



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL**

**LAÍS MAZULLO MASCARENHAS PEREIRA**

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA  
RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO POR PRECIPITAÇÃO DE  
ESTRUVITA EM ESGOTO SINTÉTICO**

RECIFE, 2016

LAÍS MAZULLO MASCARENHAS PEREIRA

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO POR PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA EM ESGOTO SINTÉTICO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Civil da Universidade Federal de Pernambuco – UFPE como requisito para a obtenção do título de Bacharel em Engenharia Civil.

Área de Concentração: Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos.

Orientador(a): Prof(a). Dr(a). Sávvia Gavazza

RECIFE, 2016

Catálogo na fonte

Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

P436a Pereira, Laís Mazullo Mascarenhas.  
Avaliação de parâmetros físico-químicos para recuperação de fósforo por precipitação de estruvita em esgoto sintético / Laís Mazullo Mascarenhas Pereira. - 2016.

47 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Sália Gavazza.

TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.

Departamento de Engenharia Civil, 2016.

Inclui Referências.

1. Engenharia Civil. 2. Recuperação de fósforo. 3. Estruvita. 4. Esgoto sintético. 5. Fatores físico-químicos. I. Gavazza, Sália. (Orientadora). II.

Título.

UFPE

624 CDD (22. ed.)

BCTG/2016-315



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL**  
**CURSO DE ENGENHARIA CIVIL**

**PARECER DA COMISSÃO DE  
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS  
PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO POR PRECIPITAÇÃO  
DE ESTRUVITA EM ESGOTO SINTÉTICO**

A comissão examinadora composta pelos professores abaixo, sob a presidência do primeiro, considera o candidato Laís Mazullo Mascarenhas Pereira \_\_\_\_\_.

Recife, 21 de novembro de 2016.

---

Profa. Dra. Sávila Gavazza (Orientadora) - CTG-UFPE

---

Profa. Dra. Maria de Lourdes Florêncio dos Santos (Examinadora Interna) - CTG-UFPE

---

Prof. Dr. Wanderli Rogério Leite (Examinador Interno) - CTG-UFPE

*Dedico este trabalho à minha família:  
a razão de todas as minhas conquistas.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por estar presente na minha vida durante toda a minha caminhada.

Agradeço aos meus pais e aos meus irmãos, pelo desmedido suporte durante todos os anos na universidade, por todo o incentivo e por serem os meus maiores conselheiros.

Aos meus amigos e colegas de curso, por dividirem comigo os desafios apresentados na graduação.

À minha orientadora, Prof<sup>a</sup>. Sávvia Gavazza, por se dispor a estudar algo novo e por sua orientação e paciência a cada dificuldade encontrada na pesquisa. Por ser uma inspiração pessoal e profissional.

À Prof<sup>a</sup>. Lourdinha, pela oportunidade de trabalhar no Laboratório de Saneamento Ambiental - LSA, pelos seus conselhos e ensinamentos e por sempre se dispor a ajudar em todas as adversidades.

Aos colegas do LSA, pelo apoio nas dificuldades apresentadas na fase experimental do presente trabalho, por fazerem parte do meu desenvolvimento acadêmico e por tornarem agradáveis os dias de trabalho no laboratório.

“A inteligência é o farol que nos guia,  
mas é a vontade que nos faz caminhar.”

Érico Veríssimo

## RESUMO

O fósforo é fundamental para a vida, além de ser essencial para muitas atividades industriais e agrícolas, portanto a sua disponibilidade é requerida para o abastecimento de alimento à crescente população mundial. Este valioso recurso, presente nas águas residuais, é inutilizado quando não recuperado durante o tratamento de esgotos e gera severos problemas socioambientais ao ser lançado nos corpos d'água superficiais. Porém, é possível recuperar esse fósforo na forma de estruvita, um mineral que precipita espontaneamente nas tubulações das ETE's e possui grande potencial para a produção de fertilizantes, fechando o ciclo do fósforo na natureza. Logo, o objetivo principal desse trabalho foi avaliar a influência de fatores físico-químicos na precipitação da estruvita, visando determinar as condições mais favoráveis para sua recuperação e a implementação dessa tecnologia inovadora nas ETE's brasileiras. Para isso, foi utilizado esgoto sintético e equipamento jar test para testar as condições operacionais em pH's 9,5, 10,0 e 10,5, razões molares de Mg:P:N iguais a 1:1:1 e 1,3:1:1, intensidade de mistura de 90 e 120 RPM e concentrações iniciais de fósforo de 80, 100 e 120mg/L, em que as condições que apresentaram maiores eficiências de remoção de fósforo foram em pH's 9,5 e 10,0 quando as concentrações iniciais de fósforo foram 100 e 120 mg/L, nas quais a intensidade de mistura e o excesso de magnésio tiveram pouca influência. O trabalho também exhibe a viabilidade econômica da produção de estruvita, tendo em vista a redução dos custos operacionais das ETE's com o manejo do lodo, reagentes químicos e manutenção devido à incrustações do mineral nas tubulações e zonas de alta intensidade de mistura. Além disso, apresenta a importância da estruvita na indústria brasileira de fertilizantes, ao minimizar a demanda de importação de fertilizantes do segundo maior exportador agrícola mundial e, finalmente, o impacto que essa tecnologia traz ao reduzir a necessidade da mineração das rochas fosfatadas e, mais uma vez, auxiliar na preservação do fósforo no meio ambiente.

**Palavras chave:** Recuperação de fósforo. Estruvita. Esgoto sintético. Fatores físico-químicos.

## ABSTRACT

Phosphorus is indispensable for life, and is essential for many industrial and agricultural activities, thus its availability is required for the food supply of the world's growing population. This valuable resource in wastewater is useless when not recovered during the sewage treatment and generates severe social and environmental problems when discharged in water bodies. However, it is possible to recover that phosphorus in the form of struvite, a mineral that precipitates spontaneously in the pipes of WWTP's which has great potential for the production of fertilizers, and thus closing the phosphorus cycle in nature. Therefore, the main objective of this study was to evaluate the influence of physicochemical parameters in the struvite precipitation to determine the most favorable conditions for recovery and the implementation of this innovative technology in the Brazilian WWTP's. Synthetic wastewater and a jar test equipment were used for testing the operational conditions at pH's 9.5, 10.0 and 10.5, Mg: P: N molar ratios equal to 1: 1: 1 and 1.3: 1: 1, mixing intensity of 90 and 120 rpm and phosphorus initial concentrations of 80, 100 and 120mg/L, in which the conditions that showed higher phosphorus removal efficiencies were at pH's 9.5 and 10.0 when the phosphorus initial concentration were 100 and 120 mg/L, in which the mixing intensity and the magnesium excess did not have much influence. The work also shows the economic viability of struvite production in order to reduce operating costs for WWTP's with sludge management, chemicals and maintenance due to the mineral incrustation in the pipes and high mixing intensity zones. In addition, this project shows the importance of struvite in the Brazilian fertilizer industry, to minimize fertilizer importation demand from the world's second largest agricultural exporter. Finally, the impact that this technology brings by reducing the need for mining phosphate rocks and moreover, contribute to the preservation of phosphorus in the environment.

Keywords: Phosphorus recovery. Struvite. Synthetic wastewater. Physicochemical parameters.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Demanda de fertilizantes no Brasil nos últimos 15 anos.....	17
Figura 2-	Esquema da formação da estruvita.....	21
Figura 3-	Processo da cristalização da estruvita no tempo.....	21
Figura 4-	Análise preliminar das condições de precipitação da estruvita.....	28
Figura 5-	Equipamento utilizado para o estudo de precipitação de estruvita - jarro teste.....	29
Figura 6-	Precipitação da estruvita.....	32
Figura 7-	Resultado da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	34
Figura 8-	Resultado da análise de Difração de Raios-X.....	34
Figura 9-	Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função da razão molar Mg:P:N .....	35
Figura 10-	Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função da intensidade de mistura (RPM).....	36
Figura 11-	Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função da concentração inicial de P (mg/L).....	37
Figura 12-	Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função do pH .....	37
Figura 13-	Comparação da remoção de fósforo em função do pH.....	38
Figura 14-	Comparação da remoção de fósforo em função da concentração inicial de P(mg/L).....	39
Figura 15-	Comparação da remoção de fósforo em função da intensidade de mistura .....	39
Figura 16-	Comparação da remoção de fósforo em função da razão molar de Mg:P:N.....	40
Figura 17-	Remoção de P, Mg e N função da razão molar.....	41
Figura 18-	Remoção de P, Mg e N função da intensidade de mistura (RPM).....	41

Figura 19-	Remoção de P, Mg e N função da concentração inicial de fósforo (mg/L).....	42
Figura 20-	Remoção de P, Mg e N função do pH.....	42
Figura 21-	Estimativa anual de fósforo no esgoto em toneladas, baseada nos valores de fósforo reportados por Oliveira e Von Sperling, 2005.....	44
Figura 22-	Reator a ser utilizado para a cristalização contínua de estruvita.....	45

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1-	Delineamento experimental.....	31
Tabela 2-	Parâmetros e métodos para análise do sobrenadante.....	32

## **LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES**

ADP - Adenosina difosfato

ATP - Adenosina trifosfato

DNA - Ácido desoxirribonucleico

DRX - Difração de Raios-X

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

LSA - Laboratório de Saneamento Ambiental

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

PHA - polihidroxialcanoatos

Pi - polifosfatos

RNA - Ácido ribonucleico

RPM – Rotação por minuto

## LISTA DE SÍMBOLOS

$C$  - concentração da solução

$C^*$  - concentração de equilíbrio

$C_{ps}$  - produto de solubilidade condicional

$C_{T,i}$  - soma da concentração iônica dos compostos correspondentes a  $i$

IAP - produto da atividade iônica

$K_{eq}$  - constante de equilíbrio

$K_{ps}$  - produto de solubilidade

$K_{so}$  - produto de solubilidade absoluto

$S$  - razão de supersaturação

SI - índice de saturação

$\alpha_i$  - fração ionizante correspondente a  $i$

$\gamma_i$  - atividade iônica correspondente a  $i$

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>1.1 Justificativa e motivação.....</b>	<b>18</b>
<b>1.2 Objetivos gerais e específicos.....</b>	<b>19</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO.....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Formação da estruvita.....</b>	<b>20</b>
<i>2.1.1 Química da formação da estruvita.....</i>	<i>22</i>
<i>2.1.2 Parâmetros que influenciam na formação da estruvita.....</i>	<i>25</i>
<i>2.1.2.1 Temperatura.....</i>	<i>25</i>
<i>2.1.2.2 Supersaturação.....</i>	<i>25</i>
<i>2.1.2.3 pH.....</i>	<i>26</i>
<i>2.1.2.4 Intensidade de mistura.....</i>	<i>26</i>
<i>2.1.2.5 Razão molar Mg:P:N.....</i>	<i>27</i>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>28</b>
<b>3.1 Avaliação preliminar das condições experimentais.....</b>	<b>28</b>
<b>3.2 Descrição das etapas do experimento.....</b>	<b>28</b>
<b>3.3 Análises de fósforo, magnésio, nitrogênio amoniacal e do precipitado.....</b>	<b>30</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Investigação das condições operacionais.....</b>	<b>33</b>
<b>4.2 Resultados dos experimentos realizados.....</b>	<b>33</b>
<b>4.3 Perspectivas de utilização comercial.....</b>	<b>43</b>
<b>4.4 Trabalhos futuros.....</b>	<b>45</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>46</b>

---

---

## 1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento fundamental para a vida, pois está presente em moléculas indispensáveis ao metabolismo energético das células (ADP, ATP), no código genético (DNA e RNA), além de participar de inúmeras reações e estrutura dos seres vivos. Adicionalmente, a sua utilização em processos industriais, tais como na produção de ligas metálicas, inseticidas, aditivos em bebidas, detergentes, pasta de dentes, etc, torna o fósforo essencial para o desenvolvimento e bem estar da humanidade.

Em águas doces de lagos e rios, o fósforo é o principal nutriente limitante (VON SPERLING, 2005). Entretanto, a descarga excessiva de fósforo nos corpos d'água, seja por escoamento ou lixiviação de áreas agrícolas, seja pelo descarte de águas residuais de origem doméstica ou industrial, pode trazer severas consequências para a qualidade das águas superficiais, tal como a intensificação do fenômeno da eutrofização, que provoca o crescimento exacerbado de organismos autotróficos, em especial as algas e cianobactérias (BRANCO, 1978). Sabe-se que algumas espécies de cianobactérias podem ser tóxicas e causar problemas de saúde pública (MARIA *et al.*, 1996). Em 1996, por exemplo, na cidade de Caruaru - PE, 76 pessoas morreram após serem submetidas ao tratamento de hemodiálise devido à contaminação da água de abastecimento do hospital, a qual estava contaminada por cianobactérias que surgiram em decorrência do processo de eutrofização (MARIA *et al.*, 1996; MOLICA *et al.*, 2002).

Para impedir esse fenômeno em corpos d'água é necessário o controle, principalmente, das fontes de fósforo, das quais uma que possui um dos maiores fatores de degradação é o esgoto doméstico bruto ou tratado apenas a nível secundário (VON SPERLLING, 2005). Logo, as estações de tratamento e suas instalações de recuperação da qualidade das águas são fundamentais para evitar que a eutrofização aconteça. Muitas delas utilizam coagulantes químicos (ferro, alumínio ou cálcio) para remover nutrientes, porém esse procedimento é bastante oneroso, além de gerar expressivas quantidades de lodo, o que também eleva os custos com o seu manejo e destinação final, e também a precipitação química impossibilita o uso desse lodo como fertilizantes (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

Outra opção utilizada, e que por sua vez é mais ambientalmente sustentável, é a remoção biológica de fósforo. Essa alternativa utiliza a alternância das condições operacionais (aeróbia e anaeróbia), sendo possível, assim, estabelecer uma população de microrganismos específicos capazes de acumularem elevadas concentrações de fósforo. Quando estão sob condições anaeróbicas, esses organismos são capazes de capturar rapidamente os ácidos

graxos voláteis e armazená-los sob a forma de polihidroxialcanoatos (PHA's), usando os polifosfatos (Pi) armazenados como fonte de energia e liberando fósforo (P) para o meio. Na fase aeróbica, os PHA's são utilizados como fonte de carbono e de energia para o crescimento, para repor o glicogênio e para assimilar os fosfatos (Pi) para a síntese de polifosfatos (SAUNDERS *et al.*, 2007). Entretanto, muitas estações não foram projetadas para aproveitar esses microrganismos adequadamente, mas que estão presentes nas estações de tratamento e rede de esgotos.

Muito já foi reportado sobre a formação espontânea de incrustações geradas pela presença de fósforo, em combinação com nitrogênio e magnésio, caracterizado como sendo o mineral chamado de estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) (DOYLE; PARSONS, 2002). Essas incrustações nas tubulações e equipamentos prejudicam a eficiência das ETE's, gerando severos problemas e gastos operacionais, prejudicando o bombeamento devido ao bloqueio das tubulações, como também de centrífugas, bombas e aeradores (DOYLE; PARSONS, 2002).

Nas estações de tratamento, o lixiviado das unidades de desaguamento do lodo, e que contém altas concentrações de fósforo, retorna para o início da estação para retratamento. Essa recirculação aumenta em até 40% a concentração do fósforo no afluente (FORREST *et al.*, 2008), o que diminui a eficiência de tratamento de fósforo das estações. Porém, essa recirculação poderia ser interrompida e o fósforo poderia ser recuperado na forma de estruvita, aproveitando a amônia já presente nos esgotos sanitários e através da adição controlada de magnésio, que é o fator limitante para a formação da estruvita e, por fim, estabelecer as condições ideais para a precipitação desse mineral. Além disso, uma vez que os nutrientes estariam sendo recuperados, e que poderia ser uma fonte de recursos financeiros com a sua venda, menor seria também a geração de biosólidos (lodos), ou seja, estabelecidas as condições operacionais, estima-se que essa tecnologia possa reduzir o volume de lodo produzido em até 49% (WOODS *et al.*, 1999), o que diminui os gastos com o manejo dos lodos das ETE's.

Essa inovação permite, não somente remover o fósforo e eliminar inconvenientes operacionais das ETE's com incrustações ou gastos excessivos com coagulantes químicos e destinação de lodo, mas principalmente recuperá-lo e, assim, contribuir para o seu uso sustentável. Diante do que mostram estudos sobre a crescente demanda mundial por fósforo, que é essencial para suprir a necessidade de produção de alimentos, e por consequência da excessiva mineração de fosfato, há a possibilidade do esgotamento das reservas de rochas

fosfatadas nos próximos cem anos (MUNCH, 2001). Logo, o uso da estruvita revela-se como bastante promissor, pois esta possui os nutrientes necessários para o crescimento das plantas e, portanto, é economicamente valiosa para utilização na indústria de fertilizantes (DOYLE; PARSONS, 2002).

O custo de produção da estruvita devido aos gastos, principalmente com reagentes químicos, para a dosagem de magnésio e ajuste de pH, varia entre US\$140-460 por tonelada em comparação a US\$40-50 por tonelada dos fertilizantes derivados da mineração, porém o preço de mercado varia entre US\$198-1885 por tonelada (FORREST *et al.*, 2008), consequentemente, é possível gerar receita a depender da demanda do mercado consumidor (Figura 1).

Figura 1. Demanda de fertilizantes no Brasil nos últimos 15 anos



Fonte: Siacesp (2016)

Quando se observa o setor agrícola brasileiro, ele apresentou um expressivo crescimento nas últimas três décadas e atualmente o país é o segundo maior exportador agrícola do mundo, com perspectiva de ser o líder em até 2025 (OCDE/FAO, 2015). As exportações da agricultura e das indústrias agroalimentares totalizaram mais de US\$ 86 bilhões em 2013, sendo responsáveis por 36% do total das exportações e dados disponíveis sugerem que o uso de fertilizantes no Brasil durante esse período foi intensificado (OCDE/FAO, 2015).

Parte desses fertilizantes deriva das reservas brasileiras de rochas fosfatadas, porém, ao contrário das reservas mundiais que ocorrem principalmente em rochas sedimentares, elas ocorrem em rochas ígneas e, portanto, possui uma mineralogia mais complexa e menor uniformidade, além de apresentar teores médios de  $P_2O_5$  expressivamente menores. Com isso, o aproveitamento industrial de produção é mais complexo e, conseqüentemente, requer custos mais elevados, segundo o Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2008). Ainda, essa produção não é suficiente para suprir a demanda interna, o que resulta no aumento das importações (DNPM, 2008). Além disso, o uso da estruvita como fertilizante é bastante vantajoso, pois quando comparado ao fertilizante derivado de rochas fosfatadas, apresenta maior pureza e menor concentração de metais (FORREST *et al.*, 2008). E, diferente dos demais fertilizantes utilizados no mercado, a estruvita tem liberação lenta de nutrientes (BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008), ou seja, fornece apenas a quantidade necessária para o crescimento das plantas e, com isso, elimina a necessidade de aplicação constante de fertilizante. E o mais importante: a recuperação de fósforo na forma de estruvita fecha o ciclo do fósforo e, portanto, contribui para a diminuição do despejo desse nutriente nos corpos d'água, trazendo um equilíbrio ambiental.

Logo, o estudo das melhores condições para a precipitação da estruvita se faz necessário para viabilizar o seu uso de maneira eficaz, visto que ainda não há concordância entre os parâmetros de maior controle pesquisados na literatura. Portanto, este trabalho visou avaliar a influência dos parâmetros físico-químicos na precipitação de fósforo na forma de estruvita, com o objetivo futuro de aplicar esta tecnologia inovadora nas ETE's brasileiras, e assim, usar de forma sustentável, o que outrora era inutilizável e fonte de problemas operacionais.

## **1.1 Justificativa e motivação**

A importância deste estudo se dá pela necessidade de obtenção de maior domínio e conhecimento dos fatores que regem a nucleação e crescimento dos cristais de estruvita, tendo em vista melhor controle e eficiência na aplicação e uso dessa tecnologia.

## 1.2 Objetivos gerais e específicos

O objetivo geral deste Trabalho de Conclusão de Curso é avaliar parâmetros físico-químicos que favorecem a precipitação de fósforo na forma de estruvita em esgoto sintético e, seu objetivo específico, é analisar a influência da variação dos seguintes fatores:

- Relação molar Mg:N:P;
- Concentração inicial de fósforo;
- Gradiente de mistura;
- pH na formação da estruvita.

## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Formação da estruvita

A estruvita é um ortofosfato o qual contém magnésio, amônia e fosfato na mesma razão molar. Esse mineral cristaliza em estrutura ortorrômbica (prismas retos com base retangular) e podem ser encontrados em diversas formas a depender do grau de saturação do meio (LE CORRE *et al.*, 2009, DOYLE; PARSONS, 2002).

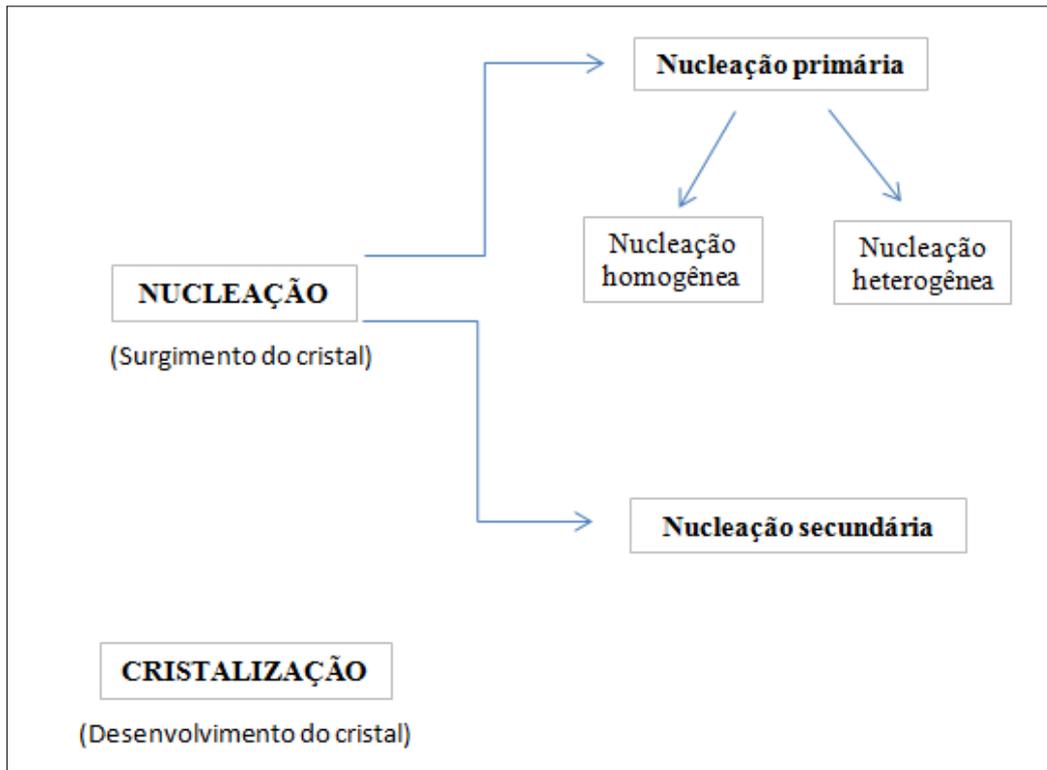
A formação dos cristais de estruvita ocorre em duas etapas. A primeira é chamada de nucleação, em que é observado o aparecimento do primeiro cristal. Esta pode ser primária, a qual se divide em homogênea (quando não é influenciada por nenhuma outra fase sólida presente no líquido) e heterogênea (quando influenciada pela presença de outros íons), ou pode ser secundária, quando a formação da fase sólida é iniciada pela presença da mesma fase sólida (LE CORRE *et al.*, 2009).

A segunda etapa é o crescimento do cristal, que é o desenvolvimento do cristal até se atingir o equilíbrio (LE CORRE *et al.*, 2009; JONES, 2002). Este pode ocorrer pelo transporte de massa (difusão), por integração superficial (incorporação de material cristalizado à superfície do cristal) ou pela combinação de ambos mecanismos simultaneamente.

Após a formação e crescimento do cristal (Figura 2), podem ocorrer mudanças secundárias, como a recristalização, que acontece quando há variações não-isotérmicas, as quais alteram o tamanho dos cristais com a temperatura e concentração, ou variações isotérmicas, que geram a recristalização de cristais maiores e a dissolução de cristais menores. Ainda, podem ocorrer também mudanças físico-químicas nas propriedades do sólido quando em contato com a solução; agregação, a qual pode ser por aglomeração ou coagulação e, por fim, quebra de cristais por atrito e colisões (OHLINGER *et al.*, 1999).

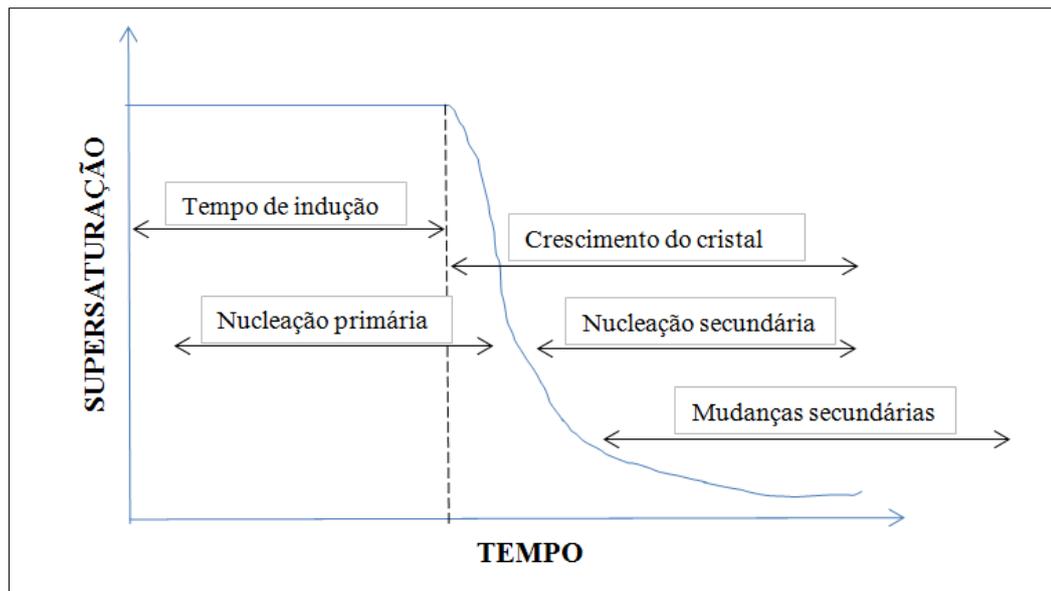
Na etapa de nucleação, a supersaturação é a grandeza responsável por determinar o tempo de indução, ou seja, o tempo entre o líquido atingir a supersaturação e o aparecimento do primeiro cristal (Figura 3). O tempo de indução é a soma entre o tempo de nucleação e o tempo de crescimento (até que possa ser detectado o primeiro cristal formado) (LE CORRE *et al.*, 2009).

Figura 2. Esquema da formação da estruvita



(Adaptado LE CORRE *et al.*, 2009)

Figura 3. Processo da cristalização da estruvita no tempo

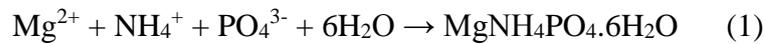


Fonte: Autoria própria

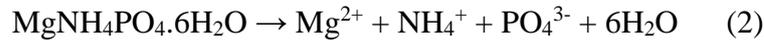
### 2.1.1 Química da Formação da estruvita

A precipitação da estruvita é controlada pela temperatura, supersaturação, pH, intensidade de mistura e a presença de outros íons na solução. Porém, a supersaturação e o pH são os parâmetros que mais influenciam na precipitação (MEHTA; BATSTONE, 2013), a qual pode ocorrer quando as concentrações dos íons magnésio, amônia e fosfato excedem o produto de solubilidade.

Em soluções supersaturadas, a estruvita é formada pela reação química abaixo:



E a equação de dissolução da estruvita é portanto:



A formação do sólido é permitida a partir do equilíbrio químico entre precipitação e solubilização, logo:



$$r_1 = k_1[\text{A}]^a[\text{B}]^b; r_2 = k_2[\text{C}]^c[\text{D}]^d \quad (4)$$

$$r_1 = r_2 \text{ (equilíbrio)} \quad (5)$$

$$K_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

A constante de equilíbrio  $K_{\text{eq}}$  é igual ao produto de solubilidade  $K_{\text{sp}}$ , portanto o produto de solubilidade da estruvita é:

$$K_{\text{eq}} = K_{\text{sp}} = \{\text{C}\}^c \cdot \{\text{D}\}^d \quad (7)$$

$$K_{\text{ps}} = \{\text{Mg}^{2+}\} \cdot \{\text{NH}_4^+\} \cdot \{\text{PO}_4^{3-}\} \quad (8)$$

E o produto de solubilidade pode ser representado pela equação:

$$\text{p}K_{\text{ps}} = -\log_{10}(K_{\text{ps}}) \quad (9)$$

A presença de estruvita, assim como de outros minerais, é controlada por sua solubilidade. A solubilidade de um componente químico pode ser determinada como a

quantidade máxima de soluto dissolvido em um litro de solução saturada sob certas condições de temperatura, a natureza do solvente e do soluto. Sua unidade pode ser representada em mol ou g (mmol ou mg) por L ou kg (mL ou g) de um solvente. A solubilidade é diferente do produto de solubilidade e pode ser calculada a partir do  $K_{ps}$ . Diferente do produto de solubilidade, a solubilidade depende de diversas condições da solução e não apenas da temperatura. É ela quem dirá se uma fase sólida será mais estável do que outra.

Devido à presença de outros íons no efluente real, a capacidade de precipitação da estruvita diminui e isto não é contabilizado no  $K_{ps}$ . Este não leva em consideração a força iônica e a atividade dos íons, e conseqüentemente não contabiliza a influência da variação do pH que, apesar do  $H^+$  não entrar diretamente na equação do produto de solubilidade, a precipitação da estruvita depende extremamente do pH (PASTOR, *et al.*, 2008), logo o resultado do  $K_{ps}$  é um valor mais baixo do que de fato ocorre, portanto um melhor parâmetro para avaliar as condições da solução é o  $K_{so}$ : produto de solubilidade absoluto (LE CORRE *et al.*, 2009).

$$K_{so} = (\gamma_{Mg} \cdot [Mg^{2+}]) \cdot (\gamma_{NH4} \cdot [NH_4^+]) (\gamma_{PO4} \cdot [PO_4^{3-}]) \quad (10)$$

$K_{so}$  - produto de solubilidade absoluto

$\gamma_i$  - atividade iônica correspondente a  $i$

Portanto, uma solução ideal seria quando os valores  $\gamma$  se igualariam a 1 (solução bastante diluída), então  $K_{so} = K_{ps}$ . Os coeficientes  $\gamma$  são determinados experimentalmente ou calculados teoricamente.

Um outro parâmetro que determina as condições de supersaturação é o produto de solubilidade condicional  $C_{ps}$ , que indica o produto das concentrações analíticas de cada íon da substância (LE CORRE *et al.*, 2009):

$$C_{ps} = C_{T,Mg} \cdot C_{T,NH4} \cdot C_{T,PO4} \quad (11)$$

$$K_{ps} = C_{ps} \cdot (\alpha_{Mg} \cdot \alpha_{NH4} \cdot \alpha_{PO4}) \quad (12)$$

$$K_{so} = C_{ps} \cdot (\alpha_{Mg} \cdot \alpha_{NH4} \cdot \alpha_{PO4}) \cdot (\gamma_{Mg} \cdot \gamma_{NH4} \cdot \gamma_{PO4}) \quad (13)$$

$C_{ps}$  - produto de solubilidade condicional

$C_{T,i}$  - soma da concentração iônica dos compostos correspondentes a  $i$

$\alpha_i$  - fração ionizante

O parâmetro que determina se um cristal pode ser formado em uma solução é a saturação. Caso a solução esteja insaturada, significa que o cristal pode ser dissolvido nela, logo não ocorre cristalização. Caso esteja saturada, é possível que cristais sejam formados, porém não espontaneamente, mas através de adição de cristais. Quando a solução está supersaturada significa que a concentração do soluto superou o equilíbrio, o que resulta em uma cristalização espontânea. A razão de supersaturação ( $S$ ) é a relação entre a concentração da solução ( $C$ ) e a concentração de equilíbrio ( $C^*$ ) em determinada temperatura (ALI, SCHNEIDER, 2006).

$$S = C/C^* \quad (14)$$

Para determinar se a solução está supersaturada, saturada ou insaturada, utiliza-se o índice de saturação ( $SI$ ), o qual relaciona o produto da atividade iônica ( $IAP$ ) dos componentes da substância pelo produto de solubilidade desta (ALI, SCHNEIDER, 2006):

$$\text{Índice de Saturação (SI)} = \log \frac{\text{produto de atividade iônica (IAP)}}{\text{produto de solubilidade (Kps)}} \quad (15)$$

Caso,

$IAP > K_{ps}$  - supersaturado;  $SI > 0$ ;

$IAP < K_{ps}$  - insaturado;  $SI < 0$ ;

$IAP = K_{ps}$  - equilíbrio;  $SI = 0$ .

Logo, para a estruvita têm-se:

$$\text{Índice de Saturação (SI)}_{\text{estruvita}} = \log \frac{\{Mg^{2+}\} \cdot \{NH_4^+\} \cdot \{PO_4^{3-}\}}{(Kps)_{\text{estruvita}}} \quad (16)$$

De maneira que, uma vez que o número de espécies na estruvita anidra é 3, pode-se concluir que:

$$S_{\text{estruvita}} = \left( \frac{\{\text{Mg}^{2+}\} \cdot \{\text{NH}_4^+\} \cdot \{\text{PO}_4^{3-}\}}{(K_{sp})_{\text{estruvita}}} \right)^{1/3} \quad (17)$$

Assim, é possível determinar a razão de supersaturação, a qual é o parâmetro mais importante para saber se é possível ou não formar cristais de estruvita.

## 2.1.2 Definição dos parâmetros que influenciam a formação da estruvita

### 2.1.2.1 Temperatura

Como mencionado anteriormente, a solubilidade da solução está relacionada com a temperatura, de maneira que, quando esta aumenta, a solubilidade também aumenta, o que não é benéfico para a formação da estruvita.

A temperatura também, quando muito elevada, pode mudar a estrutura do cristal da estruvita, transformando-o em outro tipo de cristal ou decompo-lo. Portanto, é importante entender como a variação de temperatura altera os cristais de estruvita, principalmente devido aos processos de digestão de lodo que envolvem elevadas temperaturas (BHYUIYAN *et al.*, 2008).

Além disso, o aumento da temperatura também reduz o tempo de indução (DOYLE; PARSONS, 2002), que é o tempo necessário para o aparecimento do primeiro núcleo do cristal.

### 2.1.2.2 Supersaturação

A supersaturação é o parâmetro que determina o limite mínimo da solubilidade da estruvita, como também controla o tempo de indução para o aparecimento do primeiro núcleo (nucleação primária), ou a formação do cristal quando este aparece devido a presença de outros cristais de estruvita (nucleação secundária), e ainda o seu crescimento e a distribuição do seu tamanho (MEHTA; BATSTONE, 2013).

Sabe-se também que, em uma baixa supersaturação, ocorre nucleação heterogênea devido à presença de impurezas na solução e que a nucleação homogênea ocorre em supersaturação elevada devido à alta interação molecular na solução, sendo esta bastante

dependente do grau de supersaturação quando comparada a nucleação heterogênea (MEHTA; BATSTONE, 2013).

#### 2.1.2.3 pH

Ao se aumentar o pH no processo de cristalização da estruvita, seja criando zonas de elevado pH pela inserção de CO<sub>2</sub> na solução pelo misturador, ou por introdução de uma solução de ajuste de pH, pode-se gerar uma nucleação rápida, resultando em cristais finos, os quais são de difícil separação e, da mesma forma, em pH's mais baixos, formam-se cristais mais grossos e de mais fácil remoção.

O aumento do pH também diminui solubilidade da estruvita; além disso a taxa de crescimento do cristal aumenta com o aumento do pH (MEHTA; BATSTONE, 2013).

Observa-se também que, a medida que a estruvita precipita, o pH da solução diminui, devido a liberação de prótons na solução (KOFINA *et al.*, 2005). Logo, é necessário o constante ajuste do pH para permitir que haja maior eficiência no processo de recuperação de estruvita.

#### 2.1.2.4 Intensidade de mistura

O aumento da turbulência leva a liberação de CO<sub>2</sub>, o que indica um aumento no pH e consequentemente um aumento na precipitação da estruvita (DOYLE; PARSONS, 2002). A intensidade de mistura também afeta a transferência de massa dos íons constituintes no meio e, como resultado, possibilita a formação dos primeiros núcleos (MEHTA; BATSTONE, 2013).

Esta também influencia na taxa de crescimento do cristal. Caso seja baixa, a taxa de crescimento do cristal é mais devagar do que com maior intensidade (MEHTA; BATSTONE, 2013). Todavia, é importante balancear a energia cinética da turbulência com o custo energético associado à ruptura, pois em um fluxo turbulento, o crescimento do cristal é limitado (BACHE, 2004).

#### 2.1.2.5 Razão molar Mg:P:N

Sais de magnésio são utilizados para a formação intencional de estruvita. Após a digestão do lodo no processo de tratamento do esgoto, magnésio é adicionado ao

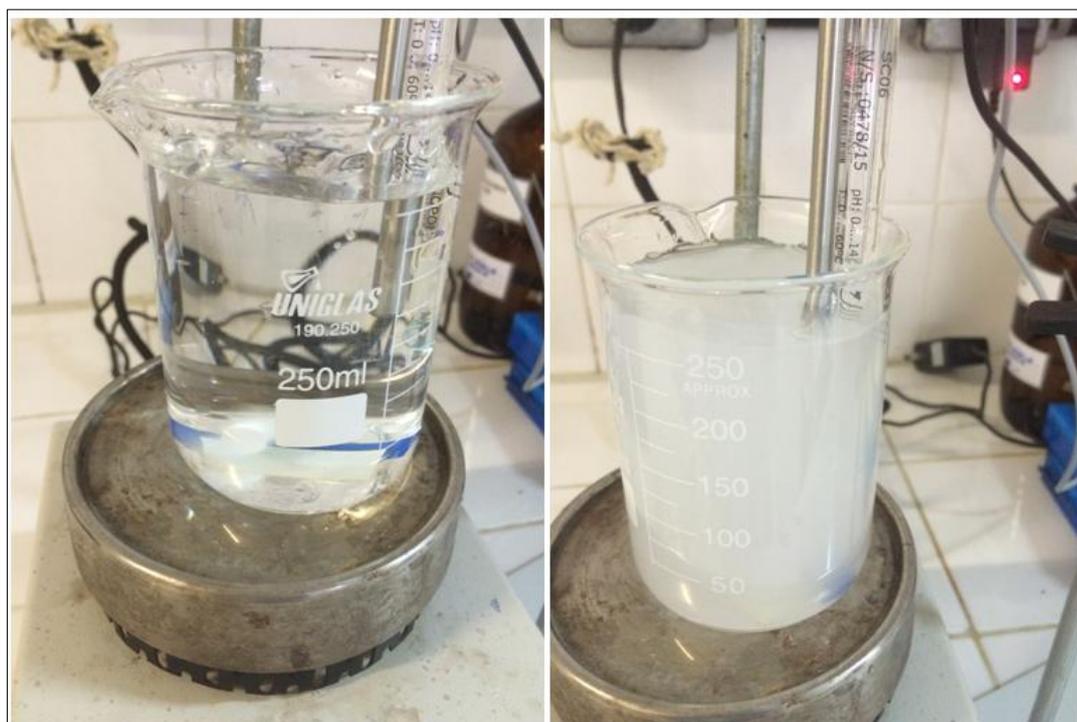
sobrenadante e, quando combinado ao fosfato e amônia, ocorre a precipitação da estruvita. O tempo de reação depende da concentração inicial de fósforo e da dosagem do sal de magnésio. (WU *et al.*, 2001, DE-BASHAN; BASHAN, 2004). Estudos mostram que a concentração de magnésio é um fator limitante na formação da estruvita por ser o agente coagulador entre os componentes presentes no meio. Portanto, estudar a influência do magnésio para a precipitação da estruvita é de grande importância, uma vez que este pode garantir uma melhor eficiência de remoção neste processo.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Avaliação preliminar das condições experimentais

Foram realizados testes preliminares em laboratório, utilizando-se frascos tipo becker de vidro (0,5L), os quais foram submetidos a agitação em mesa giradora (Figura 4). Avaliou-se as condições de precipitação fixando-se o pH em 8,0, 9,0 e 10,0, com concentrações iniciais de fósforo de 80, 120, 180 e 200 mg/L, em relação molar de 1:1:1, baseados em estudos de trabalhos prévios encontrados na literatura.

Figura 4. Análise preliminar das condições de precipitação da estruvita



#### 3.2 Descrição das etapas do experimento

Posteriormente, para avaliar como os parâmetros físico-químicos influenciam na precipitação da estruvita, foram realizados experimentos em escala de bancada em temperatura ambiente utilizando o equipamento jar test (Figura 5) nos gradientes de 90 e 120

RPM. Este gradiente foi determinado visando favorecer uma adequada intensidade de mistura, seguindo os estudos feitos da literatura.

Figura 5. Equipamento utilizado para o estudo de precipitação de estruvita – jar test



A cada etapa foram analisadas 7 amostras de 1,5L, em que uma delas serviu como referência para verificação das concentrações efetivas de nitrogênio, fósforo e magnésio presentes na solução e nas outras 6 foram executados os experimentos.

Uma solução estoque de fosfato de potássio dibásico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ), cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) e cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) foi preparada, cujos respectivos reagentes foram pesados em balança analítica de alta precisão e diluídos em 10,5L de água deionizada nas concentrações de 80, 100 e 120 mg/L de P. Também foram definidas as razões molares de Mg:P:N de 1:1:1 e 1,3:1:1, as quais seguem resultados de estudos da literatura sobre as condições mais favoráveis para a precipitação da estruvita.

Na primeira etapa foram avaliadas as condições ótimas para a precipitação da estruvita com a relação molar de 1:1:1, para cada concentração citada anteriormente, variando o pH entre 9,5 10,0 e 10,5. O ajuste de pH foi realizado com a adição de hidróxido de sódio (1N) enquanto a amostra era misturada.

O pH foi constantemente aferido e, uma vez atingido o valor requerido, a amostra foi misturada por mais 5min e, posteriormente, deixada em repouso por 10min para haver a sedimentação do precipitado.

Na segunda fase do trabalho foi realizado o experimento com relação molar 1,3:1:1, ou seja, com excesso de magnésio, seguindo os mesmos critérios citados anteriormente, uma vez que o magnésio é o fator limitante para a precipitação da estruvita (Tabela 1).

### **3.3 Análises de fósforo, magnésio, nitrogênio amoniacal e do precipitado**

Após o tempo de sedimentação da amostra, foram retirados 500mL do sobrenadante para análises físico-químicas, seguindo as determinações do *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2005) (Tabela 2). Depois, a amostra foi filtrada em membrana de 0,45 µm utilizando-se uma bomba a vácuo.

Posteriormente, o material retido na membrana foi secado (Figura 6) e caracterizado pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e por Difração de Raios-X (DRX).

Tabela 1. Delineamento experimental

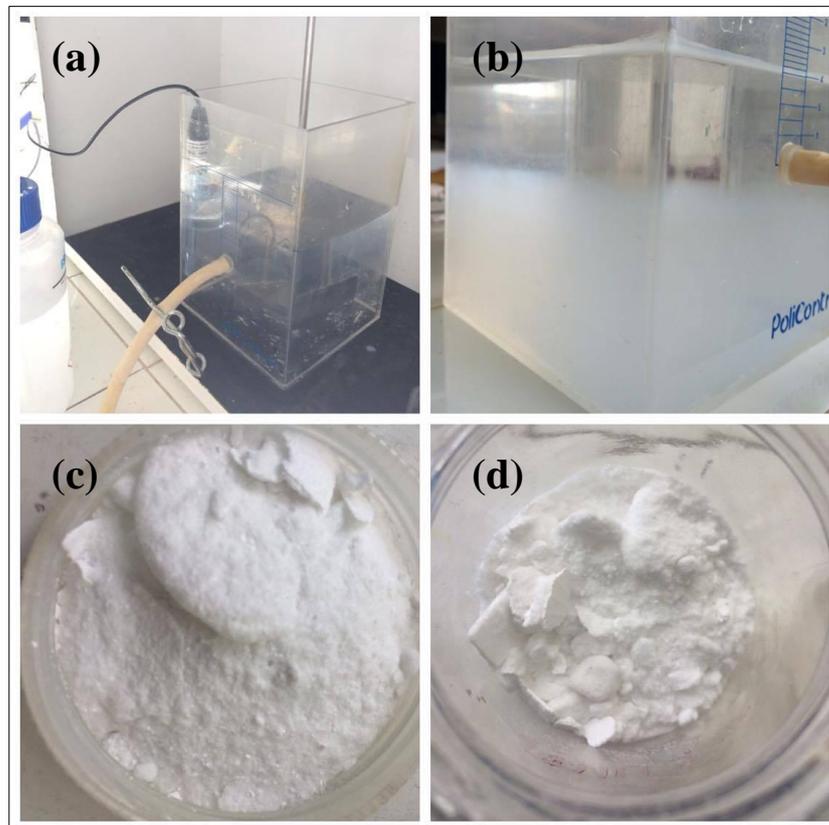
<b>Razão Molar Mg:P:N</b>	<b>Intensidade de Mistura (RPM)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>	<b>pH</b>
1:1:1	90	80	9,5
			10
			10,5
		100	9,5
			10
			10,5
		120	9,5
			10
			10,5
	120	80	9,5
			10
			10,5
		100	9,5
			10
			10,5
120		9,5	
		10	
		10,5	
1,3:1:1	90	80	9,5
			10
			10,5
		100	9,5
			10
			10,5
		120	9,5
			10
			10,5
	120	80	9,5
			10
			10,5
		100	9,5
			10
			10,5
120		9,5	
		10	
		10,5	

Tabela 2. Parâmetros e métodos para análise do sobrenadante

<b>Parâmetro</b>	<b>Método</b>
<b>Ortofosfato</b>	Colorimétrico do ácido vanadomolibdofosfórico
<b>Nitrogênio Amoniacal</b>	Kjeldahl
<b>Magnésio</b>	Dureza de magnésio

Figura 6. Precipitação da estruvita

Monitoramento do pH (a); sedimentação dos cristais; precipitado após secagem (c) e (d)



## **4. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### **4.1 Investigação das condições operacionais**

Nas análises preliminares, observou-se que nas condições de pH's 8,0 e 9,0 não houve uma significativa precipitação quando a concentração inicial de fósforo era de 80 mg/L. Determinou-se que nova faixa seria estudada: 9,5, 10,0 e 10,5. Em relação à concentração de fósforo a ser estudada, decidiu-se analisar as condições de concentração mais baixas: 120, 100 e 80 mg/L, uma vez que os valores da concentração de sobrenadantes dos digestores anaeróbios reportadas na literatura (BATTISTONI *et al.*, 1997) giram em torno de 100mg/L.

### **4.2 Resultados dos experimentos realizados**

Foi observada a cristalização da estruvita na forma de uma estrutura ortorrômbica (LE CORRE *et al.*, 2009) e foi identificada pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (Figura 7). Também foi realizada a análise de Difração de Raios-X (DRX), na qual a estruvita foi identificada em cada pico apresentado pelo gráfico (Figura 8).

Figura 7. Resultado da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura

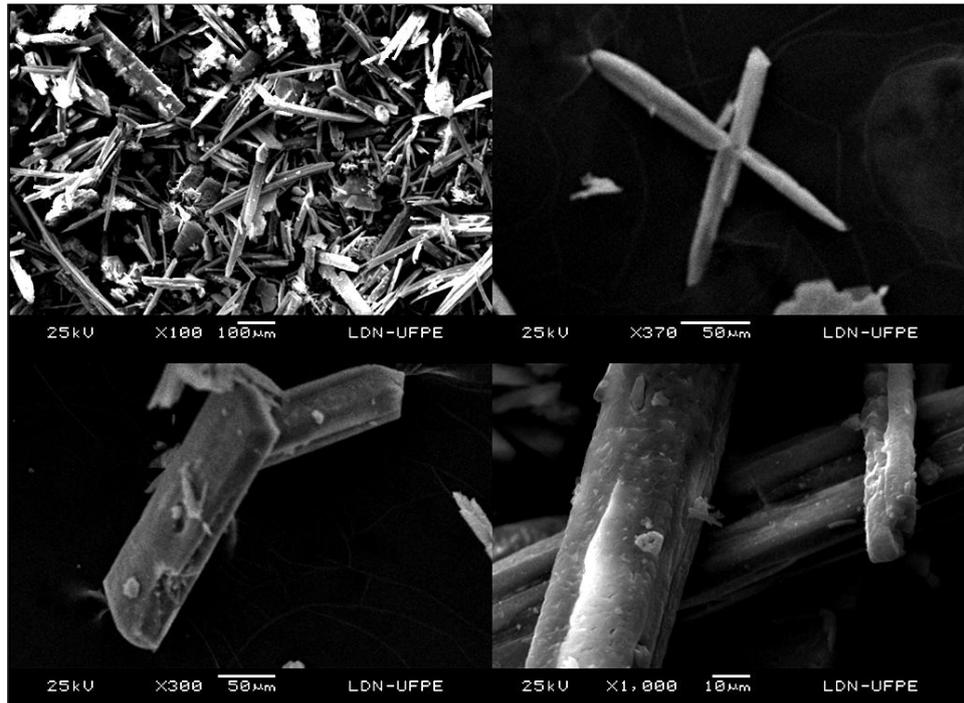
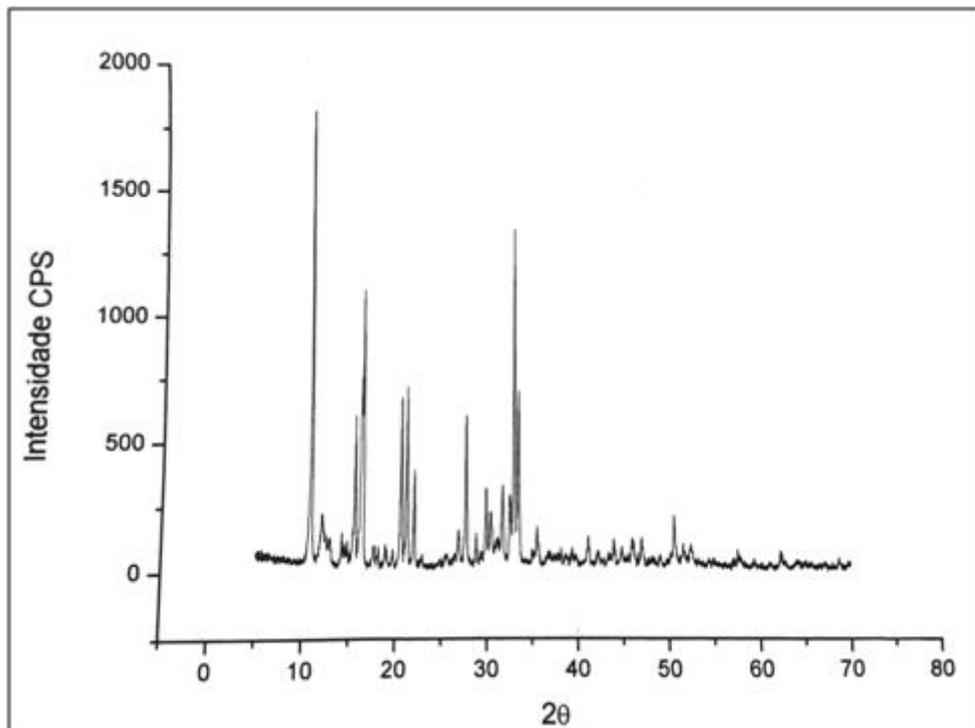


Figura 8. Resultado da análise de Difração de Raios-X



Observou-se uma remoção de fósforo maior com a relação molar de 1,3:1:1 em comparação com 1:1:1, logo o excesso de cloreto de magnésio mostrou-se eficiente para a precipitação nas condições delimitadas pelo experimento (Figura 9). Também se observou um aumento na remoção com a variação do grau de intensidade de mistura de 90 RMP para 120 RPM devido a influência da maior interação entre as partículas, porém isso foi observado apenas para as condições de pH 9,5 e 10,0 nas concentrações de 120mg/L em razão molar 1:1:1 e 80mg/L em razão molar 1,3:1:1, sendo pouco representativo nos demais experimentos (Figura 10).

Figura 9. Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função da razão molar Mg:P:N

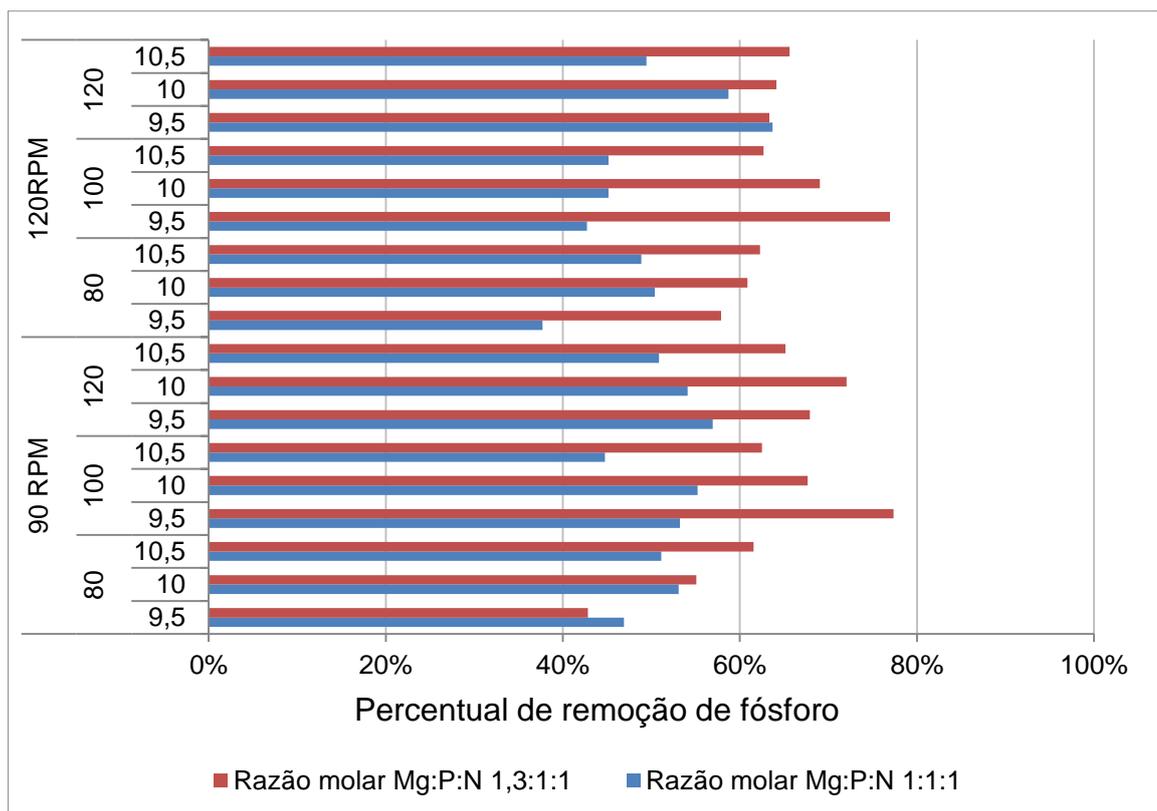
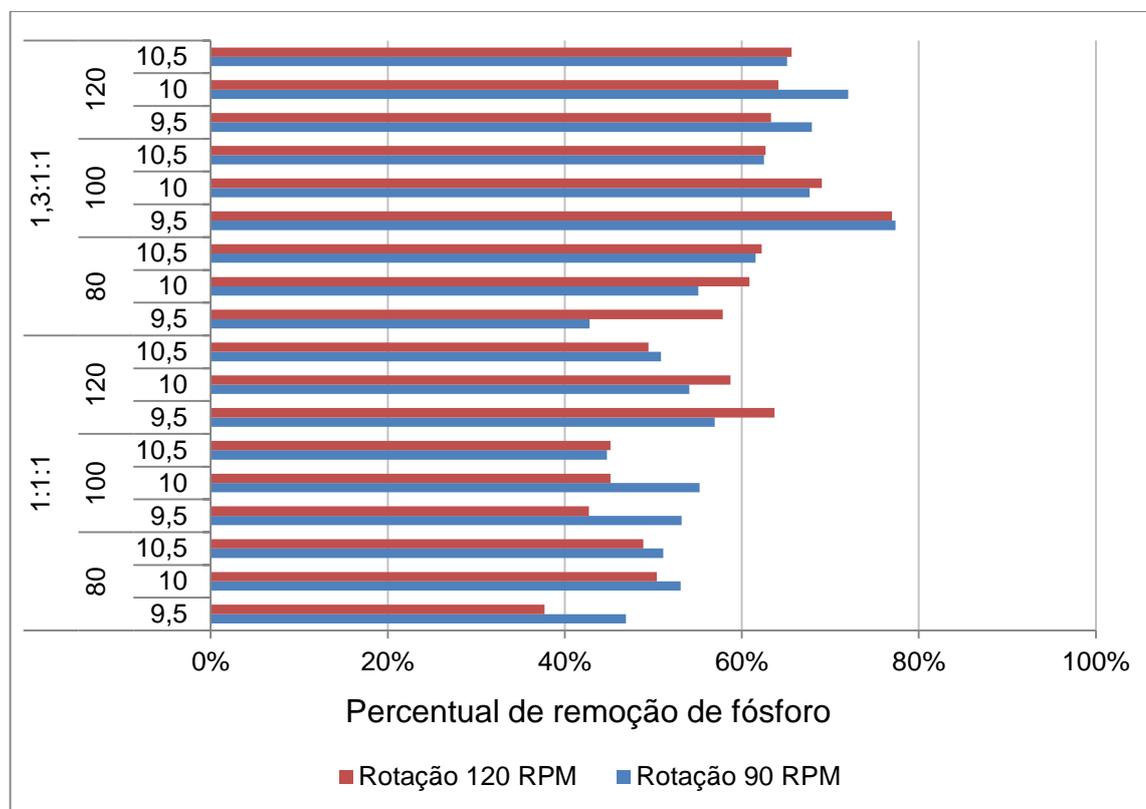


Figura 10. Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função da intensidade de mistura (RPM)



A maior concentração inicial de P também influenciou positivamente no percentual de precipitação deste (Figura 11), porém observou-se que para a relação molar 1,3:1:1, as concentrações iniciais de 100 e 120 mg/L de fósforo apresentaram eficiências de remoções parecidas, sendo ambas maiores que 80 mg/L, porém em pH 9,5 a concentração de 100mg/L proporcionou as maiores eficiências. Já na relação molar de 1:1:1, a concentração inicial de P de 120mg/L apresentou uma melhor remoção que 100mg/L e 80mg/L, porém essa diferença foi mais significativa nas condições de pH's 9,5 e 10,0 em 120RPM.

O aumento no pH mostrou-se mais expressivo quanto a remoção de fósforo no experimento com 80mg/L, enquanto nos experimentos de 100mg/L e 120mg/L os pH's 9,5 e 10,0 apresentaram uma melhor remoção (Figura 12).

Figura 11. Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função da concentração inicial de P (mg/L)

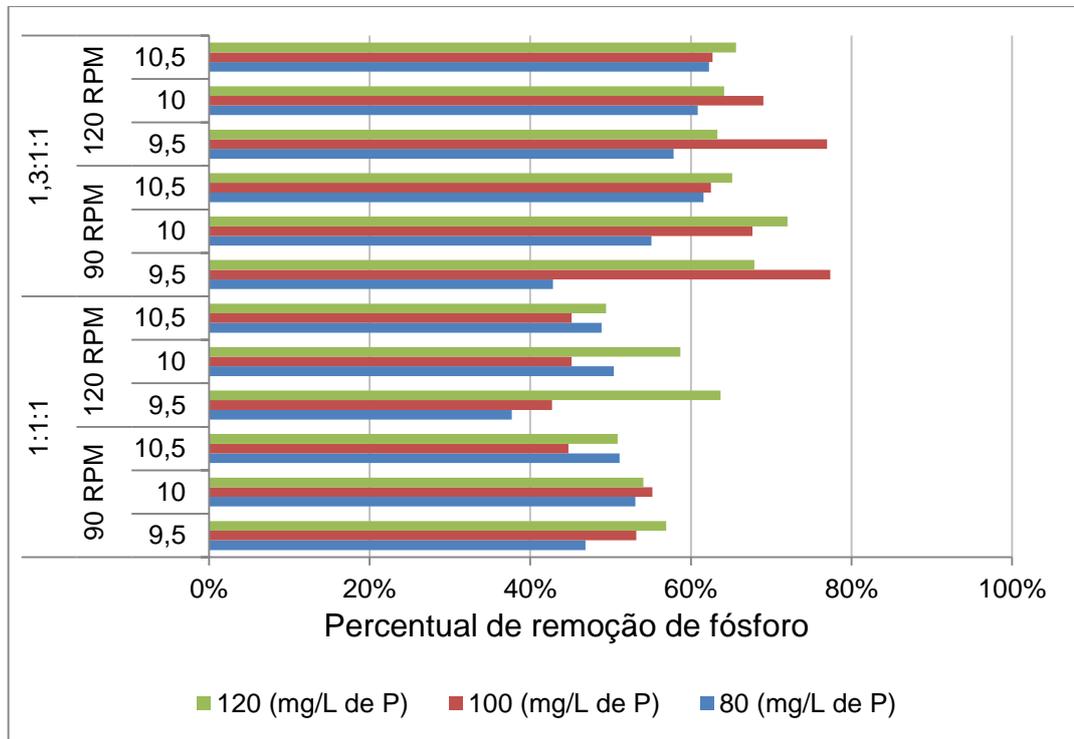
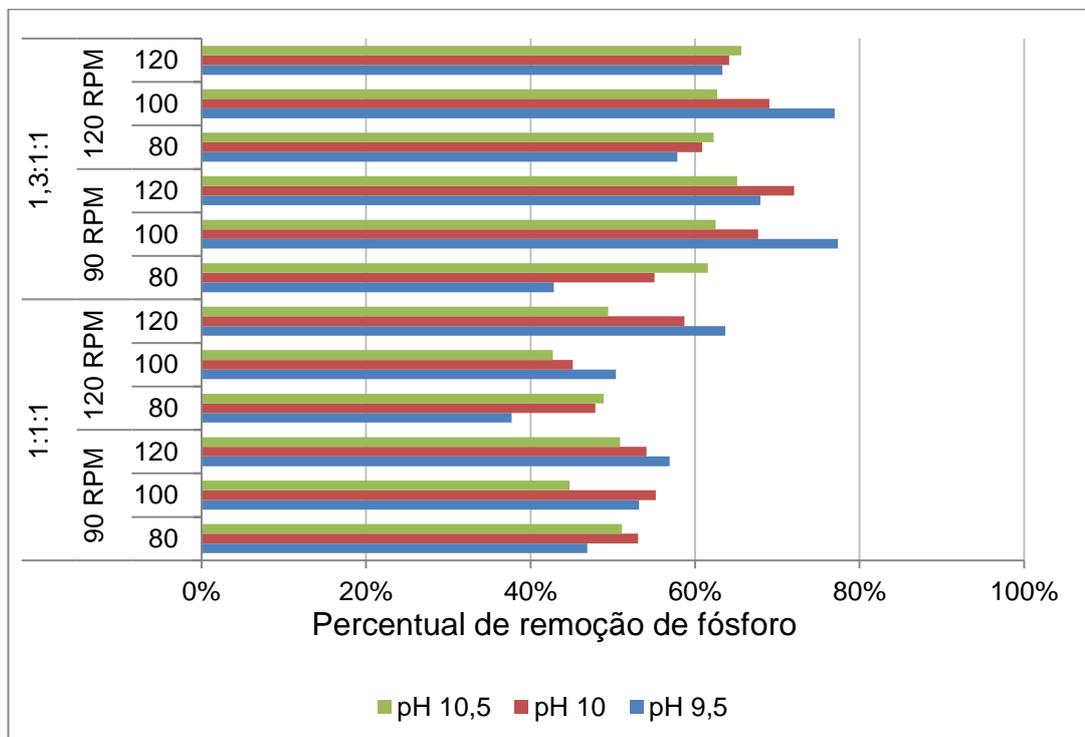


Figura 12. Análise das melhores condições para a remoção de fósforo em função do pH



Logo, as condições que apresentaram melhores eficiências de remoção foram nos experimentos com maiores concentrações iniciais de P de 100mg/L e 120mg/L, em razão molar de 1,3:1:1 com pH's 9,5 e 10,0, nos quais a intensidade de mistura teve pouca influência.

Os gráficos abaixo representam a eficiência de remoção de fósforo comparando as condições estabelecidas em cada parâmetro:

Legenda:

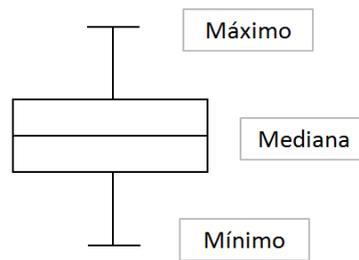


Figura 13. Comparação da remoção de fósforo em função do pH

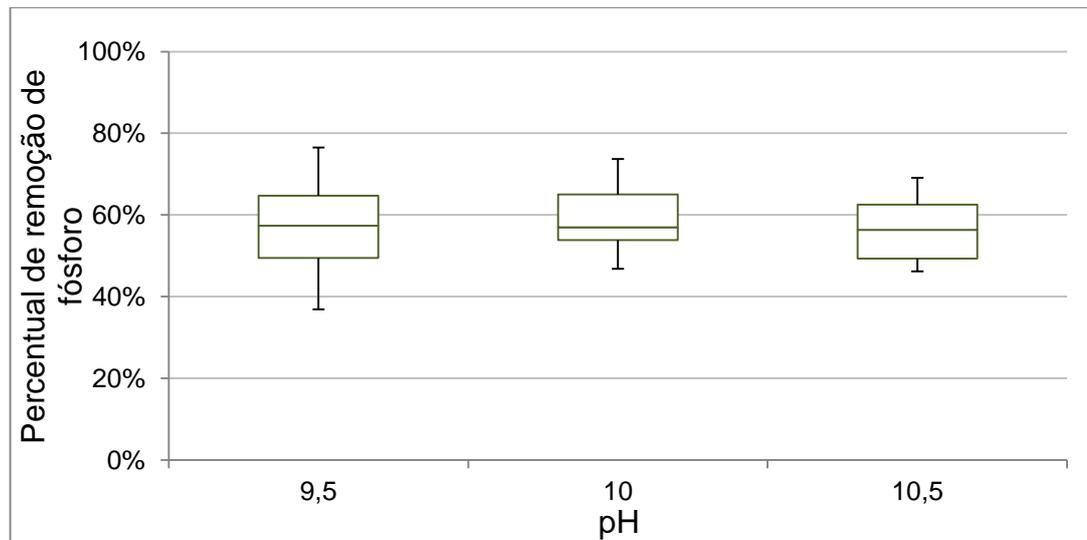


Figura 14. Comparação da remoção de fósforo em função da concentração inicial de P(mg/L)

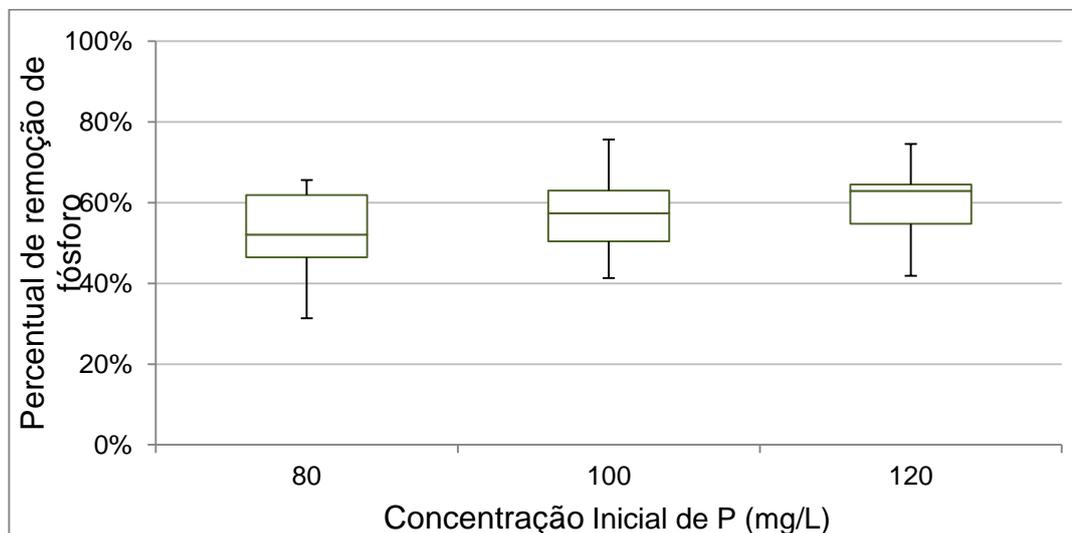


Figura 15. Comparação da remoção de fósforo em função da intensidade de mistura

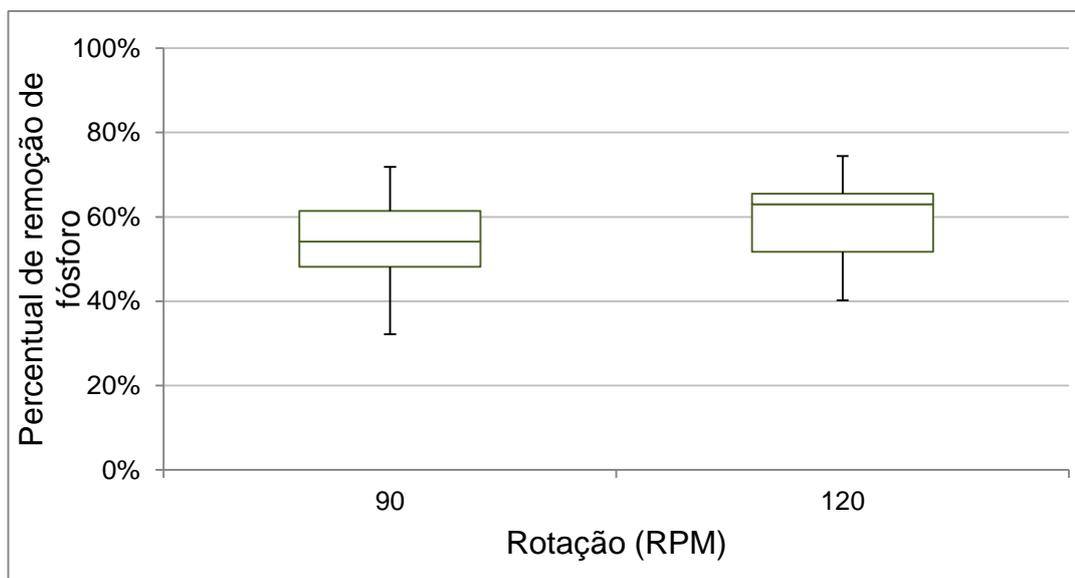
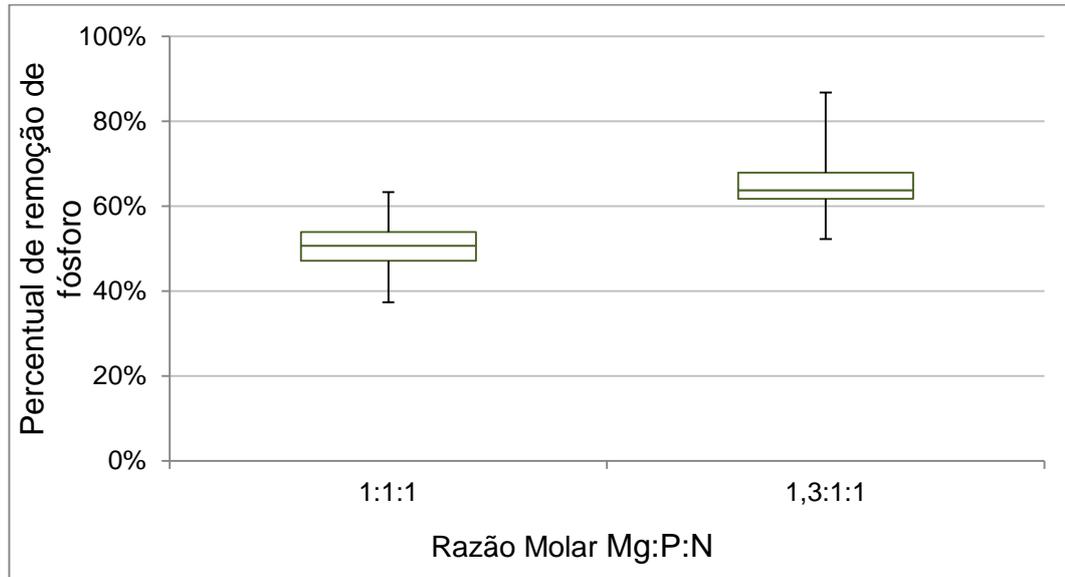


Figura16. Comparação da remoção de fósforo em função da razão molar de Mg:P:N



No caso das remoções de magnésio e nitrogênio, foi observado que o percentual de remoção se comportou de maneira similar, sendo maior em maiores concentrações, pH's, intensidade de mistura e na razão molar de 1,3:1:1, variando apenas para o caso do nitrogênio que tem menor remoção quando o pH aumenta (Gráficos 9, 10, 11 e 12).

Figura 17. Remoção de P, Mg e N em função da razão molar

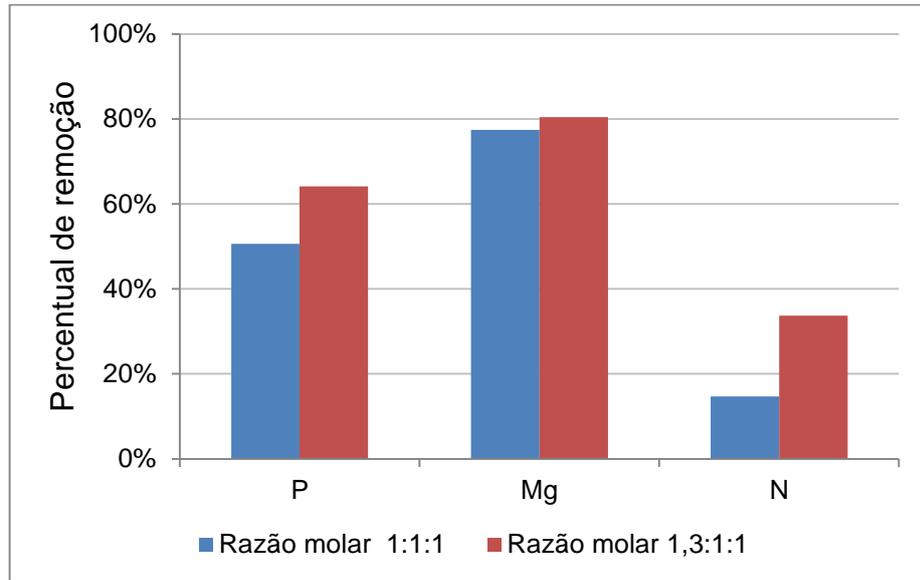


Figura 18. Remoção de P, Mg e N função da intensidade de mistura (RPM)

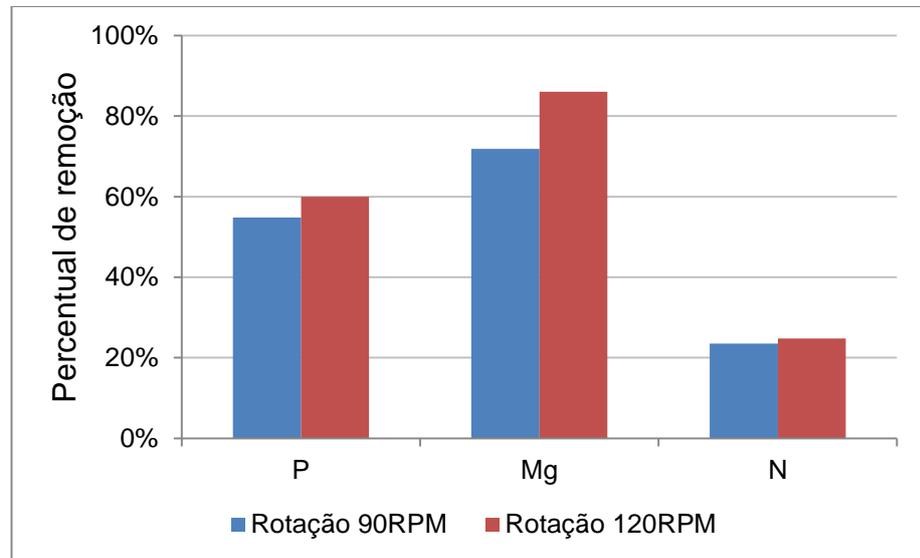


Figura 19. Remoção de P, Mg e N função da concentração inicial de fósforo (mg/L)

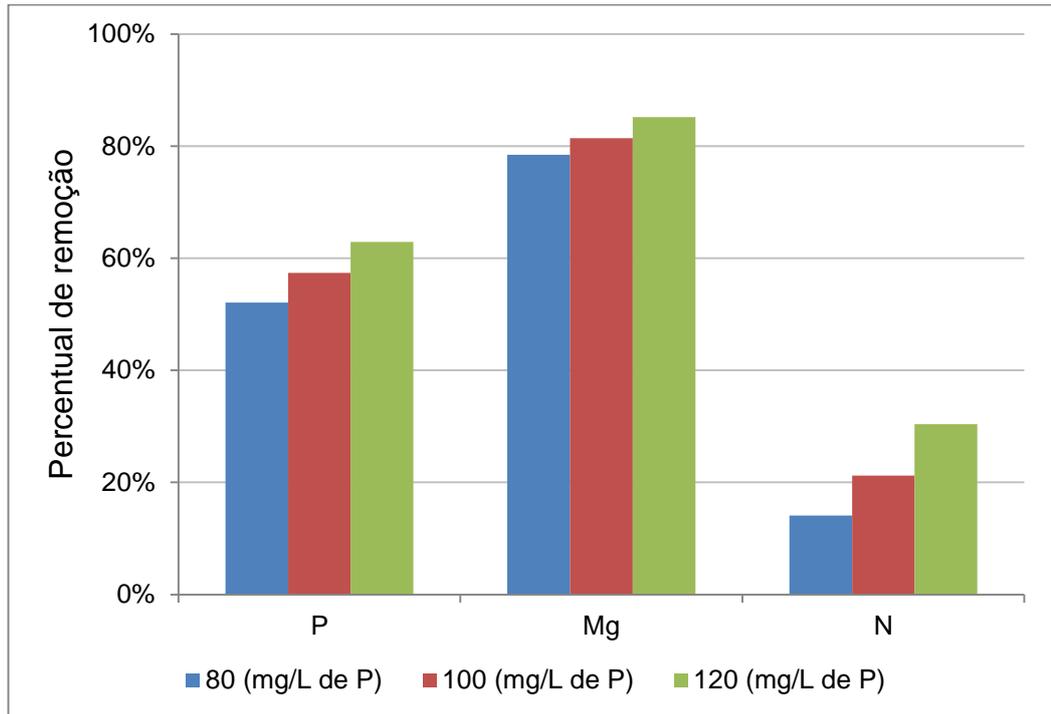
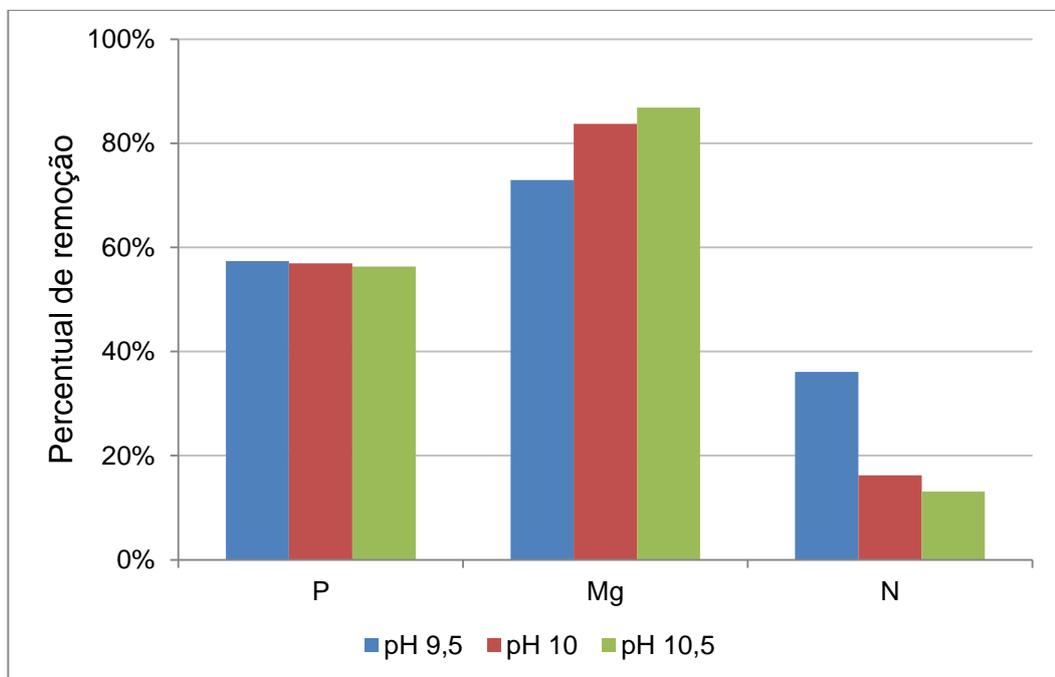


Figura 20. Remoção de P, Mg e N função do pH



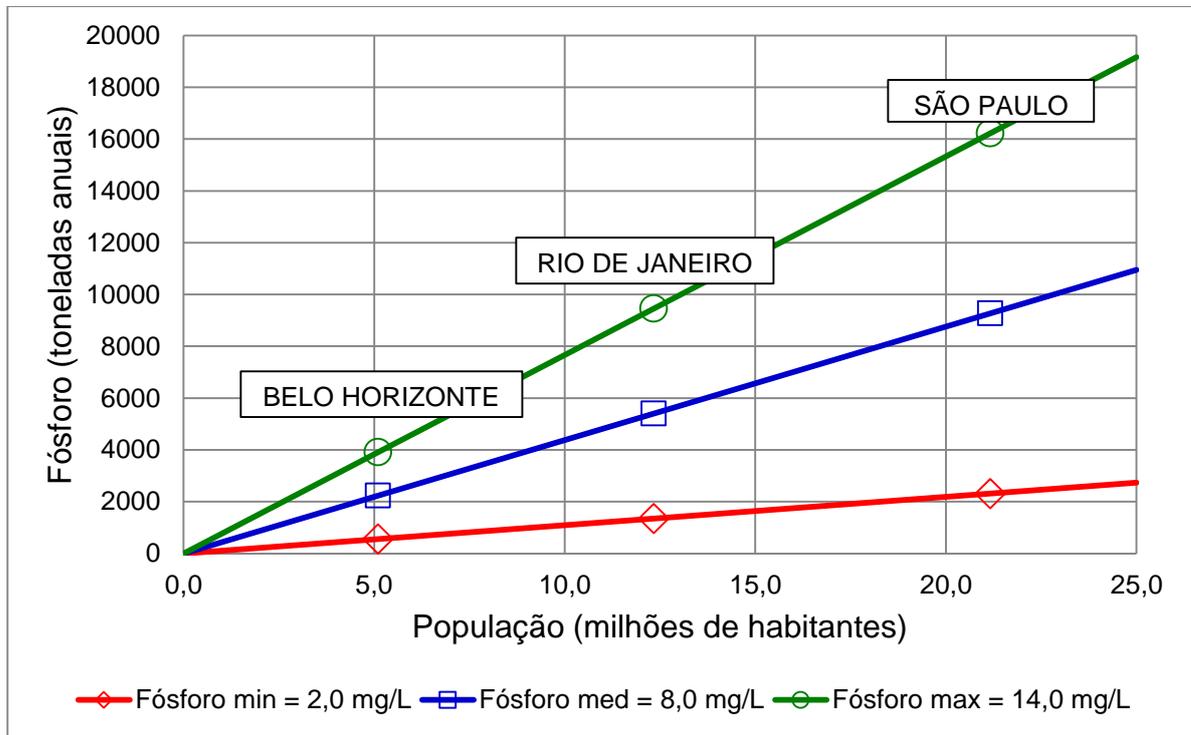
### 4.3 Perspectivas de utilização comercial

Realizou-se uma análise econômica para a viabilidade de implantação tecnológica de recuperação da estruvita nas ETE's do Brasil. Para isso, foi feita uma estimativa da quantidade de fósforo despejada no esgoto em três grandes cidades do país, tendo em vista o contingente populacional dessas cidades, com vazão média de lançamento de 150L/hab/d e utilizando as concentrações médias reais de fósforo nos afluentes, sendo a mínima quando mais diluído e a máxima quando mais concentrado (Figura 22).

Estudos prévios na literatura avaliaram que é presumível recuperar 1kg de estruvita a cada 100m<sup>3</sup> de água residual (SHU *et al.*, 2006). Como a concentração usual de fósforo encontrada na literatura para estas águas varia entre 4-15mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> P/L, então para recuperar 1kg de estruvita em 100m<sup>3</sup> com concentração de fósforo de 4mg PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> P/L, a taxa de recuperação de fósforo deve ser de 96,78% (SHU *et al.*, 2006). Logo, para a concentração média de fósforo de 8mg/L encontrada para as ETE's do Brasil (OLIVEIRA; VON SPERLING, 2005), é preciso apresentar recuperação de fósforo numa taxa de 48,39% para obter 1kg de estruvita a cada 100m<sup>3</sup>.

A Figura 9 ilustra a quantidade de fósforo para três regiões metropolitanas brasileiras, Belo Horizonte, Rio de Janeiro e São Paulo, onde pode ser visto que os efluentes das três localidades contabilizam um valor médio de descarga de fósforo de quase 30.000 ton/ano. Caso fosse considerada toda população brasileira, a quantidade de fósforo presente nos esgotos contabiliza o valor de 90.000 ton/ano.

Figura 21. Estimativa anual de fósforo no esgoto em toneladas, baseada nos valores de fósforo reportados por Oliveira e Von Sperling, 2005.



É possível concluir então que, com a contínua necessidade brasileira do consumo de fertilizantes, o uso da estruvita na indústria agrícola apresenta-se bastante rentável, visto que existe uma crescente demanda e, principalmente, permite a preservação do fósforo na natureza ao recuperá-lo e diminuir sua extração por mineração. Além disso, os custos da instalação e manutenção dessa tecnologia são atrativos à gerência das ETE's, visto que os custos operacionais com o manejo do lodo, inconvenientes com reparos devido à incrustações e uso de reagentes químicos para a remoção do fósforo são reduzidos substancialmente. E, finalmente, a remoção de fósforo na forma de estruvita não provê apenas benefícios econômicos, mas traz consigo um enorme impacto social, ao atenuar problemas relacionados ao despejo excessivo do fósforo nos corpos hídricos brasileiros.

### 4.3 Trabalhos futuros

Para estudos futuros será utilizado um reator de fluxo contínuo ascendente (Figura 21), em que serão impostas as melhores condições para a precipitação de estruvita estudadas no presente trabalho, porém com o uso de efluente real do sobrenadante do digestor anaeróbio de uma ETE da cidade do Recife.

Figura 22. Reator a ser utilizado para a cristalização contínua de estruvita



## REFERÊNCIAS

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. A fed-batch design approach of struvite system in controlled supersaturation. **Chemical Engineering Science**, v. 61, n. 12, p. 3951–3961, jun. 2006.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 21sted. Washington DC, USA: American Water Works Association/ Water Environment Federation, 2005.

BACHE, D. H. Floc rupture and turbulence: a framework for analysis. **Chemical Engineering Science**, v. 59, n. 12, p. 2521–2534, jun. 2004.

BATTISTONI, P. *et al.* Research note: Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: preliminary results. v. 31, n. 11, p. 2925–2929, 1997.

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. **Chemosphere**, v. 70, n. 8, p. 1347–1356, 2008.

BRANCO, S. M. **Hidrobiologia aplicada à engenharia sanitária e ambiental**. São Paulo: Cetesb, p. 620.1978.

DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997-2003). **Water Research**, v. 38, n. 19, p. 4222–4246, 2004.

DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral. Fosfato., 2008. Disponível em:[https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra\\_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4003](https://sistemas.dnpm.gov.br/publicacao/mostra_imagem.asp?IDBancoArquivoArquivo=4003).

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 3925–3940, 2002.

FORREST, A. L. *et al.* Optimizing Struvite Production for Phosphate Recovery in WWTP. **Journal of Environmental Engineering**, v. 134, n. 5, p. 395–402, 2008.

JONES, A.G. Crystallization Process System. Oxford, Great Britain: Butterworth/Heinemann, 2002.

KOFINA, A. N.; KOUTSOUKOS, P. G. Spontaneous Precipitation of Struvite from Synthetic Wastewater Solutions. **Crystal Growth & Design**, v. 5, n. 2, p. 489–496, doi:10.1021/cg049803e, 2005.

LE CORRE, K. S. *et al.* **Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review**. v. 39, n.6, p. 433-477, 2009.

MARIA, A. et al. Revisão / Atualização em Diálise : Água para hemodiálise. v. 18, n. 2, p. 180–188, 1996.

MEHTA, C. M.; BATSTONE, D. J. Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2890–2900, 2013.

MOLICA, R., et al. Toxins in the freshwater cyanobacterium *Cylindrospermopsis raciborskii* (Cyanophyceae) isolated from Tabocas reservoir in Caruaru, Brazil, including demonstration of a new saxitoxin analogue. **Phycologia**, v.41, n.6, p. 606-611, 2002.

MUNCH, E. V. Controlled Struvite Crystallisation for Removing Phosphorus From Anaerobic Digester Sidestreams. v. 35, n. 1, 2001.

OCDE/FAO. Brazilian agriculture: prospects and challenges. **OECD-FAO Agricultural Outlook 2015**, p. 61–108, 2015.

OHLINGER, B. K. N., et al. Kinetics effects of preferential struvite. **Journal of Environmental Engineering**. v.125, p.730-737, 1999.

OLIVEIRA, S. M. A. C.; VON SPERLING, M. Avaliação de 166 ETEs em operação no país, compreendendo diversas tecnologias. Parte 1: análise de desempenho. Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro , v.10, n.4, p. 347-357, Dec. 2005.

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, n.14, p. 6285–6291, 2008.

SAUNDERS, A. M. et al. Proton motive force generation from stored polymers for the uptake of acetate under anaerobic conditions. **FEMS Microbiology Letters**, v. 274, n. 2, p. 245–251, 2007.

SHU, L. *et al.* An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 2211–2216, 2006.

VON SPERLING, M. 2005. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. Vol. 1, 3a . edição, DESA, Ed. UFMG.

WOODS N.C. *et al.* Phosphorus recovery technology modeling and feasibility evaluation for municipal wastewater treatment plants. **Environmental Technology**, v.20, p. 653–80, 1999.

WU, Q., et al. Sludge digestion enhancement and nutrient removal from anaerobic supernatant by Mg(OH)<sub>2</sub> application. **Water Science Technology**, v.44, p.161–166, 2001.