

Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo

Chemical precipitation of struvite: Nutrients recovery in conic fluidized bed reactor using a low-cost industrial magnesia compound

Samuel Rodrigues Castro¹, Dafne Crutchik², Juan Manuel Garrido³, Liséte Celina Lange⁴

RESUMO

O processo físico-químico da precipitação de estruvita é uma técnica que apresenta elevado potencial na remoção de nutrientes, a partir de diferentes tipologias de efluentes. O presente estudo teve por objetivo a avaliação de um composto industrial com elevado teor de magnésia e baixo custo como fonte reagente alternativa de magnésio e alcalinidade necessários ao processo de precipitação, tornando-o economicamente viável com a redução de gastos despendidos com químicos. Suspensões de $Mg(OH)_2$ foram obtidas e tiveram desempenho avaliado em função da remoção de nutrientes, a partir de um efluente sintético rico em $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$, e qualidade dos cristais gerados, com a identificação do mineral de interesse - estruvita. O experimento foi realizado em escala laboratorial utilizando reator cônico de leito fluidizado operado em semi-contínuo. O adequado controle operacional do pH (8,0-8,5) pela adição automatizada da suspensão de $Mg(OH)_2$ possibilitou uma considerável remoção de $P-PO_4^{3-}$, que atingiu valor médio igual a 93,5%. Os sólidos recuperados no processo apresentaram pureza de, aproximadamente, 84% de estruvita.

Palavras-chave: recuperação de nutrientes; precipitação química; estruvita; magnésia industrial; reagente de baixo custo; reator cônico de leito fluidizado.

ABSTRACT

The physico-chemical process of struvite precipitation is a technique that demonstrates a high potential in nutrients recovery from different kinds of wastewaters. This study aimed to evaluate the use of a low cost industrial compound with high magnesia content as alternative reagent source of magnesium ions and alkalinity required for precipitation. It was a strategy to turn the process economically viable and reduce the chemical costs. $Mg(OH)_2$ slurries were obtained and evaluated regarding the nutrients recovery from a synthetic wastewater rich in NH_4^+-N and $PO_4^{3-}-P$ and the quality of the generated crystals with the identification of the mineral of interest - the struvite. The experiment was performed in laboratory scale using a conic fluidized bed reactor in a semi-continuous operation. The proper pH control (8.0-8.5) by the automated addition of $Mg(OH)_2$ slurry allowed considerable $PO_4^{3-}-P$ removal equal to 93.5%. The recovered solids from the process showed purity of approximately 84% of struvite.

Keywords: nutrients recovery; chemical precipitation; struvite; industrial magnesia compound; low-cost reagent; conic fluidized bed reactor.

Trabalho realizado na Universidade de Santiago de Compostela - Santiago de Compostela (Galícia), Espanha.

¹Doutor em Meio Ambiente. Investigador Visitante na Universidade de Santiago de Compostela - Santiago de Compostela (Galícia), Espanha.

²Mestre em Engenharia Química. Doutoranda na Universidade de Santiago de Compostela - Santiago de Compostela (Galícia), Espanha.

³Doutor em Engenharia Química. Professor Associado do Departamento de Engenharia Química da Universidade de Santiago de Compostela - Santiago de Compostela (Galícia), Espanha.

⁴Doutora em Tecnologia Ambiental. Professora Associada do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Minas Gerais - Belo Horizonte (MG), Brasil.

Endereço para correspondência: Samuel Rodrigues Castro - Avenida Antônio Carlos, 6627 - Bloco 2 - Sala 4628 - 31270-901 - Belo Horizonte (MG), Brasil -

E-mail: samuc2000@yahoo.com.br

Recebido: 22/04/14 - **Aceito:** 22/10/14 - **Reg. ABES:** 133827

INTRODUÇÃO

A remoção de nutrientes de efluentes líquidos tem se tornado um desafio em função das maiores restrições e critérios de disposição estabelecidos pelos órgãos ambientais. Embora os tratamentos biológicos convencionais sejam economicamente interessantes para grandes volumes, muitas das vezes, não têm a eficiência desejada devido a altas concentrações de N-NH_4^+ e a presença de substâncias tóxicas. Assim, o desenvolvimento de novas técnicas na recuperação de nutrientes é essencial ao cenário atual (KUMAR & PAL, 2013).

Devido a sua alta efetividade, taxa de reação, simplicidade e sustentabilidade ambiental, a precipitação química de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é uma alternativa válida na remoção de altas concentrações de N-NH_4^+ (DI IACONI *et al.*, 2010). Uma estratégia que pode ser considerada na remoção de nutrientes, a partir de diferentes tipologias de efluentes.

Um reator destinado à precipitação química de estruvita, bem instalado e dimensionado a condições específicas da linha de tratamentos de efluentes a qual está integrado, favorece a recuperação efetiva de nutrientes e minimiza problemas operacionais associados ao processo, apresentando um considerável potencial econômico (IQBAL; BHUIYAN; MAVINIC, 2008). De acordo com Le Corre *et al.* (2009), vários estudos com foco na avaliação do potencial dessa tecnologia têm ganhado destaque.

Reatores de leitos fluidizados são mais comumente estudados. Isso ocorre devido ao fato de os tempos de retenção para os sólidos e líquidos não serem sistematicamente similares, além de apresentarem um *desing* que possibilita sua inserção como etapa adicional em linhas de tratamento de efluentes, em uma operação contínua (MANGIN & KLEIN, 2004). Segundo Myerson (2002), tais reatores favorecem o crescimento dos cristais, devido a uma menor força de cisalhamento em que as partículas estão submetidas, quando comparados a sistemas recirculados e, como vantagem, possibilitam a manipulação e o ajuste externo do gradiente de supersaturação, parâmetro termodinâmico de grande importância ao processo.

Bhuiyan, Mavinic e Koch (2008) avaliaram o desempenho de um reator de leito fluidizado na recuperação de fosfatos a partir de um efluente real da digestão anaeróbia. O grau de remoção de fosfato almejado foi atingido pelo controle do pH da operação (8,0–8,2) e das condições de supersaturação. Dentre os vários parâmetros operacionais envolvidos, a velocidade ascensional e a razão molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$ foram fatores preponderantes na manutenção do desempenho do sistema, em termos da remoção e recuperação de fósforo como *pellets* de estruvita, uma remoção cerca de 75–80% de fosfatos.

De acordo com Lew *et al.* (2010), reatores de leito fluidizado apresentam maiores dificuldades na manutenção do fluxo constante e no estado de fluidização do leito, sendo mais complexos e susceptíveis a entupimentos, quando comparados a reatores agitados. Assim, Pastor *et al.* (2008) avaliaram a influência das condições operacionais do

processo de precipitação química de estruvita em um reator agitado. Dentre os parâmetros avaliados, destaca-se o pH, tempo de retenção hidráulica (TRH) e razões estequiométricas das espécies envolvidas. Como resultado, os autores verificaram que o sistema utilizado promove a cristalização eficiente da estruvita com uma remoção de fósforo superior a 80%, favorecida pela elevação do pH e das razões estequiométricas Mg:P e N:P. Dentre os tempos de retenção hidráulica (TRH) avaliados, uma faixa de 2–11 h, verificou-se que tempos maiores promovem o crescimento das partículas.

Sabe-se que operações em contínuo atendem e se adequam melhor às necessidades reais de uma escala industrial. Nesse sentido, estudos em escala laboratorial e em escala pilo são etapas prévias importantes para a avaliação e otimização de sistemas com potencial a um *scale up*, e têm como objetivo garantir que o investimento feito seja condizente com o retorno esperado.

Uma vez que os altos custos do processo de precipitação química, como técnica de tratamento de efluentes, estão relacionados aos gastos com reagentes químicos, mais especificamente as fontes de magnésio, uma redução deve ser considerada, a fim de converter essa técnica em um processo economicamente viável (CRUTCHIK; SÁNCHEZ; GARRIDO, 2013; LAHAV *et al.*, 2013).

De acordo com Huang *et al.* (2010, 2011), o uso de fontes renováveis e de baixo custo de fosfato e magnésio é uma alternativa interessante para a redução de custos referentes ao processo de precipitação química da estruvita. Os autores avaliaram o uso de magnésia (MgO), obtida pela decomposição térmica da magnesita natural (MgCO_3), e brucita (Mg(OH)_2) como fontes alternativas de íons de magnésio e alcalinidade necessários à precipitação química de estruvita a partir de um efluente oriundo do processo de separação de terras raras. Através de uma análise econômica, os autores verificaram que os custos de operação podem ser reduzidos em cerca de 34% utilizando magnesita decomposta. Esse último reagente apresentou, ainda, uma maior taxa de reação, quando comparado à magnesita.

Diante do exposto, o presente estudo teve por objetivo avaliar a precipitação química como técnica de recuperação de nutrientes, N-NH_4^+ e P-PO_4^{3-} , pela geração de cristais de estruvita. Para isso, um composto industrial de magnésia, de baixo custo (aproximadamente 80% MgO) foi empregado como fonte reagente alternativa em uma operação semi-contínua realizada em reator cônico, que mescla conceitos e fundamentos específicos de reatores de leito fluidizado e reatores agitados.

METODOLOGIA

Reação de hidratação do MgO

No presente estudo foi avaliado um composto industrial produzido por Magnesitas de Rubián S.A., empresa localizada em Lugo na Galícia,

Espanha. Tal composto, potencial reagente alternativo à precipitação química de estruvita por conter elevado teor de MgO (aproximadamente 80%), é conhecido comercialmente como *Magal TC*. Tem preço aproximado de € 350,00 a tonelada, é resultado da calcinação do $MgCO_3$ a temperaturas inferiores a 1.000°C e foi utilizado em uma reação prévia de hidratação para a obtenção de suspensões de $Mg(OH)_2$.

As reações de hidratação do MgO foram realizadas pela adição de 612,5 g de sólidos em 700 mL de solução 0,1 M de acetato de magnésio (Mg-Acet), condições encontradas dentro da faixa ótima de reação descrita na literatura (APHANE; VAN DER MERWE; STRYDOM, 2009; MATABOLA *et al.*, 2010; RICHMOND & GUTOWSKI, 1999).

As reações ocorreram em um Becker de vidro imerso em banho de água termostaticado a $80 \pm 2^\circ C$, sob agitação contínua de 200 rpm. O tempo inicial de reação foi definido quando as primeiras partículas de MgO foram introduzidas ao meio. Amostras foram coletadas ao final da etapa de hidratação (360 minutos de reação), imediatamente resfriadas e submetidas a análises de caracterização (CASTRO, 2014).

As amostras coletadas ao final do processo foram sujeitas à análises de pH, pHmetro modelo *Crison pH 25*, e a avaliação da taxa percentual de conversão do MgO ao $Mg(OH)_2$, determinada de acordo com a variação gravimétrica das massas dos sólidos, em triplicata. Essa última análise foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Birchal, Rocha e Ciminelli (2000), descrita pela Equação 1:

$$\% \text{ Conversão ao } Mg(OH)_2 = 100 \cdot \left(\frac{m_f - m_i}{m_i} \right) \cdot \frac{M_{MgO}}{M_{H_2O}} \quad (1)$$

onde m_f e m_i são as massas finais e iniciais dos sólidos, respectivamente, e M se refere à massa molar dos compostos em questão.

As suspensões de $Mg(OH)_2$ foram, ainda, caracterizadas por densidade e sólidos suspensos totais (SST) a fim de se realizar a quantificação adequada do consumo desse reagente em cada uma das operações (APHA; AWWA; WEF, 2005).

Análises de identificação da fase sólida foram realizadas por Difração de Raios-X (DRX) em difratômetro de pó tipo *Phillips*, equipado com uma unidade de controle *Phillips "PW1710"*, goniômetro *Vertical Phillips "PW1820/00"* e gerador *FR590 Enraf Nonius*. O instrumento foi equipado com monocromador de grafite para feixe difratado e fonte de radiação de Cobre ($\lambda (K_{\alpha 1}) = 1,5406 \text{ \AA}$), operado a 40 kV e 30 mA. O perfil da difração de Raios-X das amostras foi obtido medindo a resposta de cintilação para a radiação de $Cu K_{\alpha}$ versus o valor do ângulo 2θ , que variou de 2 a 65° .

O software *HighScore Plus 3.0d* foi utilizado na comparação dos picos obtidos pela análise de DRX da amostra com cartas padrão do banco de dados do sistema, facilitando a identificação das fases presentes e possibilitando uma análise semi-quantitativa da amostra analisada — método denominado Razão das Intensidades de Referência (CHUNG, 1974).

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada na análise da morfologia das superfícies das partículas. O equipamento utilizado nessa análise foi um microscópio *LEO-435VP*, acoplado a uma microanálise de Raios-X (EDS, *Oxford 300*), empregando aumentos de 1.000 a 10.000 vezes.

As suspensões de $Mg(OH)_2$ obtidas foram avaliadas como fonte de íons de magnésio e alcalinidade no processo de precipitação química de estruvita através do sistema de reação descrito no tópico a seguir.

Precipitação química de estruvita

O sistema de reação, operado em escala laboratorial, é demonstrado na Figura 1. Trata-se de um reator cônico, de leito fluidizado, submetido a uma agitação mecânica mantida a 80 rpm, e operado de forma semi-contínua, 8 horas/dia, à temperatura ambiente de $20 \pm 3^\circ C$.

Toda a alimentação foi realizada pela base do reator, com capacidade volumétrica de 1,8 L. Uma solução rica em nitrogênio e fósforo foi alimentada continuamente durante o período de operação, a uma vazão de 2 L.h^{-1} . Os teores dos nutrientes na alimentação foram estipulados de forma a simular efluentes da digestão anaeróbia de uma estação real de tratamento de águas residuárias localizada em Guillarei/Tui na Espanha. Utilizou-se NH_4Cl e KH_2PO_4 , reagentes sintéticos, como fontes de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente (CASTRO, 2014).

Amostras da solução sintética de alimentação foram analisadas em triplicata por colorimetria em termos de $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$, de acordo com o *Standard Methods* — métodos 4.500-P e 4.500-NH₃ (APHA; AWWA; WEF, 2005). Os resultados foram utilizados na avaliação do percentual de remoção dos nutrientes a partir da análise das amostras tomadas no efluente do processo.

A suspensão de $Mg(OH)_2$, obtida pela reação de hidratação do MgO industrial, foi utilizada como fonte de íons de magnésio e alcalinidade, sendo alimentada de acordo com o monitoramento e controle automatizado de pH, mantido continuamente.

Assim, o pH foi monitorado através de pHmetro portátil (*HACH HQ40d*) possuindo sistemas *data logger* e de controle automatizado, dentro da faixa previamente estabelecida. Assim, quando o pH atingia o limite inferior, a bomba peristáltica, responsável pela alimentação da suspensão, era acionada e o pH elevado ao valor limite superior. O volume adicionado diariamente foi verificado a fim de quantificar o consumo desse reagente alternativo e realizar os balanços de material.

O efluente do reator foi destinado a um tanque de homogeneização onde amostras diárias, ao final da operação, foram coletadas e destinadas à avaliação da remoção dos nutrientes e análise do desempenho do sistema.

Esse reator cônico, destinado à precipitação química de estruvita, foi operado sob duas distintas condições de alimentação, assim denominadas: *Etapa 1* e *Etapa 2*. O resumo das principais condições operacionais é apresentado na Tabela 1.

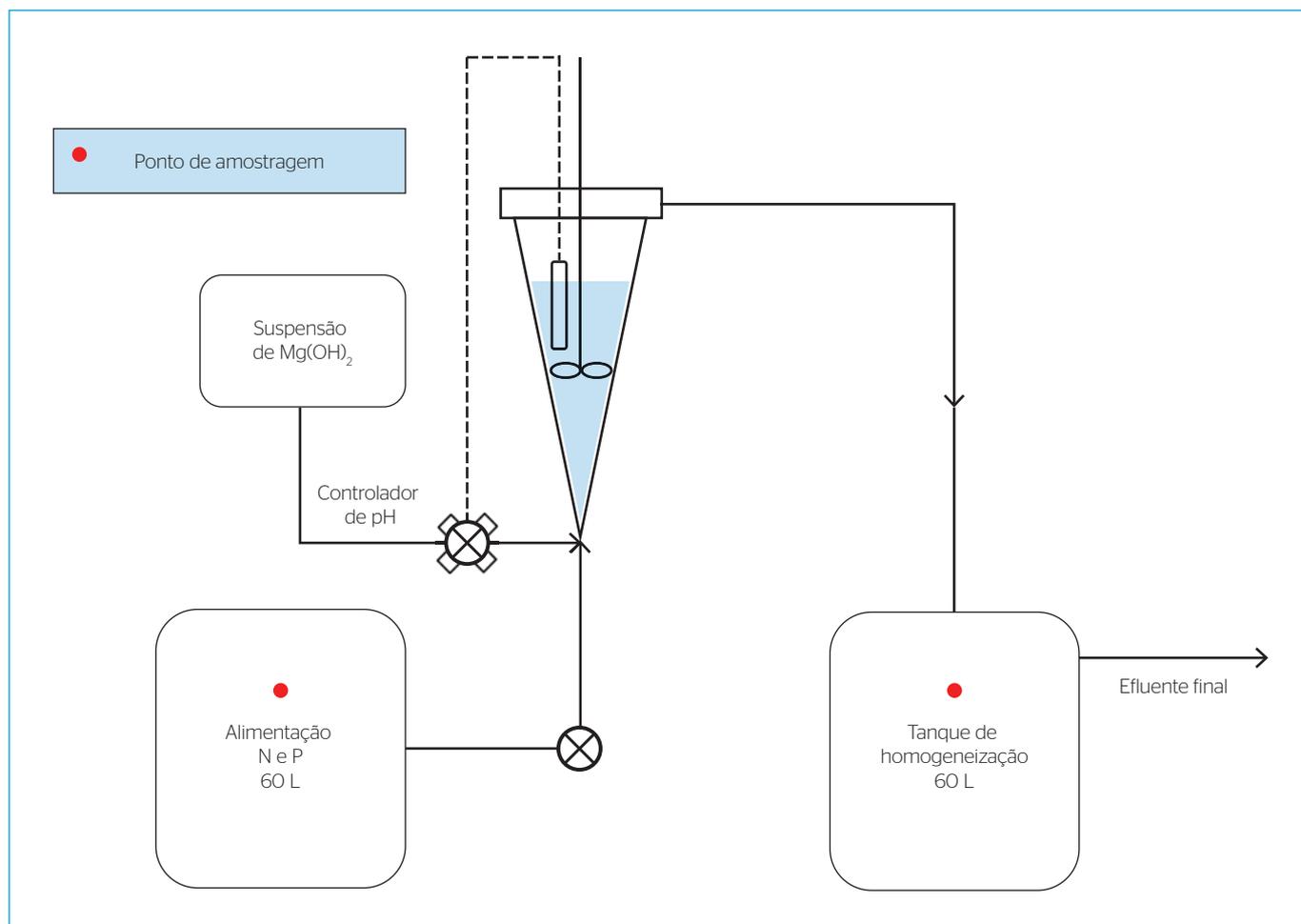


Figura 1 - Sistema operacional de precipitação química (reator cônico de leito fluidizado).

Tabela 1 - Condições operacionais empregadas nas etapas operacionais de precipitação química em reator cônico de leito fluidizado.

| Parâmetro | Etapas 1 | Etapas 2 |
|--|----------|----------|
| Controle de pH | 8,0-8,1 | |
| TRH (min) | 51 | |
| Tempo de Reação (min) | 4 | 11 |
| [P-PO ₄ ³⁻] (mg.L ⁻¹) | 62 | 62 |
| [N-NH ₄ ⁺] (mg.L ⁻¹) | 280 | 112 |

Destaca-se que, em uma primeira etapa trabalhou-se com uma relação NH₄⁺:PO₄³⁻ mais alta, cerca de 4,5 vezes; e, em uma segunda etapa, baixou-se essa relação para 1,8 de forma a avaliar a influência do teor de NH₄⁺ alimentado na remoção de P-PO₄³⁻.

Os sólidos obtidos foram filtrados (filtro milipore AP-40), lavados com água destilada e secos a 40°C até manterem massa constante. Amostras foram analisadas por DRX e MEV/EDS para a possível identificação do mineral de interesse - estruvita. Realizou-se, ainda, uma análise semi-quantitativa, com o uso do software *HighScore Plus 3.0d*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Reação de hidratação do MgO

De acordo com informações obtidas através do fornecedor, a Tabela 2 apresenta uma caracterização do composto de MgO industrial, utilizado na presente etapa do estudo.

Com as reações de hidratação, obteve-se suspensões de considerável teor de Mg(OH)₂, utilizadas como fontes reagentes alternativas de alcalinidade e íons de magnésio, nas operações semi-contínuas dos sistemas de precipitação química de estruvita.

A Tabela 3 apresenta dados médios de alguns importantes parâmetros de caracterização das suspensões obtidas.

Com a análise dos resultados apresentados na Tabela 3, pode-se observar uma conversão média de MgO a Mg(OH)₂, igual a 50,6%, resultado calculado a partir da Equação 1 que, segundo Birchall, Rocha e Ciminelli (2000), provê uma boa estimativa da conversão do MgO a Mg(OH)₂ para amostras com elevada teor de magnésia, tais como a utilizada nesse ensaio.

Assim, com uma suspensão contendo 52,8% de sólidos, obteve-se um reagente alternativo à precipitação química de estruvita que, por

grama, fornece ao meio reacional 212 mg de $Mg(OH)_2$. De acordo com Ruddle (2013), Mg-Acet utilizado na etapa de hidratação, aumenta a reatividade do MgO e $Mg(OH)_2$, além de contribuir na estabilidade da suspensão obtida com a evolução do tempo.

A Figura 2, demonstra um resultado qualitativo das análises de MEV e DRX da suspensão de $Mg(OH)_2$, obtida pela reação de hidratação do MgO industrial.

Na Figura 2A, a morfologia das partículas se encontra conforme resultados observados por Rocha, Mansur e Ciminelli (2004) e corroboram o mecanismo de hidratação por eles proposto. No presente caso, com a reação de hidratação ocorrendo a 80°C, a hidratação da magnésia parece ser inicialmente governada pela dissolução do MgO (controle químico). Com o decorrer da reação, a superfície e os poros das partículas são progressivamente cobertas pelo hidróxido produzido, alterando a porosidade do sólido. Como resultado, a difusão da água é prejudicada no interior das partículas, fato que reduz a velocidade da reação (controle difusivo). Segundo tais autores, é difícil a identificação de reagentes (MgO) e produtos ($Mg(OH)_2$) pelas análises de MEV pois, em altas temperaturas de hidratação, as partículas se tornam bastante compactas.

No estudo de Rocha, Mansur e Ciminelli (2004), uma mudança do controle químico para difusivo foi observada na hidratação da magnésia (com teor aproximado de 98% de MgO), quando a reação atingiu 60% de conversão do óxido para o hidróxido, resultado superior à conversão obtida nessa etapa, possivelmente, em função da pureza magnésia utilizada.

Uma análise das suspensões de $Mg(OH)_2$ por EDS identificou a presença de elementos como ferro, alumínio, silício, titânio, cálcio e potássio, oriundos do MgO industrial utilizado nas reações de hidratação, conforme já previsto pela caracterização apresentada pelo fornecedor.

Uma análise mais criteriosa do difratograma disponível na Figura 2B foi possível através do software *HighScore Plus 3.0d*, que possibilitou

uma análise semi-quantitativa da suspensão de $Mg(OH)_2$, gerando resultados demonstrados na Figura 3.

Precipitação química da estruvita

Com aproximadamente 20 dias de operação, obteve-se os resultados apresentados na Figura 4, que demonstra o monitoramento do pH, além das concentrações de $P-PO_4^{3-}$ na alimentação e no efluente, o

Tabela 2 - MgO industrial utilizado na obtenção de suspensões de $Mg(OH)_2$ empregadas como fonte reagente alternativa nas reações de precipitação (Caracterização).

| MgO | |
|--------------------------------|----------------|
| Parâmetro | Composição (%) |
| MgO | 80,47 |
| SiO ₂ | 9,71 |
| CaO | 3,03 |
| Fe ₂ O ₃ | 2,46 |
| Al ₂ O ₃ | 1,80 |
| MnO | 0,13 |
| TiO ₂ | 0,065 |

Tabela 3 - Suspensões de $Mg(OH)_2$ obtidas em etapa de hidratação de MgO (Caracterização).

| Parâmetro | Suspensão $Mg(OH)_2$ |
|----------------------------------|----------------------|
| pH | 8,87 |
| Densidade (kg.L ⁻¹) | 1,41 |
| Conversão a $Mg(OH)_2$ (%) | 50,6 |
| SST (%) | 52,8 |
| $Mg(OH)_2$ (kg) / Suspensão (kg) | 0,212 |

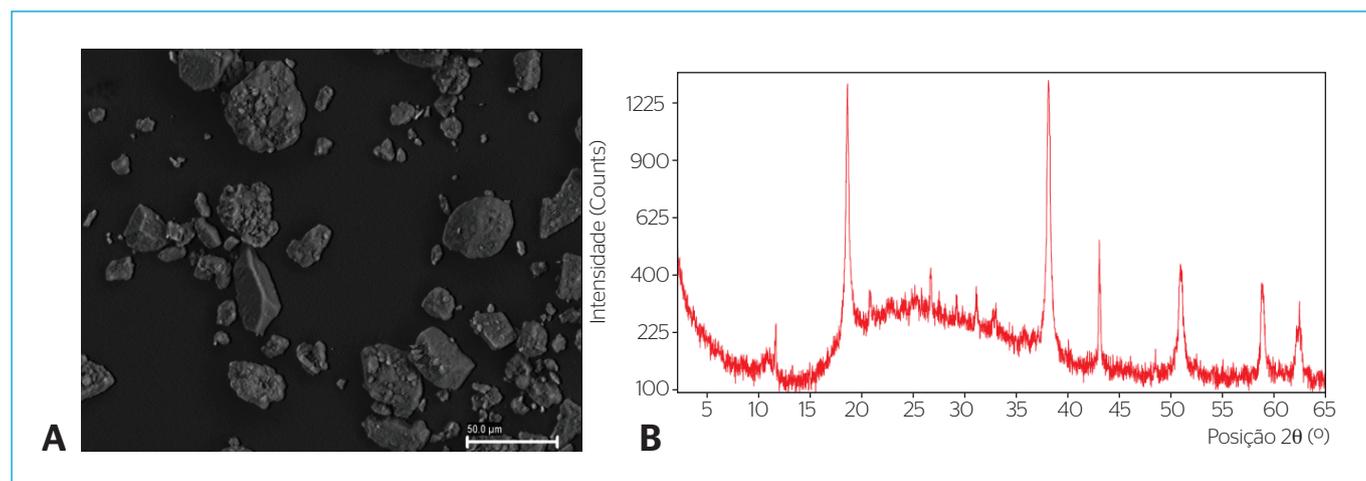


Figura 2 - Análise da suspensão de $Mg(OH)_2$ obtida na etapa de hidratação do MgO e utilizada como fonte reagente alternativa nas reações de precipitação química: (A) Microscopia Eletrônica de Varredura; e (B) Difração de Raios-X.

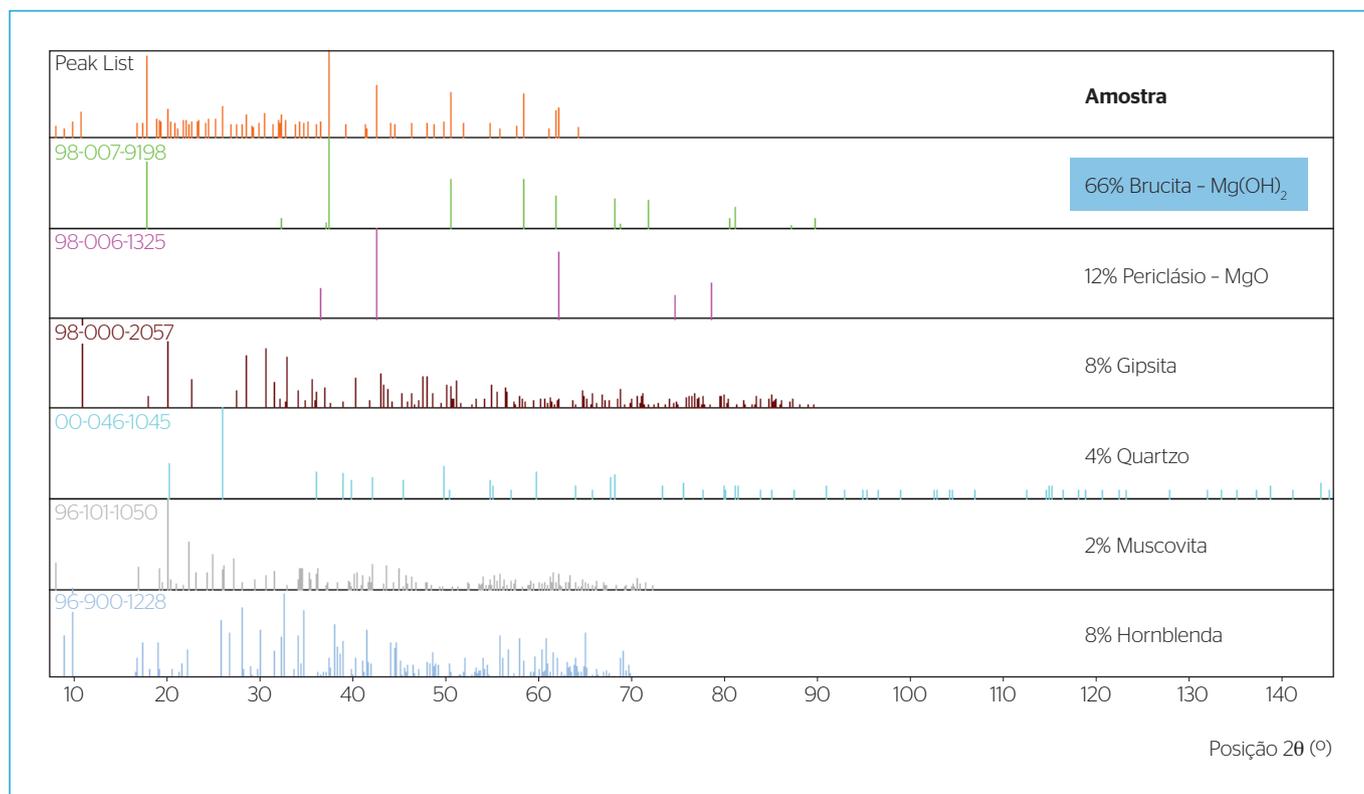


Figura 3 - Análise semi-quantitativa da suspensão de $Mg(OH)_2$ obtida na etapa de hidratação do MgO : comparação do difratograma da amostra obtida com padrões do banco de dados do sistema.

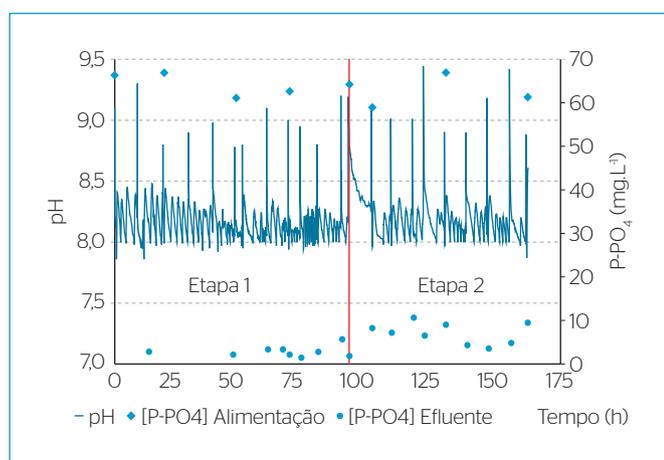


Figura 4 - Reator cônico de leito fluidizado. Monitoramento do pH e das concentrações de fósforo, alimentação e efluente, ao longo da operação de precipitação química.

que possibilita uma avaliação da remoção de nutrientes através do processo de precipitação química de estruvita.

Um bom controle do pH foi observado, pela adição controlada da suspensão de $Mg(OH)_2$, que se manteve em uma faixa de 8,0–8,5, apresentando maiores variações no *startup* diário das operações, com picos que indicam um resíduo da suspensão no meio reacional, adicionada em excesso, e que permanecia sem reagir ao final da operação.

O comportamento do pH, demonstrado na Figura 4, dá indícios da formação de moléculas de estruvita uma vez que íons H^+ são subprodutos dessa reação de precipitação química e, quando liberados no meio reacional, promovem uma queda nos valores (STRATFUL; SCRIMSHAW; LESTER, 2001). Essa queda no pH está diretamente relacionada à taxa de formação do mineral de interesse e ao consumo de íons de magnésio, inseridos no meio reacional através da suspensão de $Mg(OH)_2$ que age, ainda, como fonte de alcalinidade (LE CORRE *et al.*, 2009).

Os percentuais médios de remoção de nutrientes, $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$, obtidos nas duas etapas são apresentados na Figura 5.

Outra análise pode ser realizada em termos da estequiometria da estruvita, que em sua estrutura apresenta 1 mol de NH_4^+ e 1 mol de PO_4^{3-} . Na *Etapa 1*, obteve-se remoções médias de $14,9 \pm 1,2\%$ de $N-NH_4^+$ e $95,5 \pm 2,0\%$ de $P-PO_4^{3-}$, resultados que correspondem, em termos molares, a 2,98 e 1,91 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Já avaliando os resultados obtidos na *Etapa 2*, a remoção média de nutrientes atingiu valores de $26,3 \pm 3,7\%$ de $N-NH_4^+$ e $91,5 \pm 4,9\%$ de $P-PO_4^{3-}$, resultados que correspondem a remoções de 2,10 e 1,83 mmol de NH_4^+ e PO_4^{3-} , respectivamente. Para os dois casos, observa-se uma coerência nos resultados em função da formação de estruvita, que demonstram uma razão estequiométrica $NH_4^+ : PO_4^{3-}$ muito próxima de 1,0. Por se tratar da unidade trabalhada, a diferença pode ser facilmente explicada por possíveis erros operacionais de pesagem, transferências de frascos e/ou análises.

Uma vez que a fragilidade do processo de precipitação química da estruvita como método de remoção de nutrientes está relacionada aos elevados custos dos reagentes envolvidos, mais especificamente as fontes de magnésio, avaliou-se a eficiência do processo em termos do consumo da suspensão de $Mg(OH)_2$. Os resultados são apresentados na Tabela 4.

Na *Etapa 1* foi observado um consumo mássico de 5,6 kg de $Mg(OH)_2$, contido na suspensão hidratada, por quilograma de $P-PO_4^{3-}$ removido, através da precipitação química. Na *Etapa 2* foi observado um consumo inferior, cerca de 3,0 kg de $Mg(OH)_2$, contido na suspensão hidratada, por quilo de $P-PO_4^{3-}$ removido.

Em termos estequiométricos, como é de se esperar em função da reação de precipitação química da estruvita, uma relação equimolar de $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$ (igual a 1,0) apresenta uma condição de idealidade, onde todo o magnésio adicionado ao meio reacional é consumido na obtenção dos cristais.

Assim, a *Etapa 2* apresentou uma condição operacional que resultou em um valor para essa relação de, aproximadamente, 1,6. Destaca-se, ainda, que a redução da relação $NH_4^+:PO_4^{3-}$ alimentada na *Etapa 2* pode ter contribuído na redução do consumo do reagente de magnésio, na mesma proporção, em quase pela metade.

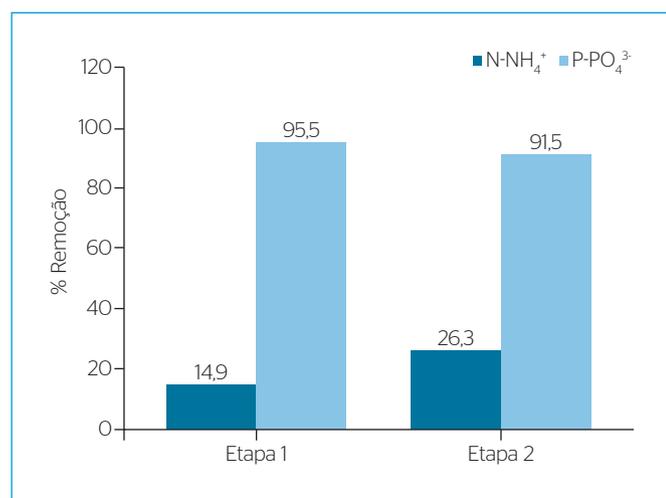


Figura 5 - Reator cônico: percentual de remoção de nutrientes, $N-NH_4^+$ e $P-PO_4^{3-}$ com a utilização de fonte reagente alternativa na operação de precipitação química em reator cônico de leito fluidizado.

Tabela 4 - Índices de consumo das suspensões de $Mg(OH)_2$ nas diferentes etapas operacionais de precipitação química.

| Eficiência | Etapa 1 | Etapa 2 |
|---|---------|---------|
| kg- $Mg(OH)_2$ adicionado / kg-($P-PO_4^{3-}$) precipitado | 5,6 | 3,0 |
| Mol $Mg(OH)_2$ adicionado / mol-($P-PO_4^{3-}$) precipitado | 3,0 | 1,6 |

Segundo Crutchik e Garrido (2011), essa constatação pode ser explicada através do equilíbrio $NH_4^+ + NH_3 + H^+$. Com uma maior concentração de NH_4^+ , tem-se uma maior concentração de NH_3 no meio reacional, além de íons H^+ . A suspensão de $Mg(OH)_2$, que também atua como fonte de alcalinidade, necessária à precipitação química da estruvita, reage com os íons de H^+ provenientes desse equilíbrio, que elevam o consumo da alcalinidade destinada à precipitação. Assim, uma relação $NH_4^+:PO_4^{3-}$ excessiva na alimentação, acarreta maiores gastos referentes ao consumo da suspensão de $Mg(OH)_2$ como fonte reagente alternativa ao processo de precipitação química da estruvita.

Amostras de sólidos foram tomadas periodicamente e analisadas por microscopia ótica. Com uma elevada fração de finos, não demonstraram um crescimento considerável dos cristais ao longo da operação, fato que pode estar relacionado com as forças de cisalhamento geradas pelo sistema de agitação e fluidização do leito. A agitação do reator foi mantida durante 24 horas por dia, mesmo com a alimentação ocorrendo apenas durante as 8 horas de operação, a fim de evitar a sedimentação e compactação do leito. Esse último fato também pode ter comprometido a etapa de crescimento dos cristais.

Uma amostra homogênea dos sólidos, recuperados no leito do reator ao final do período da operação, foi processada e destinada, adequadamente, a análises instrumentais para a identificação das fases presentes. A Figura 6 demonstra um resultado qualitativo das análises de MEV e DRX dos cristais recuperados no final da operação.

Os resultados das análises indicam que a configuração desse sistema e o *desing* do reator não favorecem o crescimento dos cristais, apesar de demonstrarem uma grande eficiência para a remoção de nutrientes. As fotos das amostras corroboram essa constatação (Figura 6A), já que demonstram pequenas formações cristalinas, da ordem de micrometros, que podem ter acontecido devido à ação de forças cisalhantes presentes no meio reacional. Partículas maiores também apresentam uma morfologia com quinas e pontas levemente arredondadas, o que comprova o fato. Pode-se observar, ainda, vários núcleos de cristalização, sistemas *ortorrômicos*, que indicam a formação da estruvita.

De acordo com Stratful, Scrimshaw e Lester (2004), o excesso de NH_4^+ garante a formação da estruvita e, segundo Crutchik e Garrido (2011), uma elevada razão estequiométrica $NH_4^+:PO_4^{3-}$ promove a precipitação preferencial desse cristal e inibe a precipitação de fosfatos amorfo de cálcio e magnésio.

Uma análise dos sólidos por EDS identificou, ainda, traços de elementos como alumínio, silício, cálcio, potássio e ferro, que podem ser oriundos do MgO industrial utilizado no preparo das suspensões de $Mg(OH)_2$, fonte reagente alternativa.

Uma análise mais criteriosa do difratograma apresentado na Figura 6B também foi possível através do software *HighScore Plus 3.0d*. A Figura 7 demonstra com detalhes a comparação dos picos obtidos no difratograma da amostra com padrões do banco de dados do sistema. Tal fato possibilitou uma análise semi-quantitativa da amostra

analisada com a comprovação da formação majoritária de estruvita em um considerável grau de pureza, cerca de 84%.

Segundo Capdevielle *et al.* (2013), a composição dos sólidos coletados pode ser avaliada, ainda, por cromatografia iônica, após dissolução ácida dos sólidos recuperados, e espectroscopia Raman.

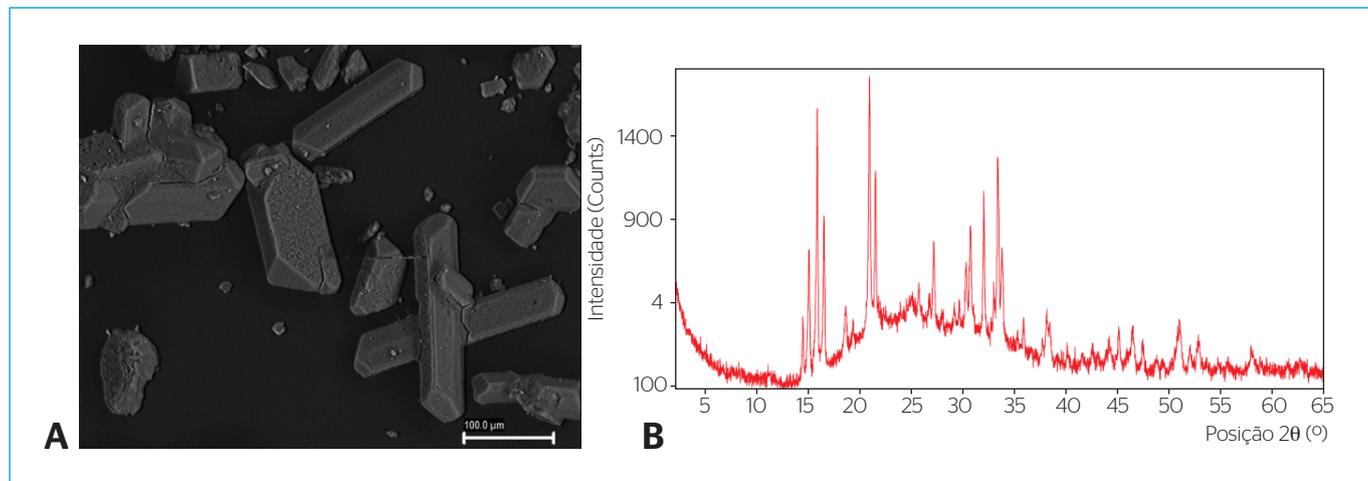


Figura 6 - Análise dos sólidos recuperados ao final da operação de precipitação química em reator cônico de leito fluidizado: (A) Microscopia Eletrônica de Varredura; e (B) Difração de Raios-X.

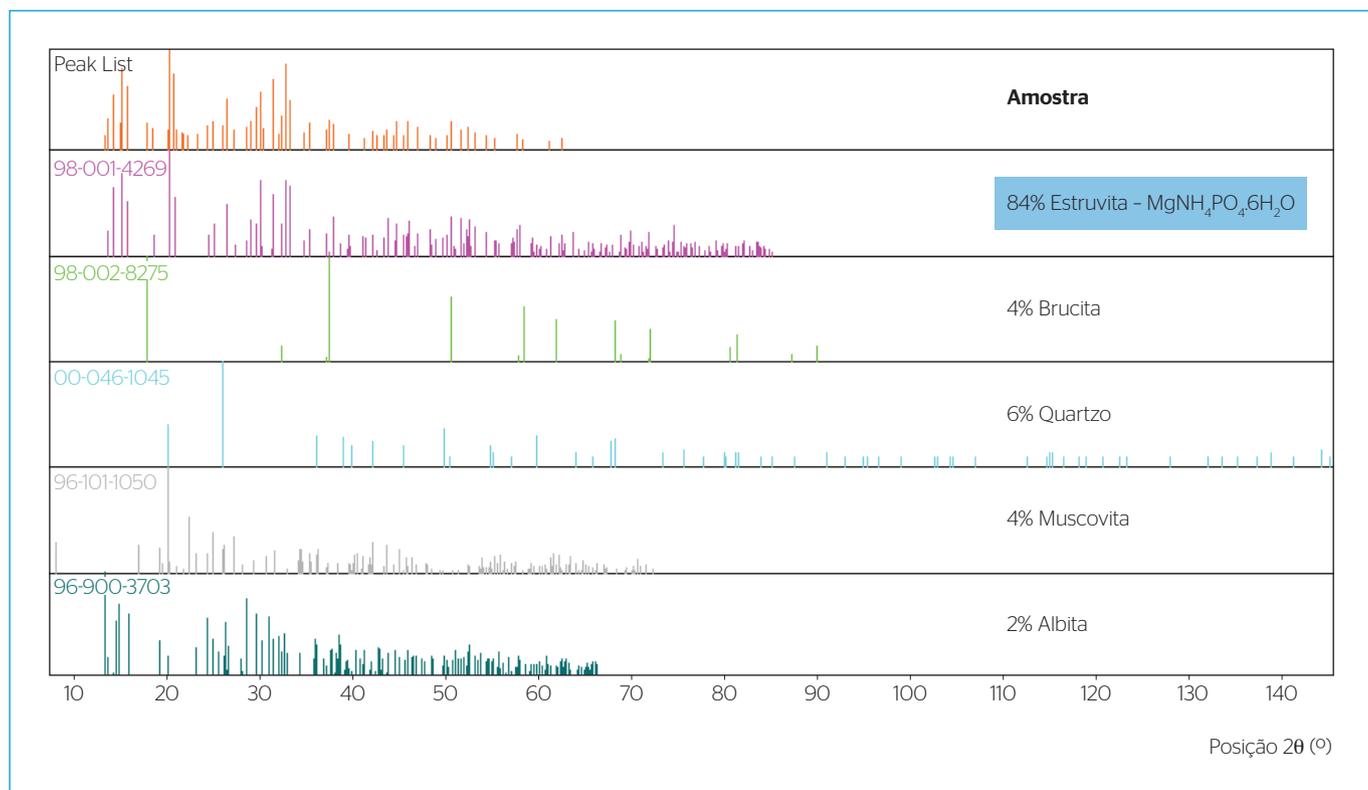


Figura 7 - Análise semi-quantitativa dos sólidos recuperados ao final da operação de precipitação química: comparação do difratograma da amostra obtida com padrões do banco de dados do sistema.

CONCLUSÕES

A partir do presente estudo tem-se como principais conclusões:

- A etapa de hidratação da magnésia industrial, em solução de MgAcet promoveu a conversão de MgO a Mg(OH)₂ em uma taxa de 50,6%, gerando uma suspensão que, por grama, apresentou 212 mg de Mg(OH)₂ e foi utilizada como fonte reagente alternativa no processo de precipitação;
- A operação semi-contínua de precipitação química no reator cônico, utilizando a suspensão de Mg(OH)₂ como fonte reagente alternativa de íons de magnésio e alcalinidade, promoveu consideráveis remoções de nutrientes, atingindo valores médios de 93,5% para P-PO₄³⁻;
- Com a operação no reator cônico, foi possível verificar que a diminuição da razão estequiométrica NH₄⁺:PO₄³⁻ alimentada contribuiu

no menor consumo da fonte de alcalinidade e, conseqüentemente, na redução dos gastos com esse reagente;

- Análises instrumentais dos sólidos obtidos comprovaram a formação de pequenos cristais de estruvita, em considerável grau de pureza, o que potencializa seu emprego como fertilizante.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pelo suporte financeiro concedido, além do BIOGROUP-USC/ES, na pessoa do Prof. Juan M. Lema, pelo intercâmbio que culminou no desenvolvimento do presente trabalho.

REFERÊNCIAS

- APHA - American Public Health Association; AWWA - American Water Works Association; WEF - Water Environment Federation. (2005) *Standard methods for the examination of water and wastewater* - 21 ed. Washington, DC: APHA.
- APHANE, M.E.; VAN DER MERWE, E.M.; STRYDOM, C.A. (2009) Influence of hydration time on the hydration of MgO in water and in a magnesium acetate solution. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 96, n. 3, p. 987-992.
- BHUIYAN, M.I.H.; MAVINIC, D.S.; KOCK, F.A. (2008) Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach. *Water Science and Technology*, v. 57, n. 2, p. 175-181.
- BIRCHAL, V.S.S.; ROCHA, S.D.F.; CIMINELLI, V.S.T. (2000) The effect of magnesite calcination conditions on magnesia hydration. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 14-15, p. 1629-1633.
- CAPDEVIELLE, A.; SÝKOROVÁ, E.; BISCANS, B.; BÉLINE, F.; DAUMER, M-L. (2013) Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater - Determination of the optimal process parameters. *Journal of Hazardous Materials*, v. 244-245, p. 357-369.
- CASTRO, S.R. (2014) *Precipitação de Estruvita: Recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes*. Tese (Doutorado em Meio Ambiente) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- CHUNG, F.H. (1974) Quantitative interpretation of X-ray diffraction patterns. I. Matrix-flushing method of quantitative multicomponent analysis. *Journal of Applied Crystallography*, v. 7, p. 519-525.
- CRUTCHIK, D. & GARRIDO, J.M. (2011) Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. *Water Science and Technology*, v. 64, n. 12, p. 2460-2467.
- CRUTCHIK, D.; SANCHÉZ, A.; GARRIDO, J.M. (2013) Simultaneous and experimental validation of multiple phosphate precipitates in a saline industrial wastewater. *Separation and Purification Technology*, v. 118, p. 81-88.
- DI IACONI, C.; PAGANO, M.; RAMADORI, R.; LOPEZ, A. (2010) Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 6, p. 1732-1736.
- HUANG, H.M.; XIAO, X.M.; YANG, L.P.; YAN, B. (2010) Removal of ammonium as struvite using magnesite as a source of magnesium ions. *Water Practice and Technology*, v. 5, n. 1, p. 1-9.
- HUANG, H.M.; XIAO, X.M.; YANG, L.P.; YAN, B. (2011) Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation. *Water Science and Technology*, v. 63, n. 3, p. 468-474.
- IQBAL, M.; BHUIYAN, M.I.H.; MAVINIC, D. S. (2008) Assessing struvite precipitation in a pilot-scale fluidized bed crystallizer. *Environmental Technology*, v. 29, n. 11, p. 1157-1167.
- KUMAR, R. & PAL, P. (2013) Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. *Journal of Cleaner Productions*, v. 43, p. 59-70.
- LAHAV, O. TELZHENSKY, M.; ZEWUHN, A.; GENDEL, Y.; GERTH, G.; CALMANO, W.; BIRNHACK, L. (2013) Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 103-110.
- LE CORRE, K.S. VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S.A. (2009) Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 39, n. 6, p. 433-477.

- LEW, B.; PHALAH, S.; SHEINDORF, C.; KUMMEL, M.; REBHUN, M.; LAHAV O. (2010) Favorable operating conditions for obtaining high-value struvite product from sludge dewatering filtrate. *Environmental Engineering Science*, v. 27, n. 9, p. 733-741.
- MANGIN, D. & KLEIN, J.P. (2004) Fluid dynamic concepts for a phosphate precipitation reactor design. In: VALSAMI-JONES, E. (Ed.). *Phosphorus in environmental technologies: Principles and applications*. London: IWA Publishing, p. 358-400.
- MATABOLA, K.P. VAN DER MERWE, E.M.; STRYDOM, C.A.; LABUSCHAGNE, F.J.W. (2010) The influence of hydrating agents on the hydration of industrial magnesium oxide. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 85, n. 12, p. 1569-1574.
- MYERSON, A.S. (2002) *Handbook of industrial crystallization*. Oxford: Butterworth-Heinemann, p. 13.
- PASTOR, L. MANGIN, D.; BARAT, R.; SECO, A. (2008) A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 14, p. 6285-6291.
- RICHMOND, A. & GUTOWSKI, R.J. (1999) *Process for producing stabilized magnesium hydroxide slurries*. U.S. 5989517.
- ROCHA, S.D.F.; MANSUR, M.B.; CIMINELLI, V.S.T. (2004). Kinetics and mechanistic analysis of caustic magnesia hydration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 79, n. 8, p. 816-821.
- RUDDLE, D. (2013) *The recovery of phosphorus as struvite from synthetic wastewater using industrial magnesium hydroxide*. Thesis (Master of Science in Environmental Engineering) – School of Civil and Engineering and Geosciences, Newcastle University, 2013.
- STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M.D.; LESTER, J.N. (2001) Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. *Water Research*, v. 35, n. 17, p. 4191-4199.
- STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J.N. (2004) Removal of struvite to prevent problems associated with its accumulation in wastewater treatment works. *Water Environmental Research*, v. 76, n. 5, p. 437-443.