%	6,5 min	7,7
urina 3	0,00074 M	1 : 2,0 : 58	80,8%	9 min	9,0
UASB 1	0,00032 M	1 : 10 : 17	-	-	9,6
UASB 2	0,00032 M	1 : 10 : 17	84,3%	7,5 min	10,0
UASB 3	0,00032 M	1 : 10 : 17	98,0%	20,5 min	10,7

Pode-se perceber que os tempos das reações com as amostras de urina e efluente do reator UASB foram muito menores do que para as de água ultra-pura. Esta variável também mostrou-se dependente do pH e da concentração de reagentes. Mesmo a uma concentração de P bem mais alta (de 2 a 3 vezes) e um pH elevado (~ 9), as reações demoraram mais para acontecer com água ultra-pura. Isso pode ter acontecido pois nos outros meios de cristalização, as concentrações de outros reagentes são muito maiores. É consensual na literatura (FATTAH, 2004; FORREST *et al.*, 2008; WANG *et al.* 2005; RAHAMAN, ELLIS e MAVINIC; 2008) que um exacerbado excesso de reagentes (N-NH₃ e Mg) não melhora a eficiência de remoção de fósforo. Entretanto, quanto maior e excesso de qualquer dos reagentes envolvidos, maior o grau de supersaturação em que estará a estruvita, ou seja, por mais que um excesso de outros reagentes não torne a remoção

mais eficiente, a reação de formação de estruvita se torna mais favorável. Então, dependendo das concentrações do efluente em que se deseja precipitar a estruvita, deve-se levar em consideração as concentrações dos outros reagentes e o pH, de forma a possibilitar que a reação ocorra de modo satisfatório.

Um exemplo de difratograma confirmando a presença de cristais de estruvita nos sólidos formados nos ensaios realizados pode ser visto na figura 5:

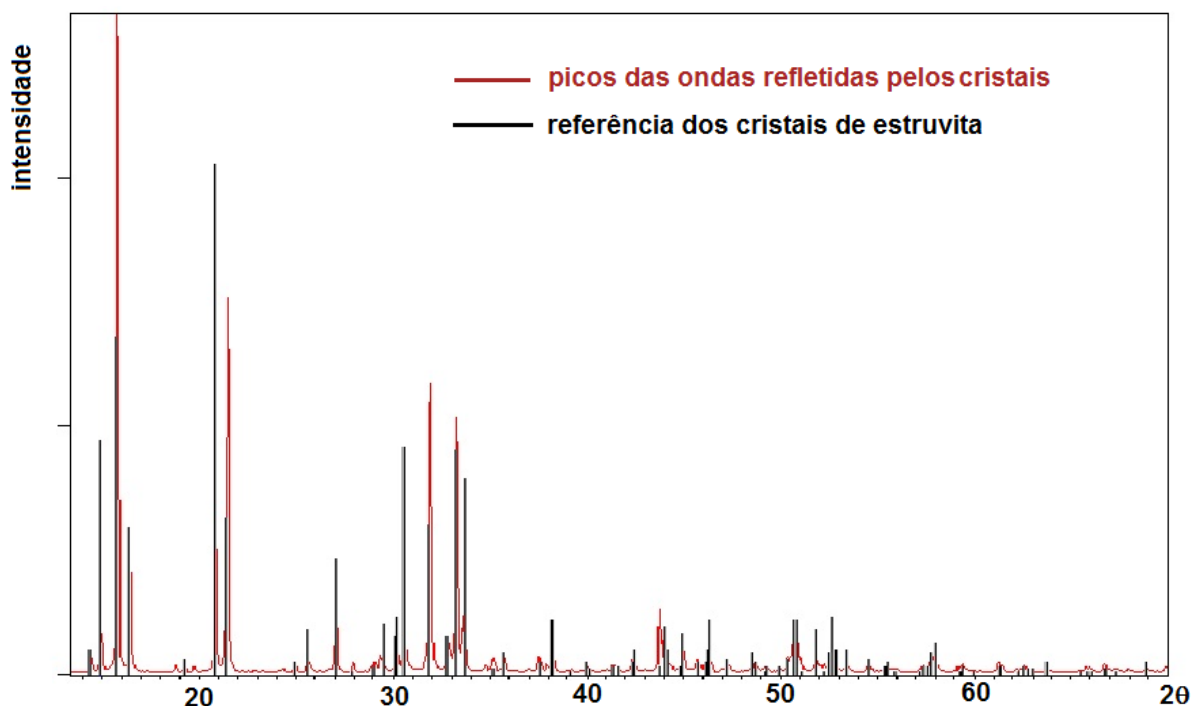


Figura 5: Exemplo de difratograma dos sólidos obtidos nos ensaios, que confirma a presença da estruvita

A figura 6 mostra exemplos de cristais de estruvita formados nos ensaios. Verifica-se a possibilidade de formação de 3 morfologias diferentes.

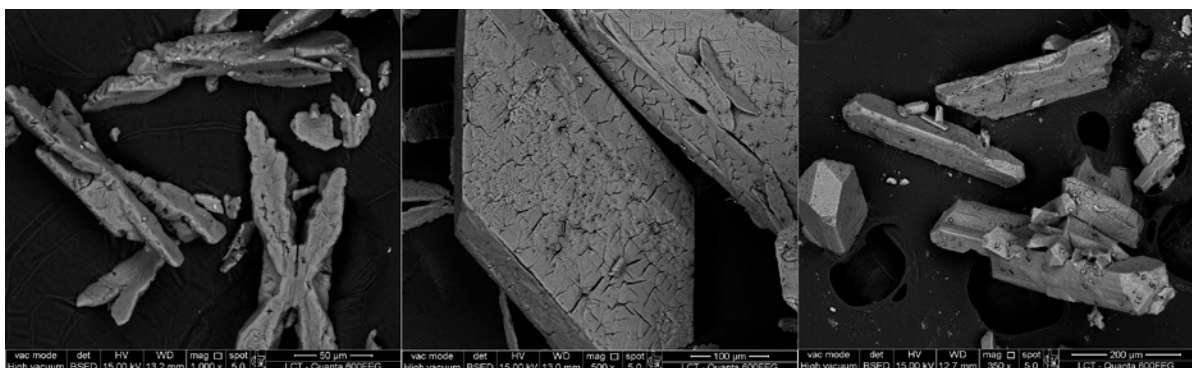


Figura 6: Microscopia eletrônica de varredura mostrando três morfologias de cristais de estruvita formados nos ensaios

A figura 7 mostra um gráfico típico obtido das análises químicas por EDS (*energy dispersive x-ray detector*). Este resultado ratifica a presença de estruvita nos cristais produzidos nos ensaios..

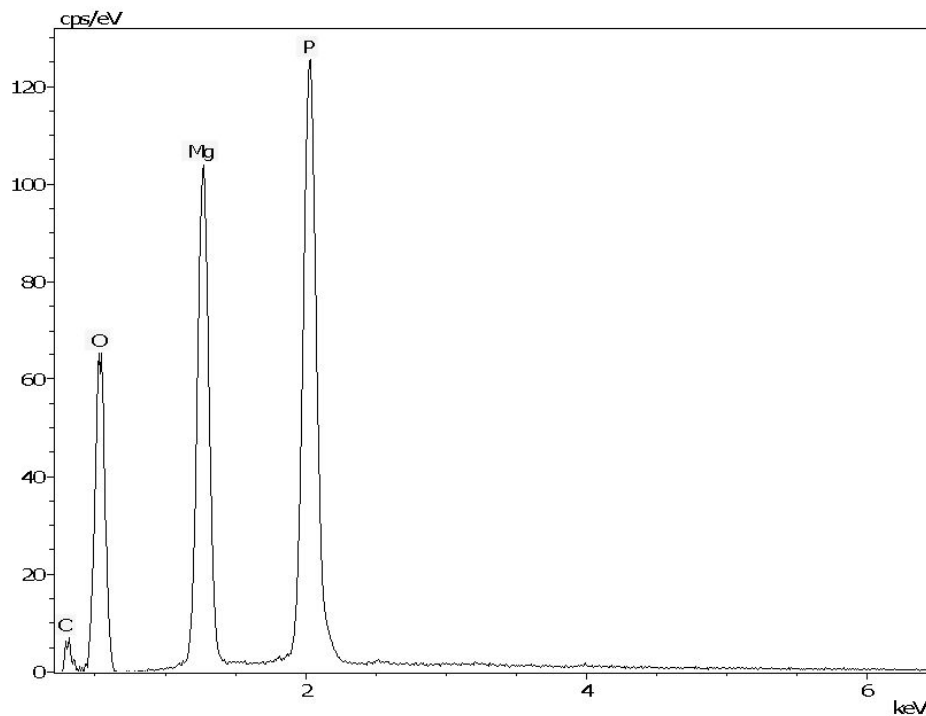


Figura 7: Gráfico do EDS do sólido, feito durante o ensaio de microscopia eletrônica de varredura, que comprova a presença de estruvita

CONCLUSÃO

Com um simples ensaio variando o pH, em um teste de jarros ou agitador magnético, pode-se encontrar as condições para a formação de estruvita em um determinado meio de cristalização. Dependendo das concentrações iniciais dos outros reagentes, a supersaturação será maior ou menor, então o pH deverá ser escolhido de modo a propiciar as condições mais favoráveis para a reação. Portanto, a concentração de Mg e pH ideais devem ser obtidos para cada caso, não sendo possível, por isso, alguma recomendação geral (de valor, concentração ou proporção entre reagentes) que sirva para qualquer caso universalmente, o que alguns pesquisadores muitas vezes tentam encontrar. No Brasil, algumas tentativas de precipitar estruvita foram frustradas, e tendo isso em vista, esse trabalho serve justamente para mostrar que a recuperação de estruvita é possível. Ela pôde ser realizada tanto para a recuperação do fósforo do esgoto doméstico (efluente de Uasb) quanto de urina pura.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. 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.
2. BHUIYAN, M. I.; 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(2), p.175-81, 2008.
3. CORDELL, D.; SCHMIDT-NESET, T.; WHITE, S.; DRANGERT, J. O. Preferred future phosphorus scenarios: A framework for meeting long-term phosphorus needs for global food demand. In: International conference on nutrient recovery from wastewater streams. Columbia Britânica, Canadá. 10 a 13 de maio de 2009.
4. FATTAH, K. P. Pilot scale struvite recovery potential from centrate at Lulu Island wastewater treatment plant. 2004. Dissertação (mestrado) – Faculty of Graduate Studies da University of British Columbia, Columbia Britânica, 2004.

5. FORREST, A. L.; FATTAH, K. P.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Optimizing struvite production for phosphate recovery in WWTP. *Journal of Environmental Engineering*. v.134 (5) p.395-402, 2008.
6. 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(5), p.647-54, 2008.
7. RIOS, E. C. S. V. Uso de águas amarelas como fonte alternativa de nutriente em cultivo hidropônico da alface (*Latuca sativa*). 2006. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.
8. SANASA. Portal da Sanasa na internet, acessado em 7 de março de 2012, criado em 2006.
9. SAWYER, C. N. The need for nutrient control. *Journal of the Water Pollution Control Federation*, v.40:3, p.363-70, 1968.
10. SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. *Water chemistry*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 1980.
11. STUMM, W.; MORGAN, J. J. *Aquatic chemistry*. Nova Iorque: John Wiley & Sons, Inc., 1996.
12. UENO, Y.; FUJII, M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. *Environmental Technology*. v.22, p. 1373-81, 2001.
13. WANG, J.; BURKEN, J. G.; ZHANG, X. SURAMPALLI, R. Engineered struvite precipitation: impacts of component-ion molar ratios and pH. *Journal of Environmental Engineering*. v.131(10), p.1433-40, 2005.
14. World Health Organization (WHO). *Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management*. Londres: St Edmundsbury Press, 2006.