

FERNANDO NGAN AIDAR

**FATORES INTERVENIENTES NA CRISTALIZAÇÃO DA
ESTRUVITA PARA A RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO DE ESGOTO**

**São Paulo
2012**

FERNANDO NGAN AIDAR

**FATORES INTERVENIENTES NA CRISTALIZAÇÃO DA
ESTRUVITA PARA A RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO DE ESGOTO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

**São Paulo
2012**

FERNANDONGAN AIDAR

**FATORES INTERVENIENTES NA CRISTALIZAÇÃO DA
ESTRUVITA PARA A RECUPERAÇÃO DO FÓSFORO DE ESGOTO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Civil

Área de concentração:
Engenharia Hidráulica e Ambiental

Orientadora:
Dione Mari Morita

**São Paulo
2012**

FICHA CATALOGRÁFICA

Aidar, Fernando Ngan

Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto / F.N. Aidar. -- São Paulo, 2012.

137 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental.

1. Recuperação de fósforo 2. Tratamento de esgotos sanitários 3. Recuperação de nitrogênio I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental II.t.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho ao Fuad Aidar
(*in memoriam*),

que fecundou na minha mente o gérmen
do meu melhor vício: o de leitura;
junto à minha fascinação por
plantas, artes, e livros.

AGRADECIMENTOS

Ao Fiapo, cuja inocência e espontaneidade serviram de alimento de espírito à função mais pura da minha totalidade, e me inspirou assim às melhores “bolinhas” de idéias que já produzi de pensamentos, que de certa maneira se desdobraram no presente texto.

Aos meus pais, Ling e Miguel, que me deram todo o amor, carinho, suporte e incentivo possível para a superação dessa difícil e penosa jornada, desde 1983. Devo a vocês tudo que consegui realizar desde então.

À professora Dione Morita, que me incentivou do começo ao fim dessa longa etapa da minha vida. Sem o seu apoio, incentivo e, principalmente, a desmedida credibilidade, esse trabalho nunca teria sido realizado.

Aos meus irmãos de sempre, Cássio e Herminia, e aos novos, Tom e Cynthia, que também me ajudaram muito, principalmente porque para poder se focar na realização de um objetivo longínquo, é muito importante que haja pessoas que te ajudem a desviar esse foco, e dar atenção às coisas realmente importantes dessa vida.

Aos professores Pedro Alem, e Maria Manuela Tassinari, que contribuíram com conhecimentos que foram fundamentais para o desenvolvimento dessa dissertação.

A todas as pessoas da secretaria, pela ajuda e dedicação, em especial à Wandréa, cuja atenção e paciência foram essenciais para que eu conseguisse cumprir todas as infindáveis burocracias.

Aos colegas e amigos do grupo de trabalho, por todas as contribuições e apoio, Victor, Manoel, Lina, Marcus, Lara e Fábio.

Ao pessoal do laboratório de saneamento e de caracterização mineralógica, Laerte, Juliana, Sheila, Liz e Ilda, que com muita paciência e atenção, me ajudaram a aprender e desenvolver todos os procedimentos analíticos necessários.

Ao pessoal da Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo (Sabesp) e da Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento de Campinas (SANASA), Rui César, Luiza, Sérgio Grandin e Renato Rossetto, que auxiliaram na coleta de amostras de esgoto.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de mestrado, que possibilitou dois anos de dedicação exclusiva para o desenvolvimento dessa dissertação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes), pela bolsa complementar concedida no período de desenvolvimento do Programa de Aperfeiçoamento de Ensino.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), que concedeu o financiamento para o projeto.

E, para finalizar, à Kelly. Sua grande amizade foi o que de mais importante eu tive de apoio, incentivo, reconforto e inspiração, para superar um período de tão longa ingenuidade e escuridão dos sentidos, instintos e sentimentos. Sem você, eu nunca tatearia minha esgueirada das garras afiadas dessa racionalidade entrevadora.

As estações perplexas

Naturalmente, por culpa dêsses engenhos clandestinos que gregos e troianos estão atirando ao espaço, as estações se equivocaram e o Inverno, de barbas brancas, insiste com a Primavera, que seu tempo ainda não passou, enquanto a Primavera, com suas coroas desmanchadas, vê avançar o Verão de roupas de fogo, e não sabe o que fazer de flores e pássaros.

As estações perplexas, mas bem educadas, apresentam suas razões com bons modos, não por desejarem estar no cartaz, mas pela disciplina do próprio ofício. Elas, antigamente, executavam suas danças com grande acêrto e, enquanto uma andava no primeiro plano, com seus véus e outros acessórios, as outras, com muita elegância evoluíam em planos sucessivos, esperando o momento de se apresentarem, com todo o seu brilho e poder.

(...)

Quanto aos pobres humanos, uns andam com gripes invernais muito prolongadas, outros não sabem o que fazer do seu belo guarda-roupa de verão. Tôdas as manhãs, olha-se para o céu: onde estamos? Na Holanda? Em Paris? Na Suíça? Vem o vento ríspido misturar nossos papéis, sacudir as trepadeiras, estremecer as portas e distribuir lumbagos e torcicolos. A lama respinga por tôda a parte. Nunca se sabe se o pé vai entrar numa poça ou num boeiro... E a Primavera, Primadona, espera no seu camarim, um pouco rouca, enquanto gregos e troianos jogam para o alto seus engenhos, que valem palácios, museus, hospitais, universidades, teatros, pacíficas habitações terrenas que seriam felizes com um pouco de graça e amor.

Cecília Meireles

RESUMO

O ciclo aberto que o fósforo percorre na sociedade contemporânea pode ser visto como uma das maiores falhas da sua sustentabilidade. Sendo este um elemento básico para qualquer ser vivo, é realmente incômodo pensar que todo o fósforo que percorre as diversas instâncias da sociedade (como agricultura, alimentos ou consumo humano) provém direta ou indiretamente da mineração, portanto, de uma fonte esgotável. Se algumas estimativas da duração de toda a reserva de rochas fosfatadas do planeta não estivessem beirando a casa de um século, esse tema, acerca da geração de uma fonte renovável e sustentável de P, não teria o mesmo peso. A presente pesquisa, realizada com uma visão multidisciplinar – levando em conta estudos mineralógicos; agrícolas; de crescimento de cristais; formação de carapaça de crustáceos marinhos; tratamento de esgoto; termodinâmica e cinética de precipitações químicas – traz à luz da realidade nacional uma discussão acerca dos parâmetros que possibilitam a recuperação do fósforo (e do nitrogênio) diretamente do esgoto. Nos últimos anos, diversas tentativas de precipitação de estruvita no Brasil não foram bem sucedidas. Por esse motivo, essa dissertação foi desenvolvida com o intuito de contribuir com uma melhor compreensão a respeito dos fenômenos envolvidos na formação e crescimento desses cristais. Para isso, foram realizados ensaios com amostras de água ultrapura; efluente do reator anaeróbio de fluxo ascendente com manto de lodo da estação de tratamento de esgoto (ETE) Anhumas; urina pura e efluente dos processos de desaguamento do lodo da ETE Franca (um sistema de lodos ativados convencionais). Este último apresentou altas concentrações de cálcio, o maior interveniente na formação de estruvita, devido ao recebimento de lodo de estação de tratamento de água. A investigação experimental foi dividida em três etapas: (1) Primeiramente, as principais variáveis da reação de cristalização foram avaliadas e percebeu-se que, o que a rege é o quanto o meio se encontra supersaturado com relação aos sais de estruvita. Portanto, as variáveis que influenciam na supersaturação (como pH e concentração de reagentes) podem ser manipuladas para que a reação ocorra da maneira que for desejável. (2) Quando a água residuária contém cálcio, forma-se uma fase amorfa de carbonato de cálcio, que é muito reativa e bastante metaestável (que nesse caso acaba sendo estabilizada), na qual o fósforo e o magnésio adsorvem, podendo inclusive causar uma falsa impressão de que se formou

estruvita, devido ao consumo dos reagentes. Deste entendimento, foi possível uma proposta bastante simples de solução para o problema: semeadura com cristais de estruvita. (3) A última etapa da dissertação explica o porquê da dificuldade de encontrar os picos de estruvita nos difratogramas de raios-x, tanto em algumas pesquisas nacionais quanto no começo do presente estudo. Esta dificuldade está relacionada às mudanças de fases do cristal quando exposto a altas temperaturas, isto é, durante o processo de secagem em estufa.

Palavras-chave: Estruvita. Recuperação de fósforo. Recuperação de nitrogênio. Esgoto Sanitário.

ABSTRACT

The opened cycle in which the phosphorus flows within the contemporary society is one of the biggest lack on its sustainability. Being this element so primary for the life of any being, it is really uncomfortable to think that all phosphorus that runs through all instances of our society (as agriculture, foods or human consumption) comes directly or indirectly from mining, thus a non-renewable source. By means of a multidisciplinary vision – taking into account mineralogical, agriculture, crystal growth, marine crustaceous, wastewater treatment, chemical kinetics and thermodynamic studies – the parameters which govern this crystallization reaction were brought to light, in order to make possible the recovery of phosphorus directly from sewage. For this reason, the development of this research was to create a better comprehension around the phenomena of formation and growth of struvite crystals. The crystallization media used were ultrapure water, effluent from an upflow anaerobic sludge bed reactor also treating domestic sewage in real scale, urine, and effluent of the dewatering processes of the sludge from a conventional activated sludge system (anaerobically digested) treating domestic sewage in real scale (because this WWTP receives WTP sludge with a high content of calcium, the major interfering ion on struvite formation). This study was made in three steps: (1) At first, the main parameters (usually controlled) of this crystallization reaction were evaluated. It was concluded that what controls the reaction is how much the crystallization media is supersaturated of the struvite salts. Thus, all parameters which have an influence on that (as pH and reagents concentration) can be manipulated for the reaction to occur in the desirable way. (2) The ion which interfere the most on the formation of struvite (calcium) was also studied, and the conclusion was that an amorphous calcium carbonate phase, was formed, which is a very metastable morphology of this salt, and thus it is not found in other conditions which are not as specific as those. With this theory, a proposal of a simple solution for this problem was formulated: struvite seeding. (3) The last step of this research explains why the characteristic peaks of struvite crystals were so difficult to be found on the x-ray diffractograms on the beginning of this study and by other Brazilian researchers. This difficult is related to the phase transitions due to the exposition of the crystals to higher temperatures.

Keywords: Phosphorus recovery. Nitrogen recovery. Sewage. Struvite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Ciclo esquemático do fósforo na sociedade contemporânea.....	23
Figura 2 - Proposição de inserção da recuperação de fósforo de esgoto doméstico no ciclo deste elemento.....	26
Figura 3 - Cultivo de uma espécie do gênero <i>Lolium</i> em solo ou estruvita pura (estruvita à dir.).....	30
Figura 4 - Vaso de glóxinia branca com 1,5% de estruvita após 14 semanas (à direita). Testemunha à esquerda.....	31
Figura 5 - Rede de Bravais.....	32
Figura 6 - Faces de crescimento de um cristal.....	33
Figura 7 - Processo de crescimento de um cristal. J_i correspondem a fluxos e X_i e Y_i distâncias nos respectivos eixos.	34
Figura 8 - Frações reativas dos reagentes para a formação da estruvita	36
Figura 9 - Variação do produto de solubilidade da estruvita em função do pH	37
Figura 10 - Produto de solubilidade da estruvita em função do pH.....	38
Figura 11 - Variação da energia com o diâmetro dos núcleos.	41
Figura 12 - Energia da nucleação heterogênea e homogênea.	42
Figura 13 - Energia da nucleação em função do tempo.....	42
Figura 14 - Modelo Kurita para recuperação de estruvita.	50
Figura 15 - Modelo de reator desenvolvido por Le Corre.....	51
Figura 16 - Modelo RIM-NUT para produção de estruvita.....	52
Figura 17 - Modelo de reator de precipitação de Kumashiro, Ishiwatari e Nawamura.	53
Figura 18 - Reator de cristalização CRYSTALACTOR.....	53
Figura 19 - Modelo Unitika Phosnix.....	54
Figura 20 - Modelo UBC.....	55
Figura 21 - Influência do Mg:P na velocidade da reação de precipitação da estruvita.	59
Figura 22 - Adsorção de impurezas em locais chaves do crescimento de cristais....	62
Figura 23 – Relação N/P em função do pH e da relação Ca/Mg.....	64
Figura 24 - Transformações de fase da estruvita a temperaturas elevadas.....	72
Figura 25 - Fluxograma da ETE Anhumas	78

Figura 26 - Fluxograma da ETE Franca.....	79
Figura 27 - Cristais de estruvita do balão 1.....	85
Figura 28 – Detalhe de cristal de estruvita do balão 1.	85
Figura 29 - Cristais de estruvita do balão 4.....	86
Figura 30 – Detalhe de cristais de estruvita do balão 4.....	87
Figura 31 - Cristais de estruvita do balão 3.....	89
Figura 32 - Cristais de estruvita do balão 3 apresentando a agregação de cristais. .	90
Figura 33 – Detalhe de cristais de estruvita do balão 2, evidenciando a agregação entre os cristais.	91
Figura 34 a e b - Cristais de estruvita do balão 5.....	92
Figura 35 a e b - Detalhes dos cristais do balão 5.	92
Figura 36 - Queda do pH em função do tempo para a amostra de água ultrapura, de 1 a 4 para P = 1,6; 2,3; 2,6 e 3,9mM respectivamente.....	93
Figura 37 - Exemplo de difratograma dos sólidos obtidos nos ensaios, que confirma a presença da estruvita	94
Figura 38 - Queda do pH em função do tempo para a amostra de urina	95
Figura 39 - Queda do pH em função do tempo para a amostra de efluente do reator UASB	96
Figura 40 - Esquema das três fases de testes	98
Figura 41 - Difratograma da calcita encontrada na 1ª fase	100
Figura 42 - Proporção molar (em relação ao P) dos reagentes consumidos nos ensaios da 1ª fase.....	101
Figura 43 - Estimativa simplificada do pK_{S0} x pH para estruvita e $CaCO_3$	102
Figura 44 - MEV de cristais de estruvita pura (a); de um cristal de estruvita com uma camada de $CaCO_3$ amorfo crescendo sobre ele (b, c, d)e outro cristal de estruvita com uma camada de $CaCO_3$ amorfo (e, f).	104
Figura 45 - Gráficos EDS dos pontos i. e ii. da figura 44, f.....	105
Figura 46 - (aa) é um cristal de estruvita coberto por $CaCO_3$ amorfo, feita por elétrons retro espalhados. (ab) é a mesma imagem feita por elétrons secundários, e (ac) um detalhe dela. (bc) é um detalhe do cristal (bb), e este do (ba).	106
Figura 47 - Estimativa simplificada do pK_{S0} x pH para estruvita e $CaCO_3$, diminuindo a concentração de C inorgânico.....	107
Figura 48 - Proporção molar entre os reagentes consumidos após o arraste do CO_2	109

Figura 49 - Proporção molar entre os reagentes consumidos na 3ª fase.....	111
Figura 50 - Massas de reagentes consumidas e eficiência de remoção de P na 3ª fase	112
Figura 51 - Difratoograma da estruvita precipitada na 3ª fase	114
Figura 52 - MEV dos cristais de sementeira da 3ª fase	115
Figura 53 - MEV dos cristais formados na 3ª fase, para [P-PO ₄] = 90, 60, 40 e 25mg/L nas figuras (a), (b), (c) e (d), respectivamente.	116
Figura 54 - Difratoogramas de estruvita submetida a altas temperaturas I	119
Figura 55 - Difratoogramas de estruvita submetida a altas temperaturas II	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção mundial de fosfato em milhões de toneladas	21
Tabela 2 - Resultados dos estudos anteriores sobre a influência do Ca na formação da estruvita.....	68
Tabela 3 - Resultados de estudos anteriores para evitar a influência do Ca na formação da estruvita.....	68
Tabela 4 - Métodos de análises	76
Tabela 5 - Concentrações iniciais nos ensaios rápidos com água ultra pura.....	82
Tabela 6 - Concentrações de P, Mg e N nos ensaios mais lentos com água ultrapura	83
Tabela 7 - Concentrações iniciais de P, Mg e N dos ensaios realizados com urina..	83
Tabela 8 - Concentrações iniciais de P, Mg e N dos ensaios realizados com efluente do reator UASB	83
Tabela 9 - Concentrações finais nos ensaios rápidos água ultra pura	84
Tabela 10 - Eficiências de remoção de fósforo obtidas nos ensaios com as amostras de urina	95
Tabela 11 - Eficiências de remoção de fósforo obtidas nos ensaios com as amostras de efluente de UASB.....	96
Tabela 12 - Eficiência de remoção de P na 1ª fase.....	103
Tabela 13 - Condições iniciais na 2ª fase após remoção do CO ₂	108
Tabela 14 - Condições iniciais na 2ª fase após remoção do CaCO ₃	109
Tabela 15 - Condições iniciais na 3ª fase.....	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

APHA	<i>American Public Health Association</i>
AWWA	American Water Works Association
BSE	Elétrons Retro-Espalhados (<i>backscattered electrons</i>)
CAPES	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico
CNPq	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raio X
EDS	<i>Energy Dispersive X-Ray Detector</i> , para análise química em MEV
ETA	Estação de Tratamento de Água
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
FAPESP	Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SABESP	Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo
SANASA	Sociedade de Abastecimento de Água e Saneamento S/A, de Campinas
SDD	<i>Silicon Drift Detector</i> , para formação de imagens em MEV
SE	Elétrons Secundários (<i>secondary electrons</i>)
UASB	<i>Upflow Anaerobic Sludge Blanket</i>
UBC	Universidade de British Columbia
UNDP	<i>United Nations Development Program</i>
USGS	<i>United States Geological Survey</i>
USP	Universidade de São Paulo
WEF	<i>Water Environmental Federation</i>
WHO	<i>World Health Organization</i>
WTP	<i>Water Treatment Plant</i>
WWTP	<i>Wastewater Treatment Plant</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$\{i\}$	atividade do componente i
A	constante de Debye-Hückel
C	condutividade elétrica
$C_{T,i}$	concentração total do componente i
F	face de um cristal
G	energia livre de Gibbs em Kcal
G	gradiente de velocidades
j_i	fluxo de moléculas na direção dos degraus de um cristal
J_n	fluxo de moléculas do meio líquido à superfície do cristal
K	quina de um cristal (<i>kink</i>)
K_{S0}	produto de solubilidade absoluto
K_{S0}	produto de solubilidade condicional
P_s	produto de solubilidade condicional
Q	produto de atividade iônica atual
R	constante universal dos gases ($1,98 \cdot 10^{-3}$ kcal/K/mol)
r^*	tamanho crítico (raio)
S	degrau de um cristal (<i>step</i>)
SSR	razão de supersaturação (<i>supersaturation ratio</i>)
T	temperatura em Kelvin
z	carga do íon
ΔG^*	energia crítica
ΔG^{IF}	energia necessária para o aumento da superfície dos núcleos
ΔG^V	energia associada ao aumento do volume das novas partículas
I	força iônica em M
α_i	fração reativa de interesse para a reação do componente i
ϵ	constante dielétrica (aprox. 79,5 para água a 25°C)
γ_i	coeficiente de atividade iônica do componente i

ÍNDICE

1. Introdução	20
2. Objetivos	27
3. Revisão bibliográfica	28
3.1. Formação de cristais.....	31
3.2. Termodinâmica básica sobre crescimento de cristais	35
3.2.1. Determinação do P_S	44
3.3. Precipitação de cristais de estruvita do esgoto doméstico.....	47
3.3.1. Cristalizadores utilizados para a recuperação de estruvita	49
3.3.2. Variáveis que influenciam a formação de estruvita	56
3.3.2.1 Concentração de fósforo	56
3.3.2.2 Razão de supersaturação (SSR)	56
3.3.2.3 pH.....	57
3.3.2.4 Razão Mg:P	58
3.3.2.5. Intensidade de mistura	59
3.3.2.6 Razão N:P, tempo de retenção dos cristais, tempo de detenção hidráulica, velocidade ascendente e vazões de entrada no reator	60
3.4. Impurezas e co-precipitação na formação da estruvita.....	61
3.4.1. Influência do Cálcio na precipitação da estruvita	62
3.4.2. Formação da carapaça de animais marinhos, formas de acumulação de Ca desses animais e cristalização da calcita	69
3.5. Mudança de estado dos cristais de estruvita pela exposição a altas temperaturas.....	71
3.6. Técnicas analíticas empregadas para a análise dos cristais produzidos.....	72
3.6.1. Difração de raios X.....	72
3.6.2. Microscopia eletrônica de Varredura.....	73
4. Material e métodos	75

4.1. Análises	75
4.2. Meios de cristalização.....	76
4.3. Ensaio.....	79
5. Influência do tipo de água residuária, da concentração de reagentes, do pH e das condições de supersaturação.	81
5.1. Material e métodos	81
5.2. Apresentação e discussão dos resultados.....	83
6. Influência de íons Ca na formação da estruvita: compreensão do fenômeno e formulação de solução para o problema	98
6.1. Primeira fase: compreensão dos fenômenos.....	98
6.1.1. Material e métodos.....	98
6.1.2. Apresentação e discussão dos resultados	99
6.2. Segunda fase: confirmação da hipótese.....	107
6.2.1. Material e métodos.....	107
6.2.2. Apresentação e discussão dos resultados	109
6.3. Terceira fase: proposta de uma nova solução para o problema.....	110
6.3.1. Material e métodos.....	110
6.3.2. Apresentação e discussão dos resultados	110
7. Influência da temperatura de secagem na morfologia da estruvita	118
8. Conclusões	122
8.1. Recomendação para futuras pesquisas.....	123
9. Referências bibliográficas	125

1. Introdução

Trucidaram o rio
Prendei o rio
Maltratai o rio
Trucidai o rio
A água não morre
A água é feita
De gotas inermes
Que um dia serão
Maiores que o rio
Grandes como o oceano
Fortes como os gelos
Os gelos polares
Que tudo arrebetam.
Manuel Bandeira

Segundo a *United Nations Development Program* (UNDP) “a mais de 1 bilhão de pessoas é negado o direito de água limpa e 2,6 bilhões de pessoas são desprovidas de condições adequadas de saneamento básico” (UNDP, 2006; p. v). Após uma extensa análise sobre as atuais condições sanitárias do mundo, esta organização chegou à conclusão que o “saneamento inadequado continuará, (...)”, entre as maiores ameaças para o projeto de Metas de Desenvolvimento do Milênio.” (UNPD, 2006; pg.129). Um grave problema decorrente desta inadequação é a eutrofização acelerada dos corpos d’água, consequência do aporte de nutrientes, provenientes da descarga de esgoto doméstico não tratado ou que recebe apenas tratamento a nível secundário.

Como são muito poucas as estações de tratamento de esgoto (ETEs) que realizam a remoção dos nutrientes no Brasil, este é 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 primária¹. 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 presença de fósforo no esgoto doméstico está relacionada principalmente

¹ “Quantidade de matéria viva produzida diretamente da matéria orgânica e inorgânica solúvel contida na água.” (SAWYER, 1968, p.363)

aos detergentes e às proteínas excretadas pelo corpo humano. Por outro lado, até chegar ao esgoto, o fósforo percorre um longo caminho pelos meios de produção.

Ao analisar especificamente a agricultura – base da indústria alimentícia – encontra-se uma grande lacuna de sustentabilidade do sistema produtivo mundial. Ela consome cerca de mais de 100 milhões de toneladas por ano de fósforo na forma de P_2O_5 – fertilizantes agrícolas extraídos por mineração – uma vez que este elemento é insubstituível para a agricultura. No entanto, a reserva² mundial de fósforo está estimada em cerca de 15,5 bilhões de toneladas, na forma de depósitos na litosfera terrestre (USGS, 2010). A produção mundial anual de fósforo, em milhões de toneladas, documentada nos Relatórios Anuais de Bens Minerais de rochas fosfatadas do Serviço Geológico dos Estados Unidos entre 1994 e 2008 (USGS, 1996-2010), está mostrada na tabela 1:

Tabela 1 - Produção mundial de fosfato em milhões de toneladas

Ano	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000
Produção	128	131	133	138	145	141	133
2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008
126	135	137	141	147	142	156	161

Fonte: USGS, 1996-2010

Observando esses dados, é inegável que a produção de fósforo vem crescendo bastante desde 1994. Considerando uma tendência média de crescimento linear, levando apenas em conta os dados da década passada, as reservas serão exauridas em 53 anos (em 2065). Algumas pesquisas preveem uma durabilidade maior para tais reservas. A associação de produtores de fertilizantes fosfatados da Europa, p. ex., assume um limite de 100 a 250 anos para a exaustão se nada for feito para aumentar a sustentabilidade da produção (cf. European Fertilizer Manufacturer Association, 2000 *apud*. SHU *et al.*, 2006)³.

Em estudos mais recentes, assume-se que a estimativa das reservas de rochas fosfatadas do planeta é muito imprecisa e pode variar muito, mas como a tendência do crescimento do consumo está cada vez mais acentuada, esta duração

² Segundo USGS (2010) a reserva é o segmento cuja extração é economicamente viável da parte da concentração de um sólido que ocorre naturalmente na crosta terrestre que atende critérios químicos e físicos mínimos que possibilitam a extração e utilização; no momento da determinação.

³ European Fertilizers Manufacturers Association, **Phosphorus, essential element for food production**, p.9-10, 2000.

não deve ultrapassar a um século (c.f. CORDELL *et al.*, 2009; SMIL, 2000 e GUNTHER, 2005). Isso faz com que tecnologias de recuperação de fósforo e de melhoria da eficiência na sua produção devam ser priorizadas no contexto mundial. Nestes estudos, é mostrado que o grande responsável por toda essa crise é o aumento da quantidade de carne na mesa das pessoas em todas as partes do planeta. Com isso, a agropecuária cresce a um ritmo bastante acelerado, e, proporcionalmente, aumenta 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.

A demanda pelo fósforo é potencializada pelo sistema de produção agrícola praticado hoje no Brasil, o agronegócio, baseado apenas na otimização da produção. Segundo Pizzolatti (2003), este setor econômico, em 2003, era responsável por 40% do PIB brasileiro e por 17 milhões de empregos; estava em crescente progresso e aumentava a produtividade por modificações genéticas animais e vegetais, de forma que o autor relatou: “o uso de fertilizantes praticamente dobrou nos últimos dez anos” (p.7).

No Brasil, o governo oferece bastante subsídio para o setor agrícola; isso favorece uma aplicação de fertilizantes ineficiente e em excesso, o que também contribui para o agravamento da eutrofização dos corpos d’água pelo escoamento superficial, como comenta García (2006).

Ilustrando esse ciclo, representado pela figura 1, a lacuna de sustentabilidade nos fluxos do fósforo na sociedade contemporânea é evidenciada. O ciclo começa nas reservas minerais e se encerra no lançamento nos corpos d’água.

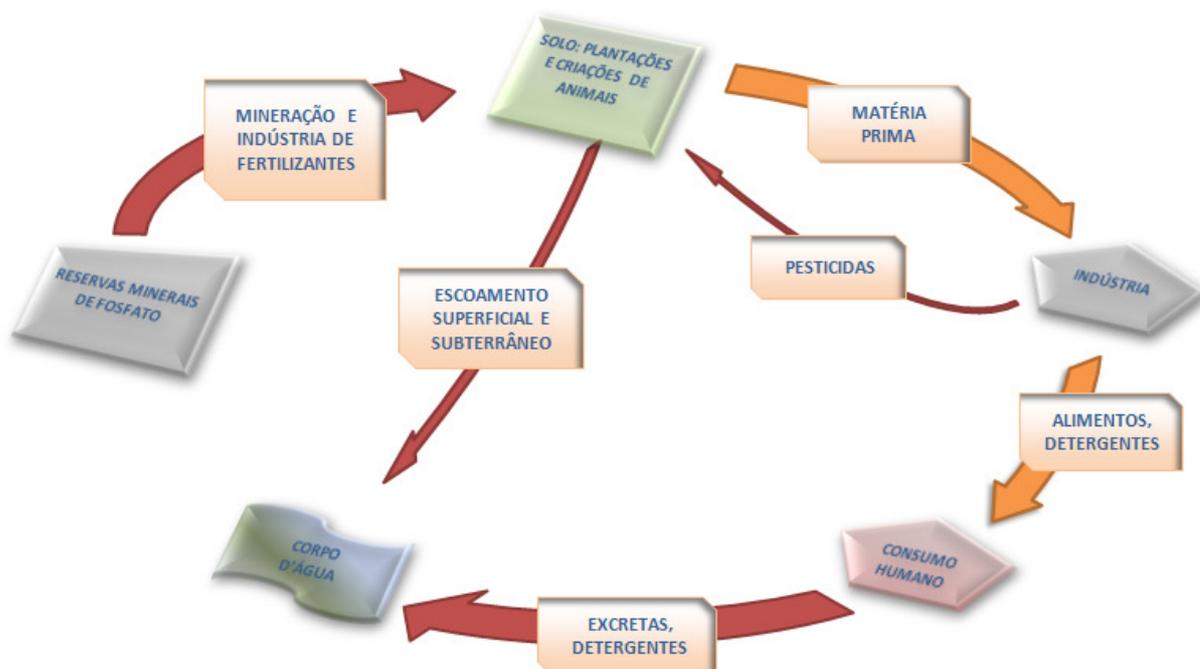


Figura 1 - Ciclo esquemático do fósforo na sociedade contemporânea

Uma tentativa de solução ou simplesmente atenuação dessa grande lacuna é a aplicação do lodo produzido nas ETEs na agricultura. Para que ele possa ser utilizado como fertilizante, no entanto, deve ser estabilizado para atenuação do seu potencial de putrefação e produção de odores desagradáveis e do seu conteúdo de patógenos (ANDREOLI; 2001). Entretanto, uma ETE a nível secundário remove de 10 a 30% do fósforo (METCALF & EDDY; 1991; p. 433) e a concentração deste elemento no esgoto, normalmente, não ultrapassa 6 mg/L no Brasil (VON SPERLING; 1996). Se for considerado que o lodo (do decantador secundário) é constituído apenas de micro-organismos, ainda assim a concentração deste nutriente no lodo seria muito baixa. O fósforo, nas células dos micro-organismos que não efetuam a remoção biológica de fósforo (EBPR), representa apenas de 1 a 3% da sua massa seca (BITTON; 2004; p. 91).

Desta forma, um fator intrínseco a essa proposição (recuperação do fósforo no lodo das ETEs para a utilização na agricultura) seria, portanto, que ele fosse proveniente de um sistema de remoção biológica de fósforo (EBPR). Porém, se submetido a condições anaeróbias, o lodo liberaria todo o fósforo acumulado, de forma que deveria haver um controle bastante severo sobre os processos de desaguamento e de estabilização do lodo para que isso não ocorresse, sem a aplicação de lodos de ETA, ou coagulantes (sais de ferro e alumínio), pois estes

inviabilizariam a utilização como fertilizante.

Outra forma de recuperar o fósforo presente no esgoto doméstico para a aplicação na agricultura é a precipitação como sal de estruvita. O magnésio amônio fosfato hexahidratado ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), ou apenas estruvita, apresenta-se normalmente na forma de cristais ortorrômnicos brancos pontudos, curto-prismáticos, hemimórficos⁴ e com profundas reentrâncias (Mineralogical Society of America, 2000). A formação de estruvita é um conhecido problema nas ETEs, pois ela precipita e causa incrustações nas tubulações dos sistemas anaeróbios de digestão e desaguamento do lodo (RAWN, BANTA e POMEROY; 1936). Em contrapartida, ao conseguir controlar os processos de cristalização e transformação de fase, ela pode resolver problemas de eficiência de remoção de nutrientes do tratamento de esgoto e fornecer uma fonte de baixo custo, renovável e ecologicamente sustentável de nutrientes para a agricultura.

Nos sistemas EBPR, a cristalização da estruvita é feita no sobrenadante do digestor anaeróbio somado a todas as correntes líquidas provenientes do processo de digestão e desaguamento de lodo. Essa soma de correntes é comumente chamada na literatura de sobrenadante do digestor de lodo, denominação que será usada na presente dissertação.

A estruvita, utilizada como fertilizante, apresenta as seguintes vantagens sobre os demais encontrados no mercado (BRIDGER, STALUTSKY e STAROSTKA; 1962; BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008; WANG *et al.* 2005): (i) sua dissolução é lenta e desta forma, as aplicações são menos frequentes – as plantas conseguem absorver os nutrientes antes que estes sejam lavados pelo escoamento superficial 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 a encontrada na estruvita. (iii) Os macronutrientes essenciais N, P e Mg são introduzidos simultaneamente no solo, sem a aplicação de componentes desnecessários para as plantas. (iv) Pelo fato de ser um fertilizante de liberação lenta, não ocorre a poluição de águas subterrâneas pelo aporte de nutrientes nem dos corpos d'água por carga difusa.

⁴ O termo hemimórfico, da geologia, descreve cristais de terminação dupla, com formatos diferentes nas duas pontas. Cf. <http://www.inlandlapidary.com/user_area/glossaryH.asp>. Acesso em: 27 mai. 2012.

Como vantagens em relação à clássica remoção química de fósforo no esgoto, a precipitação de cristais de estruvita apresenta custos bem menores; reduz a produção de lodos de difícil desaguamento (SHU et al., 2006) e ainda proporciona a possibilidade de reutilização dos nutrientes, já que lodos de fosfato de ferro ou alumínio apresentam dificuldade de liberação de fósforo no solo (LESJEAN et al., 2003). Shu et al. (2006), Forrest (2004), Britton (2002) e muitos outros mostram que 90% do fósforo do sobrenadante dos digestores pode ser removido na forma dos cristais precipitados.

Uma vantagem do reaproveitamento dos nutrientes do esgoto como cristais de estruvita em comparação com a utilização do biossólido, é que os primeiros não apresentam patogenicidade ou biodegradabilidade. Com o processo de cristalização bem sucedido, os sais de estruvita apresentam um alto grau de pureza, não necessitando nenhum beneficiamento posterior. Desta forma, os custos operacionais associados são muito inferiores aos do biossólido.

A figura 2 mostra a proposta da inserção da recuperação do fósforo do esgoto doméstico como cristais de estruvita no fluxo deste elemento na natureza. Pode-se observar em verde um novo fluxo de fósforo que seria criado, fechando um ciclo de produção sustentável na sociedade contemporânea. Por suposto, as linhas pontilhadas não seriam extintas, mas atenuadas: (1) pela diminuição da demanda de fertilizantes fosfatados extraídos por mineração; (2) melhor eficiência da utilização do fósforo na agricultura em comparação aos fertilizantes convencionais; (3) recuperação do fósforo presente no esgoto doméstico, que atualmente é lançado diretamente nos corpos d'água.

Desta forma, espera-se que seja possível atingir uma condição de sustentabilidade, uma vez que os corpos d'água possuem uma capacidade – limitada, porém não desprezível – de absorção e depuração de poluentes por processos naturais.

Pela legislação brasileira, a concentração de fósforo não é um padrão de emissão. Entretanto, ele constitui um dos parâmetros de enquadramento de corpos d'água, de forma que qualquer lançamento de efluente, não poderá resultar em um aumento na sua concentração para além do limite da classe na qual o corpo receptor se enquadra (CONAMA, resolução 357 de 2005; art. 28; alterada por CONAMA, resolução 430 de 2011).

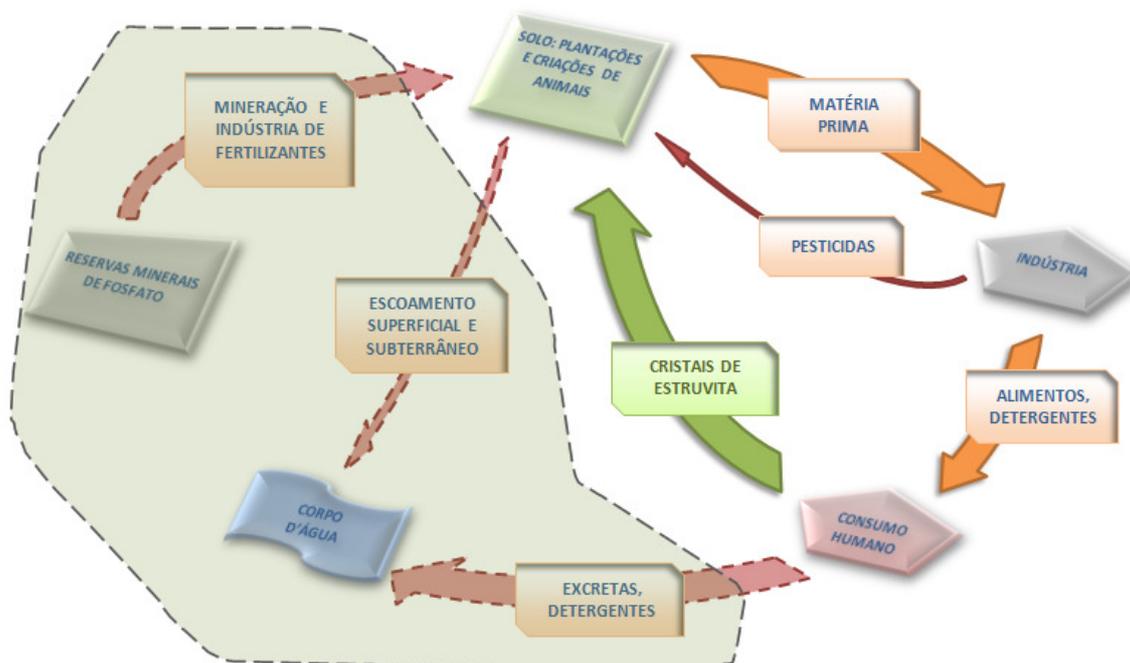


Figura 2 - Proposição de inserção da recuperação de fósforo de esgoto doméstico no ciclo deste elemento

Apesar da cristalização ser um tema bastante estudado em todo o mundo e extremamente desenvolvido em termos tecnológicos, sua utilização na engenharia sanitária ainda não é tão comum. A recuperação do fósforo de esgoto como cristais de estruvita ainda não é uma tecnologia totalmente dominada. (MARQUES, 2010; CRUTCHIK e GARRIDO, 2011). Isso se deve à falta de estudos minuciosos acerca dos fenômenos envolvidos na formação de estruvita: não há unanimidade nem mesmo sobre as variáveis a serem controladas para uma reação mais eficiente.

Pelas razões expostas anteriormente, foi concebido um projeto de pesquisa, intitulado “Recuperação de fósforo de esgoto doméstico na forma de cristais de estruvita” (com o financiamento da FAPESP). A presente dissertação refere-se à primeira fase deste projeto e consiste em um estudo mais detalhado das variáveis que influenciam na reação de cristalização. A outra fase está sendo desenvolvida pela aluna de mestrado Lina Marcela Sánchez Ledesma e tem por objetivo obter os parâmetros de projeto em escala piloto.

2. Objetivos

Essa dissertação foi desenvolvida com o intuito de avançar em direção a uma melhor compreensão a respeito dos fenômenos envolvidos na formação e crescimento de cristais de estruvita, devido a uma grande dificuldade de utilização desta tecnologia, principalmente no Brasil.

Mais especificamente, os objetivos desse estudo foram:

1. Compreender a influência na formação de estruvita do meio de cristalização, das concentrações de cada um dos reagentes – assim como das proporções entre estes, do pH, e, portanto, da condição de supersaturação do sistema de cristalização.
2. Entender também a influência da temperatura na secagem de cristais de estruvita.
3. Compreender e resolver o problema da influência do cálcio (Ca), que é o interferente mais importante na formação da estruvita.

3. Revisão bibliográfica

*"Marco Polo descreve uma pedra sobre uma ponte, pedra a pedra.
 - Mas qual é a pedra que sustém a ponte? – pergunta Kublai Kan.
 - A ponte não é sustida por esta ou aquela pedra –
 responde Marco Pólo, - mas sim pela linha do arco que elas formam.
 Kublai Kan permanece silencioso, refletindo. Depois acrescenta
 - Porque me falas das pedras? É só o arco que me importa.
 Polo responde: - Sem pedras não há arco."*

Ítalo Calvino

Foi para homenagear o colecionador de minérios alemão Chistoph Gottfried Struve (1772-1851), cônsul russo em Hamburgo, que a estruvita recebeu esse nome – do alemão *Struvit* (Mineralogical Society of America, 2000). O mineral foi encontrado, pela primeira vez, embaixo da igreja de St. Nicolai, Hamburgo, na Alemanha, e é costumeiramente visto em cavernas de guano de pássaros e morcegos, em deposições superficiais e cálculos renais. Os cristais de estruvita formam-se, também, nas linhas de recirculação do sobrenadante do digestor e do desaguamento de lodo, causando incrustações especialmente em cotovelos e bombas de sucção.

A reação de formação da estruvita normalmente é descrita por:



Ela já foi estudada por diversos campos da ciência, especialmente a nefrologia e a veterinária, pois o potencial de formação na urina é muito grande, e, portanto, as pedras nos rins, encontradas tanto em seres humanos (SUTOR, 1968; SUTOR e WOOLEY, 1970) quanto em animais (OYAFUSO, 2008), são cristais de estruvita.

Outra área de conhecimento na qual foram realizadas diversas pesquisas sobre sais de estruvita é a agricultura. Os resultados da utilização destes sais como fertilizantes fosfatados são bastante estimulantes. De todo o fosfato produzido no

mundo, 80% é para a utilização na agricultura (SHU *et al.* 2006). Segundo Stauffer e Sulewski (2004), 93% de todo o fósforo absorvido pela planta provém de sua difusão da fase aquosa estacionária do solo (solução do solo). Estes pesquisadores comentam que o fósforo é imprescindível em todas as fases de crescimento de uma planta e além de ser muito importante na formação e amadurecimento do fruto, também é essencial para a formação do sistema radicular. Uma planta que não possui tal sistema bem formado é muito mais suscetível a pragas e doenças, além de apresentar mais dificuldade de absorção de quase todos os nutrientes, o que a torna muito mais debilitada.

Entretanto, o processo de difusão de íons é bastante lento e a fase aquosa do solo, muito instável. Esses fatores justificam a necessidade de uma constante aplicação de fertilizantes para que seja mantida a nutrição da planta. Desta maneira, pode-se notar que é verdadeira a hipótese defendida por muitos pesquisadores (p. ex. BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008; WANG *et al.* 2005) de que a característica da estruvita ser um fertilizante de liberação lenta agrega mais valor a ela. Esses autores ainda comentam que acontece uma queda de pH quando a necessidade de fósforo aumenta, e isso contribui ainda mais para a dissolução da estruvita.

Além disso, a absorção de nutrientes pelo sistema radicular obedece a uma cinética de primeira ordem, da mesma maneira que uma reação enzimática representada pela equação de Michaelis-Menten (EPSTEIN e HAGEN, 1952 *apud.* SIQUEIRA, ANDRADE e FAQUÍN, 2004)⁵. Assim, necessariamente existe um valor de K_m (constante de meia saturação) e uma concentração exacerbada de fosfato no solo não contribui para uma maior absorção pela planta, uma vez atingido o patamar máximo. Esse fato também torna a utilização de fertilizantes à base de estruvita mais vantajosa.

Anghinoni (2004), que fez uma análise sobre a eficiência agrônômica de fertilizantes fosfatados – rendimento de biomassa por unidade de fósforo aplicado ao solo, relatou outro grande problema do atual agronegócio. Ele cita inúmeros mecanismos de ordem fisiológica, bioquímica e morfológica, desenvolvidos pelas plantas, para aumentar a eficiência da absorção de P. No entanto, relata:

As culturas comerciais melhoradas geneticamente para o aumento da produtividade acabam perdendo as características ligadas à eficiência de

⁵EPSTEIN, E.; HAGEN, C. E. A kinetic study of the absorption of alkali cations by barley roots. **Plant Physiology**.v.27, p. 457-74, 1952.

absorção dos nutrientes ou não desenvolvem esses mecanismos de maneira satisfatória. Por isso, a utilização desses materiais melhorados em solo intemperizado requer a adição de doses elevadas de adubo fosfatado, muito superiores às quantidades exportadas pela colheita. Nessa situação, o solo compete com a planta, atuando também como dreno...

(ANGHINONI, 2004; p.539.)

Esse excerto do texto de Anghinoni ressalta a ineficiência dos fertilizantes da maneira que são aplicados atualmente. Desta forma, a criação da disponibilidade de fertilizantes muito mais eficientes agronomicamente, torna-se bastante interessante para a sociedade contemporânea.

Em uma pesquisa extremamente extensa desenvolvida por Bridger, Salutsky e Starostka (1962), foram analisadas diversas propriedades de cristais de fosfato de amônio e metais (Mg, Fe, Zn, Mn, Cu, Co e Mo) – muito mais de magnésio, que então já vinha sendo utilizado como fertilizante – em uma infinidade de espécies de plantas. Segundo os autores, um teste de disponibilidade de fosfato resultou que 100% do mesmo estava disponível para as plantas nos cristais de estruvita de magnésio hexahidratada.

Outra informação muito útil conseguida pelos pesquisadores é que em nenhuma concentração de estruvita acontece a queimação das raízes (como aconteceria com a aplicação de qualquer fertilizante convencional) ou até das folhas, mesmo em taxas de aplicação foliar extremamente altas. Para provar esse fato, os autores cultivaram diversas culturas⁶ em estruvita pura (figura 3).



Figura 3 - Cultivo de uma espécie do gênero *Lolium* em solo ou estruvita pura (estruvita à dir.).

Fonte: Bridger, Stalutsky e Starostka, 1962.

⁶ Aveia, milho, feijão, trigo, alfafa, lólium (na figura), pinheiro branco e diversas outras variedades não citadas.

O benefício da aplicação de estruvita em uma grande variedade de espécies⁷ foi relatado nesse artigo (BRIDGER, SALUTSKY e STAROSTKA; 1962). Um bom exemplo é a melhora do desempenho de flores herbáceas (e da maioria de plantas ornamentais) comumente encontradas nos vasos domiciliares, como gloxínias e outras (figura 4). A essas espécies, os pesquisadores aplicaram 6,9 – 11,9 g de estruvita por litro de substrato . Após essa aplicação, eles apenas encontraram a necessidade de adição de potássio (nem de fósforo, tampouco de nitrogênio) para nada menos que 2 (duas) estações de crescimento. Esses estudos mostram a enorme vantagem que adviria da utilização de sais de estruvita sobre os fertilizantes convencionais, dados os problemas relativos ao sistema de produção agrícola empregado pela sociedade contemporânea.

Outro resultado interessante de Bridger, Salutsky e Starostka (1962) foi que a produção de batatas com o suprimento convencional de magnésio aumentou em 20% em relação a um solo pobre neste elemento. Já, o aumento ocasionado pelo uso de estruvita foi de 42%.

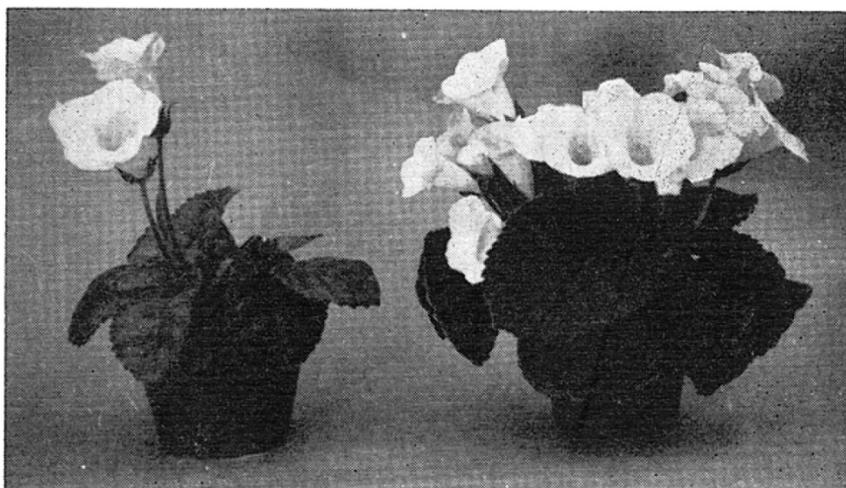


Figura 4 - Vaso de gloxínia branca com 1,5% de estruvita após 14 semanas (à direita). Testemunha à esquerda.

Fonte: Bridger, Stalutsky e Starostka, 1962.

3.1. Formação de cristais

Cullity (1978) define um cristal como sendo “um sólido composto de átomos

⁷ Como tomate, diversas pináceas, várias espécies ornamentais etc.

arranjados em um padrão periódico em três dimensões”. Essas unidades básicas, entretanto, podem apresentar uma grande variedade de formas. Em 1848, Bravais, um cristalógrafo francês, demonstrou que, dado que cada ponto da malha possui uma vizinhança idêntica, apenas 14 formas de unidades básicas são possíveis – a chamada rede de Bravais (figura 5).

Ao observar a rede, notam-se as inúmeras possibilidades de formatos de cristais, contando que diversos íons (orgânicos e inorgânicos) podem ocupar os pontos da malha para formar essas unidades básicas. Dessa maneira, é intuitivo que em um mesmo cristal, cada face possua características próprias, como por exemplo, a energia de formação. Assim, as faces de crescimento mais rápido são prontamente esgotadas, e a velocidade de crescimento depende muito mais da cinética das faces de crescimento mais lento. Isso justifica a importância da interação entre o solvente e o cristal; a adsorção de impurezas pode retardar muito o seu crescimento ou até criar uma maior área específica. Desta forma, quando não se considera uma condição de crescimento muito lento, o formato do cristal depende muito mais dos fatores que influenciam a cinética do crescimento – como temperatura, supersaturação e mistura – do que da termodinâmica (MYERSON, 2002).

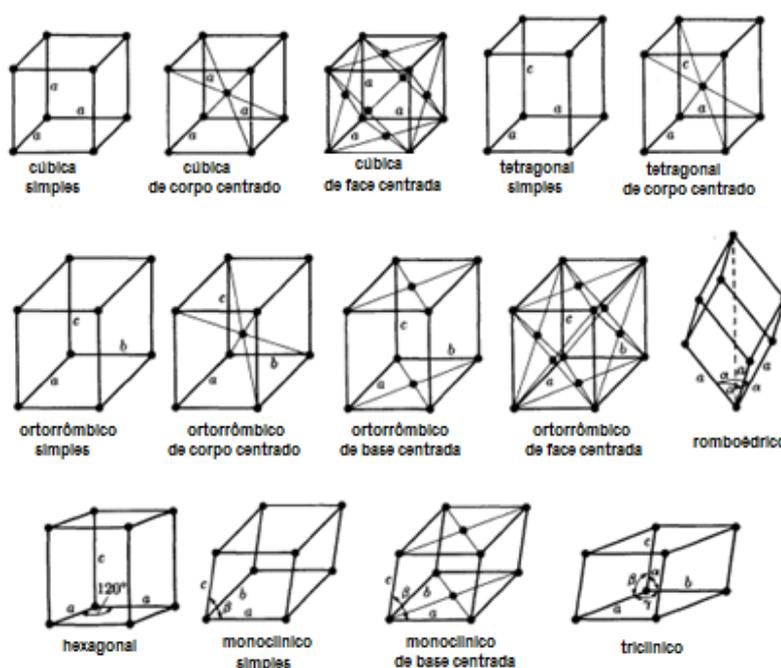


Figura 5 - Rede de Bravais.
fonte: Cullity, 1978

Outra conclusão a que se chega é que esse crescimento pelo sucessivo esgotamento das faces de menor energia deve fazer com que as morfologias de um cristal representem as diferentes “idades” do mesmo.

Para compreender a influência dos parâmetros de projeto, das impurezas e do solvente no processo de cristalização, é necessário o entendimento dos mecanismos pelos quais o crescimento dos cristais acontece.

A estrutura cristalina cresce pela incorporação de íons na malha, que pode ser conforme três mecanismos, dependendo do local (Figura 6). O crescimento de uma face (F) ou terraço se dá de acordo com a formação de camadas, ou seja, necessita de uma grande energia e apresenta uma velocidade de crescimento bastante baixa. Já um degrau (S) necessita apenas da nucleação unidimensional para o crescimento, portanto uma energia muito menor. As quinas (K) praticamente não são encontradas nos cristais, pois não necessitam de nucleação e, mesmo sendo consideradas como passos integrantes do crescimento, são prontamente preenchidas assim que surgem (MYERSON, 2002).

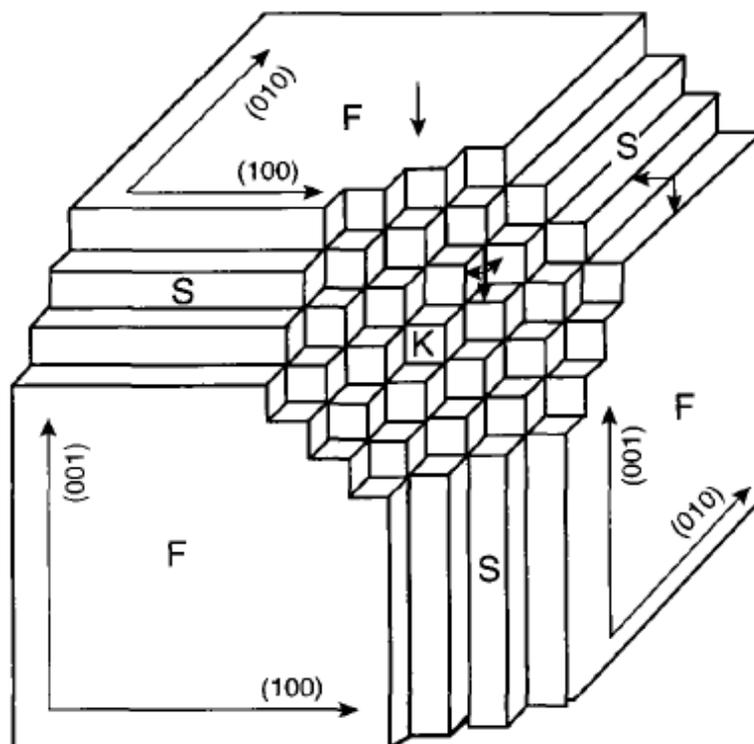


Figura 6 - Faces de crescimento de um cristal.
fonte: Markov, 2003

Segundo Rosenberger (1986), o crescimento dos cristais, ao nível molecular, acontece como uma sucessão de adições de “blocos de construção” (figura 7) – que não são unidades da malha, mas moléculas ou um conjunto de moléculas. Dessa maneira, os passos para o crescimento envolvem: a difusão das moléculas do meio líquido na região da superfície do cristal (fluxo J_n da figura), um fluxo das moléculas na direção dos degraus (fluxo j_s da figura), e o crescimento nas quinas.

Esse modelo ilustra bem o fato de as teorias de cinética de crescimento de cristais serem divididas pela abordagem desses dois mecanismos (WALTON, 1967; MYERSON, 2002): (a) de difusão dos solutos da solução supersaturada na camada limite da interface entre o cristal e a solução (na região interfacial), ou (b) incorporação das moléculas na estrutura cristalina pela integração da superfície (reações de superfície).

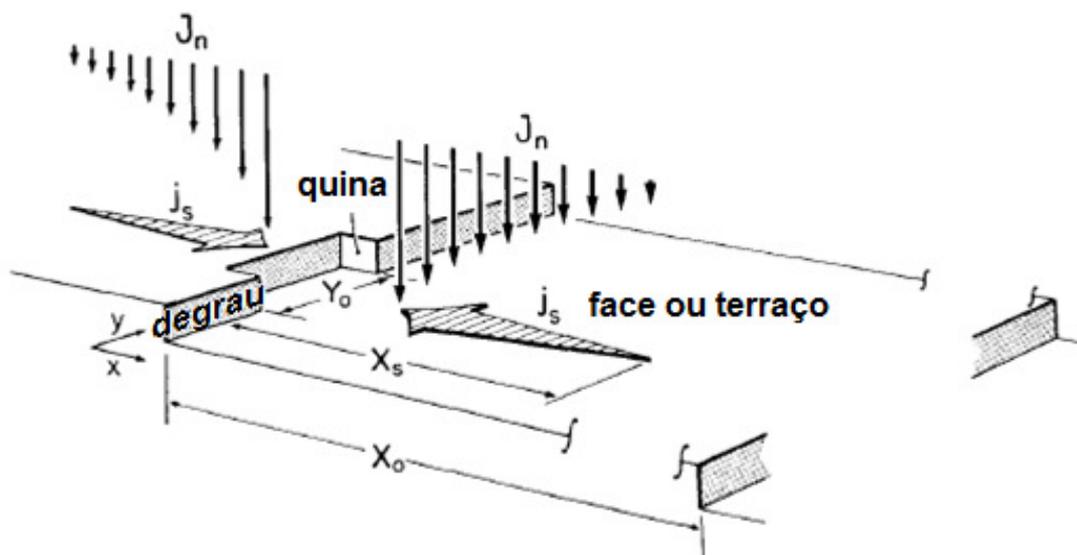


Figura 7 - Processo de crescimento de um cristal. J_i correspondem a fluxos e X_i e Y_i distâncias nos respectivos eixos.
fonte: Rosenberger, 1986

O transporte das moléculas para a camada limite (de apenas 10 a 100Å) ocorre por difusão e obedece, portanto, a Lei de Fick. A espessura desta camada – em que a difusão molecular domina e a lei de Fick é válida – é função da difusividade das espécies e da hidrodinâmica. A uma maior velocidade de crescimento, as impurezas são rejeitadas, o que aumenta a sua concentração na camada limite, dificultando ainda mais a difusão dos solutos nessa camada (MYERSON, 2002).

Termodinamicamente, a face plana de um cristal não é favorável à formação

de outras camadas de crescimento. Assim, para o crescimento de uma superfície, deve haver o surgimento de núcleos bidimensionais para que se criem locais para a integração das unidades de crescimento (degraus). Dessa maneira, as velocidades de crescimento dessas superfícies e de aparecimento de novos núcleos (quinas, que por sua vez originam degraus) são os possíveis limitantes.

Cada cristal apresenta um mecanismo que limite o seu crescimento, que pode ser tanto de transporte ou de reações de superfície, quanto uma combinação dos dois, dependendo então do mais limitante para o cristal, em cada meio específico.

Ohlinger, Young e Schroeder (1999) desenvolveram um estudo para avaliar a influência do pH, da supersaturação e da mistura no processo de cristalização. A formação dos núcleos de estruvita, considerada pelo tempo de indução, não apresentou muita influência da mistura, mas foi fortemente influenciada pela supersaturação e pelo pH. O crescimento dos cristais, por outro lado, segundo os autores, aumentou em 40%, quando o pH passou de 6,3 a 7,9. Por outro lado, o aumento da mistura de 360 a 1060 rpm ocasionou um grande aumento do crescimento, o que os levou a conclusão que a reação era dependente dos mecanismos de transporte.

3.2. Termodinâmica básica sobre crescimento de cristais

A formação de um cristal é uma reação de equilíbrio químico e depende, portanto, da respectiva constante de equilíbrio. Por ser um equilíbrio entre a reação de precipitação e a de solubilização do sólido, é chamada de constante de solubilidade, ou mais usualmente, de produto de solubilidade. A reação de formação de estruvita é a seguir descrita:



O produto de solubilidade pode ser calculado através da seguinte expressão:

$$K_{s0} = \{Mg^{2+}\} * \{NH_4^+\} * \{PO_4^{3-}\}$$

ou ainda:

$$K_{S0} = \gamma_{Mg} * \gamma_{NH4} * \gamma_{PO4} * \alpha_{Mg} * \alpha_{NH4} * \alpha_{PO4} * C_{T,Mg} * C_{T,NH4} * C_{T,PO4}$$

Onde:

K_{S0} = produto de solubilidade absoluto, adimensional;

{i} = atividade iônica do componente i;

γ_i = coeficiente de atividade iônica do componente i, adimensional;

α_i = fração relativa do componente i, adimensional;

$C_{T,i}$ = concentração total do componente i, em M.

Para entender como a reação de formação da estruvita ocorre com a variação do pH, deve-se avaliar a fração relativa de cada um dos reagentes (figura 8).

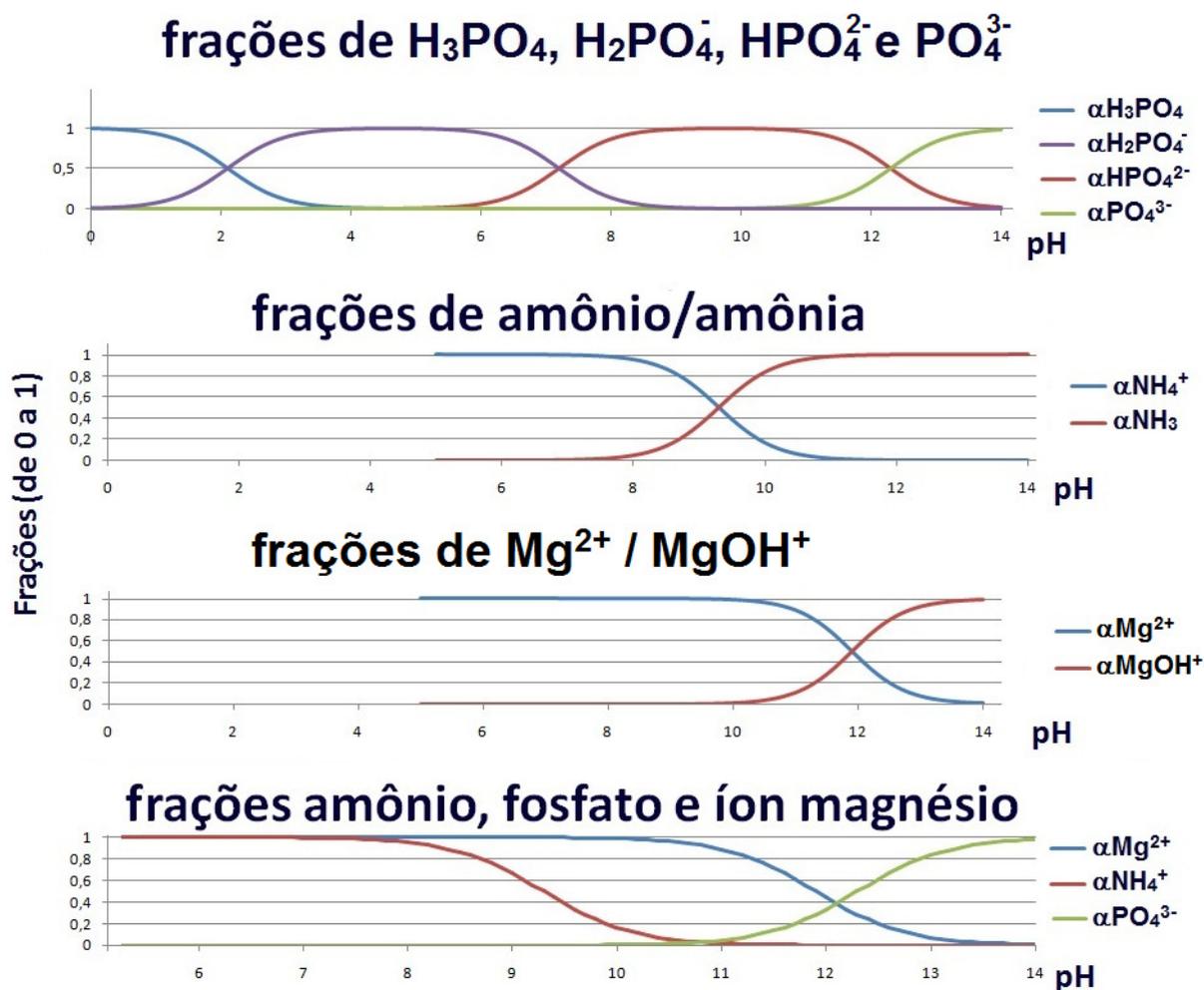


Figura 8 - Frações relativas dos reagentes para a formação da estruvita

Pode ser visto na figura, que tanto em função do amônio quanto do magnésio,

um pH mais baixo favorece a formação da estruvita. Entretanto, o fosfato só aparece a um pH acima de 11, isto é, quando já não há praticamente íons amônio.

Assim, para que possa ser avaliada a solubilidade da estruvita em função do pH, é muito mais fácil averiguar apenas a variação do produto de solubilidade absoluto em função do pH (figura 9)



Figura 9 - Variação do produto de solubilidade da estruvita em função do pH

Dessa figura, observa-se que o aumento do pH diminui a solubilidade de estruvita até um ponto ótimo, entre 10 e 11, a partir do qual ela aumenta.

Outro conceito útil para avaliar as condições de supersaturação de um sistema termodinâmico é o produto de solubilidade condicional:

$$P_S = C_{T,Mg} * C_{T,NH_4} * C_{T,PO_4}$$

onde:

P_S = produto de solubilidade condicional;

$C_{T,i}$ = concentração molar total do componente i em solução, em M.

Assim, o produto de solubilidade absoluto (K_{SO}) pode ser relacionado com o P_S :

$$\therefore P_S = \frac{K_{SO}}{\gamma_{Mg} * \gamma_{NH_4} * \gamma_{PO_4} * \alpha_{Mg} * \alpha_{NH_4} * \alpha_{PO_4}}$$

sendo:

α_i = fração molar do componente i, adimensional;

γ_i = atividade iônica do componente i, adimensional.

Quando o produto de solubilidade condicional é mais baixo que o absoluto, o sistema encontra-se em uma situação chamada de supercrítica, ou seja, que a concentração dos reagentes necessária para a precipitação já foi atingida, mas pela influência do meio e uma resistência a uma diminuição de entropia, ainda não ocorreu a recombinação cristalina da nova fase. Essa dificuldade ou resistência apresentada pelo meio é chamada de metaestabilidade.

A variação dessas duas variáveis em função do pH pode ser vista na figura 10. A região de supersaturação ou metaestabilidade fica evidenciada nessa figura.

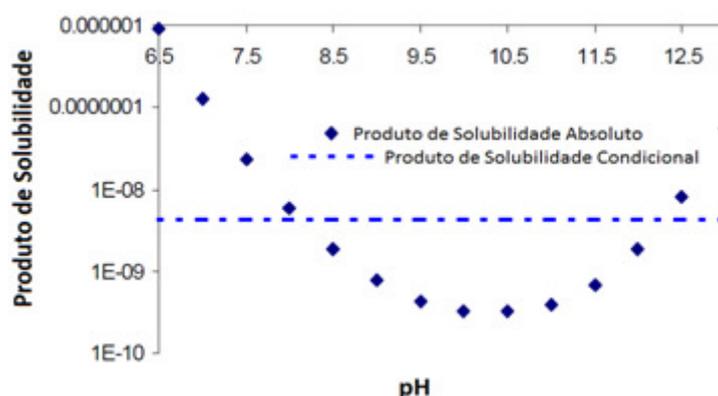


Figura 10 - Produto de solubilidade da estruvita em função do pH
Fonte: Ali, Schneider e Hudson, 2005

Entretanto, os produtos de solubilidade, por se tratarem de constantes de equilíbrio, não informam exatamente o estado pontual no reator. Porém, como se trata de uma simples reação química, a princípio, pode-se dizer que para que haja a precipitação de uma nova fase, basta que o produto de atividade iônica atual (Q) exceda o produto de solubilidade condicional (K_{S0}) do sal em solução, ou seja:

Sendo:

$$G = RT \ln Q$$

tem-se:

$$\Delta G = RT \ln \frac{Q}{K_{S0}}$$

Onde:

K_{S0} = produto de solubilidade absoluto, adimensional;

Q = produto de atividade iônica atual, adimensional;

G = energia livre de Gibbs em Kcal;

R = constante universal dos gases, que vale $1,98 \cdot 10^{-3}$ kcal/K/mol;

T = temperatura em Kelvin.

Assim:

Se $Q > K_{S0}$: o sistema está supersaturado.

Desta forma, pode-se obter o parâmetro mais importante utilizado no controle de reações de cristalização de sais em uma solução: a razão de supersaturação no reator (SSR), que pode ser definida como:

$$SSR = \frac{Q}{K_{S0}}$$

O valor de Q pode ser determinado sem dificuldades pelo produto da atividade iônica dos reagentes que entram no reator. Uma vez que o P_S pode ser determinado experimentalmente, pode-se calcular o K_{S0} , tendo as frações reativas (em função do pH) e os coeficientes de atividade iônica dos reagentes (calculado a partir da condutividade elétrica). Com esse parâmetro, pode-se quantificar o quanto o sistema está supersaturado.

Lembrando que, termodinamicamente, a forma cristalina da matéria é o estado mais estável e energético possível de ser encontrado na natureza, devido ao seu padrão periódico e exato – cada molécula deve ocupar uma única posição dentre as infinitas possíveis quando em solução – estatisticamente, diz-se que é impossível que ocorra a formação de um cristal. Isso mostra o porquê da necessidade de uma grande energia disponível para o sistema, além da supersaturação, para que seja alcançado este objetivo.

A energia pode ser fornecida a um sistema de precipitação de duas maneiras distintas. A primeira é a diminuição da temperatura (diminuindo a entropia das moléculas), sendo esta não indicada para o caso da estruvita, pois sua precipitação não é governada por esta variável (MYERSON, 2002). A segunda, que é a que governa a formação dos cristais de estruvita, é o aumento da supersaturação do meio em relação ao cristal desejado (crescendo assim a entalpia do sistema, energia disponível para a formação da estruvita). A supersaturação dos reagentes no

sistema pode ser alcançada pelo simples aumento da concentração de qualquer um dos reagentes. Como comentado, no caso da estruvita, o aumento do pH até cerca de 10 a 11 também diminui o produto de solubilidade absoluto (aumenta os reagentes disponíveis em suas frações reativas).

Assim, as duas maneiras de fornecer energia para um sistema de precipitação de estruvita são: aumentando as concentrações dos reagentes ou o pH (até ~ 11).

Mas o quanto de energia extra é necessário fornecer para que a metaestabilidade do meio seja vencida e a nova fase se forme? Segundo Fornari e Paorici (1998, p. 20), “a nucleação de uma fase estável cristalina em uma fase mãe metaestável homogênea começa espontaneamente após uma supersaturação crítica.” Para a formação de núcleos esféricos, o balanço de energia livre é:

$$\Delta G = \Delta G^V + \Delta G^{IF}$$

sendo:

ΔG^V = energia associada ao aumento do volume das novas partículas;

ΔG^{IF} = energia necessária para o aumento da superfície dos núcleos.

A figura 11 representa essa mudança da energia livre requerida desde o surgimento até o crescimento dos cristais, onde ΔG^* é a energia crítica, que representa o estado de supersaturação crítica.

Os autores defendem que a formação e a dissolução dos núcleos de cristais ocorrem repetidamente, como resultado das flutuações estatísticas, até que eles consigam ultrapassar o tamanho crítico, representado pela letra r^* na figura 11. Esse fenômeno, de superação do tamanho crítico, é referido como a barreira energética que tem que ser ultrapassada para o surgimento dos cristais. Dada às infinitas possibilidades de conformações de cada molécula de reagente em solução, os matemáticos consideram que essa forma de matéria chega a ser estatisticamente impossível de ser formada (FORNARI e PAORICI, 1998). Entretanto, uma probabilidade 0, estatisticamente, significa em muitos casos apenas que para que esse evento ocorra é necessário ou um tempo muito grande, ou que as condições sejam extremamente propícias. Essa necessidade de condições extremamente propícias traduz-se fisicamente nessa barreira energética, que significa a quantificação dessa grande quantidade de energia necessária para a formação de

uma fase tão simétrica de entropia tão baixa (quase nula), portanto energia livre de Gibbs tão elevada.

Então, esse surgimento de germens de cristais em toda a solução, com a quebra desse estado de metaestabilidade – estado em que o sistema está supersaturado em relação ao sal, não é suficiente para que haja a energia suficiente para a formação dos cristais – é chamado de nucleação primária, ou nucleação homogênea. Dessa forma, o crescimento do cristal pela incorporação dos reagentes ou unidades formadoras dos cristais, pode ocorrer de uma maneira muito mais rápida, com uma energia muito mais baixa. Esse crescimento é chamado de nucleação heterogênea, ou nucleação secundária.

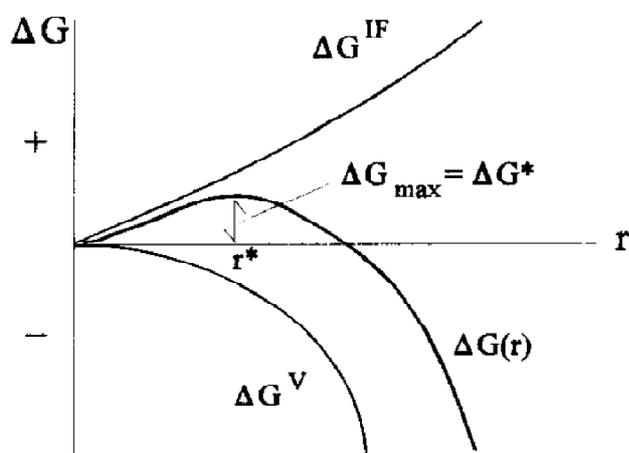


Figura 11 - Variação da energia com o diâmetro dos núcleos.
Fonte: Fornari e Paorici, 1998

Uma maneira de se contornar essa condição de início é a introdução de núcleos de adsorção no meio, que funcionem como meio suporte para a precipitação (Figura 12). Quantitativamente, a energia interfacial entre dois sólidos no meio líquido é muito maior do que a energia entre um cristal e a solução (STUMM e MORGAN, 1996), porém não são encontrados dados de energia livre interfacial mineral-água de muitas soluções na literatura. Snoeyink e Jenkins (1980, p. 245) dizem somente que “a energia livre para formar um cristalito em uma superfície similar é menor. (...) O único requisito é que a superfície estranha tenha uma forma parecida com o precipitado, em estrutura, retículo e distância entre íons adjacentes”.

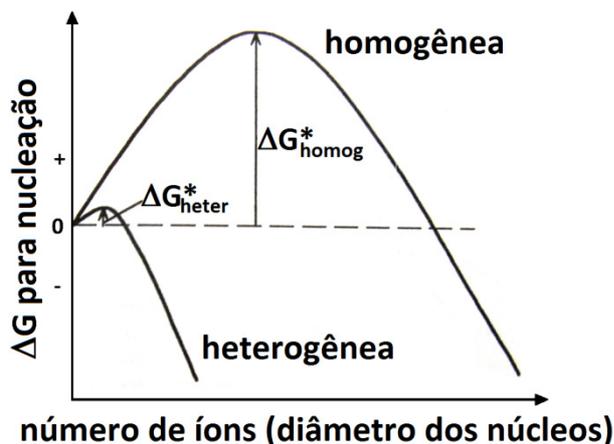


Figura 12 - Energia da nucleação heterogênea e homogênea.
Fonte: Stumm e Morgan, 1996

Entretanto, Ali e Schneider (2005) constataram que como a velocidade de reação depende da difusão dos reagentes na superfície dos cristais da estruvita, ela é muito mais lenta para sementeiras de quartzo e borosilicato do que estruvita.

Essa barreira energética para a nucleação primária pode ser vista na figura 13, onde os autores fizeram uma representação gráfica esquemática de o que ela representaria em função do tempo. O tempo necessário para a quebra dessa barreira é chamado de tempo de indução, que é o necessário para o surgimento dos cristais. Se uma sementeira de cristais de estruvita fosse adicionada na solução, justamente, a reação partiria diretamente após esse tempo de nucleação, não havendo, portanto uma barreira energética nem um tempo de indução necessário.

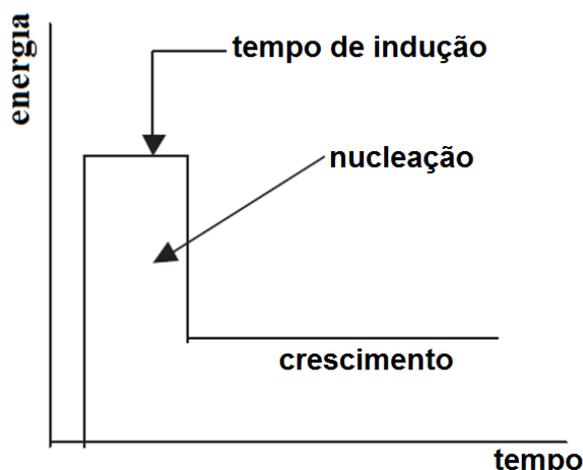


Figura13 - Energia da nucleação em função do tempo.
Fonte: Ali e Schneider, 2005.

Entretanto, uma abordagem termodinâmica é baseada na análise de sistemas em equilíbrio. Mesmo sendo muito útil para evidenciar as condições fronteiriças, pode apresentar dificuldades de comprovação em situações reais. Algumas razões que

podem ocasionar uma maior dificuldade na previsão dos fenômenos das situações reais de precipitação em águas naturais e diferentes águas residuárias, citadas por Snoeyink e Jenkins (1980, p.243), são:

- 1) “Alguns equilíbrios heterogêneos demoram muito tempo para se estabelecer;
- 2) A fase sólida mais estável prevista termodinamicamente para as condições apresentadas pode não ser a efetivamente formada;
- 3) A solubilidade depende do grau de cristalinidade [homogeneidade do retículo cristalino] e do tamanho das partículas sólidas (que variam caso a caso);
- 4) Pode existir um estado de supersaturação, ou seja, íons em solução que excedam o produto de solubilidade podem prevalecer;
- 5) Os íons produzidos pela dissolução [ou os envolvidos na precipitação] em solução podem passar por reações químicas diversas [complexação, p. ex.];
- 6) Existe uma ampla variação encontrada na literatura de valores de constantes de reações de equilíbrio heterogêneo.”

Todos esses fatores devem ser levados em conta para o estudo da precipitação da estruvita no sobrenadante do digestor de lodo. A complexação dos íons ligantes ao núcleo de magnésio de sua estrutura é certa. Esses íons apresentam um comportamento bastante dependente do pH, uma variável fundamental para o estudo da precipitação. Em um sistema de precipitação de estruvita, existem muitos outros íons que sabidamente formam complexos com os reagentes da estruvita. Exemplos são: íons Ca, todas as dissociações do ácido carbônico em meio aquoso, a matéria orgânica dissolvida, a superfície da matéria orgânica sólida etc. Isso sem contar as complexações entre os próprios reagentes, como, p. ex., $\text{MgH}_2\text{PO}_4^+$ ou MgPO_4^- .

Para levar em conta os outros íons em solução, o conceito de força iônica – que serve como uma medida da concentração de espécies carregadas de uma solução – é aplicado nas análises termodinâmicas de equilíbrio. A força iônica é bastante importante em um sistema termodinâmico, como o esgoto doméstico, devido à grande quantidade de substâncias e compostos em solução, pois: “mesmo se duas espécies não reagem entre si, o comportamento de cada uma delas será influenciado pela outra espécie.” (JENSEN, 2003; p. 468).

3.2.1. Determinação do P_S

Não há um consenso para o valor do produto de solubilidade da estruvita na literatura (c.f. ABBONA, MADSEN e BOISTELLE, 1982; STUMM e MORGAN, 1996; SNOEYINK e JENKINS, 1980; OHLINGER, 1999, RAHAMAN *et al.*, 2006). Os autores Rahaman *et al.* (2006) desenvolveram um trabalho para a determinação do produto de solubilidade especificamente para o sobrenadante do digestor de lodo. Eles compararam o valor do P_S de 9 autores durante o estudo (9,41; 9,94; 11,84; 12,60; 13,00; 13,12; 13,15; 13,26; 13,36). Segundo os autores, essa variação se dá principalmente quando calculado para líquidos diferentes, talvez pela negligência ou impossibilidade de se levar em conta íons importantes no efeito da força iônica, e na extrapolação para um meio de força iônica nula⁸. Eles utilizaram um sistema levando em consideração as seguintes equações de equilíbrio:

$$K_{HPO_4^{2-}} = \frac{\{H^+\}\{PO_4^{3-}\}}{\{HPO_4^{2-}\}}$$

$$K_{H_2PO_4^-} = \frac{\{H^+\}\{HPO_4^{2-}\}}{\{H_2PO_4^-\}}$$

$$K_{H_3PO_4} = \frac{\{H^+\}\{H_2PO_4^-\}}{\{H_3PO_4\}}$$

$$K_{MgH_2PO_4^+} = \frac{\{Mg^{2+}\}\{H_2PO_4^-\}}{\{H_2PO_4^+\}}$$

$$K_{MgPO_4^-} = \frac{\{Mg^{2+}\}\{PO_4^{3-}\}}{\{MgPO_4^-\}}$$

$$K_{MgHPO_4} = \frac{\{Mg^{2+}\}\{HPO_4^{2-}\}}{\{MgHPO_4\}}$$

$$K_{MgOH^+} = \frac{\{Mg^{2+}\}\{OH^-\}}{\{Mg^+\}}$$

⁸ Para obter-se um valor de produto de solubilidade comparável aos de outros trabalhos, quando trabalhando com a solução de interesse, normalmente calcula-se no meio específico, com sua força iônica, e extrapola-se para uma condição de força iônica nula.

$$K_{NH_4^+} = \frac{\{H^+\}\{NH_{3aq.}\}}{\{NH_4^+\}}$$

E a equação do K_w :

$$K_w = \{H^+\} * \{OH^-\}$$

Após analisar a bibliografia existente e realizar diversas análises de sobrenadantes de digestores de lodo anaeróbio de três estações de tratamento em escala real, um sobrenadante sintético, água destilada e água de torneira, chegaram a conclusão que o valor de P_s do sobrenadante de um digestor de lodo pode variar de 13,43 a 14,10 a 20°C. Entretanto, visto que para essa determinação é necessário apenas uma dissolução no meio de cristalização desejado, vale a pena determinar o seu valor caso a caso, já que autores defendem que pode variar desde 9,4 até aproximadamente 14. Portanto, não pode ser considerado um consenso que o pH ótimo está necessariamente entre 10,0 e 11,0. Isso provavelmente pode ser compreendido pela análise da termodinâmica básica apresentada nessa revisão. Se um excesso de N-NH₃, e/ou Mg muito grande é mantido, a curva do produto de solubilidade é arrastada para a esquerda, pois em função desses reagentes, um pH mais baixo é mais favorável para a formação da estruvita. No caso de um grande excesso de P-PO₄, a curva, pela mesma lógica, é arrastada para a direita. Isso é extremamente intuitivo, se for levado em conta que o produto de solubilidade (que, além das concentrações em solução, determina o estado de supersaturação do meio), que governa a reação de precipitação, não é nada além da constante de equilíbrio químico da respectiva reação de cristalização.

Para o cálculo do coeficiente de atividade iônica (γ), Rahaman *et al.* (2005) utilizaram a aproximação de Güntelberg da lei limite de Debye-Hückel, como proposto por Stumm e Morgan (1996) e Snoeyink e Jenkins (1980):

$$\log \gamma = -A * z^2 * \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \right]$$

onde:

I = a força iônica em mol/L;

z = carga do íon, adimensional;

A = constante de Debye-Hückel, adimensional, e pode ser calculada em função da temperatura:

$$A = 1,82 * 10^6 * (\epsilon * T)^{-3/2}$$

sendo:

ϵ = constante dielétrica, que vale aproximadamente 79,5 para água a 25°C, adimensional.

Para Ronteltap, Maurer e Gujer (2007), que estudaram os parâmetros termodinâmicos para a precipitação de estruvita, o valor de $A = 0,509$ ajustou melhor com os dados experimentais do que o de $A = 0,499$, se calculado pela equação anterior. Os autores, entretanto, deram preferência para a equação de Debye Hückel estendida, na forma:

$$\log \gamma = -A * z^2 * \left[\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - B * I \right]$$

E utilizaram $B = 0,3$, adimensional.

A aproximação de Güntenberg é aplicável a uma grande quantidade de sistemas termodinâmicos para força iônica $<10^{-1}M$. Segundo Snoeyink e Jenkins (1980), não há nenhuma teoria para uma boa estimativa do coeficiente de atividade iônica quando a força é maior do que aproximadamente 0,5M, porém, observando os valores encontrados para sobrenadantes de digestores de lodo (p. ex. em RAHAMAN *et al.*, 2005), pode-se notar que os valores não chegam a 0,1M e costumam ficar abaixo de 0,05M.

Uma estimativa da força iônica do meio, proposta por Russel (1976 *apud* SNOEYINK e JENKINS, 1980)⁹ em função da condutividade é:

$$I = 1,6 * 10^{-5} * C_{\mu\text{ohm/cm}}$$

⁹ RUSSEL, L. L. **Chemical aspects of groundwater recharge with wastewaters**.1976. Tese (doutorado) – Universidade da Califórnia, Berkeley, 1976.

Sendo C a condutividade em $\mu\text{ohm/cm}$.

Outra aproximação da condutividade apresentada por Rahaman *et al.* (2005) (com $r^2 = 0,8523$) analisando diversas soluções matrizes, é:

$$I = 5 * 10^{-6} * C_{\mu\text{S/cm}}$$

Sendo C a condutividade em $\mu\text{S/cm}$.

3.3. Precipitação de cristais de estruvita do esgoto doméstico

A cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo é considerada uma tecnologia de baixo custo. Alguns argumentos apresentados para defender esta posição são: (a) ela é considerada um fertilizante de grande valor no mercado devido às vantagens sobre os fertilizantes convencionais; (b) muitos reatores não necessitam de aeradores ou equipamentos mecânicos de alto custo e consumo de energia (requerem apenas bombas dosadoras e de recirculação); (c) apresentam um custo relativo ao consumo de produtos químicos muito baixo em comparação com os necessários para a remoção química de fósforo; (d) na remoção biológica deste elemento, diminuem os custos de manejo do lodo (ou do sobrenadante), que seria liberado em condições anaeróbias (SHU *et al.*, 2006); (e) e solucionam o problema de incrustações nos sistemas de EBPR.

Além da aplicabilidade em esgoto doméstico, são observados diversos estudos de precipitação de cristais de estruvita nos efluentes não domésticos, que apresentam grande concentração de fósforo e/ou nitrogênio amoniacal (p. ex. lixiviado de aterro, efluente de matadouros e de criações de porcos e gado).

Entretanto, uma dificuldade é que os parâmetros de dimensionamento de reatores, a química e a termodinâmica da estruvita são específicos para cada água residuária, devendo ser obtidos caso a caso (DASTUR, 2001; BRITTON, 2002 e FORREST, 2004).

Essas duas características citadas – boa aplicabilidade em um país em desenvolvimento (baixo custo) e a carência de estudos que viabilizem o

entendimento dos processos e a sua aplicação no Brasil – fazem dessa tecnologia, um tema bastante atual, aplicável e interessante para a realidade brasileira.

Visto a carência de fontes renováveis de fósforo, durante o tratamento de esgotos, é muito mais interessante realizar sua recuperação que sua simples remoção. O potencial de precipitação de estruvita no esgoto doméstico é conhecido desde os anos 1930s (RAWN, BANTA e POMEROY; 1937). Esses autores encontraram uma camada de estruvita com um grau de pureza de 96% e 25,4 mm' de espessura em uma calha que transportava o sobrenadante do digestor anaeróbio. Eles atribuíram a sua formação a um aumento de pH (para 8,0) causado por uma perda de CO₂ promovida por uma elevada turbulência na calha.

No Japão, a estruvita recuperada de ETEs já vem sendo comercializada como fertilizante em escala real 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. Fertilizantes contendo 20% e 30% de estruvita eram vendidos para serem aplicados, respectivamente, nas culturas de arroz e para hortaliças, legumes, frutas e chá. Isso mostra que a comercialização e aplicação da estruvita já são comprovadamente seguras e eficientes.

Shu *et al.*(2006) estimam que para produzir 1kg de estruvita é preciso 100 m³ de esgoto, e esta produção reduz o custo de operação em 1.133 dólares australianos¹⁰. Para uma vazão de 55.000m³/d, os autores estimaram que em menos de cinco anos o valor de investimento necessário para a construção do reator seria recuperado. Se a implantação for em uma ETE maior, como a de Barueri – que trata uma vazão de 605.000m³/d, o tempo de recuperação do investimento seria provavelmente muito menor.

Nos sistemas de esgoto doméstico, a cristalização da estruvita é feita no sobrenadante do digestor anaeróbio somado a todas as correntes líquidas provenientes do processo de desaguamento e adensamento de lodo, ricas em fósforo. Essa soma de correntes é comumente chamada na literatura de sobrenadante do digestor de lodo, denominação que será usada na presente dissertação

¹⁰ Nessa análise, os autores levaram em conta apenas a redução do custo dos produtos químicos utilizados para uma remoção química do fósforo, e do tempo de limpeza causado por precipitação de estruvita indesejada (caso ela não seja precipitada voluntariamente) no sistema de EBPR.

3.3.1. Cristalizadores utilizados para a recuperação de estruvita

Já existe considerável pesquisa em todo o mundo para a utilização de reatores específicos para a remoção de fósforo do esgoto na forma de cristais desde os anos 1990s (c.f. STRATFULL *et al.*, 1999). Nessa seção, serão discutidos e apresentados alguns modelos de reatores diferentes, uma vez que existem outros que são, observando-se os mecanismos envolvidos, similares aos aqui discutidos. Os reatores podem ser divididos em: (1) com ou sem injeção de ar; (2) de leito fixo, recirculação da suspensão ou de leito fluidizado – que depende do suporte para o crescimento secundário, ou tipo de sementeira; e (3) compartimentado ou inteiriço (ou com condições variáveis ao longo do reator).

A utilização de injeção de ar no reator de precipitação é bem usual e traz duas vantagens: (i) o arraste do gás carbônico, que além de não interferir mais no delicado equilíbrio químico, ajuda a elevar o pH;(ii) injeta uma energia no sistema que contribui para a mistura, favorecendo os encontros entre partículas. Wang *et al.*(2005) consideram que o aumento de pH seja a maior vantagem deste tipo de reator. Porém, os estudos de Ohlinger *et al.* (1999) contradizem esse resultado, atribuindo a maior precipitação da estruvita ao aumento dos encontros entre partículas. Matematicamente e graficamente, os autores demonstraram que 70% do aumento total era devido ao grau de mistura de uma zona de baixa para uma de moderada mistura; e de 9% de uma de moderada para uma de grande mistura¹¹. Desta maneira, nota-se que a injeção de ar é vantajosa, quando o reator não possui outro mecanismo que promova um grau de mistura adequado.

Nas configurações de reatores encontradas na literatura, os de leito fluidizado são muito mais frequentes. Um contra exemplo, entretanto, é o modelo Kurita, em que o esgoto secundário passa por um leito fixo de rochas fosfatadas de diâmetro de 0,5 a 1,0 mm, sendo este o suporte para o crescimento dos cristais. É um reator de fluxo ascendente que utiliza injeção de ar, e visa à recuperação do fósforo na forma de cristais de hidróxi-apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) e/ou estruvita (MITANI *et al.*, 2001). O esquema desse modelo pode ser observado na figura 14.

¹¹ Os autores escolheram as zonas de baixa, moderada ou alta mistura, posicionando as plaquetas de aço inoxidável, PVC e acrílico em diferentes locais de uma lagoa aerada facultativa, mais perto ou mais longe dos aeradores superficiais. Apesar de essa prática não haver fornecido dados tão quantitativos, optou-se por descrevê-los mesmo assim na presente dissertação. Isso, por não haver outro estudo mais adequado que houvesse quantificado o grau de mistura em termos de algum parâmetro mais confiável, como gradiente de velocidades, p. ex., o que faz com que essas informações, por mais que superficiais, se tornem úteis.

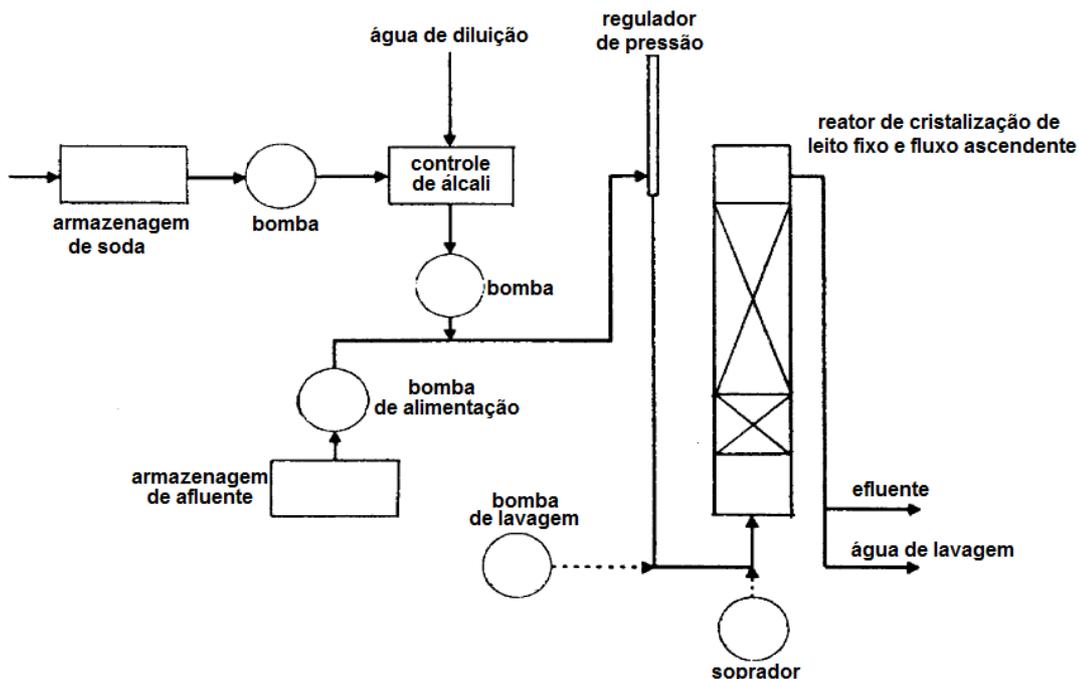


Figura 14 - Modelo Kurita para recuperação de estruvita.
Fonte: Stratful *et al.*, 1999

Alguns estudos de cristalização de estruvita avaliaram justamente a semeadura e/ou o seu crescimento em um material (ou leito) suporte (cf. LE CORRE, 2007; ALI e SCHNEIDER, 2005; OHLINGER, YOUNG e SCHROEDER; 1999). Le Corre (2007) estudou a utilização de telas de aço inox para a formação da estruvita, sendo esta removida, posteriormente, apenas por uma leve deformação do material suporte (figura 15). Ali e Schneider (2005) estudaram a formação da estruvita com a semeadura de diferentes tipos de grãos: com o quartzo, o crescimento foi razoável, mas inferior ao obtido com cristais de borosilicato. Como esperado, a reação ocorreu muito mais rapidamente com cristais de estruvita.

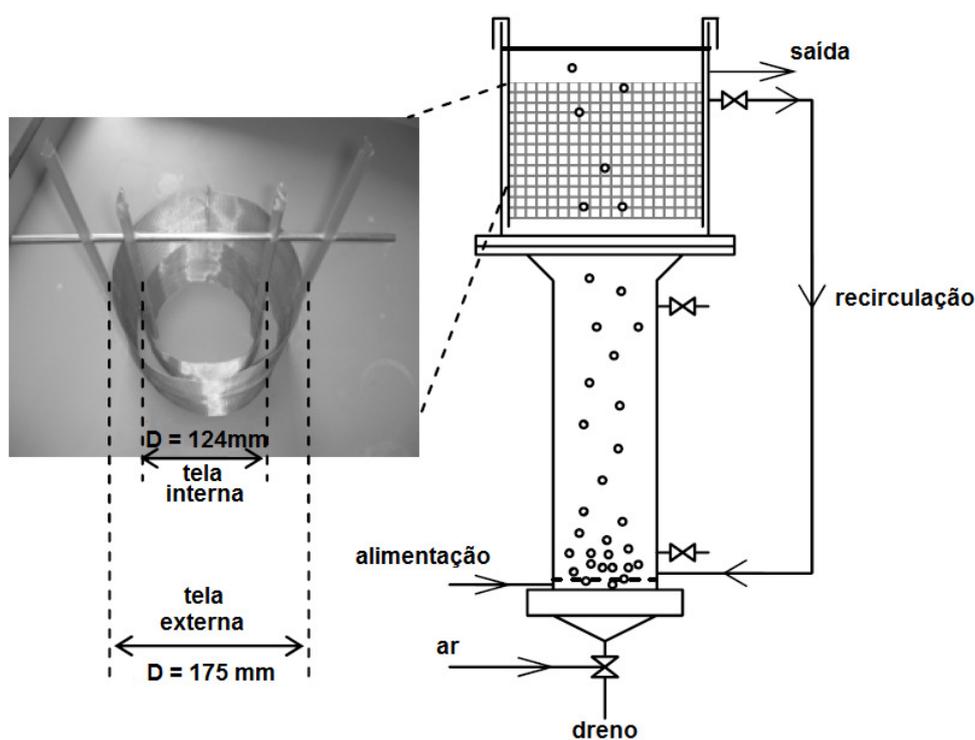


Figura 15 - Modelo de reator desenvolvido por Le Corre.
Fonte: Le Corre, 2006

Ohlinger, Young e Schroeder (1999) analisaram o crescimento da estruvita em superfícies de materiais comumente utilizados para tubulações: aço inoxidável; PVC e acrílico. Eles concluíram que o primeiro era o que mais favorecia a formação do cristal, seguido pelo PVC e depois pelo acrílico, devido a uma maior ou menor simetria da malha cristalina. Outra conclusão interessante que os autores chegaram é que as partes das placas que possuíam uma grande aspereza, devido aos cortes com serra, apresentaram um crescimento maior e equivalente para os três materiais.

Em um estudo da cinética de formação dos cristais de estruvita, em batelada, Rahaman, Ellis e Mavinic (2008) não observaram nenhuma diferença entre os experimentos com ou sem semente, concluindo, como poderia ser esperado, que ela não interfere na velocidade da reação química.

Outra idéia interessante para a recuperação do fósforo do esgoto doméstico é o sistema RIM-NUT, que utiliza duas colunas duplas de resinas de troca iônica para a adsorção dos nutrientes: o esgoto secundário passa por uma coluna de resina catiônica que adsorve a amônia, e posteriormente, por uma aniônica para a adsorção do fosfato. Após três horas de operação, é feita a lavagem dos leitos e a água é conduzida ao reator de precipitação de estruvita. A utilização de duas torres

de resinas ainda possibilita uma operação contínua sem o risco de escape de nutrientes (Stratful *et al.*, 1999). Esta configuração pode ser observada na figura 16.

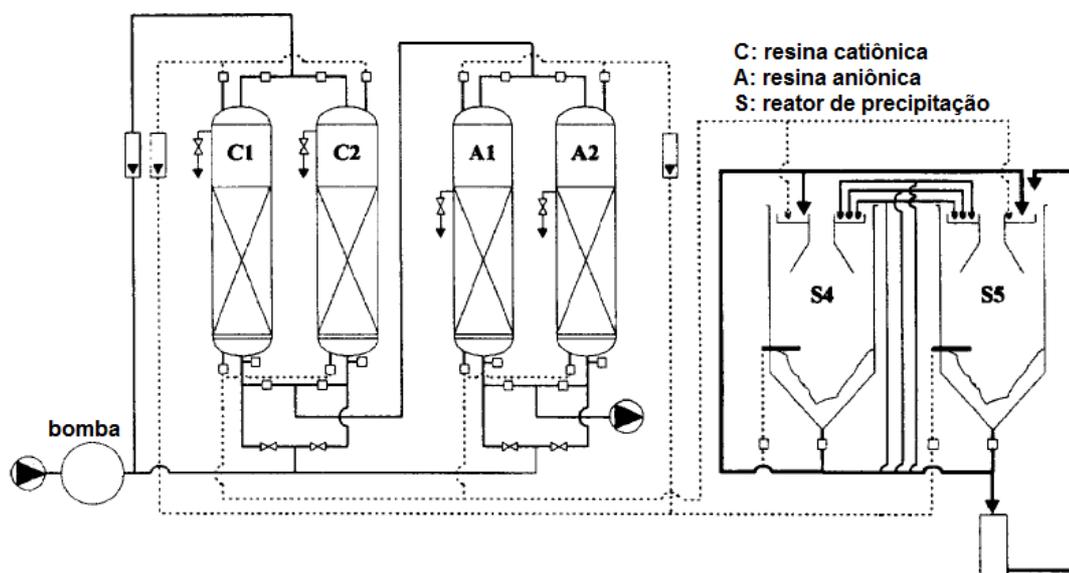


Figura 16 - Modelo RIM-NUT para produção de estruvita.
Fonte: Stratful, 1999

Kumashiro, Ishiwatari e Nawamura (2001) desenvolveram um reator de precipitação de estruvita compartimentado, que promove a recirculação da suspensão (fase líquida + cristais) pela utilização de um *air lift*. Na parte superior do reator, há um compartimento de velocidade ascensional muito mais baixa, dimensionada para promover a separação entre os cristais formados e o meio líquido, que sai do reator. A grande inovação desse sistema, entretanto, é a utilização da água do mar como fonte de magnésio para a formação da estruvita, uma vez que este é o único reagente que falta nas correntes de interesse de aplicação da tecnologia. Com este sistema, os pesquisadores conseguem uma boa eficiência (70%) de remoção de fósforo e produzem cristais de estruvita de formato redondo com diâmetro superior a 1mm. O reator pode ser observado na figura 17.

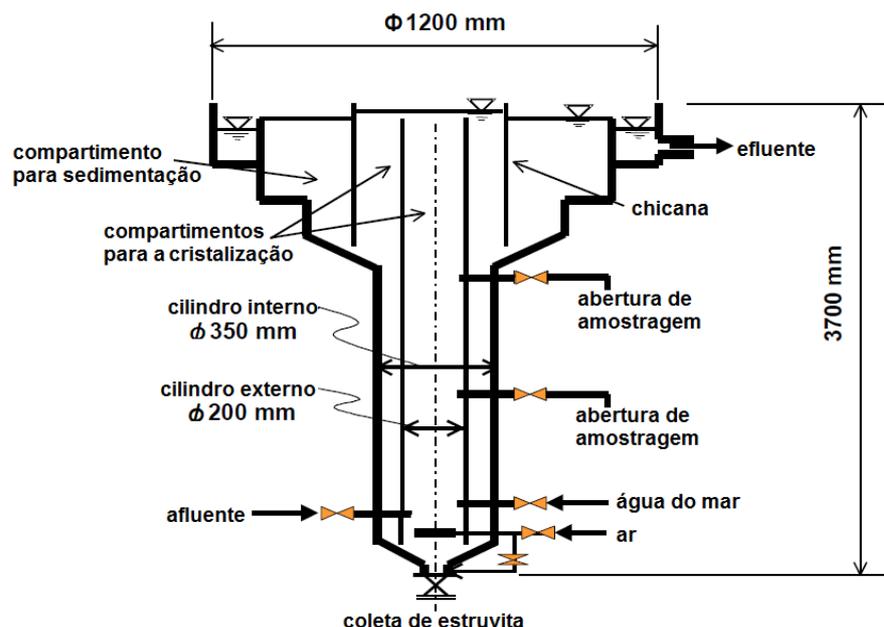


Figura 17 - Modelo de reator de precipitação de Kumashiro, Ishiwatari e Nawamura.
Fonte: Kumashiro, Ishiwatari e Nawamura, 2001

Segundo Myerson (2002), os reatores de cristalização de leito fluidizado são particularmente bons na formação de cristais de diâmetros maiores. Isso porque o atrito em que as partículas ficam submetidas é consideravelmente menor do que em reatores em que há uma recirculação da suspensão e cristais menores.

Outra grande vantagem de reatores de leito fluidizado que o autor menciona é que o gradiente de supersaturação pode ser ajustado fora do reator. Assim, a supersaturação – que corresponde ao parâmetro de operação mais importante – pode ser muito mais facilmente ajustada.

Um reator de leito fluidizado de tecnologia já consagrada é o DHV-CRYSTALACTOR (figura 18), que vem sendo utilizado desde 1985 para a recuperação de fósforo (GIESEN, 2009). Este reator, desenvolvido pela DHV, possui uma alta taxa de aplicação, que

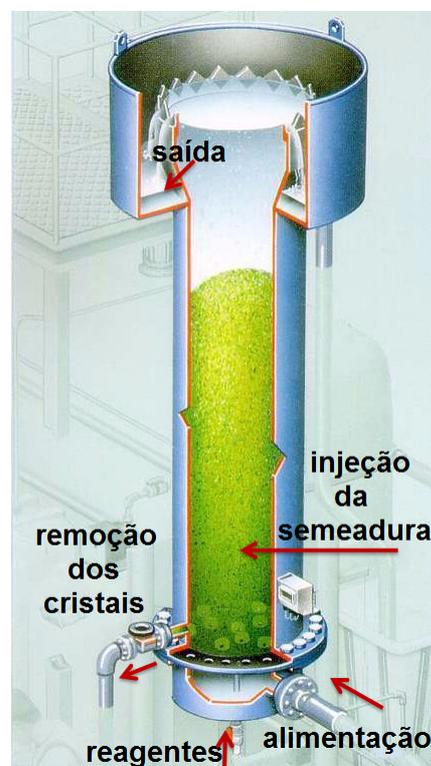


Figura 18 - Reator de cristalização CRYSTALACTOR.
Fonte: Giesen, 2009

implica em menos espaço. Já existem estações em funcionamento para a recuperação de fósforo, cobalto, fluoreto, níquel, alumínio, carbonato, cromo, cobre, paládio ou sulfeto¹². Ele tem um funcionamento completamente automatizado e também é utilizado para a recuperação da estruvita (GIESEN, 2009) com a utilização de sementeira de grãos de areia (STRATFUL, 1999).

Outro reator de tecnologia também já consagrada para a precipitação de cristais de estruvita é o modelo Unitika Phosnix (figura 19). Conforme relatam Stratful *et al.* (1999), ele pode chegar a excelentes remoções de fósforo: 88 - 97% em concentrações de 30 a 905mg/L. Semelhante ao modelo DHV, este reator é de fluxo ascendente e leito fluidizado. As principais diferenças são: injeção de ar na direção do fluxo do esgoto e sementeira realizada pelos próprios cristais de estruvita. Dessa maneira, o sistema se auto-alimenta de material suporte, não havendo a necessidade de novas adições (DASTUR, 2001).

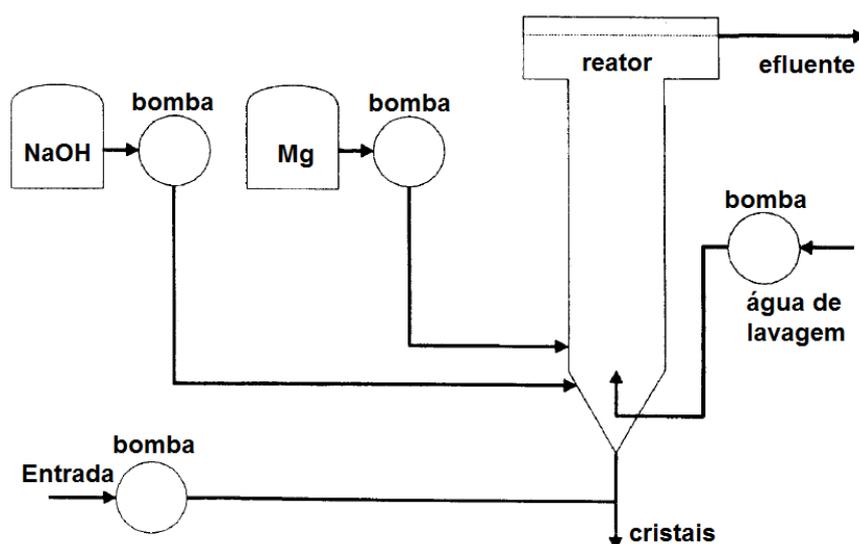


Figura 19 - Modelo Unitika Phosnix.
Fonte: Stratful, 1999

No Japão, existem estações de recuperação de fosfato operando em escala real desde o início dos anos 1990 (ADNAN, MAVINIC e KOCH, 2003). Entretanto, a disponibilidade de uma literatura especializada mais abundante é bem recente. Em 2003, os autores ADNAN, MAVINIC e KOCH (2003) relatavam que existia muito pouca informação a respeito dos processos fora do Japão (em línguas não japonesas). Isso motivou os pesquisadores da Universidade de British Columbia (UBC) a desenvolver um extenso estudo experimental, desde agosto de 1999

¹² <<http://www.dhv.com>>. Acesso em: 28 mai. 2012.

(DASTUR, 2001). O sistema Unitika foi escolhido como *benchmark*, pois apresentava um controle de operação muito mais fácil do que os outros e uma excelente eficiência de remoção de fósforo.

Como resultado das pesquisas da UBC, os pesquisadores desenvolveram o reator que recebeu o nome comercial de OSTARA¹³ – este modelo será referido como UBC – figura 20.

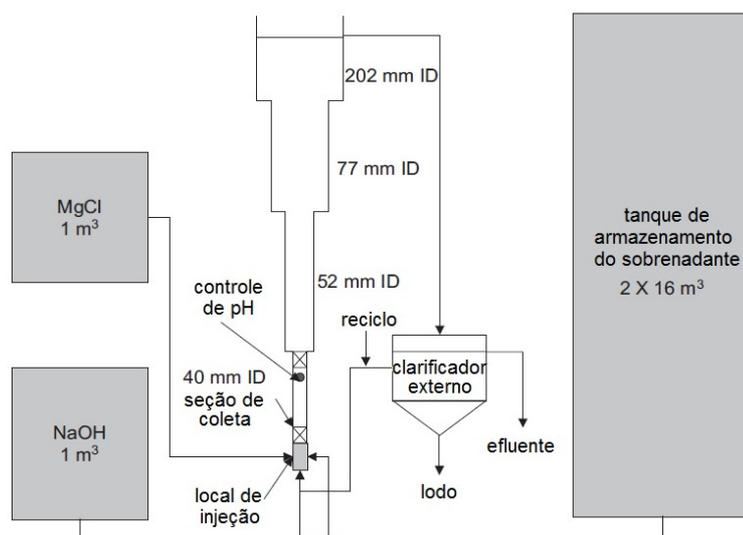


Figura 20 - Modelo UBC.
Fonte: Britton et al., 2005.

Apesar de não apresentar uma quantificação em termos numéricos (como gradiente de velocidades, p. ex.), Bhuiyan, Mavinic e Koch (2008) defendem que a transição das seções dos reatores ajuda a manter um grau de mistura adequado, suficiente para que a reação de cristalização ocorra. Desta maneira, a aeração foi considerada desnecessária, uma vez que este tipo de reator consegue atingir uma ótima eficiência.

Nos reatores do modelo UBC, o processo se auto-alimenta pela sedimentação sucessiva dos cristais formados conforme eles vão surgindo e crescendo. Dastur (2001) não encontrou diferença para semeadura de cristais de diferentes tamanhos na partida da estação. Forrest (2004) percebeu que com a semeadura de 2L de cristais, o tempo que o reator demora em atingir a altura do leito para a operação em plena carga é de 2 a 3 semanas, e mais uma para garantir um estado estacionário. Quando Forrest testou (para o reator em escala piloto, de 46,21L) os tempos de partida com e sem semeadura de estruvita, não foi encontrada

¹³ <<http://www.ostara.com>>. Acesso em: 28 mai. 2012.

nenhuma diferença para ambos os casos, o que os levou a concluir que esta não era necessária para este tipo de reator.

Outro fator que pode afetar o crescimento de cristais é o chamado efeito de amontoamento de partículas¹⁴ (MYERSON, 2002). Esse efeito passa a ter influência no crescimento dos cristais a partir do momento em que a distância entre partículas passa a ser menor do que 20 diâmetros. Nos reatores de leito fluidificado, por se tratar de uma velocidade ascensional muito baixa, a distância entre partículas é muito pequena. Considerando uma velocidade ascensional próxima à mínima de fluidificação do leito, a porosidade do leito expandido fica em um valor próximo a 0,5. Desta maneira, a distância entre partículas não deve exceder a unidade.

3.3.2. Variáveis que influenciam a formação de estruvita

As variáveis mais importantes na formação da estruvita são: (1) a concentração dos reagentes; (2) o tempo de detenção no reator; (3) as relações entre as concentrações de Mg e P; (4) razão de supersaturação (SSR) de entrada no reator (DASTUR, 2001; BRITTON, 2002; FORREST, 2004).

3.3.2.1 Concentração de fósforo

Segundo Adnan, Mavinic e Koch (2003), uma concentração de P-PO₄ menor que 50mg/L é bastante desfavorável para a precipitação de estruvita, sem contar que concentrações baixas de fósforo podem favorecer, ainda, precipitações de outros sais de menor interesse.

Pelos estudos de Britton *et al.* (2005), para uma remoção de P de mais de 80%, é necessária uma concentração no sobrenadante do digestor de lodo maior do que 40mg/L.

3.3.2.2 Razão de supersaturação (SSR)

Como já discutido, a razão de supersaturação (SSR) do meio é, talvez, a mais importante variável de controle. Em uma análise preliminar, pode parecer intuitivo imaginar que quanto maior a SSR, mais eficiente será a remoção por precipitação.

¹⁴Particle "crowding" effect.

Porém, os trabalhos de pesquisa realizados mostram que isso não ocorre. Segundo Forrest *et al.* (2008), o tamanho dos cristais formados mostrou uma boa relação com o SSR. A produção de cristais de maior diâmetro foi favorecida quando o SSR e a relação entre Mg e P foram mantidos em uma faixa de 1 a 2,5, entretanto, não foi determinado um valor ótimo.

Forrest *et al.* (2008) e REGY *et al.* (2001) comentam que na região de metaestabilidade do meio, mesmo não havendo uma força motriz termodinâmica que favoreça o crescimento primário da estruvita, o secundário pode ocorrer satisfatoriamente. Nessa região, as condições são propícias para a formação de cristais de maior tamanho (>1mm) e corresponde a uma razão de supersaturação (SSR) entre 3 e 5 (ADNAN *et al.* 2003, e BRITTON *et al.* 2005), sendo que quando esse valor se aproxima de 5, os cristais formados se tornam muito menores e mais frágeis (FORREST *et al.* 2008).

A remoção de fósforo também é correlacionada com o SSR. Britton (2002) comenta que a remoção de P pode variar de 30 a 90% e depende do SSR e do pH (>8,2). Forrest *et al.*(2008) observaram um aumento da remoção com o aumento do SSR até o valor de 2,8, a partir do qual a vazão diminui.

Esses resultados podem ser explicados pelo conceito de taxa crítica de crescimento (MYERSON, 2002), que diz que a máxima de crescimento de cristais é obtida quando o sistema se encontra em condição de metaestabilidade, no exato ponto em que a nucleação começa a ocorrer. A dificuldade, entretanto, é determinar a supersaturação, sendo que as condições de equilíbrio dependem da concentração inicial de cada reagente, do pH e de todos os íons inorgânicos e matéria orgânica em solução. Dessa maneira, mesmo que seja um consenso que esta é uma variável muito importante, não há um valor ótimo: a quantidade de reagentes e o pH devem ser ajustados para cada caso.

3.3.2.3 pH

O pH é inegavelmente o fator de controle mais importante no processo de precipitação da estruvita. Isso pode ser inferido dada a importância (p. ex. ponto de metaestabilidade mínima) e complexidade (pois, p. ex., envolve o equilíbrio químico de diversos ácidos fracos) da termodinâmica dessa precipitação. Ainda nesse aspecto, como o pH determina as frações reativas dos reagentes, ele determina

também o K_{so} , e, conseqüentemente, a razão de supersaturação do meio. Como discutido durante a análise termodinâmica e diversos autores defendem, a remoção de fósforo é crescente com o aumento do pH (p. ex. OHLINGER *et al.*, 1999; ADNAN, 2002; DASTUR, 2001; KUMASHIRO *et al.*, 2001) até um valor ótimo – ou satisfatório – que varia de 8,2 (ADNAN, MAVINIC e KOCH; 2003) a 10,5 (ALI, SCHNEIDER e HUDSON, 2005; vide figura 10). Britton (2002) defende que a remoção de P pode variar de 30 a 90% e depende do SSR e também do pH (>8,2).

Adnan, Mavinic e Koch (2003), que avaliaram as condições para a otimização da remoção de fósforo sem alterar a qualidade do produto final (para concentrações de fósforo variando de 48 a 92mg/L), relatam que aumentando o pH para além de 8,3, é possível atingir uma remoção superior a 90% e obter um produto final de alta qualidade.

Fattah, entretanto, encontrou que o pH não influencia na remoção de fósforo (FATTAH, 2004; e FORREST *et al.* 2008). Porém, ele não desenvolveu a pesquisa mantendo-se as demais variáveis constantes. O pesquisador, inclusive, atribuiu a isso, o fato de não ter encontrado uma correlação, o que dificulta a utilização desse resultado.

3.3.2.4 Razão Mg:P

Burns e Finlayson (1982) *apud* Wang *et al.*(2005)¹⁵ encontraram um valor ótimo para a precipitação da estruvita em Mg:P igual a 1,6. Entretanto, em uma análise dos parâmetros que mais influenciam na cinética da formação da estruvita, Rahaman, Ellis e Mavinic (2008) observaram que os resultados para Mg:P = 1,3 eram bem próximos aos para Mg:P = 1,6 e que a velocidade da reação reduzia drasticamente para Mg:P = 1,0, como pode ser observado na figura 21.

Para Fattah (2004; FORREST *et al.*, 2008), esta razão não mostrou influência na remoção de fósforo, entretanto, o pesquisador não levou em consideração valores próximos à unidade, estudando até valores acima de 27.

¹⁵ BURNS, J. R.; FINLAYSON, B. Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperature. **Journal of urology**. v. 128, n. 8, p. 426-8. 1982.

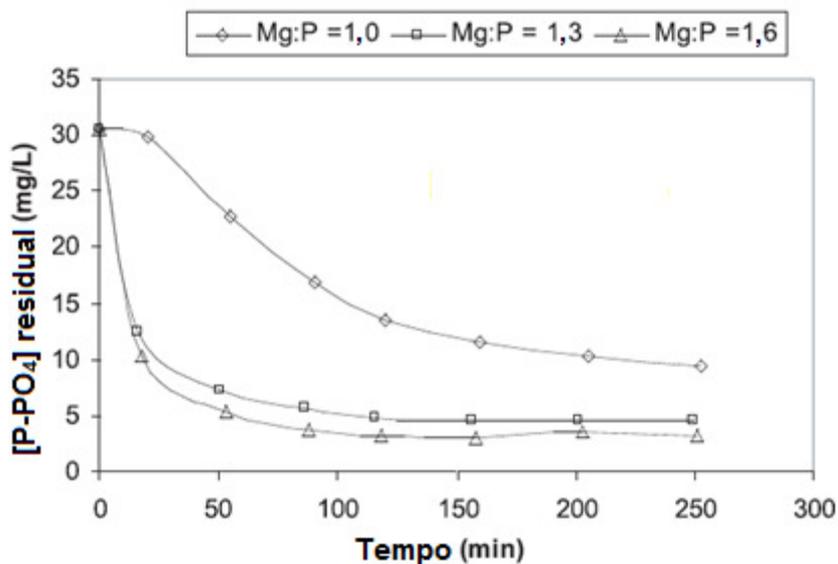


Figura 21 - Influência do Mg:P na velocidade da reação de precipitação da estruvita.
 Fonte: Rahaman, Ellis e Mavinic, 2008.

3.3.2.5. Intensidade de mistura

Como já discutido, Ohlinger, Young e Schroeder (1999) encontraram uma relação muito forte entre a intensidade de mistura e a velocidade de crescimento dos cristais. Rahaman, Ellis e Mavinic (2008) obtiveram resultados equivalentes e, considerando o crescimento como uma reação de cinética de primeira ordem, chegaram às constantes de reação $2,034 \text{ h}^{-1}$ para o gradiente de velocidades $G = 165 \text{ s}^{-1}$ e de $1,902 \text{ h}^{-1}$ para 97 s^{-1} . O resultado foi condizente com o obtido por Wang, Burken e Zhang (2006) *apud* Rahaman, Ellis e Mavinic (2008)¹⁶, que encontraram um valor ótimo em $G = 76 \text{ s}^{-1}$, não observando nenhum aumento significativo para maiores valores de G .

Desta maneira, assume-se que uma boa mistura é desejada para que o reator não precise de um volume tão grande, entretanto, é desnecessária a introdução de energia que promova uma mistura além de cerca de $G = 80 \text{ s}^{-1}$. Vale lembrar, entretanto, que no estudo de RAHAMAN; ELLIS e MAVINIC (2008) foi avaliada apenas a cinética química. Se outros mecanismos forem importantes, como p. ex. aglomeração de cristais pequenos, deve ser feita uma melhor análise.

¹⁶WANG, J.; BURKEN, J. G.; ZHANG, X. Effects of seeding materials and mixing strength on struvite precipitation. **Water and Environmental Research**.v. 78(2), p. 125-32, 2006.

3.3.2.6 Razão N:P, tempo de retenção dos cristais, tempo de detenção hidráulica, velocidade ascendente e vazões de entrada no reator

A razão de N:P é considerada de baixa importância nos estudos de precipitação de estruvita, pois principalmente para esgoto doméstico, a concentração de nitrogênio amoniacal é suficiente para ocorrer a reação de cristalização.

O tempo de retenção dos cristais é um parâmetro proposto para o acompanhamento do funcionamento do reator modelo UBC por Britton (2002), e é calculado pelo quociente entre o volume dos cristais do reator e a quantidade removida por dia. Esta é igual ao quociente entre o volume removido por coleta e o intervalo de tempo entre as coletas. Britton (2002) não conseguiu encontrar correlação entre o tamanho e o tempo de retenção de cristais. Entretanto, em sua análise, assumiu que deveria ao menos haver um tempo mínimo para que os cristais se desenvolvessem e adquirissem uma resistência estrutural. Em 2003, Adnan *et al.* (2003) propuseram o valor de 8 a 12 dias para tal tempo.

Estudando reatores do modelo UBC, Adnan, Mavinic e Koch (2003) relataram que não havia impacto do tempo de detenção hidráulico, que variou de 2,7 a 5,7 minutos, na eficiência do processo nas taxas ascensionais investigadas (2150 a 4200 mL/min).

A velocidade ascensional é também um parâmetro importante para a operação e para o dimensionamento dos reatores UBC (BRITTON, 2002 e FORREST, 2004). Entretanto, ela não afeta diretamente a eficiência dos reatores (FORREST *et al.* 2008) e sim a hidrodinâmica do processo.

As vazões de entrada no reator (de sobrenadante, recirculação e reagentes) são consideradas como uma das mais importantes variáveis de operação. O controle da velocidade ascensional e das concentrações (SSR) no reator dependem dela. Em reatores do modelo UBC, Britton *et al.* constataram: “Um reator pode ser controlado para remover a quantidade desejada de fosfato pela variação do pH de operação ou a SSR de entrada”. (BRITTON *et al.* 2005; p.272). Esta é a influência da razão de recirculação: o quociente entre a vazão de recirculação e a de entrada. Como o sistema exige – para uma boa operação – um reservatório para o acúmulo do sobrenadante do digestor, é garantida uma regularização da vazão; uma melhor sedimentação dos sólidos, para que não entrem no reator de cristalização e uma regularização também das características do sobrenadante que entrará no reator.

Dessa maneira, pode-se muito facilmente conseguir uma operação a um nível ótimo desejado, uma vez que as concentrações no reservatório não sofrerão mudanças sem tempo suficiente.

3.4. Impurezas e co-precipitação na formação da estruvita

Para avaliar a co-precipitação de sais – e tentar predizer qual espécie possui uma tendência maior de precipitação – baseando-se no equilíbrio químico entre sais de BaSO₄ e SrSO₄, Vogel (1981, p.98) utiliza os produtos de solubilidade:

$$\frac{[\text{Sr}^{2+}]}{[\text{Ba}^{2+}]} = \frac{[\text{Sr}^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Ba}^{2+}] * [\text{SO}_4^{2-}]} = \frac{K_s(\text{SrSO}_4)}{K_s(\text{BaSO}_4)} = \frac{2,8 * 10^{-7}}{9,2 * 10^{-11}} \approx \frac{3000}{1}$$

Assim, se $[\text{Sr}^{2+}] > 3000 * [\text{Ba}^{2+}]$, precipitará o SrSO₄; assim como do contrário, precipitará o BaSO₄. Desta maneira, conforme o Sr²⁺ é consumido pela reação de precipitação, a partir do ponto em que $[\text{Sr}^{2+}]/[\text{Ba}^{2+}] = 3000$, os dois sais passam a co-precipitar simultaneamente, de modo que a proporção (de 3000 vezes) se mantenha constante. Essa é uma maneira simplificada de mostrar que precipitará exatamente o sal em função do qual o meio se encontra em um estado de supersaturação maior. Essa abordagem leva em conta sais que são compostos de um mesmo íon em comum, e portanto, competem por ele na sua formação, e dessa maneira, pode-se estimar qual dos dois irá precipitar.

A presença de impurezas indesejadas no meio de cristalização pode influenciar muito a taxa de crescimento de cristais. Concentrações da ordem de 10⁻⁵ a 10⁻⁶M podem causar o “envenenamento” do crescimento, que pode inibir o crescimento e a dissolução, mesmo não sendo incorporados à malha cristalina. Esse processo pode ser causado pela adsorção de íons nos sítios ativos de crescimento (degrau da superfície), impedindo a adsorção e a incorporação na monocamada (WALTON, 1967). Como já discutido anteriormente, esses sítios têm um papel fundamental nas etapas e na cinética de crescimento dos cristais, independentemente do mecanismo predominante. Uma ilustração do envenenamento dos sítios ativos de crescimento (quinas/degraus) é mostrada na figura 22. Como outra consequência da diminuição dos sítios ativos, a concentração de reagentes rejeitados na camada limite pode aumentar, causando uma repulsão de outras moléculas e diminuindo ainda mais a velocidade de crescimento (MYERSON, 2002).

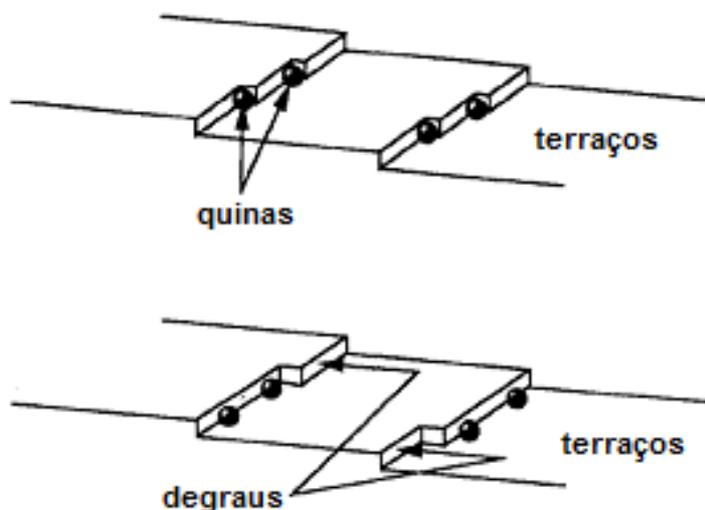


Figura 22 - Adsorção de impurezas em locais-chave do crescimento de cristais.
 Fonte: Myerson, 2002.

3.4.1. Influência do Cálcio na precipitação da estruvita

O cálcio é um íon bastante comum nas águas de abastecimento (e no esgoto, conseqüentemente) de regiões de solo calcário em que o suprimento de água é feito por águas subterrâneas (p. ex., em Pequim, HAO *et al.*, 2008; ou algumas regiões da Inglaterra, LE CORRE *et al.* 2005). Ele também aparece em grande quantidade em sistemas de esgotamento sanitário, devido à inserção de lodo de ETA. Entretanto, um dos maiores interferentes na recuperação da estruvita são justamente os íons Ca. Por isso, muitos pesquisadores desenvolveram estudos neste tema (CRUTCHICK e GARRIDO, 2011; SONG *et al.*, 2007; KABDASLI, PARSON e TÜNAY; 2006; HAO *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2005; LE CORRE *et al.*, 2005; SHEN, OGEJO e BOWERS 2010; ZHANG *et al.*, 2010; SHEN, OGEJO e BOWERS, 2011; HUANG, XU e ZHANG; 2011, PASTOR *et al.*, 2008).

Mitani *et al.*(2001) analisaram a precipitação de estruvita do sobrenadante do digestor de lodo (mais o efluente dos processos de adensamento e desaguamento) com e sem a adição do efluente dos lavadores de gás da incineração do lodo. A influência dos sólidos em suspensão inorgânicos presentes foi muito negativa. Os autores não conseguiram formar cristais de estruvita, apenas sólidos amorfos finos, que a difração de raio-x indicou como $Mg(OH)_2$, $Ca_7Mg_2P_6O_{24}$, e dependendo da operação do queimador do incinerador, $CaHPO_3$ e $Zn_3(PO_4)_2$. O diâmetro dos

sólidos formados foi de menos de 10 μ m para partículas brancas encontradas e de aproximadamente 25 μ m para as coloridas. Quando os autores pararam de adicionar o efluente dos lavadores, conseguiram uma precipitação satisfatória, mas apenas para concentrações de Ca:Mg < 0,25, inferindo que se esta relação não fosse obedecida, a precipitação de fosfato de cálcio era favorecida no reator.

Le Corre *et al.* (2005) desenvolveram um estudo bastante interessante sobre a influência da presença de íons carbonato e cálcio na formação de estruvita em água ultra-pura. Entretanto, os autores deram importância ao carbonato apenas na elaboração do meio de cristalização, não avaliando a sua influência na formação dos sais. A conclusão foi que a uma proporção de Mg:Ca igual a 2:1 ocorria a formação de bastante material amorfo (que os autores identificaram como fosfato de magnésio amorfo) e a razões Mg:Ca acima de 1:1 não ocorria a formação de estruvita, apenas o mesmo sal amorfo. A concentração inicial de magnésio foi mantida em 1,64mM, assim como a de fósforo e nitrogênio em 3,28mM e o pH foi sempre 9,0.

Também no ano de 2005, Wang *et al.* estudaram a influência de várias proporções de Ca:Mg:P na formação de estruvita e avaliaram sua pureza pela razão entre N e P. O meio de cristalização utilizado foi um efluente de CAFO (operação de alimentação de animais confinados) sintético. A concentração inicial de P foi mantida constante em 6,13mM e as proporções entre Mg:Ca:P foram de 2:0,5:1; 2:1:1; 2:2:1; 1:0,5:1 e 0,5:0,5:1. O nitrogênio foi mantido em excesso de 20 vezes. A conclusão dos autores foi de que era necessária uma proporção P:Ca > 2 para que estruvita relativamente pura fosse formada e o fósforo pudesse ser recuperado. Os resultados foram confirmados por difração de raios x e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os autores chegaram à conclusão que só era possível se formar estruvita em valores de pH entre 8 e 9, e encontraram um ponto ótimo em 8,7. Esses dados foram obtidos através de modelagem matemática e confirmados (figura 23). Nesse estudo, os autores avaliaram a pureza da estruvita pela maior proximidade da razão N:P à unidade.

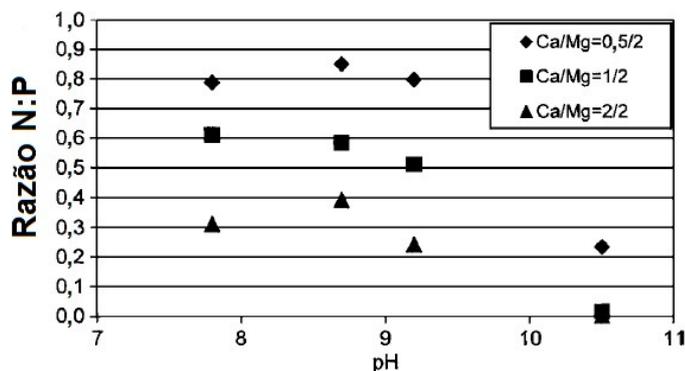


Figura 23 – Relação N/P em função do pH e da relação Ca/Mg.

fonte: Wang *et al.*, 2005

Kabdaslı, Parsons e Tünay (2006) também estudaram o efeito do Ca no tempo de indução da estruvita em água desionizada, porém em baixas concentrações (0,25 e 0,5mM). Em uma proporção de Mg:P:N =1:1:1 (em 2,45mM de cálcio), eles verificaram que a influência deste cátion não era significativa (em pH de 8,5 e 9,0). Os autores também avaliaram a influência do carbonato, porém separadamente.

No ano de 2007, Song *et al.* avaliaram a influência do cálcio e de íons carbonato separadamente na formação da estruvita em água desionizada. Eles utilizaram uma concentração de Mg de 3,61mM e a proporção molar de N:P:Mg igual a 8:1:1,4; variaram tanto a proporção Ca:Mg como a de CO₃:Mg em 0,5, 1,0 e 2,0. O pH inicial foi de 9,5. Infelizmente, os autores não apresentaram os resultados das difrações para que fosse possível avaliar os sais formados, apenas informaram que a uma proporção mais elevada de cálcio, observava-se mais material amorfo. Ao analisar as imagens de MEV, entretanto, chegaram à conclusão que o carbonato não influenciava muito nos sais formados e que, aumentando a concentração de cálcio, a quantidade de magnésio nos sais precipitados diminuía e a de cálcio, aumentava. A conclusão foi de que para Ca:Mg > 0,5; íons Ca podiam inibir a reação de cristalização da estruvita.

Em 2008, Hao *et al.* desenvolveram um estudo muito parecido com o de Wang *et al.* (2005). Estudaram a precipitação de estruvita na água de torneira, que em Pequim apresenta uma concentração de cálcio extremamente elevada, de 2,17mM. Estudando a formação do mineral em diferentes valores de pH (entre 7,5 e 11,5), os autores mantiveram uma proporção inicial Mg:N:P de 1,2:1:3; com concentração de fósforo de 2,5mM. As conclusões foram que a valores de pH mais

elevados (>7,5), precipitava-se estruvita mais pura (>90%, analisando a proporção P:N no sedimentado) e que, em efluentes reais, dificilmente precipitar-se-ia estruvita relativamente pura a um pH igual a 8 ou maior, devido à alta concentração de Ca. Entretanto, os difratogramas mostraram os picos de estruvita muito bem definidos (com ruídos de material amorfo na base) para pH inferior a 9,5; e apenas material amorfo, que os autores caracterizam como possivelmente Ca_3PO_4 , CaHPO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$ e Mg_3PO_4 , para pH entre 10,5 e 11,5.

Dos resultados citados anteriormente, percebe-se que não há consenso em relação às condições necessárias para que estruvita possa ser formada e nem mesmo de que variáveis influenciam nesta precipitação.

Para remover o cálcio, Shen, Ogejo e Bowers (2010) propuseram a utilização de ácido etileno diamino tetracético (EDTA) e ácido oxálico. Tal estudo deu origem ao trabalho de Shen, Ogejo e Bowers (2011), feito em escala de laboratório e por Zhang *et al.* (2010), em escala piloto, sendo este último realizado apenas com EDTA. Ambos os trabalhos foram desenvolvidos para tratar efluentes de criações de animais, ricos em fósforo, nitrogênio e cálcio. Um fator que atrapalha bastante a recuperação de estruvita nesses efluentes é que apesar da alta concentração de fósforo, a fração reativa é bem pequena. Nos estudos de Shen, Ogejo e Bowers (2010, 2011), o efluente apresentava 460 mgP_{total}/L e apenas 19mg/L de P reativo. Entretanto, ao abaixar o pH para 4,5, esta concentração foi para 303mg/L.

Shen, Ogejo e Bowers (2011) fizeram uma simulação em um modelo matemático de equilíbrio químico computacional, para encontrar um pH no qual os íons Ca e PO_4 fossem liberados dos sais em que estivessem (pH = 4,5) e um propício para a formação de estruvita. Porém, os autores não incluíram a precipitação/dissolução de CaCO_3 na lista de sais da simulação, que é o sal mais provável de ser formado, como discutido anteriormente, baseando-se nos estudos de equilíbrios químicos de meios com os íons em questão. Isso sem contar que já se sabe que somente a avaliação das condições de equilíbrio não é adequada, uma vez que a formação de outros sais pode consumir os reagentes (e adsorver outros), mudando em cada instante o equilíbrio químico. Os autores conseguiram precipitar estruvita tanto com ácido oxálico quanto com EDTA, apenas depois de centrifugar o efluente a 10.000 rpm por 15min. Infelizmente, não foi fornecido o gradiente médio de velocidades no artigo. As concentrações em mM para os ensaios com EDTA

foram: 9,8; 26,3; 100; 4,7 e para ácido oxálico: 9,8; 29,3; 100; 7,2 respectivamente de P; Mg; N; Ca. A alcalinidade foi de 9300 mgCaCO₃/L. Os materiais utilizados para a inertização do Ca foram adicionados na mesma proporção molar do Ca presente. Após abaixar o pH para liberação do Ca e do P, o pH foi aumentado para a formação da estruvita, e devido à alta concentração dos reagentes, um pH de 7,0 já foi suficiente para uma boa precipitação. Nesse caso, como a alcalinidade ao bicarbonato era da ordem de 10.000 mg/L CaCO₃, era de se esperar uma grande dificuldade de evitar a formação de CaCO₃ amorfo, devido ao altíssimo grau de supersaturação desse sal.

Utilizando o mesmo método para evitar os efeitos do cálcio, Zhang *et al.* (2010) fizeram um estudo em escala piloto, utilizando um reator cônico de leito fluidificado e fluxo ascendente. Eles empregaram efluente de criações de animais digerido anaerobiamente com os sólidos removidos por peneira mecânica. O pH foi baixado a 3,8; o EDTA foi misturado em um reator separado e então elevou-se o pH para 6,8 a 7,6. no reator de cristalização. Não foi adicionado Mg ao efluente e as concentrações de fósforo, cálcio e magnésio variaram de 6,7 a 10,5mM; 12 a 26mM e 5 a 16mM, respectivamente. Os autores conseguiram precipitar estruvita com uma eficiência de remoção de fósforo de 30 a 82%.

Assim, uma alternativa de se precipitar estruvita em efluentes com muito cálcio é o sequestro dos íons com EDTA ou ácido oxálico e acidificação para a liberação do fósforo. Entretanto, a dosagem não deve superar a de Ca, para impedir a retirada também de Mg.

Crutchik e Garrido (2011), ao invés de testes de bancada, utilizaram instalação piloto e de fluxo contínuo, sendo o meio de cristalização o efluente de uma indústria de peixes congelados, com alta concentração de fósforo e cálcio. Na primeira etapa (pH = 7,79), empregaram efluente tratado, com pouco N; na segunda (pH = 9,57), efluente sintético e na terceira (pH = 7,86), efluente bruto com muita matéria orgânica e um excesso de N (de 4,5x em relação ao P). As proporções entre P:Mg:Ca foram próximas de 1:10:2. As concentrações de nitrogênio variaram significativamente, foi de 1; 1 e aproximadamente 4,5 vezes a de fósforo, respectivamente, para as 3 etapas. O efluente também apresentou uma alta concentração de K, de 2 a 3 vezes a de fósforo. Na primeira etapa, precipitou-se Mg₃(PO₄)₂.10H₂O com material amorfo. Na segunda, a quantidade de material

amorfo aumentou (caracterizado como fosfatos de magnésio e de cálcio). Na última, precipitou-se estruvita e K-estruvita ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Assim, ao contrário de todos os resultados de pesquisas anteriores, os autores concluíram que o cálcio não afetava a cristalização da estruvita, uma vez que esta tinha sido precipitada mesmo na presença de alta concentração de cálcio. Os autores ainda concluíram que um excesso de nitrogênio de quatro vezes em relação ao fósforo era muito benéfico à precipitação deste mineral.

Um resumo com os resultados dos vários estudos realizados sobre o tema pode ser visto na tabela 2, e um resumo com o resultado dos estudos de soluções para o problema na tabela 3:

Tabela 2 - Resultados dos estudos anteriores sobre a influência do Ca na formação da estruvita

ex.	[P-PO ₄] (mM)	[Mg] (mM)	[N-NH ₃] (mM)	[Ca] (mM)	Faixa de pH	Condições nas quais a estruvita foi formada	O que aconteceu fora dessas condições?	volume/escala	Meio de cristalização	Referência
1	1,64	1,64	3,28	0, 0,82; 1,64; 3,28	9,0	Mg:Ca > 2:1	Formou apenas "fosfato de cálcio amorfo"	1L/escala de laboratório	Água ultrapura com íons CO ₃ adicionados	Le Corre <i>et al.</i> , 2005
2	6,13	3,07; 6,13; 12,26	122,6	3,07; 6,13; 12,26	7,8; 8,7; 9,2; 10,5	8,0 < pH < 9,0 e P:Ca > 2:1	Formou apenas "fosfato de cálcio" amorfo	1L/ escala de laboratório	Efluente de criadouros de animais confinados	Wang <i>et al.</i> , 2005
3	2,45	2,45	2,45	0,25; 0,5	8,5; 9,0	Todas	-	1,5L/escala de laboratório	Água desionizada com adição de Ca ou CO ₃ separadamente	Kabdasli, Parsons e Tünay; 2006
4	2,58	3,61	20,63	1,81; 3,61; 7,22	9,5	Mg:Ca > 2:1	A formação de estruvita foi inibida, para pH>11, formou apenas MgOH ₂	1L/ escala de laboratório	Efluente sintético de criadouro de porco	Song <i>et al.</i> , 2007
5	3	2,5	7,5	2,17	7,5; 8,5; 9,5; 10,5; 11,5	Para qualquer pH < 10,5; mesmo para Mg:Ca = 1,2	Formaram Ca ₃ PO ₄ , CaHPO ₄ , Mg ₃ PO ₄ ou MgOH ₂ amorfos.	2L/ escala de laboratório	Água de torneira com alta concentração de Ca	Hao <i>et al.</i> , 2008
6	2,2; 2,0; 2,7	24,6; 19,9; 20,8 respectivamente	2,2; 2,1; 12,0 respectivamente	4,8; 3,9; 4,1 respectivamente	7,79; 9,57; 7,86 respectivamente	pH = 7,86 e N:P = 4; concluíram que o Ca não influencia na formação da estruvita	Formou Mg ₃ (PO ₄) ₂ .10H ₂ O com material amorfo para pH = 7,79; e fosfatos de Mg e Ca para pH = 9,57	2,4L/ reator piloto de fluxo contínuo	Efluente de indústria de peixes congelados	Crutchik e Garrido, 2011

Tabela 3 - Resultados de estudos anteriores para evitar a influência do Ca na formação da estruvita

ex.	[P-PO ₄] (mM)	[Mg] (mM)	[N-NH ₃] (mM)	[Ca] (mM)	Faixa de pH	Pré-tratamento	Resultados	Volume/Escala	Meio de cristalização	Referência
1	9,8	26,3; 29,3	100	4,7; 7,0	7,0	Remoção de sólidos por centrifuga (10000 rpm); acidificação (pH=4,5) e adição de oxalato ou EDTA para sequestro do Ca	Foi obtida a formação de estruvita	200mL/escala de laboratório	Efluente de criadouros real e sintético	Shen, Ogejo e Bowers; 2010 e 2011
2	6,7-10,5	5,16	Não mencionado	12,26	6,75-7,6	Remoção de sólidos por centrifuga (10000 rpm); acidificação (pH=3,8) e adição de oxalato ou EDTA para sequestro do Ca	Foi obtida a formação de estruvita	1,7 a 2,1L/min reator piloto de fluxo contínuo	Efluente de criadouro digerido anaerob.	Zhang <i>et al.</i> , 2010
3	2,2; 2,0; 2,7	24,6; 19,9; 20,8 respectivamente	2,2; 2,1; 12,0 respectivamente	4,8; 3,9; 4,1 respectivamente	7,79; 9,57; 7,86 respectivamente	Nenhum	Foi obtida a formação de estruvita	2,4L/reator piloto de fluxo contínuo	Efluente de indústria de peixes congelados	Crutchik e Garrido, 2011

Huang, Xu e Zhang (2011), que estudaram fontes alternativas de P e Mg para a remoção de N-NH₃ de efluente de criadouros de porcos, realizaram vários testes em batelada para estudar a influência do Ca na formação da estruvita (variando o Ca:Mg inicial de 0 a 0,75). Eles obtiveram uma remoção de N-NH₃ de 87,7% na amostra sem Ca e de 58% para Ca:Mg = 0,75. Eles também caracterizaram o sal formado como fosfato de cálcio (amorfo), que consumiu o P e inibiu a formação de estruvita.

Pastor *et al.* (2008) estudaram a formação de estruvita em um reator piloto, dimensionado como de mistura completa e variaram as concentrações dos reagentes e o tempo de detenção hidráulico. Avaliaram a influência do cálcio em testes nos quais a razão Ca:Mg foi de 0,1; 0,6; 1,0 e 1,8 e inferiram que com o aumento da concentração de Ca, a pureza da estruvita diminuía (93, 62, 39 e 12%, respectivamente). Esta foi calculada pela proporção entre Mg:P consumido nas reações, uma vez que os pesquisadores perceberam que o N-NH₃ foi bastante consumido (sem avaliar a possibilidade de volatilização) e consideraram que todo o Mg foi consumido na formação da estruvita. A DRX dos sólidos formados na presença de Ca mostrou uma grande banda de material amorfo, que eles atribuíram à co-precipitação de fosfato de cálcio amorfo.

3.4.2. Formação da carapaça de animais marinhos, formas de acumulação de Ca desses animais e cristalização da calcita

O equilíbrio entre os sais de fosfato, carbonato, cálcio e magnésio; suas formações; conversões e morfologias são fundamentais para a compreensão de qualquer processo biológico, sendo esses íons os mais presentes nos organismos vivos. Muitos animais marinhos, crustáceos em especial, possuem uma carapaça constituída principalmente de carbonato de cálcio na forma cristalina. Algumas pesquisas atuais constataram que alguns biocompostos; fosfato e/ou magnésio são usados por esses animais para estabilizar uma forma amorfa de carbonato de cálcio, visando o armazenamento de íons Ca (KOGA, NAKAGOE e TANAKA; 1998; BENTOV *et al.*, 2010; AKHTAR *et al.*, 2006; LOSTE *et al.*, 2003; RAZ *et al.*, 2002 e RAZ, WEINER e ADDADI; 2000).

O CaCO_3 amorfo representa uma forma metaestável, de transição, que pode vir a ser transformada em muitas formas cristalinas de interesse dos organismos. Por ser apenas uma fase metaestável de transição, estudos relativos à qualidade da água e engenharia sanitária sequer levam em conta sua existência na formação das morfologias de CaCO_3 cristalinas (c.f. STUMM e MORGAN, 1996; ou SNOEYINK e JENKINS, 1980). Essa forma ainda tem a habilidade de incorporar uma quantidade muito maior de impurezas e elementos traços do que as cristalinas. Inclusive, o esqueleto de muitos animais é composto por calcita contendo de 10 a 40% (porcentagem molar) de magnésio, o que aumenta sua resistência (RAZ, WEINER e ADDADI;2000). O CaCO_3 amorfo é a maneira de armazenamento desses íons para a fase de muda de crustáceos marinhos, que tanto pode ser estabilizada por íons de Mg; de PO_4 ou alguns compostos orgânicos (RAZ *et al.*, 2002). A vantagem do armazenamento Ca e CO_3 na forma de CaCO_3 amorfo é que sua solubilidade é muito maior do que na forma cristalina, possibilitando uma dissolução muito mais fácil, com muito menos energia, quando necessário.

Bentov *et al.* (2010) defendem que os biocompostos mais importantes na inibição da cristalização da calcita são os resíduos fosfatados de fosfoproteínas (aminoácidos fosfatados). Eles concluíram que os fosfoaminoácidos P-Ser e P-Thr impediram a cristalização do carbonato de cálcio em concentrações de 0,1 a 5mM (para 10mM de CaCO_3 amorfo). Concentrações mais altas de fosfoaminoácidos inibiram completamente a cristalização (apenas cinco meses depois, o precipitado transformou-se, parcialmente, em vaterita), e mais baixas formaram misturas de CaCO_3 amorfo, vaterita e calcita.

Dois outros fatores expostos pelos pesquisadores, entretanto, são interessantes para a presente discussão: (1) que quando as proteínas são desfosfatadas, elas deixam de inibir a cristalização da calcita, que passa a ocorrer normalmente. (2) que seus estudos levaram em conta apenas fosfatos na forma de biomoléculas, porém nos ensaios dos pesquisadores, tanto fosfato quanto magnésio encontravam-se presentes, fato que certamente influenciou os resultados, uma vez que já se sabia que ambos retardariam a cristalização do carbonato de cálcio.

Outros autores já haviam estudado a inibição da cristalização do CaCO_3 , tanto por íons magnésio quanto por fosfato. Akhtar *et al.* (2006) estudaram justamente a influência de íons fosfato na estabilização do CaCO_3 amorfo. Os sais secos foram

mergulhados em soluções de fosfato, cujas concentrações molares variaram de 0,1 a 0,5 mol/L, lavados e deixados em repouso em água para avaliar o seu comportamento morfológico. As conclusões foram que uma proporção de P:Ca = 10:1 já impede completamente a formação de uma fase cristalina. A uma proporção de 4:1, entretanto, os pesquisadores observaram apenas “reflexos” de picos de calcita, “mostrando alguma evidência de cristalização” (p.181). Os autores concluíram que os fosfatos ficam ligados à superfície dos compostos formados, pois as análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier mostraram a presença de ligações de P-O na superfície, após o banho em solução fosfatada (antes mostravam apenas C-O e O-C-O). Entretanto, não concluíram se o fosfato impedia a cristalização da calcita porque recobria a superfície ou se era incorporado na estrutura (ocupavam os sítios de crescimento).

Loste *et al.* (2003) desenvolveram ensaios para avaliar a influência da presença de íons magnésio na estabilidade de CaCO_3 amorfo metaestável. Os pesquisadores variaram a relação entre Mg:Ca de 0:1 a 10:1 (concentração de cálcio constante em 0,06M), e em todos os ensaios, CaCO_3 amorfo foi a primeira fase a precipitar. O magnésio teve uma influência muito forte na sua estabilidade: para uma proporção de 4:1; nos 10 minutos iniciais, só havia material amorfo; após 30min, a presença de calcita era bem evidente, e após 24h, havia uma grande quantidade de calcita e aragonita. Quando os pesquisadores aumentaram a proporção para 10:1, após 24 horas, ainda se encontrava a forma amorfa, e apenas após 14 dias, os picos das fases cristalinas de calcita, $\text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ficaram evidentes, embora estivesse também presente material amorfo.

Quando em solução, o Mg é hidratado mais fortemente do que o Ca. Por esse motivo, sua incorporação na malha da calcita faz com que a desidratação do Mg seja o evento que limita cineticamente a formação da calcita com altos teores de Mg, ao invés da incorporação do magnésio na malha cristalina (LOSTE *et al.*, 2003).

3.5. Mudança de estado dos cristais de estruvita pela exposição a altas temperaturas

Como será discutido no decorrer dessa dissertação, esse item foi crucial para a obtenção comprovada de estruvita. Os pesquisadores Bhuyian, Mavinic e Koch (2008) estudaram as mudanças de fases da estruvita quando submetidas a uma

temperatura mais elevada (desde um pouco mais de 40°C), quando seca e em soluções ácida e básica.

Um resumo dos resultados pode ser observado na figura 24:

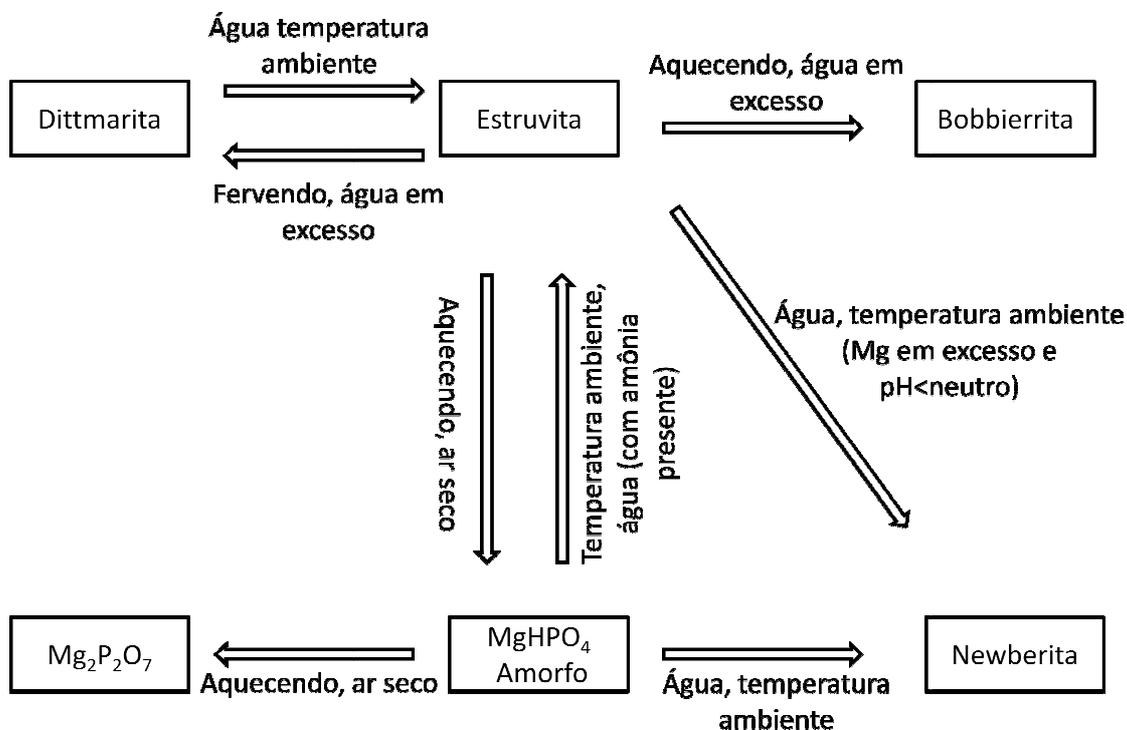


Figura 24 - Transformações de fase da estruvita a temperaturas elevadas
fonte: Bhuyian, Mavinic e Koch (2008)

3.6. Técnicas analíticas empregadas para a análise dos cristais produzidos

No presente estudo, para estudar em micro(nano)escala, os processos envolvidos nos estudos de formação/crescimento de cristais e transformações de fases, foram utilizadas técnicas experimentais de análise microestrutural e de superfície. Observando as publicações técnicas de estudos semelhantes nos periódicos internacionais de maior relevância, atualmente, a duas técnicas mais utilizadas, são: a (1) difração de raio-x, e a (2) microscopia eletrônica de varredura.

3.6.1. Difração de raios X

A difração de raios-x consiste em um método analítico que consegue determinar a estrutura cristalina dos materiais, e é hoje uma das principais ferramentas para a caracterização e identificação de materiais cristalinos. Ela consiste, basicamente, em uma quantificação da intensidade de radiação-x que sofre uma interferência construtiva ao refletir em uma amostra cristalina em um

ângulo α , satisfazendo a lei de Bragg. Desta forma, consegue-se medir as distâncias entre os núcleos dos elementos presentes na malha cristalina, e, com uma boa estatística, são obtidos dados que permitem a identificação e quantificação de todas as fases cristalinas presentes na amostra (CULLITY, 1978).

A grande vantagem desse tipo de análise sobre as químicas convencionais – utilizadas comumente nos estudos de tratamento de água e esgoto – é que a difração de raio-x permite o conhecimento da estrutura exata dos cristais formados, e não apenas sua composição química: a chamada composição mineralógica. Em uma precipitação que ocorre em um reator cheio de esgoto doméstico ou outro tipo de efluente, existe uma considerável possibilidade da ocorrência da precipitação de cristais além da estruvita, que diferem nas características físicas e estruturais (como a hidroxiapatita ou $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$, ou KMgPO_4 , p. ex.). Uma coprecipitação desses cristais pode ser difícil de ser avaliada pela composição química, e torna as características do produto final bastante diferentes. Uma análise de difração de raio-x possibilita, além da identificação exata dos cristais formados e da determinação da sua microestrutura, a identificação de todas as co-precipitações e ainda a semi-quantificação de cada uma das fases cristalinas presentes.

3.6.2. Microscopia eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é outra tecnologia muito importante no acompanhamento dos processos de precipitação dos cristais de estruvita. A MEV é uma técnica utilizada principalmente para desenhar a topografia de uma superfície, com uma incrível precisão. Ela consiste em bombardear com elétrons a superfície de algum material ponto a ponto, e coletar os elétrons refletidos e os espalhados em cada ponto analisado. Assim, fazendo uma análise do que aconteceu com os elétrons (como eles foram espalhados e refletidos), pode-se determinar cada detalhe da microestrutura da superfície, e ponto a ponto desenhar a superfície com uma definição extremamente maior do que instrumentos óticos, e sem a dificuldade que estes possuem, de captação de ondas eletromagnéticas (luz refletida) quando a superfície é muito detalhada. Instrumentos comerciais de MEV geram imagens tridimensionais de superfícies com resolução instrumental de 1 a 5nm (GOLDSTEIN *et al.*, 2003). Além disso, com essa técnica, pode ser feita a leitura e análise dos raios-x resultantes do bombardeamento da superfície, fazendo assim uma varredura da estrutura microestrutural da superfície. Um mecanismo

utilizado para a caracterização das diferentes fases encontradas nas imagens de MEV da presente dissertação, foi a análise química de pontos específicos por EDS (*energy dispersive x-ray detector*), que permite saber exatamente a constituição química em qualquer ponto dos cristais encontrados.

4. Material e métodos

Repetir repetir - até ficar diferente.

Repetir é um dom do estilo.

Manoel de Barros

Cada série de ensaios foi desenvolvida de maneira a promover o entendimento sobre a formação dos cristais de estruvita. Por esse motivo, foram utilizados alguns meios de cristalização diferentes: água ultra-pura, efluente de um reator UASB da ETE Anhumas, urina pura e efluentes de processos de desaguamento do lodo da ETE Franca.

A investigação experimental foi dividida nas seguintes etapas:

- Avaliação da formação da estruvita em função das concentrações de reagentes, do pH e das condições de supersaturação.
- Influência de íons Ca na formação da estruvita: compreensão do fenômeno.
- Influência da temperatura na secagem da estruvita: o porquê da dificuldade de se encontrar estruvita em diversas pesquisas nacionais nos ensaios de difração de raios-x.

Para melhor compreensão da dissertação, optou-se por descrever brevemente os ensaios e análises realizados em todas as etapas e depois, em cada uma, a apresentação e discussão dos resultados, pois as conclusões de cada etapa foram necessárias para a execução da consecutiva.

4.1. Análises

As análises foram realizadas segundo os métodos descritos no *Standard Methods* (APHA, AWWA e WEF; 2005) (tabela 4):

Tabela 4 - Métodos de análises

Variável	Método	Equipamento
Nitrogênio amoniacal	4500-NH ₃ C com 4500-NH ₃ A e B	Unidade de destilação da Büchi, modelo B-316
Fósforo reativo	4500-P C	Bomba Milipore, membrana Sartorius AG de nitrato de celulose com 0,45µm de poro, espectrofotômetro UV mini 1240 UV-VIS, Shimadzu
Cálcio	3500-Ca B	-
Magnésio	2340 C com 2340 B	-

Para a caracterização mineralógica, os sólidos precipitados em cada ensaio foram analisados por difratometria de raios-X (DRX), método do pó. Uma amostra de 0,5 a 1,0 g dos mesmos 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; 40mA; 45kV; espectro angular de 2,5 a 90° (2θ); passo de 0.02° com 60 ou 100 s/passos.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas no microscópio Quanta 600FEG da marca 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 diferentes fases mostradas nas imagens do MEV.

4.2. Meios de cristalização

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

ultrapura, foi utilizado um purificador Milli-Q da marca Millipore. Além da verificação da precipitação de estruvita, foram desenvolvidos alguns ensaios que possibilitaram a observação dos hábitos dos cristais de estruvita e a criação de uma hipótese a respeito da cronologia morfológica da sua formação.

A urina foi estudada como fonte de P para a formação de estruvita, pois é uma fonte muito interessante de P a ser explorada, porque, como comenta Rios (2006), se ela for separada do esgoto, reduz-se até 50% sua concentração no esgoto bruto¹⁷, sendo que a vazão de urina corresponde a apenas 2% da do esgoto total produzido por uma pessoa diariamente. Um dos problemas na separação da urina para precipitação de estruvita é que ela possui cerca de 20 a 50mg/L de fósforo reativo, e, entretanto, o total chega a ser de 10 a 20 vezes esse valor (TILLEY, 2006). Por esse motivo, a separação da urina é uma prática extremamente em voga (c.f., p. ex. LANGERGRABER e MUELLEGGER, 2005; RONTELTAP, MAURER e GUJER, 2007; RIOS, 2006 ou TILLEY, 2006) no chamado saneamento ecológico. No presente estudo, toda 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 manto de lodo da ETE Anhumas, para avaliar a possibilidade de precipitação de estruvita em esgotos domésticos. 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 25:

¹⁷ Sem contar também 50% do potássio e 70% do nitrogênio.

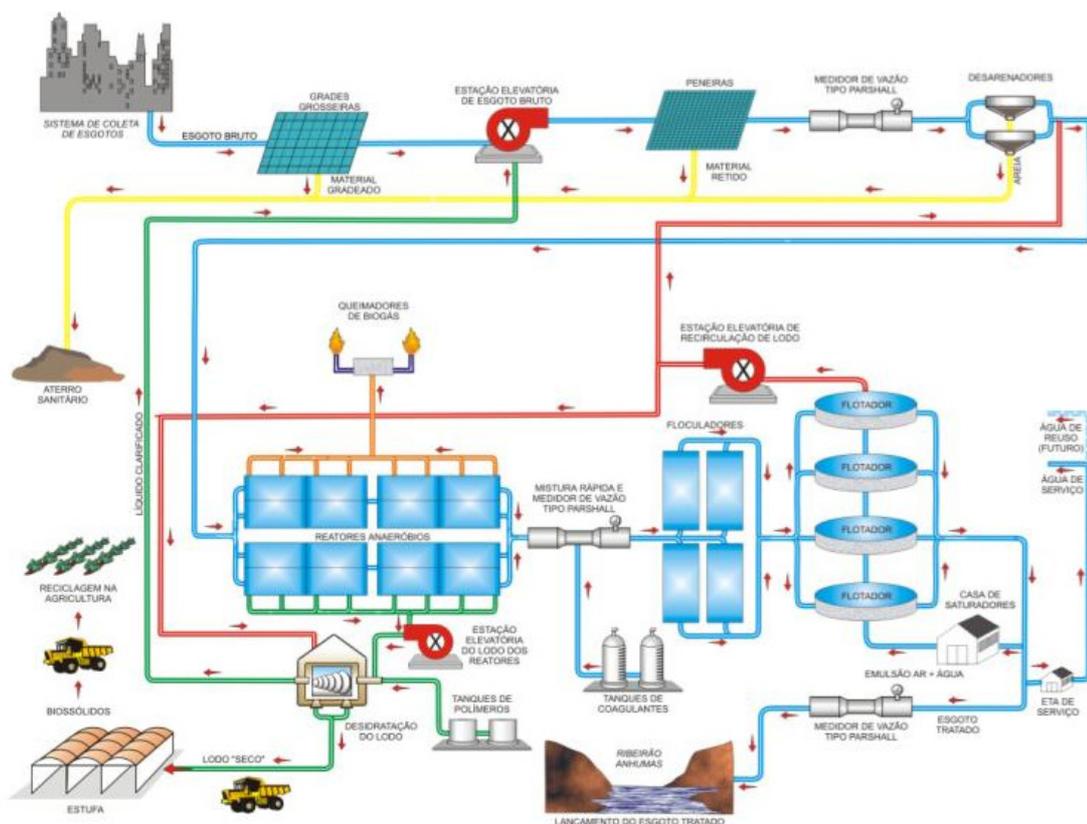


Figura 25 - Fluxograma da ETE Anhumas

Fonte: SANASA, 2006

Para avaliar a influência do cálcio na precipitação da estruvita, fez-se os ensaios com a ETE Franca, que recebe lodo de ETA. O maior motivo de se estudar a influência do Ca na precipitação de estruvita foi justamente o fato de que há uma tendência nacional de aumentar cada vez mais o descarte de lodo de ETA em ETEs. Isso é extremamente negativo para a recuperação do P, uma vez que este é o maior interferente na cristalização da estruvita. O sobrenadante da ETE de Franca foi coletado na recirculação do efluente do processo de desagumamento do lodo, recirculado para o início da estação. Hoje em dia, ele consiste basicamente no efluente do filtro prensa, que filtra o lodo do digestor anaeróbio. As unidades da ETE Franca (VANZO, MACEDO e TSUTIYA; 2000) para tratamento da fase líquida são as seguintes: gradeamento (grade grossa e grades finas); caixa de areia aerada; decantadores primários; tanques de aeração; decantadores secundários e elevatória de retorno de lodo. Para o tratamento do lodo, tem-se: gradeamento fino para lodo primário; tanque de mistura de lodo primário e de excesso de lodo ativado;

adensamento por gravidade; digestores anaeróbios (um primário de mistura completa, e um secundário estratificado), elevatória de homogeneização e sistema de coleta; transporte e queima de gases gerados; desaguamento do lodo através de filtros prensa de esteira, incluindo tanque de preparo e sistema de dosagem de polieletrólito e esteiras para transporte da torta de lodo. O fluxograma do sistema de tratamento da ETE pode ser observado na figura 26.

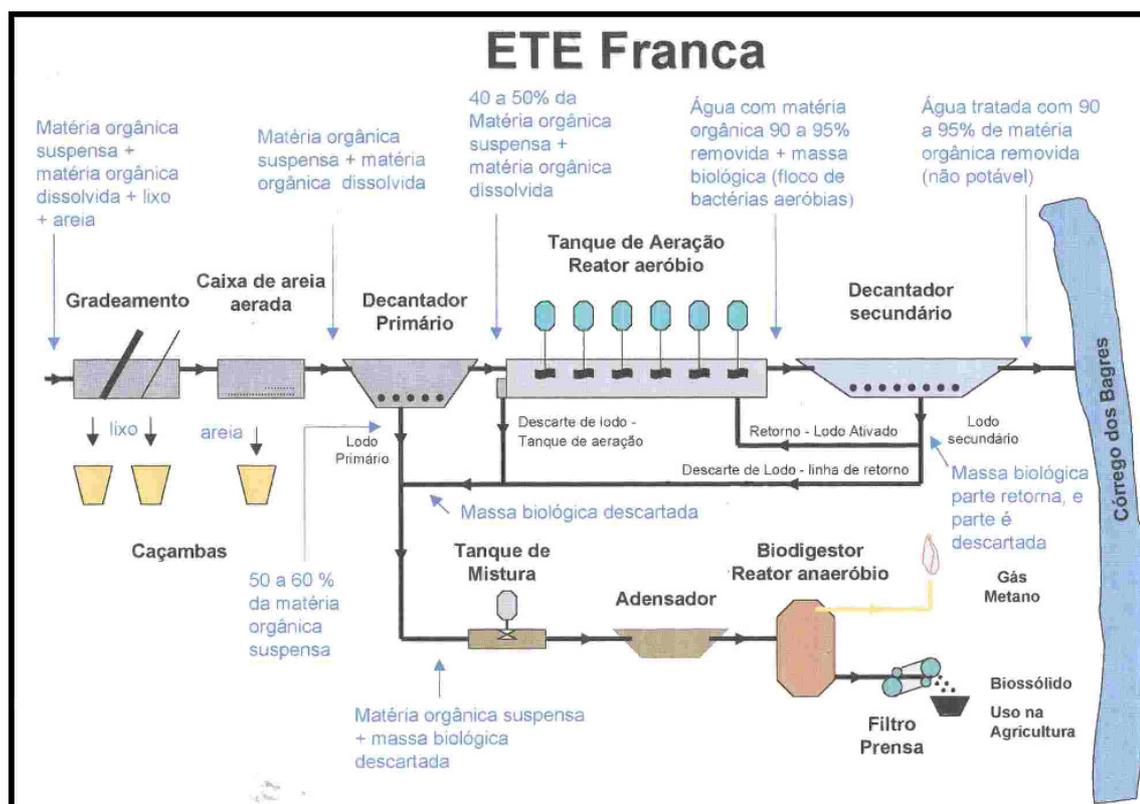
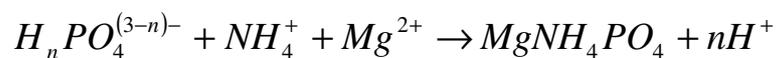


Figura 26 - Fluxograma da ETE Franca.

4.3. Ensaios

De modo geral, a maior parte dos ensaios foi realizada com o mesmo procedimento: inicialmente, os reagentes foram adicionados aos meios de cristalização num recipiente; em seguida, o pH foi corrigido e manteve-se o conteúdo em agitação até a reação terminar. Então, filtrou-se a solução em uma membrana de 0,45 μm , que foi seca em um dessecador por 24 horas. 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, devido à fração reativa do fosfato em função do pH:



(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 720A com um eletrodo 9106BNWP, ambos da marca Orion.

5. Influência do tipo de água residuária, da concentração de reagentes, do pH e das condições de supersaturação.

- Também pensei num modelo de cidade de que deduzo todas as outras - respondeu Marco. - É uma cidade feita só de exceções, impedimentos, contradições, incongruências, contrasensos. Se uma cidade assim é o que há de mais improvável, diminuindo o número dos elementos anormais aumentam as probabilidades de realmente existir a cidade. Portanto basta que eu subtraia exceções ao meu modelo, e proceda com que ordem proceder chegarei a encontrar-me perante uma das cidades que existem, embora sempre com exceção. Mas não posso fazer avançar a minha operação para além de um certo limite: obteria cidades demasiado verossímeis para serem verdadeiras.

Ítalo Calvino

5.1. Material e métodos

a) Ensaios com água ultrapura

Estes ensaios foram divididos em dois tipos: rápidos e lentos.

Os ensaios rápidos foram baseados no estudo desenvolvido por Babic Ivancic *et al.* (2002). Após uma análise da grande gama de concentrações e valores de pH estudada pelos pesquisadores, foram estabelecidas 5 diferentes condições iniciais. Estas foram escolhidas com o cuidado de possibilitar que todas as formas morfológicas de estruvita pudessem ser encontradas e analisadas.

Em todos os casos, foram reagidas soluções de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (solução 1) com as de $NH_4Cl + Na_2HPO_4$ (solução 2), ambas preparadas com água ultrapura. O pH de cada uma destas soluções foi corrigido para 7,4 com uma solução de NH_4OH

(0,3M) + NaCl (0,3M).

No balão 1, as soluções 1 e 2 foram preparadas em 1L. Após a mistura, o pH foi mantido constante no valor de 7,4; o que consumiu uma grande quantidade de solução de NH_4OH . A mistura foi transferida ao balão de 2 L, que foi completado totalmente com água, sem deixar *headspace*, a fim de minimizar a volatilização da amônia.

Nos balões 2, 3 e 5, foi misturado um litro da solução 1 e 1 L da 2. As misturas foram transferidas para balões de 2L, que foram completados com água ultrapura, e então, deixadas em repouso para a reação.

O balão 4 foi composto por 150 mL da solução 1 e 1 L da solução 2.

As concentrações de reagentes, sem contar o excesso de amônio, após a introdução das soluções 1 e 2 em cada balão pode ser vista na tabela 5:

Tabela 5 - Concentrações iniciais nos ensaios rápidos com água ultra pura

Amostra	[P- PO_4]	[Mg]	[N- NH_3]	unidade	pH inicial
Balão 1	50,0	75,0	50,0	(mM)	7,4
Balão 2	25,0	37,5	25,0	(mM)	7,4
Balão 3	50,0	75,0	50,0	(mM)	7,4
Balão 4	25,0	37,5	25,0	(mM)	7,4
Balão 5	15,0	22,5	15,0	(mM)	7,4

Assim, a concentração de magnésio foi mantida em 1,5 vezes aos outros reagentes.

Nos testes lentos, inicialmente, em balões volumétricos de 2L, foram preparadas soluções introduzindo diferentes massas de NH_4Cl e de Na_2HPO_4 p.a. e completando o volume com água ultrapura. Cada uma destas soluções foi transferida para um jarro de cerca de 2,5 L e seu pH corrigido para aproximadamente 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 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 6 mostra as concentrações iniciais de P, Mg e N nos ensaios lentos realizados com água ultrapura.

Tabela 6 - Concentrações de P, Mg e N nos ensaios mais lentos com água ultrapura

Solução	[P-PO ₄]	[Mg]	[N-NH ₃]	unidade
Água 1	1,6	2,4	3,2	(mM)
Água 2	2,3	3,4	4,5	(mM)
Água 3	2,6	3,9	5,2	(mM)
Água 4	3,9	5,8	7,8	(mM)

b) Ensaio com urina

Os ensaios com urina foram efetuados em béqueres de 100 mL, sendo a mistura promovida por agitadores magnéticos. Foi diluída uma quantidade de MgCl₂ (6H₂O) em 50mL de urina e depois o pH foi ajustado ao valor desejado (vide figura 29) com uma solução de NaOH 1M.

As concentrações de P, Mg e N nos ensaios com amostras de urina são mostradas na tabela 7:

Tabela 7 - Concentrações iniciais de P, Mg e N dos ensaios realizados com urina

Solução	[P-PO ₄]	[Mg]	[N-NH ₃]	P : Mg : N	unidade
urina 1	1,2	3,2	54,3	1 : 2,6 : 44	(M)
urina 2	1,2	3,2	54,3	1 : 2,6 : 44	(M)
urina 3	0,7	1,5	42,9	1 : 2 : 58	(M)

c) Ensaio com o efluente do reator UASB

Estes foram realizados da mesma maneira que os rápidos com água ultrapura. As concentrações de P, Mg e N nos ensaios com amostras do efluente do reator UASB são mostradas na tabela 8:

Tabela 8 - Concentrações iniciais de P, Mg e N dos ensaios realizados com efluente do reator UASB

Solução	[P-PO ₄]	[Mg]	[N-NH ₃]	P : Mg : N	unidade
UASB 1	0,3	3,2	5,6	1 : 10 : 17	(M)
UASB 2	0,3	3,2	5,6	1 : 10 : 17	(M)
UASB 3	0,3	3,2	5,6	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).

5.2. Apresentação e discussão dos resultados

a) Amostras de água ultrapura: testes rápidos

O consumo de NH_4 não pôde ser avaliado, pois se optou (como em BABIC IVANCIC *et al.*, 2002) em manter sua concentração em grande excesso, fazendo todos os controles de pH utilizando uma solução de NH_4OH .

As concentrações finais dos balões podem ser vistas na tabela 9.

Tabela 9 - Concentrações finais nos ensaios rápidos água ultra pura

Balão	[P- PO_4]	[Mg]	[N- NH_3]	unidade	Consumo de P
1	1,8	28,0	20,8	(mM)	96%
2	2,3	30,8	13,8	(mM)	91%
3	2,8	39,5	20,4	(mM)	94%
4	1,8	26,0	10,6	(mM)	93%
5	1,3	15,0	7,0	(mM)	91%

Com exceção de uma morfologia, as diferentes fases encontradas estão de acordo com as imagens de microscopia ótica observadas por Babic Ivancic *et al.* (2002). A análise do precipitado dos balões foi feita em ordem decrescente em relação à velocidade da reação que foi planejada para cada condição de cristalização. Desta forma, foi possível avaliar o que ocorreu desde o surgimento da fase cristalina até os cristais atingirem um tamanho maior.

Assim, a ordem de análise dos balões a ser seguida será: 1 → 4 → 3 → 2 → 5. Maiores explicações a respeito das velocidades de reação seguirão com as análises dos cristais presentes em cada um.

Na primeira situação, onde o pH foi mantido constante com um suprimento de NH_4OH permanente até que a queda de pH parasse de ocorrer (menos de 2min), o crescimento ocorreu tão rápido que apenas foram produzidos cristais dendríticos (figura 27): na forma de X e comprimento de cerca de 150 a 200 μm . Tais estruturas parecem ser a primeira formação, ou seja, toda nova fase de cristais de estruvita tem que passar por este estágio. Na figura 28, podem-se observar alguns desses dendritos, e na figura 28, o detalhe de um deles, que ou se rompeu no processo de cristalização ou ainda não chegou a crescer completamente.

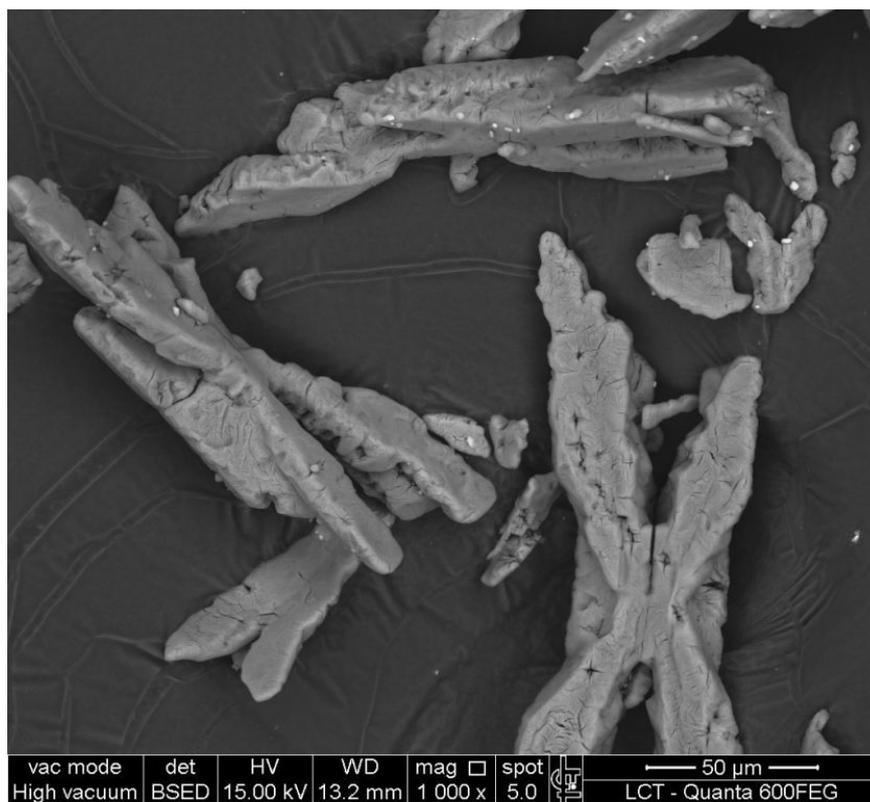


Figura 27 - Cristais de estruvita do balão 1.



Figura 28 – Detalhe de cristal de estruvita do balão 1.

Percebe-se que não importa o tempo que os cristais fiquem em solução após

os reagentes serem consumidos. Sem que haja algum distúrbio de energia no sistema (mecânica: mistura; química: aumento da concentração de reagentes ou aumento de pH; térmica: aumento de temperatura), as morfologias permanecem inalteradas. Outra possibilidade de comportamento das fases cristalinas mencionada na literatura é uma lenta dissolução dos dendritos e cristais menores, ocasionando, ao mesmo tempo, um crescimento dos maiores (MYERSON, 2002).

Os cristais formados no balão 4, no qual uma solução bastante concentrada de magnésio foi utilizada para a reação, podem ser visualizados na figura 29. Além de uma grande quantidade de cristais dendríticos, surgiram também algumas formas cristalinas maiores, que chegaram a cerca de 800 μm , de aparência triclínica, com profundas reentrâncias. Outra morfologia bastante presente é em forma de bastão, aproximadamente do mesmo tamanho dos dendritos.

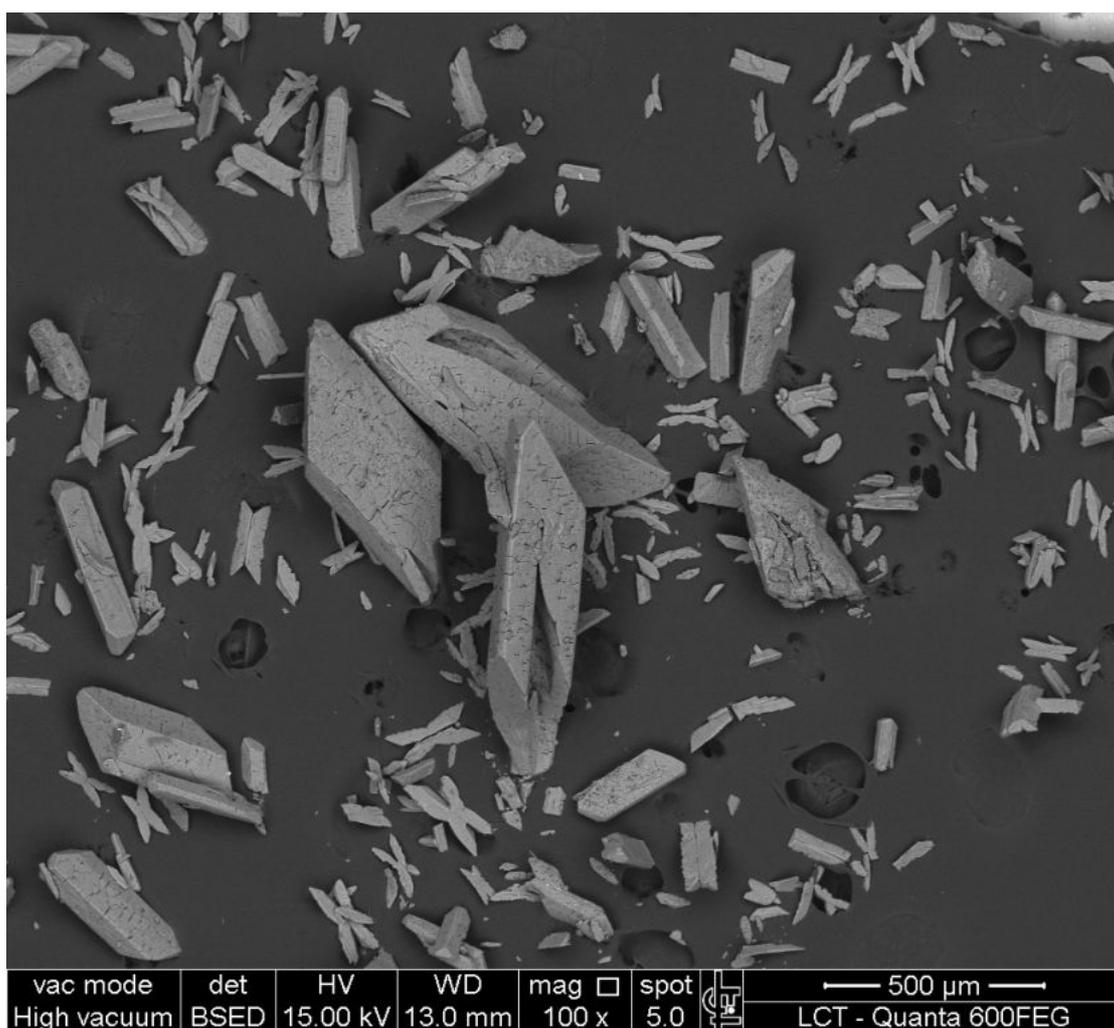


Figura 29 - Cristais de estruvita do balão 4.

Na figura 30, pode-se observar o cristal de formato triclinico. Mesmo com o mínimo possível de agitação, ocorreu a adsorção de alguns dendritos no cristal maior, sugerindo, assim, outra forma de crescimento, por agregamento, diferente da tradicional por “tijolos de construção” (ROSENBERGER, 1986) –crescimento por agregação das unidades formadoras na superfície/sítio de crescimento.

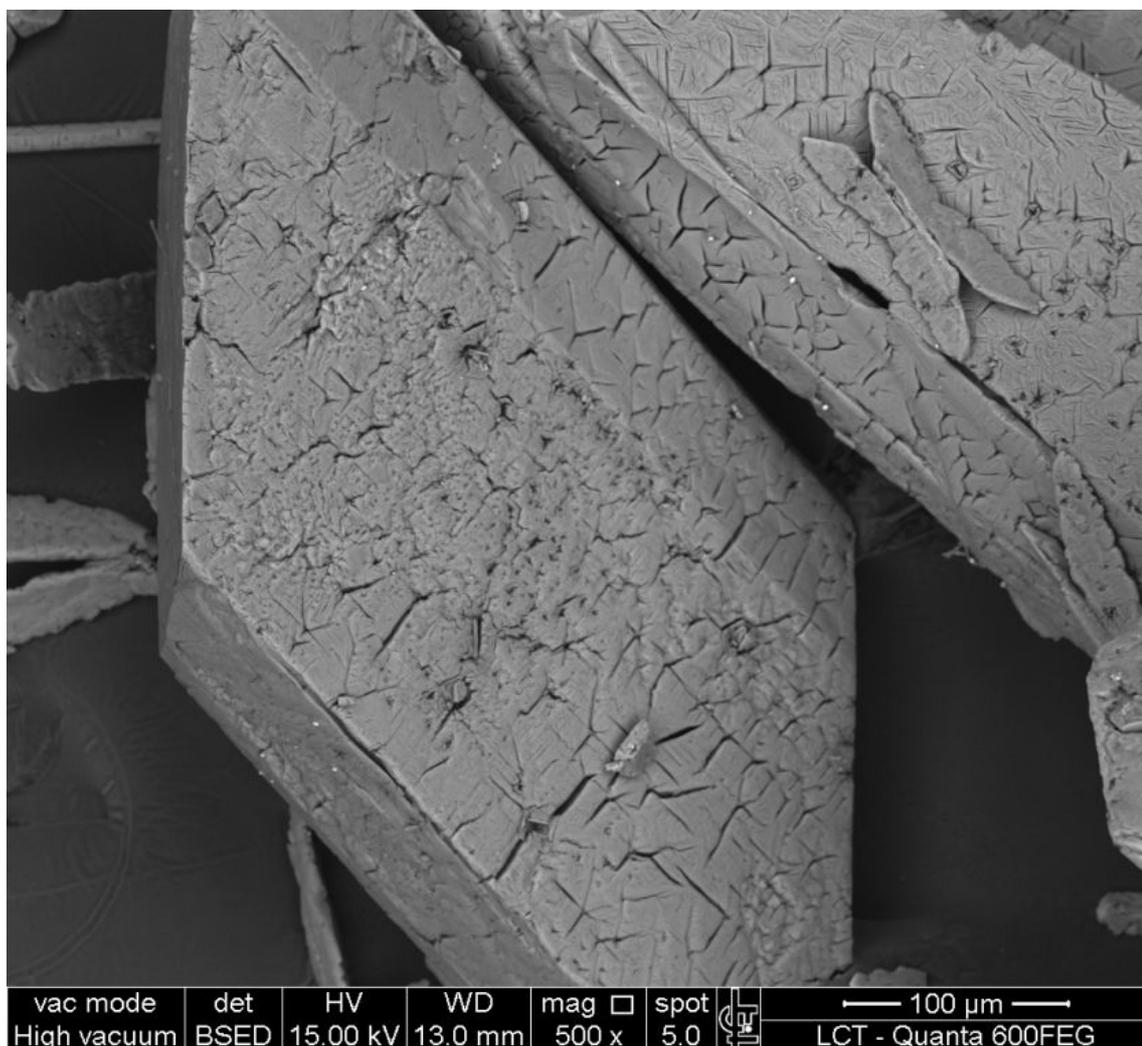


Figura 30 – Detalhe de cristais de estruvita do balão 4.

O abaixamento do pH fez com que a energia disponível para o crescimento da estruvita fosse reduzida a um valor abaixo da barreira energética¹⁸ da nucleação primária antes que os reagentes fossem consumidos. Assim, além do crescimento primário, observou-se também o secundário de muitos cristais. Porém, surgiram muitos dendritos no início da reação de cristalização, o que mostra que a passagem dos cristais de forma dendrítica para o formato de bastões precisa de uma energia disponível muito maior do que aquela necessária à transformação de bastões até o

¹⁸Correspondente ao tamanho (diâmetro) crítico que impede o surgimento de uma nova fase cristalina.

formato triclinico. Essa mudança de formas morfológicas é explicada pela diferença de energia interfacial das faces de crescimento. É ela que faz com que a forma morfológica dos cristais se transforme pela sucessiva eliminação das faces de menor energia (WALTON, 1967).

Entretanto, o valor de supersaturação crítica é ultrapassado do começo ao fim da reação – que implicaria na velocidade máxima de crescimento – no balão 1, fazendo com que novas unidades de cristais fossem surgindo incessantemente e muito rapidamente até que os reagentes fossem esgotados, pois a supersaturação foi mantida em um valor muito acima de uma situação de metaestabilidade.

Ao mesmo tempo, os cristais formados não chegaram a crescer além desse formato, que significou uma extinção dos sítios de crescimento de energia mais baixa. Infere-se, assim, que esses dendritos traduzem uma condição de esgotamento dos sítios e faces de crescimento rápido, de menor energia de formação. Os cristais de morfologia dendrítica seriam, para a estruvita, os núcleos de crescimento primário, ou cristais de “tamanho/diâmetro crítico” sobre os quais o crescimento secundário acontece.

Seguindo a ordem decrescente de velocidade de formação dos cristais, os resultados do balão 3 reforçam todas as hipóteses feitas na avaliação dos cristais do balão 4. Na figura 31, por exemplo, podem ser vistos vários cristais em fase de transformação entre o estágio inicial dendrítico e o em forma de bastão (círculos azuis).

Além disso, pode-se constatar, também, a presença de uma formação ortorrômbica diferente dos outros cristais, indicada pelas setas vermelhas. Ela foi caracterizada por newberita na difratometria de raios X. Esta fase não pode ser diferenciada da estruvita pela análise por EDS, uma vez que justamente o nitrogênio – que diferencia a estruvita da newberita – não é detectado pelo EDS, devido ao seu baixo peso molecular.

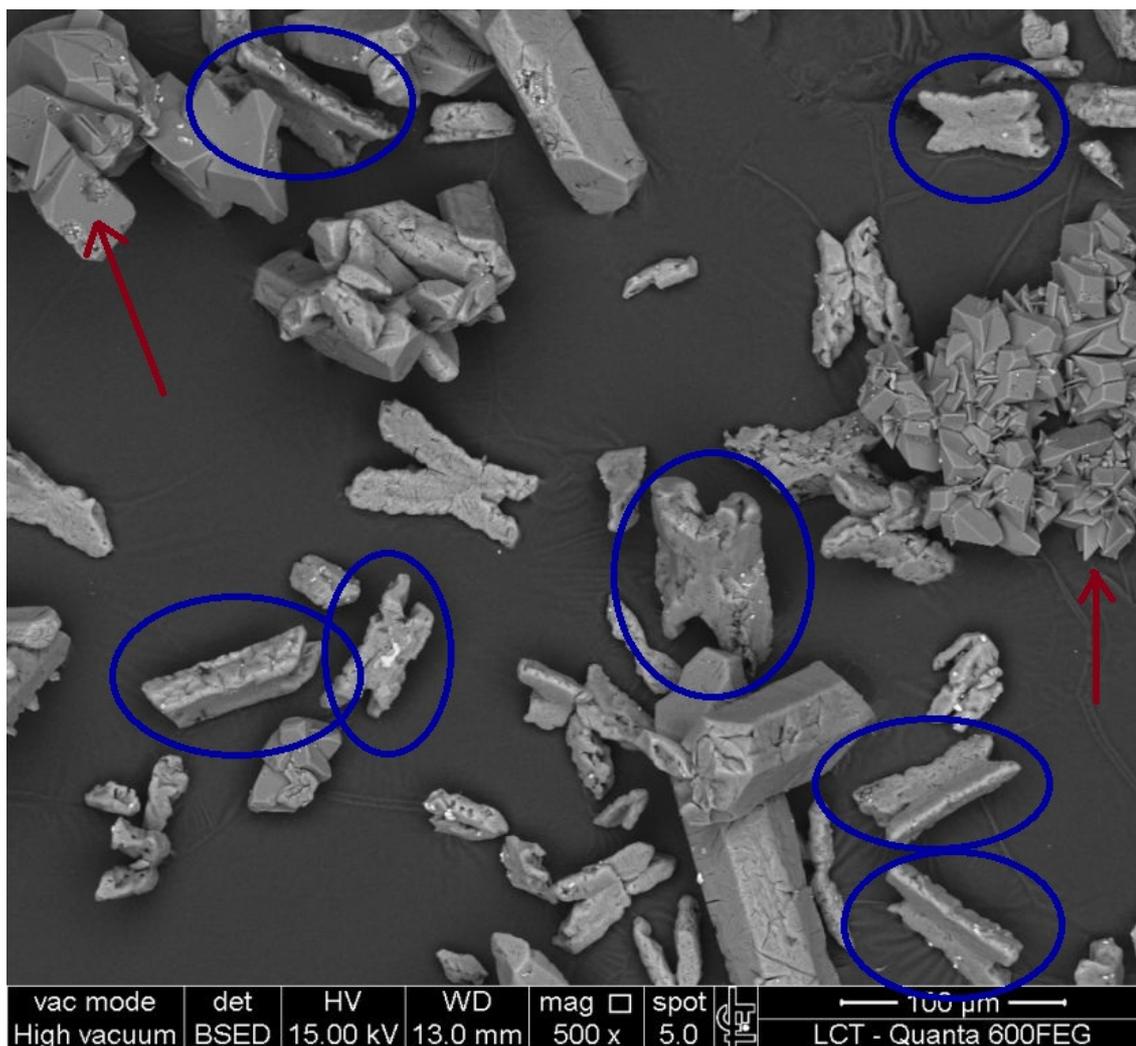


Figura 31 - Cristais de estruvita do balão 3.

A figura 32 mostra um fenômeno interessante na formação dos cristais de estruvita, sua agregação, que sugere outro tipo de crescimento, que não apenas o avaliado por uma cinética de reação química. Assim, para avaliar o crescimento dos cristais de estruvita, é importante levar em consideração uma cinética de agregação e ruptura.

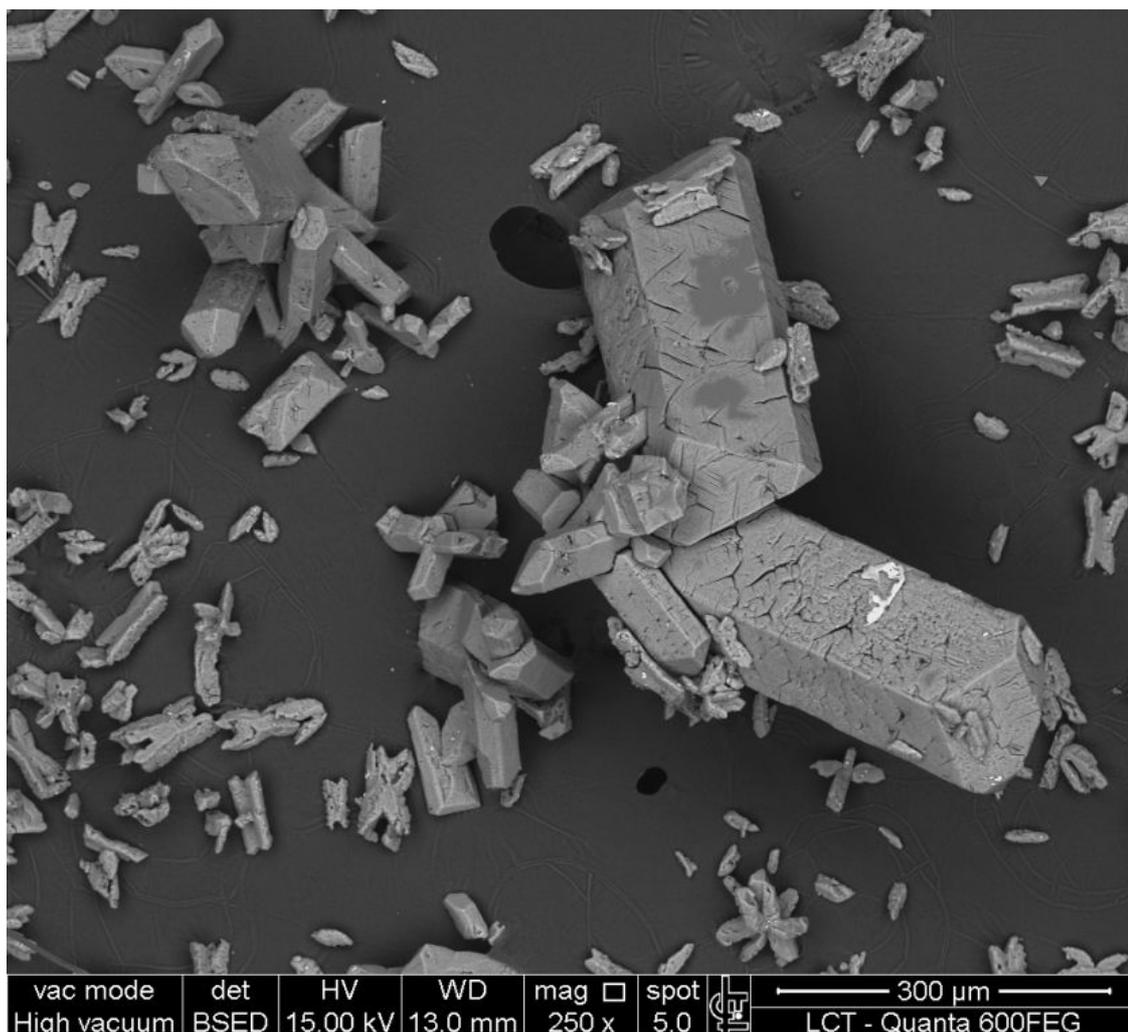


Figura 32 - Cristais de estruvita do balão 3 apresentando a agregação de cristais.

Os cristais formados no balão 2 não apresentaram muitas diferenças em relação aos do balão anterior; apenas a quantidade de dendritos foi consideravelmente menor. A figura 33 mostra um detalhe interessante de alguns cristais do balão 2 que se agregaram. Pode-se observar que o crescimento dos cristais continua (envolvendo os menores), com a formação de uma só unidade. Isso foi possível de ser observado, principalmente, pelo menor gasto de energia com o surgimento de núcleos primários.

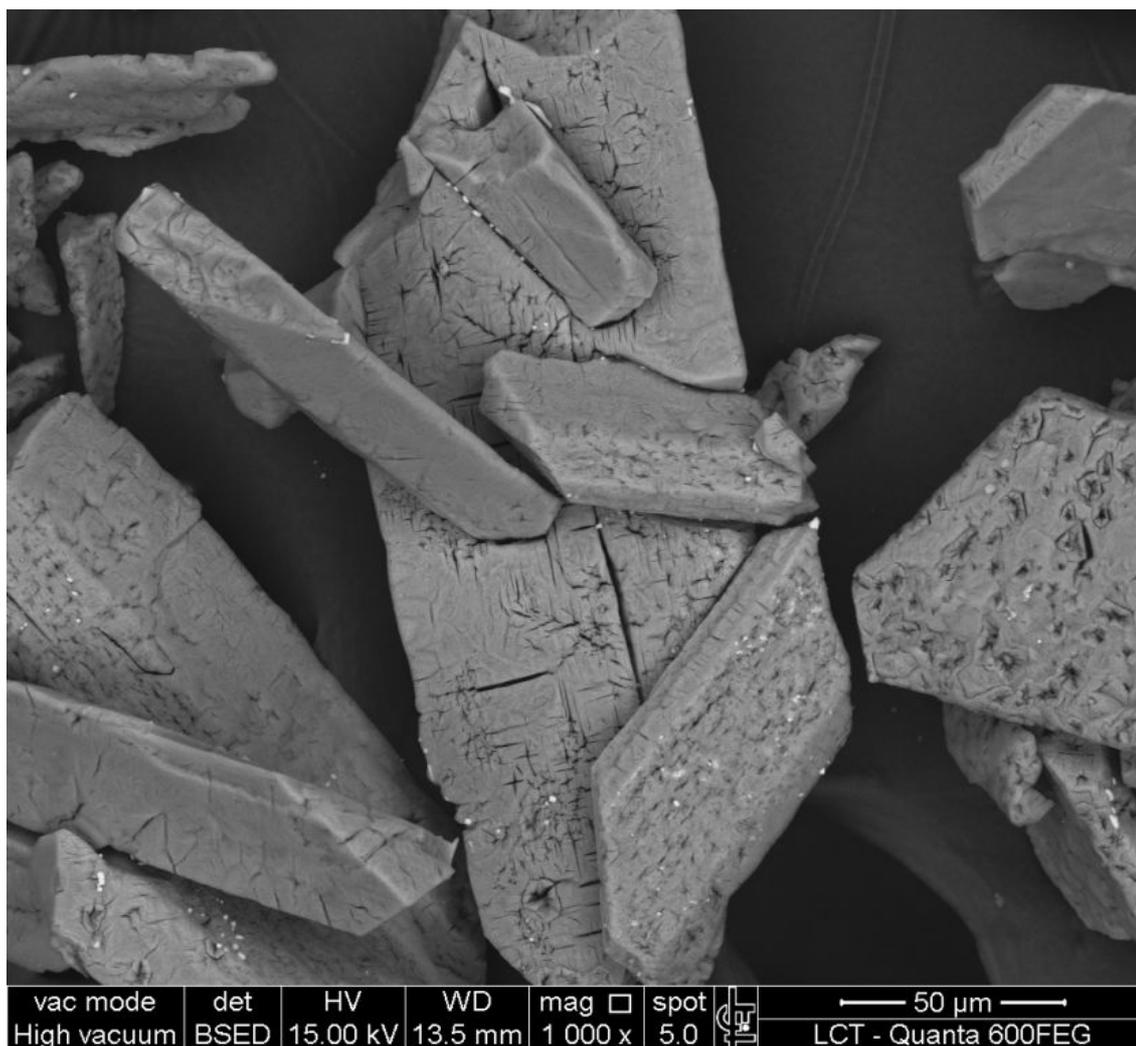


Figura 33 – Detalhe de cristais de estruvita do balão 2, evidenciando a agregação entre os cristais.

No último balão, onde os cristais se formaram mais lentamente, como esperado, não foram encontrados cristais de estruvita na forma de dendritos. O detalhe do cristal à direita da figura 34a pode ser visto na figura 34b. Aumentando ainda a resolução, pode-se visualizar pelas figuras 35a e 35b, que sobre a estrutura cristalina normalmente encontrada, ocorreu a formação de uma fase composta por placas. No banco de dados online *webminerals*¹⁹, consta que a estruvita também é encontrada na forma de placas. Pode-se inferir que estas aparecem quando o mineral é produzido bem lentamente. É possível que elas tenham aparecido em estudos anteriores (como p. ex. BABIC IVANCIC *et al.*, 2002) e não tenham sido notadas por microscopia ótica, uma vez que a diferença reside apenas na superfície dos cristais.

¹⁹ <<http://webmineral.com/data/Struvite.shtml>> Acesso em: 28 mai. 2012.

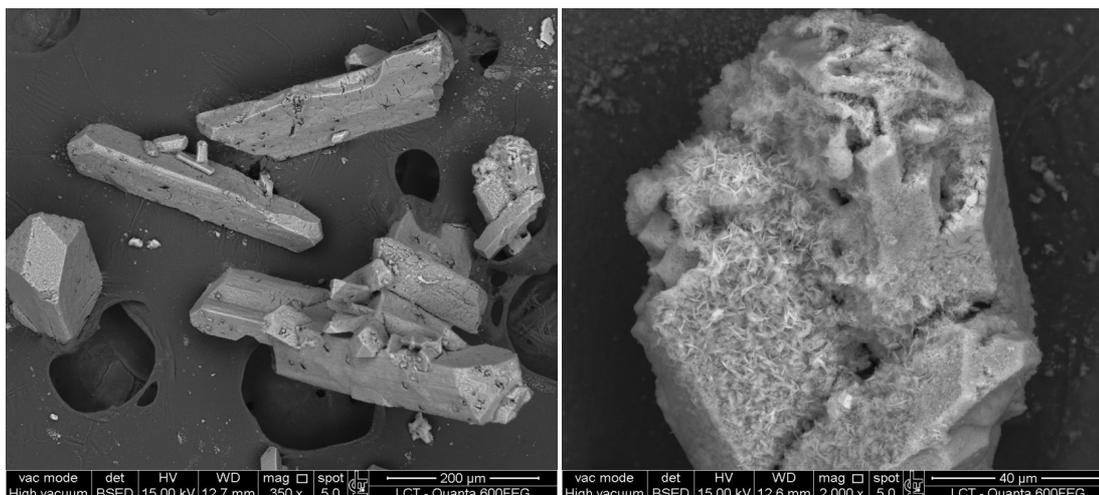


Figura 34 a e b - Cristais de estruvita do balão 5.

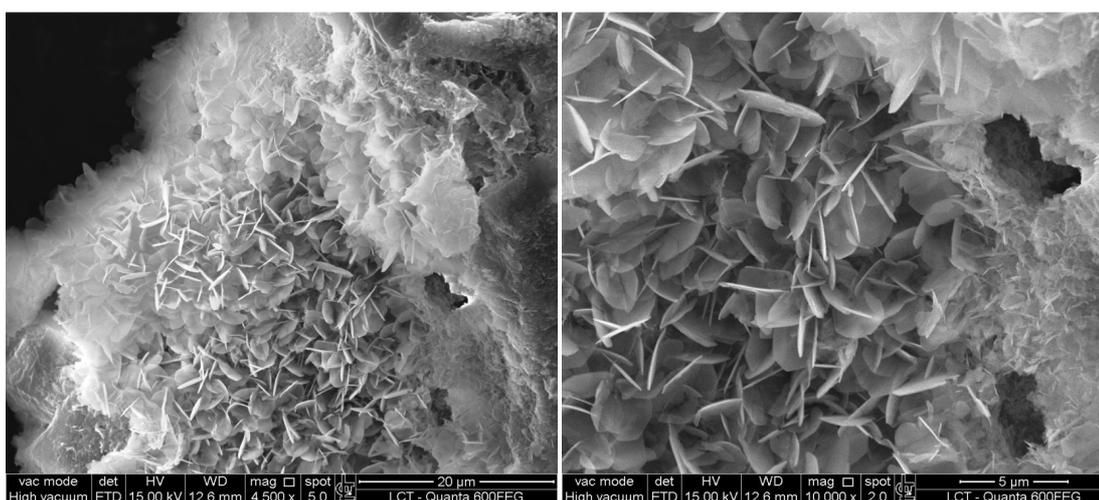


Figura 35 a e b - Detalhes dos cristais do balão 5.

Os resultados dos ensaios permitiram entender melhor o fenômeno descrito por Le Corre et al. (2005), que mencionam que aumentando a concentração de Mg acima de 1,64mM (com Mg:N:P = 1:2:2), ocorre a formação de muitos finos. De acordo com a hipótese aqui proposta, que a formação das diferentes morfologias da estruvita segue uma linha cronológica (dendritos → bastões → triclinico), supõe-se que a supersaturação esteja acima da crítica, o que impede que os cristais superem a forma de dendritos, devido a um grande surgimento de germens de crescimento por uma nucleação primária excessiva, que consome os reagentes instantaneamente, não restando energia para que eles ultrapassem a segunda barreira (mesmo que bem mais baixa) de crescimento – de dendritos para as outras formas morfológicas, como visto nos balões 1 e 4.

De modo geral, as implicações das conclusões obtidas nessa primeira parte da dissertação conseguem mostrar no laboratório um conceito dos mais importantes apresentados na revisão bibliográfica: o da velocidade máxima de cristalização. Uma supersaturação muito além da metaestabilidade faz com que os reagentes sejam consumidos para o surgimento dos dendritos (núcleos primários de crescimento) em todo o meio simultaneamente, sem que esses possam crescer. Isso deve ser levado em consideração no projeto de um reator. Por outro lado, tendo uma condição de metaestabilidade máxima – que é uma máxima supersaturação que ainda não é suficiente para que haja energia que promova o surgimento de núcleos de tamanho crítico no meio – o crescimento dos cristais é máximo e não são gastos reagentes com nucleação primária.

b) Amostra de água ultra pura: ensaios lentos

Observou-se a queda no pH da água com a formação da estruvita. Percebe-se da figura 36 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), da solução 2, nota-se que é preciso aproximadamente cinco minutos para a reação começar.

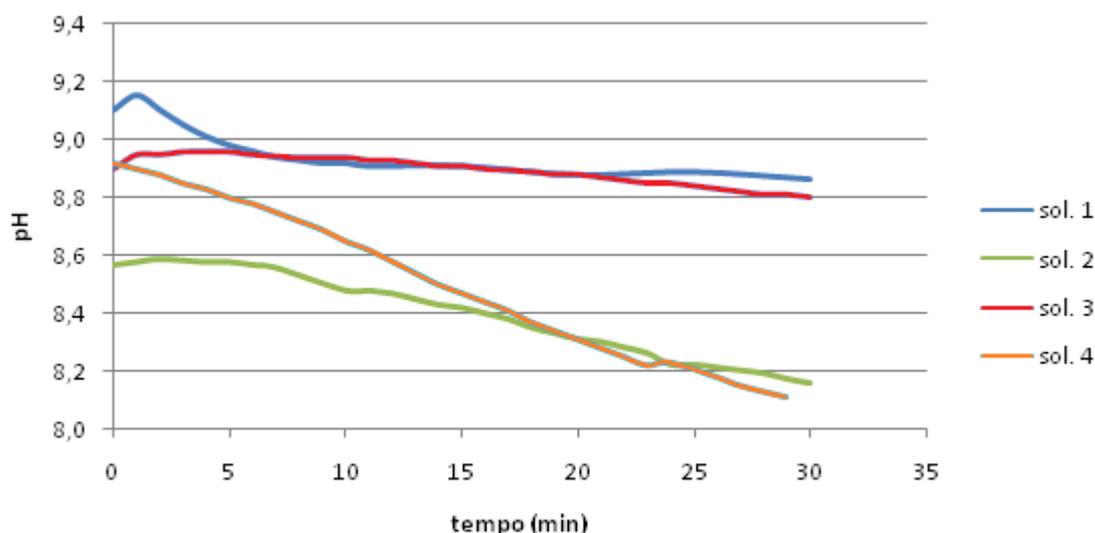


Figura 36 - Queda do pH em função do tempo para a amostra de água ultrapura, de 1 a 4 para P = 1,6; 2,3; 2,6 e 3,9mM respectivamente

Um exemplo de um difratograma que comprova a presença de estruvita encontrada nos ensaios pode ser visto na figura 37.

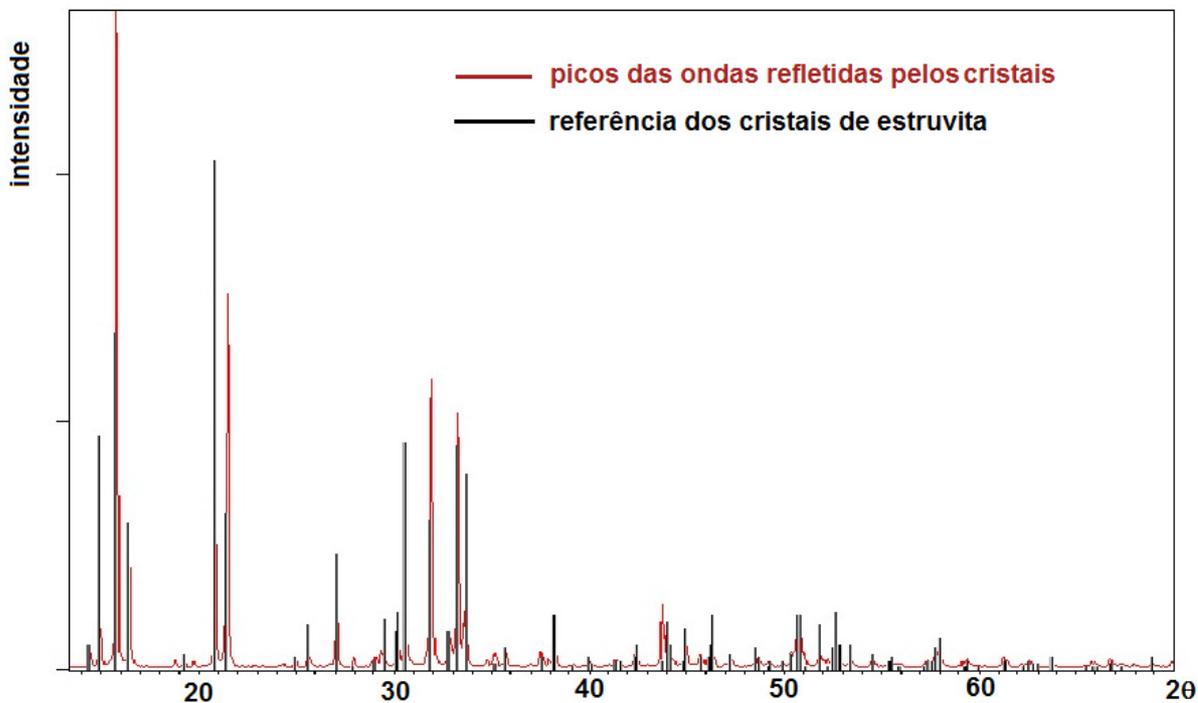


Figura 37 - Exemplo de difratograma dos sólidos obtidos nos ensaios, que confirma a presença da estruvita

c) Amostras de urina

A variação do pH e a formação da estruvita em função do tempo pode ser observada na figura 38 para a amostra de urina:

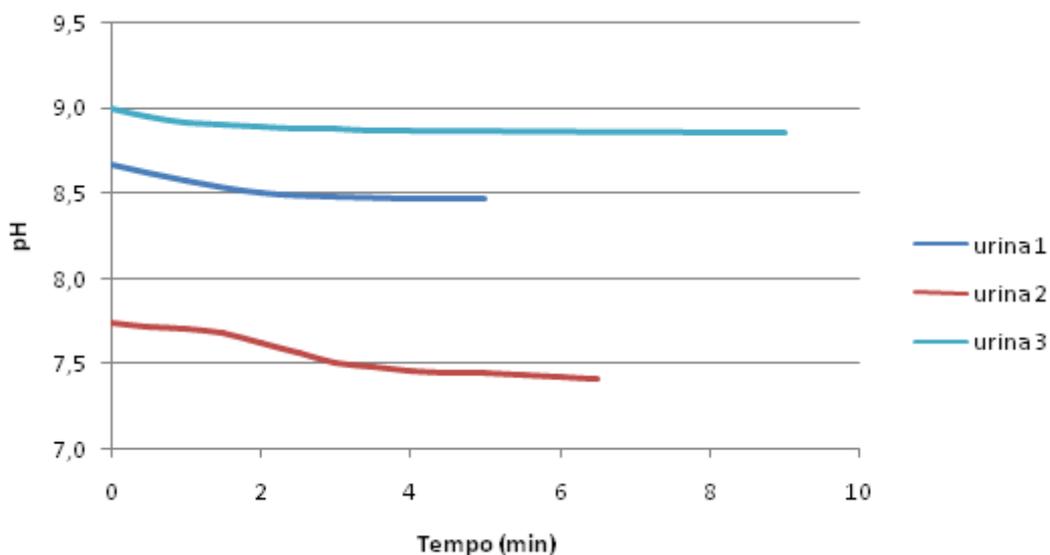


Figura 38 - Queda do pH em função do tempo para a amostra de urina

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

Na tabela 10, pode-se perceber que a eficiência de remoção e o tempo de reação são dependentes do pH, assim como há uma sugestão de tendência de maior eficiência de remoção e de menor tempo de reação, tanto para uma maior supersaturação em função de reagentes quanto para um maior valor de pH.

Tabela 10 - Eficiências de remoção de fósforo obtidas nos ensaios com as amostras de urina

Solução	[P-PO ₄]	P : Mg : N	Remoção de fósforo	tempo de reação	pH _{in.}
urina 1	1,23 mM	1 : 2,6 : 44	90,6%	4 min	8,7
urina 2	1,23 mM	1 : 2,6 : 44	88,9%	6,5 min	7,7
urina 3	0,74 mM	1 : 2,0 : 58	80,8%	9 min	9,0

d) Amostras de efluente do reator UASB

A variação do pH e a formação da estruvita em função do tempo pode ser

observada na figura 39 para a amostra de efluente do reator UASB.

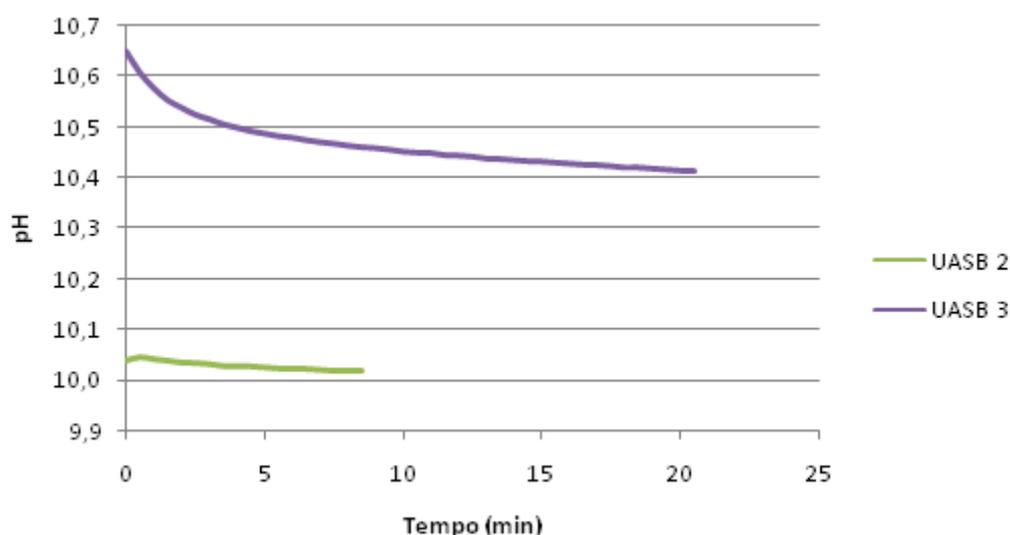


Figura 39 - Queda do pH em função do tempo para a amostra de efluente do reator UASB

Estes resultados mostram que a estruvita se formou mais rapidamente com o efluente do reator UASB do que com a água ultrapura, da mesma maneira que para urina. 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, ela foi descartada. Curiosamente, o 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 11:

Tabela 11 - Eficiências de remoção de fósforo obtidas nos ensaios com as amostras de efluente de UASB

Solução	[P-PO ₄]	P : Mg : N	Remoção de fósforo	tempo de reação	pH _{in.}
UASB 1	0,32 M	1 : 10 : 17	-	-	9,6
UASB 2	0,32 M	1 : 10 : 17	84,3%	7,5 min	10,0
UASB 3	0,32 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 os obtidos com água

ultrapura (tabelas 7 e 8). Esta variável também se mostrou 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 ultrapura. 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 excesso de reagentes (N-NH₃ e Mg) não melhora a eficiência de remoção de fósforo. Entretanto, quanto maior o 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 de fósforo na água residuária 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.

6. Influência de íons Ca na formação da estruvita: compreensão do fenômeno e formulação de solução para o problema

Os testes foram divididos em três fases: uma investigação para a compreensão do problema (na presença e ausência de calcita), uma investigação para a confirmação das hipóteses formuladas (removendo o CaCO_3 , ou o CO_2 antes dos ensaios), e uma última fase, que propõe uma solução mais simples para o problema da interferência do Ca na formação da estruvita (uma simples semeadura). Em cada uma dessas fases será apresentado o material e métodos e uma discussão dos resultados. Um esquema dessas três fases pode ser vista na figura 40:

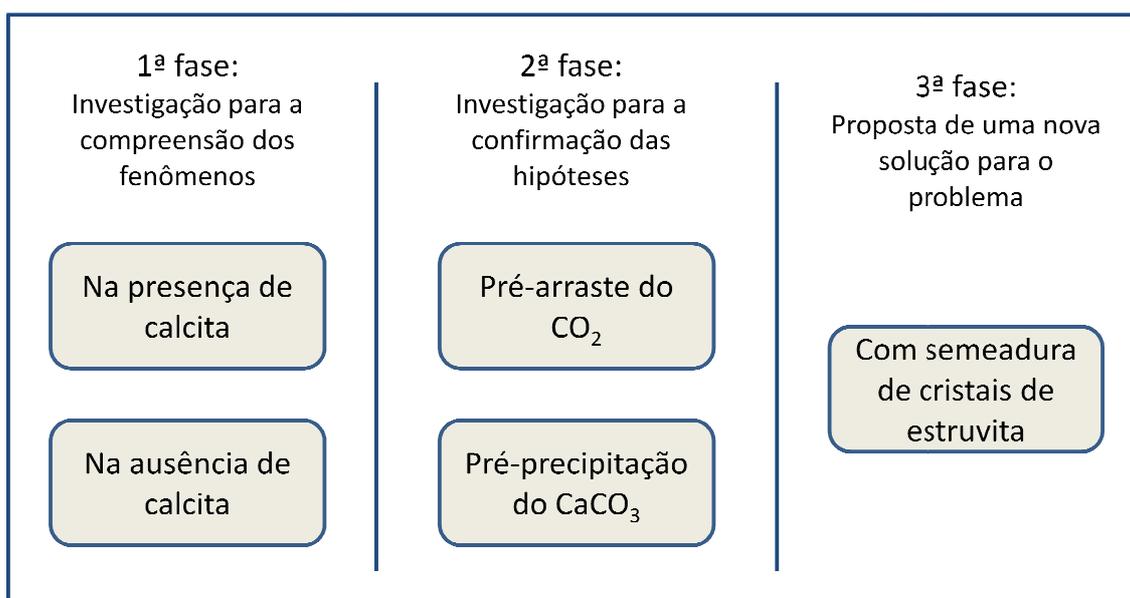


Figura 40 - Esquema das três fases de testes

6.1. Primeira fase: compreensão dos fenômenos

6.1.1. Material e métodos

Para atingir a concentração de fosfato desejada no sobrenadante da ETE Franca, foi adicionado fósforo na forma de Na_2HPO_4 até que atingisse 90mgP/L, sendo esta a aproximada do sobrenadante de digestor anaeróbio de um sistema de

EBPR (VAN HAANDEL e VAN DER LUBBE, 2007). Os ensaios foram realizados em um equipamento de jarros, contendo 4 recipientes de 2L. As concentrações de cada batelada foram ajustadas para manter a proporção inicial de Ca:P constante e igual a 0,8:1 em todos os experimentos. A concentração de fósforo variou entre 2,7 e 3,0mM; a de nitrogênio entre 20,8 e 22,6mM e a de Ca entre 2,2 e 2,4mM. Sendo magnésio o reagente adicionado, diversas proporções entre este elemento e o fósforo foram estudadas (concomitantemente entre Mg e Ca). Foi dissolvido $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ao conteúdo dos jarros (enquanto o pH estava abaixo do pH de precipitação de sais de P), de forma a manter uma proporção molar Mg:P de 5:1, 3:1, 2:1 e 1:1. O pH foi corrigido para 8,0 em todos os jarros com uma solução de NaOH (5M, e 1M para ajustes finais). Os jarros foram mantidos em agitação constante ($G = 180s^{-1}$) por pelo menos 12h após a mistura dos reagentes. Passado este período, os sólidos foram sedimentados por pelo menos 2h. O decantado foi removido dos jarros lentamente por sifonamento com uma mangueira de látex de aproximadamente 1,5mm de diâmetro interno e, as concentrações dos reagentes em solução foram medidos para determinar seu consumo. O concentrado restante, com os sólidos sedimentados, foi filtrado em uma membrana de poro de 0,45 μm e o material retido, seco em temperatura ambiente por 24h em um dessecador. Em seguida, foi submetido a difração de raios x para a caracterização mineralógica. Este procedimento foi repetido para pH de 8,5; 9,0; 9,5; 10,0 e 10,5.

Todas as análises químicas realizadas no laboratório antes e após cada ensaio foram feitas em triplicata, para garantir uma maior confiabilidade nos dados.

6.1.2. Apresentação e discussão dos resultados

Analisando as aparentes contradições dos estudos anteriores, notou-se que ao invés de interpretar os fenômenos que ocorrem, os pesquisadores se limitaram a tentar determinar as condições em que estruvita foi formada (p. ex. proporção Mg:Ca e P:Ca, pH, etc)

Baseando-se nos estudos a respeito das diferentes morfologias de $CaCO_3$; da estabilização do $CaCO_3$ amorfo para a formação de carapaças de crustáceos e dos próprios estudos acerca da influência do Ca na formação da estruvita, assumiu-se,

preliminarmente, que o sólido amorfo que sempre se forma na reação de cristalização da estruvita na presença de cálcio e que impede sua formação era o carbonato de cálcio amorfo e não o fosfato de cálcio ou de magnésio. Essa forma de CaCO_3 é muito metaestável, e portanto, os estudos na área de engenharia sanitária nem o levam em conta.

Como esperado, em todas as reações, se formou calcita. Se a presença de fosfato e de magnésio pode prevenir a formação de CaCO_3 cristalino, isso não pode evitar o crescimento dos cristais, quando já presentes. Na figura 41, pode-se ver um exemplo de um difratograma da calcita encontrada.

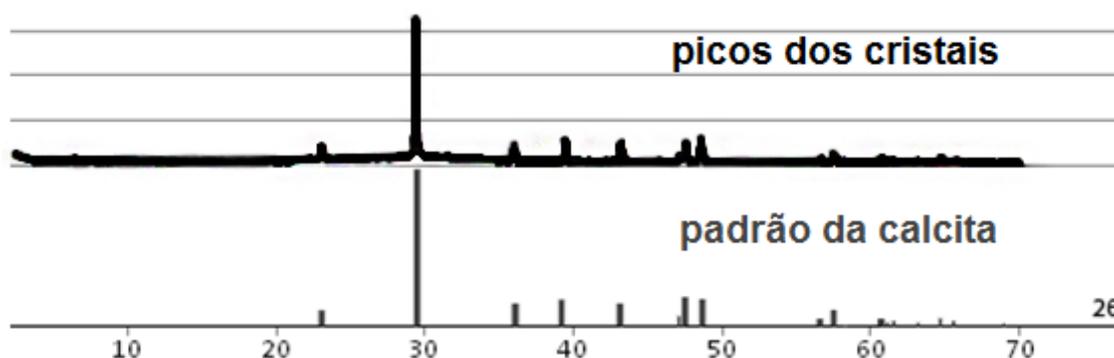


Figura 41 - Difratograma da calcita encontrada na 1ª fase

Ocorreu uma formação consistente de estruvita apenas para as proporções Mg:P de 3:1 e 2:1, e apenas para pH igual a 9,5. Para as outras proporções e para os outros valores de pH, nos sólidos formados havia basicamente calcita pura. As repetições desenvolvidas sem a presença de calcita em suspensão foram as mesmas, apenas que ao invés de calcita, formou-se material amorfo.

Observando a figura 42, que mostra a proporção entre cada reagente em função do consumo molar de P, para cada condição inicial de reagentes e valor de pH, pode-se perceber que o que definiu o que precipitou foi apenas o grau de supersaturação, tanto do CaCO_3 quanto da estruvita.

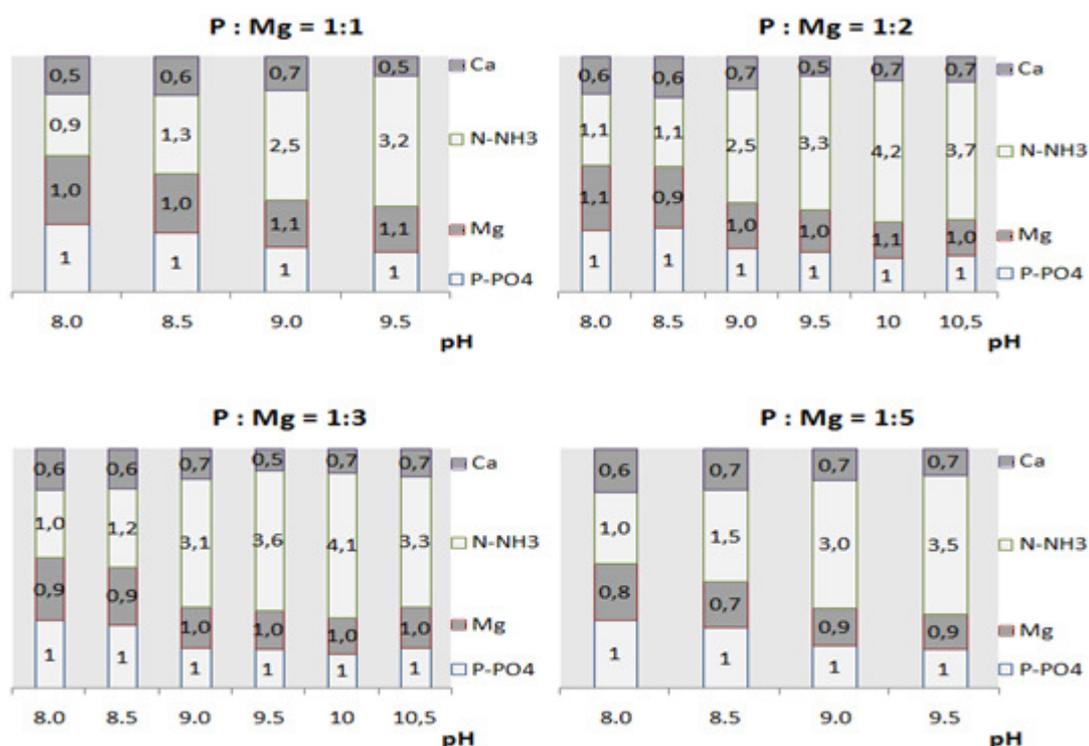


Figura 42 - Proporção molar (em relação ao P) dos reagentes consumidos nos ensaios da 1ª fase

A figura 43 apresenta uma aproximação do produto de solubilidade absoluto K_{S0} . Uma análise termodinâmica desse tipo leva em conta apenas os equilíbrios químicos das reações de dissociação dos ácidos/bases na água, e portanto, é muito grosseira. Dessa maneira, uma previsão termodinâmica precisa é praticamente impossível de ser feita, pois deveria levar em conta as inúmeras possibilidades de especiação e complexação entre os reagentes; os outros íons em solução; cada composto orgânico dissolvido; a superfície da matéria orgânica; etc. Ainda assim, essa análise foi feita para uma análise qualitativa e interpretativa (Snoeyink e Jenkins, 1980 ou Stumm e Morgan, 1996) – para as concentrações de P, N, Mg, Ca e CO_3 de 3; 22,5; 6; 2,4 e 100mM, respectivamente, e condutividade de $8\mu\text{S}/\text{cm}$. Mesmo sem possibilitar cálculos exatos, essa figura ilustra muito bem os fenômenos observados na prática. Pode-se ver que o $\text{p}K_{S0}$ da calcita também aumenta com o pH e existe apenas uma estreita faixa (entre 8 e 9) em que a estruvita é menos solúvel. . Dessa maneira, a formação do carbonato de cálcio amorfo não compete com a da estruvita, entretanto, quando a primeira se forma antes da segunda, adsorve os reagentes, o que impossibilita a produção de estruvita. Conseqüentemente, não ocorre uma competição energética direta entre a formação dos dois sais. Esta passa a ser meramente relativa ao tempo de indução de cada

um, pois uma vez que o carbonato de cálcio se forma, ele adsorve os reagentes da estruvita, removendo o sistema de uma situação de supersaturação em relação a este sal.

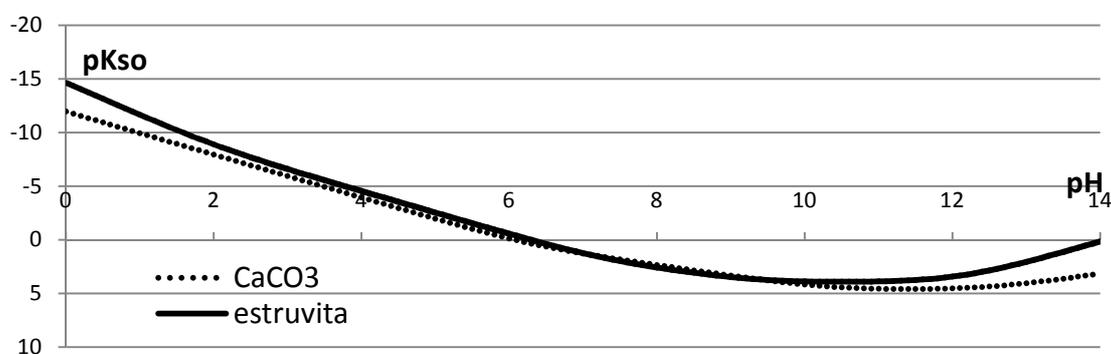


Figura 43 - Estimativa simplificada do pK_{S0} x pH para estruvita e $CaCO_3$

Levando em conta a proporção molar entre os reagentes consumidos, a única diferença significativa com a variação do pH inicial é que quanto maior foi o seu valor, maior foi o consumo de $N-NH_3$. Isso pode ser explicado pela volatilização da amônia e sua perda para a atmosfera, o que mostra que não necessariamente o consumo de amônio está vinculado à formação de estruvita. Entretanto, a conclusão mais importante que pode ser depreendida dessa primeira fase é que a proporção entre os reagentes consumidos não tem nenhuma relação com a formação de estruvita, muito menos com a sua pureza, como sugerido por Baur, Prasad e Britton (2008); Wang *et al.* (2005); Ueno e Fujii (2001); Pastor *et al.* (2008) etc. Para todos os casos, pode-se observar que a proporção molar entre os reagentes consumidos é praticamente a mesma. Essa conclusão é bastante óbvia, já que se existe calcita ou $CaCO_3$ amorfo no precipitado, em cuja superfície tanto o Mg quanto o $P-PO_4$ adsorvem fortemente, é impossível avaliar quanto desses reagentes efetivamente correspondeu à formação de estruvita e quanto foi adsorvido no $CaCO_3$, ou mesmo quanto simplesmente volatilizou.

Quando a calcita já se encontra presente em solução (como pode-se inferir pela curva do pK_{S0} x pH), o aumento do pH causa um abaixamento na solubilidade tanto da calcita quanto da estruvita. Com a presença de uma semente de cristais de calcita, necessariamente a formação da calcita é a primeira fase sólida a se formar. Além disso, na sua presença, a adsorção tanto de fosfato quanto de magnésio ocorre desde que os reagentes são colocados em solução. Assim, para

pH < 9, a supersaturação não é suficiente para que ocorra a nucleação primária antes da adsorção dos íons ou do aumento da superfície do CaCO_3 presente. Então, quando acontece a adsorção, o grau de supersaturação reduz a um nível em que a nucleação homogênea não é mais possível. Quando o pH é mais favorável à formação da estruvita (perto de 9,5), mesmo com a adsorção dos reagentes na superfície do CaCO_3 , ela é produzida. Desta forma, para pH > 10, a supersaturação do CaCO_3 é tão grande, que este cresce adsorvendo os reagentes da estruvita muito mais rapidamente, de maneira que o mineral de fósforo nem chega a se formar.

Sem a presença de cristais de calcita, os resultados podem ser compreendidos pela simples avaliação da diferença entre o tempo de indução da estruvita e do CaCO_3 . Quando não há semeadura de nenhum cristal e o sistema está mais supersaturado em função da estruvita, espera-se que o seu tempo de indução também seja mais baixo. Então, se todas as hipóteses forem assumidas como verdadeiras, necessariamente os cristais de estruvita se formariam primeiro, e então o CaCO_3 amorfo cresceria sobre a sua superfície, adsorvendo praticamente todo o fósforo restante e boa parte do magnésio, o que implicaria numa remoção de praticamente 100% de fósforo, o que foi constatado nos experimentos (tabela 12). Portanto, a eficiência de remoção do P não seria tão influenciada pela formação da estruvita, mas pela enorme reatividade do CaCO_3 , como foi observado.

Tabela 12 - Eficiência de remoção de P na 1ª fase

pH	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5
Remoção de P para Mg:P=5:1	99,7 ± 0,1%	99,1 ± 0,0%	99,7 ± 0,0%	99,8 ± 0,0%	-	-
Remoção de P para Mg:P=3:1	99,4 ± 0,0%	99,0 ± 0,0%	99,6 ± 0,0%	99,9 ± 0,0%	99,9 ± 0,0%	99,9 ± 0,0%
Remoção de P para Mg:P=2:1	99,2 ± 0,0%	98,9 ± 0,0%	99,5 ± 0,0%	99,6 ± 0,0%	99,9 ± 0,0%	99,8 ± 0,0%
Remoção de P para Mg:P=1:1	97,5 ± 0,0%	95,8 ± 0,0%	98,6 ± 0,1%	98,6 ± 0,1%	-	-

As imagens de MEV (figura 44) mostram claramente a formação da fase amorfa (CaCO_3) sobre os cristais de estruvita.

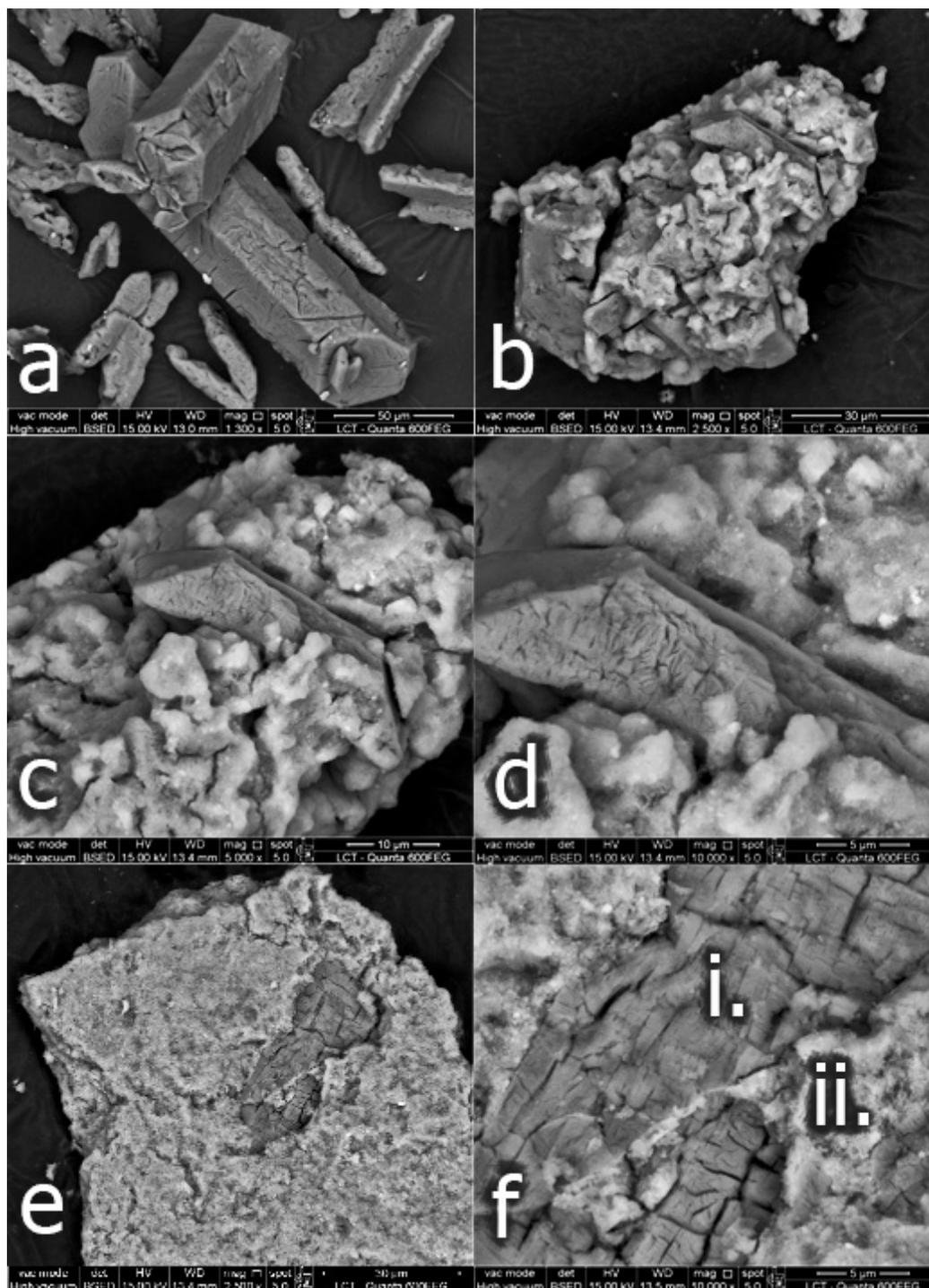


Figura 44 - MEV de cristais de estruvita pura (a); de um cristal de estruvita com uma camada de CaCO_3 amorfo crescendo sobre ele (b, c, d) e outro cristal de estruvita com uma camada de CaCO_3 amorfo (e, f).

Na figura 44, para comparação, é mostrado um cristal de estruvita pura (a). Em (b), pode ser visualizado um cristal de estruvita sobre o qual uma camada de CaCO_3 amorfo cresceu, e (c) e (d) são detalhes desse cristal. Da mesma maneira, (f) mostra detalhes do cristal observado em (e). A caracterização química feita por EDS,

nos pontos i. e ii. (figura 44) pode ser vista na figura 45.

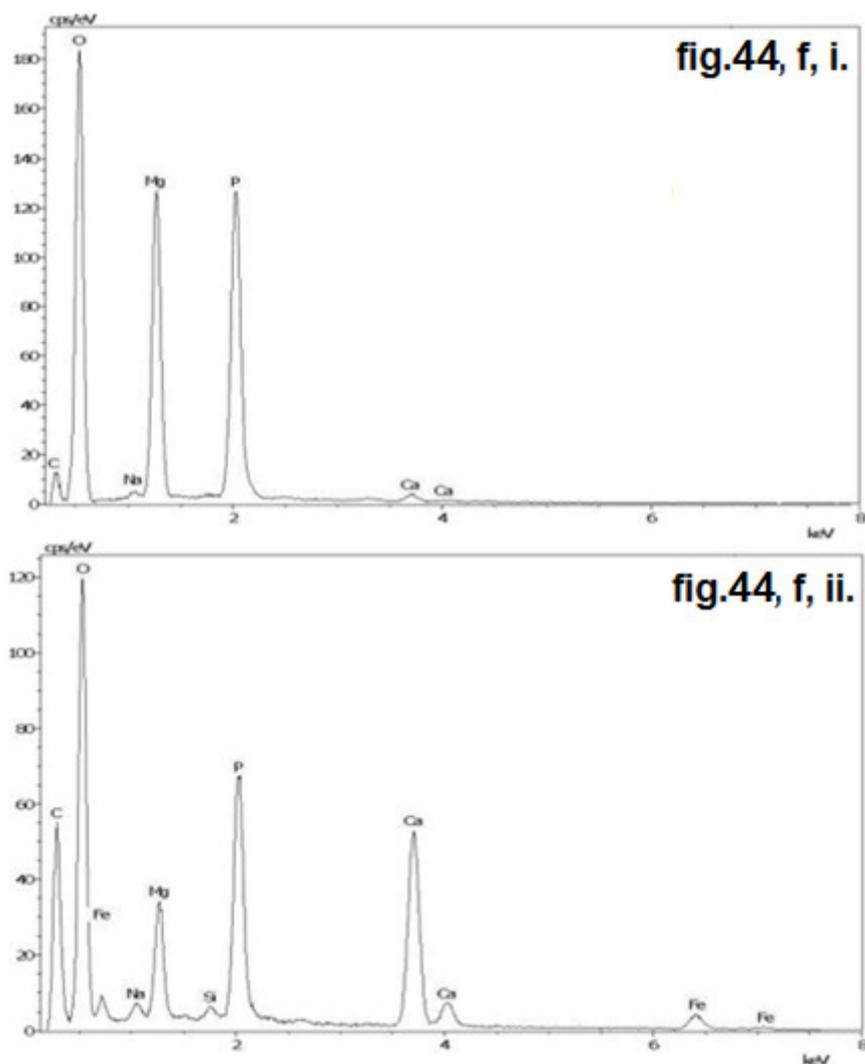


Figura 45 - Gráficos EDS dos pontos i. e ii. da figura 44, f.

Pode ser observado que no ponto i, o sólido é estruvita pura. No ponto ii., como esperado, tem uma grande intensidade dos picos de Ca e de C (que representa CaCO_3 amorfo); uma pequena quantidade de outras impurezas adsorvidas (Fe, Si e Na); uma considerável quantidade de Mg e muito fósforo adsorvido nessas superfícies.

É possível também observar a similaridade desses sólidos com as imagens de MEV do CaCO_3 amorfo encontrado nas carapaças de crustáceos marinhos. A evidência é maior quando ao invés de observar imagens compostas pelos elétrons retro-espalhados (BSE), verifica-se as imagens relativas aos elétrons secundários (SE). A figura 46 (ab) é um exemplo de uma imagem de SE, da mesma parte do

crystal da imagem 46 (aa) de BSE e a (ac) é uma ampliação. Da mesma maneira, a figura (bc) é uma ampliação da (bb), e esta da (ba), de outro cristal de estruvita com uma camada de CaCO_3 amorfo crescendo sobre o mesmo.

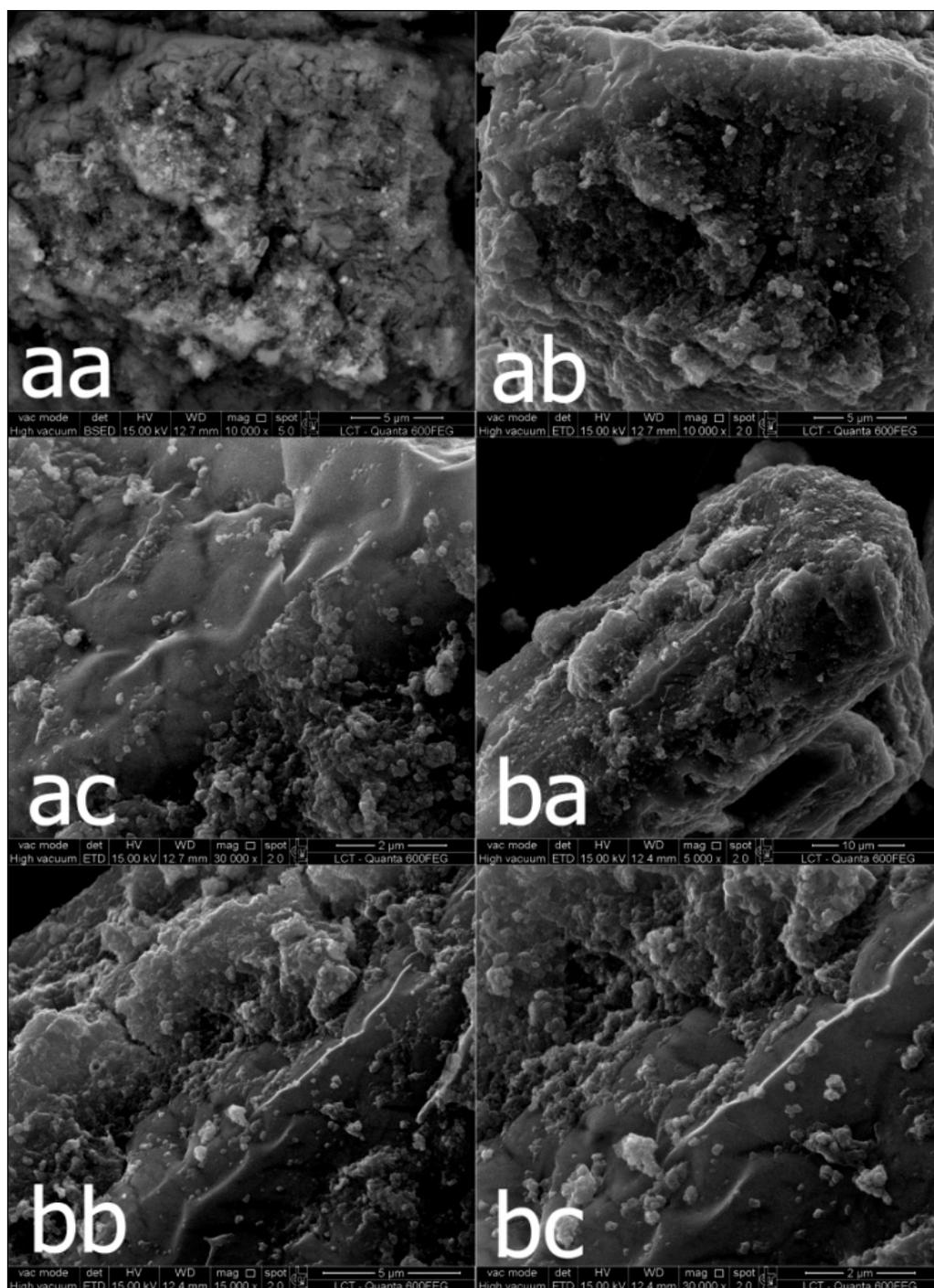


Figura 46 - (aa) é um cristal de estruvita coberto por CaCO_3 amorfo, feita por elétrons retro espalhados. (ab) é a mesma imagem feita por elétrons secundários, e (ac) um detalhe dela. (bc) é um detalhe do cristal (bb), e este do (ba).

O estudo de Hao *et al.* (2008) sobre a interferência do Ca na formação da

estruvita que não é completamente explicado pela hipótese aqui formulada. Este foi realizado com água de torneira, que possuía uma alta concentração de Ca e concentração de carbono inorgânico muito mais baixa do que a de um sobrenadante de digestor anaeróbio (que apresenta cerca de 1000 a 2000mgCaCO₃/L de alcalinidade) ou de um efluente de um sistema de operação de alimentação de animais confinados de criadouros (com alcalinidade da ordem de 10000mgCaCO₃/L). Para verificar se o carbono inorgânico representava alguma diferença nas condições de precipitação, o gráfico pK_{S0} x pH foi recalculado, com as mesmas condições anteriores, apenas reduzindo a concentração de CO₃ total de 100 para 20mM (figura 47).

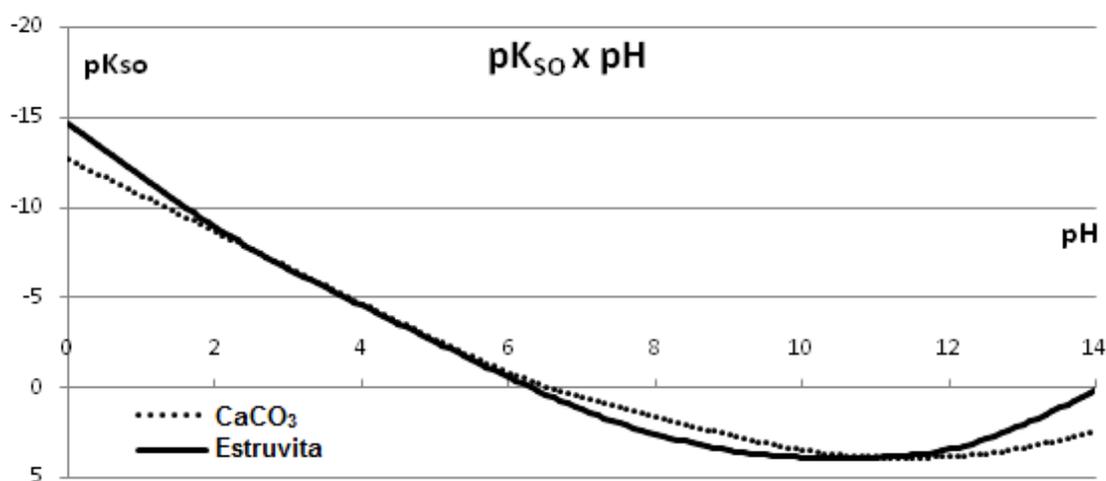


Figura 47 - Estimativa simplificada do pK_{S0} x pH para estruvita e CaCO₃, diminuindo a concentração de C inorgânico

Pode ser visto, neste caso, que o equilíbrio do ácido carbônico – uma vez que a fração reativa para a formação de CaCO₃ está presente apenas em valores de pH mais altos – trouxe a curva do pK_{S0} da calcita para a esquerda.

6.2. Segunda fase: confirmação da hipótese

6.2.1. Material e métodos

Para comprovar definitivamente a hipótese de que o material amorfo que se forma efetivamente é o CaCO₃, a segunda fase consistiu em dois testes: (1) A

formação de estruvita, no mesmo meio de cristalização, após a remoção de todo o carbono inorgânico. (2) a formação de estruvita após a remoção de todo o cálcio na forma de CaCO_3 .

Assim, os primeiros ensaios foram desenvolvidos após o arraste do CO_2 . Na 1ª fase, percebeu-se que uma proporção de 2:1 entre Mg:P já era suficiente para manter o fósforo como o reagente limitante na formação da estruvita. Também, as condições de supersaturação do meio eram adequadas para que uma ótima eficiência fosse atingida. Portanto, não foram feitos ensaios para uma quantidade de Mg além de uma proporção de Mg:P = 3:1, pela adição de $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (tabela 13). Os valores de pH testados foram 8,5; 9,0 e 9,5. Antes de cada ensaio, o pH de cada jarro foi abaixado para 2,5 (com solução de H_2SO_4 5M). Então, injetou-se ar por um período de 1h, para que todo o carbono inorgânico presente fosse removido na forma de CO_2 . Após esse pré condicionamento das amostras, os ensaios foram desenvolvidos da mesma maneira dos ensaios da fase 1.

Tabela 13 - Condições iniciais na 2ª fase após remoção do CO_2

[P-PO₄]	[Mg]	[N-NH₃]	[Ca]	P:Mg:N:Ca	Mg:Ca	pHs
3mM	6mM	16mM	3,3mM	1:2:5,3:1,1	2,7:1	8,5; 9,0; 9,5
3mM	9mM	16mM	3,3mM	1:3:5,3:1,1	1,8:1	8,5; 9,0; 9,5

Os ensaios seguintes foram desenvolvidos para testar a formação da estruvita com uma remoção prévia de CaCO_3 por sedimentação. Devido aos resultados dos ensaios anteriores, a proporção entre Mg e P, nessa etapa, foi mantida em 1,5:1. Preferiu-se testar também uma concentração de P mais baixa ao invés de variar outros parâmetros. Dois litros e 500 mililitros de sobrenadante foram introduzidos em um jarro e o pH foi corrigido para 9,5. O conteúdo do reator foi misturado por 12h, e então, deixado em repouso por 1h. Após esse período, o decantado (2L) foi removido lentamente com o auxílio de uma mangueira de látex de diâmetro interno de aprox. 1,5mm. Os sólidos foram analisados por difração de raios x. O pH do líquido decantado foi abaixado para 4,0 para que todos os sólidos que restassem fossem dissolvidos (WANG *et al.*, 2005). A concentração de cada reagente foi medida e a fase líquida resultante dividida em 2 jarros de 1L. Em seguida, a

concentração dos reagentes foi corrigida para as concentrações de trabalho, pela adição de Na_2HPO_4 e $\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (tabela 14). Em seguida, procedeu-se conforme a 1ª fase. Com a remoção prévia de CaCO_3 , após o abaixamento do pH para a solubilização do material sólido restante, a concentração de Ca reduziu para menos de 0,2mM (concentração inicial de 1,8mM).

Tabela 14 - Condições iniciais na 2ª fase após remoção do CaCO_3

[P- PO_4]	[Mg]	[N- NH_3]	[Ca]	P:Mg:N:Ca	Mg:Ca	pH
3,2mM	4,8mM	14,2mM	0,2mM	1:1,5:4,4:0,05	13,3:1	9,5
1,8mM	2,4mM	14,2mM	0,2mM	1:1,5:8,8:0,1	26,7:1	9,5

6.2.2. Apresentação e discussão dos resultados

Aceitando que a hipótese formulada no presente trabalho seja verdadeira, os ensaios dessa fase só poderiam chegar a um resultado: a formação de estruvita pura, o que realmente aconteceu. Se o material amorfo que impede a formação de estruvita é necessariamente o CaCO_3 amorfo, com a remoção dos cristais de CaCO_3 iniciais ou de CO_2 , ele não formaria.

Mesmo mantendo uma alta concentração de Ca no meio de cristalização – removendo apenas o CO_2 – figura 48, o consumo deste elemento foi menor que 0,1mM em todos os casos.

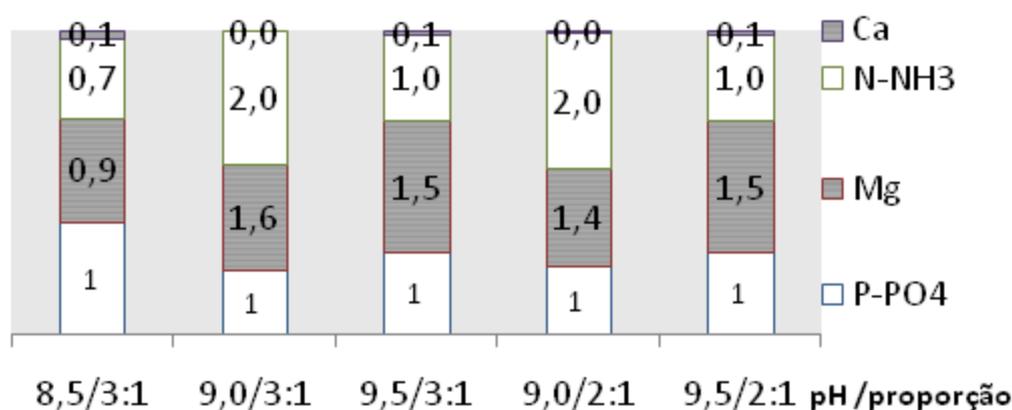


Figura 48 - Proporção molar entre os reagentes consumidos após o arraste do CO_2

Um detalhe curioso foi que mesmo a concentração de Mg sendo maior do que a de P, houve a formação de estruvita, confirmada por DRX. Nos estudos anteriores

da literatura, os pesquisadores consideraram que o material amorfo era composto de sais de Mg e/ou PO_4 . Entretanto, comprova-se nesta dissertação que esses íons são adsorvidos no CaCO_3 amorfo formado.

6.3. Terceira fase: proposta de uma nova solução para o problema

6.3.1. Material e métodos

Foi proposta uma solução mais simples para o problema da interferência do cálcio na produção da estruvita: a semeadura do meio com estes cristais. Sendo a hipótese aqui formulada verdadeira, então, o que determina a formação ou não da estruvita é a diferença no tempo de indução entre os dois sais (CaCO_3 amorfo e estruvita). Portanto, a simples semeadura com cristais de estruvita faz com que essa competição nem aconteça, pois a nucleação primária não é necessária.

Os procedimentos foram os mesmos dos ensaios da 1ª fase; apenas foi alterada a faixa de concentrações testada (procurou-se encontrar a situação menos favorável em que a solução ainda pudesse ser utilizada) e foi adicionada a semeadura após a correção das concentrações de trabalho (na tabela 15) e antes da correção do pH. A proporção entre as concentrações de P e Mg foram mantidas em 1:1,5. A massa de semeadura foi calculada pela adição de 10% da massa de estruvita formada no jarro, supondo-se que 100% do fósforo fosse convertido nesses cristais.

Tabela 15 - Condições iniciais na 3ª fase

[P- PO_4]	[Mg]	[N- NH_3]	[Ca]	P:Mg:N:Ca	Mg:Ca	semeadura	pH
2,9mM	4,4mM	14,2mM	1,8mM	1:1,5:4,9:0,6	2,4:1	118g	9,2
1,9mM	2,9mM	14,2mM	1,8mM	1:1,5:7,3:0,9	1,6:1	79g	9,2
1,3mM	1,9mM	14,2mM	1,8mM	1:1,5:11:1,4	1,1:1	53g	9,2
0,8mM	1,2mM	14,2mM	1,8mM	1:1,5:17,6:2,2	0,7:1	33g	9,2

6.3.2. Apresentação e discussão dos resultados

Essa situação é exatamente a mesma daquela correspondente a um reator de fluxo contínuo, com um leito de cristais já formado, apresentado por Crutchik e Garrido (2011). Esses autores já tinham demonstrado a formação de estruvita em

um reator de cristalização com leito em suspensão (em que há uma sementeira permanente), mesmo na presença de grande quantidade de íons Ca e CO_3 . Isso justifica o porquê desses pesquisadores terem chegado a uma conclusão completamente diferente de todos os outros estudos: uma alta concentração de N- NH_3 (cerca de 4 vezes a de P- PO_4) garante a formação de estruvita, que independe da presença de Ca. Em outras palavras, a um pH mais baixo, aumentando a supersaturação do sistema em termos de estruvita e mantendo constante em termos do CaCO_3 amorfo, com sementeira do cristal, obtém-se estruvita sem nenhuma interferência.

Mas porque a sementeira é tão importante? Ela quebra a metaestabilidade do meio em função de uma fase sólida em particular, reduzindo o tempo de indução e, a barreira termodinâmica da nucleação secundária, ao invés da primária (homogênea), passa a ser responsável pelo crescimento. Isso significa que se a estruvita compete com a formação do carbonato de cálcio amorfo, a sementeira representa uma grande vantagem, mesmo em condições em que o meio encontre-se muito mais supersaturado com o CaCO_3 .

A figura 49 ilustra a proporção molar entre o consumo dos reagentes (em relação ao P) e a 50, o consumo absoluto e eficiência de remoção do P. Lembrando que as concentrações iniciais de Mg e de P variaram em cada jarro, mas foram proporcionais uma em relação a outra, enquanto as de N e Ca se mantiveram constantes em todos os ensaios.

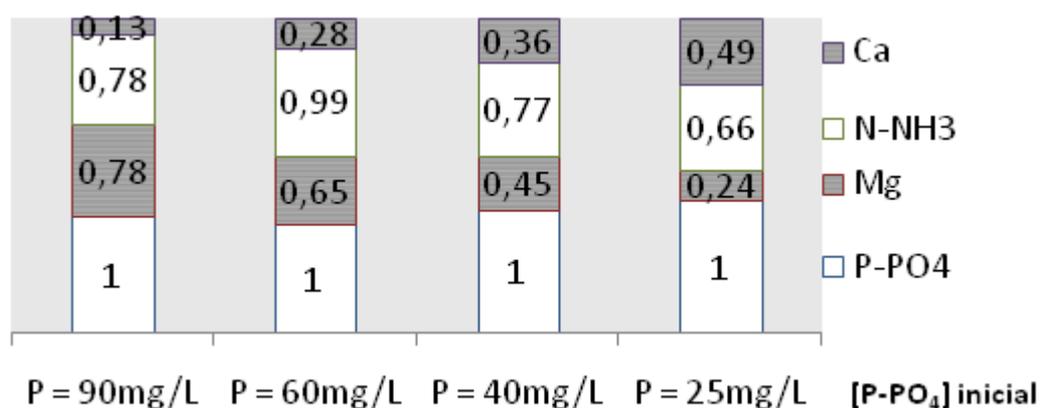


Figura 49 - Proporção molar entre os reagentes consumidos na 3ª fase

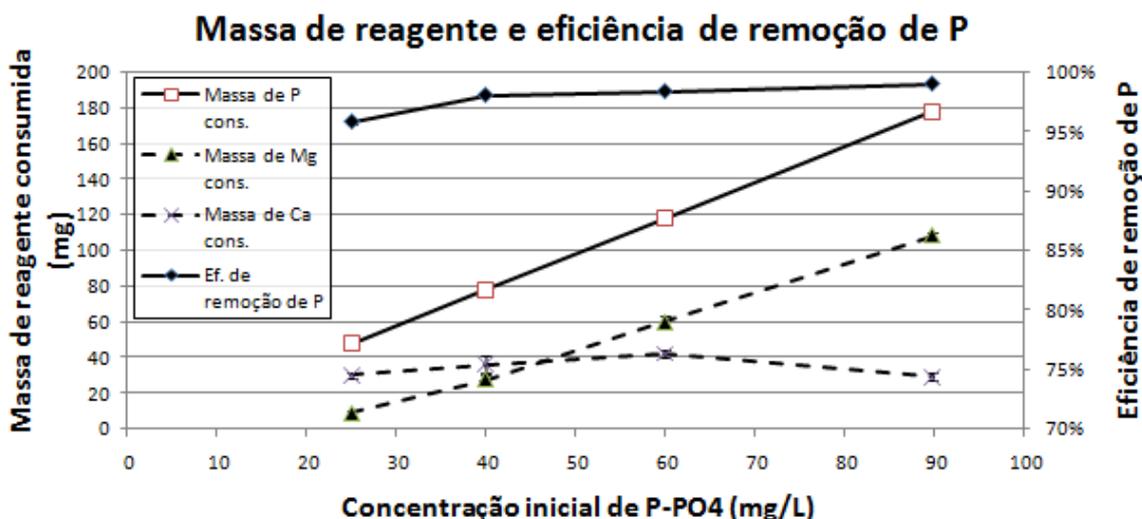


Figura 50 - Massas de reagentes consumidas e eficiência de remoção de P na 3ª fase

O P em solução foi quase completamente removido para todas as concentrações iniciais do elemento (95,8 a 99,0%), sendo a remoção maior nas concentrações maiores. Mas, quanto mais baixa a concentração inicial, tanto o consumo de N quanto o de Mg, em relação ao P também foi mais baixa. Assim, pode-se notar que quanto mais alta a concentração inicial de P, maior a velocidade de formação da estruvita em relação à de CaCO_3 amorfo. Isso fica mais evidente quando se nota que o consumo relativo de Ca aumenta com a diminuição da concentração de P inicial, mas o absoluto mantém-se praticamente constante. Portanto, a quantidade de CaCO_3 amorfo, como esperado, independe da formação da estruvita e da concentração inicial de P. Porém, devido a sua alta capacidade de adsorção, quando ele se forma, adsorve o P e o Mg em solução.

Comparando os difratogramas de raios x de cada reação, pode-se perceber que com a diminuição da concentração inicial de P, a quantidade de material amorfo aumenta (figura 51) Este é representado, nas difrações de raios-x, pelo ruído na parte inferior e pelo alargamento da parte central do difratograma, fazendo com que os picos característicos dos cristais se tornem menos representativos em intensidade.

Em todas as etapas dessa fase se formou estruvita. Entretanto, mesmo levando em conta a composição do material precipitado (pelos reagentes consumidos) e pelos difratogramas, é muito difícil adotar um critério para decidir

quanto CaCO_3 amorfo nos sólidos é aceitável ou mesmo exatamente quanto está presente. No entanto, a figura 52 mostra uma imagem representativa dos cristais usados para semeadura (com uma magnificação de 250 vezes).

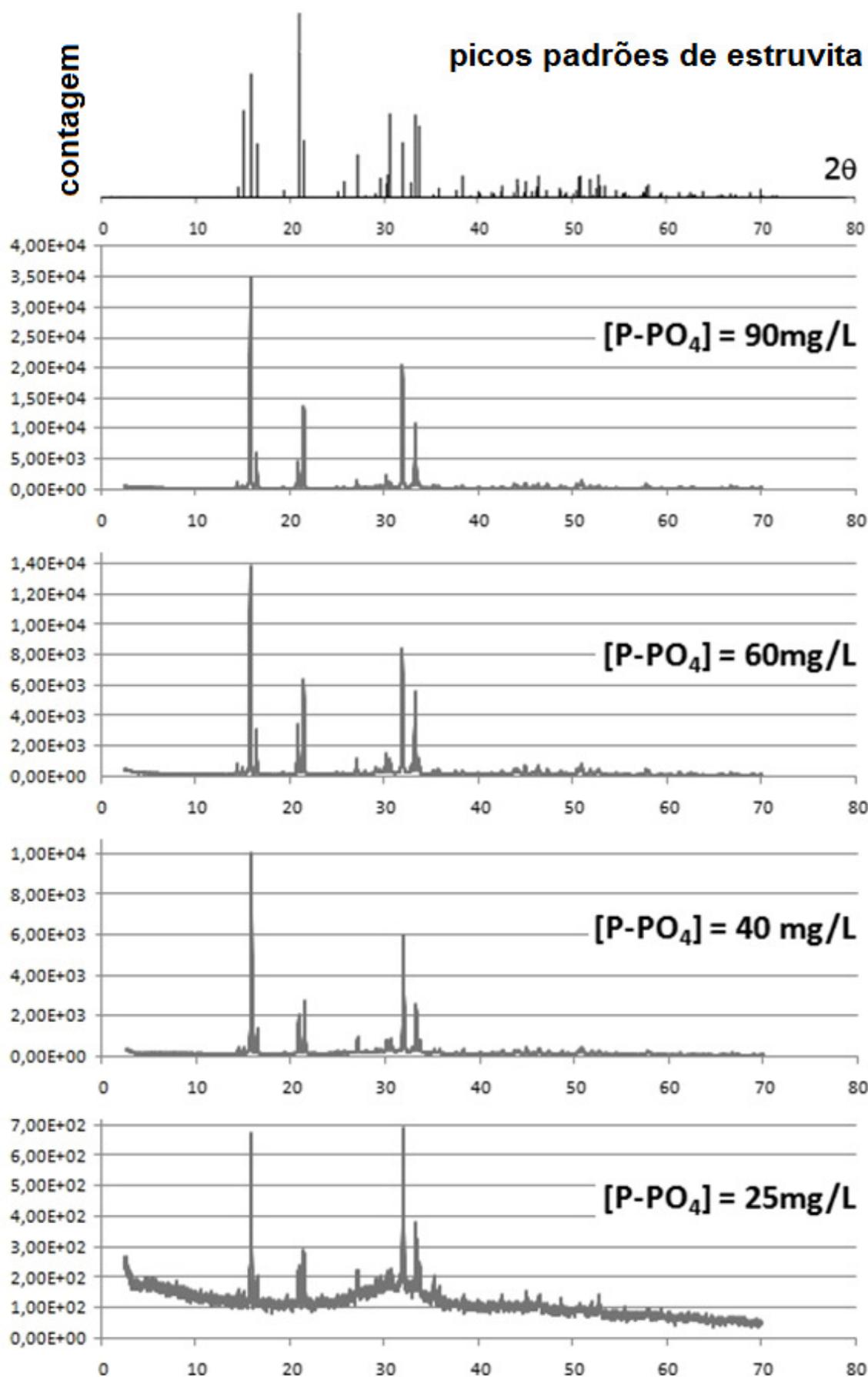


Figura 51 - Difratoograma da estruvita precipitada na 3ª fase

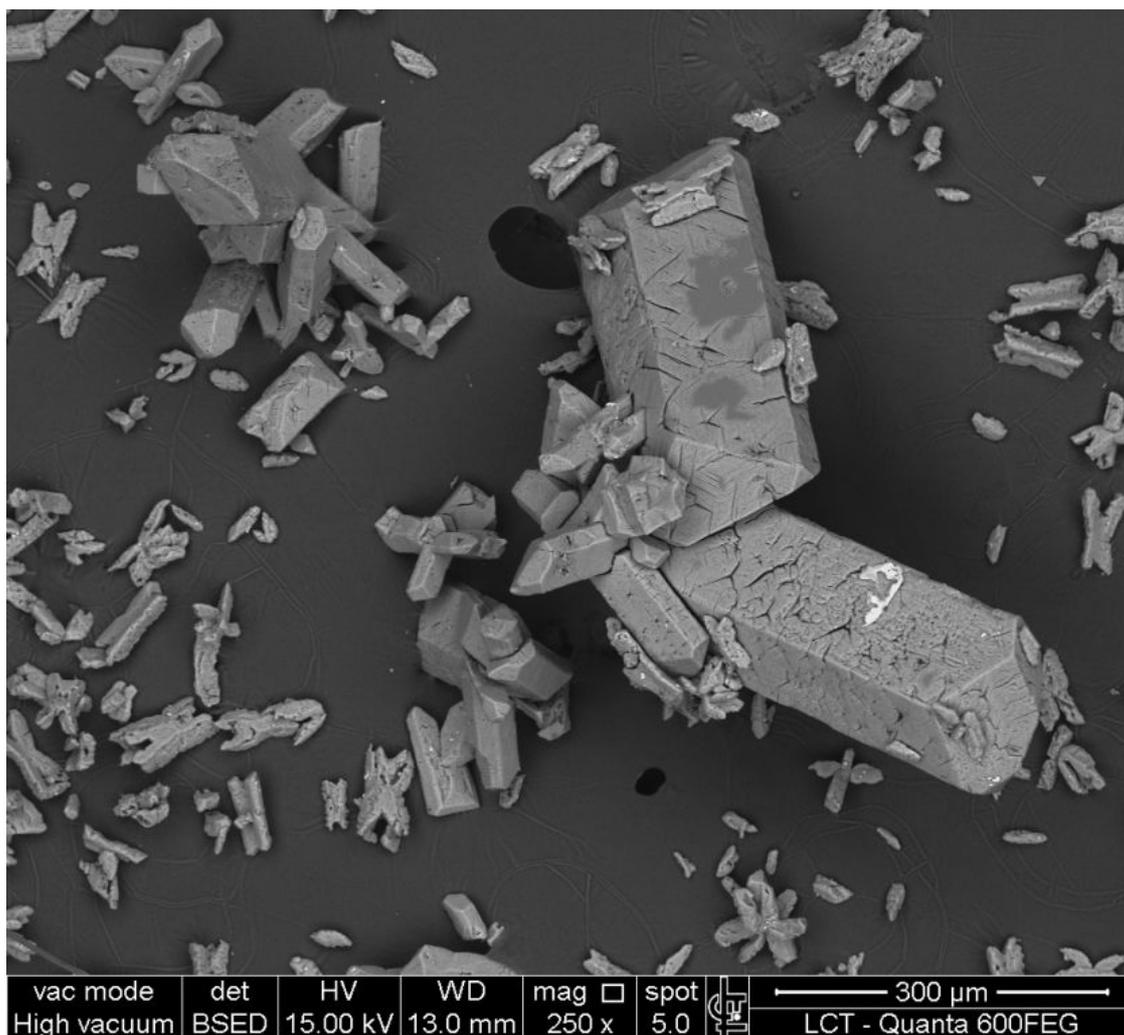


Figura 52 - MEV dos cristais de sementeira da 3ª fase

A sementeira foi composta por cristais de estruvita pura. Pode-se notar que a morfologia desses cristais variou bastante, em bastonetes, muitos dendritos e um ou outro cristal maior de formato monoclinico. Observando no laboratório, enquanto as imagens eram capturadas, percebia-se que enquanto os dendritos estavam muito mais presentes na sementeira, os monoclinicos eram raros. Na figura 53 (com uma magnificação de 500 vezes), pode-se perceber que, em todas as condições, não sobrou nenhum dendrito, mesmo sendo a morfologia mais constante na sementeira. Portanto, mesmo para uma concentração inicial de P de 25mg/L, os cristais de estruvita conseguiram crescer. Mesmo assim, percebe-se que apenas para essa concentração, os cristais não chegaram à segunda etapa morfológica de crescimento, de bastonetes. Um detalhe morfológico curioso é que ao invés dos bastonetes formados nessa fase serem iguais aos produzido em água ultrapura,

estes apresentaram reentrâncias longitudinais aparentemente de lado a lado dos cristais. Possivelmente, estas signifiquem apenas que ainda faltou fósforo para que os planos de menor energia de formação dessa morfologia fossem exauridos.

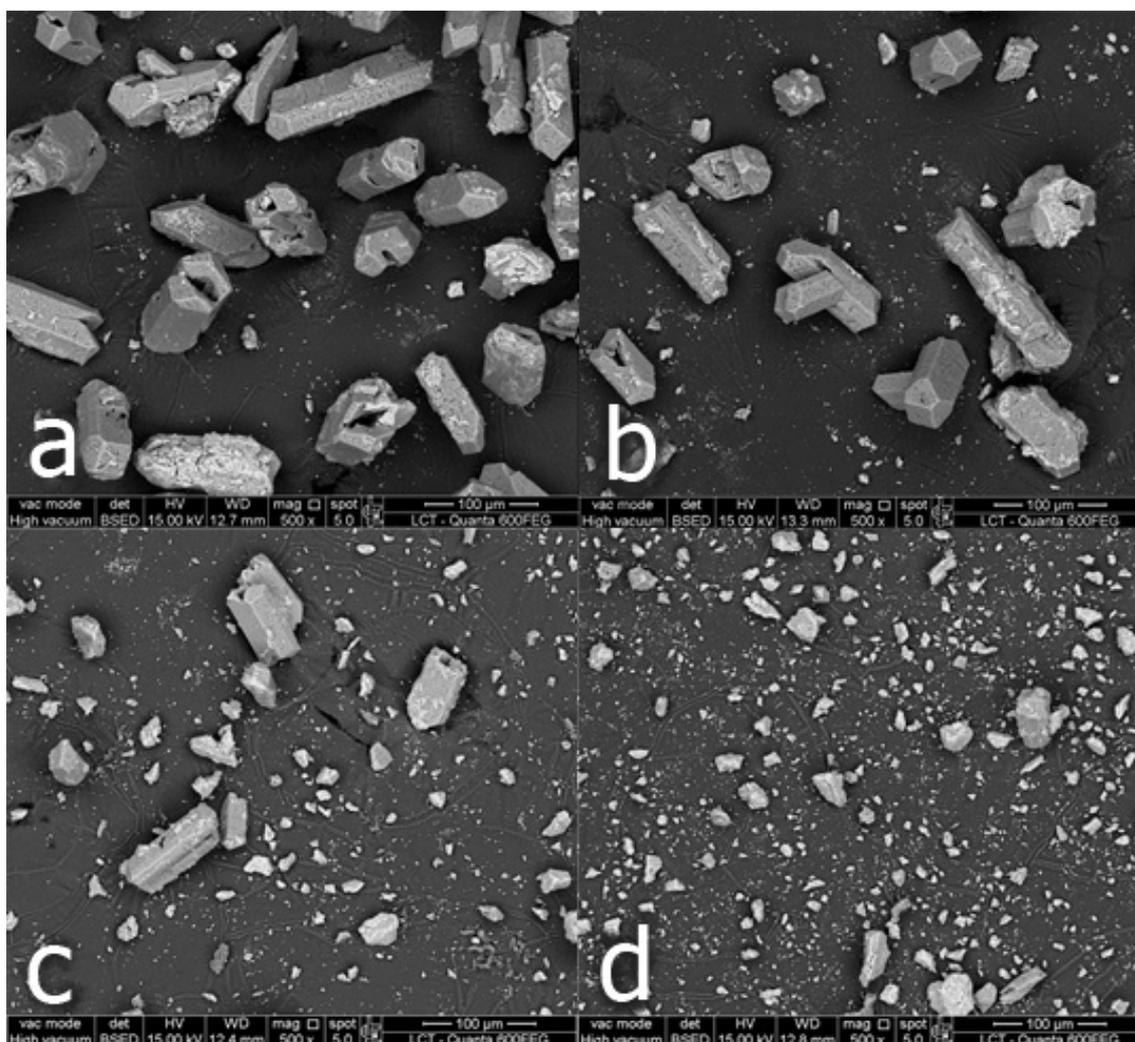


Figura 53 - MEV dos cristais formados na 3ª fase, para $[P-PO_4] = 90, 60, 40$ e 25mg/L nas figuras (a), (b), (c) e (d), respectivamente.

O fato de que os cristais de estruvita não conseguiram se formar antes do surgimento do CaCO_3 amorfo para a concentração de fósforo de 25mg/L também pode ser constatado pela mais baixa eficiência de remoção de P. Se a estruvita formada for utilizada como fertilizante, o CaCO_3 pode ser considerado como um material inerte. Ele apenas aumentaria os custos relacionados com o transporte, o que não ocorreria para as concentrações de P de $40; 60$ e 90mg/L , visto que a quantidade desse material inerte é muito pequena.

Portanto, para a água residuária utilizada no presente estudo, foi considerado que uma concentração de pelo menos 40mg/L permite uma recuperação satisfatória de estruvita, para um pH de 9,5, mesmo para uma proporção molar inicial de P:Mg:Ca de 0,7:1,1:1.

Em reatores de fluxo contínuo, onde cristais de estruvita estão sempre presentes, já foi demonstrado que ela se forma antes do carbonato de cálcio amorfo, mesmo na presença de altas concentrações de Ca (c.f. CRUTCHIK e GARRIDO, 2011). É claro que, antes de qualquer ensaio piloto, testes em laboratório podem ser efetuados para determinar as condições necessárias para a operação do reator.

7. Influência da temperatura de secagem na morfologia da estruvita

Mesmo com todos os indícios de que a estruvita tinha sido produzida, não se conseguia obter seus picos característicos nos difratogramas de raios-x. O que se viam eram as mais variadas misturas entre material amorfo e inúmeras espécies de fosfato de magnésio cristalino. Este resultado corrobora com o obtido por outros pesquisadores, como Amaral (2009), que encontrou apenas silvita (NaCl); halita (KCl) e material amorfo; ou Marques (2010), cloreto de sódio; hidroxiapatita e diversos sais a base de magnésio (fosfato, além de material amorfo).

Como mencionado na revisão bibliográfica, Bhuyian, Mavinic e Koch (2008) realizaram todos os ensaios em situações completamente controladas e os resultados obtidos foram que, dependendo da faixa de pH da solução, forma-se newberrita ou bobierrita e, se o sólido for seco, material amorfo – a partir de uma temperatura de um pouco mais de 40°C. O que se constatou na prática é que, dependendo da quantidade de água, ao submeter estruvita em solução a uma temperatura de 103°C por 24h, ela se converte a uma mistura de fosfato de magnésio penta-, tri (newberrita) e octa-hidratado (bobierrita) com material amorfo. Provavelmente, o fosfato de magnésio amorfo ($MgHPO_4$), mencionado por Bhuyian, Mavinic e Koch (2008).

Os difratogramas de algumas misturas desses sais podem ser vistos nas figuras 54 e 55. Essa mistura de picos com alargamento de banda ocorre, provavelmente, pois em uma cápsula de porcelana, a água sempre evapora antes que a estruvita presente possa ser convertida em fosfatos de magnésio cristalinos, devido ao seu pequeno volume. Além disso, pode ocorrer a liberação do NH_3 , o que causa um enorme desequilíbrio em termos de pH. Esta falta de controle na conversão da estruvita faz com que os sais formados sejam difíceis de serem identificados e constituam uma grande mistura de diversas espécies.

Por outro lado, quando se tem outros sais além da estruvita, se esta é convertida em material amorfo, qualquer pico de outra fase sólida cristalina presente, mesmo que em pequena quantidade, pode ser detectado pela difratometria de raios-x. Em soluções com concentrações de íons muito elevadas, a constante evaporação

da água, provavelmente, levaria a formações de sais de solubilidade extremamente baixas, como o NaCl.

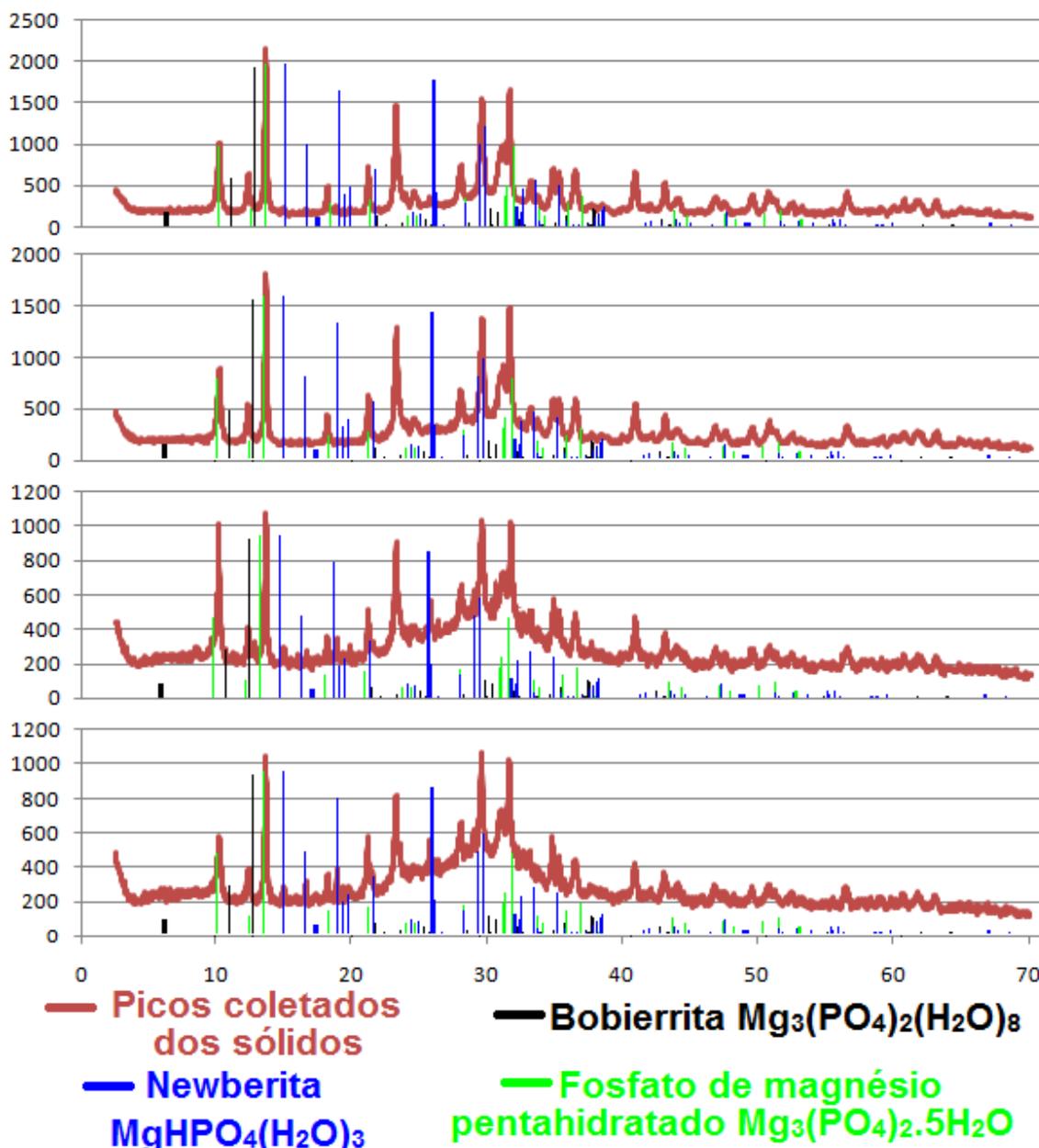


Figura 54 - Difratomogramas de estruvita submetida a altas temperaturas I

Outra possibilidade, é a formação de CaCO_3 amorfo, pela superioridade relativa do estado de supersaturação. Assim, como na série de difratogramas apresentada na terceira fase da etapa anterior, a presença de material amorfo se mostra de acordo com a quantidade presente, em proporção à estruvita.

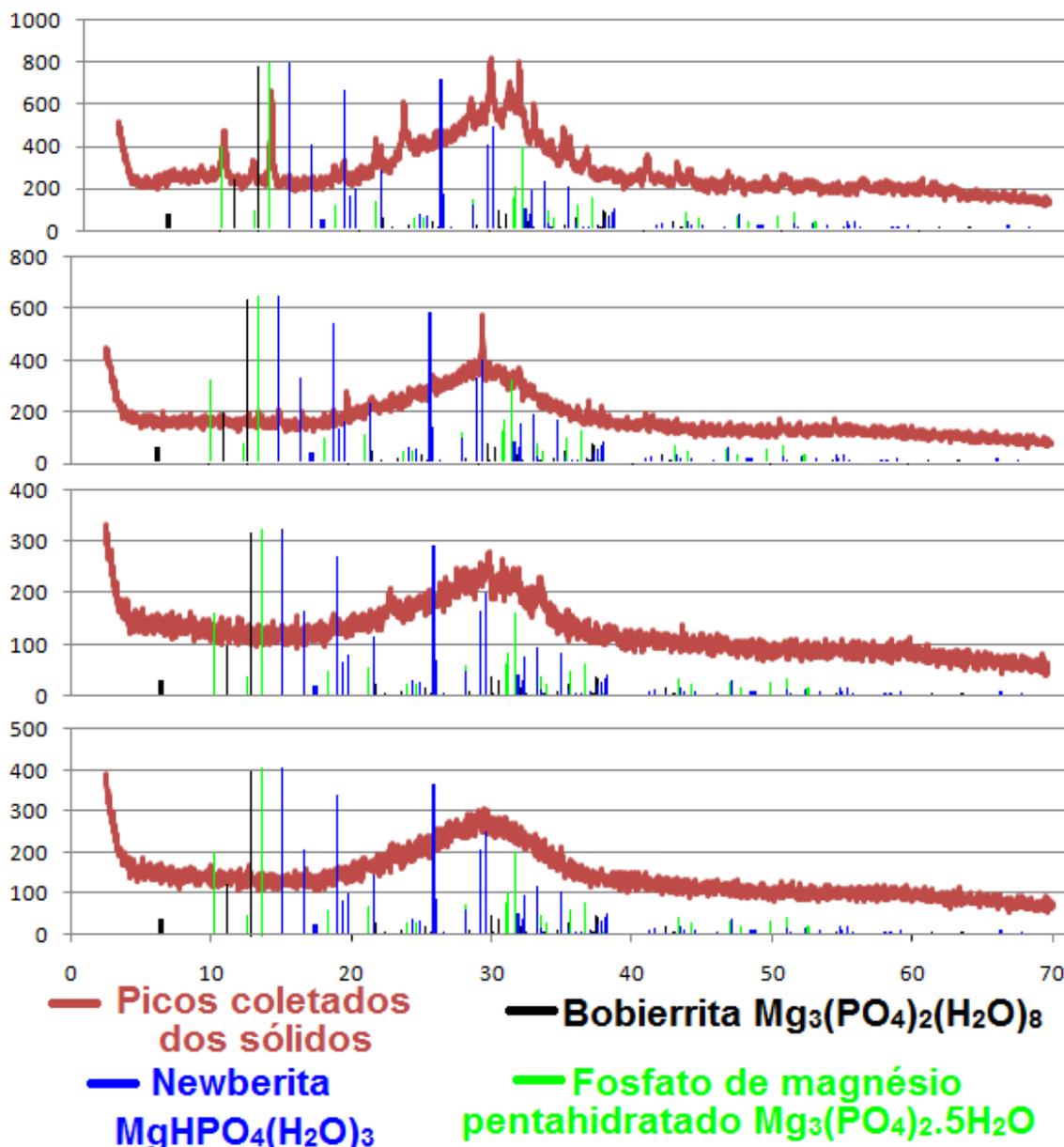


Figura 55 - Difratomogramas de estruvita submetida a altas temperaturas II

Uma última análise que resta é a discussão a respeito das diferenças das intensidades de cada pico característico encontrado para qualquer sal por difratometria de raios-x. Como pôde ser visto no primeiro difratograma apresentado nesta dissertação, apesar dos picos encontrados terem sido os mesmos dos padrões de estruvita, as intensidades variaram bastante, inclusive, um ou outro pico não apareceu. Isso ocorre, pois a intensidade dos picos do difratograma é dependente de 6 fatores, que podem variar conforme o cristal que está sendo analisado e dependem basicamente da sua morfologia e do estado em que ficou

após o processo de pulverização²⁰ (para um maior detalhamento, c.f. CULLITY, 1978). Mesmo assim, a presença de cada pico do cristal é tão específico, devido à infinidade de possibilidades de picos entre os ângulos 2θ de 0 a 90° , que a possibilidade de confusão de fases de um difratograma bem definido é praticamente nula.

²⁰ Os 6 fatores apresentados por Cullity (1978) são: fator de multiplicidade, fator de polarização, fator de estrutura, fator de Lorentz, fator de absorção e fator de temperatura.

8. Conclusões

Com um simples ensaio variando o pH, em um teste em escala de laboratório, 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 o pH ideais devem ser obtidos para cada caso, não sendo possível qualquer generalização para definir condições ótimas para qualquer meio de cristalização.

A recuperação de fósforo como cristais de estruvita é possível, quimicamente, tanto para esgoto doméstico (efluente de UASB e de digestor anaeróbico, mesmo com altas concentrações de Ca) quanto para urina pura.

O estado de supersaturação do meio é o que importa no controle da reação de formação de estruvita; obedecer a uma relação entre Mg:P > 1,3 serve apenas para fazer com que o reagente limitante seja o fósforo e, portanto, propicia uma maior eficiência de remoção desse íon. Qualquer aumento nessa relação ocasiona apenas um aumento no estado de supersaturação. Esse aumento pode melhorar ou piorar a eficiência, dependendo do estado atual da supersaturação do meio. Da mesma maneira, pode ser utilizado o aumento do pH e da quantidade de N disponível, para aumentar ou diminuir o estado de supersaturação. Essa decisão deve ser tomada de acordo com os ensaios de laboratório. Se necessário, diminui-se a adição de Mg (reagente que é controlado), o pH ou aumenta-se a taxa de recirculação, que causa uma diluição do conteúdo no reator. Portanto, uma diluição no meio pode ser muito importante.

Na presença de Ca (e carbono inorgânico), a fase que precipita é CaCO_3 amorfo, que apesar de não possuir P-PO_4 ou Mg na estrutura, adsorve-os da solução. Na presença de íons Ca, não é possível estimar a pureza da estruvita pela proporção dos reagentes consumidos na reação ou presente nos sólidos precipitados, pois não é possível saber quanto dos reagentes está na forma de estruvita e quanto foi adsorvido no CaCO_3 amorfo. Uma solução possível é a semeadura de cristais de estruvita.

Quando a estruvita passa por um processo de secagem a temperaturas elevadas, esta se converte a outros sais, dando a falsa impressão de que não foi formada.

8.1. Recomendação para futuras pesquisas

No caso de efluentes de criadouro de animais e de operações de alimentação de animais confinados, as possibilidades de recuperação de estruvita devem ser investigadas com mais atenção, devido à enorme quantidade de carbono inorgânico (alcalinidade da ordem de 1-20000mgCaCO₃/L), sendo que este também possui uma grande quantidade de Ca (da faixa de 5-15mM).

A urina é uma fonte muito interessante de P a ser explorada, pois como comenta Rios (2006), se ela for separada do esgoto, reduz-se até 50% sua concentração no esgoto bruto²¹, sendo que a vazão de urina corresponde a apenas 2% da do esgoto produzido por uma pessoa diariamente. Um dos problemas na separação da urina para precipitação de estruvita é que ela possui cerca de 20 a 50mg/L de fósforo reativo, entretanto, o total chega a ser de 10 a 20 vezes esse valor (TILLEY, 2006). Mas, segundo Shen, Ogejo e Bowers (2010 e 2011) e Zhang *et al.* (2010), o fósforo orgânico passa a ser quase todo convertido a reativo a um pH de aproximadamente 4,5. Seria interessante estudar o quanto do P é hidrolisável com ácidos de custo muito baixo. Uma fonte de magnésio alternativa já consagrada é a água do mar: ela apresenta uma concentração de cerca de 1200mg/L. A reação da urina e água do mar para a produção de estruvita é extremamente favorável, entretanto, para a aplicação prática, essa fonte deve ser estudada melhor, pois o resíduo da reação terá uma salinidade muito alta, o que pode inviabilizar a aplicação da estruvita no solo.

Além disso, o que ainda falta para uma fácil e pronta aplicação dessa tecnologia é o desenvolvimento de estudos mais aprofundados da hidrodinâmica dos

²¹ Sem contar também 50% do potássio e 70% do nitrogênio.

reatores de cristalização e a incorporação de uma cinética que leve em conta também o crescimento dos cristais por sua aglomeração.

9. Referências bibliográficas

ABBONA, F.; MADSEN, H.E.L.; BOISTELLE, R. Crystallization of two magnesium phosphates, struvite and newberyite: effects of pH and concentration. **Journal of Crystal Growth**. v.57, p.6-14, 1982.

ADNAN, A. **Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization**. 2002. 173p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2002.

ADNAN, A; MAVINIC, D.S.; KOCH, F.A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization — examining the process feasibility. **Journal of Environmental Engineering and Science**. v.2, p.315–24, Jul. 2003.

AKHTAR, S.; BARRALET, J. E.; FARRAR, D.; WRIGHT, A. J. Influence of amorphous calcium carbonate. **Key Engineering Materials**. v. 309-11, p. 179-82. May 2006.

ALEM SOBRINHO, P. **Contribuição do estudo de remoção biológica de fósforo em excesso, de esgoto sanitário, por modificação do processo de lodos ativados**. 1991. 2v. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1991.

ALEM SOBRINHO, P.; SAMUDIO, E. M. Tratamento do excesso de lodo gerado em processos de lodos ativados com remoção biológica de fósforo. In: CONGRESO INTERAMERICANO DE INGENIERÍA SANITARIA Y AMBIENTAL, 27. Porto Alegre. **Anais**. São Paulo: AIDIS, 2000.

ALI, M. I. A. **Struvite crystallization from nutrient rich wastewater**. 2005. 271p. Tese (Doutorado) - Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2005.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, p. 3951-61, 2006.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. An approach of estimating struvite growth kinetic

incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description. **Chemical Engineering Science**, v. 63, p.3514-25, 2008.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. Crystallization of struvite from metastable region with different types of seed crystal. **Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics**, v. 30, p.95-111, 2005.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A.; HUDSON, N. Thermodynamics and solution chemistry of struvite. **Journal of the Indian Institute of Science**, v. 85, p. 141-9, 2005.

AMARAL, M. S. **Tratamento físico-químico de lixiviado de aterro sanitário pré-tratado por processo biológico aeróbio**. 2009. 104p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009.

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. 1368p.

AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA). **Water quality and treatment – a handbook on drinking water**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2010. 1696p.

ANDREOLI, C. V. **Resíduos Sólidos do Saneamento: Processamento, Reciclagem e Disposição Final**. Curitiba: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2001. 257p.

ANGHINONI, I. Fatores que interferem na eficiência da adubação fosfatada. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Org.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafos, 2004. p.537-62.

BABIĆ-IVANČIĆ, V.; KONTREC, J.; KRALJ, D.; BREČEVIĆ, L. Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies. **Croatica Chemical Acta**. v.75, n. 1, p. 89-106. 2002.

BADILLO, E. J.; RODRIGUEZ, A. R. **Mecánica de suelos**. Cidade do México: Limusa, S. A. 1980. 416p.

BAUR, R.; PRASAD, R; BRITTON, A. Reducing ammonia and phosphorus recycle loads by struvite harvesting. In: WEFTEC2008. Chicago. **Proceedings**. Washington: Water Environmental Federation, p. 6262-70. 2008.

BENTOV, S. WEIL, S.; GLAZER, L.; SAGI, A.; BERMAN, A. Stabilization of amorphous calcium carbonate by phosphate rich organic matrix and by single phosphoamino acids. **Journal of Structural Biology**. v. 171, p. 207-15. 2010.

BHUYIAN, 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, n.2, p.175-81, 2008.

BHUYIAN, M. I. H. **Investigation into struvite solubility, growth and dissolution kinetics in the context of phosphorus recovery from wastewater**. 2007. Tese (Doutorado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2007.

BHUYIAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; BECKIE R. D. A solubility and thermodynamic study of struvite. **Environmental Technology**. v. 28, p. 1015-26. 2007.

BHUYIAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. **Chemosphere**. v. 70, p. 1347-56. 2008.

BITTON, G. **Wastewater microbiology**. Nova Jérsei: John Wiley & Sons, 2004. 746p.

BRIDGER, G. L.; SALUTSKY, M. L.; STAROSTKA, R. W. Micronutrient sources – metal ammonium phosphates as fertilizers. **Agriculture and Food Chemistry**. v.10, n.3, p. 181-188. 1962.

BRITTON, A. T. **Pilot scale struvite recovery trials from a full-scale anaerobic digester supernatant at the city of Penticton advanced wastewater treatment plant**. 2002. 169p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2002.

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 **Journal of Environmental Engineering and Science**, v.4, p.265-77, 2005.

CORDELL, D.; SCHIMIDT-NESET, T.; WHITE, S.; DRANGERT, J. O. Preferred future scenarios: a framework for meeting long-term phosphorus needs for global food demand. In: International conference on nutrient recovery from wastewater streams. Columbia Britânica. **Proceedings**. Londres: IWA, 2009.

CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. In: Water & Industry IWA Specialist Conference Chemical Industries, 2011. Valladolid. **Proceedings**. Londres: IWA, 2011.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**.Londres: Addison-Wesley publishing company, 1978. 555p.

DASTUR, M. B. **Investigation into factors affecting controlled struvite crystallization at the bench-scale**.2001 145p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2001.

DEMEESTERE, K.; SMET, E.; VAN LANGENHOVE, H.; GALBACS, Z. Optimisation of magnesium ammonium phosphate precipitation and its applicability to the removal of ammonium. **Environmental Technology**. v.22, p. 1419-28, 2001.

DI BERNARDO, L.; DANTAS; A. D. B. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. São Carlos: RiMA, 2005. 1566p.

FATTAH, K. P. **Pilot scale struvite recovery potential from centrate at Lulu Island wastewater treatment plant**. 2004. 154p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2004.

FOGLER, H. S. **Elements of chemical reaction engineering**. Nova Jersey: Pearson Education, 2006. 1080p.

FORNARI, R.; PAORICI, C. (Org.) **Theoretical and technological aspects of crystal growth**. Zurique: Trans Tech Publications, 1998. 310p.

FORREST, A. L. **Process optimization of technical scale phosphorus recovery**

system through struvite crystallization at the city of Penticton advanced wastewater treatment plant. 2004. 207p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2004.

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, n.5, p.395-402, 2008.

GARCÍA MARTÍN, H.; IVANOVA, N.; KUNIN, V.; WARNECKE, F.; BARRY, K. W.; MCHARDY, A. C.; YEATES, C.; HE, S.; SALAMOV, A. A.; SZETO, E.; DALIN, E.; PUTNAM, N. H.; SHAPIRO, H. J.; PANGILINAN, J. L.; RIGOUTSOS, I.; KYRPIDES, N.C.; BLACKALL, L.L.; MCMAHON, K. D.; HUGENHOLTZ, P. Metagenomic analysis of two enhanced biological phosphorus removal (EBPR) sludge communities. **Nature Biotechnology,** v. 24, n.10, p.1263-9, 2006.

GARCÍA, L. E. Water quality issues in Latin America. In: BISWAS, A. K.; TORTAJADA, C.; BRAGA, B.; RODRIGUEZ, E. D. (Org.). **Water quality management in the americas.** Berlim: Springer, 2006. p.1-15.

GIESEN, A. **P – recovery with crystalactor.** 2009. Disponível em: <www.dhv.com>. Acesso em: 05 set. 2011.

GOLDSTEIN, J.; NEWBURY, D. E.; JOY, D. C.; LYMAN, C. E.; ECHLIN, P.; LIFSHIN, P.; SAWYER, L.; MICHAEL, J. R. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis.** Nova Iorque: Springer Science + Business Media, 2003. 689p.

GUNTHER, F. **A solution to the heap problem: The doubly balanced agriculture: integration with population.** 2005. Disponível em: <<http://www.holon.se/folke/kurs/distans/ekofys/recirk/eng/balanced.shtml>>. Acesso em: 05 abr. 2012.

HAO, X. D.; WANG, C. C.; LAN, L.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca²⁺. **Water Science and Technology.** v.58, n.8, p.1687-92. 2008.

HIRASAWA, I.; KANEKO, S.; KANAI, Y.; HOSOYA, S.; OKUYAMA, K.; KAMAHARA, T. Crystallization phenomena of magnesium ammonium phosphate (MAP) in a

fluidized-bed-type crystallizer. **Journal of Crystal Growth**, v. 237-239, p.2183-7, 2002.

HUANG, H. **Pilot scale phosphorus recovery from anaerobic digester supernatant**. 2003. 231p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2003.

HUANG, H.; XU, C.; ZHANG, W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. **Bioresources Technology**. v. 102, p.2523-8, 2011.

INSTITUTO AGRONÔMICO DE CAMPINAS (IAC). **Análises químicas para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas, 2001. 285p.

IQBAL, M.; BHUYIAN, H; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor. **Journal of Crystal Growth**. v. 310, p. 1187-94. 2008.

JENSEN, J. N. **A problem-solving approach to aquatic chemistry**. Hoboken: John Willey & Sons, 2003. 585p.

KABDASLI, I.; PARSON, S. A.; TÜNAY, O. Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. **Croatica Chemica Acta**. v.79, n.2, 243-51. 2006.

KOGA, N.; NAKAGOE, Y.; TANAKA, H. Crystallization of amorphous calcium carbonate. **Thermochimica Acta**. v.318, p. 239-44. 1998.

KUMASHIRO, K.; ISHIWATARI, H.; NAWAMURA, Y. A pilot plant study using seawater as a magnesium source for struvite precipitation. In: International Conference on Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes. Noordwijkerhout. **Proceedings**. 2001.

KUNII, D.; LEVENSPIEL, O. **Fluidization engineering**. Newton: Butterworth – Heineman, 1991. 491p.

LANGERGRABER, G.; MUELLEGGER, E. Ecological sanitation – a way to solve global sanitation problems? **Environmental International**. v. 31, p.433-44. 2005

LE CORRE, K. S. **Understanding struvite crystallization and recovery**. 2006. 194p. Tese (Doutorado) – School of Applied Science, University of Cranfield, Cranfield. 2006.

LE CORRE, K.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A. Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. **Water Research**.v.41, n.11, p. 2449-56. 2007.

LE CORRE, K.; VALZAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSON, S. A. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. **Journal of Crystal Growth**. v.283, n.34-5, p.514-22. 2005.

LESJEAN, B.; GNIRSS, R.; ADAM, C.; KRAUME, M.; LUCK, F. Enhanced biological phosphorus removal process implemented in MBRs to improve phosphorous recovery and recycling. **Water Science Technology**. v.48, p.87-94, 2003.

LOSTE, E.; WILSON, R. M; SESHADRI, R.; MELDRUM, F. C. The role of magnesium in stabilizing amorphous calcium carbonate and controlling calcite morphologies. **Journal of Crystal Growth**. v. 254, p. 206-18, 2003.

MARAIS, G. v. R.; EKAMA, G. A. The activated sludge process part I – steady state behaviour. **Water SA**. v.2, p.164-200, 1976.

MARQUES, L. V. **Remoção de fósforo do líquido de descarte do desaguamento do lodo de estações de tratamento de esgoto mediante precipitação de estruvita**. 2010. 87p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.

METCALF & EDDY. **Wastewater engineering: treatment disposal reuse**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1995. 1848p.

MINERALOGICAL SOCIETY OF AMERICA. **Handbook of Mineralogy volume IV**. 2000 Disponível em: < <http://www.handbookofmineralogy.org>>. Acesso em: 24 mai. 2012.

MITANI, Y.; SAKAI, Y; MISHINA, F.; ISHIDUKA, S. Struvite recovery from wastewater having low phosphate concentration. In: International Conference on

Phosphorus Recovery for Recycling from Sewage and Animal Wastes. Noordwijkerhout. **Proceedings**. 2001.

MOTA, F. S. B.; VON SPERLING, M. (Org.). **Nutrientes de Esgoto Sanitário: Utilização e Remoção**. Rio de Janeiro: ABES - Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2009. 425p.

MUSVOTO, E. V.; EKAMA, G. A.; WENTZEL, M. C.; LOEWENTHAL, R. E. Extension and application of the three-phase weak acid/base kinetic model to the aeration treatment of anaerobic digester liquors. **Water S A**. v. 26, p.4, 2000.

MUSVOTO, E. V.; WENTZEL, M. C.; LOEWENTHAL, R. E.; EKAMA, G. A. Integrated chemical-physical process modeling – I. Development of a kinetic-based model for mixed weak acid/base system. **Water Research**. v. 34 n.6, p. 1857-67. 2000.

MUSVOTO, E. V.; WENTZEL, M. C.; LOEWENTHAL, R. E.; EKAMA, G. A. Kinetic-based model for mixed weak acid/base system. **Water SA**. v. 23. n.4, p. 311-22.

MYERSON, A. S. **Handbook of industrial crystallization**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2002. 313p.

NARAYANAN, B; JOHNSON, B.; BAUR, R.; MENGELKOCH, M. Critical role in aerobic uptake in biological phosphorus removal. **WEFTEC 2006**. Chicago. **Proceedings**. Washington: Water Environmental Federation, 2006.

NICIURA, C. L. **Avaliação do uso da banda de rodagem de pneus inservíveis triturada como suporte ao desenvolvimento de biofilmes em reator anaeróbio de leito expansível**. 2005. 179p. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2005.

OHLINGER, K. N. **Struvite controls in anaerobic digestion and post-digestion wastewater treatment processes**. 1999. 153p. Tese (Doutorado) – Graduate Division, University of California Davis, Davis. 1999.

OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. **Journal of Environmental**

Engineering. v. 125, p.730-7, 1999.

OYAFUSO, M. K. **Estudo retrospectivo e prospectivo da urolitíase em cães**. 2006. 146p. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Medicina Veterinária e Zootecnia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.

PARSONS, S. A; WALL, F.; DOYLE, J.; OLDRING, K.; CHURCHLEY, J. Assessing the potential for struvite recovery at sewage treatment works. **Environmental Technology**. v. 22, p. 1279-86. 2001.

PASTOR, L.; MANGIN, D.; BARAT, R.; SECO, A. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: conditions influencing the process. **Bioresource Technology**. v. 99, p. 6285-91. 2008.

PIZZOLATTI, I. J. **Visão e conceito de Agribusiness**. 2003. 16p. Disponível em: <[http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/d086c43daf01071b03256ebe004897a0/c84fadced2d0109e03256f0e00788fa6/\\$FILE/NT0009853A.pdf](http://www.biblioteca.sebrae.com.br/bds/bds.nsf/d086c43daf01071b03256ebe004897a0/c84fadced2d0109e03256f0e00788fa6/$FILE/NT0009853A.pdf)> Acesso em: 24 mai. 2012.

QU, X. **Bench-scale two-dimensional fluidized bed hydrodynamics and struvite growth studies**. 2007. 66p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2007.

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, n.5, p.647-54, 2008.

RAHAMAN, M. S.; MAVINIC, D. S.; BHUIYAN, M. I. H; KOCH, F. A. Exploring the determination of struvite solubility product from analytical results. **Environmental Technology**, v.27, p. 951-61, 2006.

RAWN, A. M.; BANTA, A. P.; POMEROY, R. Multiple-stage sewage sludge digestion. **Proceedings of the American Society of Civil Engineers**. v. 63, p. 93-132. 1937.

RAZ, S.; TESTENIERE, O.; HECKER, A.; WEINER, S.; LUQUET, G. Stable amorphous calcium carbonate is the main component of the calcium storage structures of the crustacean *Orchestia cavimana*. **Biological Bulletin**. v. 203, p.269-

74. 2002.

RAZ, S.; WEINER, S.; ADDADI, L. Formation of high-magnesian calcite via an amorphous precursor phase: possible biological implications. **Advanced Materials**. v. 12, n.1, p.38-42. 2000.

REGY, S.; MANGIN, D.; KLEIN, J.P.; LIETO, J.; THORNTON, C. **Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor**. Lyon, Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés, 2001. (Internal Report/CEEP).

RIOS, E. C. S. V. **Uso de águas amarelas como fonte alternativa de nutriente em cultivo hidropônico da alface (*Latuca sativa*)**. 2006. 85p. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2006.

RONTELTAP, M.; MAURER, M.; GUJER, W. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. **Water Research**, v.41, p. 977-84, 2007.

ROSENBERGER, F. Inorganic and protein crystal growth – similarities and differences. **Journal of Crystal Growth**. v.76 p. 618-36. 1986.

SANASA. **Portal da Sanasa na internet**, 2006. Disponível em: <www.sanasa.com.br>. Acesso em: 7 mar. 2012.

SAWYER, C. N. The need for nutrient control. **Journal of the Water Pollution Control Federation**, v.40, n.3, p.363-70, 1968.

SHEN, Y.; OGEJO, J. A.; BOWERS, K. Abating the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure. **Transactions of the ASABE**. v.54, n.1, p.325-36. 2011.

SHEN, Y.; OGEJO, J. A.; BOWERS, K. Reducing the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure. **ASABE annual international meeting**. Pittsburg: ASABE, 2010.

SHU, L.; SCHNEIDER, P.; JEGATHEESAN, V.; JOHNSON, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. **Bioresources Technology**, v.97, p.2211-6, 2006.

SIQUEIRA, J. O.; ANDRADE, A. T., FAQUIN, V. O papel dos microorganismos na disponibilização e aquisição de fósforo pelas plantas. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Org.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafos, 2004. p. 117-56.

SMIL, V. Phosphorus in the environment: natural flow and human interferences. **Annual Review of Energy and the Environmental**. v. 25, p. 53-88. 2000.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water chemistry**. Nova Iorque, Wiley-Interscience, 1980. 463p.

SONG, Y.; YUAN P.; ZHENG, B.; PENG, J.; YUAN, F.; GAO, Y. Nutrients removal and recovery from synthetic swine wastewater. **Chemosphere**. v.69, p.319-24. 2007.

STAUFER, M. D.; SULEWSKI, G. Fósforo – essencial para a vida. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S. (Org.). **Fósforo na agricultura brasileira**. Piracicaba: Potafos, 2004. p.1-12.

STRATFUL, I.; BRETT, S.; SCRIMSHAW, M. B.; LESTER, J. N. Biological phosphorus removal, its role in phosphorus recycling. **Environmental Technology**. v. 20, p. 681-95. 1999.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic chemistry**. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1996. 1022p.

SUTOR, D. J. Newberyite - its Formation in Human Urinary Calculi. **Nature**. v. 218, p. 295. 1968.

SUTOR, D. J; WOOLEY, S. E. Composition of urinary calculi by x-ray diffraction. Collected data from various localities. **British Journal of Urology**. v. 42, n. 3, p. 302–5. 1970.

TAYLOR, A. W.; FRAZIER, A. W.; GURNEY, E. L. Solubility of magnesium ammonium and magnesium potassium phosphates. **Transactions of the Faraday Society**. v.59, p.1580-4. 1963.

TILLEY, E. A. **The effects of urine storage conditions on struvite recovery**. 2006. 183p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British

Columbia, Columbia Britânica, 2006.

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.

UNCLES, R. F.; SMITH, G. B. L. Solubility of magnesium ammonium phosphate hexahydrate. **Industrial and Engineering Chemistry**. v.18, n. 11, p.699-702. 1946.

UNITED NATIONS DEVELOPMENT PROGRAM (UNDP). **Human Development Report 2006 Beyond scarcity: Power, poverty and the global water crisis**. Nova Iorque, 2006

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries - phosphate rocks 1996-2010**. Disponível em: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/#pubs>. Acesso em 24 mai. 2012.

VAN HAANDEL, A. C.; MARAIS, G. **Comportamento do sistema de lodo ativado – teoria e aplicações para projetos e operação**. Campina Grande: Epgraf, 1999. 488p.

VAN HAANDEL, A. C.; VAN DER LUBBE, J. G. M. **Handbook biological waste water treatment, design and optimization of activated sludge process**. Leidschendam: Quist Publishing, 2007. 533p.

VANZO, J. E.; MACEDO, J. S.; TSUTIYA, M. T. ETE Franca: uma estação que além de tratar os esgotos, produz insumos agrícolas. In: **Congresso Interamericano de Engenharia Sanitária e Ambiental, 27**. Anais. Porto Alegre: ADIS, 2000.

VOGEL, A. I. **Química analítica quantitativa**. São Paulo: LTC, 2002. 462p.

VON SPERLING, M. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. v. 1. Belo Horizonte: DESA, 1996. 243p.

WALTON, A. G. **The formation and properties of precipitates**. Nova Iorque: Interscience Publishers, 1967. 232p.

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, n.10, p.1433-40, 2005.

WATER RESEARCH COMMISSION (WRC). **Theory, design and operation of activated sludge processes**. Pretoria, 1984. 134p.

WENTZEL, M. C. EKAMA, G. A., DOLD, P. L., MARAIS, G. v. R. Biological excess phosphorus removal - steady state process design. **Water SA**, v.16, p.29-48, 1990.

WENTZEL, M. C.; MUSVOTO, E. V.; EKAMA, G. A. Application of integrated chemical model – physical processes modeling to aeration treatment of anaerobic digester liquors. **Environmental Technology**. v.22, n. 11, p. 1287-93. 2001.

WORLD HEALTH ORGANIZATION (WHO). **Toxic cyanobacteria in water: a guide to their public health consequences, monitoring and management**. Londres: St Edmundsbury Press, 2006. 400p.

ZHANG, T.; BOWERS, K. E.; HARRISON, J. H.; SHULIN, C. Releasing phosphorus from calcium for struvite fertilizer production from anaerobically digested dairy effluent. **Water Environmental Research**. V. 82, n.1, p. 34-42. 2010.