

Universidade Federal do Rio de Janeiro

Escola Politécnica & Escola de Química

Programa de Engenharia Ambiental

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ESTRUVITA: otimização de parâmetros-chave e estudo da viabilidade de reagentes alternativos em ensaios de laboratório

Patrícia Magalhães Lima de Aguiar Freire



Universidade Federal do Rio de Janeiro
Escola Politécnica & Escola de Química
Programa de Engenharia Ambiental

Patrícia Magalhães Lima de Aguiar Freire

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ESTRUVITA: otimização de parâmetros-chave e
estudo da viabilidade de reagentes alternativos em ensaios de laboratório

Rio de Janeiro

2024



UFRJ

Patrícia Magalhães Lima de Aguiar Freire

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ESTRUVITA: otimização de parâmetros-chave e estudo da viabilidade de reagentes alternativos em ensaios de laboratório

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Professor Caio de Teves Inácio, D.Sc.
Coorientador: David Vilas Boas de Campos, D.Sc.

Rio de Janeiro

2024

Freire, Patrícia Magalhães Lima de Aguiar.

Produção de fertilizante estruvita: otimização de parâmetros-chave e estudo da viabilidade de reagentes alternativos em ensaios de laboratório / Patrícia Magalhães Lima de Aguiar Freire. – 2024.

116 f.: 30 cm

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola Politécnica e Escola de Química, Programa de Engenharia Ambiental, Rio de Janeiro, 2024.

Orientadores: Caio de Teves Inácio e David Vilas Boas de Campos

1. Estruvita. 2. Fertilizante. 3. Magnésio. 4. Fosfato. 5. Amônio. I. Inácio, Caio de Teves e Campos, David Vilas Boas II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica e Escola de Química. III. Título.



UFRJ

PRODUÇÃO DE FERTILIZANTE ESTRUVITA: otimização de parâmetros-chave e estudo da viabilidade de reagentes alternativos em ensaios de laboratório

Patrícia Magalhães Lima de Aguiar Freire

Orientador: Professor Caio de Teves Inácio, D.Sc.
Coorientador: David Vilas Boas de Campos, D.Sc.

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica & Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Ambiental.

Aprovada pela Banca:



Documento assinado digitalmente
CAIO DE TEVES INACIO
Data: 28/01/2025 15:03:51-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Presidente, Prof. Caio de Teves Inácio, D.Sc., UFRJ

Documento assinado digitalmente
DAVID VILAS BOAS DE CAMPOS
Data: 28/01/2025 13:59:00-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. David Vilas Boas de Campos, D.Sc., EMBRAPA

Documento assinado digitalmente
LIDIA YOKOYAMA
Data: 28/01/2025 21:42:04-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Lídia Yokoyama, D.Sc., UFRJ

Documento assinado digitalmente
JUACYARA CARBONELLI CAMPOS
Data: 28/01/2025 22:20:24-0300
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof^a. Juacyara Carbonelli Campos, D.Sc., UFRJ

Prof. Daniel Vidal Perez, D.Sc., EMBRAPA

Rio de Janeiro

2024

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Ayla e Renato:
meus exemplos e maiores incentivadores em tudo.

AGRADECIMENTOS

À Deus e aos meus pais pelo maior presente: a vida. Grata por chegar até aqui e por concluir mais um desafio.

Ao CNPq pela parceria, incentivo e recursos financeiros extremamente significativos na vida de um pesquisador.

À Rede FertBrasil pelo apoio, recursos e oportunidades.

À Embrapa Solos pela oportunidade de desenvolver amplamente meu projeto em suas instalações e pela experiência profissional adquirida durante os 2 anos na unidade.

Ao meu orientador Caio de Teves Inácio pelo apoio, reconhecimento, supervisão, confiança no meu trabalho e por todos os ensinamentos.

Ao meu coorientador David Vilas Boas de Campos pela liderança e orientação em todas as etapas do desenvolvimento do meu projeto.

À equipe do Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, que sempre me apoiou e incentivou ao longo desses 3 anos na unidade.

Ao Diego Veneu e à Antonieta Middea, pelo conhecimento e análises das amostras no DRX no CETEM.

RESUMO

FREIRE, Patrícia. **Título:** Produção de fertilizante estruvita: otimização de parâmetros-chave e estudo da viabilidade de reagentes alternativos em ensaios de laboratório. Rio de Janeiro, 2023. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

A estruvita é um mineral de fosfato de amônio e magnésio, que vem sendo estudada e produzida devido ao seu grande potencial agrônomo, e sua produção pode aliviar as reservas de fósforo e impactos ambientais relacionados. Considerada um fertilizante de segunda geração, a estruvita é obtida pela recuperação de nutrientes no tratamento de esgoto e efluentes agroindustriais. Para isso é necessário adicionar magnésio ao efluente rico em fosfato e amônio, o que representa custo relevante ao processo. O presente estudo teve como objetivo avaliar a influência do pH e das concentrações de magnésio e fosfato na quantidade formada do cristal e, principalmente, comparar a eficiência de diferentes fontes de Mg ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; MgCO_3 e MgO). As análises realizadas comprovaram a presença de estruvita no precipitado, bem como a influência do pH e da proporção molar das concentrações das espécies de interesse em solução no processo, cuja proporção ótima foi de $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+ = 1:1:1,33$. A massa seca de precipitado produzida foi de $5,86 \text{ g.L}^{-1}$ e as remoções de amônio e de fosfato em solução atingiu níveis de, respectivamente, 48,44% e 97,29% no estudo desenvolvido no capítulo 1. No capítulo 2, dentre os reagentes analíticos de Mg, o $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produziu $9,32 \text{ g.L}^{-1}$ de precipitado e foi considerado o mais eficiente, com remoções de amônio e fosfato iguais à 56,13% e 97,81%, respectivamente. Dentre as fontes alternativas de Mg, o MgCO_3 foi considerado o mais eficiente, produzindo $10,03 \text{ g.L}^{-1}$ de precipitado e chegando a valores de remoção de 59,17% e 90,64% para o amônio e fosfato, respectivamente.

Palavras-chave: estruvita; fertilizante; magnésio; fosfato; amônio

ABSTRACT

FREIRE, Patrícia. **Título:** Produção de fertilizante estruvita: otimização de parâmetros-chave e estudo da viabilidade de reagentes alternativos em ensaios de laboratório. Rio de Janeiro, 2023. Dissertação (Mestrado) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

Struvite is a magnesium ammonium phosphate mineral, which has been studied and produced due to its agronomic potential, and its production can relieve phosphorus reserves and environmental impacts. Considered a second-generation fertilizer, struvite is obtained by nutrient recovery from sewage and agro-industrial effluent treatment. For this purpose, the addition of magnesium to the effluent rich in phosphate and ammonium is necessary, which represents a relevant process cost. The present study aimed to evaluate the influence of pH and magnesium and phosphate concentrations on the amount of formed crystal and, mainly, compare the efficiency of different sources of Mg ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; MgCO_3 and MgO). The process analysis confirmed the presence of struvite in the precipitate, as well as the influence of pH and key species molar proportion in solution, which optimal proportion was $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+ = 1:1:1,33$. 5,86 g.L^{-1} of dry mass was produced and ammonium and phosphorus removal in solution reached levels of, respectively, 48,44% and 97,29% in the study developed on chapter 1. On chapter 2, among analytical reagents of Mg, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ produced 9,32 g.L^{-1} of precipitate and was considered the most efficient, with ammonium and phosphate removals of 56,13% and 97,81%, respectively. Among alternative sources of Mg, MgCO_3 was considered the most efficient, producing 10,03 g.L^{-1} of precipitate and reaching removal values of 59,17% and 90,64% for ammonium and phosphate, respectively.

Keywords: struvite; fertilizer; magnesium; phosphate; ammonium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Fluxograma das atividades desenvolvidas nos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.....	27
Figura 2: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 10 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.....	42
Figura 3: Remoção de NH_4^+ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 10 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições).	43
Figura 4: Remoção de PO_4^{3-} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 10 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições).	44
Figura 5: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH para o experimento 1 (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.	45
Figura 6: Difratoograma de Raios-X de estruvita comercial. Fonte: Adaptado de Rech et al. (2018).	46
Figura 7: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 20 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.....	48
Figura 8: Remoção de NH_4^+ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 20 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.....	49
Figura 9: Remoção de PO_4^{3-} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 20 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.....	50
Figura 10: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH para o experimento 2 (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.	51
Figura 11: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 40 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.....	53
Figura 12: Remoção de NH_4^+ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 40 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.....	54
Figura 13: Remoção de PO_4^{3-} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 40 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.....	55
Figura 14: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH para o experimento 3 (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.	56
Figura 15: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.....	59
Figura 16: Remoção de NH_4^+ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.....	59

Figura 17: Remoção de PO_4^{3-} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.	60
Figura 18: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.	61
Figura 19: Fluxograma das atividades desenvolvidas no experimento 4. Fonte: autoria própria.	98
Figura 20: Reagente rico em MgO. Fonte: autoria própria.	99
Figura 21: Magnesita comercial. Fonte autoria própria.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais processos de remoção de fósforo da fase líquida de efluentes. ...	19
Tabela 2 – Principais processos de remoção de amônia de efluentes.....	20
Tabela 3 – Linha do tempo da estruvita.....	21
Tabela 4 – Estudos disponíveis na literatura que citam a precipitação de estruvita a partir da adição de reagentes analíticos de magnésio e fosfato.	25
Tabela 5 – Concentrações das espécies de interesse e massas pesadas dos reagentes analíticos do experimento 1 para o preparo de 1 litro de solução. Fonte: autoria própria.	28
Tabela 6 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 1.	29
Tabela 7 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 1.	30
Tabela 8 – Concentrações das espécies de interesse e massas pesadas dos reagentes analíticos do experimento 2 para o preparo de 1 litro de solução. Fonte: autoria própria.	32
Tabela 9 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 2.	32
Tabela 10 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 2.	34
Tabela 11 – Concentrações das espécies de interesse e massas pesadas dos reagentes analíticos do experimento 3 para o preparo de 1 litro de solução. Fonte: autoria própria.	35
Tabela 12 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 3.	35
Tabela 13 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 3.	37
Tabela 14 – Remoção de magnésio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	43
Tabela 15 – Remoção de amônio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	44
Tabela 16 – Remoção de fosfato por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	45
Tabela 17 – Massa seca de precipitado formado (mg) em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	46
Tabela 18 – Identificação dos cristais formados no experimento 1.....	47
Tabela 19 – Remoção de magnésio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 20,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	48

Tabela 20 – Remoção de amônio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 20,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	49
Tabela 21 – Remoção de fosfato por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 20,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	50
Tabela 22 – Massa seca de precipitado formado (mg) em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 20,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	51
Tabela 23 – Identificação dos cristais formados no experimento 2.....	52
Tabela 24 – Remoção de magnésio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 40,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	53
Tabela 25 – Remoção de amônio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 40,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	54
Tabela 26 – Remoção de fosfato por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 40,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	55
Tabela 27 – Massa seca de precipitado formado (mg) em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 40,0 g.L ⁻¹ . Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	56
Tabela 28 – Identificação dos cristais formados no experimento 3.....	57
Tabela 29 – Caracterização do precipitado formado quanto à composição de K, Mg, P, N para o experimento 3.....	58
Tabela 30 – Estudos disponíveis na literatura que citam a precipitação de estruvita a partir da adição de fontes alternativas de magnésio.	96
Tabela 31 – Composição do reagente rico em MgO utilizado como fertilizante na agricultura orgânica.	99
Tabela 32 – Composição da magnesita.	100
Tabela 33 – Relação dos reagentes e suas respectivas concentrações e massas pesadas para o preparo de 1 litro de solução.	100
Tabela 34 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 4.	101
Tabela 35 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 4.	101
Tabela 36 – Remoção das espécies e massa dos precipitados de cada um dos tratamentos do experimento 4. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.	106
Tabela 37 – Identificação dos cristais formados no experimento 4.....	107
Tabela 38 – Caracterização dos precipitados formados no experimento 4. Fonte: autoria própria.	108

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Al^{+3} – Íon Alumínio
 Ca^{2+} – Íon Cálcio
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – Fosfato de Cálcio Amorfo
 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Brushita (“*brucite*”)
 $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – Fosfato de Octacálcio
 $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – Hidroxiapatita
DRX – Difratorômetro de Raios-X
Fe – Ferro
g – Grama
HCl – Ácido Clorídrico
 H_3BO_3 – Ácido Bórico
 H_2O – Água
 HPO_4^{2-} – Hidrogenofosfato
 H_2PO_4^- – Dihidrogenofosfato
 H_3PO_4 – Ácido Fosfórico
 KH_2PO_4 – Fosfato de Potássio
L – Litro
M – Molar
 Mg^{2+} – Íon Magnésio
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Cloreto de Magnésio Hexahidratado
 MgCO_3 – Magnesita
 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – Neoberita (“*newberite*”)
MgO – Óxido de Magnésio
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – Hidróxido de Magnésio
 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – Ditmarita (“*dittmarite*”)
 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – Estruvita (“*struvite*”)
 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ – Bobierita (“*bobierite*”)
 $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ – Catiita (“*cattiite*”)
 MgSO_4 – Sulfato de Magnésio
 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ – Mol por Litro
N – Nitrogênio
 Na_2HPO_4 – Fosfato de Sódio
NaOH – Hidróxido de Sódio
 NH_4^+ – Íon Amônio
 NH_4Cl – Cloreto de Amônio
pH – Potencial Hidrogeniônico
P – Fósforo
 PO_4^{3-} – Íon Fosfato

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO GERAL.....	17
REVISÃO DE LITERATURA GERAL	19
1. CAPÍTULO 1 - Otimização dos parâmetros para precipitação de estruvita	22
1.1. Introdução	22
1.2. Revisão de Literatura	23
1.2.1. Parâmetros-chave na precipitação de estruvita.....	23
1.2.1.1. Influência do pH	23
1.2.1.2. Influência das concentrações de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}	23
1.2.2. Fosfatos de magnésio	24
1.2.3. Interferência da presença de íons Ca^{2+} , CO_3^{2-} e K^+	24
1.3. Objetivo.....	26
1.3.1. Objetivo Geral.....	26
1.3.2. Objetivos específicos	26
1.4. Material e Métodos	27
1.4.1. Reagentes e preparo das soluções.....	27
1.4.2. Procedimento Experimental.....	39
1.4.2.1. Análise de Nitrogênio (amônio).....	39
1.4.2.2. Análise de Fósforo	39
1.4.2.3. Análise de Magnésio	40
1.4.2.4. Quantificação de precipitado	40
1.4.2.5. Análise Estatística.....	40
1.4.2.6. Análise por Difratometria de Raios-X.....	40
1.4.2.7. Análise elementar do precipitado.....	41
1.5. Resultados e discussão	42
1.5.1. Experimento 1	42
1.5.1.1. Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução	42
1.5.1.2. Quantificação da massa dos precipitados.....	45
1.5.1.3. Análise dos perfis obtidos por Difratometria de Raios-X	46
1.5.2. Experimento 2	47
1.5.2.1. Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução	47
1.5.2.2. Quantificação dos precipitados obtidos.....	50
1.5.2.3. Análise dos perfis obtidos por Difratometria de Raios-X.....	52
1.5.3. Experimento 3	52
1.5.3.1. Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução	52
1.5.3.2. Quantificação dos precipitados obtidos.....	55

1.5.3.3.	Análise dos perfis obtidos por Difractometria de Raios-X	57
1.5.3.4.	Caracterização dos precipitados	58
1.5.4.	Comparativo dos experimentos.....	58
1.6.	Conclusão	62
1.7.	Referências bibliográficas.....	63
APENDICE A.....		68
APENDICE B.....		73
APENDICE C.....		78
ANEXO 83		
2.	CAPÍTULO 2 - Reagentes alternativos como fonte de magnésio para precipitação de estruvita.....	95
2.1.	Introdução	95
2.2.	Revisão de Literatura	96
2.3.	Objetivo.....	97
2.3.1.	Objetivo Geral.....	97
2.3.2.	Objetivos específicos	97
2.4.	Materiais e Métodos.....	98
2.4.1.	Reagentes e preparo das soluções.....	98
2.4.2.	Procedimento Experimental.....	103
2.4.2.1.	Análise de Nitrogênio.....	103
2.4.2.2.	Análise de Fósforo	103
2.4.2.3.	Análise de Magnésio	104
2.4.2.4.	Quantificação de precipitado	104
2.4.2.5.	Análise por Difractometria de Raios-X.....	104
2.4.2.6.	Caracterização dos precipitados	105
2.5.	Resultados e discussão	106
2.5.1.	Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução e quantificação dos precipitados obtidos	106
2.5.2.	Análise dos perfis obtidos por Difractometria de Raios-X.....	107
2.5.3.	Caracterização dos precipitados	107
2.6.	Conclusão	109
2.7.	Referências bibliográficas.....	110
APÊNDICE D.....		112
ANEXO 114		
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL.....		115

INTRODUÇÃO GERAL

A estruvita é um mineral de fosfato com fórmula $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, composto por cristais brancos a amarelados ou acastanhados, sendo um mineral macio e formado em condições alcalinas. A estruvita vem sendo estudada como um fertilizante de liberação lenta, fonte principalmente de P, mas também de N e de Mg. Os cristais de estruvita têm como característica a baixa solubilidade em água e em meio alcalino, porém maior solubilidade em pH ácido, e composição típica em torno de 5% de N, 12% de P (28% de P_2O_5) e 10% de Mg (RAHMAN et al., 2014).

Segundo a Agência Nacional de Difusão de Adubos (ANDRA), em 2022 o Brasil importou 84,25% dos seus fertilizantes e é considerado atualmente o quarto maior consumidor global de fertilizantes, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos. Isso porque os solos brasileiros são em maioria originalmente ácidos e de baixos teores de nutrientes. Dentre as vantagens trazidas pelo uso da estruvita na agricultura, estão o uso como fonte alternativa aos fertilizantes convencionais fosfatados. Sua aplicação como fertilizante é considerada uma fonte promissora no fornecimento de nutrientes para o solo, como por exemplo o nitrogênio, considerado o macronutriente mais necessário da cultura, e o fósforo, considerado um recurso finito e escasso na Terra cujas reservas estão previstas ao esgotamento completo para daqui a 50 a 100 anos (LI et al., 2017; LI et al., 2019; SAMREEN e KAUSAR, 2019; RASHID, LIU, ZHANG, 2020; ROCHA et al., 2020).

Além disso, pode-se citar como benefícios de seu uso: a alta disponibilidade dos nutrientes para absorção pelas plantas (reduzindo a fixação dos mesmos no solo) e a utilização de um fertilizante ecologicamente correto e altamente eficiente, que pode ser obtido através da reciclagem simultânea de N e P de efluentes, chamado de fertilizante de segunda geração.

A precipitação química da estruvita ou fosfato de magnésio e amônio, como também é chamada, é uma técnica consideravelmente prática, de fácil execução e eficiente na remoção de nutrientes. Além disso, a formação de cristais de estruvita apresenta uma baixa concentração de impurezas, fator relevante no processo de recuperação e reutilização de P (ZHOU et al., 2015).

Contudo, devido à baixa concentração de magnésio em águas residuais, os custos do tratamento das mesmas estão diretamente ligados aos custos das fontes químicas de magnésio, o qual contribui com mais de 75% dos custos de todo tratamento (HOLLAS et al., 2021), fazendo-se necessária a busca por reagentes alternativos de magnésio de baixo custo para viabilidade do processo de precipitação química da estruvita.

Determinar as condições ótimas de precipitação e o procedimento são essenciais para promover a produção de estruvita em águas residuais, por exemplo, de suinocultura, como forma de tratamento, removendo N e P do sistema, que podem ser posteriormente utilizados como fontes de nutrientes.

O presente trabalho foi elaborado com o objetivo geral de determinar a eficiência de precipitação de estruvita a partir de reagentes analíticos e reagentes alternativos sob condições ótimas de operação.

Para isso, a Dissertação encontra-se dividida em dois capítulos. O Capítulo 1 determina as condições ótimas de operação para se obter uma maior quantidade de estruvita, determinando o pH ótimo e as concentrações ótimas de reagentes analíticos (fontes de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}). Com base nesses parâmetros, o Capítulo 2 avalia a viabilidade e eficiência do uso de reagentes alternativos de magnésio em substituição aos analíticos sob as condições de operação ideais previamente determinadas.

REVISÃO DE LITERATURA GERAL

O processo de cristalização da estruvita vem sendo amplamente utilizado para recuperação simultânea de nutrientes de urina humana (SATHIASIVAN; RAMASWAMY; RAJESH, 2021), águas residuais de suinocultura (HUANG et al., 2016; LE et al., 2021), sobrenadante de lodo (LI et al., 2023) e lixiviado de aterro (WU et al., 2018; HU et al., 2023). Sua composição torna a estruvita um produto-potencialmente comercializável para a indústria de fertilizantes (XIA et al., 2016).

Em águas residuais, há quantidades substanciais de fósforo, o qual pode estar na forma de fosfato orgânico, ortofosfato ou polifosfato. A remoção de fósforo de efluentes de um modo geral pode ocorrer via processos biológicos ou físico-químicos. A tabela 1 mostra as vantagens e desvantagens dos principais processos.

Tabela 1 – Principais processos de remoção de fósforo da fase líquida de efluentes.

(continua)			
Tipo	Processo	Vantagens	Desvantagens
Biológico	EBPR (Enhanced Biological Phosphorus Removal)	· Alta eficiência	· Necessidade de grande área física
		· Não aumenta a produção de lodo residual	· Sensível a condições ambientais, biomassa ativa e substratos
		· Não há necessidade de aditivos químicos	· Controle complexo
		· Processo flexível	
Físico-Químico	Adsorção	· Alta eficiência	Necessidade de regeneração das colunas
Físico-Químico	Troca iônica	· Alta eficiência	· Alto custo inicial
		· Regeneração da resina	· Necessidade de manutenção e regeneração periódicas das resinas
		· Fácil controle	· Limitações de capacidade
		· Produção de subprodutos que podem ser utilizados como fertilizantes	
		· Menor geração de lodo	
Físico-Químico	Membranas de osmose inversa	· Alta eficiência	· Alto custo inicial
		· Menor geração de lodo	· Alto consumo de energia
			· Foulings das membranas
Físico-Químico	Precipitação química com adição de sal de Al^{+3}	· Possibilidade de automatização do processo	· Lodo formado de difícil adensamento e desidratação
		· Menor custo	· Uso inadequado como fertilizante
		· Menos corrosivo	

			(conclusão)	
Físico-Químico	Precipitação química com adição de sal de Fe (II) ou Fe (III)	· Necessidade de pequeno espaço para instalação · Fácil aplicação e controle do processo · Seguro	· Baixo custo · Pouco corrosivo	Uso inadequado como fertilizante
Físico-Químico	Precipitação química com adição de sal de Ca^{2+}		· Baixo custo · Recuperação de P para uso como fertilizante	· Grande volume de lodo · Operação à pH elevado
Físico-Químico	Precipitação química de estruvita	· Reciclagem de N e P · Adequado para uso como fertilizante		· Necessidade de adição de fonte de Mg e talvez P

Fonte: Adaptado de KUNZ; STEINMETZ; AMARAL (2019).

É válido destacar a importância do controle do pH nos processos de precipitação química, a fim de se obter uma boa eficiência do processo. Além disso, os processos físico-químicos e biológicos podem ser combinados e, a depender das características do efluente a ser tratado, ambos os processos podem ser necessários para uma maior eficiência de remoção de P.

Além do fósforo, o nitrogênio é um dos contaminantes mais importantes presentes nas águas residuais, onde ele pode estar presente na forma de nitrato, nitrito, amônia ou nitrogênio orgânico. As principais tecnologias empregadas na remoção de amônia de águas residuais estão listadas na tabela 2.

Tabela 2 – Principais processos de remoção de amônia de efluentes.

Tipo de Processo	Processo	Vantagens	Desvantagens
Biológico	Nitrificação-desnitrificação	Alta eficiência de remoção de N	· Necessidade de espaço físico considerável · Sensível a fatores climáticos
Físico-Químico	Adsorção com zeólita	O uso de adsorvente natural (zeólita) ao invés de resinas trocadoras reduz o custo do processo	Geração de grande volume de resíduo sólido
Físico-Químico	Arraste de amônia	Alta eficiência de remoção de N	Alto custo
Físico-Químico	Precipitação de estruvita	· Reciclagem de N e P · Posterior aplicação como fertilizante	Necessidade de adição de fonte de Mg e possivelmente de P

Fonte: Adaptado de SERUGA et al. (2019).

Dentre as unidades operacionais de recuperação de fósforo espalhadas pelo mundo, mais de 80 recuperam estruvita e mais de 60 plantas são estações municipais de tratamento de águas residuais (SHADDEL et al., 2019). Cerca de 19 empresas diferentes patentaram tecnologias de obtenção de estruvita (EGLE et al., 2016).

Muhmood et al (2019) destacaram benefícios trazidos pelo uso da estruvita na agricultura como a ciclagem de nutrientes de diversos tipos de águas residuais agrícolas, melhoria na qualidade da água e redução dos gases emitidos pelo solo.

Para um melhor entendimento de como a estruvita está amplamente presente na literatura, bem como suas aplicações na agricultura como fertilizante e os setores onde a técnica de precipitação está inserida é válido contextualizá-la ao longo da história, como mostra a tabela 3.

Tabela 3 – Linha do tempo da estruvita.

Ano	Fato	Referência bibliográfica
1845	Ao encontrar pequenos cristais em jazidas de guano embaixo da Igreja de St. Nicolai, o químico alemão Ulex (1811-1883) quis homenagear seu mentor e geólogo, Von Struve (1772-1851), batizando-os de estruvita.	Walling e Provis, 2016.
1939	Um dos primeiros estudos a respeito da formação de estruvita através da digestão do lodo de esgoto, onde foi encontrado um cristal no sobrenadante do lodo digerido.	Rawn et al., 1939.
1972	Formação natural de estruvita na tubulação de circulação de lodo digerido na planta de tratamento Hyperion, Los Angeles. Na tentativa de sanar o problema formou-se ainda mais estruvita no sobrenadante.	Borgerding, 1972.
1998	Estruvita como sendo a responsável pelo entupimento de tubulações, incrustação de bombas, aeradores, entre outros.	Ohlinger, Young, Schroeder, 1998.
2001	Adoção de uma nova estratégia ao processo para reduzir a perda de amônia e aumentar o valor agregado do composto através da indução da cristalização de estruvita na mistura do composto com a adição de sais hidrossolúveis de magnésio e fósforo.	Jeong e Kim, 2002.
2017	Uso de diferentes reagentes para precipitação química de estruvita e a viabilidade econômica quanto a custos de investimento, equipamentos para produção de estruvita em larga escala.	Yetilmezsoy et al., 2017.
2021	Estudo com diferentes estruvitas comerciais com os objetivos de: quantificar a produção de estruvita na União Europeia, avaliar características físico-químicas e a presença de patógenos, comparar com a legislação vigente e comparar características não-regulamentadas desses produtos.	Muys et al., 2021.

1. CAPÍTULO 1 - Otimização dos parâmetros para precipitação de estruvita

1.1. Introdução

Segundo Herald et al. (2017), a estruvita pode estar presente em diferentes morfologias, como em cristais em formato de caixão, de pirâmide, prismático, de agulha, de pena, entre outros, e isso depende fortemente de parâmetros de crescimento e condições de síntese.

Sua formação é dividida em duas etapas: nucleação e crescimento de cristais. Na nucleação, ocorre a formação de embriões cristalinos. Este processo é controlado principalmente pelo mecanismo de reação e possui período de latência em função do nível de supersaturação de estruvita no meio reacional. À medida que a supersaturação aumenta, concentrações mais elevadas de íons tornam-se disponíveis e o período de latência de nucleação diminui. O estágio seguinte é o do crescimento, onde ocorre a incorporação de íons à estrutura cristalina já formada (OHLINGER et al., 2000; DOYLE e PARSONS, 2002; BHUIYAN et al., 2008).

De acordo com a literatura, em uma dada solução, a estruvita será formada se as concentrações de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} excederem o produto de solubilidade do estruvita (TAO; FATTAH; HUCHZERMEIER, 2016; SUTIIYONO et al., 2018).

A reação geral de formação da estruvita é descrita pela equação (1) (DOYLE e PARSONS., 2002):



Os primeiros relatos a respeito da precipitação de estruvita mencionam ocorrências em plantas de estações de tratamento de esgoto, quando pouco se sabia a respeito de seu mecanismo de formação. A literatura cita uma gama de estudos que aplicam a precipitação de estruvita no tratamento/recuperação de diferentes tipos de águas residuais, como águas residuais municipais (HALLAS et al., 2019; MAVHUNGU et al., 2021), industriais (EL DIWANI et al., 2007), domésticas (MARCHI et al., 2020) e agrícolas (WANG et al., 2018; GUAN et al., 2021, NDEDDY et al., 2023).

Partindo do princípio que este trabalho servirá de base para um novo estudo em que se pretende precipitar estruvita a partir de água residuária de suinocultura, o efeito das concentrações de Mg^{2+} e PO_4^{3-} sobre a concentração de NH_4^+ será avaliado. Isso se deve ao fato de que essas águas contêm altas concentrações de N na forma de amônio. Dito isto, as hipóteses testadas neste trabalho foram:

- i. O aumento do pH promove uma maior precipitação de estruvita;
- ii. O aumento das concentrações de magnésio e fosfato tendem a produzir mais estruvita;

O presente capítulo visa estabelecer as condições ótimas de operação de precipitação de estruvita a partir de reagentes analíticos de alta solubilidade, a fim de se determinar a eficiência máxima de estruvita precipitada em solução. Os parâmetros avaliados foram: pH, potencial de remoção das espécies de interesse em solução, presença de potássio e caracterização da estrutura do cristal formado.

1.2. Revisão de Literatura

1.2.1. Parâmetros-chave na precipitação de estruvita

Visando a máxima eficiência do processo, Doyle e Parsons (2002) definiram os principais fatores que afetam a formação de estruvita, são eles: pH, grau de saturação do meio, temperatura, concentrações de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} e a presença de íons interferentes na solução, como o Ca^{2+} .

Após Doyle e Parsons (2002) definirem parâmetros-chave no processo de precipitação de estruvita, mais trabalhos dedicaram-se na otimização dos parâmetros operacionais (MAVHUNGU et al., 2019; MAVHUNGU et al., 2020; RABINOVICH e ROUFF, 2021; LI et al., 2022a; LI et al., 2022b). As variáveis ensaiadas neste projeto foram o pH dos reagentes e as concentrações dos reagentes fontes de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} .

1.2.1.1. Influência do pH

A precipitação de estruvita é altamente dependente do pH porque tanto a atividade do NH_4^+ como do PO_4^{3-} são dependentes do pH e, para a mínima solubilidade de estruvita, a faixa de pH ótima é de 8,9 a 9,25 (NELSON et al., 2003).

Segundo Uludog et al (2005), a formação de estruvita é percebida numa faixa de pH entre 7 e 11. Entretanto, Wang et al. (2005) relataram que valores de pH maiores que 10 levam a formação de precipitado amorfo e reduz a pureza da estruvita depositada. Além disso, de acordo com Morita et al. (2018), valores baixos de pH favorecem a formação do ácido fosfórico em solução, o qual gradativamente vai perdendo hidrogênio com o aumento do pH se transformando aos poucos nos íons: $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} e PO_4^{3-} .

Kim et al. (2017) encontraram uma faixa de pH ótima entre 8 e 10 para máxima remoção de amônia e fosfato de uma água residuária de suínos por digestão anaeróbia através da precipitação de estruvita.

1.2.1.2. Influência das concentrações de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}

Mavhungu et al. (2020) identificaram que a remoção de amônia depende da concentração de fosfato e magnésio, e que a diminuição da concentração de fosfato afeta consideravelmente a eficácia do sistema em termos de remoção de amônia.

De acordo com Moriyama (2001), o processo de cristalização de estruvita tem sido favorável a concentrações relativamente altas de fosfato, variando de 10 g.L⁻¹ a 20 g.L⁻¹. Bradfort-Hartke et al. (2021) partiram de uma concentração de fosfato de 10 g.L⁻¹ para recuperar fósforo a partir da estruvita.

Uma ampla gama de trabalhos dedicou-se também a estudar a influência de diferentes sais de magnésio e fósforo na síntese de estruvita em águas residuárias. Os mais comuns como fonte de Mg^{2+} mostraram-se ser $Mg(OH)_2$, MgO (JIANG et al., 2016; Stolzenburg et al., 2015; Huang et al., 2016), $MgSO_4$ (JIANG et al., 2016) e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (CHAI, et al., 2017; Stolzenburg et al., 2015). Como fontes de PO_4^{3-} os

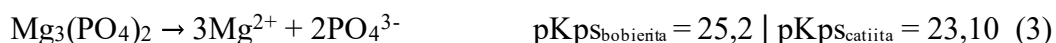
mais comuns foram H_3PO_4 (JIANG et al., 2016), KH_2PO_4 (JIANG et al., 2016) e Na_2HPO_4 (CHAI et al., 2017).

1.2.2. Fosfatos de magnésio

Na síntese da estruvita, a presença de outros minerais a base de magnésio é bem comum como a neoberita ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bobierita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), catiita ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 22\text{H}_2\text{O}$) (MICHALOWSKI e PIETRZYK, 2006; BHUIYAN et al., 2008; CHAI et al., 2017). Isso se deve pela combinação de íons magnésio com íons fosfato em soluções com condições de temperatura elevadas ou a pHs muito altos.

Por mais que a literatura associe um aumento da produção de estruvita e de sua pureza com a elevação do pH, em soluções a valores de pH muito altos tendem-se a se formar cristais fosfatados de magnésio ou cristais amorfos.

Le Corre et al (2005) descreveram as reações químicas envolvidas na formação da neoberita e bobierita, como mostram as equações (2) e (3). Bhuiyan et al. (2008) relatam o produto de solubilidade da catiita, cuja reação química assemelha-se à da bobierita, porém com 14 átomos de hidrogênio a mais:



Bayuseno e Schmahl (2018) relataram a coexistência dos fosfatos de magnésio anteriormente citados no processo de cristalização da estruvita, bem como estabilidade termodinâmica da neoberita e estruvita em uma faixa de pH entre 6,4 e 7,7.

Adicionalmente, Bhuiyan et al. (2008) relataram que o processo de precipitação de estruvita em sua fase inicial, envolve uma redução significativa no pH, o qual em seguida já se estabiliza. Caso ocorra a formação de cristais de neoberita nesta etapa, a solução permanece supersaturada em relação a esse composto. Como consequência, ocorre a precipitação da neoberita, uma nova queda de pH, e a estruvita começa a se dissolver a fim de restabelecer seu equilíbrio de saturação. Durante este processo, o pH pode permanecer quase constante como resultado do crescimento da neoberita e da dissolução da estruvita. (BHUIYAN et al., 2008).

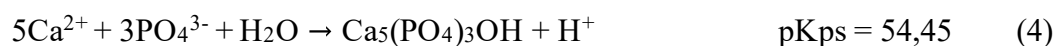
1.2.3. Interferência da presença de íons Ca^{2+} , CO_3^{2-} e K^+

Íons de cálcio competem com íons de magnésio para formar precipitados de fosfato de cálcio, o que resulta na redução da produção de estruvita e de sua pureza (HERALDY et al., 2017), reduzindo assim o valor econômico de sua tecnologia de reciclagem (SUN et al., 2023).

Na presença de Ca^{2+} , vários tipos de fosfato de cálcio (Ca-PO_4) podem ser potencialmente precipitados (LEE et al., 2013) como o fosfato de cálcio amorfo ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), fosfato de cálcio diidratado (brushita – $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), fosfato de octacálcio ($\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) e a hidroxiapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$), sendo o último formado preferencialmente em soluções neutras para básicas e todos os outros precipitados a baixos valores de pH (HERMASSI et al., 2015).

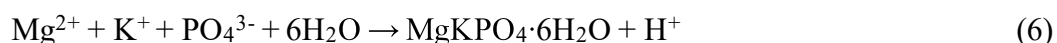
A presença de outros íons concorrentes além do cálcio, tais como cloretos, nitratos, fluoretos, fluorossilicatos, sulfatos e carbonatos podem dificultar a nucleação do cristal e o crescimento da estruvita. O íon carbonato disponível em solução dificulta a precipitação da estruvita e eventuais alterações nas características do seu cristal (BAYUSENO e SCHMAHL, 2020)

Le Corre et al. (2005) demonstraram que na presença de íons de cálcio e carbonato em solução, o fosfato pode interagir com essas espécies e formar a hidroxiapatita e o carbonato de cálcio como mostram as equações (4) e (5):



Enquanto o cálcio compete com o magnésio para formar minerais mais estáveis no processo de cristalização da estruvita, o potássio compete com o amônio para formar o que se chama de estruvita-potássio (ou K-estruvita).

É importante destacar que tanto na NH_4 -estruvita quanto na K-estruvita as concentrações de Mg, P e K (ou NH_4) são equimolares. A reação de formação da K-estruvita está disposta na equação (6).



De acordo com Satoshi et al. (2013), é preferível a formação de NH_4 -estruvita quando NH_4^+ está disponível uma vez que a K-estruvita ($\text{pKps} = 10,62$) tem uma maior solubilidade se comparada com a NH_4 -estruvita ($\text{pKps} = 13,26$) a 25°C . Quanto ao pH, diversos estudos apontaram o pH ótimo de precipitação da K-estruvita como estando entre 10,0 e 11,4 (XU et al., 2012; SATOSHI et al., 2013; ZHANG et al., 2017; GAO et al., 2018, LE et al., 2020).

A tabela 4 disponibiliza alguns estudos da literatura, cada qual com suas respectivas fontes de magnésio utilizadas, massas/proporções molares das espécies de interesse, pH ótimo de operação e porcentagem de remoção do íon de interesse.

Tabela 4 – Estudos disponíveis na literatura que citam a precipitação de estruvita a partir da adição de reagentes analíticos de magnésio e fosfato.

Tipo de efluente	Fontes de Mg e P	Proporção molar dos reagentes	pH ótimo	Íon	Remoção (%)	Referência bibliográfica
Lixiviado de aterro sanitário	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Excesso de 1,7 de Mg	-	NH_4^+	99	Moreira, 2009
Efluente sintético	MgO e $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1,2:1:1$	9	NH_4^+	98,7	Yetilmezsoy et al., 2017
Efluente de suínos	$\text{Mg}(\text{OH})_2$ e KH_2PO_4	$\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$	10	N P	80,85 84,58	Gerhardt et al., 2018

Fonte: autoria própria.

1.3. Objetivo

1.3.1. Objetivo Geral

Avaliar a formação do precipitado de estruvita em laboratório a partir de soluções sintéticas variando a concentração de magnésio e o pH.

1.3.2. Objetivos específicos

- i. Determinar os parâmetros ótimos de pH e concentração de reagentes que geram uma maior quantidade de estruvita precipitada em solução;
- ii. Avaliar o efeito do pH na precipitação de estruvita em soluções sintéticas;
- iii. Avaliar a precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio e fosfato;
- iv. Determinar a remoção de amônio, magnésio e fosfato nas soluções sintéticas;
- v. Caracterizar os precipitados formados por difratometria de raios-X.
- vi. Caracterizar os precipitados por meio da análise elementar de Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} e K^+

1.4. Material e Métodos

A precipitação de estruvita a partir de soluções sintéticas foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos. O estudo foi subdividido em três experimentos, cada um deles com uma concentração diferente da solução contendo fosfato. No experimento 1 foi usada a concentração $\text{PO}_4^{3-} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, no experimento 2 a concentração de PO_4^{3-} foi de 20 g.L^{-1} , e no experimento 3 a concentração de PO_4^{3-} usada foi igual a 40 g.L^{-1} .

As atividades desenvolvidas nos experimentos 1, 2 e 3 do presente estudo estão representadas pelo fluxograma presente na figura 1.

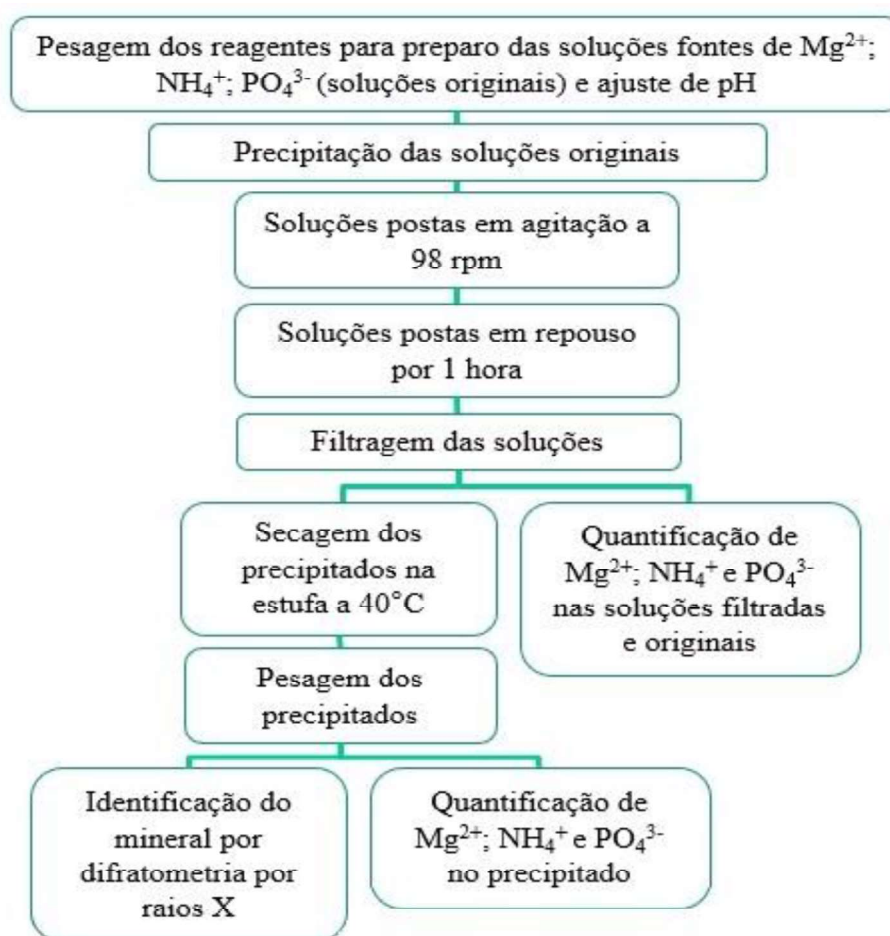


Figura 1: Fluxograma das atividades desenvolvidas nos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.

1.4.1. Reagentes e preparo das soluções

- . Solução de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ P.A. (Marca: Labsynth)
- . Solução de NH_4Cl P.A. ACS (Marca: Vetec)
- . Solução de KH_2PO_4 Mono. P.A. ACS (Marca: Dinâmica Química)
- . Água destilada

EXPERIMENTO 1:

No experimento 1 foi avaliada a precipitação de estruvita em três concentrações de Mg^{2+} e pH variando entre 7,5 a 9,5, em triplicata.

A partir dos reagentes analíticos NH_4Cl e KH_2PO_4 , foram preparadas soluções com água destilada, de modo que a concentração das espécies NH_4^+ e PO_4^{3-} fosse de $10,0 \text{ g.L}^{-1}$. Para o Mg^{2+} , foram preparadas três soluções a partir do reagente $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, com as concentrações iguais a $10,0 \text{ g.L}^{-1}$, $15,0 \text{ g.L}^{-1}$ e $20,0 \text{ g.L}^{-1}$, respectivamente, como mostra a tabela 5.

Todos os reagentes foram pesados em balança de precisão da marca Bel, modelo S423, carga máxima de pesagem de 420 g, resolução de 0,001 g, calibrada e certificada anualmente, com auxílio de uma espátula e béqueres de vidro, para que em seguida fossem transferidos para balões de 1L e assim avolumados com água destilada.

As concentrações das espécies de interesse e as massas pesadas dos reagentes encontram-se disponíveis na tabela 5.

Tabela 5 – Concentrações das espécies de interesse e massas pesadas dos reagentes analíticos do experimento 1 para o preparo de 1 litro de solução. Fonte: autoria própria.

Solução	Reagente analítico	Concentração da espécie de interesse em solução (g.L^{-1})	Massa pesada de reagente (g)
1.1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mg}^{2+}] = 10$	83,66
1.2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mg}^{2+}] = 15$	125,49
1.3	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mg}^{2+}] = 20$	167,32
1.4	NH_4Cl	$[\text{NH}_4^+] = 10$	29,72
1.5	KH_2PO_4	$[\text{PO}_4^{3-}] = 10$	14,33

Fonte: autoria própria.

Para cada uma das cinco soluções da tabela 5, foram separadas cinco alíquotas de 200 mL e cada alíquota ajustada em um pH diferente de 7,5, 8,0, 8,5, 9,0 e 9,5.

O ajuste de pH em cada alíquota foi feito com solução de NaOH 10 % para alcalinização, e HCl $0,1 \text{ Mol L}^{-1}$ para acidificação, quando necessário. O pH foi ajustado em equipamento medidor de pH de bancada, marca Nova, modelo NI PHM, calibrado e certificado anualmente.

A faixa de pH trabalhada variou de 7,5 a 9,5, de forma que para cada pH, havia cinco soluções: três de Mg^{2+} uma de PO_4^{3-} e uma de NH_4^+ segundo a tabela 6. As soluções nesses tubos denominaram-se soluções originais.

Tabela 6 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 1.

Béquer/Tubo	pH	Espécie	Concentração da espécie de interesse (g.L ⁻¹)
1	7,5	Mg ²⁺	10
2			15
3			20
4		NH ₄ ⁺	10
5		PO ₄ ³⁻	10
6	8,0	Mg ²⁺	10
7			15
8			20
9		NH ₄ ⁺	10
10		PO ₄ ³⁻	10
11	8,5	Mg ²⁺	10
12			15
13			20
14		NH ₄ ⁺	10
15		PO ₄ ³⁻	10
16	9,0	Mg ²⁺	10
17			15
18			20
19		NH ₄ ⁺	10
20		PO ₄ ³⁻	10
21	9,5	Mg ²⁺	10
22			15
23			20
24		NH ₄ ⁺	10
25		PO ₄ ³⁻	10

Fonte: autoria própria.

Cada tratamento, feito em triplicata, consistiu na precipitação de estruvita em béquer de 400 mL para cada pH estudado com a seguinte ordem de adição. Para o pH 7,5, adicionou-se no béquer 10,0 mL da solução de PO₄³⁻, 10,0 mL da solução de NH₄⁺, 10,0 mL da solução de Mg²⁺, sendo todas essas soluções ajustadas para o pH 7,5, e por último foram adicionados 50,0 mL de água destilada, totalizando 80 mL de solução em cada béquer. Este procedimento foi repetido para os tratamentos com variação do teor de magnésio (10, 15 e 20 g L⁻¹), conforme pode-se observar na identificação dos béqueres de 26 a 34, na tabela 7, bem como as proporções molares de Mg²⁺:PO₄³⁻.

O mesmo protocolo foi seguido para cada pH estudado. Em pH 8,0, foram usadas as soluções ajustadas para o pH 8,0, gerando os béqueres de 35 a 43. Os tratamentos ajustados para o pH 8,5 foram os béqueres de 44 a 52. Os tratamentos ajustados para o pH 9,0 foram os béqueres de 53 a 61. E por último, os tratamentos ajustados para o pH 9,5 foram os béqueres de 62 a 70 (Tabela 7).

As soluções dos béqueres de 26 a 70 foram mantidas em agitação em equipamento de mesa agitadora, marca Tecnal, modelo TE-240/I, por 1 hora, momento em que já se observava a formação de precipitado, e posterior repouso por mais 1 hora, em temperatura ambiente. Cada solução contendo o precipitado foi filtrada em papel

filtro de porosidade média (Papel Filtro Quantitativo de 12,5 cm JP42 – Faixa Azul da marca J.Prolab) previamente seco a 45°C e pesado. As soluções filtradas foram avolumadas em balões volumétricos de 100 mL e transferidas para tubos Falcon, com a mesma identificação dos béqueres. Os precipitados foram mantidos em estufa a 45°C por 3 dias, em que já apresentavam massa constante. Tanto as soluções originais (tubos de 1 a 25) como as filtradas (tubos de 26 a 70) foram analisadas para determinação dos teores de amônio, magnésio e fosfato. Os precipitados produzidos foram encaminhados para análise em equipamento raio X citado no item 1.4.2.6.

São importantes no processo de formação da estruvita: a sequência de adição das soluções na ordem (fosfato, amônio, e por último magnésio); agitação e repouso por 1 hora cada, respeitando assim as etapas de formação do cristal; e secagem a 45°C. Bhuiyan et al. (2008) reportaram a importância de se manter a temperatura da estufa abaixo de 55°C a fim de não interferir na morfologia da estruvita. Isso se deve ao fato de que a altas temperaturas, a morfologia e composição da estruvita ficam comprometidas, pois no caso de uma desidratação, o mineral pode desidratar e se decompor em outro mineral menos hidratado, como por exemplo a ditmarita.

Tabela 7 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 1.

(continua)

Béquer/Tubo	pH	Proporção molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$
26	7,5	1:0,25
27		1:0,25
28		1:0,25
29		1:0,17
30		1:0,17
31		1:0,17
32		1:0,13
33		1:0,13
34		1:0,13
35		1:0,25
36	8,0	1:0,25
37		1:0,25
38		1:0,17
39		1:0,17
40		1:0,17
41		1:0,13
42		1:0,13
43		1:0,13
44	8,5	1:0,25
45		1:0,25
46		1:0,25
47		1:0,17
48		1:0,17
49		1:0,17
50		1:0,13
51		1:0,13
52		1:0,13

(conclusão)

Béquer/Tubo	pH	Proporção molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$
53	9,0	1:0,25
54		1:0,25
55		1:0,25
56		1:0,17
57		1:0,17
58		1:0,17
59		1:0,13
60		1:0,13
61		1:0,13
62	9,5	1:0,25
63		1:0,25
64		1:0,25
65		1:0,17
66		1:0,17
67		1:0,17
68		1:0,13
69		1:0,13
70		1:0,13

Fonte: autoria própria.

EXPERIMENTO 2:

Com base nos resultados obtidos no experimento 1, fez-se um novo estudo utilizando o dobro da concentração de fosfato ($PO_4^{3-} = 20 \text{ g.L}^{-1}$). As demais soluções foram usadas nas mesmas concentrações.

A partir dos reagentes analíticos $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, NH_4Cl e KH_2PO_4 foram preparadas soluções com água destilada, de modo que a concentração das espécies Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} fosse, respectivamente, de 10 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1} e 20 g.L^{-1} . Além disso, foram preparadas mais duas soluções a partir do reagente $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, com as concentrações de magnésio iguais a 15 g.L^{-1} e 20 g.L^{-1} , como mostra a tabela 8.

Todos os reagentes foram pesados em balança de precisão da marca Bel, modelo S423, carga máxima de pesagem de 420 g, resolução de 0,001 g, calibrada e certificada anualmente, com auxílio de uma espátula e béqueres de vidro.

As concentrações das espécies de interesse e as massas pesadas dos reagentes encontram-se disponíveis na tabela 8.

Tabela 8 – Concentrações das espécies de interesse e massas pesadas dos reagentes analíticos do experimento 2 para o preparo de 1 litro de solução. Fonte: autoria própria.

Solução	Reagente analítico	Concentração da espécie de interesse em solução (g.L ⁻¹)	Massa pesada do reagente (g)
2.1	MgCl ₂ ·6H ₂ O	[Mg ²⁺] = 10	83,66
2.2	MgCl ₂ ·6H ₂ O	[Mg ²⁺] = 15	125,49
2.3	MgCl ₂ ·6H ₂ O	[Mg ²⁺] = 20	167,32
2.4	NH ₄ Cl	[NH ₄ ⁺] = 10	29,72
2.5	KH ₂ PO ₄	[PO ₄ ³⁻] = 20	28,66

Fonte: autoria própria.

Para cada uma das cinco soluções da tabela 10, foram separadas cinco alíquotas de 200 mL e cada alíquota ajustada em um pH diferente entre 7,5 e 9,5.

Cada alíquota foi separada em tubos Falcon para ajuste de pH com solução de NaOH 10% para alcalinização e HCl 0,1 Mol L⁻¹ para acidificação, quando necessário. O pH de cada alíquota foi ajustado em equipamento medidor de pH de bancada, marca Nova, modelo NI PHM, calibrado e certificado anualmente. A faixa de pH trabalhada variou de 7,5 a 9,5, de forma que para cada pH, havia cinco soluções: três de Mg²⁺ uma de PO₄³⁻ e uma de NH₄⁺ segundo a tabela 9. As soluções nesses tubos denominaram-se soluções originais.

Tabela 9 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 2.

(continua)

Béquer/Tubo	pH	Espécie	Concentração da espécie de interesse (g.L ⁻¹)
71	7,5	Mg ²⁺	10
72			15
73			20
74		NH ₄ ⁺	10
75		PO ₄ ³⁻	20
76	8,0	Mg ²⁺	10
77			15
78			20
79		NH ₄ ⁺	10
80		PO ₄ ³⁻	20
81	8,5	Mg ²⁺	10
82			15
83			20
84		NH ₄ ⁺	10
85		PO ₄ ³⁻	20

(conclusão)

Béquer/Tubo	pH	Espécie	Concentração da espécie de interesse (g.L ⁻¹)
86	9,0	Mg ²⁺	10
87			15
88			20
89		NH ₄ ⁺	10
90		PO ₄ ³⁻	20
91	9,5	Mg ²⁺	10
92			15
93			20
94		NH ₄ ⁺	10
95		PO ₄ ³⁻	20

Fonte: autoria própria.

Cada tratamento, feito em triplicata, consistiu na precipitação de estruvita em béquer de 400 mL para cada pH estudado com a seguinte ordem de adição. Para o pH 7,5, adicionou-se no béquer 10,0 mL da solução de PO₄³⁻, 10,0 mL da solução de NH₄⁺, 10,0 mL da solução de Mg²⁺, sendo todas essas soluções ajustadas para o pH 7,5, e por último foram adicionados 50,0 mL de água destilada, totalizando 80 mL de solução em cada béquer. Este procedimento foi repetido para os tratamentos com variação do teor de magnésio (10, 15 e 20 g L⁻¹), conforme pode-se observar na identificação dos béqueres de 96 a 104, na tabela 10, bem como as proporções molares de Mg²⁺:PO₄³⁻.

O mesmo protocolo foi seguido para cada pH estudado. Em pH 8,0, foram usadas as soluções ajustadas para o pH 8,0, gerando os béqueres de 105 a 113. Os tratamentos ajustados para o pH 8,5 foram os béqueres de 114 a 122. Os tratamentos ajustados para o pH 9,0 foram os béqueres de 123 a 131. E por último, os tratamentos ajustados para o pH 9,5 foram os béqueres de 132 a 140 (Tabela 10).

As soluções dos béqueres de 96 a 140 foram mantidas em agitação foram mantidas em agitação em equipamento de mesa agitadora, marca Tecnal, modelo TE-240/I, por 1 hora, momento em que já se observava a formação de precipitado, e posterior repouso por mais 1 hora, em temperatura ambiente. Cada solução contendo o precipitado foi filtrada em papel filtro de porosidade média (Papel Filtro Quantitativo de 12,5 cm JP42 – Faixa Azul da marca J.Prolab) previamente seco a 45°C e pesado. As soluções filtradas foram avolumadas em balões volumétricos de 100 mL e transferidas para tubos Falcon, com a mesma identificação dos béqueres. Os precipitados foram mantidos em estufa a 45°C por 3 dias, em que já apresentavam massa constante. Tanto as soluções originais (tubos de 71 a 95) como as filtradas (tubos de 96 a 140) foram analisadas para determinação dos teores de amônio, magnésio e fosfato. Os precipitados produzidos foram encaminhados para análise em equipamento raio X citado no item 1.4.2.6.

São importantes no processo de formação da estruvita: a sequência de adição das soluções na ordem (fosfato, amônio, e por último magnésio); agitação e repouso por 1 hora cada, respeitando assim as etapas de formação do cristal; e secagem a 45°C. Bhuiyan et al. (2008) reportaram a importância de se manter a temperatura da estufa abaixo de 55°C a fim de não interferir na morfologia da estruvita.

Tabela 10 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 2.

Béquer/Tubo	pH	Proporção molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$
96	7,5	1:0,51
97		1:0,51
98		1:0,51
99		1:0,34
100		1:0,34
101		1:0,34
102		1:0,26
103		1:0,26
104		1:0,26
105	8,0	1:0,51
106		1:0,51
107		1:0,51
108		1:0,34
109		1:0,34
110		1:0,34
111		1:0,26
112		1:0,26
113		1:0,26
114	8,5	1:0,51
115		1:0,51
116		1:0,51
117		1:0,34
118		1:0,34
119		1:0,34
120		1:0,26
121		1:0,26
122		1:0,26
123	9,0	1:0,51
124		1:0,51
125		1:0,51
126		1:0,34
127		1:0,34
128		1:0,34
129		1:0,26
130		1:0,26
131		1:0,26
132	9,5	1:0,51
133		1:0,51
134		1:0,51
135		1:0,34
136		1:0,34
137		1:0,34
138		1:0,26
139		1:0,26
140		1:0,26

Fonte: autoria própria.

EXPERIMENTO 3:

Com base nos resultados obtidos no experimento 2, fez-se um novo estudo utilizando o dobro da concentração de fosfato ($\text{PO}_4^{3-} = 40 \text{ g.L}^{-1}$). As demais soluções foram usadas nas mesmas concentrações e as massas pesadas dos reagentes encontram-se disponíveis na tabela 11. Todos os reagentes foram pesados em balança de precisão da marca Bel, modelo S423, carga máxima de pesagem de 420 g, resolução de 0,001 g, calibrada e certificada anualmente, com auxílio de uma espátula e béqueres de vidro.

Tabela 11 – Concentrações das espécies de interesse e massas pesadas dos reagentes analíticos do experimento 3 para o preparo de 1 litro de solução. Fonte: autoria própria.

Solução	Reagente analítico	Concentração da espécie de interesse em solução (g.L^{-1})	Massa pesada de reagente (g)
3.1	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mg}^{2+}] = 10$	83,66
3.2	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mg}^{2+}] = 15$	125,49
3.3	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Mg}^{2+}] = 20$	167,32
3.4	NH_4Cl	$[\text{NH}_4^+] = 10$	29,72
3.5	KH_2PO_4	$[\text{PO}_4^{3-}] = 40$	57,32

Fonte: autoria própria.

Para cada uma das cinco soluções da tabela 14, foram separadas cinco alíquotas de 200 mL e cada alíquota ajustada em um pH diferente entre 7,5 e 9,5.

Cada alíquota foi separada em tubos Falcon para ajuste de pH com solução de NaOH 10% para alcalinização e HCl 0,1 Mol L^{-1} para acidificação, quando necessário. O pH foi ajustado em equipamento medidor de pH de bancada, marca Nova, modelo NI PHM, calibrado e certificado anualmente.

A faixa de pH trabalhada variou de 7,5 a 9,5, de forma que para cada pH, havia cinco soluções: três de Mg^{2+} uma de PO_4^{3-} e uma de NH_4^+ segundo a tabela 12. As soluções nesses tubos denominaram-se soluções originais.

Tabela 12 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 3.

(continua)			
Béquer/ Tubo	pH	Espécie	Concentração da espécie de interesse (g.L^{-1})
141	7,5	Mg^{2+}	10
142			15
143			20
144		NH_4^+	10
145		PO_4^{3-}	40

(conclusão)

Béquer/ Tubo	pH	Espécie	Concentração da espécie de interesse (g.L ⁻¹)
146	8,0	Mg ²⁺	10
147			15
148			20
149		NH ₄ ⁺	10
150		PO ₄ ³⁻	40
151	8,5	Mg ²⁺	10
152			15
153			20
154		NH ₄ ⁺	10
155		PO ₄ ³⁻	40
156	9,0	Mg ²⁺	10
157			15
158			20
159		NH ₄ ⁺	10
160		PO ₄ ³⁻	40
161	9,5	Mg ²⁺	10
162			15
163			20
164		NH ₄ ⁺	10
165		PO ₄ ³⁻	40

Fonte: autoria própria.

Cada tratamento, feito em triplicata, consistiu na precipitação de estruvita em béquer de 400 mL para cada pH estudado com a seguinte ordem de adição. Para o pH 7,5, adicionou-se no béquer 10,0 mL da solução de PO₄³⁻, 10,0 mL da solução de NH₄⁺, 10,0 mL da solução de Mg²⁺, sendo todas essas soluções ajustadas para o pH 7,5, e por último foram adicionados 50,0 mL de água destilada, totalizando 80 mL de solução em cada béquer. Este procedimento foi repetido para os tratamentos com variação do teor de magnésio (10, 15 e 20 g L⁻¹), conforme pode-se observar na identificação dos béqueres de 166 a 174, na tabela 13, bem como as proporções molares de Mg²⁺:PO₄³⁻.

O mesmo protocolo foi seguido para cada pH estudado. Em pH 8,0, foram usadas as soluções ajustadas para o pH 8,0, gerando os béqueres de 175 a 183. Os tratamentos ajustados para o pH 8,5 foram os béqueres de 184 a 192. Os tratamentos ajustados para o pH 9,0 foram os béqueres de 193 a 201. E por último, os tratamentos ajustados para o pH 9,5 foram os béqueres de 202 a 210 (Tabela 13).

As soluções dos béqueres de 166 a 210 foram mantidas em agitação por foram mantidas em agitação em equipamento de mesa agitadora, marca Tecnal, modelo TE-240/I, por 1 hora, momento em que já se observava a formação de precipitado, e posterior repouso por mais 1 hora, em temperatura ambiente. Cada solução contendo o precipitado foi filtrada em papel filtro de porosidade média (Papel Filtro Quantitativo de 12,5 cm JP42 – Faixa Azul da marca J.Prolab) previamente seco a 45°C e pesado. As soluções filtradas foram avolumadas em balões volumétricos de 100 mL e transferidas para tubos Falcon, com a mesma identificação dos béqueres. Os precipitados foram mantidos em estufa a 45°C por 3 dias, em que já apresentavam massa constante.

Tanto as soluções originais (tubos de 141 a 165) como as filtradas (tubos de 166 a 210) foram analisadas para determinação dos teores de amônio, magnésio e fosfato. Os precipitados produzidos foram encaminhados para análise em equipamento raio X citado no item 1.4.2.6.

São importantes no processo de formação da estruvita: a sequência de adição das soluções na ordem (fosfato, amônio, e por último magnésio); agitação e repouso por 1 hora cada, respeitando assim as etapas de formação do cristal; e secagem a 45°C. Bhuiyan et al. (2008) reportaram a importância de se manter a temperatura da estufa abaixo de 55°C a fim de não interferir na morfologia da estruvita. Isso se deve ao fato de que a altas temperaturas, a morfologia e composição da estruvita ficam comprometidas, pois no caso de uma desidratação, o mineral pode desidratar e se decompor em outro mineral menos hidratado, como por exemplo a ditmarita.

Tabela 13 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 3.

(continua)

Béquer/Tubo	pH	Proporção molar $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$
166	7,5	1:1,02
167		1:1,02
168		1:1,02
169		1:0,68
170		1:0,68
171		1:0,68
172		1:0,51
173		1:0,51
174		1:0,51
175	8,0	1:1,02
176		1:1,02
177		1:1,02
178		1:0,68
179		1:0,68
180		1:0,68
181		1:0,51
182		1:0,51
183		1:0,51
184	8,5	1:1,02
185		1:1,02
186		1:1,02
187		1:0,68
188		1:0,68
189		1:0,68
190		1:0,51
191		1:0,51
192		1:0,51
193	9,0	1:1,02
194		1:1,02
195		1:1,02
196		1:0,68

(conclusão)

Béquer/Tubo	pH	Proporção molar $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}$
197	9,0	1:0,68
198		1:0,68
199		1:0,51
200		1:0,51
201		1:0,51
202	9,5	1:1,02
203		1:1,02
204		1:1,02
205		1:0,68
206		1:0,68
207		1:0,68
208		1:0,51
209		1:0,51
210		1:0,51

Fonte: autoria própria.

1.4.2. Procedimento Experimental

1.4.2.1. Análise de Nitrogênio (amônio)

A análise de amônio nas amostras foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos pelo método Kjeldhal, adaptado de Balieiro e Alves (2017) e APHA Standard Methods 4500-N (2018). A etapa da destilação foi feita no destilador FOSS Kjelttec 8100 e a titulação no titulador automático da marca Metrohm e modelo 876 Dosimat Plus, calibrados e certificados anualmente.

A destilação procedeu-se da seguinte forma: Em tubos de destilação foram pipetados 0,50 mL das soluções originais e adicionados 10 mL de água destilada. Já para as soluções filtradas foram pipetados 10,00 mL das soluções filtradas com adição de 2 gotas de HCl 2 Mol.L⁻¹ para evitar perda por volatilização. As amostras foram destiladas em equipamento destilador FOSS Kjelttec 8100, por 3 minutos, com adição de 20 mL de solução de NaOH 40% (400 g.L⁻¹), em que o material destilado foi coletado em Erlenmeyer contendo 10 mL de H₃BO₃ 4% com 3 gotas de mistura de indicadores (composta por vermelho de metila e verde de bromocresol).

Já a titulação das amostras foi realizada com HCl 0,2 Mol.L⁻¹, padronizado previamente, com viragem do azul para o vermelho.

As concentrações de amônio nas soluções originais e nas soluções filtradas foram calculadas pela seguinte fórmula:

$$N-NH_4 \text{ (g 100 mL)} = M \times V \times m \times f$$

Em que:

M é a molaridade padronizada da solução de HCl em Mol.L⁻¹

V é o volume titulado em mL

m é a massa molar do amônio (18 g.mol⁻¹)

f é o fator de correção

Com base nos teores de amônio nas soluções originais e nos teores de amônio das soluções filtradas, foi calculada a % de remoção de nitrogênio, usando a seguinte fórmula:

$$\% N_{rem} = 100 \times N-NH_4 \text{ (g 100 mL) da solução filtrada} / N-NH_4 \text{ (g 100 mL) da solução original}$$

1.4.2.2. Análise de Fósforo

A análise de fósforo foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, em equipamento espectrofotômetro da marca Nova, modelo 1600uv, calibrado e certificado anualmente, pelo método espectrofotométrico, adaptado de EMBRAPA (2017).

Para a análise de fósforo no espectrofotômetro, foi realizada primeiramente a leitura das amostras com concentrações conhecidas de fósforo, chamadas amostras padrão. As soluções originais contendo PO₄³⁻ e as soluções filtradas, quando necessário, foram diluídas para que as mesmas estivessem na faixa de leitura da curva padrão de fósforo, entre 0 e 10 mg.L⁻¹.

Foram coletados 5,00 mL de cada amostra, adicionados 10 mL de molibdato de amônio e 30 mg de ácido ascórbico. As amostras foram mantidas em repouso por uma hora, para posterior leitura a 660 nm.

1.4.2.3. Análise de Magnésio

A análise foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos e as titulações de todas as amostras foram realizadas no titulador automático da marca Metrohm e modelo 876 Dosimat Plus, calibrado e certificado anualmente. Esta análise foi adaptada de EMBRAPA (2017), em que a determinação do cátion magnésio é feita por complexometria utilizando uma solução padronizada de EDTA como titulante.

Para determinação de magnésio nas amostras originais, titularam-se as amostras contendo Mg^{2+} da seguinte forma: foram transferidos para Erlenmeyers de 125 mL: 0,10 mL de cada amostra, 4 mL de água destilada, 4 mL de solução tampão, 30 mg de ácido ascórbico e duas gotas do indicador negro de eriocromo.

Para as soluções filtradas, a única mudança foi somente em relação ao volume pipetado de cada amostra, que foi de 10,00 mL.

Todas as amostras foram tituladas com EDTA 0,0125 Mol L⁻¹.

1.4.2.4. Quantificação de precipitado

A pesagem dos precipitados foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, em balança de precisão da marca Bel, modelo S423, carga máxima de pesagem de 420 g, resolução de 0,001 g, calibrada e certificada anualmente. O material depositado nos filtros foi mantido em estufa a 45°C por 3 dias para posterior pesagem. Dessa forma, a quantidade de precipitado obtida em cada amostra foi determinada por diferença de pesagem, uma vez que antes mesmo da filtragem das soluções cada filtro já havia sido pesado após ficar por pelo menos 24 horas na estufa.

1.4.2.5. Análise Estatística

A análise da variância (ANOVA) foi feita em programa SisVar (Ferreira, 2014), com delineamento inteiramente casualizado. O delineamento contou com 5 tratamentos com 3 repetições cada para cada um dos experimentos. Em caso de diferença estatística significativa, usou-se o teste Tukey para comparação de médias.

1.4.2.6. Análise por Difractometria de Raios-X

A análise por Difractometria de Raios-X das amostras foi conduzida no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), localizado na Cidade Universitária, Rio de Janeiro. O difratograma de raios-X foi obtido mediante a análise de aproximadamente 3,00 g de amostra dos precipitados em pó, previamente homogeneizados em equipamento *Bruker-AXS D8 Advance Eco*, sob as seguintes condições de operação: radiação Cu K α (40 kV/25 mA); velocidade do goniômetro de 0,01° 2 θ por passo com tempo de contagem de 92 segundos por passo e coletados de 5 a 80° 2 θ . As interpretações qualitativas de

espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software *Bruker DiffracPlus*.

A difratometria de raios X é uma importante técnica usada há mais de 40 anos para identificação da microestrutura e composição de cristais. O perfil difratométrico de um cristal nada mais é que o conjunto de perfis de picos difratados, cada qual com sua altura, largura, posição angular, área integrada e caudas. A identificação de uma substância cristalina é possível através da comparação de seu difratograma com padrões difratométricos de fases individuais, disponíveis no banco de dados do ICDD (International Center Diffraction Data).

1.4.2.7. Análise elementar do precipitado

A caracterização dos teores de magnésio, fósforo e potássio dos precipitados obtidos no experimento 3 foi conduzida no Laboratório de Química Agrícola da Embrapa Agrobiologia, em Seropédica, Rio de Janeiro. Os métodos utilizados para quantificação de Mg, P e K foram, respectivamente: de absorção atômica, colorimétrico e fotométrico de chama, adaptados de Nogueira e Souza (2005).

A análise de nitrogênio foi conduzida no Laboratório de Ciclagem de Nutrientes da Embrapa Agrobiologia, utilizando o método de análise elementar, adaptado de EMBRAPA (2017)

A composição típica da estruvita pura está disponível na literatura (RAHMAN et al., 2014) e serviu de base de comparação para avaliar o precipitado obtido no experimento do presente projeto.

1.5. Resultados e discussão

A análise dos resultados encontra-se apresentada por grupos de experimentos, onde em cada um dos experimentos são avaliadas: as remoções das espécies de interesse (Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}) em solução, a quantidade formada de precipitado e a estrutura química formada.

1.5.1. Experimento 1

1.5.1.1. Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução

As figuras 2, 3 e 4 apresentam, respectivamente, as quantidades de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} removidas das soluções após a precipitação da estruvita em função do pH (Anexos 1.1 ao 1.9).

No Experimento 1, foi possível observar através da figura 2 que os perfis das curvas de remoção de Mg^{2+} pouco diferenciaram entre si. Isso já induz a ideia de que, provavelmente, a concentração de Mg^{2+} pouco interfere no processo de cristalização da estruvita.

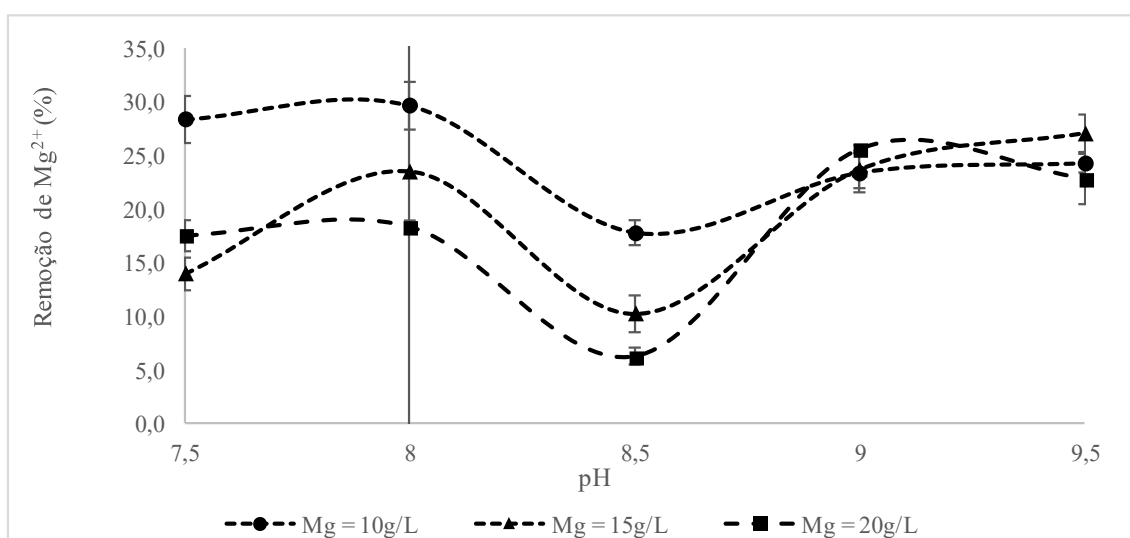


Figura 2: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 10 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

A remoção de magnésio variou entre 6,24 % e 29,60 % (os dados da tabela 14 representam as médias das triplicatas). Seu valor máximo foi atingido sob a condição de pH 8,0, com a ressalva de que, segundo os dados da análise estatística da tabela 14, as fontes de variação de concentração de magnésio não foram significativas para este experimento e, portanto, as médias são consideradas estatisticamente iguais. Pôde-se observar uma redução na remoção de magnésio em pH 8,5 em todas as curvas.

Tabela 14 – Remoção de magnésio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L⁻¹. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de Mg ²⁺ (%)	Concentração de Mg ²⁺	Remoção de Mg ²⁺
7,5	19,90 ab	10	24,65 a
8,0	26,76 a	15	21,44 a
8,5	11,40 b	20	18,08 a
9,0	24,18 ab		
9,5	24,71 ab		
CV (%)	46,19		

Fonte: autoria própria.

De maneira geral, a remoção de amônio reduziu de pH 7,5 a 8,5, e depois se elevou a teores entre 5,00% e 31,46%, indicando assim maior remoção em faixas de pH acima de 8,5 (Figura 3). O súbito crescimento em termos de remoção de amônio acima de pH 8,5 muito provavelmente deve-se ao fato de a amônia livre ser predominante a altos valores de pH (acima de pH 8,5) e o íon amônio prevalecer a valores baixos de pH. A proporção entre as duas formas de acordo com o pH e a temperatura, sendo a amônia total igual ao somatório da amônia livre – NH₃ (forma não ionizada da amônia) com o íon amônio (NH₄⁺).

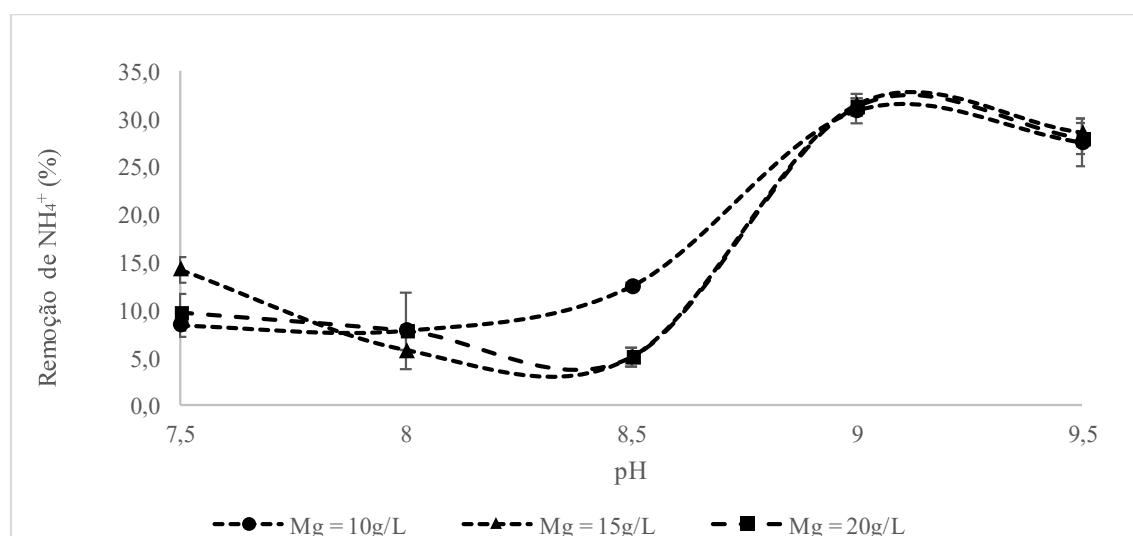


Figura 3: Remoção de NH₄⁺ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 10 g.L⁻¹. (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições).

Adicionalmente, os dados fornecidos pela análise estatística referentes a remoção de amônio no processo de precipitação de estruvita, presentes na tabela 15, mostram que houve interação de fonte de pH na remoção de amônio, enquanto a variação de concentração de magnésio não foi estatisticamente significativa para este experimento.

Tabela 15 – Remoção de amônio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L⁻¹. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de NH ₄ ⁺ (%)	Concentração de Mg ²⁺ (g.L ⁻¹)	Remoção de NH ₄ ⁺ (%)
7,5	12,40 b	10	13,83 a
8,0	8,54 bc	15	14,27 a
8,5	5,50 c	20	18,40 a
9,0	31,16 a		
9,5	24,93 a		
CV (%)	52,22		

Fonte: autoria própria.

Os dados de remoção de magnésio e amônio em solução, presentes nas tabelas 14 e 15 respectivamente, apresentaram alta dispersão se comparados às outras fontes de variação, vide o coeficiente de variação elevado dos mesmos.

A figura 6 mostra que foram atingidos valores bem altos, vide a eficiência máxima de remoção de PO₄³⁻ (99,99%), a pH 9,5, com a ressalva de que, segundo os dados da análise estatística da tabela 16, as fontes de variação de concentração de magnésio não foram significativas para este experimento quanto a remoção de fosfato. Além disso, os valores médios de remoção de fosfato mostraram-se estatisticamente iguais a pH 9,0 e 9,5.

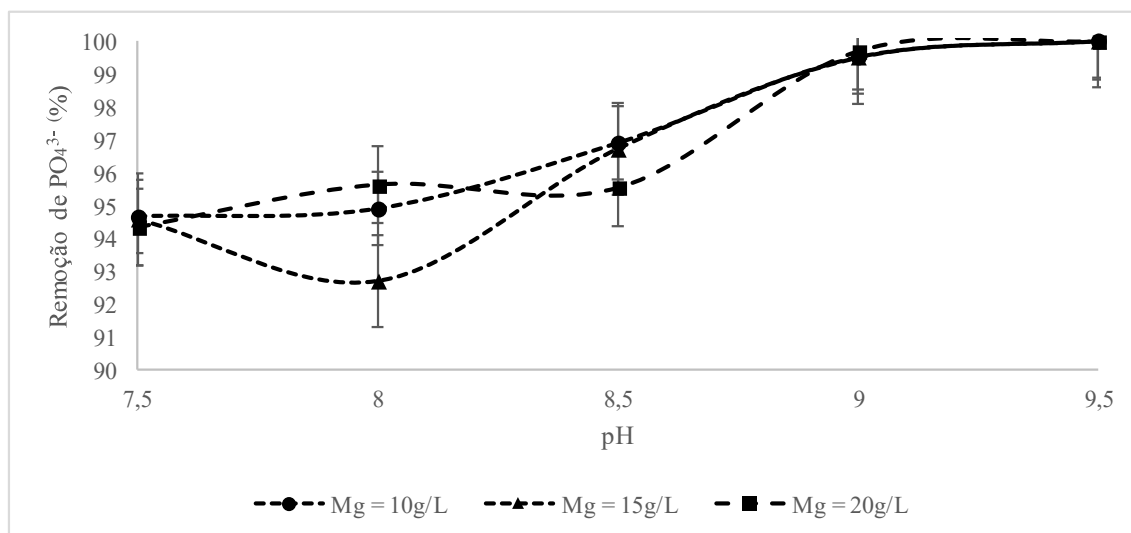


Figura 4: Remoção de PO₄³⁻ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 10 g.L⁻¹. (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições).

Os altos valores de remoção de PO₄³⁻ foram um indicativo de que o fosfato estaria limitando a remoção de magnésio, o que é corroborado na tabela 16.

Tabela 16 – Remoção de fosfato por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L⁻¹. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de PO ₄ ³⁻ (%)	Concentração de Mg ²⁺ (g.L ⁻¹)	Remoção de PO ₄ ³⁻ (%)
7,5	94,52 c	10	97,19 a
8,0	94,41 c	15	96,69 a
8,5	96,38 b	20	97,03 a
9,0	99,56 a		
9,5	99,99 a		
CV (%)	0,94		

Fonte: autoria própria.

Nas condições do experimento 1, a remoção de fosfato foi elevada, entre 94,5% e 100%, indicando que este componente possivelmente está limitando a precipitação de estruvita. Com base nessa informação foi proposto o experimento 2, em que se dobrou a concentração de fosfato.

1.5.1.2. Quantificação da massa dos precipitados

A quantidade de precipitado formado em função de cada pH no experimento 1 encontra-se na figura 5 (Anexos 1.10 ao 1.12). A quantidade máxima de precipitado formado foi de 3,07 g.L⁻¹ de solução e ocorreu sob a condição de pH 9,5.

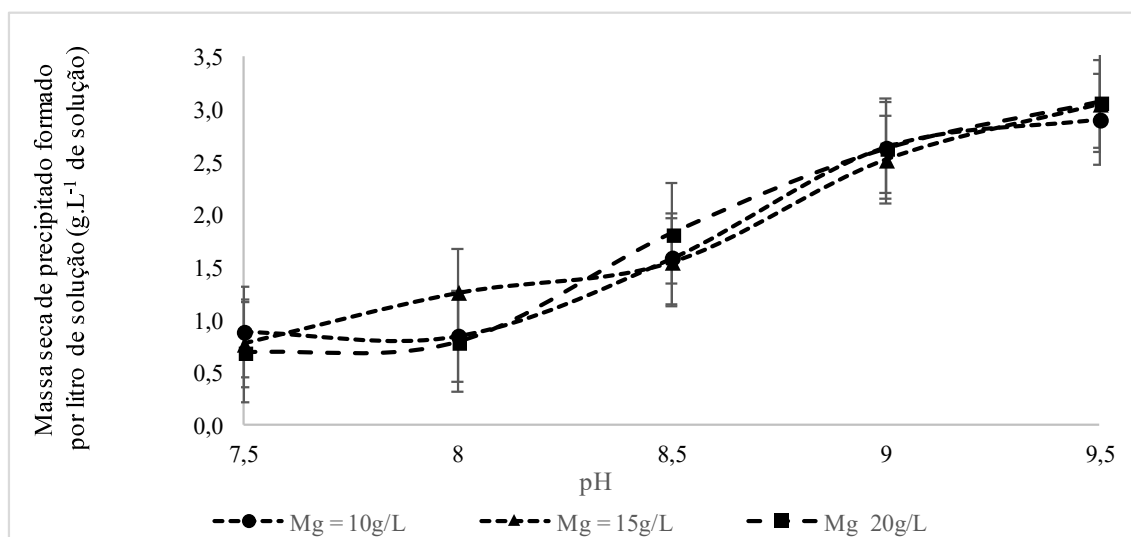


Figura 5: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH para o experimento 1 (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

Tal informação associada aos dados da tabela 17 mostra que, nas condições do experimento 1, houve interação de fonte de pH na massa do precipitado formado, porém não houve significância da fonte de variação concentração de magnésio no processo de precipitação, ou seja, as diferentes concentrações de magnésio não interferiram na

massa precipitada de estruvita. Além disso, os valores médios de quantidade de precipitado formado mostraram-se estatisticamente iguais a pH 9,0 e 9,5

Tabela 17 – Massa seca de precipitado formado (mg) em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 10,0 g.L⁻¹. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Massa seca de precipitado formado (mg)	Concentração de Mg ²⁺ (g.L ⁻¹)	Massa seca de precipitado formado (mg)
7,5	62,33 c	10	141,20 a
8,0	76,67 c	15	143,67 a
8,5	131,56 b	20	146,00 a
9,0	207,22 a		
9,5	240,33 a		
CV (%)	18,81		

Fonte: autoria própria.

Os resultados mostrados nas tabelas 14, 15, 16 e 17 são indicativos de que o pH tem grande importância no processo de precipitação da estruvita, uma vez que está diretamente relacionado com a quantidade de precipitado formado e as remoções das espécies de interesse em solução.

1.5.1.3. Análise dos perfis obtidos por Difratometria de Raios-X

Como base para identificação da presença de estruvita no precipitado, o estudo de Rech et al. (2018) mostra na figura 6 o perfil difratométrico de uma estruvita comercial:

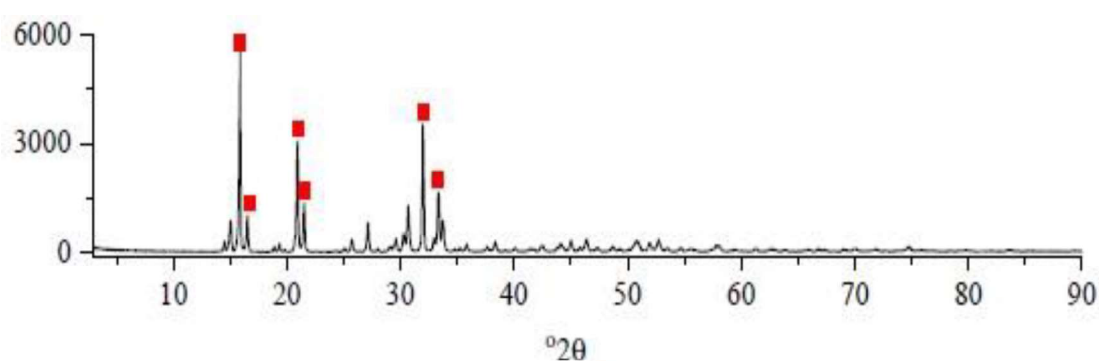


Figura 6: Difratograma de Raios-X de estruvita comercial. Fonte: Adaptado de Rech et al. (2018).

A tabela 18 identifica os cristais formados no experimento 1, cujos perfis dos precipitados encontram-se no apêndice A deste Capítulo, sendo as diferentes concentrações de Mg²⁺ representadas pelas letras 'a' = 10 g.L⁻¹; 'b' = 15 g.L⁻¹ e 'c' = 20 g.L⁻¹. sob as condições de pH 7,5 (1.A); 8,0 (2.A); 8,5 (3.A); 9,0 (4.A); 9,5 (5.A).

Tabela 18 – Identificação dos cristais formados no experimento 1

pH	Cristal(is) formado(s)
7,5	Estruvita e neoberita
8,0	Estruvita
8,5	Estruvita
9,0	Estruvita
9,5	Estruvita

Fonte: autoria própria.

Os perfis gerados pelo difratômetro de raios-X sob as condições de pH 7,5 (Figura 1.A) indicaram a presença de estruvita em todos os cristais precipitados, independente da concentração de Mg^{2+} , bem como a presença de neoberita. Bhuiyan et al. (2008) reportam que a neoberita é mais estável a baixos valores de pH, o que explicaria a existência de neoberita somente a pH 7,5.

Já os perfis das figuras 2.A, 3.A, 4.A e 5.A, quando comparados ao perfil base (Figura 6) também apresentam os três principais conjuntos de perfis de picos difratados, e característicos da presença de estruvita no cristal precipitado.

1.5.2. Experimento 2

1.5.2.1. Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução

As figuras 7, 8 e 9 apresentam, respectivamente, as quantidades de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} removidas das soluções após a precipitação da estruvita em função do pH (Anexos 1.13 ao 1.21).

No experimento 2, a remoção de magnésio variou entre 14,05% e 47,88% (os dados da tabela 19 representam as médias das triplicatas). Como ilustrado na figura 7, seu valor máximo foi atingido sob a condição de pH 9,5, sendo importante destacar que, segundo os dados da análise estatística da tabela 19, as fontes de variação de concentração de magnésio não foram significativas para este experimento quanto a remoção de magnésio.

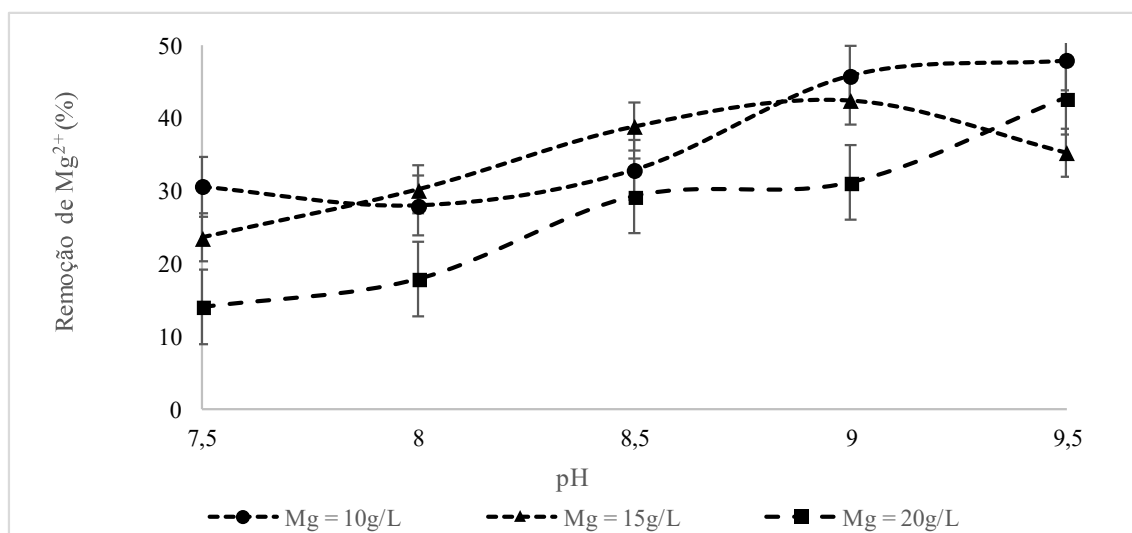


Figura 7: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 20 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

A tabela 19 indica a interação de fonte de pH na remoção de magnésio, ao contrário da fonte de concentração de magnésio, que apresenta valores estatisticamente iguais de remoção de magnésio para qualquer concentração de magnésio.

Tabela 19 – Remoção de magnésio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de $20,0 \text{ g.L}^{-1}$. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de Mg^{2+} (%)	Concentração de Mg^{2+} (g.L^{-1})	Remoção de Mg^{2+} (%)
7,5	25,39 b	10	35,28 a
8,0	25,37 b	15	31,77 a
8,5	33,67 ab	20	28,82 a
9,0	39,80 a		
9,5	35,54 ab		
CV (%)	32,27		

Fonte: autoria própria.

Já a remoção de amônio, para o mesmo experimento, variou entre 8,62% e 39,33% (os dados da tabela 20 representam as médias das triplicatas). Seu ponto máximo foi atingido sob a condição de pH 9,5 e $Mg^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ (com a ressalva de que, sob as condições do experimento 2, segundo a análise estatística a concentração de magnésio não é estatisticamente significativa na remoção de amônio) como evidenciado na figura 8. A máxima remoção de amônio aumentou em 25% no experimento 2 se comparada ao experimento 1.

Assim como no experimento 1, a remoção de amônio também teve um acentuado crescimento entre pH 8,5 e 9,5 em razão da prevalência da amônia livre nessa alta faixa de pH no experimento 2.

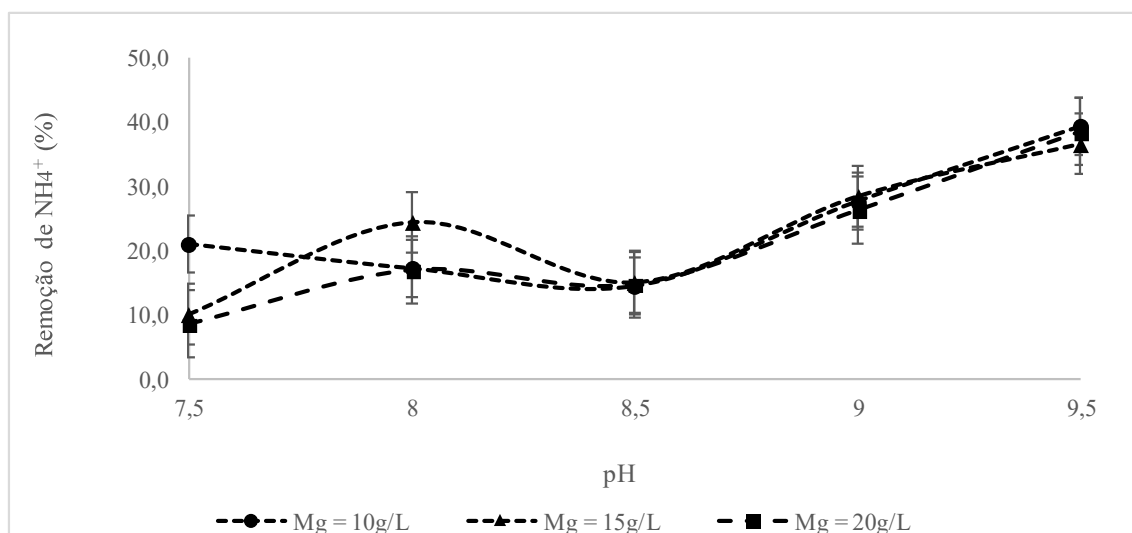


Figura 8: Remoção de NH_4^+ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 20 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

Os dados fornecidos pela análise estatística referentes a remoção de amônio no processo de precipitação de estruvita, presentes na tabela 20, mostram que houve interação de fonte de pH na remoção de amônio, enquanto a variação de concentração de magnésio não foi significativa para este experimento. Além disso, a remoção de amônio mostrou-se estatisticamente superior a pH 9,5 se comparada a outros valores de pH.

Tabela 20 – Remoção de amônio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de $20,0 \text{ g.L}^{-1}$. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de NH_4^+ (%)	Concentração de $\text{Mg}^{2+} (\text{g.L}^{-1})$	Remoção de NH_4^+ (%)
7,5	9,27 e	10	21,56 a
8,0	19,54 c	15	22,93 a
8,5	14,78 d	20	21,05 a
9,0	27,48 b		
9,5	38,17 a		
CV (%)	12,86		

Fonte: autoria própria.

Quanto ao fosfato sua eficiência mínima de remoção foi de 93,85% e máxima de 99,99% para o experimento 2, conforme ilustrado na figura 9. A eficiência máxima de remoção de PO_4^{3-} foi obtida sob a condição de operação de pH 9,5, com a ressalva de que, segundo os dados da análise estatística da tabela 21, as fontes de variação de concentração de magnésio não foram significativas para este experimento quanto a remoção de fosfato. Além disso, a remoção de fosfato mostrou-se estatisticamente superior a pH 9,5 se comparada a outros valores de pH.

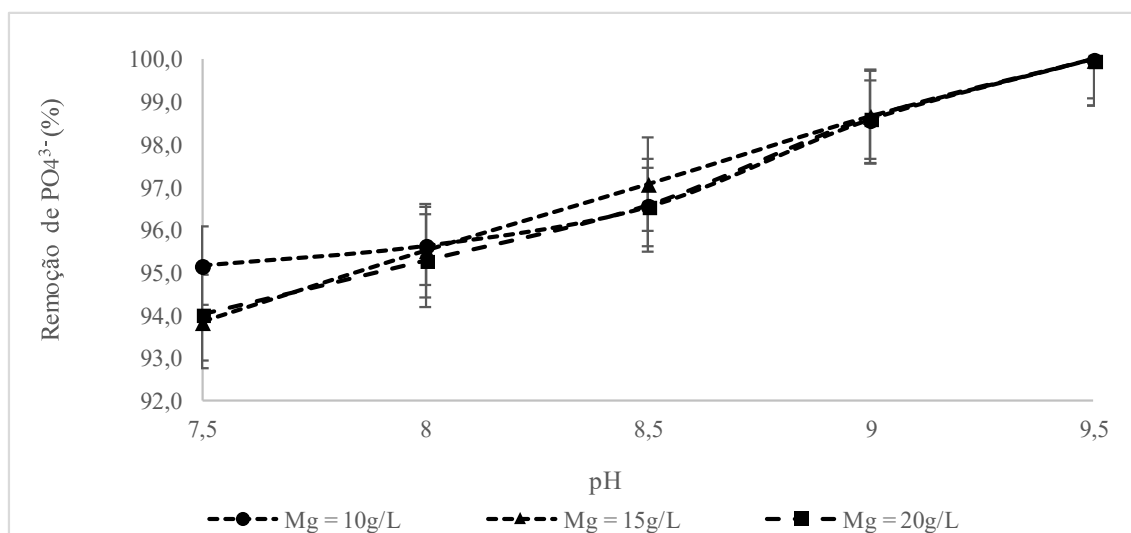


Figura 9: Remoção de PO_4^{3-} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 20 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

A tabela 21 mostra que houve interação de fonte de pH na remoção de fosfato, enquanto a variação de concentração de magnésio não foi significativa para este experimento, o que é visível na figura 9.

Tabela 21 – Remoção de fosfato por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de $20,0 \text{ g.L}^{-1}$. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Concentração de Mg^{2+} (g.L^{-1})	Remoção de PO_4^{3-} (%)
7,5	94,35 e	10	97,18 a
8,0	95,47 d	15	97,02 a
8,5	96,73 c	20	96,90 a
9,0	98,63 b		
9,5	99,99 a		
CV (%)	0,42		

Fonte: autoria própria.

Nas condições do experimento 2, em que a concentração de fosfato foi de $20,0 \text{ g.L}^{-1}$, a remoção de fosfato foi elevada, entre 93,85% e 100%, indicando que este componente ainda estaria limitando a precipitação de estruvita. Com base nessa informação foi proposto o experimento 3, em que se dobrou a concentração de fosfato para 40 g.L^{-1} .

1.5.2.2. Quantificação dos precipitados obtidos

A quantidade de precipitado formado em função de cada pH no experimento 2 encontra-se na figura 10 (Anexos 1.22 ao 1.24). A condição ótima para uma maior quantidade de precipitado foi a pH 9,5.

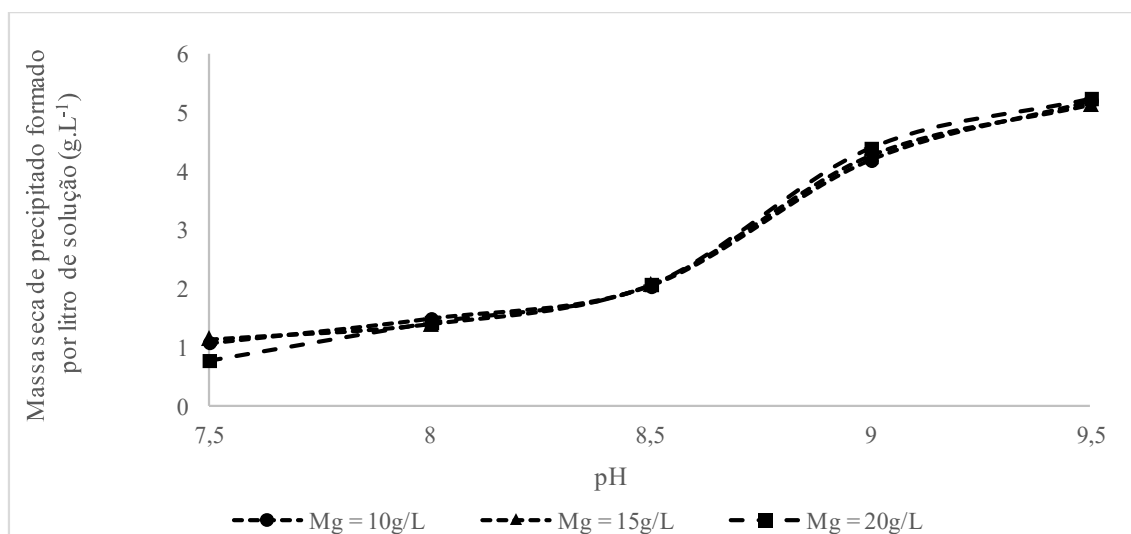


Figura 10: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH para o experimento 2 (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

A quantidade máxima de precipitado formado foi de 5,23 g.L⁻¹ de solução e ocorreu sob a condição de pH 9,5. Segundo a tabela 22, não houve interação da fonte de concentração de magnésio, porém ocorreu interação da fonte de pH na massa de precipitado formado. Ademais, quantidade de precipitado formado mostrou-se estatisticamente superior a pH 9,5 se comparada a outros valores de pH.

Tabela 22 – Massa seca de precipitado formado (mg) em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de 20,0 g.L⁻¹. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Massa seca de precipitado formado (mg)	Concentração de Mg ²⁺ (g.L ⁻¹)	Massa seca de precipitado formado (mg)
7,5	79,00 e	10	223,27 a
8,0	114,33 d	15	223,27 a
8,5	163,67 c	20	221,67 a
9,0	342,00 b		
9,5	414,67 a		
CV (%)	6,07		

Fonte: autoria própria.

Tanto o primeiro experimento como o segundo apontam que a quantidade máxima de precipitado ocorreu a pH 9,5. Como a remoção de fosfato se manteve elevada, fez-se necessário o experimento 3 com a adição do dobro de fosfato do experimento 2.

Assim como no experimento 1, o pH mostrou-se novamente uma fonte de variação com alta significância quanto a todas as variáveis analisadas – quantidade formada de precipitado e remoção de amônio, magnésio e fosfato em solução.

Além disso, a dispersão dos dados mostrou-se mais alta nos dados referentes a fonte de variação de remoção de magnésio. Vide dados do experimento anterior, isso sugere que a remoção de magnésio é mais instável e oscilante do que das outras espécies de interesse.

1.5.2.3. Análise dos perfis obtidos por Difractometria de Raios-X

A tabela 23 identifica os cristais formados no experimento 2, cujos perfis dos precipitados encontram-se no apêndice B deste Capítulo, sendo as diferentes concentrações de Mg^{2+} representadas pelas letras 'a' = 10 g.L⁻¹; 'b' = 15 g.L⁻¹ e 'c' = 20 g.L⁻¹. sob as condições de pH 7,5 (1.B); 8,0 (2.B); 8,5 (3.B); 9,0 (4.B); 9,5 (5.B).

Tabela 23 – Identificação dos cristais formados no experimento 2

pH	Cristal(is) formado(s)
7,5	Estruvita
8,0	Estruvita
8,5	Estruvita
9,0	Estruvita
9,5	Estruvita

Fonte: autoria própria.

Os perfis gerados pelo difratômetro de raios-X (Figuras 1.B; 2.B; 3.B; 4.B; 5.B), independente da concentração de Mg^{2+} e do pH de operação, indicaram a presença de estruvita em todos os cristais precipitados. Todos os difratogramas apresentaram os três principais conjuntos de perfis de picos difratados, e característicos da presença de estruvita, se comparados ao perfil base (Figura 6).

1.5.3. Experimento 3

1.5.3.1. Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução

As figuras 11, 12 e 13 apresentam, respectivamente, as quantidades de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} removidas das soluções após a precipitação da estruvita em função do pH (Anexos 1.25 ao 1.33).

No experimento 3, a remoção de magnésio variou entre 46,41% e 86,28% (os dados da tabela 24 representam as médias das triplicatas).

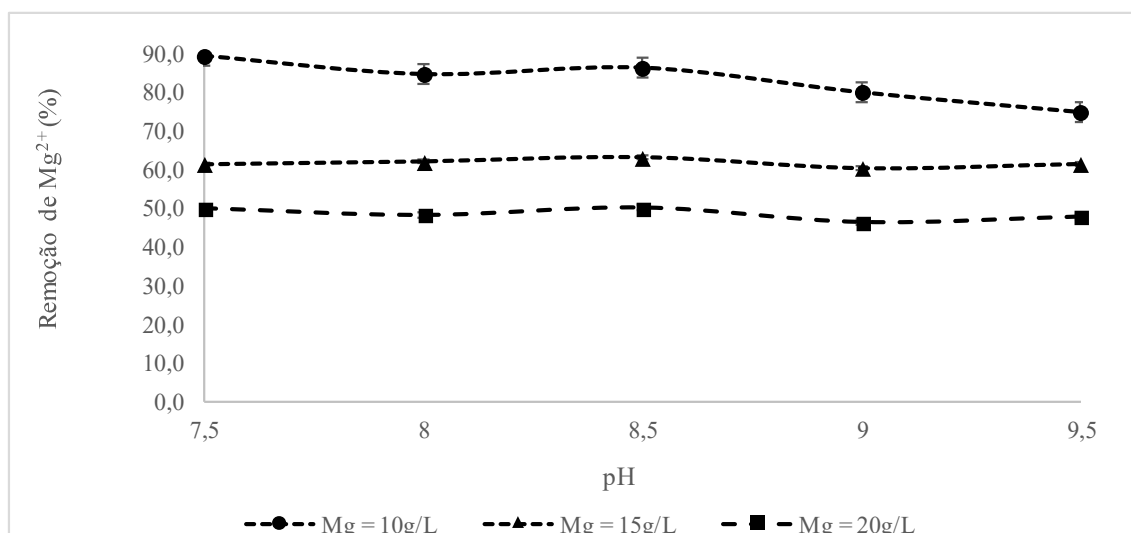


Figura 11: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 40 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

Os dados da análise estatística presentes na tabela 24 mostram que houve interação da fonte de pH na remoção de magnésio, porém não houve interação da fonte de concentração de magnésio. Além disso, o coeficiente de variação mostrou-se consideravelmente menor se comparado aos outros experimentos.

Tabela 24 – Remoção de magnésio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de $40,0 \text{ g.L}^{-1}$. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de Mg^{2+} (%)	Concentração de Mg^{2+} (g.L^{-1})	Remoção de Mg^{2+} (%)
7,5	66,88 a	10	82,80 a
8,0	64,98 ab	15	61,65 a
8,5	66,54 a	20	48,53 a
9,0	62,21 b		
9,5	61,03 b		
CV (%)	4,89		

Fonte: autoria própria.

Já a remoção de amônia, para o mesmo experimento, variou entre 24,77% e 46,09%. Seu ponto máximo foi atingido sob a condição de pH 9,5 e $Mg^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ como evidenciado na figura 12. A máxima remoção de amônia aumentou em 17% no experimento 3 se comparada ao experimento 2.

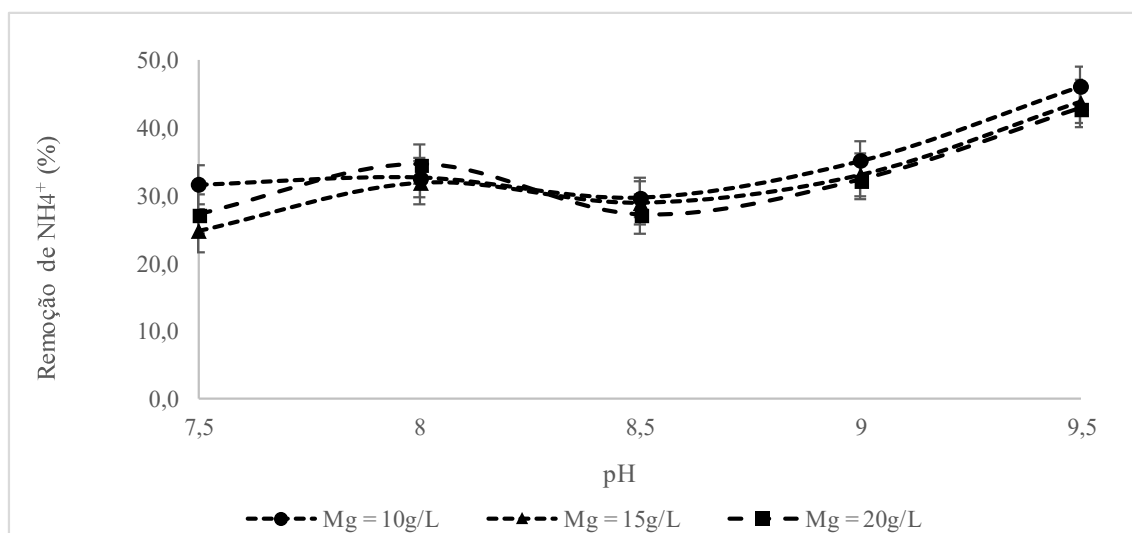


Figura 12: Remoção de NH_4^+ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 40 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

A tabela 25 apresenta os dados de análise estatística da remoção de amônio com base na variação de duas diferentes fontes: pH e concentração de magnésio. Não houve interação da fonte de magnésio na remoção de amônio, porém ocorreu interação do pH.

Tabela 25 – Remoção de amônio por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de $40,0 \text{ g.L}^{-1}$. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de NH_4^+ (%)	Concentração de $\text{Mg}^{2+} (\text{g.L}^{-1})$	Remoção de NH_4^+ (%)
7,5	27,87 c	10	35,01 a
8,0	33,04 b	15	32,49 b
8,5	28,61 c	20	32,89 b
9,0	33,48 b		
9,5	44,31 a		
CV (%)	6,70		

Fonte: autoria própria.

A remoção de fosfato variou entre 94,38% e 97,14%. Como mostra a figura 13, a eficiência máxima de remoção de PO_4^{3-} foi obtida sob pH 9,5, com a ressalva de que, segundo os dados da análise estatística da tabela 26, as fontes de variação de concentração de magnésio não foram significativas para este experimento quanto a remoção de fosfato. Além disso, a remoção de fosfato mostrou-se estatisticamente superior a pH 9,5 se comparada a outros valores de pH. O comportamento das curvas foi tão parecido que as mesmas chegaram a se sobrepor umas às outras.

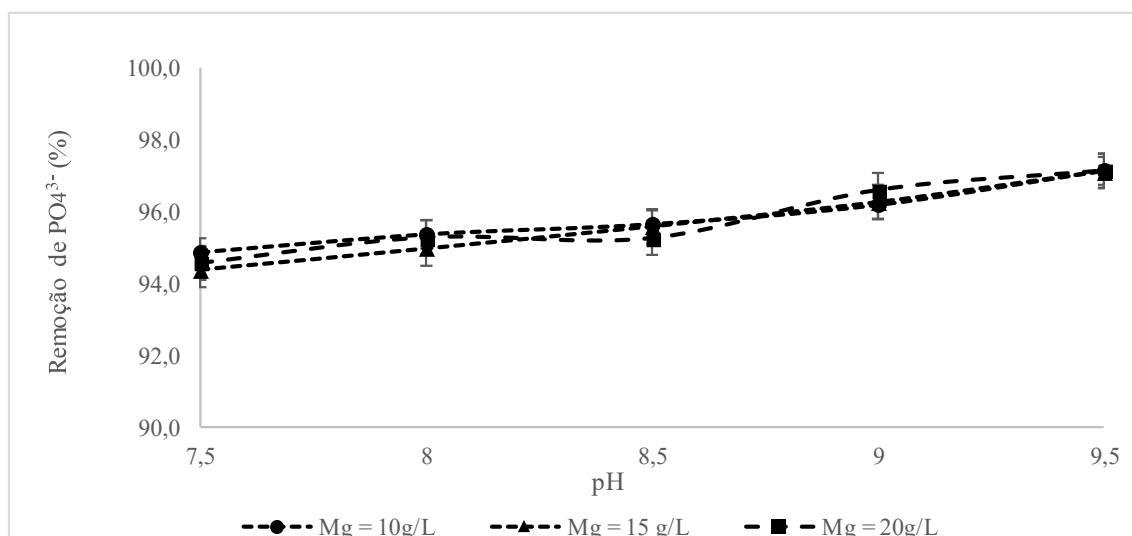


Figura 13: Remoção de PO_4^{3-} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas com teor de fosfato de 40 g.L^{-1} . (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

Enquanto isso, na remoção de fosfato houve interferência da fonte de pH, mas não da concentração de magnésio, como mostra a tabela 26. O coeficiente de variação foi o mais baixo de todas as análises estatísticas feitas no trabalho, estando assim mais perto do ideal.

Tabela 26 – Remoção de fosfato por precipitação de estruvita em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de $40,0 \text{ g.L}^{-1}$. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Concentração de $\text{Mg}^{2+}(\text{g.L}^{-1})$	Remoção de PO_4^{3-} (%)
7,5	94,60 d	10	95,83 a
8,0	95,20 c	15	95,66 a
8,5	95,50 c	20	95,77 a
9,0	96,35 b		
9,5	97,13 a		
CV (%)	0,28		

Fonte: autoria própria.

1.5.3.2. Quantificação dos precipitados obtidos

A quantidade de precipitado formado em função de cada pH no experimento 3 encontra-se na figura 14 (Anexos 1.34 ao 1.36). A condição ótima para uma maior quantidade de precipitado foi a pH 9,5.

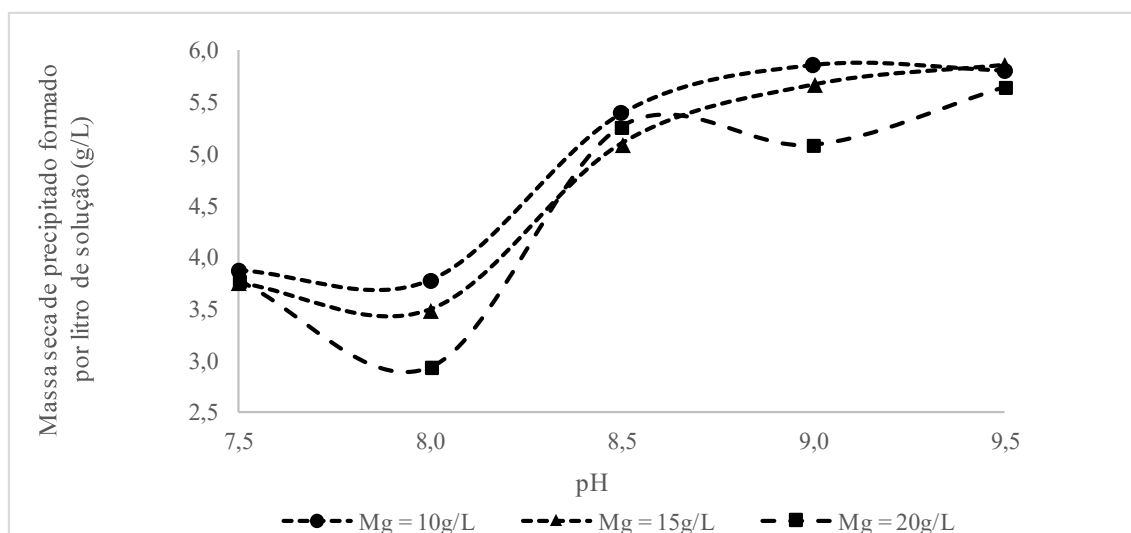


Figura 14: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH para o experimento 3 (Barras de erro indicam o erro padrão da média de três repetições). Fonte: autoria própria.

A quantidade máxima de precipitado formado foi de $5,86 \text{ g.L}^{-1}$ de solução e ocorreu sob a condição de pH 9,5, sendo importante ressaltar que, segundo os dados da análise estatística da tabela 27, as fontes de variação de concentração de magnésio não foram significativas para este experimento quanto a remoção de fosfato.

A tabela 27 mostra que houve interferência da fonte de pH na massa de precipitado formado, mas não da concentração de magnésio.

Tabela 27 – Massa seca de precipitado formado (mg) em diferentes concentrações de magnésio com pH variando entre 7,5 e 9,5, usando fosfato na concentração de $40,0 \text{ g.L}^{-1}$. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

pH	Massa seca de precipitado formado (mg)	Concentração de Mg^{2+} (g.L^{-1})	Massa seca de precipitado formado (mg)
7,5	303,78 c	10	395,07 a
8,0	272,00 c	15	381,87 a
8,5	420,00 b	20	363,07 a
9,0	442,78 ab		
9,5	461,44 a		
CV (%)	7,39		

Fonte: autoria própria.

Ao contrário dos experimentos anteriores, o experimento 3 contou com coeficientes de variação consideravelmente baixos, o que possibilita a correlação da concentração de fosfato em solução com a estabilidade do processo de precipitação da estruvita. Adicionalmente, as análises estatísticas dos três experimentos permitiram a confirmação de que o pH está intimamente ligado a precipitação de estruvita. A variação da concentração de magnésio não se mostrou estatisticamente significativa para nenhuma dos resultados.

1.5.3.3. Análise dos perfis obtidos por Difractometria de Raios-X

A tabela 28 identifica os cristais formados no experimento 3, cujos perfis dos precipitados encontram-se no apêndice C deste Capítulo, sendo as diferentes concentrações de Mg^{2+} representadas pelas letras 'a' = 10 g.L⁻¹; 'b' = 15 g.L⁻¹ e 'c' = 20 g.L⁻¹. sob as condições de pH 7,5 (1.C); 8,0 (2.C); 8,5 (3.C); 9,0 (4.C); 9,5 (5.C).

Tabela 28 – Identificação dos cristais formados no experimento 3

pH	Concentração de Mg^{2+} (g.L ⁻¹)	Cristal(is) formado(s)
7,5	10	Estruvita e neoberita
	15	Estruvita e neoberita
	20	Estruvita e neoberita
8,0	10	Estruvita e neoberita
	15	Estruvita, neoberita e ditmarita
	20	Estruvita e neoberita
8,5	10	Estruvita e neoberita
	15	Estruvita e neoberita
	20	Estruvita e neoberita
9,0	10	Estruvita e neoberita
	15	Estruvita e neoberita
	20	Estruvita e neoberita
9,5	10	Estruvita e neoberita
	15	Estruvita e neoberita
	20	Estruvita e neoberita

Fonte: autoria própria.

Os perfis gerados pelo difratômetro de raios-X indicaram a presença de estruvita e de neoberita. Portanto, a hipótese levantada no experimento 1 de que a presença de neoberita a pH 7,5 justifica-se pelo fato deste cristal ser mais estável a baixos valores de pH (Bhuiyan et al., 2008) não se aplica ao experimento 3 uma vez que a presença de neoberita foi identificada em todos os valores de pH.

Esta coexistência dos dois cristais explica-se pelo fato de o magnésio estar sempre em equilíbrio dinâmico, por isso a neoberita também precipita junto com a estruvita (especialmente no experimento 3). Além disso, Bhuiyan et al. (2008) reportam que a precipitação de neoberita e a dissolução da estruvita podem ocorrer quando a formação de neoberita já acontecer na fase inicial de precipitação de estruvita, em razão da acentuada queda de pH que é comum ocorrer no processo de precipitação.

Ademais, a perda simultânea de amônia e moléculas de água da estrutura da estruvita pode ocorrer gradualmente em função da temperatura (Bhuiyan et al, 2008). Essa variação na hidratação da estrutura da estruvita, à temperatura ambiente e em água deionizada, faz com que a mesma retorne à sua fase original juntamente com outras fases, como a neoberita, somente se algumas moléculas ainda estiverem presentes na estrutura (Bhuiyan et al, 2008).

Enquanto isso, o perfil gerado pelo difratômetro de raios-X sob as condições de pH 8,0 e $Mg^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$ (Figura 2.C.b) indicou a presença de estruvita e neoberita, bem como a presença de ditmarita ($MgNH_4PO_4 \cdot H_2O$). Segundo Bhuiyan et al. (2008), a depender do mecanismo de aquecimento, sob condições dinâmicas de temperatura a estruvita pode decompor-se em ditmarita. Do ponto de vista de fertilizante, a ditmarita é mais rica em P_2O_5 (45,7%) ou P (19,9%) do que a estruvita (BHUIYAN et al., 2008). Por outro lado, a maior liberação de P_2O_5 para o solo é proporcionada pela estruvita se comparada à ditmarita devido à maior diluição com água durante a cristalização (BAYUSENO e SCHMAHL, 2018).

1.5.3.4. Caracterização dos precipitados

Os resultados das análises de porcentagem de potássio, magnésio, fósforo, nitrogênio e carbono nos precipitados formados, bem como suas respectivas variações de concentração de magnésio encontram-se na tabela 29.

Tabela 29 – Caracterização do precipitado formado quanto à composição de K, Mg, P, N para o experimento 3.

pH	Concentração de Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	%K	%Mg	%P	%N
7,5	10	0,54	8,70	11,06	4,23
	15	0,53	7,62	11,72	4,22
	20	0,53	5,74	12,35	4,49
8,0	10	0,54	6,84	11,93	3,10
	15	0,67	9,85	16,05	3,70
	20	0,68	9,27	14,73	1,63
8,5	10	0,52	8,81	11,74	4,52
	15	0,54	8,72	11,85	3,11
	20	0,55	8,77	12,88	4,24
9,0	10	0,53	8,47	11,35	4,70
	15	0,55	8,77	11,74	4,45
	20	0,53	8,71	12,11	4,55
9,5	10	0,62	9,58	12,01	4,49
	15	0,68	8,82	12,03	4,46
	20	0,72	8,73	13,12	1,79

Fonte: autoria própria.

Segundo Rahman et al. (2014), os cristais de estruvita têm composição típica em torno de 5% de N, 12% de P e 10% de Mg. De acordo com os dados da tabela 29, o teor de N apresentou valores consideravelmente baixos nas condições de pH 8,0 com $[Mg^{2+}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 9,5 com $[Mg^{2+}] = 20 \text{ g.L}^{-1}$.

1.5.4. Comparativo dos experimentos

As figuras 15, 16, 17 e 18 representam comparativos dos três experimentos para uma melhor visualização e comparação dos resultados, quanto às remoções em solução

de Mg^{2+} , NH_4^+ , PO_4^{3-} e a quantidade de precipitado por litro de solução em função do pH, respectivamente.

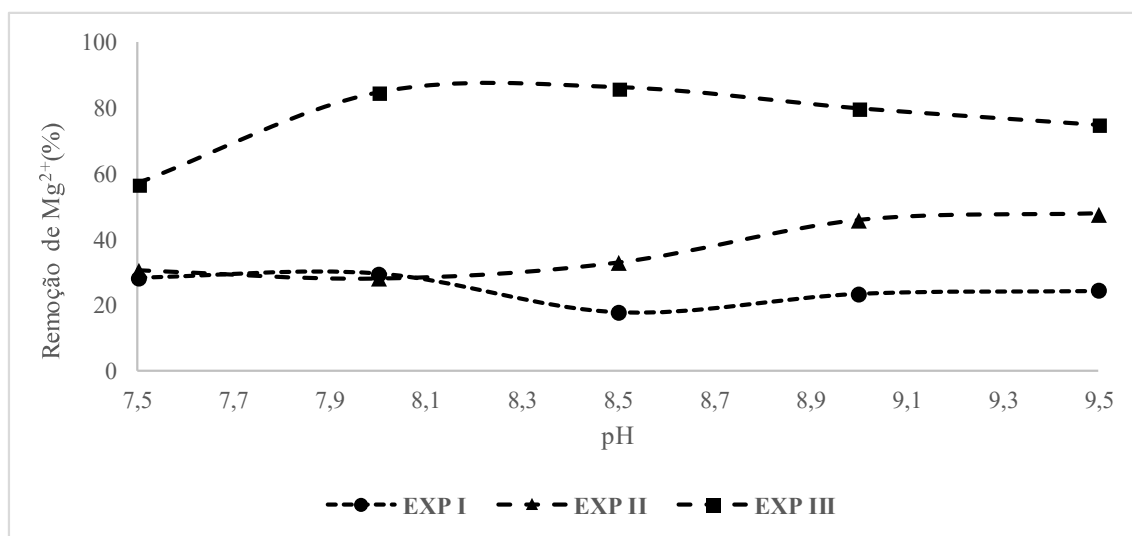


Figura 15: Remoção de Mg^{2+} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.

Foi possível concluir através da figura 15 que a remoção de Mg^{2+} foi praticamente constante para valores de pH acima de 9. Além disso, a massa seca de precipitado formado não variou muito em condições mássicas diferentes de Mg^{2+} .

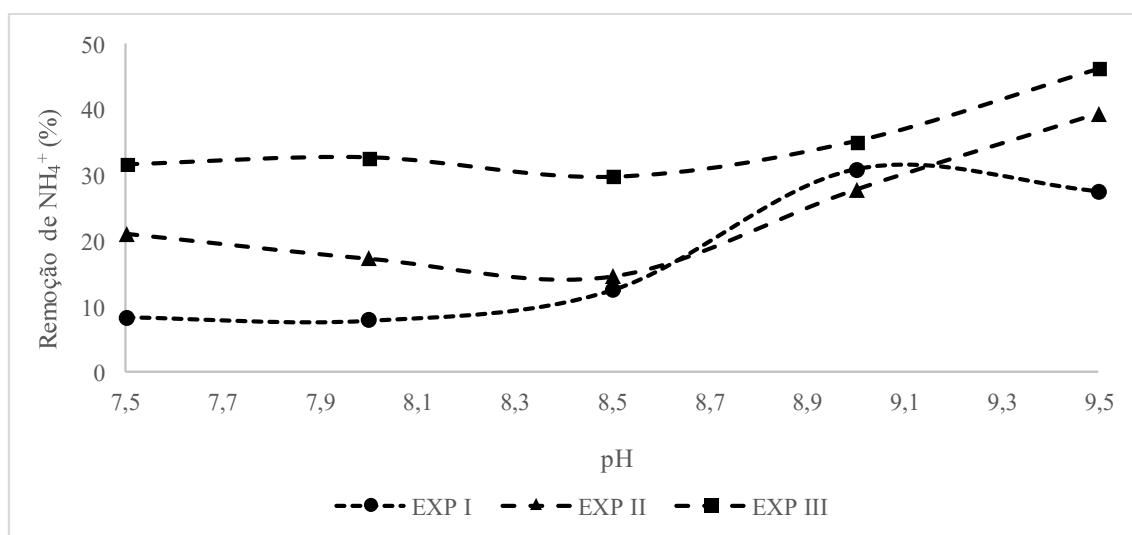


Figura 16: Remoção de NH_4^+ por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.

O ponto fora da curva na figura 16 explica-se pela instabilidade do nitrogênio, o qual tende a volatilizar com a adição de NaOH em solução para calibragem do pH a 9,0. Nos experimentos 2 e 3 a remoção de amônia decaiu até chegar a pH 8,5 e depois só cresceu até pH 9,5.

Siciliano (2020) relatou a limitação do processo de precipitação de estruvita acima de pH 9,0 em razão da volatilização da amônia, o que induz que parte da amônia total removida pode estar na forma de amônia livre e não só na forma do íon amônio.

Xavier (2012) provou através de experimentos com e sem magnésio que a volatilização da amônia não é significativa no processo de formação de estruvita, uma vez que a remoção de amônia foi maior nos experimentos sob as condições de pH alcalino e na presença de magnésio se comparada aos experimentos conduzidos somente sob a condição de pH alcalino. Esta constatação reforça ainda mais que não necessariamente o aumento da remoção de amônio em solução não está diretamente associado a volatilização de toda amônia, devendo-se considerar a possibilidade de perda de amônia livre para atmosfera.

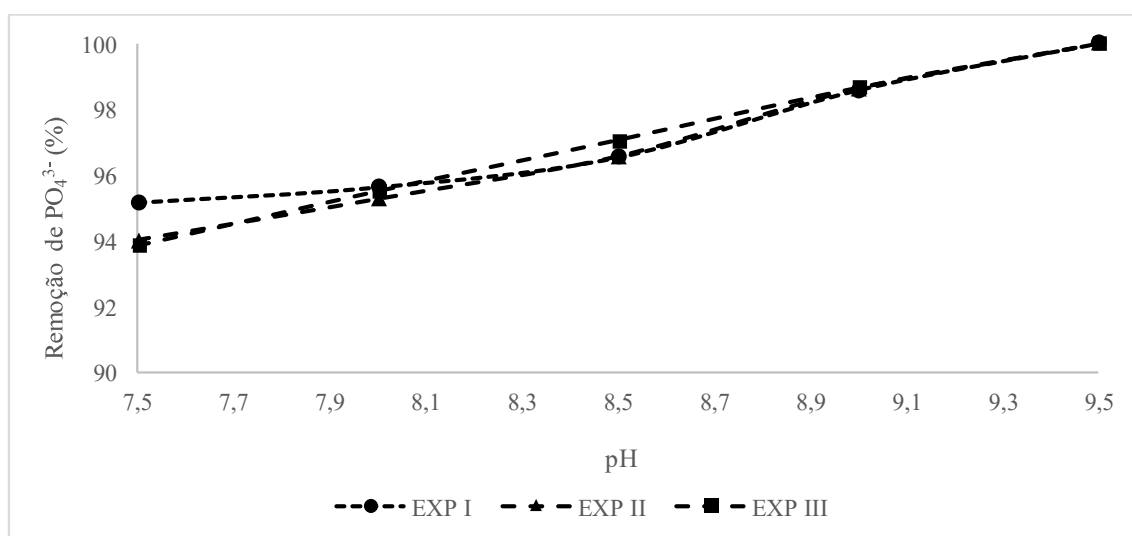


Figura 17: Remoção de PO_4^{3-} por precipitação de estruvita em função do pH de soluções sintéticas dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.

De acordo com a figura 17 o aumento do pH é diretamente proporcional à remoção de fosfato. Além disso, a figura 17 revela que quanto maior a concentração de fosfato em solução, mais altas as remoções de nutrientes e mais precipitado foi formado. Faz-se necessário, portanto, enfatizar o papel das formas primárias de fosfato em solução aquosa no processo de cristalização da estruvita sob condições diferentes de pH. Como o PO_4^{3-} está em equilíbrio com o HPO_4^{2-} , a valores baixos de pH o HPO_4^{2-} predomina e, conseqüentemente, a concentração de PO_4^{3-} é baixa, resultando na inibição da precipitação de estruvita (CHRISTENSEN e SOMMER, 2013).

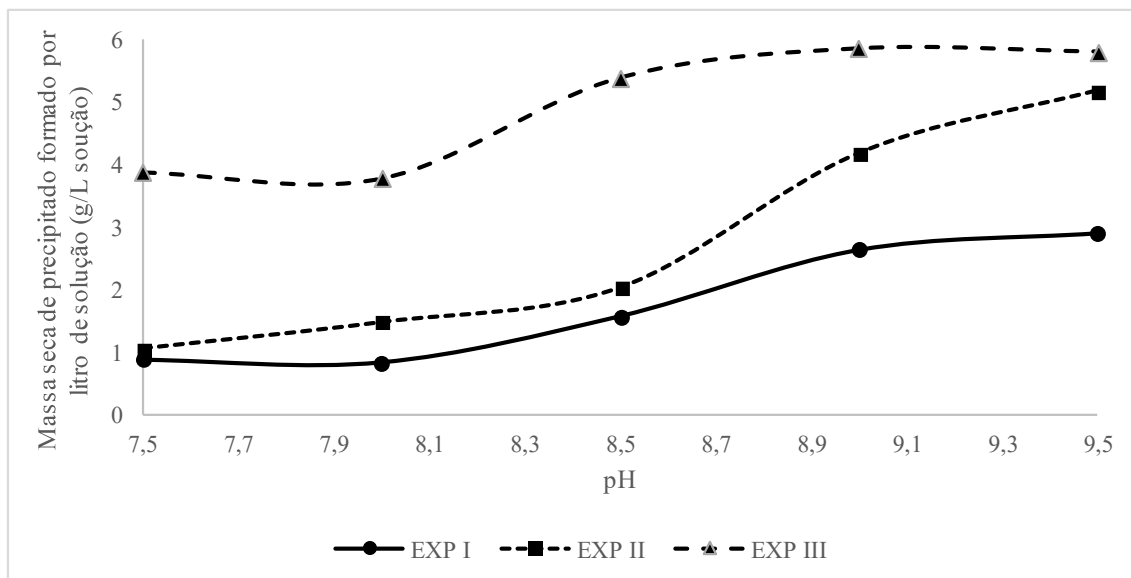


Figura 18: Massa seca de precipitado formado por litro de solução em função do pH dos experimentos 1, 2 e 3. Fonte: autoria própria.

A figura 18 mostra que a massa seca de precipitado formado não variou muito em condições mássicas diferentes de Mg^{2+} , uma vez que os perfis das curvas dos três experimentos apresentaram comportamentos muito semelhantes.

Quando o pH aumenta de valores ligeiramente ácidos para valores ligeiramente básicos, há uma mudança nas espécies sólidas predominantes, de neoberita para estruvita e para catita (BHUIYAN et al, 2008). Tal fato contribui para um melhor entendimento quanto a identificação da presença do mineral neoberita juntamente com a estruvita na análise por difratometria de raios X dos experimentos 1 e 3.

Segundo Bhuiyan et al. (2008) a presença de ditmarita no experimento 3 está diretamente relacionada ao mecanismo de transformação da estruvita sob diferentes condições de aquecimento. Devido a maior hidratação do mineral estruvita, se comparada a ditmarita, a mesma é considerada menos termicamente estável do que a ditmarita, porém mais solúvel e de aplicação mais fácil como fertilizante.

O conhecimento das condições de precipitação de estruvita e de transformação subsequente é necessário para auxiliar no controle do equilíbrio do sistema (Xavier, 2012).

1.6. Conclusão

O conjunto de ferramentas de análise como o cálculo de remoção das espécies de interesse em solução, quantificação do precipitado formado e análise estatística foram fundamentais para a comprovação do efeito da elevação do pH na precipitação de estruvita. De forma que, quanto maior o pH maior foi a formação de precipitado, maior foi a remoção de fosfato. Contudo, para os experimentos 1 e 3, o pH 9,0 e 9,5 foram considerados estatisticamente iguais e para o experimento 2 o pH 9,5 foi estatisticamente superior ao pH 9,0 quanto a remoção de amônio e fosfato e massa de precipitado formado. O pH 9,5 foi escolhido como pH ótimo de operação para o experimento 4 do Capítulo 2 deste estudo.

Além disso, o estudo evidenciou que a variação mássica de magnésio não influenciou a formação de precipitado, a qual, por outro lado, mostrou-se mais efetiva com o aumento da concentração de fósforo em solução, de modo que a proporção molar de $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+ = 1:1:1,33$ (fixando a concentração de NH_4^+ em 1: $\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-}:\text{NH}_4^+ = 0,75:0,75:1$) foi considerada a proporção molar ótima de operação.

As maiores porcentagens de remoção de amônio e magnésio em solução foram obtidas no experimento 3 e iguais a de 46,09 e 86,28%, respectivamente. A maior remoção de fosfato foi encontrada no experimento 1, mas como estava a praticamente 100%, indicava que o fosfato era o reagente limitante do processo, por isso o aumento da concentração de fosfato nos experimentos posteriores. No experimento 3, a remoção de fosfato atingiu 97,14%.

Os perfis obtidos no difratômetro de raios-X dos três experimentos comprovaram a presença de estruvita no cristal formado, e também apontaram a presença de neoberita, um mineral obtido através da decomposição da estruvita que também é utilizado como fertilizante, portanto sem comprometer o sucesso do projeto.

A análise elementar do precipitado obtido no experimento 3 eliminou qualquer possibilidade de precipitação de K-estruvita nos experimentos. Adicionalmente, em razão da presença de neoberita, a qual não possui nitrogênio em sua composição, houve oscilação nos teores de N encontrados nos precipitados, devido à instabilidade do nitrogênio especialmente a pHs elevados.

1.7. Referências bibliográficas

- Balieiro, F.; Alves, B. Capítulo 2: Nitrogênio total – Kjeldahl. *In*: Teixeira, P. C.; Donagemma, G. K.; Fontana, A.; Teixeira, W. G. Manual de métodos de análise de solo. 3.ed. Brasília: EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2017. p. 368–376.
- Bayuseno, A. P.; Schmahl, W. W. Hydrothermal synthesis of struvite and its phase transition: Impacts of pH, heating and subsequent cooling methods. *Journal of Crystal Growth*, v. 498, p. 336–345, 2018.
- Bayuseno, A. P.; Schmahl, W. W. Crystallization of struvite in a hydrothermal solution with and without calcium and carbonate ions. *Chemosphere*, v. 250, 2020.
- Bhuiyan, M. I. H.; Mavinic, D. S.; Kock, F. A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. *Chemosphere*, v. 70, p. 1347–1356, 2008.
- Borgerding, J. Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 44, p. 813–819, 1972.
- Bradford-hartke, Z.; Razmjou, A.; Gregory, L. Factors affecting phosphorus recovery as struvite: Effects of alternative magnesium sources. *Desalination*, v. 504, 2021.
- Chai, L. et al. Two-sectional struvite formation process for enhanced treatment of copper–ammonia complex wastewater. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 27, p. 457–466, 2017.
- Christensen, M. L.; Sommer, S. G. Animal manure recycling: Treatment and management in: Sommer, S.G.; Christensen, M. L.; Schmidt, T.; Jensen, L. S. United Kingdom, 2013. Cap. 4, p. 41–63
- Doyle, J. D.; Parsons, S. A. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, v. 36, p. 3925–3940, 2002.
- El diwani, G. et al. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination*, v. 214, p. 200–214, 2007.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Manual de métodos de análise de solo. 3ª ed. Brasília, 2017. 574 p.
- Ferreira, D. F. Sisvar: A Guide for its Bootstrap procedures in multiple comparisons. *Ciência e Agrotecnologia* 2014, 38, 109.
- Gao, Y. et al. An experimental study on the recovery of potassium (K) and phosphorus (P) from synthetic urine by crystallization of magnesium potassium phosphate. *Chem Eng Jour*, v. 337, p. 19–29, 2018.
- Gerhardt, R.; Reisdorfer, G.; Cardoso, M. G. Remoção de nitrogênio e fósforo de efluente industrial através da precipitação de estruvita. *Revista Tecno-lógica* v. 22, p. 35–40, 2018.
- Gong, Y.; Zhao, D. Physical–Chemical Processes for Phosphorus Removal and Recovery. *Comprehensive Water Quality and Purification*, v. 3, p. 196–222, 2014.

- Guan, Q. et al. Phosphorus recovery and iron, copper precipitation from swine wastewater via struvite crystallization using various magnesium compounds. *Journal of Cleaner Production*, v. 328, p. 129588, 2021.
- Hallas, J. et al. Struvite Phosphorus Recovery from Aerobically Digested Municipal Wastewater. *Sustainability*, v. 11, p. 376, 2019.
- Herald, E. et al. Preparation of struvite from desalination waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 5, p. 1666–1675, 2017.
- Hermassi, M. et al. Evaluation of hydroxyapatite crystallization in a batch reactor for the valorization of alkaline phosphate concentrates from wastewater treatment plants using calcium chloride. *Chem Eng Journal*, v. 267, p. 142–152, 2015.
- Huang, H. et al. Simultaneous removal of nutrients from simulated swine wastewater by adsorption of modified zeolite combined with struvite crystallization. *Chemical Engineering Journal*, v. 256, p. 431–438, 2014.
- Huang, H. et al. Recycling struvite pyrolysate obtained at negative pressure for ammonia nitrogen removal from landfill leachate. *Chemical Engineering Journal*, v. 284, p. 1204–1211, 2016.
- Jiang, T. et al. Effect of different struvite crystallization methods on gaseous emission and the comprehensive comparison during the composting. *Bioresource Technology*, v. 217, p. 219–226, 2016.
- Jordaan, E. M.; Ackerman, J.; Cicek, N. Phosphorus removal from anaerobically digested swine wastewater through struvite precipitation. *Water Science and Technology*, v. 61, p. 3228–3234, 2010.
- Kékedy-Nagy, L., Abolhassani, M., Sultana, R. et al. The effect of anode degradation on energy demand and production efficiency of electrochemically precipitated struvite. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 52, p. 205–215, 2022.
- Kim, D.; Min, K. J.; Lee, K.; Yu, M. S.; Park, K. Y. Effects of pH, molar ratios and pretreatment on phosphorus recovery through struvite crystallization from effluent of anaerobically digested swine wastewater. *Environmental Engineering Research*, v. 22, p. 12–18, 2017.
- Kochany, J.; Lipczynska-Kochany, E. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation – a comparative study, *Journal of Hazard Materials*, v. 166, p. 248–254, 2009.
- Krishnamoorthy, N. et al., Engineering Principles and Process Designs for Phosphorus Recovery as Struvite: A Comprehensive Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, Issue 5, 2021.
- Le, V. G. et al., Phosphorus and potassium recovery from human urine using a fluidized bed homogeneous crystallization (FBHC) process. *Chem Eng Jour* 384, 123282, 2020.
- Le Corre, K. S. et al., Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, v. 39, p. 433–477, 2009.
- Critical Reviews in Environmental Science and Technology, v. 39, p. 433–477, 2009.

- Lee, S-H. et al., Development and validation of an equilibrium model for struvite formation with calcium co-precipitation. *Journal of Crystal Growth*, v. 372, p., 129–137, 2013.
- Marchi, A. et al., Struvite recovery from domestic wastewater. *Biorefinery of Inorganics: Recovering Mineral Nutrients from Biomass and Organic Waste*, p. 107–119, 2020.
- Marques, L. V., Remoção de fósforo do líquido de descarte do desaguamento do lofo de estações de tratamento de esgoto mediante precipitação de estruvita, 2010. 87 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2010.
- Mavhungu, A. et al. Wastewater treatment valorisation by simultaneously removing and recovering phosphate and ammonia from municipal effluents using a mechano-thermo activated magnesite technology. *Journal of Environmental Management*, v. 250, 2019.
- Mavhungu, A. et al. Advocating circular economy in wastewater treatment: Struvite formation and drinking water reclamation from real municipal effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, 2020.
- Mavhungu, A. et al. Environmental sustainability of municipal wastewater treatment through struvite precipitation: Influence of operational parameters. *Journal of Cleaner Production*, v. 285, p. 124856, 2021.
- Michalowski, T.; Pietrzyk, A. A thermodynamic study of struvite + water system. *Talanta*, v. 68, p. 594–601, 2006.
- Moreira, F. A. Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita. 2009. 68 fl. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
- Morita, D. M.; Avila, R. L., Aidar, F. N., Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, 2009.
- Moriyama, K. et al. Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate. *Environmental Technology*, v. 22, p. 1245–1252, 2001.
- Ndeddy, J. et al. Nutrient recovery through struvite precipitation from anaerobically digested poultry wastewater in an air-lift electrolytic reactor: Process modeling and cost analysis. *Chemical Engineering Journal*, v. 465, 2023.
- Ohlinger, K. N.; Young, T. M.; Schroeder, E. D. Postdigestion struvite precipitation using a fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Engineering*, v. 126, p. 361–368, 2000.
- Rabinovich, A.; Rouff, A. A. Effect of phenolic organics on the precipitation of struvite from simulated dairy wastewater. *ACS EST Water*, v. 1, p. 910–918, 2021.
- Rahman, M.M. et al. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – a review. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, p. 139–155, 2014.
- Rech, I. et al. Solubility, diffusion and crop uptake of phosphorus in three different struvites. *Sustainability*, v. 11, p. 134, 2019.

- Reijnders, L., Phosphorus resources, their depletion and conservation, a review, *Resources. Conservation and Recycling*, v. 93, p. 32–49, 2014.
- Santos, W., Remoção de nitrogênio e fósforo presentes em efluentes agroindustriais pela precipitação de estruvita. 2011. 89 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2011.
- Satoshi et al. Simultaneous crystallization of phosphate and apotassium as magnesium potassium phosphate using bubble column reactor with draught tube. *Journal of Environmental Chem Eng* 1, p. 1154–1158, 2013.
- Seruga, P. et al. Removal of ammonia from the municipal waste treatment effluents using natural minerals. *Molecules*, v. 24, p. 3633, 2019.
- Siciliano et al. Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. *Sustainability*, v.12, e7538, 2020.
- Standard Methods Committee of the American Public Health Association, American Water Works Association, and Water Environment Federation. 4500-n nitrogen *In*: Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater. Lipps WC, Baxter TE, Braun-Howland E, editors. Washington DC: APHA Press, 2018,
- Stolzenburg, P. et al. Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to wastewater treatment. *Chemical Engineering Science*, v. 133, p. 9–15, 2015.
- Sun, L. et al. Struvite purity prediction by response surface methodology and chemical equilibrium modeling combination. *Environmental Technology & Innovation*, v. 29, 2023.
- Sutiyono, S. et al. Synthesis of Struvite using a Vertical Canted Reactor with Continuous Laminar Flow Process. *Journal of Physics: Conference Series*, v. 953, 2018.
- Tao, W.; Fattah, K. P.; Huchzermeier, M. P. Struvite recovery from anaerobically digested dairy manure: A review of application potential and hindrances. *Journal of Environmental Management*, v. 169, p. 46–57, mar. 2016.
- Uludag-demirer, S.; Demirer, G. N.; Chen, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochem.*, pp 3667–3674, 2005.
- Wang, J. et al., Engineered struvite precipitation: Impacts of component-ion molar ratio and pH, v. 131, 2005.
- Wang, J. et al. Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. *Journal of Environmental Sciences*, v. 70, p. 144–153, ago. 2018.
- Wei, L. et al., Modeling surface acid-base properties of struvite crystals synthesized in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A: Phisicochemical and Engineering Aspects*, v. 553, p. 237–243, 2018
- Xavier, L. D., Recuperação de fósforo a partir da precipitação de estruvita na linha sobrenadante do digestor anaeróbio de lodo. 2012. 135 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Engenharia Ambiental, Escola de Química, Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Xu, K. et al., Laboratory experiments of simultaneous removal of K and P from synthetic and real urine for nutrient recycle by crystallization of magnesium-potassium-phosphate-hexahydrate in a draft tube and baffle reactor. *Chemosphere*, v. 88, p. 219-223, 2012.

Xu, H. et al., Recovery of phosphorus as struvite from sewage sludge ash. *Journal of Environmental Sciences*, v. 24, p. 1533–1538, 2012.

Yetilmezsoy, K. et al., Feasibility of struvite recovery process for fertilizer industry: A study of financial and economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 152, p. 88–102, 2017.

Zhang, C. et al., Recovery of phosphorus and potassium from source-separated urine using a fluidized bed reactor: optimization operation and mechanism modeling. *Ind Eng Chem Res*, v. 56, p. 3033-3039, 2017.

APENDICE A

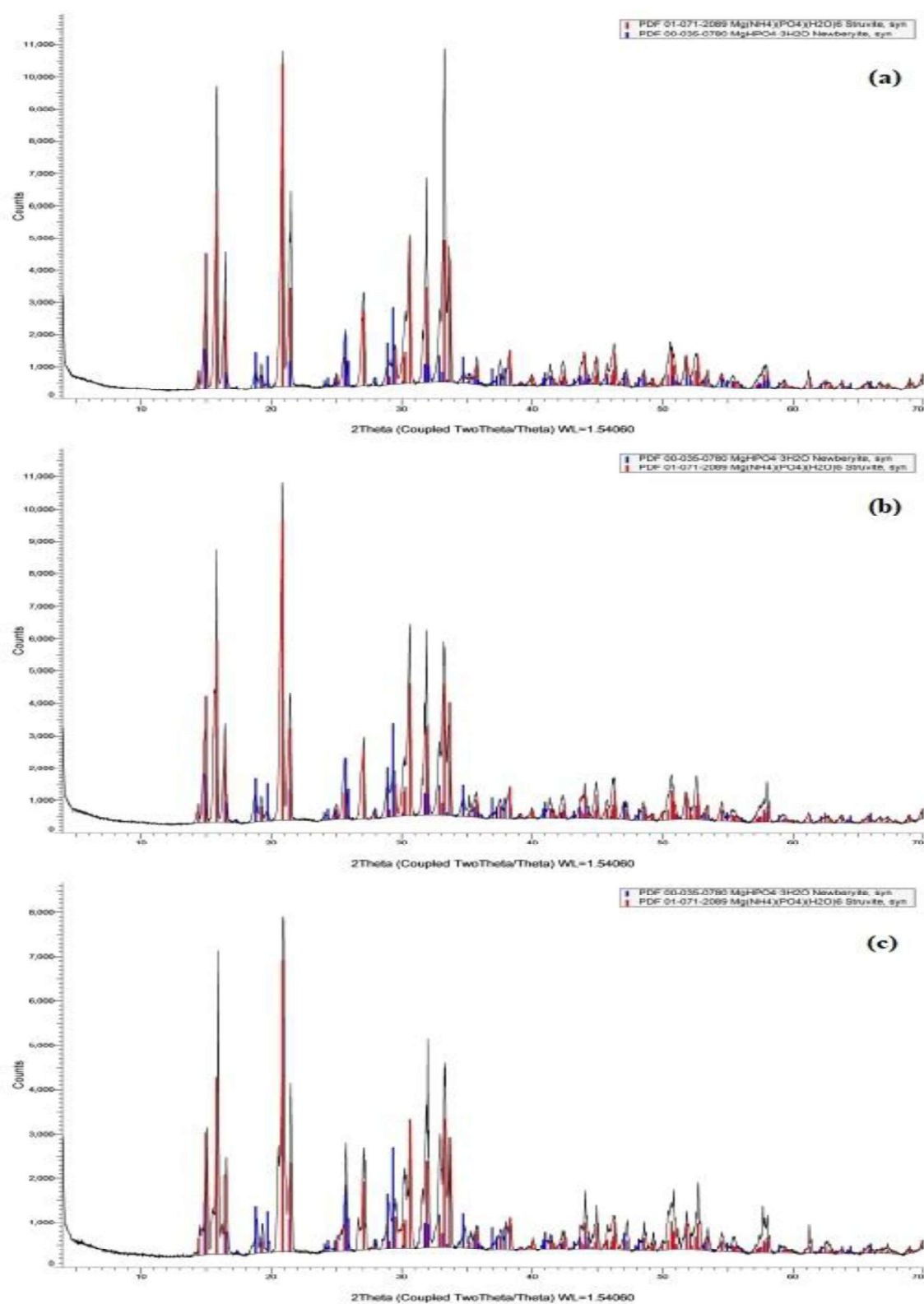


Figura 1.A: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 1 a pH 7,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

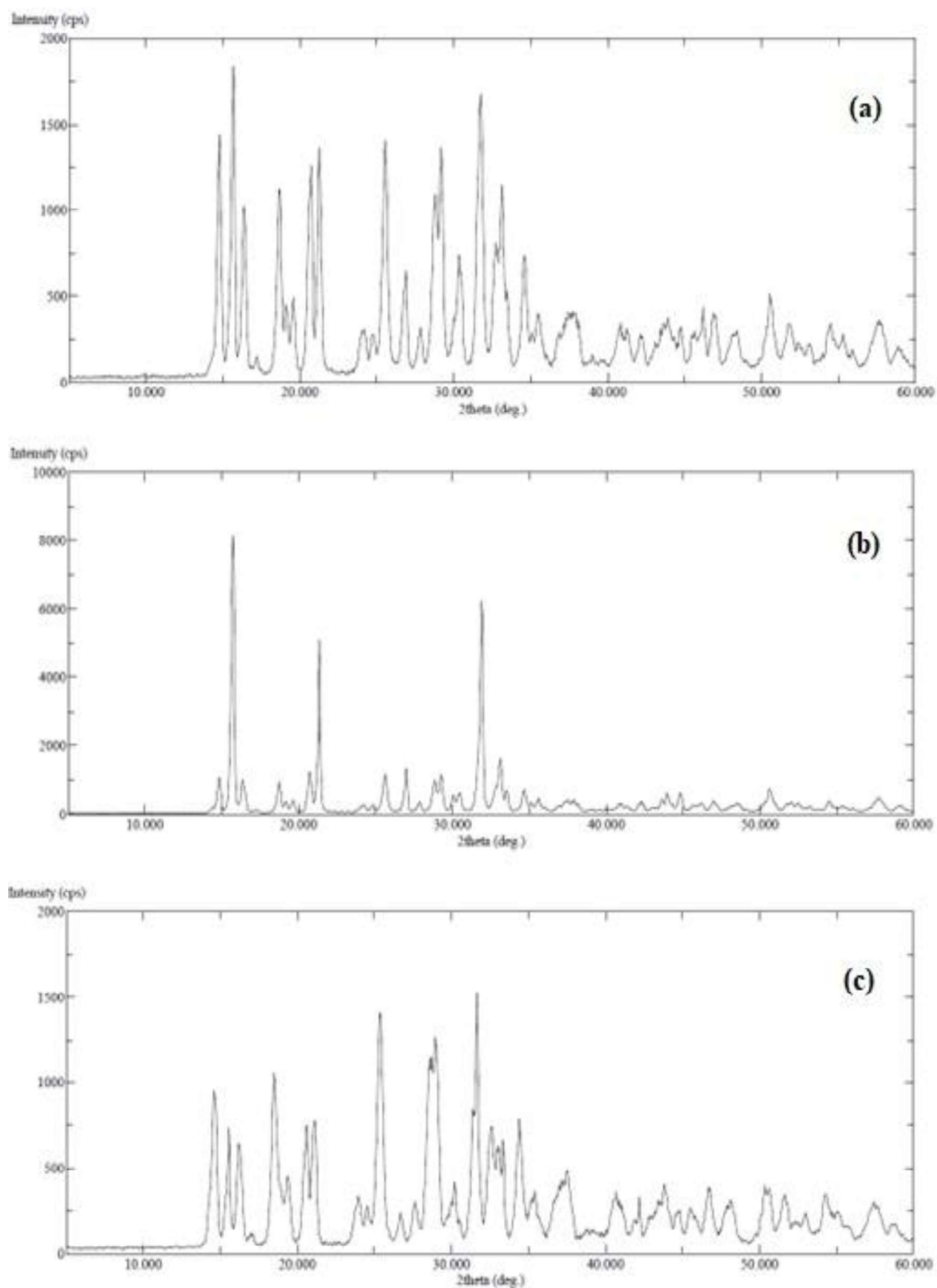


Figura 2.A: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 1 a pH 8,0 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

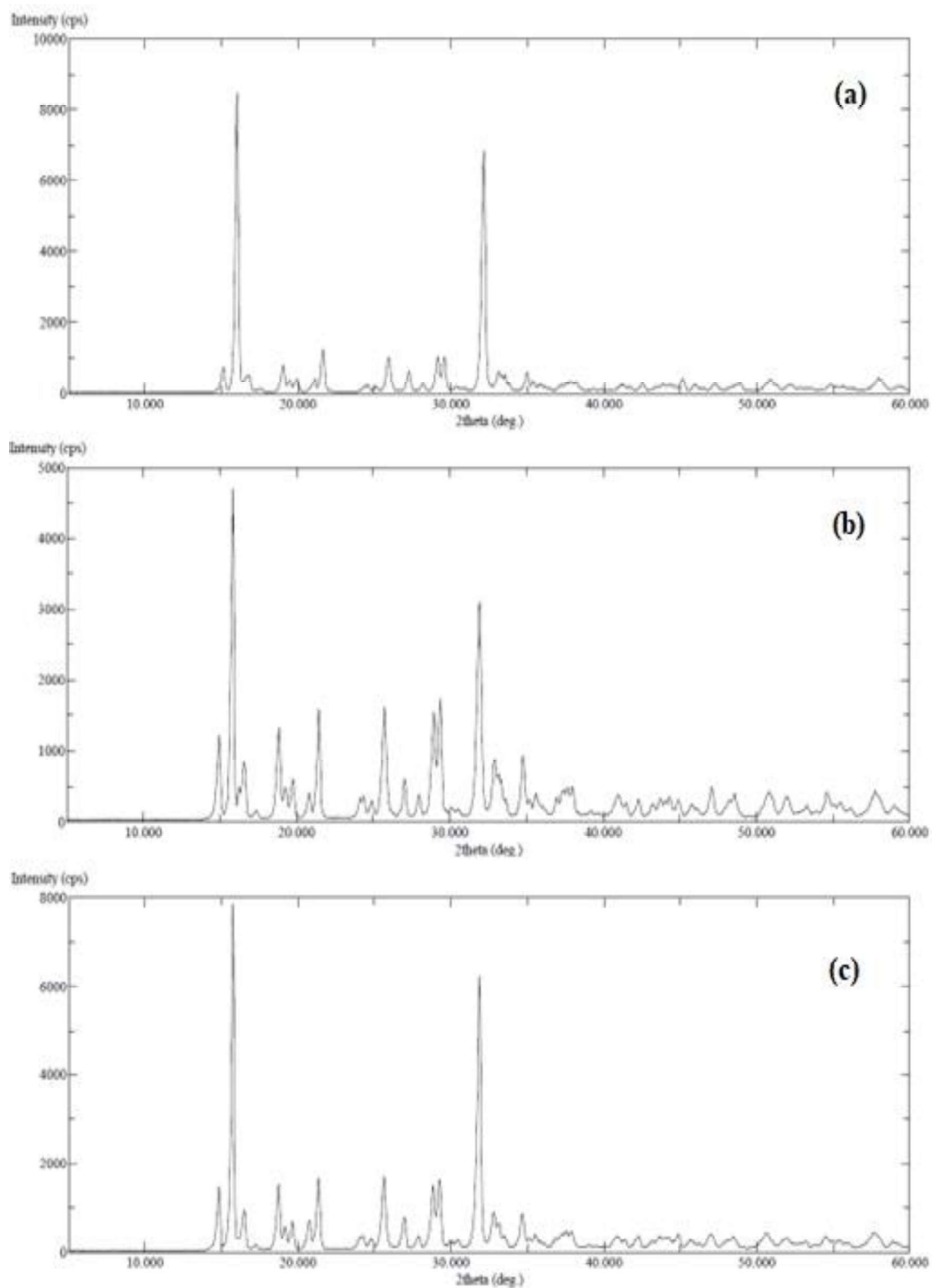


Figura 3.A: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 1 a pH 8,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

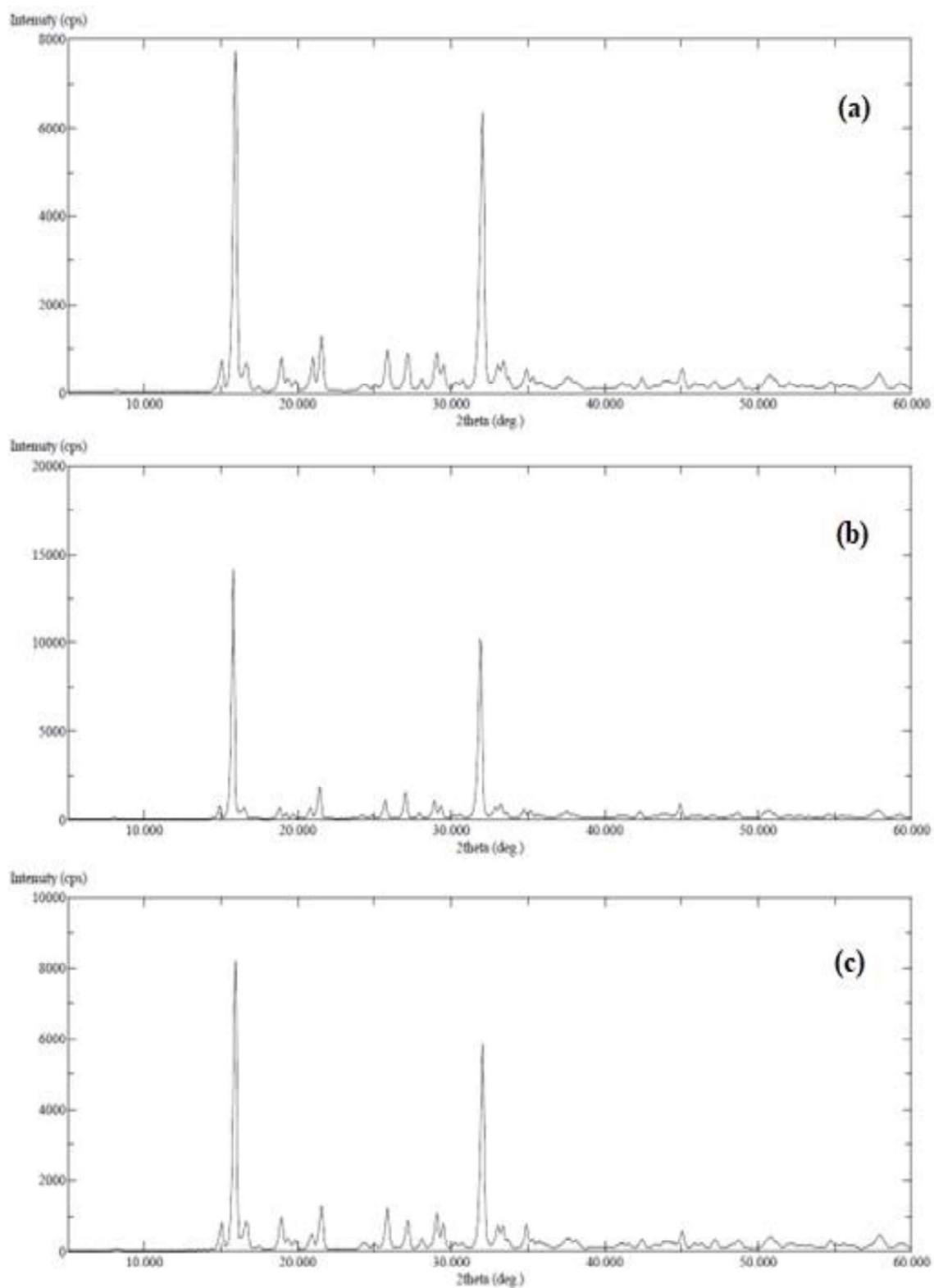


Figura 4.A: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 1 a pH 9,0 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L^{-1} ; (b) 15 g.L^{-1} e (c) 20 g.L^{-1} . Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

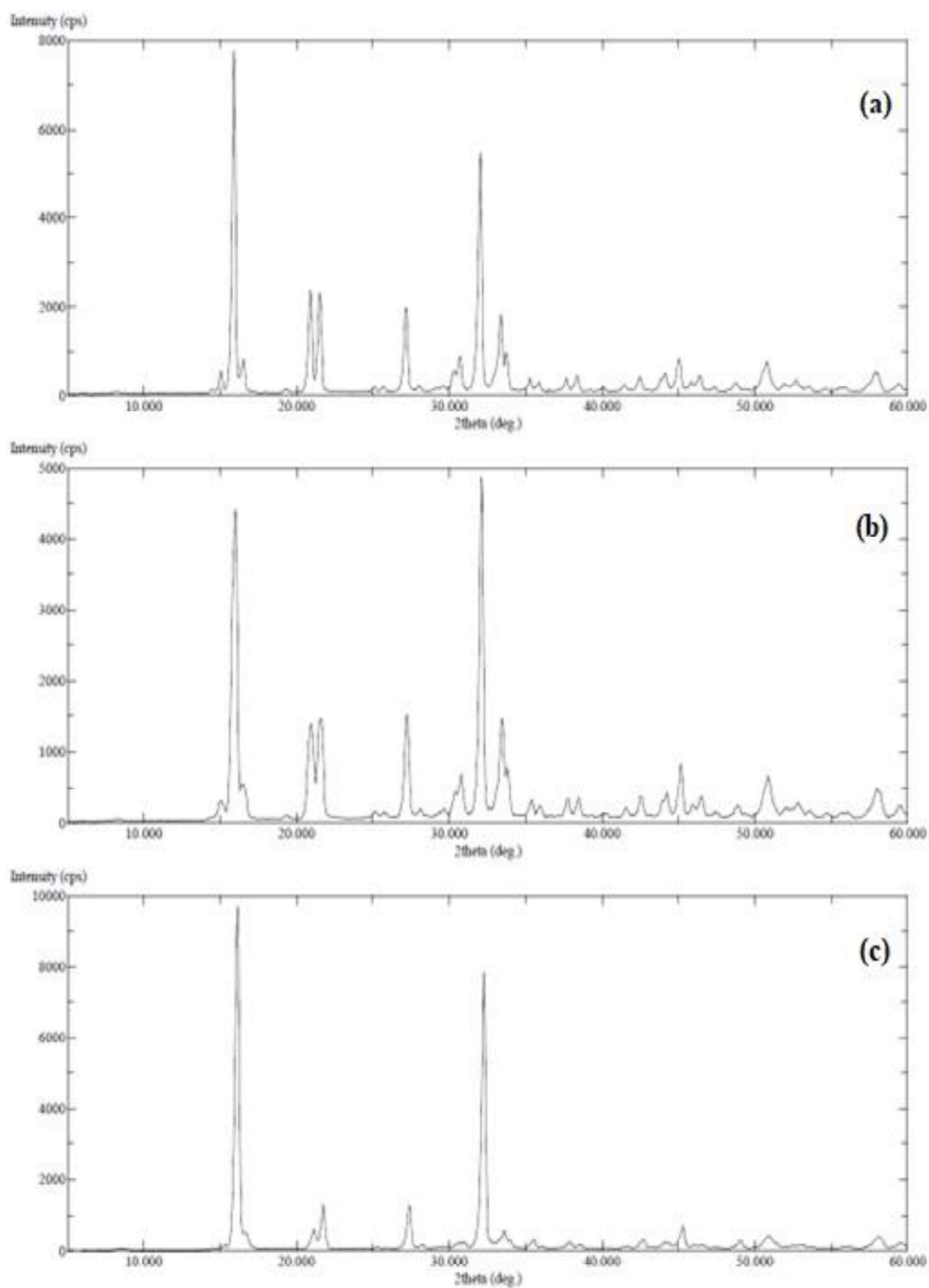


Figura 5.A: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 1 a pH 9,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

APENDICE B

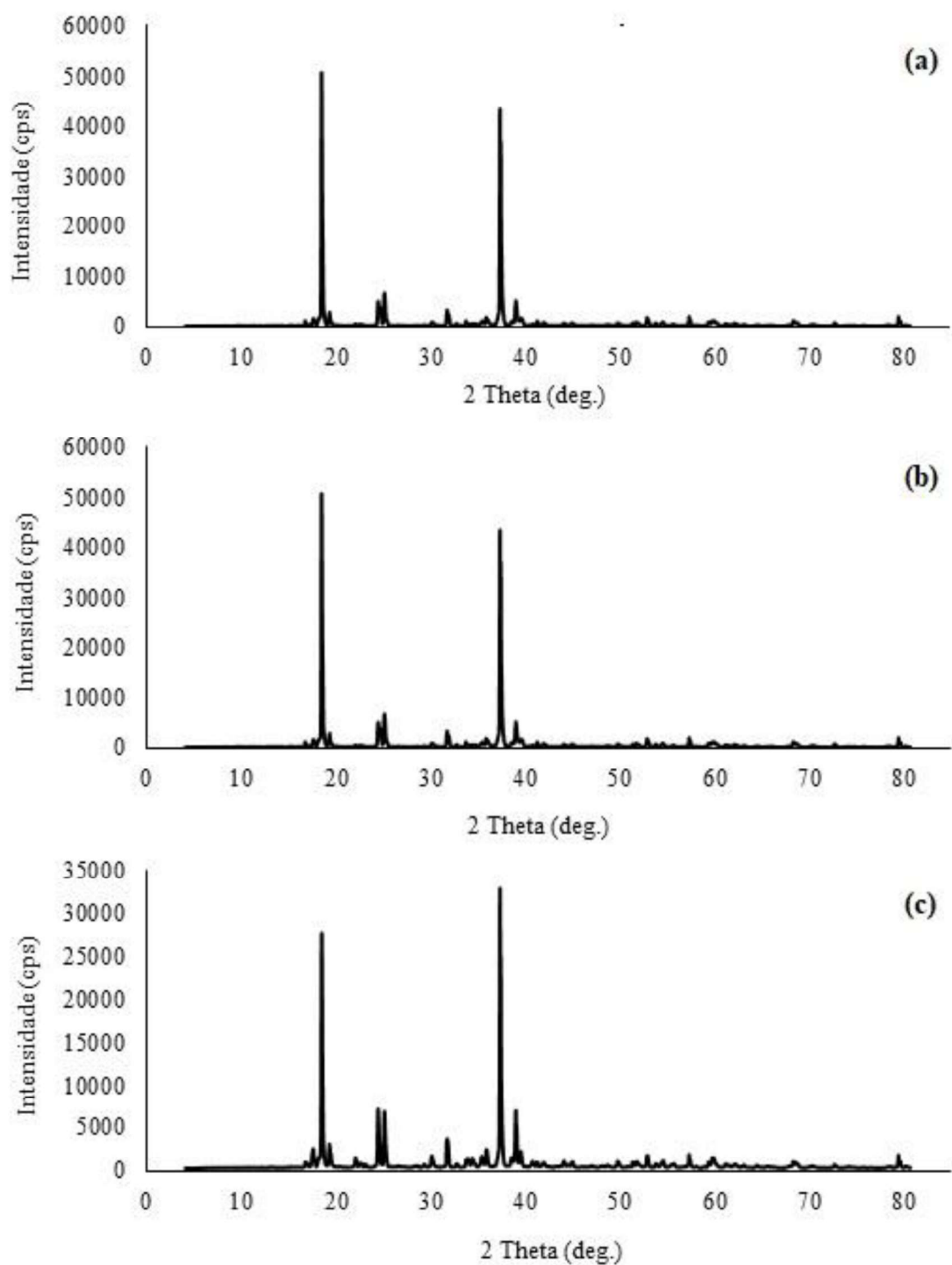


Figura 1.B: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 2 a pH 7,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

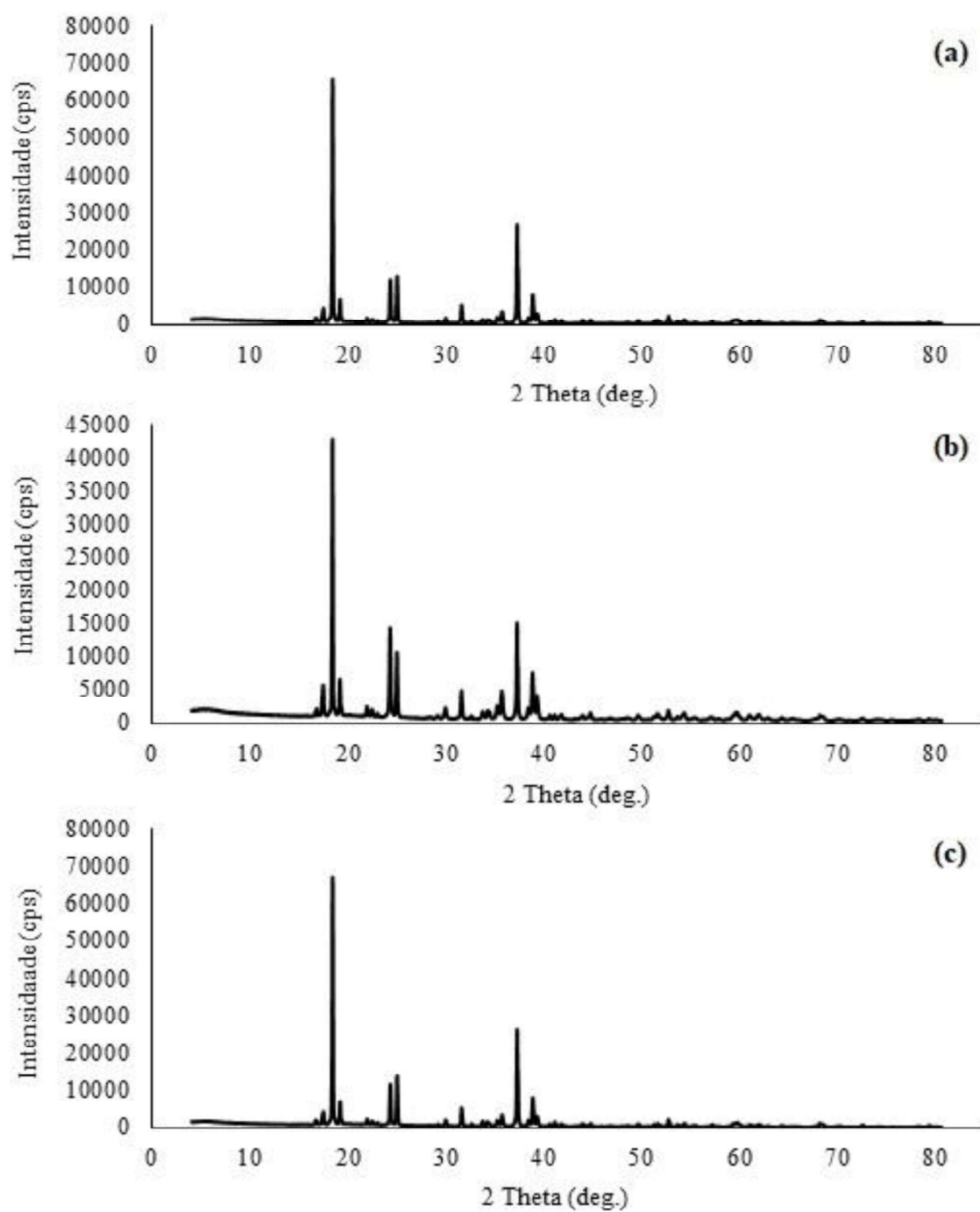


Figura 2.B: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 2 a pH 8,0 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

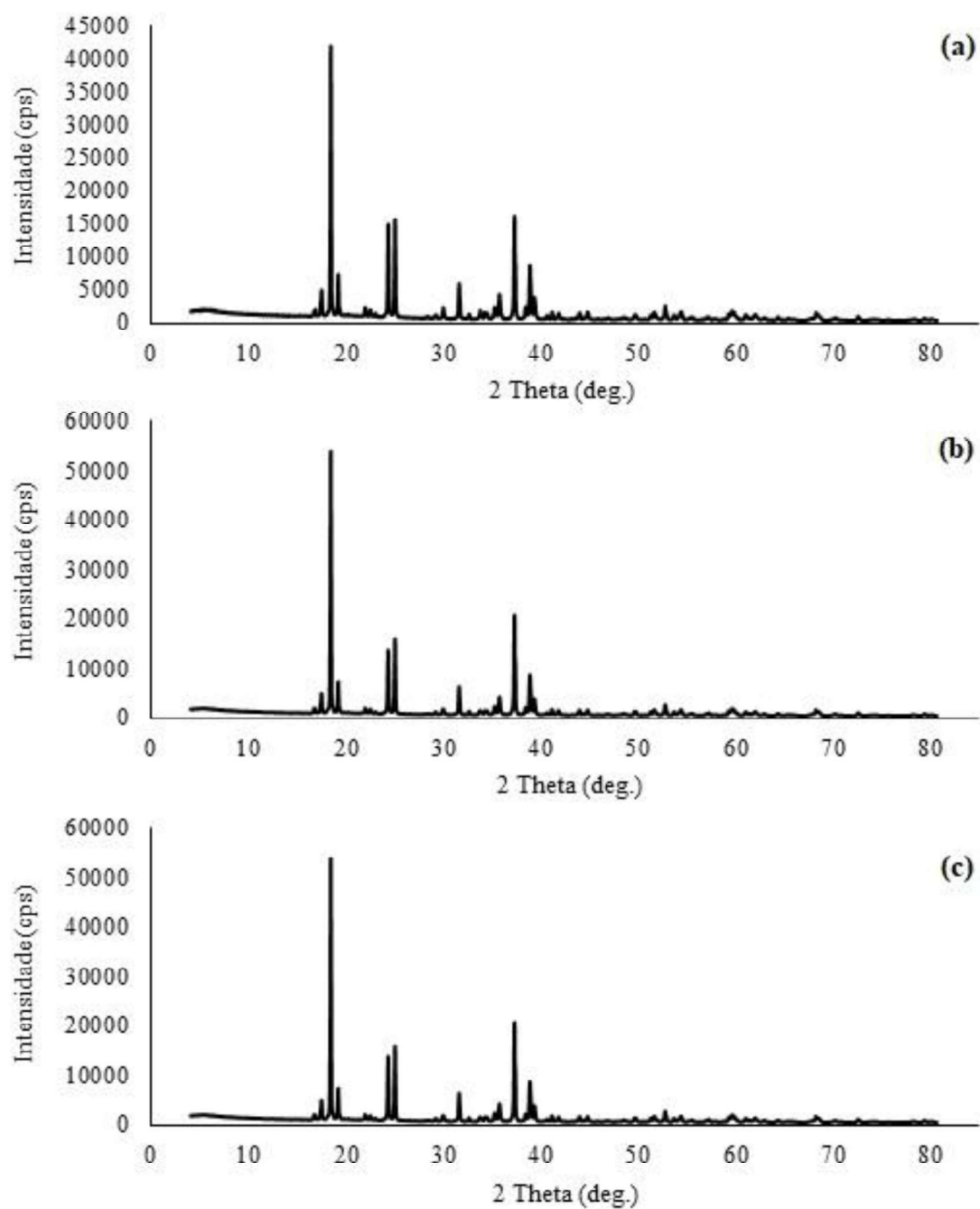


Figura 3.B: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 2 a pH 8,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difrátômetro de Raios-X.

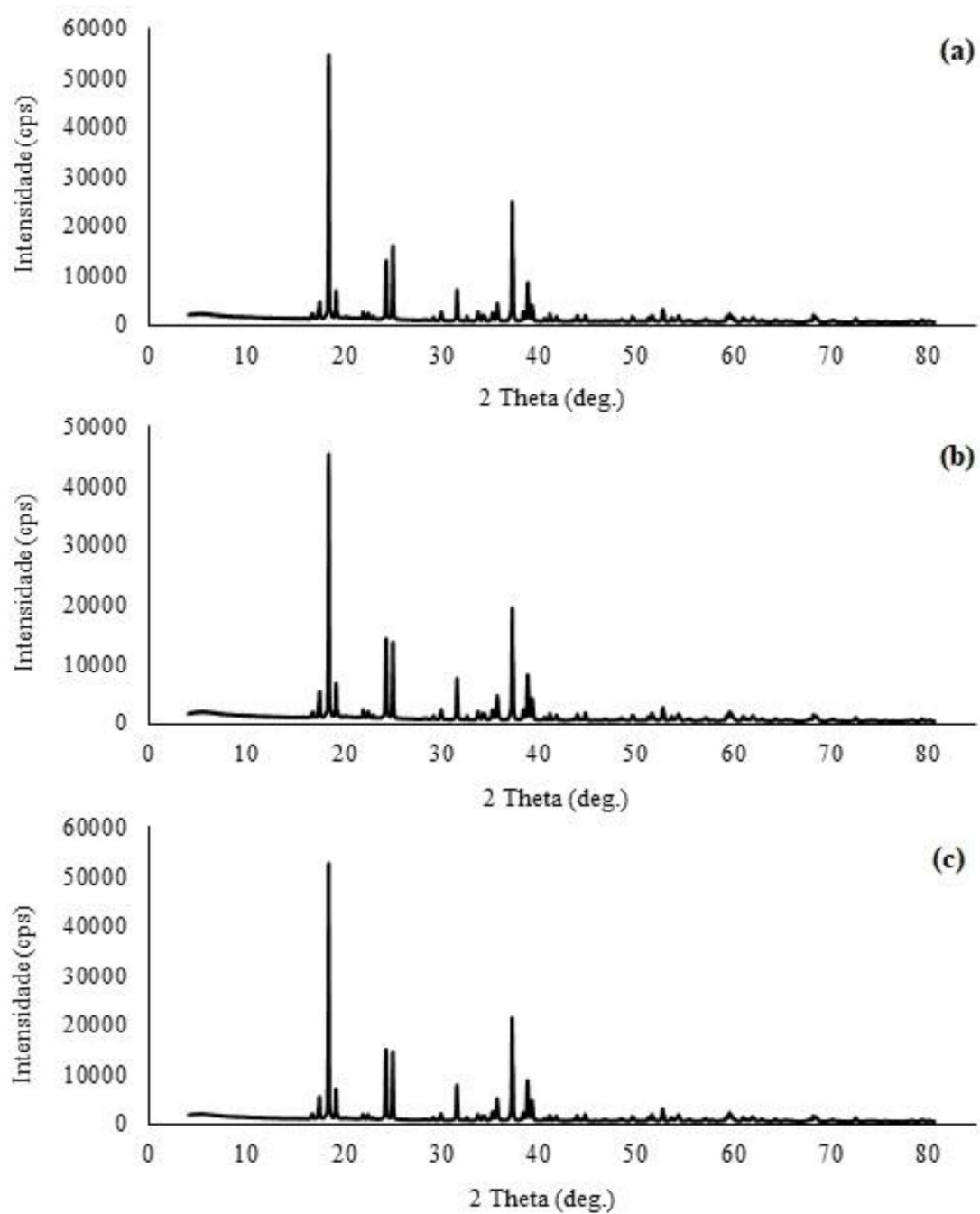


Figura 4.B: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 2 a pH 9,0 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

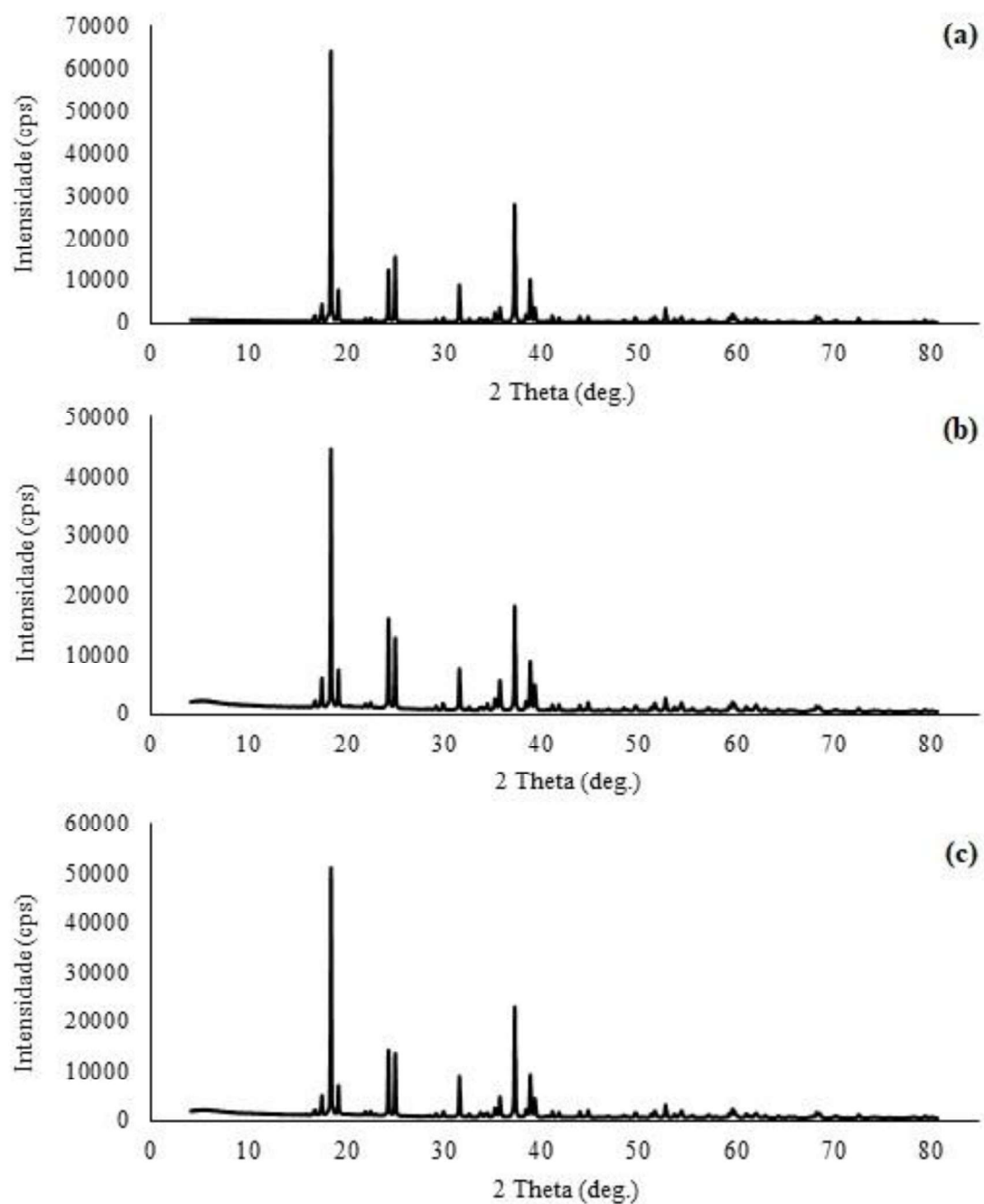


Figura 5.B: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 2 a pH 9,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

APENDICE C

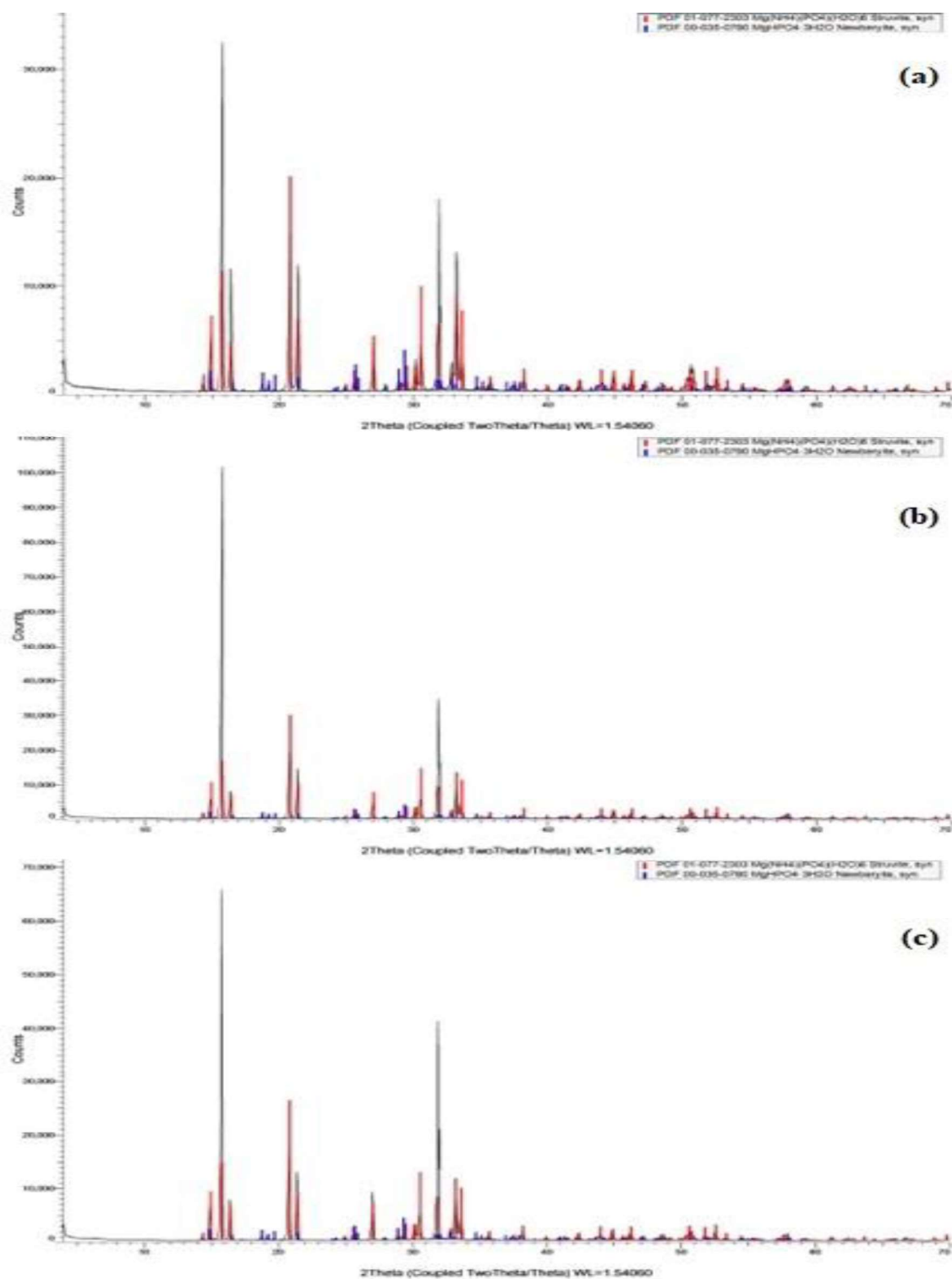


Figura 1.C: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 3 a pH 7,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L^{-1} ; (b) 15 g.L^{-1} e (c) 20 g.L^{-1} . Fonte: software do Difrátômetro de Raios-X.

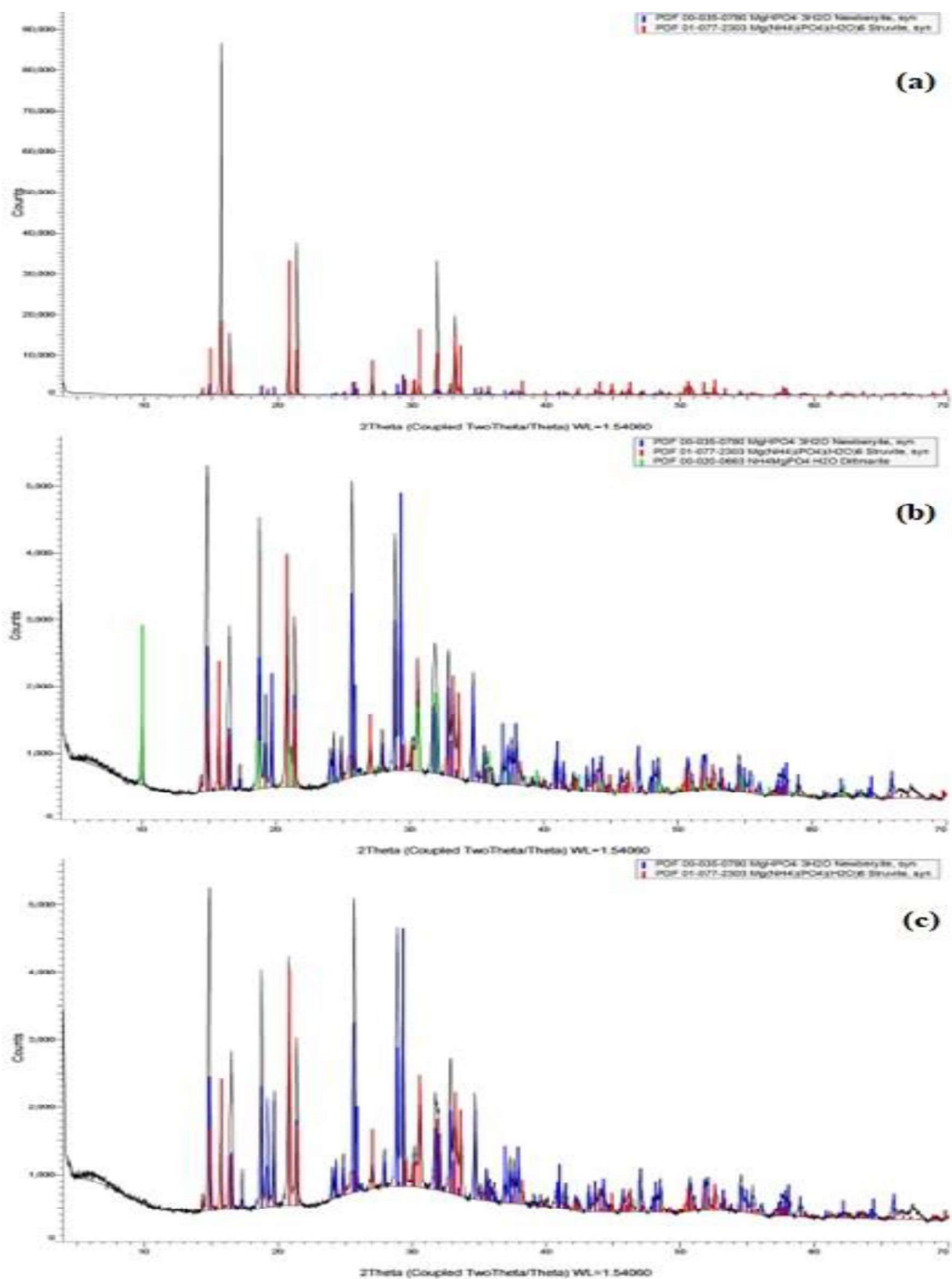


Figura 2.C: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 3 a pH 8,0 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difrátômetro de Raios-X.

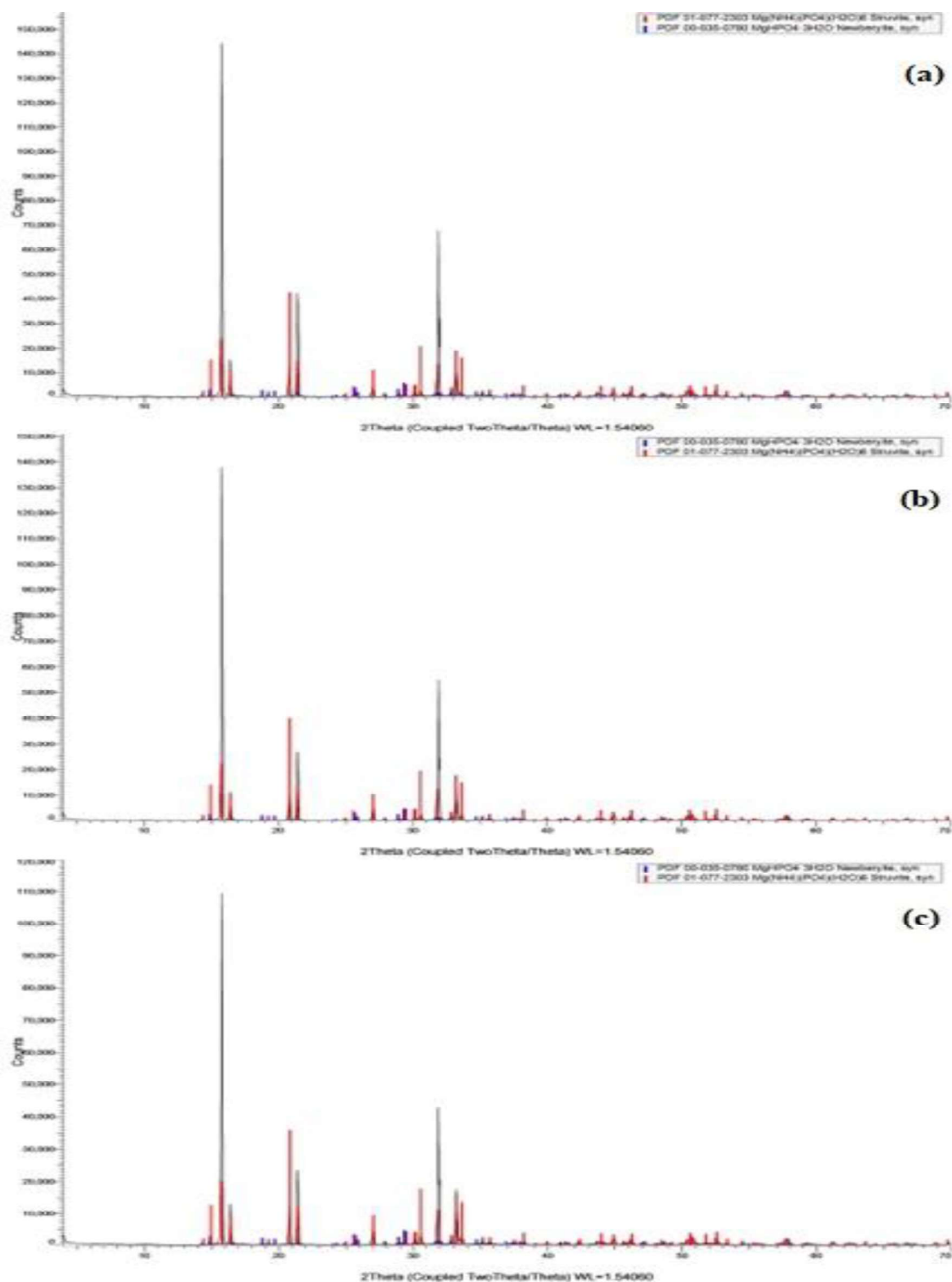


Figura 3.C: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 3 a pH 8,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

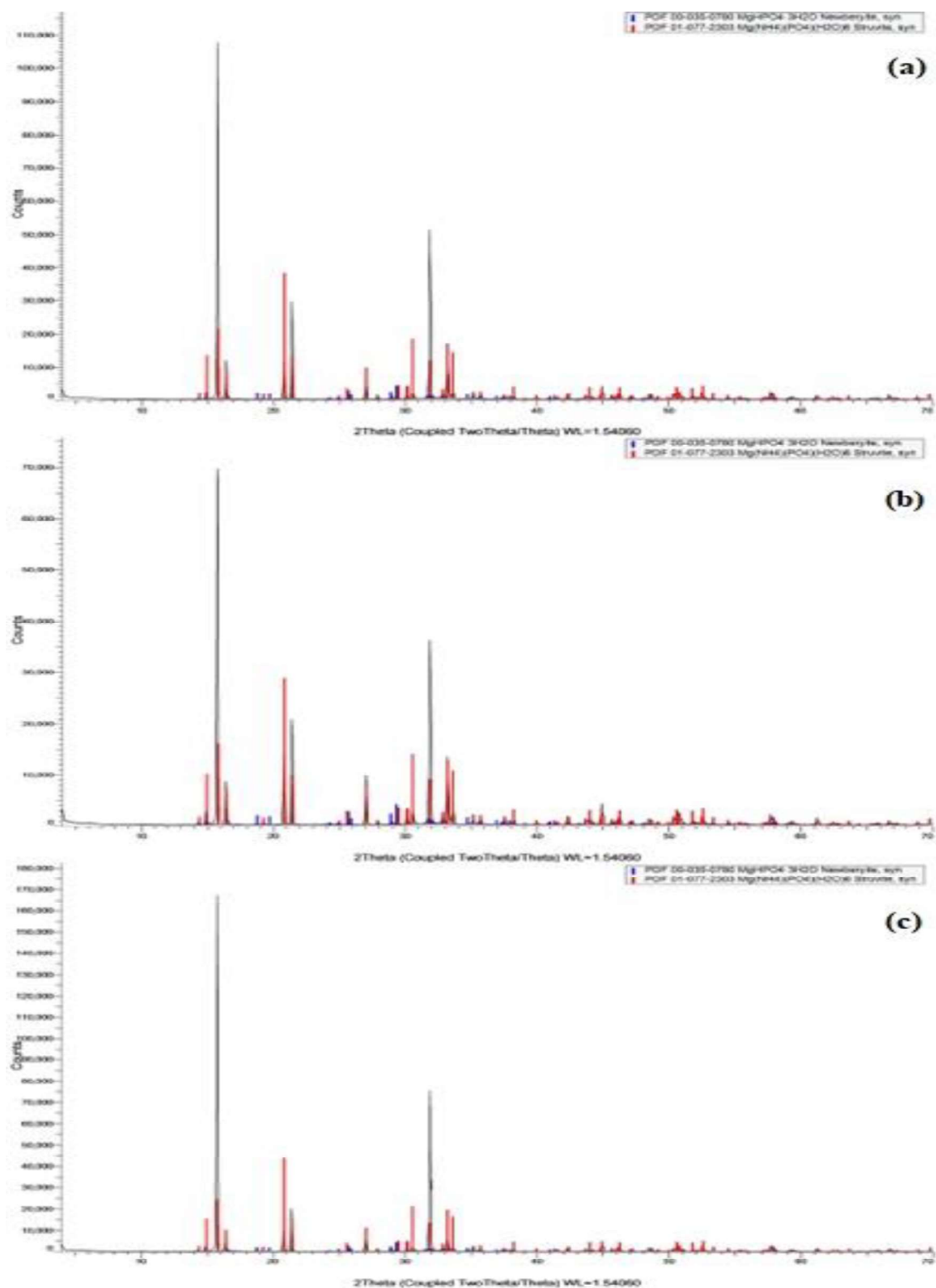


Figura 4.C: Difratoograma de Raios-X dos precipitados formados no experimento 3 a pH 9,0 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L⁻¹; (b) 15 g.L⁻¹ e (c) 20 g.L⁻¹. Fonte: software do Difratoômetro de Raios-X.

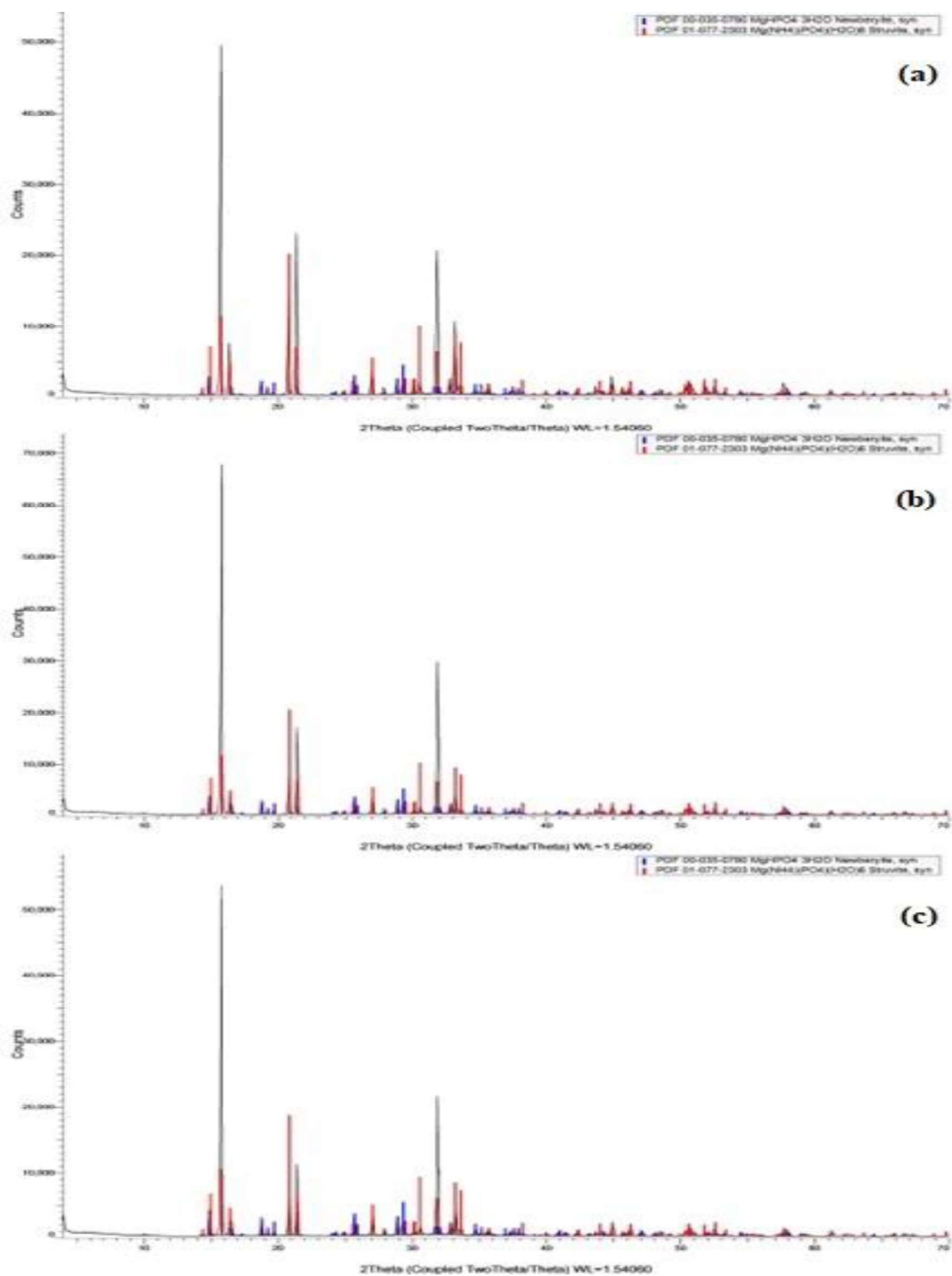


Figura 5.C: Difractogramas de Raios-X dos precipitados formados no experimento 3 a pH 9,5 e concentração de Mg^{2+} de: (a) 10 g.L^{-1} ; (b) 15 g.L^{-1} e (c) 20 g.L^{-1} . Fonte: software do Difratorômetro de Raios-X.

ANEXO

Base de dados do experimento 1:

Tabela 1.1: Dados do experimento 1 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 10\text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	7,95	4,21	2,43	28,31	3,80	2,19
8,0	8,02	4,38	2,53	29,60	3,85	2,22
8,5	8,77	2,16	1,24	17,76	2,02	1,17
9,0	8,39	3,45	1,99	23,33	3,15	1,82
9,5	7,60	1,52	0,88	24,24	1,52	0,87

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.2: Dados do experimento 1 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 15\text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	129,73	3,95	2,28	13,91	2,62	1,51
8,0	133,68	87,80	50,69	23,48	50,26	29,02
8,5	141,88	4,68	2,70	10,19	2,96	1,71
9,0	139,75	5,53	3,19	23,65	3,02	1,74
9,5	117,47	4,88	2,82	27,04	3,03	1,75

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.3: Dados do experimento 1 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 20\text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	179,25	5,48	3,16	17,48	2,52	1,46
8,0	192,52	2,46	1,42	18,29	1,04	0,60
8,5	193,12	2,82	1,63	6,24	1,37	0,79
9,0	174,49	1,50	0,87	25,56	0,64	0,37
9,5	148,87	8,04	4,64	22,83	4,17	2,41

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.4: Dados do experimento 1 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	53,53	0,97	0,68	8,30	1,65	1,17
8,0	84,39	5,19	3,67	7,75	5,67	4,01
8,5	80,35	0,52	0,37	12,40	0,57	0,40
9,0	64,82	2,12	1,22	30,81	2,26	1,31
9,5	40,77	1,99	1,41	27,50	3,54	2,50

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.5: Dados do experimento 1 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	50,12	1,37	0,79	14,14	2,34	1,35
8,0	86,22	0,00	0,00	5,75	0,00	0,00
8,5	87,14	1,30	0,92	5,00	1,41	1,00
9,0	64,21	1,83	1,06	31,46	1,96	1,13
9,5	40,18	1,42	0,82	28,54	2,53	1,46

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.6: Dados do experimento 1 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 20 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	52,72	1,95	1,13	9,69	3,35	1,93
8,0	84,39	0,00	0,00	7,75	0,00	0,00
8,5	87,14	1,30	0,75	5,00	1,41	1,00
9,0	64,45	1,48	0,86	31,20	1,58	0,91
9,5	40,53	1,58	0,91	27,92	2,82	1,63

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.7: Dados do experimento 1 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,65	0,54	0,31	94,66	0,44	0,26
8,0	0,47	0,45	0,26	94,90	0,49	0,28
8,5	0,33	0,08	0,04	96,90	0,07	0,04
9,0	0,05	0,15	0,09	99,51	0,15	0,09
9,5	0,00	0,00	0,00	99,99	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.8: Dados do experimento 1 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,64	0,11	0,06	94,57	0,09	0,05
8,0	0,62	1,45	0,84	92,69	1,70	0,98
8,5	0,35	0,28	0,16	96,71	0,27	0,15
9,0	0,04	0,13	0,08	99,49	0,15	0,09
9,5	0,00	0,00	0,00	99,99	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.9: Dados do experimento 1 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 20 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,63	0,10	0,06	94,33	0,09	0,05
8,0	0,41	1,79	1,03	95,63	1,89	1,09
8,5	0,42	0,75	0,43	95,53	0,81	0,47
9,0	0,03	0,21	0,12	99,69	0,21	0,12
9,5	0,00	0,00	0,00	99,99	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.10: Dados do experimento 1 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 10 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 10 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,88	0,09	0,05
8,0	0,84	0,03	0,01
8,5	1,58	0,10	0,06
9,0	2,63	0,06	0,03
9,5	2,90	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.11: Dados do experimento 1 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 15 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 15 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,77	0,23	0,13
8,0	1,25	0,72	0,41
8,5	1,54	0,18	0,10
9,0	2,52	0,06	0,03
9,5	3,05	0,10	0,06

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.12: Dados do experimento 1 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 20 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 20 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,69	0,11	0,06
8,0	0,79	0,18	0,11
8,5	1,82	1,05	0,61
9,0	2,62	0,02	0,01
9,5	3,07	0,01	0,00

Fonte: autoria própria.

Base de dados do experimento 2:

Tabela 1.13: Dados do experimento 2 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 10\text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	6,94	0,64	0,46	30,55	0,64	0,46
8,0	7,11	2,90	1,67	28,00	2,94	1,69
8,5	7,54	3,16	1,83	32,88	2,81	1,62
9,0	6,55	3,68	2,12	45,81	3,04	1,75
9,5	5,23	0,80	0,46	47,88	0,80	0,46

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.14: Dados do experimento 2 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 15\text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	10,44	1,23	0,71	23,63	0,90	0,52
8,0	10,37	7,84	4,52	30,20	5,27	3,05
8,5	11,24	0,00	0,00	38,84	0,00	0,00
9,0	9,64	1,40	0,81	42,41	0,84	0,48
9,5	9,27	1,52	0,88	35,24	1,06	0,61

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.15: Dados do experimento 2 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 20\text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	16,66	3,16	1,83	14,05	1,63	0,94
8,0	15,84	6,62	3,82	17,90	3,43	1,98
8,5	17,21	1,44	0,83	29,30	0,59	0,34
9,0	15,47	0,35	0,20	31,17	0,16	0,09
9,5	10,94	0,00	0,00	42,86	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.16: Dados do experimento 2 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	4,55	9,62	5,55	21,03	16,71	9,64
8,0	4,82	0,00	0,00	17,22	0,00	0,00
8,5	3,89	0,57	0,33	14,50	2,63	1,52
9,0	3,85	2,00	1,16	27,69	3,77	2,17
9,5	3,17	1,30	0,75	39,33	2,48	1,43

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.17: Dados do experimento 2 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	5,08	0,66	0,38	10,11	0,72	0,41
8,0	4,40	0,56	0,32	24,39	0,96	0,55
8,5	3,76	0,55	0,32	15,06	1,24	0,72
9,0	3,81	2,00	1,16	28,45	3,77	2,17
9,5	3,31	0,81	0,47	36,63	1,56	0,90

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.18: Dados do experimento 2 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 20 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	5,16	0,48	0,28	8,62	1,72	1,00
8,0	4,83	0,22	0,13	17,00	0,38	0,22
8,5	3,77	0,94	0,54	14,78	2,13	1,23
9,0	3,92	1,06	0,61	26,32	1,99	1,15
9,5	3,21	1,21	0,70	38,56	2,32	1,34

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.19: Dados do experimento 2 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,58	1,36	0,79	95,16	1,14	0,66
8,0	0,55	0,22	0,13	95,62	0,17	0,10
8,5	0,44	0,12	0,07	96,54	0,10	0,05
9,0	0,28	0,32	0,19	98,58	0,162	0,09
9,5	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.20: Dados do experimento 2 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,72	0,24	0,14	93,85	0,21	0,12
8,0	0,58	0,10	0,06	95,51	0,08	0,04
8,5	0,43	0,09	0,05	97,07	0,06	0,04
9,0	0,26	0,01	0,01	98,66	0,01	0,00
9,5	0,00	0,00	0,00	100,00	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.21: Dados do experimento 2 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 20 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,7114	0,3108	0,1794	94,0259	0,2610	0,1507
8,0	0,5939	0,1354	0,0782	95,2768	0,1077	0,0622
8,5	0,4419	0,1536	0,0887	96,5772	0,1190	0,0687
9,0	0,2691	0,0881	0,0509	98,6399	0,0445	0,0257
9,5	0,0001	0,0006	0,0004	99,9993	0,0003	0,0002

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.22: Dados do experimento 2 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 10 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 10 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	1,06	0,00	0,00
8,0	1,48	0,01	0,01
8,5	2,04	0,01	0,01
9,0	4,18	0,01	0,01
9,5	5,19	0,00	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.23: Dados do experimento 2 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 15 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 15 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	1,13	0,01	0,01
8,0	1,39	0,01	0,01
8,5	2,05	0,00	0,00
9,0	4,25	0,03	0,02
9,5	5,13	0,01	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.24: Dados do experimento 2 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 20 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 20 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹) 1)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,77	0,03	0,01
8,0	1,41	0,01	0,01
8,5	2,05	0,00	0,00
9,0	4,39	0,00	0,00
9,5	5,23	0,01	0,00

Fonte: autoria própria.

Base de dados do experimento 3:

Tabela 1.25: Dados do experimento 3 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	4,34	26,65	15,38	57,08	27,51	15,88
8,0	1,64	2,41	1,39	84,62	2,26	1,31
8,5	1,44	4,31	2,49	86,28	4,11	2,37
9,0	2,08	2,32	1,34	79,90	2,25	1,30
9,5	2,58	1,32	0,76	74,77	15,63	9,02

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.26: Dados do experimento 3 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	6,12	0,98	0,56	61,28	0,62	0,36
8,0	6,05	3,20	1,85	62,10	2,01	1,16
8,5	5,83	0,61	0,35	63,15	0,38	0,22
9,0	6,20	1,61	0,93	60,31	1,03	0,59
9,5	5,86	3,68	2,13	61,40	2,42	1,40

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.27: Dados do experimento 3 referentes a concentração de Mg^{2+} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de Mg^{2+} em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$Mg^{2+} = 20 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	Mg^{2+} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	10,63	0,61	0,35	50,00	0,29	0,17
8,0	10,69	5,82	3,36	48,24	2,82	1,63
8,5	10,47	1,37	0,79	50,19	0,65	0,38
9,0	10,58	1,23	0,71	46,41	0,62	0,36
9,5	93,98	1,67	0,97	47,84	0,93	0,54

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.28: Dados do experimento 3 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	3,93	2,16	1,25	31,56	3,75	2,17
8,0	3,96	0,52	0,30	32,63	0,88	0,51
8,5	4,10	1,22	0,70	29,69	2,09	1,21
9,0	3,71	0,98	0,56	35,08	1,71	0,99
9,5	3,14	1,47	0,85	46,09	2,53	1,46

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.29: Dados do experimento 3 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	4,32	0,60	0,34	24,77	1,04	0,60
8,0	4,00	0,49	0,28	31,86	0,84	0,48
8,5	4,14	0,49	0,28	28,91	0,84	0,49
9,0	3,82	0,70	0,41	33,03	1,23	0,71
9,5	3,27	0,63	0,36	43,86	1,08	0,62

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.30: Dados do experimento 3 referentes a concentração de NH_4^+ em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de NH_4^+ em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 20 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	NH_4^+ em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	4,18	0,60	0,34	27,26	1,04	0,60
8,0	3,84	2,95	1,70	34,62	5,02	2,90
8,5	4,24	1,07	0,62	27,23	1,84	1,06
9,0	3,86	0,52	0,30	32,35	0,90	0,52
9,5	3,32	1,41	0,81	42,97	2,42	1,40

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.31: Dados do experimento 3 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 10 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,58	1,35	0,79	94,86	0,64	0,37
8,0	0,55	0,22	0,13	95,36	0,11	0,06
8,5	0,44	0,12	0,07	95,64	0,15	0,09
9,0	0,28	0,32	0,19	96,18	0,03	0,02
9,5	0,00	0,00	0,00	97,13	0,15	0,09

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.32: Dados do experimento 3 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 15 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 15 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,72	0,24	0,14	94,38	0,14	0,08
8,0	0,58	0,10	0,06	94,97	0,17	0,10
8,5	0,43	0,09	0,05	95,58	0,20	0,11
9,0	0,26	0,01	0,01	96,26	0,03	0,02
9,5	0,00	0,00	0,00	97,12	0,15	0,09

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.33: Dados do experimento 3 referentes a concentração de PO_4^{3-} em solução após filtração do precipitado e porcentagem de remoção de PO_4^{3-} em função do pH partindo de 20 g.L^{-1} de Mg^{2+}

$\text{Mg}^{2+} = 20 \text{ g.L}^{-1}$						
pH	PO_4^{3-} em solução (g.L^{-1})	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	0,71	0,31	0,17	94,57	0,20	0,12
8,0	0,59	0,14	0,08	95,28	0,44	0,25
8,5	0,44	0,15	0,09	95,26	0,10	0,06
9,0	0,27	0,09	0,05	96,60	0,04	0,02
9,5	0,00	0,00	0,00	97,14	0,15	0,09

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.34: Dados do experimento 3 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 10 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 10 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	3,87	0,02	0,01
8,0	3,78	0,07	0,04
8,5	5,39	0,01	0,00
9,0	5,85	0,00	0,00
9,5	5,80	0,04	0,02

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.35: Dados do experimento 3 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 15 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 15 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	3,75	0,02	0,01
8,0	3,49	0,04	0,02
8,5	5,10	0,01	0,01
9,0	5,67	0,01	0,00
9,5	5,86	0,01	0,00

Fonte: autoria própria.

Tabela 1.36: Dados do experimento 3 referentes a quantidade de precipitado formado em função do pH partindo de 20 g.L⁻¹ de Mg²⁺

Mg ²⁺ = 20 g.L ⁻¹			
pH	Quantidade de precipitado formado por litro de solução (g.L ⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão
7,5	3,77	0,03	0,01
8,0	2,93	0,01	0,01
8,5	5,26	0,01	0,00
9,0	5,08	0,06	0,03
9,5	5,64	0,01	0,01

Fonte: autoria própria.

2. CAPÍTULO 2 - Reagentes alternativos como fonte de magnésio para precipitação de estruvita

2.1. Introdução

É notável a crescente preocupação das indústrias em desenvolver produtos e processos ao mesmo tempo mais sustentáveis, mais eficientes e com um melhor custo benefício. A preservação dos recursos naturais demanda critérios específicos de escolha de matérias-primas e de outros elementos envolvidos num determinado processo produtivo.

No âmbito da precipitação de estruvita, a busca por fontes alternativas de Mg^{2+} é cada vez mais intensa visando uma alta eficiência do processo, principalmente no que se refere ao seu valor econômico. Diversos estudos discutem a viabilidade do uso desses recursos através da análise de parâmetros-chave (GOY et al., 2020; SILVA et al., 2020; ASTALS et al., 2021).

A magnesita é amplamente utilizada na indústria como fonte primária de obtenção de óxido de magnésio, cujo manejo “in natura” é extremamente limitado. Segundo a Economia Mineral do Brasil (2009), o minério magnesita pode ser usado como matéria-prima de diversos produtos em campos de aplicação específicos. São eles: o sinter magnesiano, magnésia cáustica, magnésio metálico, compostos de magnésio e magnésia cáustica, sendo o último sua única forma possível de aplicação na agricultura como fertilizante.

O óxido de magnésio (MgO) se destaca como um resíduo industrial utilizado como matéria-prima para produção de fertilizantes minerais, sendo considerado uma fonte alternativa de magnésio de grande potencial para uso agrícola. Proveniente da calcinação do carbonato de magnésio ($MgCO_3$), o óxido de magnésio vem sendo estudado com intuito de corrigir a acidez do solo (NOGUEIRA et al., 2011).

Este Capítulo visa estudar a viabilidade do processo de produção de estruvita a partir de duas fontes alternativas e renováveis de Mg^{2+} (o óxido de magnésio e a magnesita) mantendo as fontes analíticas de PO_4^{3-} e NH_4^+ já vistas no Capítulo 1 e nas condições ótimas de pH e concentração dos nutrientes também já estabelecidas e bem definidas no Capítulo anterior.

Esta pesquisa foi conduzida a partir das seguintes premissas:

- Uma considerável remoção de magnésio é esperada através da precipitação de estruvita, porém em menor escala se comparada ao reagente analítico já conhecido e testado no Capítulo 1 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$);
- O PO_4^{3-} em excesso na solução terá efeito direto na remoção de NH_4^+ ;
- O pH 9,5 se mostrará ideal para o processo de precipitação da estruvita por ser o mais favorável para a reação.

2.2. Revisão de Literatura

Uma vez que a concentração de magnésio tende a ser baixa em relação às concentrações de amônia e fosfato em diversas águas residuais, o custo de adição de sais magnésio é um grande impedimento econômico para a aplicação da cristalização de estruvita para recuperação de nutrientes (EL DIWANI et al, 2007). Segundo Hollas et al. (2021), o uso de reagentes comerciais de magnésio, como o $MgCl_2$, MgO e $Mg(OH)_2$ e $MgSO_4$ leva a um aumento de custos na produção de estruvita a partir de águas residuais de até 75%.

De acordo com Huang et al. (2011), o uso de fontes renováveis e de baixo custo de magnésio e fosfato é uma alternativa para redução de custo no processo de cristalização da estruvita. No intuito de reduzir o custo com reagentes, diversos trabalhos exploraram o uso de fontes de magnésio de baixo custo, como a zeólita (WANG et al., 2016), a água do mar (LEE et al, 2003; BRADFORD-HARTKE et al., 2021; HA et al., 2023), magnesita (CASTRO et al., 2015; MAVHUNGU et al., 2020), subprodutos da produção de sal (LEE et al., 2003; BRADFORD-HARTKE et al., 2021) e outros subprodutos ricos em MgO (CASTRO et al., 2014; HUANG et al, 2014).

A tabela 30 apresenta um levantamento de dados de trabalhos encontrados na literatura que objetivavam a precipitação estruvita a partir de reagentes alternativos de baixo custo de magnésio, indicando a remoção dos nutrientes nesses estudos.

Tabela 30 – Estudos disponíveis na literatura que citam a precipitação de estruvita a partir da adição de fontes alternativas de magnésio.

(continua)

Tipo de Eluente	Reagente fonte de Mg^{2+}	Remoção de NH_4^+/PO_4^{3-} (%)	Proporção molar / Concentração dos reagentes	pH ótimo	Referência bibliográfica
Água residual de suínos	Subproduto da fabricação de sal	39% de remoção de NH_4^+ 76% de remoção de PO_4^{3-} 54% de remoção de NH_4^+	$Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1,6:0,6:1,0$	9,6	Lee et al., 2003
	Água do mar	81% de remoção de PO_4^{3-} 72,9% de remoção de NH_4^+	$Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1,6:0,6:1,0$	10,0	
Solução sintética	Composto industrial rico em MgO	72,9% de remoção de NH_4^+	$Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1,5:1,0:1,25$	8,5	Castro et al., 2014
Água residual de suinocultura	Água residual de saponificação de MgO	93% de remoção de TAN	$Mg:N:P = 1:1:1$	9,0	Huang et al., 2014

(conclusão)

Tipo de Eluente	Reagente fonte de Mg^{2+}	Remoção de NH_4^+/PO_4^{3-} (%) 62% de remoção de NH_4^+ 67% de remoção de PO_4^{3-}	Proporção molar / Concentração dos reagentes	pH ótimo	Referência bibliográfica
Solução sintética	Composto industrial de magnesita		$Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-} = 1,5:1,0:1,25$	8,5	Castro et al., 2015
Efluente municipal	Magnesita calcinada	-	$Mg:N:P = 1:1:1$	-	Mavhungu et al., 2020
Solução sintética	Água do mar	76,4% de remoção de NH_4^+	$Mg:N:P = 1,3:2:1$ [P] = 100 mg.L ⁻¹	8,5	Bradford-Hartke, 2021
	Subproduto da fabricação do sal	95,9% de remoção de NH_4^+	$Mg:N:P = 1,3:2:1$ [P] = 100 mg.L ⁻¹	8,5	
Água residual de suinocultura	Água do mar	73,3% de remoção de NH_4^+	$P:Mg:N = 1,2:1,0:1,0$	9,5	Ha et al., 2023

2.3. Objetivo

2.3.1. Objetivo Geral

Comparar a eficiência de fontes de Mg^{2+} analíticas ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$ e $MgSO_4 \cdot 7H_2O$) com fontes de Mg^{2+} alternativas de baixo custo ($MgCO_3$ e MgO), no que tange a produção de estruvita em solução sintética.

2.3.2. Objetivos específicos

- Determinar a remoção de amônio, magnésio e fosfato nas soluções sintéticas
- Caracterizar os precipitados formados por difratometria de raios-X.
- Caracterizar os precipitados por meio da análise elementar de Mg, NH_4^+ , PO_4^{3-} e K^+
- Comparar as fontes analíticas e alternativas de magnésio quanto aos resultados obtidos nos itens i, ii e iii.

2.4. Materiais e Métodos

A precipitação de estruvita a partir de soluções sintéticas foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos. O experimento 4 foi realizado com dois reagentes analíticos de magnésio, dois reagentes alternativos de magnésio, um reagente analítico de amônio e um reagente analítico de fosfato. A concentração das soluções contendo Mg^{2+} foram de 40 g.L^{-1} e das soluções contendo NH_4^+ e PO_4^{3-} foram de 10 g.L^{-1} .

As atividades desenvolvidas no experimento 4 do presente estudo estão representadas pelo fluxograma presente na figura 19.

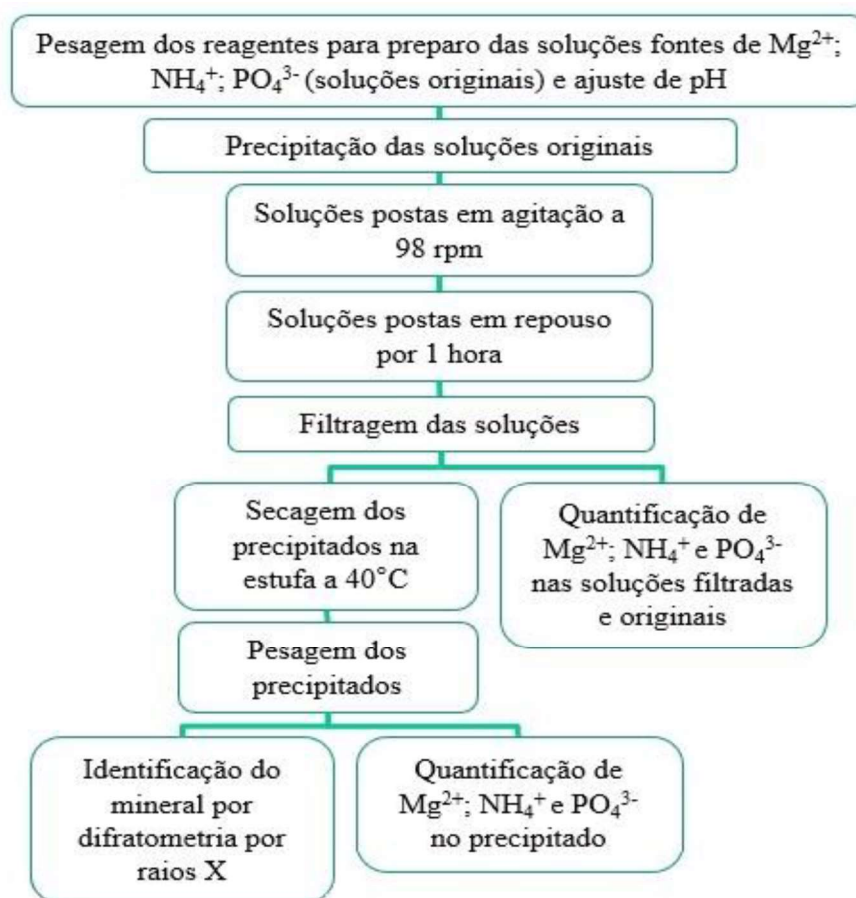


Figura 19: Fluxograma das atividades desenvolvidas no experimento 4. Fonte: autoria própria.

2.4.1. Reagentes e preparo das soluções

- . Solução de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ P.A. (Marca: Labsynth)
- . Solução de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ P.A. ACS (Marca: Neon)
- . Fertilizante utilizado na agricultura orgânica rico em MgO (pó) (*GEOX Mag*) (Figura 20)
- . Magnesita (pó) (Figura 21)

- . Solução de NH_4Cl P.A. ACS (Marca: Vetec)
- . Solução de KH_2PO_4 Mono. P.A. ACS (Marca: Dinâmica Química)
- . Solução de HCl 37% P.A. ACS; C: 37,00; D: 1,20 (Marca: Êxodo Química)
- . Água destilada



Figura 20: Reagente rico em MgO. Fonte: autoria própria.



Figura 21: Magnesita comercial. Fonte autoria própria.

Nesta etapa do experimento foram testados reagentes analíticos ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e não analíticos (MgO e MgCO_3) como fontes de magnésio.

O fertilizante rico em óxido de magnésio apresentava em seu rótulo a seguinte composição, como mostra a tabela 31.

Tabela 31 – Composição do reagente rico em MgO utilizado como fertilizante na agricultura orgânica.

Espécie	Quantidade (%)
MgO	42,0
CaO	1,5
SiO	2,0

Fonte: reagente orgânico.

Já os dados referentes à composição da magnesita encontram-se na tabela 32:

Tabela 32 – Composição da magnesita.

Espécie	Quantidade (%)
MgO	47,8
CO ₂	52,2

Fonte: <https://www.gov.br/anm/pt-br/centrais-de-conteudo/anm/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-magnesita>. Acessado em 23/02/2023 às 16:08.

A partir dos reagentes analíticos NH₄Cl e KH₂PO₄ foram preparadas soluções com água destilada, de modo que a concentração das espécies NH₄⁺ e PO₄³⁻ fosse de 10 g.L⁻¹ e 40 g.L⁻¹, respectivamente. Para o Mg²⁺, foram preparadas quatro soluções, duas a partir dos reagentes analíticos e duas a partir dos reagentes alternativos, com concentrações iguais a 10 g.L⁻¹ como mostra a tabela 33. Todos os reagentes foram pesados em balança de precisão da marca Bel, modelo S423, carga máxima de pesagem de 420 g, resolução de 0,001 g, calibrada e certificada anualmente, com auxílio de uma espátula e béqueres de vidro, para que em seguida fossem transferidos para balões de 200 mL e assim avolumados com água destilada.

As massas pesadas dos reagentes também se encontram disponíveis na tabela 33.

Tabela 33 – Relação dos reagentes e suas respectivas concentrações e massas pesadas para o preparo de 1 litro de solução.

Solução	Concentração da espécie de interesse em solução (g.L ⁻¹)	Reagente	Massa (g)
4.1	[Mg ²⁺] = 10	MgCl ₂ ·6H ₂ O	83,66
4.2	[Mg ²⁺] = 10	MgSO ₄ ·7H ₂ O	101,41
4.3	[Mg ²⁺] = 10	MgO	39,48
4.4	[Mg ²⁺] = 10	MgCO ₃	34,69
4.5	[NH ₄ ⁺] = 10	NH ₄ Cl	29,72
4.6	[PO ₄ ³⁻] = 40	KH ₂ PO ₄	57,32

Fonte: autoria própria.

Para cada uma das seis soluções da tabela 36, foram separadas seis alíquotas e cada alíquota ajustada em pH 9,5.

Cada alíquota de 50,0 mL foi separada em tubos Falcon para ajuste de pH com solução de NaOH 10% para alcalinização e HCl 0,1 Mol.L⁻¹ para acidificação, quando

necessário. O pH de cada alíquota foi ajustado em equipamento medidor de pH de bancada, marca Nova, modelo NI PHM, calibrado e certificado anualmente. O pH de operação foi de 9,5, de forma que havia quatro soluções: quatro de Mg^{2+} , uma de PO_4^{3-} e uma de NH_4^+ segundo a tabela 34.

As soluções nesses tubos denominaram-se soluções originais.

Tabela 34 – Soluções originais e suas respectivas especificações para o experimento 4.

Tubo	pH	Espécie de interesse	Concentração da espécie em solução (g.L^{-1})
211	9,5	Mg^{2+}	10
212		Mg^{2+}	10
213		Mg^{2+}	10
214		Mg^{2+}	10
215		NH_4^+	10
216		PO_4^{3-}	40

Fonte: autoria própria.

A próxima etapa do preparo das soluções consistiu na mistura das soluções acima citadas com água destilada, de forma que a cada uma das soluções de Mg^{2+} foram adicionadas por último a um béquer de 400mL já contendo água e as soluções fontes de PO_4^{3-} e de NH_4^+ — todas a pH 9,5 e em triplicata — segundo a tabela 35.

Tais soluções foram denominadas soluções filtradas e foram preparadas de modo que fossem constituídas de: 10,0 mL de solução de Mg^{2+} , 10 mL de solução de PO_4^{3-} , 10 mL de solução de NH_4^+ e 50 mL de água destilada, tendo no total 80 mL de solução. As soluções foram mantidas em agitação foram mantidas em agitação em equipamento de mesa agitadora, marca Tecnal, modelo TE-240/I, por 1 hora, momento em que já se observava a formação de precipitado e em repouso por mais 1 hora. Cada solução contendo o precipitado foi filtrada em papel filtro previamente seco a 45°C e pesado. As soluções filtradas foram avolumadas em balões de 100 mL e transferidas para tubos Falcon. Os precipitados foram mantidos em estufa a 45°C por 3 dias, em que já apresentavam massa constante. Tanto as soluções originais como as filtradas foram analisadas para determinação dos teores de amônio, magnésio e fosfato. Os precipitados produzidos foram analisados em equipamento raio X citado no item seguinte.

Tabela 35 – Soluções filtradas e suas respectivas especificações para o experimento 4.

(continua)		
Tubo	pH	Proporções molares $[\text{Mg}^{2+}]:[\text{PO}_4^{3-}]$
217	9,5	1:1,02
218		1:1,02
219		1:1,02
220	9,5	1:1,02
221		1:1,02
222		1:1,02

(conclusão)

Tubo	pH	Proporções molares [Mg²⁺]:[PO₄³⁻]
223	9,5	1:1,02
224		1:1,02
225		1:1,02
226	9,5	1:1,02
227		1:1,02
228		1:1,02

Fonte: autoria própria.

No entanto, no momento da precipitação das soluções que derivavam de fontes alternativas de magnésio, não foi observada a formação de precipitado. Isso porque o magnésio contido na amostra encontrava-se quelado, o que impossibilitou a liberação dele para o meio aquoso e, assim, a precipitação de estruvita. A baixa solubilidade do MgO e do MgCO₃ e somente 2,25% e 3,36% de magnésio de cada fonte, respectivamente, foram efetivamente liberados em solução

Para solucionar este problema, foi necessária a acidificação das soluções 4.3 e 4.4 (para a sua solubilização). As mesmas foram submetidas à digestão com HCl e mantidas sob constante supervisão por 6 horas, a fim de se evitar o ressecamento das amostras. Dessa forma, o experimento com tais soluções prosseguiu com as etapas de precipitação e filtração.

2.4.2. Procedimento Experimental

2.4.2.1. Análise de Nitrogênio

A análise de amônio nas amostras foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos pelo método Kjeldhal, adaptado de Balieiro e Alves (2017) e APHA Standard Methods 4500-N (2018). A etapa da destilação foi feita no destilador FOSS Kjelttec 8100 e a titulação no titulador automático da marca Metrohm e modelo 876 Dosimat Plus, calibrados e certificados anualmente.

A destilação procedeu-se da seguinte forma: Em tubos de destilação foram pipetados 0,50 mL das soluções originais e adicionados 10 mL de água destilada. Já para as soluções filtradas foram pipetados 10,00 mL das soluções filtradas com adição de 2 gotas de HCl 2 Mol.L⁻¹ para evitar perda por volatilização. As amostras foram destiladas em equipamento destilador FOSS Kjelttec 8100, por 3 minutos, com adição de 20 mL de solução de NaOH 40% (400 g.L⁻¹), em que o material destilado foi coletado em Erlenmeyer contendo 10 mL de H₃BO₃ 4% com 3 gotas de mistura de indicadores (composta por vermelho de metila e verde de bromocresol).

Já a titulação das amostras foi realizada com HCl 0,2 Mol.L⁻¹, padronizado previamente, com viragem do azul para o vermelho.

As concentrações de amônio nas soluções originais e nas soluções filtradas foram calculadas pela seguinte formula:

$$N-NH_4 \text{ (g 100 mL)} = M \times V \times m \times f$$

Em que:

M é a molaridade padronizada da solução de HCl em Mol.L⁻¹

V é o volume titulado em mL

m é a massa molar do amônio (18 g.mol⁻¹)

f é o fator de correção

Com base nos teores de amônio nas soluções originais e nos teores de amônio das soluções filtradas, foi calculada a % de remoção de nitrogênio, usando a seguinte fórmula:

$$\% N_{rem} = 100 \times N-NH_4 \text{ (g 100 mL) da solução filtrada} / N-NH_4 \text{ (g 100 mL) da solução original}$$

2.4.2.2. Análise de Fósforo

A análise de fósforo foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, em equipamento espectrofotômetro da marca Nova, modelo 1600uv, utilizado o método espectrofotômetro adaptado de EMBRAPA (2017).

Para a análise de fósforo no espectrofotômetro, foi realizada primeiramente a leitura das amostras com concentrações conhecidas de fósforo, chamadas amostras padrão. As soluções originais contendo PO₄³⁻ e as soluções filtradas foram diluídas de

diferentes formas para que as mesmas estivessem na faixa de leitura da curva padrão de fósforo anteriormente.

Feitas as diluições, foram coletados 5,00 mL de cada amostra, adicionados 10 mL de molibdato de amônio e 30 mg de ácido ascórbico. As amostras foram mantidas em repouso para posterior leitura a 660 nm.

2.4.2.3. Análise de Magnésio

A análise foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos e as titulações de todas as amostras foram realizadas no titulador automático da marca Metrohm e modelo 876 Dosimat Plus, calibrado e certificado anualmente. Esta análise foi adaptada de EMBRAPA (2017), em que a determinação do cátion magnésio é feita por complexometria utilizando uma solução padronizada de EDTA como titulante.

Para determinação de magnésio nas amostras originais, titularam-se as amostras contendo Mg^{2+} da seguinte forma: foram transferidos para Erlenmeyers de 125 mL: 0,10 mL de cada amostra, 4 mL de água destilada, 4 mL de solução tampão, 30 mg de ácido ascórbico e duas gotas do indicador negro de eriocromo.

Para as soluções filtradas, a única mudança foi somente em relação ao volume pipetado de cada amostra, que foi de 10,00 mL.

Todas as amostras foram tituladas com EDTA 0,0125 Mol L⁻¹.

2.4.2.4. Quantificação de precipitado

A pesagem dos precipitados foi conduzida no Laboratório de Tecnologia de Fertilizantes da Embrapa Solos, em balança de precisão da marca Bel, modelo S423, carga máxima de pesagem de 420 g, resolução de 0,001 g, calibrada e certificada anualmente. O material depositado nos filtros foi mantido em estufa a 45°C por 3 dias para posterior pesagem. Dessa forma, a quantidade de precipitado obtida em cada amostra foi determinada por diferença de pesagem, uma vez que antes mesmo da filtragem das soluções cada filtro já havia sido pesado após ficar por pelo menos 24 horas na estufa.

2.4.2.5. Análise por Difratometria de Raios-X

A análise por Difratometria de Raios-X das amostras foi conduzida no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), localizado na Cidade Universitário, Rio de Janeiro. O difratograma de raios-X foi obtido mediante a análise de aproximadamente 3,00 g de amostra dos precipitados em pó, previamente homogeneizados em equipamento *Bruker-AXS D8 Advance Eco*, sob as seguintes condições de operação: radiação Cu K α (40 kV/25 mA); velocidade do goniômetro de 0,01° 2 θ por passo com tempo de contagem

de 92 segundos por passo e coletados de 5 a $80^\circ 2\theta$. As interpretações qualitativas de espectro foram efetuadas por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 2006) em software *Bruker DiffracPlus*.

A difratometria de raios X é uma importante técnica usada há mais de 40 anos para identificação da microestrutura e composição de cristais. O perfil difratométrico de um cristal nada mais é que o conjunto de perfis de picos difratados, cada qual com sua altura, largura, posição angular, área integrada e caudas. A identificação de uma substância cristalina é possível através da comparação de seu difratograma com padrões difratométricos de fases individuais, disponíveis no banco de dados do ICDD (International Center Diffraction Data).

2.4.2.6. Caracterização dos precipitados

A caracterização dos teores de magnésio, fósforo e potássio dos precipitados obtidos foi conduzida no Laboratório de Química Agrícola da Embrapa Agrobiologia, em Seropédica, Rio de Janeiro. Os métodos utilizados para quantificação de Mg, P e K foram: absorção atômica, colorimetria e fotometria de chama, adaptados de Nogueira e Souza (2005).

A análise de nitrogênio foi conduzida no Laboratório de Ciclagem de Nutrientes da Embrapa Agrobiologia, utilizando o método de análise elementar, adaptado de EMBRAPA (2017)

A composição típica da estruvita pura está disponível na literatura (RAHMAN et al., 2014) e serviu de base de comparação para avaliar o precipitado obtido no experimento do presente projeto.

2.5. Resultados e discussão

2.5.1. Análise do potencial de remoção das espécies de interesse em solução e quantificação dos precipitados obtidos

A tabela 36 foi gerada a partir dos dados das análises feitas em laboratório de potencial de remoção das espécies de interesse (Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-}) e da quantificação dos precipitados formados por litro de solução. Além disso, a tabela conta com os dados provenientes da precipitação de estruvita a partir de reagentes analíticos ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) e alternativos (MgO e MgCO_3) de Mg^{2+} .

Todos os ensaios foram realizados sob as condições ótimas de operação estabelecidas previamente no Capítulo 1: pH 9,5 e concentrações iniciais de $\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{NH}_4^+ = 10 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{PO}_4^{3-} = 40 \text{ g.L}^{-1}$.

Tabela 36 – Remoção das espécies e massa dos precipitados de cada um dos tratamentos do experimento 4. Médias seguidas de mesma letra na coluna não diferem a Tukey 5%.

Reagente fonte de Mg^{2+}	Remoção de Mg^{2+} (%)	Remoção de NH_4^+ (%)	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Quantidade de precipitado (g.L^{-1} de solução)
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	73,85 d	46,09 b	97,13 b	6,31
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	87,74 c	56,13 a	97,81 a	9,32
MgO	95,18 a	47,28 b	97,70 a	9,54
MgCO_3	91,06 b	59,17 a	90,64 c	10,03
CV (%)	1,38	2,64	0,08	

Fonte: autoria própria.

Segundo a tabela 36, foi possível observar que o tratamento derivado da magnesita (MgCO_3) apresentou os maiores valores de formação de precipitado e remoção de NH_4^+ , mesmo se comparado aos tratamentos derivados de fontes analíticas de Mg^{2+} .

Como o pH operacional ótimo dos experimentos foi bem alto (pH 9,5), mais NaOH foi adicionado às soluções, o que potencializou a transformação de amônio (NH_4) em amônia (NH_3) e água. Pode-se dizer então que a remoção de amônio está relacionada com a volatilização de amônia.

Já em termos de remoção de fosfato, todos os tratamentos apresentaram altos índices de remoção, todas acima de 90%. Segundo Wang et al. (2018), tipos de fontes de magnésio têm pouca influência sobre a remoção de fósforo quando os parâmetros de operação são os mesmos, como o pH e a razão molar Mg/P.

Mavhungu et al. (2020) obteve uma remoção de fósforo acima de 90% sob a condição Mg:P = 1:1 ao utilizar magnesita calcinada para tratar um efluente municipal, o que está de acordo com o experimento. Por outro lado, Castro et al. (2015) removeu

67% de PO_4^{3-} e 62% de NH_4^+ ao tratar uma solução sintética, porém sob pH mais baixo (pH 8,5) e $\text{Mg:P} = 1,5:1,25$.

A remoção de amônio também foi expressiva e atingiu os maiores valores nos tratamentos derivados de fontes alternativas, MgO e MgCO_3 . A remoção menos significativa de Mg^{2+} na solução contendo $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pode ter relação com a alta umidade do sal e a pesagem pode ter levado a uma concentração inicial de magnésio mais baixa se comparada com as outras soluções.

Degryse et al. (2017) relatou que acima de pH 9,0, a solubilidade da estruvita diminui e que o MgO em excesso promove a sua hidratação, resultando na precipitação tanto de estruvita como de brucita (MgOH_2). Dito isso, o magnésio em excesso não necessariamente produz mais cristal, especialmente quando se trata de soluções com pouca ou nenhuma presença de agentes interferentes.

2.5.2. Análise dos perfis obtidos por Difratometria de Raios-X

A tabela 37 identifica os cristais formados no experimento 4, cujos perfis dos precipitados encontram-se no apêndice D deste Capítulo, sob as condições de pH 7,5 (1.D); 8,0 (2.D); 8,5 (3.D); 9,0 (4.D); 9,5 (5.D).

Tabela 37 – Identificação dos cristais formados no experimento 4.

Fonte de Magnésio	Cristal(is) formado(s)
$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Estruvita e neoberita
$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Estruvita e neoberita
Fertilizante rico em MgO	Estruvita e neoberita
Magnesita	Estruvita

Fonte: autoria própria.

Os perfis gerados pelo difratômetro de raios-X cujas fontes foram o $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o fertilizante (Figuras 1.D; 2.D e 3.D) indicaram a presença de estruvita em todos os cristais precipitados, bem como a presença de neoberita. Isto porque o magnésio es encontrava em equilíbrio dinâmico nessas soluções, precipitando então tanto a estruvita com a neoberita.

Por outro lado, o perfil difratométrico do precipitado obtido a partir da magnesita (Figura 4.D), de fato identificou somente a presença de estruvita, não estando então o magnésio em equilíbrio dinâmico nesta solução.

2.5.3. Caracterização dos precipitados

A caracterização dos precipitados foi realizada no Laboratório de Ciclagem de Nutrientes da Embrapa Agrobiologia em Seropédica, Rio de Janeiro. Os resultados das análises de porcentagem de potássio, magnésio, fósforo, nitrogênio e carbono encontram-se na tabela 38.

Tabela 38 – Caracterização dos precipitados formados no experimento 4. Fonte: autoria própria.

Reagentes fontes de Mg^{2+}	%K	%Mg	%P	%N
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0,62	9,58	12,01	4,49
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,85	6,05	12,22	4,50
Fertilizante rico em MgO	0,87	6,14	11,74	4,85
Magnesita	0,82	5,99	11,03	4,91

Fonte: autoria própria.

Foi possível observar que a composição de P e N dos três cristais obtidos confere com os dados de composição da estruvita disponíveis na literatura. Segundo Rahman et al. (2014), os cristais de estruvita têm composição típica em torno de 5% de N, 12% de P e 10% de Mg. Além disso, o baixíssimo teor de K no precipitado excluiu qualquer possibilidade de ter se formado K-estruvita nos precipitados.

No fertilizante orgânico (rico em MgO) o magnésio encontra-se complexado, onde o Mg^{2+} e o O^{2-} mantêm-se juntos por ligação iônica. Por outro lado, a magnesita possui ligações covalentes em razão da presença do carbonato. Em ambos os casos o magnésio não estava totalmente solúvel em água mesmo após acidificação, vide os baixíssimos valores de solubilidade dos mesmos antes mesmo da acidificação.

Siciliano et al. (2020) explica que acima de pH 9, a precipitação de estruvita é limitada pela disponibilidade do íon amônio em razão da conversão em amônia, enquanto a concentração do íon fósforo aumenta. Ao comparar as tabelas 36 e 38, é possível perceber que devido a volatilização da amônia, os valores referentes ao nitrogênio não se completam, mas considerando que a formação dos minerais não foi a mesma para as quatro fontes de magnésio, tal justificativa não se aplica neste caso.

2.6. Conclusão

Foi possível precipitar estruvita em todas as soluções contendo tanto reagentes analíticos ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) como reagentes alternativos de baixo custo (MgO e MgCO_3) sob as condições ótimas de operação já pré-determinadas no capítulo anterior desta Dissertação.

A remoção de amônio foi mais alta na solução contendo magnesita (MgCO_3), chegando a 59,17%, enquanto a remoção de fosfato foi maior na solução contendo $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, como fonte analítica de Mg^{2+} equivalente a 97,81%. Já a maior remoção de magnésio foi obtida no experimento com o fertilizante usado na agricultura orgânica como fonte de magnésio, sendo igual a 95,18%.

O reagente alternativo MgO , produziu mais massa seca de precipitado (10,03 g) e teve uma maior remoção de amônio (59,17%) se comparado à outra fonte alternativa (9,54 g de precipitado e 47,28% de remoção de NH_4^+). Contudo, é importante ressaltar que o perfil obtido no difratômetro de raios-X, cuja fonte de magnésio era a magnesita, foi o único dentre os 4 ensaios a apresentar somente a estruvita em sua composição.

As fontes alternativas de magnésio mostraram-se, portanto, satisfatórias no processo de precipitação química da estruvita e perfeitamente substituíveis se comparadas às fontes analíticas estudadas. Porém sem a etapa de acidificação da solução o processo de precipitação de estruvita não aconteceria. Antes da etapa de acidificação somente 2,25% a 3,36% de magnésio da fonte de MgO e da magnesita, respectivamente, estava disponível em água. Após a acidificação, os valores de solubilidade subiram para 83,67% e 91,36%, respectivamente.

Em razão do custo da adição de HCl e da dificuldade de aplicabilidade em larga escala desta etapa ao processo de formação de estruvita, dificilmente os custos com reagentes analíticos de magnésio se equiparariam. Como a acidificação ocorreu na proporção 1 g de amostra para 10 mL de ácido e considerando que os experimentos foram em triplicata para cada uma das duas fontes alternativas, gastou-se aproximadamente 2,4 L de solução de HCl , (400 mL para cada replicata).

2.7. Referências bibliográficas

- Astals, S.; Martínez-Martorell, M.; Huete-Hernández, S.; Aguilar-Pozo, V. B.; Dosta, J.; Chimenos, J. M. Nitrogen recovery from pig slurry by struvite precipitation using a low-cost magnesium oxide. *Science of The Total Environment*, v. 768, 2021.
- Balieiro, F.; Alves, B. Capítulo 2: Nitrogênio total – Kjeldahl. *In*: Teixeira, P. C.; Donagemma, G. K.; Fontana, A.; Teixeira, W. G. Manual de métodos de análise de solo. 3.ed. Brasília: EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 2017. p. 368-376.
- 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.
- Bradford-Hartke, Z.; Razmjou, A.; Gregory, L. Factors affecting phosphorus recovery as struvite: Effects of alternative magnesium sources. *Desalination*, v. 504, 2021.
- BRASIL. Agência Nacional de Mineração. Economia Mineral do Brasil. Magnesita. Brasília, p. 471-481, 2009.
- Castro, S. R. Precipitação de estruvita: Recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. 175 p. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- Castro, S. R.; Araújo, M. A. C.; Lange, L.C. Avaliação do processo de hidratação de um composto industrial de magnésia na obtenção de cristais de estruvita: uma técnica para recuperar nutrientes. *Revista Escola de Minas*, v. 68, p. 77-84, 2015.
- Degryse, F. et al. Dissolution rate and agronomic effectiveness of struvite fertilizers – effect of soil pH, granulation and base excess. *Plant and Soil*, v. 410, p. 139-152, 2017.
- El Diwani, G.; El Rafie, S.; El Ibiari, N. N.; El-Aila, H. I. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination*, v. 214, p. 200–214, 2007.
- EMBRAPA – Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária – Manual de métodos de análise de solo. 3ª ed. Brasília, 2017. 574 p.
- Goy, S. Optimization of struvite recovery utilizing magnesium oxide. Virginia Polytechnic Institute and State University, 2020.
- Ha, T.H.; Mahasti, N. N. N.; Lu, M. C.; Huang, Y. H. Ammonium-nitrogen recovery as struvite from swine wastewater using various magnesium sources. *Separation and Purification Technology*, v. 308, 2023.
- Hollas, C. E. et al. Second-Generation Phosphorus: Recovery from Wastes towards the Sustainability of Production Chains. *Sustainability*, v. 13, 2021.
- Huang, H.; Xu, C.; Zhang, W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresource Technology*, v. 102, p. 2523-2528, 2011.

Huang, H., Chen, Y., Jiang, Y., Ding, L. Treatment of swine wastewater combined with MgO-saponification wastewater by struvite precipitation technology. *Chemical Engineering Journal*, v. 254, p. 418–425, 2014.

Lee, S. I.; Weon, S. Y.; Lee, C. W.; Koopman, B. Removal of nitrogen and phosphate from wastewater by addition of bittern. *Chemosphere*, v. 51, p. 265–271, 2003.

Mavhungu, A.; Masindi, V.; Foteinis, S.; Mbaya, R.; Tekere, M.; Kortidis, I.; Chatzisyneon, E. Advocating circular economy in wastewater treatment: Struvite formation and drinking water reclamation from real municipal effluents. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, 2020.

Nogueira, A. R. A.; Souza, G. B. Manual de laboratórios: solo, água, nutrição vegetal, nutrição animal e alimentos. EMBRAPA Pecuária Sudeste, São Carlos, 313 p., 2005.

Nogueira, N. O.; Tomaz, M. A.; Andrade, F. V.; Candido, A. O.; Brinate, S. V. B. pH, cálcio e magnésio influenciados pelo uso de resíduos industriais utilizados como corretivos, em lavoura de café conilon. VII Simpósio de Pesquisa dos Cafés do Brasil, 2011.

Rahman, M. M.; Salleh, M. A. M.; Rashid, U.; Ahsan, A.; Hossain, M. M.; Ra, C. S. Production of slow-release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – a review. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 7, p. 139–155, 2014.

Siciliano, A.; Limonti, C.; Curcio, G. M.; Molinari, R. Advances in struvite precipitation technologies for nutrients removal and recovery from aqueous waste and wastewater. *Sustainability*, v. 12, 2020.

Silva, M.; Murzin, V.; Zhang, L.; Baltrus, J.; Baltrusaitis, J. Transition metal-doped MgO nanoparticles for nutrient recycling: an alternate Mg source for struvite synthesis from wastewater. *Environmental Science: Nano*, v. 7, p. 3482–3496, 2020.

Wang, H.; Wang, X.; Chen, J.; Xia, P.; Zhao, J. Recovery of nutrients from wastewater by a MgCl₂ modified zeolite and their reuse as an amendment for Cu and Pb immobilization in soil. *RSC Advances*, 2016.

Wang, J. et al. Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. *Journal of Environmental Sciences*, v. 70, p. 144–153, 2018.

APÊNDICE D

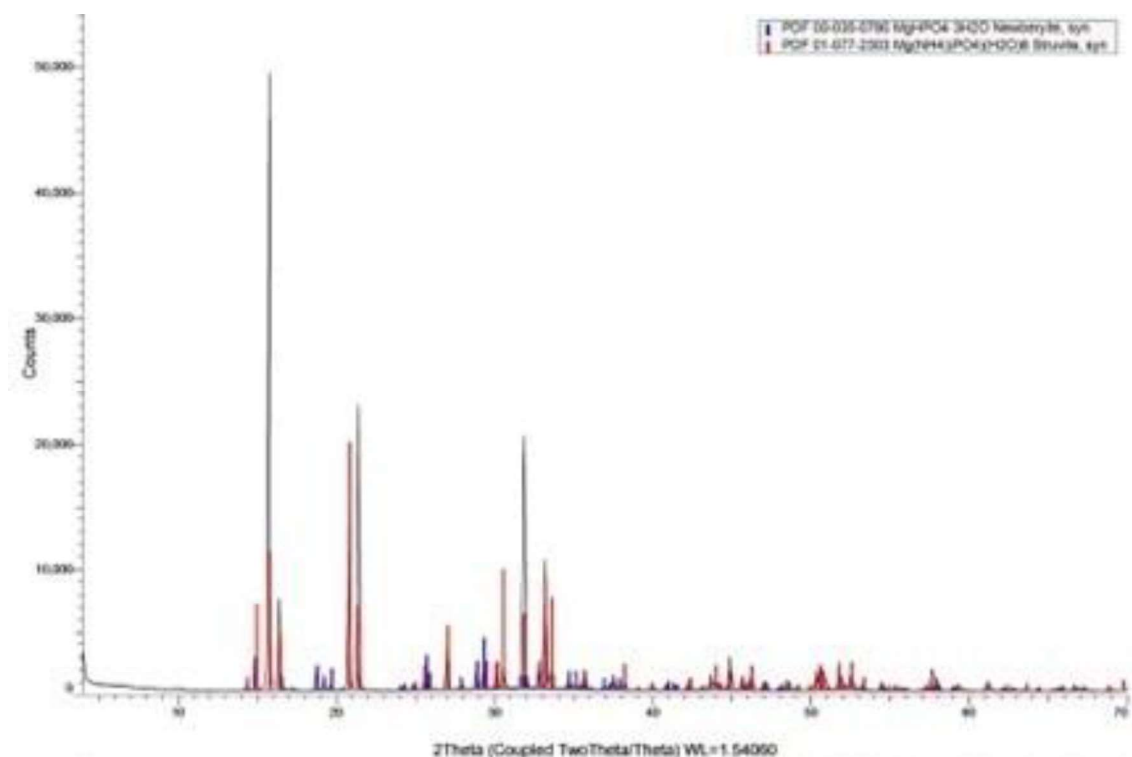


Figura 1.D: Difratoograma de Raios-X do precipitado formado a pH 9,5 e concentrações de $\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ (Fonte: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), $\text{NH}_4^+ = 10 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{PO}_4^{3-} = 40 \text{ g.L}^{-1}$. Fonte: software do Difrátômetro de Raios-X.

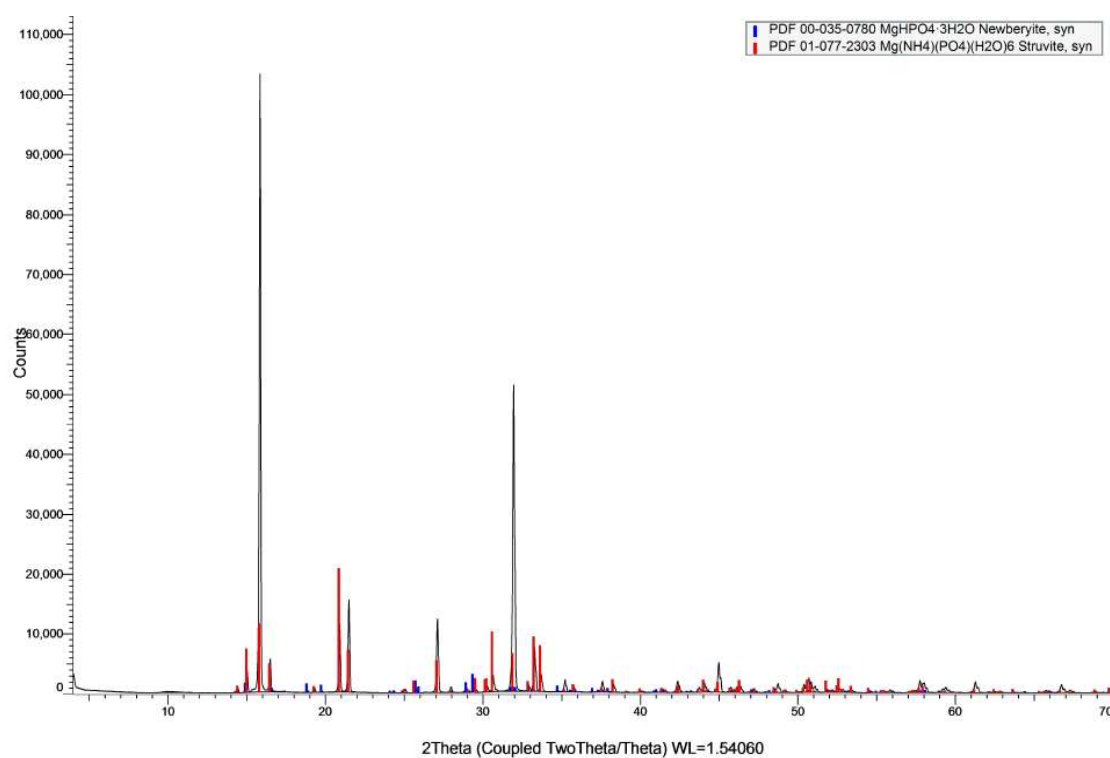


Figura 2.D: Difratoograma de Raios-X do precipitado formado a pH 9,5 e concentrações de $\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ (Fonte: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $\text{NH}_4^+ = 10 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{PO}_4^{3-} = 40 \text{ g.L}^{-1}$. Fonte: software do Difrátômetro de Raios-X.

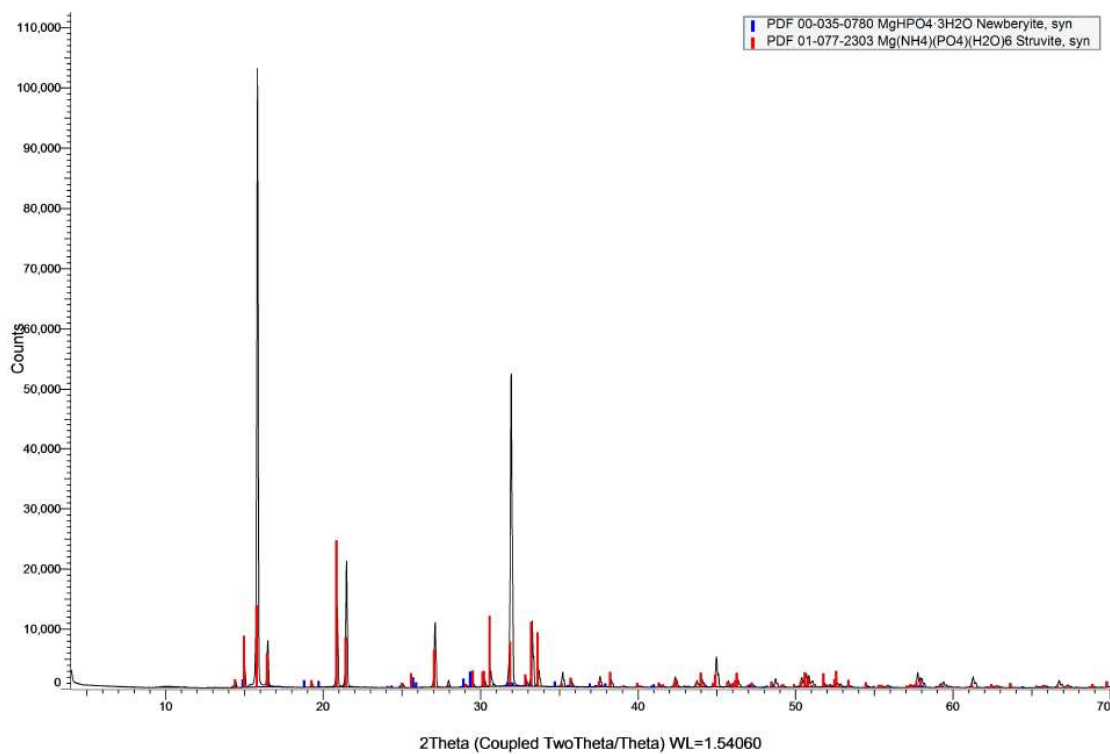


Figura 3.D: Difratoograma de Raios-X do precipitado formado a pH 9,5 e concentrações de $\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ (Fonte: MgO), $\text{NH}_4^+ = 10 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{PO}_4^{3-} = 40 \text{ g.L}^{-1}$. Fonte: software do Difrátômetro de Raios-X.

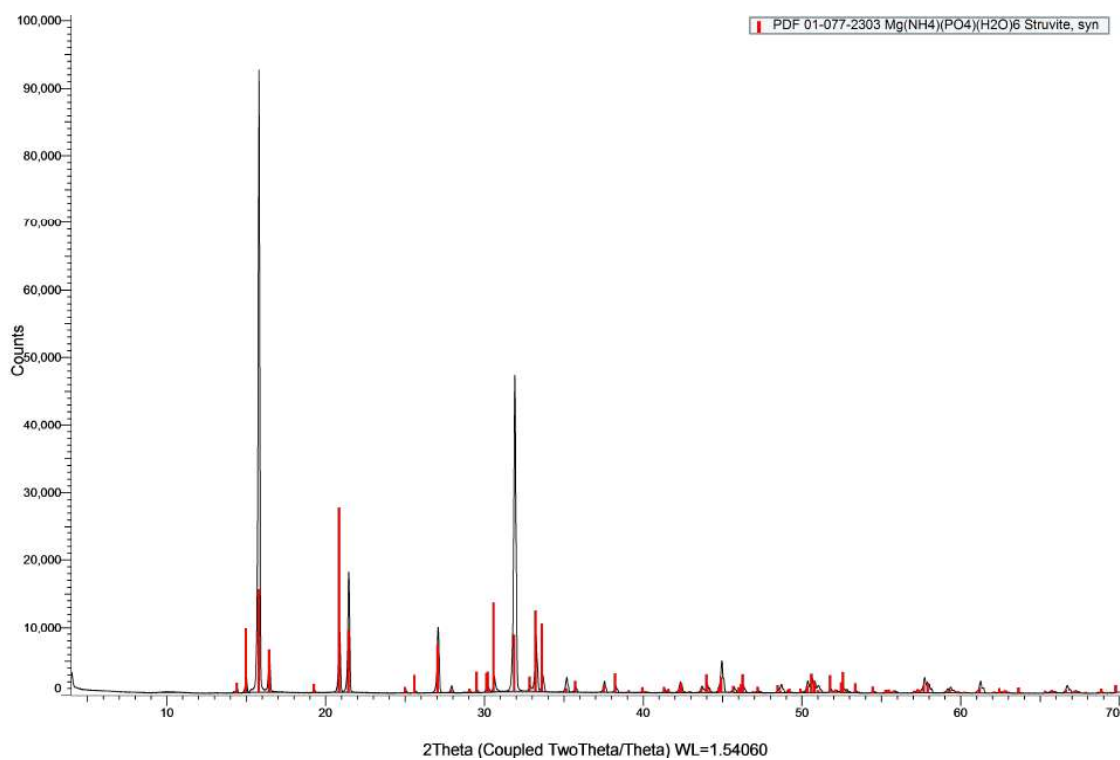


Figura 4.D: Difratoograma de Raios-X do precipitado formado a pH 9,5 e concentrações de $\text{Mg}^{2+} = 10 \text{ g.L}^{-1}$ (Fonte: MgCO_3), $\text{NH}_4^+ = 10 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{PO}_4^{3-} = 40 \text{ g.L}^{-1}$. Fonte: software do Difrátômetro de Raios-X.

ANEXO

Tabela 2.1: Remoção de Mg^{2+} dos reagentes utilizados no experimento 4.

Solução fonte de Mg^{2+}	Mg^{2+} em solução (g.L⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de Mg^{2+} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
MgSO ₄ ·7H ₂ O	1,30	0,21	0,12	87,74	1,97	1,14
MgO	0,40	0,01	0,01	95,18	0,11	0,06
Magnesita	1,47	0,05	0,03	91,06	0,28	0,16

Fonte: autoria própria.

Tabela 2.2: Remoção de NH_4^+ dos reagentes utilizados no experimento 4.

Solução fonte de Mg^{2+}	NH_4^+ em solução (g.L⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de NH_4^+ (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2,97	0,03	0,02	56,13	0,45	0,26
MgO	3,57	0,04	0,02	47,28	0,63	0,36
Magnesita	2,77	0,05	0,03	59,17	0,78	0,45

Fonte: autoria própria.

Tabela 2.3: Remoção de PO_4^{3-} dos reagentes utilizados no experimento 4.

Solução fonte de Mg^{2+}	PO_4^{3-} em solução (g.L⁻¹)	Desvio Padrão	Erro Padrão	Remoção de PO_4^{3-} (%)	Desvio Padrão	Erro Padrão
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,57	0,01	0,00	97,81	0,01	0,01
MgO	0,82	0,01	0,00	97,70	0,02	0,01
Magnesita	3,32	0,01	0,00	90,64	0,02	0,01

Fonte: autoria própria.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA GERAL

Associação Nacional para Difusão de Adubos. Pesquisa setorial. Dados 2022. Disponível em: https://anda.org.br/wp-content/uploads/2023/03/Principais_Indicadores_2022.pdf. Acessado em 8 de junho de 2023.

Borgerding, J. Phosphate deposits in digestion systems. *Journal of Water Pollution Control Federation*, v. 44, p. 813–819, 1972.

Egle L., et al. Phosphorus recovery from municipal wastewater: an integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of The Total Environment*, v. 571, p. 522–542, 2016.

Hollas, C. E. et al. Second-Generation Phosphorus: Recovery from Wastes towards the Sustainability of Production Chains. *Sustainability*, v. 13, p. 5919, 2021.

Hu, X. et al. Phosphorus recovery and resource utilization from phosphogypsum leachate via membrane-triggered adsorption and struvite crystallization approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 471, p. 144310, 2023.

Huang, H. et al. Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of $Mg_3(PO_4)_2$ as active component. *Ecological Engineering*, v. 92, p. 111–118, 2016

Jeong, Y.-K.; Kim, J.-S. A new method for conservation of nitrogen in aerobic composting processes. *Bioresource Technology*, v. 79, p. 129–133, 2001.

Le, V.-G. et al. Struvite recovery from swine wastewater using fluidized-bed homogeneous granulation process. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 2021.

Li, B. et al. Prediction of Future Phosphate Rock: A Demand Based Model. *Journal of Environmental Informatics*, 2017.

Li, B. et al. An exploration of barriers for commercializing phosphorus recovery technologies. *Journal of Cleaner Production*, v. 229, p. 1342–1354, 2019.

Li, Y. et al. Nutrient released characteristics of struvite-biochar fertilizer produced from concentrated sludge supernatant by fluidized bed reactor. *Journal of Environmental Management*, v. 325, p. 116548, 2023.

MUYS, M. et al. A systematic comparison of commercially produced struvite: Quantities, qualities and soil-maize phosphorus availability. *Science of The Total Environment*, v. 756, 2021.

Ohlinger, K.N.; Young, T.M.; Schroeder, E.D. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, v. 32, p. 3607–3614, 1998.

Rahman, M.M. et al. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – a review. *Arabian Journal of. Chemistry*, v. 7, p. 139–155, 2014.

- Rashid, S. S.; Liu, Y.-Q.; Zhang, C. Upgrading a large and centralised municipal wastewater treatment plant with sequencing batch reactor technology for integrated nutrient removal and phosphorus recovery: Environmental and economic life cycle performance. *Science of The Total Environment*, v. 749, p. 141465, 2020.
- Rawn, A.M., Perry Banta, A., and Pomeroy, R., Multiple stage sewage digestion, *Transaction of American Society of Civil Engineers*, v. 105, p. 93–132, 1939.
- Rocha, J.L.; Oliveira, V.; Dias-ferreira, C. Phosphorus flows in the Portuguese agriculture and livestock sectors. *Wastes: Solutions, Treatments and Opportunities III: Selected Papers from the 5th International Conference Wastes*, p. 434–439, 2020.
- Samreen, S.; Kausar, S. Phosphorus Fertilizer: The Original and Commercial Sources. *Phosphorus - Recovery and Recycling*, 2019.
- Sathiasivan, K., Ramaswamy, J., Rajesh, M. Struvite recovery from human urine in inverse fluidized bed reactor and evaluation of its fertilizing potential on the growth of *Arachis hypogaea*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, 2021.
- Shaddel et al. Sustainable sewage sludge management: from current practices to emerging nutrient recovery technologies. *Sustainability*, v. 11, 2019.
- Walling, S. A.; Provis, J. L. Magnesia-Based Cements: A Journey of 150 Years, and Cements for the Future? *Chemical Reviews*, v. 116, p. 4170–4204, 2016.
- Wu, S. et al. Enhancing recovery of magnesium as struvite from landfill leachate by pretreatment of calcium with simultaneous reduction of liquid volume via forward osmosis. *Science of The Total Environment*, v. 610-611, p. 137–146, 2018.
- Xia, P. et al. Struvite crystallization combined adsorption of phosphate and ammonium from aqueous solutions by mesoporous MgO loaded diatomite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 506, p. 220–227, 2016.
- Yetilmezsoy, K. et al. Feasibility of struvite recovery process for fertilizer industry: A study of financial and economic analysis. *Journal of Cleaner Production*, v. 152, p. 88–102, 2017.
- Zhou, Z. et al. Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. *Chemosphere*, v. 141, p. 94–99, 2015.