

II-495 - AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO POR PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA A PARTIR DE DADOS REAIS DE UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO NA INGLATERRA ATRAVÉS DE SOFTWARE DE EQUILÍBRIO QUÍMICO

Daniel Benjamin de Oliveira Dutra⁽¹⁾

Bacharel em Ciências Biológicas (UFMG), mestrando em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos pela UFMG, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

Gustavo de Castro Salles⁽²⁾

Graduando em Engenharia Química pela Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

Cesar Rossas Mota Filho⁽³⁾

Professor Adjunto do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG. Doutor em Engenharia Civil e Ambiental pela *North Carolina State University*, EUA. Mestre em Engenharia Civil e Ambiental pela *University of Nevada*, EUA.

Endereço⁽¹⁾: Rua Contria 1278, apto 402 – Grajaú – Belo Horizonte – MG – CEP: 30431-245 – Brasil – Tel (31) 99815-6200. E-mail: ddutra.bio@gmail.com

RESUMO

O elemento Fósforo (P) está envolvido em uma série de processos vitais para a conservação de vida na Terra. Suas utilidades são diversas, variando desde uso medicinal até o emprego como fertilizante. Estudos indicam que se mantido a tendência de uso atual deste insumo, as reservas se extinguirão em 100 anos. Diante deste cenário, o desenvolvimento de metodologias alternativas para recuperação deste elemento em rejeitos industriais e domésticos é vital para viabilizar a disponibilidade do mesmo no futuro. Assim, uma alternativa possível é a recuperação por meio de precipitação da estruvita. Todavia, para o desenvolvimento extensivo desta metodologia é necessário prever, com precisão, em quais cenários a formação deste sal ocorrerá. Isso possibilitará o uso deste processo em escala industrial e a recuperação quantitativa deste insumo. Sendo assim, o presente trabalho tem como objetivo apresentar a possibilidade de utilização de um *software* de equilíbrio químico (Visual MINTEQ) para tal determinação. Para este fim, o programa foi utilizado para avaliar e prever o índice de saturação de soluções utilizadas na recuperação de fósforo por meio da precipitação de estruvita em uma estação de tratamento de esgoto (ETE) na Inglaterra. Em seguida, os dados obtidos com o método computacional foram comparados àqueles obtidos experimentalmente na planta da empresa britânica. Os resultados de índice de saturação foram condizentes com a literatura e quando associados aos resultados obtidos experimentalmente na empresa corroboraram com a melhor recuperação. Porém, existem certas limitações do *software* na predição desta precipitação que devem ser levados em conta.

PALAVRAS-CHAVE: Estruvita, Softwares Computacionais, Equilíbrio Químico, Esgoto, Recuperação de nutrientes, fósforo

INTRODUÇÃO

O Fósforo (P) é um elemento químico essencial para a manutenção da vida no planeta Terra, com inúmeras aplicações na sociedade moderna. Seus usos vão desde prevenção de doenças, como a osteoporose, até o emprego como fertilizante. Apesar dessas inúmeras utilidades, não há um substituto natural para tal elemento (US GEOLOGICAL SURVEY, 2005). Pesquisas indicam que, se mantido o crescimento de demanda mundial desse elemento em 1,5% ao ano, as reservas economicamente viáveis, se extinguirão em, aproximadamente 100 anos (SHU *et al.*, 2006). Dessa forma a recuperação de fósforo em resíduos, tanto residenciais quanto industriais, tem se tornado um tópico relevante de pesquisas, já que, se concretizada, essa etapa representaria o fechamento do ciclo deste elemento, quando aplicado como fertilizante, garantindo a futura disponibilidade desse composto.

Assim, a recuperação deste elemento é de suma importância para o estudo do tratamento de efluentes líquidos. Resumidamente, existem duas rotas comerciais disponíveis para a recuperação e/ou reutilização do P no tratamento de esgotos, são elas: recirculação do lodo na estação de tratamento de esgoto, por ser rico em nutrientes, ou a precipitação do fósforo na forma de estruvita ($(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Estima-se que 36 milhões de toneladas de matéria seca são recicladas anualmente na Europa. Esse valor representa apenas 37% do total, o restante é incinerado ou destinado a aterros sanitários contaminando o solo (SOARES *et al.*, 2014). Assim, a precipitação na forma de estruvita tem se levantado como uma excelente alternativa para a destinação do elemento fósforo, pois, além de reduzir sua disposição e inutilização na forma de rejeito, ainda possibilita o ganho financeiro quando utilizado como fertilizante.

O fosfato de magnésio amoniacal hexa-hidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), conhecido como estruvita, é um mineral utilizado como fertilizante há mais de 150 anos (METCALF; EDDY, 2015). Pouco solúvel em água, esse composto é considerado um fertilizante de baixa taxa de liberação. Característica apreciável, pois se tratando de um fertilizante, sua reduzida taxa de solubilização nos solos limita a ocorrência de elevadas concentrações de nutrientes próximos às raízes das plantas e a, conseqüente, “queima” das mesmas. Além disso, esse aspecto também minimiza a perda de nutrientes pelo processo de lixiviação do solo. Todavia, a presença desse insumo no mercado global de fertilizantes é reduzida, devido majoritariamente ao seu alto custo.

OHLINGER *et al.* (1999) sustentam em seu estudo que o processo de precipitação da Estuvita pode ser dividido em dois estágios básicos, nominalmente nucleação e crescimento. A nucleação ocorre quando as espécies em solução se unem e geram embriões que formam os núcleos que darão origem aos cristais. O crescimento se inicia após esse processo inicial e continua até que o equilíbrio do sistema seja atingido. Em sistemas onde há continuamente a reposição de solução contendo os componentes formadores da estruvita o crescimento pode ocorrer de forma continuada (DOYLE; PARSONS, 2002). Determinados fatores alteram o equilíbrio químico que origina a precipitação, desejada ou não, desse composto. Dentre eles destacam-se o pH, a temperatura, a presença de outros íons na solução, como por exemplo o íon cálcio, e a concentração dos íons que compõem o produto (BOUROPOULOS; KOUTSOUKOS, 2000). Cada fator influencia em um determinado aspecto do processo de formação da estruvita, elevando ou reduzindo a probabilidade da precipitação desse composto no meio estudado.

Assim, *softwares* que se baseiam em cálculos de equilíbrio químico podem ser utilizados para prever a viabilidade da precipitação. Tais métodos computacionais utilizam a constante de solubilidade dos sais estudados e da lei de equilíbrio das reações envolvidas, para verificar se há expectativa de cristalização no cenário descrito pelos parâmetros de entrada fornecidos pelo usuário. Esta conclusão é possível através do índice de saturação da solução. Este parâmetro indica quais os possíveis sais a serem precipitados no cenário descrito. Valores positivos para este índice indicam que a formação do sal estudado é possível e provável na solução. Porém é essencial salientar que, a formação dos cristais é influenciada também por uma série de fatores cinéticos não considerados pelos métodos computacionais, que se relacionam com a presença de sementes e a rugosidade das superfícies, propícios a nucleação. Assim, a precipitação dos sais pode não ocorrer, mesmo que os métodos computacionais indiquem sua ocorrência. Já valores negativos, representam o caso oposto àquele acima descrito.

Existem uma série de programas construídos para lidar com este tipo de condição, isto é, realizar cálculos de equilíbrio. Dentre eles destacam-se três, são eles Visual MINTEQ (EPA, 2017), Struvite (OHLINGER & MAHMOOD, 2003) e OLI (OLI SYSTEMS, 2017). O primeiro e o último destes são softwares construídos para lidar com o cálculo do equilíbrio de forma ampla, ou seja, apresentam em seus resultados de saída o índice de saturação de uma série de sais que podem ser formados na solução apresentada. O segundo, por outro lado, foi construído especificamente para o estudo da estruvita. Os três softwares são indicados para o estudo realizado neste trabalho, todavia neste trabalho apenas os resultados do primeiro programa serão apresentados.

O Visual MINTEQ v3.1 é um programa de computador específico para cálculo de equilíbrio químico. Este software possui um extensivo banco de dados termodinâmicos que o permite elaborar e resolver cálculos de especificação, solubilidade e equilíbrio de sólidos e fases minerais dissolvidos em soluções aquosas. (ÇELEN *et al.*, 2007). Este programa é a versão para Windows do MINTEQA2 originalmente desenvolvido pela US EPA e destaca-se por ser amplamente utilizado no meio acadêmico e por ser um dos únicos dos softwares de equilíbrio químico disponibilizado sem custos por seus desenvolvedores.

Portanto, o principal objetivo deste trabalho é avaliar a resposta do software de equilíbrio químico, *Visual MINTEQ* versão 3.1, na predição da viabilidade de precipitação de estruvita a partir de dados reais do percolado de estação de tratamento de esgoto. Tal análise foi construída com base no índice de saturação da solução, em cenários reais de pH e concentração de íons formadores. Além disso os dados obtidos pelo *software* serão comparados aos obtidos experimentalmente, visando-se avaliar se este software é eficaz no estudo da formação desse cristal.

MATERIAIS E MÉTODOS

Este estudo avaliou o *software* (*Visual MINTEQ* versão 3.1) para a predição da formação de estruvita através de dados existentes na literatura e tendo como base o índice de saturação. Neste caso, dados descritivos da planta britânica que atualmente recupera fósforo por meio da precipitação da estruvita foram utilizados. Concentração de íons, tanto formadores quanto competidores do equilíbrio químico em estudo, e pH foram os parâmetros de maior interesse, dado sua interferência real no índice de saturação do composto estudado, além disso, para maior precisão na simulação feita no *software*, dados de condutividade, temperatura e pH também foram inseridos. Os íons utilizados como dados de entrada foram escolhidos analisando a reação de formação da estruvita (eq. 1).



Os dados experimentais foram cedidos por uma empresa de saneamento britânica, localizada em Nottingham, que atende à cerca de oito milhões de pessoas, sendo destas, 650 mil atendidas pela estação de tratamento de esgotos em questão. Esta planta utiliza-se do processo de lodos ativados convencional para tratamento de esgoto doméstico e tem a unidade de recuperação de estruvita na linha de tratamento da fase sólida, mais especificamente, a partir do percolado da centrífuga. Porém antes da instalação dos reatores em escala real, foi realizado um estudo utilizando sistema de *jar tests*, no qual foram testados diversas faixas de pH e as correções necessárias para que a precipitação ocorresse com a utilização deste efluente. Em cada *jarro (frasco)* foi adicionado 1 litro do percolado e 6,67 g de cristais de estruvita como sementes para a precipitação e foi mantida agitação por 24 horas. O pH foi ajustado utilizando-se soluções de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). Os dados de entrada e a porcentagem de recuperação de fósforo obtidos neste estudo estão apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Valores das concentrações, pH, temperatura, condutividade e porcentagem de remoção do percolado e das diferentes condições dos *jar tests*

Condições	Temp. (°C)	pH Inicial	pH Final	Condutividade. (uS/cm)	Mg (mg/L)	PO ₄ -P (mg/L)	NH ₄ -N (mg/L)	% remoção de P
Percolado	22,8	7,73	-	790	38,2	77,7	776	-
1	18,2	5,48	7,53	8740	59,0	29,4	880	62,16
2	18,2	6,50	8,20	7510	39,0	10,9	821	85,97
3	18,1	6,99	8,33	6870	33,0	9,8	849	87,39
4	17,9	7,36	8,43	6580	33,0	8,7	821	88,80
5	17,9	8,03	8,52	6370	30,0	7,9	808	89,83
6	18,0	8,52	8,60	6580	32,0	5,5	765	92,92

A partir dos dados fornecidos pela empresa, os dados da tabela 1 foram inseridos no *software*. Após análise dos parâmetros de saída, eles foram comparados aos valores de formação de estruvita obtidos experimentalmente.

RESULTADOS OBTIDOS

Os resultados obtidos pela empresa corroboram com o que se encontra na literatura pertinente, ótimas remoções de fósforo para pH desde 6,5 até 8,5. Nesses valores, a porcentagem de recuperação variou de aproximadamente 85% a 92%, respectivamente. Assim, estes dados foram utilizados como parâmetros de entrada para o *software*. Porém, é importante salientar que houve modificação no pH durante as 24h de

agitação do teste, o que interfere no equilíbrio químico e na especiação dos íons. Portanto, para melhor compreensão, foram analisados os valores de pH do início e fim, obtendo os resultados mostrados na Tabela 2.

Tabela 2: Simulações das condições dos jar tests e respectivos índices de supersaturação obtidos

Condições	pH Inicial	Índice de Saturação	pH Final	Índice de Saturação	% remoção de P
Percolado	7,73	0,94	-	-	-
1	5,48	*	7,53	0,451	62,16
2	6,50	-1,526	8,20	0,680	85,97
3	6,99	-0,849	8,33	0,720	87,39
4	7,36	-0,412	8,43	0,759	88,80
5	8,03	0,276	8,52	0,769	89,83
6	8,52	0,624	8,60	0,701	92,92

ANÁLISE DOS RESULTADOS

A análise dos resultados obtidos foi realizada mediante avaliação dos valores dos índices de saturação. Este índice é obtido subtraindo-se o valor do logaritmo do produto de atividade iônica (*ion activity product* - IAP) pelo valor do logaritmo da constante de solubilidade do sal estudado, valor este, já previamente armazenado na memória de cálculo do método computacional analisado. Valores positivos deste parâmetro indicam que, nas condições avaliadas, a solução está supersaturada para este composto, isto é, dados os fatores físicos necessários à nucleação, a precipitação é possível. Por outro lado, valores de índice de saturação negativos indicam que a solução não se encontra saturada, logo a precipitação é inviável. Por último, valor deste índice igual a zero indica que a solução estudada está em equilíbrio. Este cenário ocorre quando há completa precipitação do sal estudado ou quando a solução está saturada deste composto, porém não ocorreria a precipitação. Assim, a análise deste estudo se construiu visando determinar em quais cenários ocorre o maior índice de saturação e conseqüentemente, poderia ocorrer precipitação e em quais condições este processo não ocorreria.

Percebe-se que o índice de supersaturação para a estruvita no percolado é positivo, o que o qualifica como um possível afluente para a sua precipitação. A relativa concentração dos íons formadores, Mg^{2+} , PO_4^{3-} e NH_4^+ e a baixa condutividade do meio podem ser indicados como fatores que levaram a este potencial. Além disso, os íons formadores da estruvita apresentam-se em concentrações suficientes para a formação do cristal. A baixa condutividade também pode estar relacionada à menores concentrações de íons competidores ao magnésio, como ferro e cálcio, porém isto não pode ser confirmado, uma vez que não ocorreu a quantificação dos mesmos.

Analisando-se os demais cenários pode-se perceber que para valores de pH iniciais de 1 a 4, como as condições de 1 a 3 no início, as condições não seriam favoráveis à precipitação de estruvita. Isto pois o índice de saturação nestes cenários é negativo, ou seja, a solução não está saturada. Snoeyink e Jenkins (1980) estabelecem em seu trabalho que a solubilidade da estruvita decresce com o aumento do pH. Todavia se o pH ultrapassa valores iguais 9, a solubilidade começa a aumentar, uma vez que a concentração do íon amônio cairá e a do íon fosfato aumentará. Assim uma série de estudos, como o de Doyle e Parsons (2002) e Ohlinger et al. (1999), definem o valor de pH igual a 9 como o ponto de mínima solubilidade e a faixa de pH de 7 a 11 a região onde ocorre a precipitação da estruvita. Assim, após a correção para os valores de pH final, valores estes dentro da faixa estabelecida como ideal para a precipitação, a precipitação ocorreu, favorecendo a recuperação de P nestes cenários. Todavia, devido ao baixo valor de pH inicial destas condições, piores resultados de recuperação de P experimental quando comparadas as demais foram observados.

O cenário 4, também apresentou valores negativos de índice de saturação inicial. Porém, o pH inicial desta condição encontra-se dentro da faixa descrita como ideal para o fenômeno de estudo. Isto pode ter ocorrido possivelmente devido à dois fatores, o baixo teor de Mg e a alta condutividade do meio. Deste modo, mesmo com o pH inicial igual a 7,36 a precipitação neste cenário não foi descrita como favorável, dado possivelmente por reações concorrentes, pela descrição simplificada do cenário estudado ou mesmo pela reduzida eficiência do método computacional para prever esta faixa de pH onde a precipitação possivelmente poderia ocorrer.

Por outro lado, os cenários 5 e 6 apresentam valores positivos de índice de supersaturação no início e final. Estes também foram os cenários que apresentaram melhores taxas de recuperação de fósforo. Assim, pode-se observar que o modelo computacional foi capaz de prever em quais condições a precipitação da estruvita seria mais favorável. Nestes cenários o pH se encontra dentro da faixa ideal, a concentração dos íons formadores é relativamente elevada e a condutividade não foi um empecilho para a formação da estruvita. Porém, de acordo com o *software*, a concentração do íon magnésio não é a ideal e que provavelmente para a operação em escala piloto um suplemento deste íon formador seria necessário. Isto também foi observado nos testes experimentais realizados na Inglaterra. Por isso, para a operação do reator piloto e posteriormente, em escala real, a empresa adicionou magnésio com o objetivo de obter melhores rendimentos. Fato que suporta a eficiência deste método computacional.

CONCLUSÕES

O estudo comprovou a eficiência de um programa computacional gratuito para o estudo da formação de estruvita. Assim, este estudo fornece aos operadores de plantas onde há a formação deste composto, como estações de tratamento de esgoto, uma ferramenta para prever os pontos críticos para a formação deste sal e pode ser uma ferramenta na tomada de decisão para evitar tal formação.

Ademais, o presente estudo pode servir como base para outros no futuro, que visem buscar opções de efluentes para recuperação de P como estruvita e a comparação de dados práticos com este e outros *softwares* pagos e/ou específicos para tal cristal. Desta forma, será possível determinar qual deles se aproxima mais da predição da formação de estruvita quando comparados a resultados experimentais, fornecendo assim, suporte científico para o uso deles e auxiliando a implementação de novas metodologias para recuperação de fósforo, diminuindo a pressão sobre as reservas naturais finitas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio e financiamento por parte do Governo do Reino Unido, através do *Foreign & Commonwealth Office* e da Embaixada Britânica no Brasil, à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa de Minas Gerais) e ao Programa de Pós-Graduação em Saneamento Meio Ambiente e Recursos Hídricos (SMARH-UFMG) pelo apoio no desenvolvimento deste estudo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BOUROPOULOS, Nicolaos Ch; KOUTSOUKOS, Petros G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, v. 213, n. 3–4, p. 381–388, jun. 2000. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0022024800003511>>.
2. ÇELEN, Ipek *et al.* Using a chemical equilibrium model to predict amendments required to precipitate phosphorus as struvite in liquid swine manure. *Water Research*, v. 41, n. 8, p. 1689–1696, abr. 2007. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135407000401>>.
3. DOYLE, James D.; PARSONS, Simon A. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, v. 36, n. 16, p. 3925–3940, set. 2002. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135402001264>>.
4. EPA, United States Environmental Protection Agency. *MINTEQA2 Release Notes*. Disponível em: <<https://www.epa.gov/exposure-assessment-models/minteqa2-release-notes>>. Acesso em: 29 maio 2017.
5. METCALF, L.; EDDY, H.P. *Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos*. 5. ed. [S.l.]: McGraw Hill Brasil, 2015.
6. OHLINGER, KN; MAHMOOD, RJ. Struvite Scale Potential Determination Using a Computer Model. 2003, Philadelphia: [s.n.], 2003. p. 1–9. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/ascecp/v118/i40685/p267/s1>>.
7. OHLINGER, Kurt N. *et al.* Kinetics Effects on Preferential Struvite Accumulation in Wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, v. 125, n. 8, p. 730–737, ago. 1999. Disponível em: <<http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%2528ASCE%25290733-9372%25281999%2529125%253A8%2528730%2529>>.
8. OLI SYSTEMS. *OLI Studio*. Disponível em: <<http://www.olisystems.com/product-line>>. Acesso em: 29

- jan. 2017.
9. SHU, L. *et al.* An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, v. 97, n. 17, p. 2211–2216, nov. 2006. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852405005304>>.
 10. SNOEYINK, V.L.; JENKINS, D. *Water Chemistry*. 1. ed. New York, USA: Wiley, 1980.
 11. SOARES, Ana *et al.* Bio-Struvite: A New Route to Recover Phosphorus from Wastewater. *CLEAN - Soil, Air, Water*, v. 42, n. 7, p. 994–997, jul. 2014. Disponível em: <<http://doi.wiley.com/10.1002/clen.201300287>>.
 12. US GEOLOGICAL SURVEY. Phosphate Rock. *USGS Mineral Commodities Summaries*, n. 703, p. 122–123, 2005. Disponível em: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/phospmcs05.pdf>.