# II-549 - EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE IONS DE MAGNÉSIO E pH NA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO NA FORMA DE ESTRUVITA, A PARTIR DE UM SOBRENADANTE DE UM DIGESTOR ANAERÓBIO DE LODO

**Juan Carlos López Carmona**[(1)]
Engenheiro Sanitário pela Universidade de Antioquia. Estudante de mestrado em Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP/USP).
**Roque Passos Piveli**[(1)]
Engenheiro Civil pela Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo (EESC/USP). Mestrado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola de Engenharia de São Carlos (EESC/USP). Doutorado em Engenharia Hidráulica e Saneamento pela Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP/USP). Professor titular a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EP/USP).

**Endereço**[(1)]**:** Av. Professor Almeida de Prado, 271 Cidade Universitária – Butantã – São Paulo – SP – CEP 05508-900 – Brasil – Tel +55 (11) 3091 5582 – e-mail: juanlopez679@usp.br

## RESUMO

O processo de eutrofização de águas tem-se tornado uma preocupação crescente e as companhias de saneamento precisam se preparar para que as estações de tratamento de esgoto possuam capacidade de remover nitrogênio e fósforo do esgoto. No caso do fósforo, há também preocupação com sua reserva mundial, por tratar-se de um recurso finito que se transfere progressivamente do solo para as águas até que atinjam os oceanos.
Atualmente, uma das técnicas usadas para a recuperação de fósforo de esgoto sanitário consiste na precipitação de estruvita ($MgNH_4PO_46H_2O$). Neste trabalho foram estudadas condições que influenciam a formação de estruvita, através de um desenho fatorial de $3^2$, no qual foram avaliadas o pH e a concentração de magnésio. Nove experimentos foram realizados com o efluente de um digestor anaeróbio de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto. Altas eficiências de remoção de fósforo foram alcançadas, acima de 80% do fósforo solúvel. Análises de difração de raios X realizadas ao precipitado constataram a formação de estruvita.

**PALAVRAS-CHAVE:** Remoção de nutrientes, Recuperação de fósforo, Estruvita, Difração de raios X.

## INTRODUÇÃO

O fósforo nos esgotos sanitários é, principalmente, proveniente de detergentes, excretas de origem humana e despejos industriais. Desconsiderando os despejos industriais, devido ao alto grau de variabilidade de efluentes, no Brasil, os esgotos sanitários apresentam concentrações de fósforo normalmente na faixa de 6 a 10 mg P/L. De acordo com Alem Sobrinho (1991), em São Paulo, a concentração média de fósforo é de 3 a 4 mg P/L, podendo chegar a 8 mg P/L nas épocas sem chuva.

Na década de 1960, foi observada, em algumas estações de tratamento, a peculiar característica de remover biologicamente o fósforo dos esgotos através da retirada do lodo excedente. A partir disso, o fenômeno começou a ser estudado em profundidade e foram propostas várias configurações de tratamento que apresentam essa característica. Van Haandel e Marais (1999) propuseram o sistema UCT (University of Cape Town), nele ocorre remoção de nitrogênio via desnitrificação e a quantidade de fósforo acumulado pela biomassa é muito mais alta do que o fósforo que pode acumular em um lodo ativado convencional. De acordo com Pastor et al. (2010), a remoção biológica de fósforo a partir do lodo de excesso é um dos processos mais adequados para a recuperação de fósforo.

Finalmente, após a digestão anaeróbia do lodo, o líquido é drenado e encaminhado para um reator de precipitação para tentar recuperar o fósforo na forma de estruvita ($MgNH_4PO_46H_2O$) mediante a dosagem de magnésio. Com a precipitação do magnésio amônio fosfato hexahidratado, será possível fornecer uma fonte ecologicamente sustentável de nutrientes para a agricultura, contribuir ao problema de remoção de nutrientes e

minimizar os problemas operacionais em ETEs, pois ele precipita e causa incrustações nas tubulações dos sistemas anaeróbios de digestão e desaguamento de lodos.

Nesta pesquisa, foi estudado o efeito da concentração de magnésio de pH na recuperação de fósforo como estruvita, encontrando-se condições para obter valores alto de estruvita no sistema precipitação a partir do esgoto sanitário da Universidade de São Paulo.

## OBJETIVOS

- Avaliar o efeito da concentração de magnésio e pH na remoção de nitrogênio e fósforo no sistema de precipitação dês estruvita.
- Identificar as fases e a pureza de cada um dos sólidos coletados no reator de precipitação.

## METODOLOGIA

### UNIDADES EXPERIMENTAIS

A pesquisa foi desenvolvida por meio de experimentos em escala piloto, sendo colocado em operação um sistema UCT modificado, um digestor de lodo anaeróbio, instalados no Centro Tecnológico de Hidráulica (CTH) e um reator de precipitação no laboratório de saneamento da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental.

O sistema UCT modificado (figura 1) está constituído de um tanque anaeróbio, dois tanques anóxicos, um tanque aerado e um decantador secundário. O esgoto que alimentou a unidade piloto era proveniente do Conjunto Residencial da USP (CRUSP), sendo recalcado por meio de uma elevatória e recebendo previamente tratamentos primários como: gradeamento, desarenação, remoção de gordura e decantação primária. Diariamente, o excesso de lodo do sistema era descartado a partir do tanque aeróbio, posteriormente adensado e enviado para o digestor anaeróbio de lodo (figura 2a), junto com uma fração de lodo primário. Ao lodo digerido era adicionado um polímero e, em seguida, era enviado ao sistema de filtração.

Posteriormente, o líquido drenado era coletado para realizar os experimentos no laboratório de saneamento. O sistema de precipitação (figura 2b), operado em batelada em escala de laboratório, consiste em um reator de base cônica, de leito fluidizado e com capacidade volumétrica de 19,4 L. O reator é composto três partes: uma zona de sedimentação, uma zona de reação e outra de clarificação para evitar a perda dos cristais com o efluente.

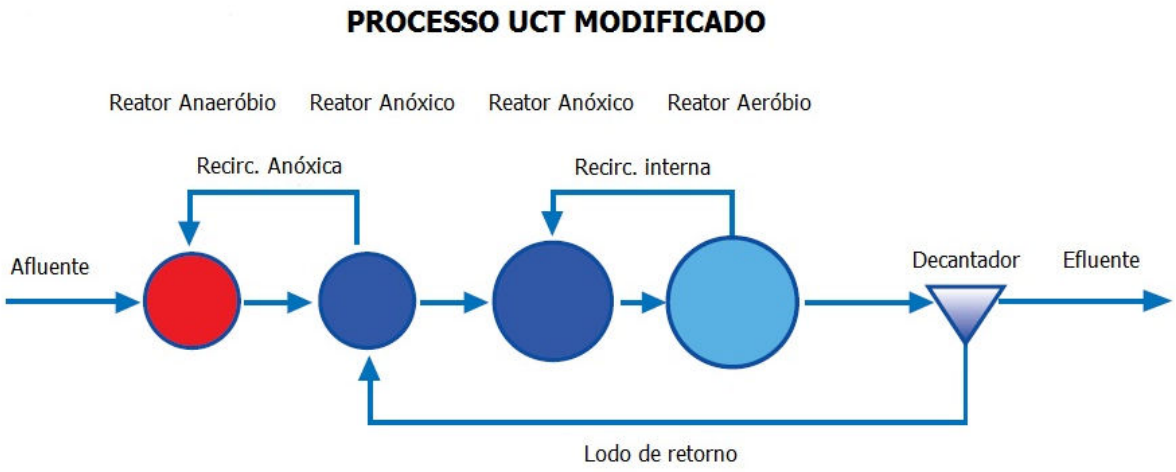


**Figura 1: Processo UCT modificado para a remoção biológica de fósforo. Adaptado de Henze et al. (2008)**

## DESENHO EXPERIMENTAL

Na fase experimental, aplicou-se um desenho fatorial de $3^2$, foram avaliados dois fatores com três níveis cada um, para um total de nove (9) experimentos. Os fatores analisados foram pH (8.50, 9.50 e 10.50), dosagem de magnésio (20, 40 e 80 mg $Mg^{2+}$/L) e o tempo de detenção hidráulico foi de 4 horas.

Cada ensaio teve uma duração de 12 horas, nas quais eram coletadas três (3) amostras no efluente do reator a cada 4 horas e mais uma amostra no afluente para suas respectivas análises. Os ensaios foram realizados aleatoriamente e o pH foi ajustado com uma solução de hidróxido de sódio 1N e 6N.

Os níveis escolhidos de pH foram fixados segundo Ohlinger et al. (1999), valores satisfatórios que variam na faixa de mínima solubilidade da estruvita.8.20 a 10.50.

**Tabela 1: Condições experimentais.**

| **Experimento** | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **[mg $Mg^{2+}$/L]** | 20 | 20 | 20 | 40 | 40 | 40 | 80 | 80 | 80 |
| **pH** | 8.50 | 9.50 | 10.50 | 8.50 | 9.50 | 10.50 | 8.50 | 9.50 | 10.50 |

## DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS

As análises físico-químicas foram realizadas no laboratório de saneamento "Professor Lucas Nogueira Garcez", do departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, seguindo a metodologia da 21° edição do Standar Methods for Examination of Water and Wastewater, da APHA, AWWA, WEF (2005).

Os pesquisadores Bhuyian, Mavinic e Koch (2008) estudaram as mudanças de fases da estruvita quando submetidas a uma temperatura mais elevada (um pouco mais de 40°C), e em soluções ácida e básica. Portanto, para a secagem dos sólidos foi utilizada uma temperatura de 37°C.

Para a identificação das fases dos sólidos obtidos em cada experimento, foi realizada difração de raios X no laboratório de Difração de Raios X – LDRX no Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo IGc – USP.

b)

a)

**Figura 2: Vista do: a) Digestor anaeróbio de lodo biológico. b) Reator de precipitação**

## RESULTADOS E ANÁLISE

### CARACTERIZAÇÃO DO AFLUENTE AO REATOR

A tabela 2 apresenta a composição do líquido drenado no sistema de filtração que era o afluente ao reator de precipitação.

**Tabela 2: Características físico-químicas do afluente do reator de precipitação.**

| PARÂMETROS | TÉCNICA ANALÍTICA | UNIDADE | AFLUENTE |
|---|---|---|---|
| **Nitrogênio Amoniacal** | Standard Methods, Destilação-Titulação | mg N/L | 386 ± 43.1 |
| **Fósforo Solúvel** | Standard Methods, Colorimétrico | mg P/L | 42 ± 3.2 |
| **Magnésio** | Standard Methods, Titulação | mg $Mg^{2+}$/L | 14 ± 4.9 |
| **Cálcio** | Standard Methods, Titulação | mg $Ca^{2+}$/L | 16 ± 5.2 |
| **Alcalinidade** | Standard Methods, Titulação | mg $CaCO_3$/L | 1321 ± 227 |
| **pH** | Direto, Potenciométrico | --------- | 7.45 ± 0.23 |

De uma forma geral, o líquido drenado do *bag* manteve-se relativamente estável ao longo da realização dos experimentos segundo o delineamento, muito provavelmente pelas condições em que foi operado o digestor de lodo. A concentração média afluente ao reator de fósforo solúvel e nitrogênio amoniacal mostrados na tabela 2 42 mg P/L e entre 390 mg N/L, respectivamente. Pastor et al. (2010) reportaram concentrações afluentes de um sobrenadante de digestor anaeróbio entre 50 e 170 mg P/L e entre 100 e 700 mg N/L.

### REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO

Para avaliar a remoção de nitrogênio e fósforo, foram calculadas a partir da diferença de concentrações afluente e efluente do reator de precipitação, mostradas na figura 3, respectivamente.

Na figuras 3, observou-se uma tendência a aumentar a remoção tanto de fósforo quanto de nitrogênio conforme se aumentou a concentração de magnésio que era dosada. Remoções de fósforo de 82 e 84% e de nitrogênio de 40 e 60% foram obtidas quando a concentração de magnésio foi de 80 mg $Mg^2$/L e pH ajustado de 8.50 e 9.50, respectivamente. Munche e Barr (2001) reportaram remoções de 94% para uma concentração de fósforo afluente de 61 mg P/L e uma faixa de pH de 8.50-9.50.

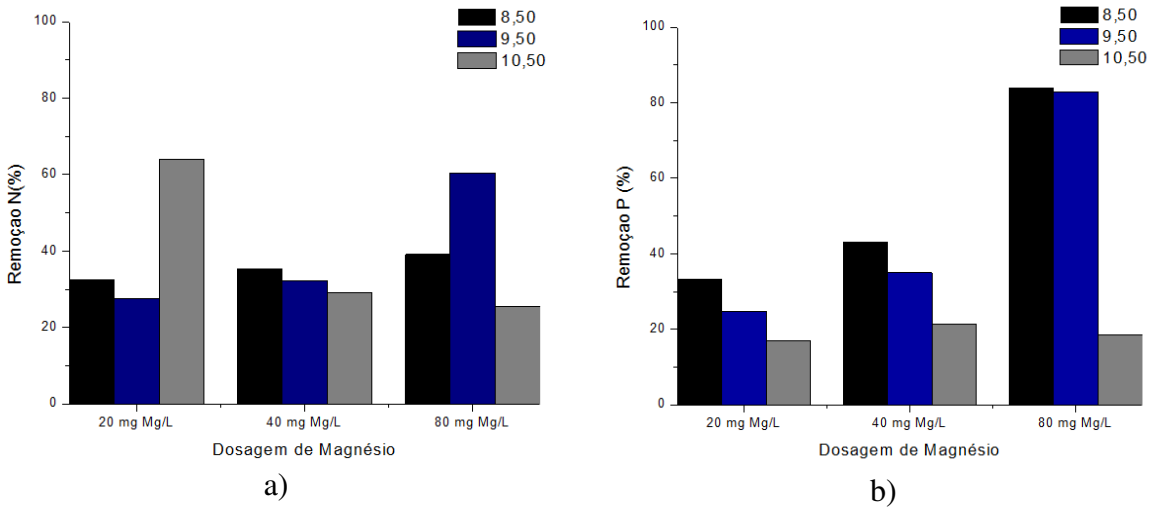


**Figura 3: Resultados de remoção de nutrientes na precipitação química de estruvita. a) Nitrogênio. b) Fósforo**

No gráfico de remoção de fósforo (Figura 3b) percebe-se claramente que conforme aumenta o pH ajustado no experimento, a remoção de fósforo decresce significativamente.

## CARACTERIZAÇÃO DOS SÓLIDOS COLETADOS

A identificação das fases dos sólidos coletados foi efetuada por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do *ICDD – International Centre for Diffration Data* (2003) e *PANanlytical Inorganic Crystal Structure Database*. Os resultados foram obtidos nas seguintes condições: tubo de Cu; 40 mA; 40 kV; espectro angular de 2 a 70°; passo de 0,02.

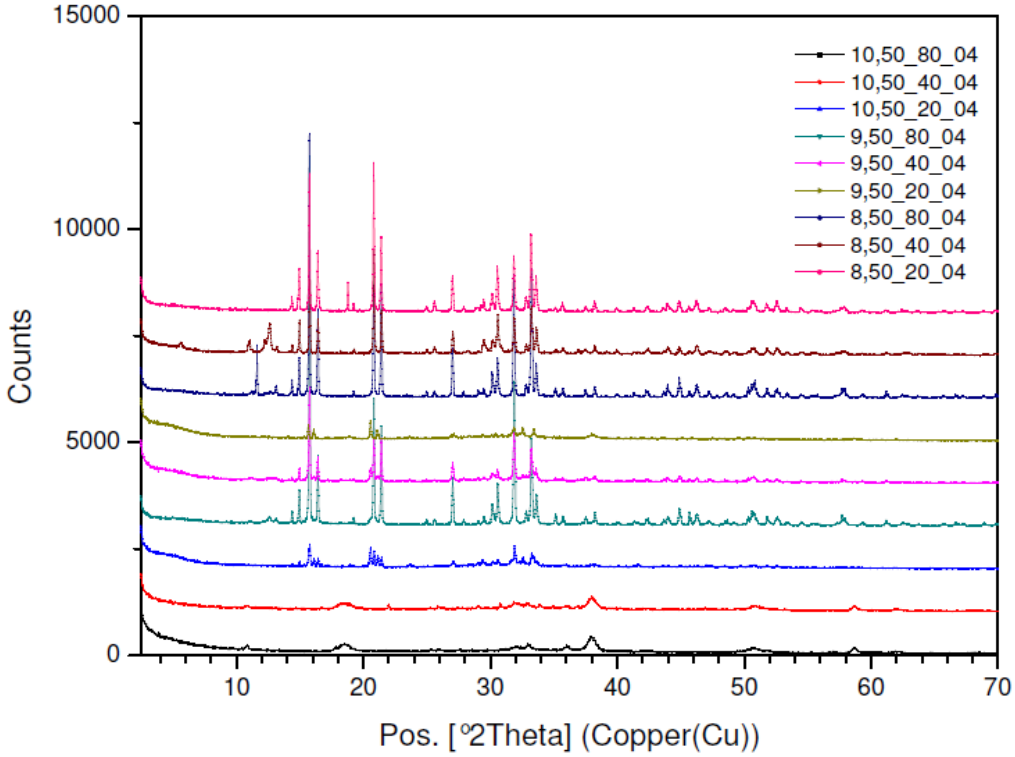


**Figura 4: Difratogramas dos sólidos precipitados em cada uma das condições experimentais**

Nos difratogramas da Figura 4, identificou-se a precipitação de estruvita em sete (7) dos nove (9) experimentos realizados, sendo obtidas purezas de estruvita na faixa de 70 a 97% e outras fases como bobierrita, newberrita, phosphamita, constatando as remoções de fósforo e nitrogênio obtidas à formação de estruvita.

É importante ressaltar que os picos de máxima intensidade (16º, 21º e 32º) correspondentes à estruvita se apresentaram bem definidos no ângulo 2θ e que conforme aumenta o pH, os valores de intensidade diminuem.

## CONCLUSÕES

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

- A recuperação de fósforo como cristais de estruvita é possível para o sobrenadante do digestor de lodo, A concentração de magnésio e o pH devem ser obtidos para cada caso. Valores significativos de remoção e pureza da estruvita foram obtidos em condições experimentais de pH 8.50 e 9.50.
- Constatou-se a grande influência que tem a dosagem de magnésio na remoção nitrogênio e fósforo e na pureza da estruvita.
- A remoção de nitrogênio não está integralmente relacionada com a formação de estruvita, pois a amônia, dependendo do pH, pode estar na forma aquosa ou gasosa e, simplesmente ter volatilizado ao longo do experimento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALEM SOBRINHO, P. Contribuição ao estudo de remoção biológica de fósforo em excesso, de esgoto sanitário, por modificação do processo de lodos ativados. Tese apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para o concurso de livre docência no Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. São Paulo, 1991.
2. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) (2005), Standar Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21° edição, Washington D.C., 2005.
3. BHUIYAN, M. I. H., MAVINIC, D. S., KOCH, F. A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. Chemosphere.v.70, p. 1347-1356, 2008.
4. HENZE, M., VAN LOOSDRECHT, M. C. M., EKAMA, G. A., BRDJANOVIC, D. Biological Wastewater Treatment: Principles, Modelling and Design. IWA Publishing, London (2008).
5. MUNCH, E, V., BARR, K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. Water Research.v.35, n. 1, p 151-159. 2001.
6. 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.
7. PASTOR, L., MANGIN, D., FERRER, J., SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot. Bioresource Technology, v.101, p. 118-125. 2010.
8. VAN HAANDEL, A., MARAIS, G, O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operação. Universidade Federal da Paraíba, 1999.