



**PAOLA GODINHO GUTIERRES**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DE EFLUENTES  
DE SUINOCULTURA E ABATEDOURO POR MEIO DA  
PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA**

**LAVRAS - MG  
2019**

**PAOLA GODINHO GUTIERRES**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DE EFLUENTES DE SUINOCULTURA  
E ABATEDOURO POR MEIO DA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e em Sistemas Agrícolas, para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Ronaldo Fia  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Gutierrez, Paola Godinho.

Remoção de nitrogênio e fósforo de efluentes de suinocultura e  
abatedouro por meio da precipitação da estruvita / Paola Godinho  
Gutierrez. - 2019.

73 p. : il.

Orientador(a): Ronaldo Fia.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2019.

Bibliografia.

1. Efluentes agroindustriais. 2. Tratamento terciário. 3.  
Precipitação química. I. Fia, Ronaldo. II. Título.

**PAOLA GODINHO GUTIERRES**

**REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DE EFLUENTES DE SUINOCULTURA  
E ABATEDOURO POR MEIO DA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA**

**NITROGEN AND PHOSPHORUS REMOVAL FROM SWINE AND  
SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER THROUGH STRUVITE PRECIPITATION**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e em Sistemas Agrícolas, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 12 de agosto de 2019.

Dr. Luiz Fernando Coutinho de Oliveira

UFLA

Dra. Paola Alfonsa Vieira Lo Mônaco

IFES

Prof. Dr. Ronaldo Fia  
Orientador

**LAVRAS – MG  
2019**

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre me guiando em todos os meus passos, me dando força e proteção para nunca desistir dos meus sonhos.

À minha família, base de tudo, especialmente aos meus pais, Sandra e João Antônio, que sempre estiveram ao meu lado, me apoiando e me incentivando a lutar pelos meus sonhos. Vocês são minha vida e eu serei eternamente grata pelo esforço que fizeram por mim!

Às minhas irmãs, Pamella e Gabi, por serem as melhores irmãs que Deus poderia ter me dado, sempre me motivando e me apoiando em todos os meus sonhos.

À Universidade Federal de Lavras, e a todos os meus professores, técnicos e funcionários, que durante esse tempo se tornaram muito especiais em minha vida, tornando-se grandes amigos para a vida inteira.

Aos meus amigos do laboratório e da iniciação científica Ana Flávia, Jacineumo, Aline, Leonardo, Geovanna, Nathália e Guilherme.

Aos doutorandos e amigos Paulo, Ivan e Samuel, pela disponibilidade em me ajudar. Sem vocês eu não teria conseguido realizar todas as análises.

Ao Departamento de Engenharia e ao Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias, pelo apoio e oportunidade em realizar este trabalho.

Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural da Universidade Federal de Lavras e a Finep, Fapemig, Capes e CNPq, pelo fornecimento dos equipamentos e suporte técnico para experimentos envolvendo microscopia eletrônica.

Ao Centro de Análises e Prospecção Química (CAPQ-UFLA), Lidiany, Priscila e Franciane, pelas análises.

Ao Prof. Dr. Ronaldo, pela paciência, atenção, confiança e conhecimentos transmitidos a mim. Obrigado por todo o auxílio e dedicação!

A todos os técnicos do laboratório que me ajudaram com o meu projeto, pela paciência e ensinamentos dados, em especial à Juliana, pelo grande apoio e amizade.

Finalmente, a todos que contribuíram para realização deste trabalho, seja direta ou indiretamente, com palavras de incentivo e apoio.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001, e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

**MUITO OBRIGADA!**

## RESUMO GERAL

Os efluentes agroindustriais como os de suinocultura e de abatedouro, são ricos em nutrientes, cuja remoção por processos biológicos não é eficiente. Assim, os processos físico-químicos têm sido amplamente estudados para remover o Fósforo (P) e o Nitrogênio (N) em precipitados de Ortofosfato ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) com cal, Alumínio e sais de Ferro. O método que tem se destacado é o processo de precipitação com geração de cristais de Estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), que pode ser uma alternativa para recuperar o Fósforo presente nas águas residuárias, minimizando os impactos ambientais e permitindo a ciclagem dos nutrientes na agricultura. O presente trabalho teve por objetivo geral recuperar o Fósforo e o Nitrogênio na forma do sal Estruvita em dois tipos de efluentes, o de suinocultura e abatedouro, e avaliar a qualidade dos cristais gerados, com a possível identificação da Estruvita. O efluente de suinocultura foi coletado em três pontos: após passar pelo tratamento preliminar (efluente pré-tratado); e após diferentes formas de tratamentos: anaeróbio (efluente tratado 1); e anaeróbio/aeróbio (efluente tratado 2); sendo que o efluente de abatedouro foi coletado em dois pontos: após passar pelo tratamento preliminar (efluente pré-tratado); e após o tratamento em lagoa facultativa (efluente tratado). Inicialmente, o pH das mostras foi ajustado para valor em torno de 9,5. Foram realizados três ensaios em jarrest (400 rpm, aproximadamente  $1.285 \text{ s}^{-1}$ , por 15 min) variando a relação estequiométrica:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  1:1 (ensaio 1),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  1,6:1 (ensaio 2), e  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  e  $\text{N-NH}_4^+$  1:1:1 (ensaio 3). Após 15 min, desligou-se o equipamento, e amostras do sobrenadante foram coletadas aos 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min., para análise de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ . Os sólidos recuperados na precipitação foram secos em estufa, peneirados, e analisados quanto a presença de NTK, PT e Mg total. Os sólidos recuperados dos efluentes pré-tratados (ensaio 3) e dos efluentes tratados, foram analisados em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os resultados observados evidenciam uma forma eficiente de remoção de Fosfato tanto de efluentes pré-tratados quanto tratados de suinocultura e de abatedouro. As maiores eficiências de remoção de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  após 120 minutos, foram para os efluentes tratados (>90%), no ensaio 3. Os sólidos recuperados apresentaram-se ricos em N e P, e os resultados qualitativos dos cristais recuperados mostrados nas análises de MEV e FTIR, mostraram-se majoritariamente Estruvita. Além disso, uma alta similaridade foi observada entre os resultados do presente trabalho com os resultados da amostra padrão, refletindo a aplicabilidade e eficiência do experimento para a recuperação de P e N de águas residuárias de suinocultura e de abatedouro.

**Palavras-chave:** Efluentes agroindustriais. Tratamento terciário. Precipitação química. Recuperação de Fósforo.

## GENERAL ABSTRACT

Agro-industrial effluents such as swine and slaughterhouse are rich in nutrients, whose removal by biological processes is not efficient. Thus, physicochemical processes have been widely studied to remove Phosphorus (P) and Nitrogen (N) in orthophosphate precipitates ( $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) with lime, aluminum and iron salts. The method that has stood out is the precipitation process with struvite crystal generation ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), which can be an alternative to recover the Phosphorus present in wastewater, minimizing environmental impacts and allowing nutrient cycling in agriculture. The present work aimed to recover the Phosphorus and Nitrogen in the form of struvite salt in two types of effluents, the pig and slaughterhouse, and to evaluate the quality of the crystals generated, with the possible identification of struvite. The swine effluent was collected at three points: after the preliminary treatment (pretreated effluent); and after different forms of treatments: anaerobic (treated effluent 1); and anaerobic / aerobic (treated effluent 2); and slaughterhouse effluent was collected at two points: after undergoing preliminary treatment (pretreated effluent); and after treatment in facultative pond (treated effluent). Initially, the pH of the samples was adjusted to around 9.5. Three tests were performed in jarrest (400 rpm, approximately  $1,285 \text{ s}^{-1}$  for 15 min) varying the stoichiometric ratio:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  1: 1 (test 1),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  1: 1.6: 1. (test 2), and  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  and  $\text{N-NH}_4^+$  1: 1: 1 (test 3). After 15 min, the equipment was turned off and supernatant samples were collected at 20, 40, 60, 80, 100 and 120 min for  $\text{P-PO}_4^{3-}$  analysis. The precipitated solids were oven dried, sieved, and analyzed for the presence of NTK, PT and total Mg. The solids recovered from the pretreated effluents (test 3) and treated effluents were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared Spectroscopy (FTIR). The observed results show an efficient way of phosphate removal from both pretreated and treated swine and slaughterhouse effluents. The highest  $\text{P-PO}_4^{3-}$  removal efficiencies after 120 minutes were for treated effluents ( $> 90\%$ ) in test 3. The recovered solids were rich in N and P, and the qualitative results of the recovered crystals shown in the analyzes. SEM and FTIR were mostly struvite. In addition, a high similarity was observed between the results of the present work and the results of the standard sample, reflecting the applicability and efficiency of the experiment for P and N recovery of swine and slaughterhouse wastewater.

**Keywords:** Agroindustrial Wastewater. Tertiary treatment. Chemical precipitation. Phosphorus Recovery.

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

Figura 1 - Eficiência de remoção de Fosfato ( $P-PO_4^{3-}$ ) após variação da relação estequiométrica no efluente de abatedouro pré-tratado (a) e tratado (b); e no efluente de suinocultura pré-tratado (c), tratado 1 (d) e tratado 2 (e), com o tempo de coleta do sobrenadante.....46

### CAPÍTULO 3

Figura 1 - Imagens de MEV dos cristais de Estruvita precipitados em amostra padrão (A), efluente pré-tratado de suinocultura (P:N:Mg - 1:1:1) (B); efluente tratado de suinocultura (P:Mg - 1:1) (C); efluente tratado de suinocultura (P:Mg - 1,6:1) (D); e efluente tratado de suinocultura (P:N:Mg - 1:1:1) (E).....65

Figura 2 - Imagens de MEV dos cristais de Estruvita precipitados em amostra padrão (A), efluente pré-tratado de abatedouro (P:N:Mg - 1:1:1) (B); efluente tratado de abatedouro (P:Mg - 1:1) (C); efluente tratado de abatedouro (P:Mg - 1,6:1) (D); e efluente tratado de abatedouro (P:N:Mg - 1:1:1) (E).....66

Figura 3 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de Estruvita precipitada no efluente de suinocultura (A); no efluente de abatedouro (B); e na amostra padrão de Estruvita.....68



## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO 1

- Tabela 1 - Caracterização de águas residuárias de suinocultura e abatedouro quanto à demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO), Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e o Fósforo total (PT).....16
- Tabela 2 - Operações, processos e sistemas de tratamento frequentemente utilizados para a remoção de poluentes dos esgotos domésticos.....18
- Tabela 3 - Características químicas de cristais de Estruvita.....23

### CAPÍTULO 2

- Tabela 1 - Características médias dos efluentes de abatedouro e de suinocultura utilizados nos ensaios de remoção de nutrientes por precipitação de Estruvita.....41
- Tabela 2 - Tipos de ensaio realizado para a precipitação de Estruvita do efluente de suinocultura e abatedouro .....42
- Tabela 3 - Concentração de Fosfato antes (inicial) e após os 120 minutos (final), e eficiência de remoção, dos diferentes ensaios de precipitação de Estruvita com variação estequiométrica dos nutrientes, com efluentes de suinocultura e de abatedouro.....44
- Tabela 4 - Concentração de Nitrogênio Amoniacal antes (inicial) e após os 120 minutos (final), e eficiência de remoção, dos diferentes ensaios de precipitação de Estruvita com variação estequiométrica dos nutrientes, com efluentes de suinocultura e de abatedouro.....48
- Tabela 5 - Concentração de DQO antes (inicial) e após os 120 minutos (final), e eficiência de remoção, dos diferentes ensaios de precipitação de Estruvita com variação estequiométrica dos nutrientes, com efluentes de suinocultura e de abatedouro.....50

### CAPÍTULO 3

- Tabela 1 - Características médias dos efluentes de abatedouro e de suinocultura utilizados nos ensaios de remoção de nutrientes por precipitação de Estruvita.....61

Tabela 2 -	Características químicas médias do precipitado a partir dos ensaios de precipitação de Estruvita com efluentes de suinocultura e de abatedouro pré-tratado e tratado em diferentes unidades de tratamento.....	63
------------	--	----

## LISTA DE SIMBOLOS

ARS	Águas Residuárias de suinocultura
BRM	Biorreatores com membrana
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
HRT	Tempo de Retenção Hidráulica
Mg	Magnésio
N	Nitrogênio
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
P	Fósforo
PT	Fósforo Total
SACs	Sistemas Alagados Construídos
SRT	Tempo de Retenção de Sólidos
SST	Sólidos Suspensos Totais
SSF	Sólidos Suspensos Fixos
SSV	Sólidos Suspensos Voláteis
ST	Sólidos Totais
STF	Sólidos Totais Fixos
SVT	Sólidos Voláteis Totais
TCOs	Taxas de carregamento orgânico
UASB	Upflow Anaerobic Sludge Blanket

## LISTA DE SIGLAS

UFLA	Universidade Federal de Lavras
WEF	Water Environment Federation
WHO	World Health Organization

## SUMÁRIO

	<b>CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL</b> .....	<b>12</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>14</b>
<b>2.1</b>	<b>Características dos efluentes domésticos e agroindustriais</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2</b>	<b>Remoção de nitrogênio e fósforo dos efluentes</b> .....	<b>16</b>
<b>2.3</b>	<b>Remoção química de nitrogênio e fósforo</b> .....	<b>20</b>
<b>2.4</b>	<b>Precipitação de estruvita</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4.1</b>	<b>Fatores que interferem na formação de estruvita</b> .....	<b>23</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Precipitação de estruvita na remoção de nitrogênio e de fósforo em águas residuárias</b> .....	<b>25</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>29</b>
	<b>CAPÍTULO 2 - PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO EM EFLUENTES DE SUINOCULTURA E DE ABATEDOURO</b> .....	<b>36</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>38</b>
<b>2.1</b>	<b>Caracterização dos efluentes de suinocultura e de abatedouro</b> .....	<b>40</b>
<b>2.2</b>	<b>Procedimento experimental</b> .....	<b>41</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>43</b>
<b>3.1</b>	<b>Análise de remoção de fósforo e de nitrogênio</b> .....	<b>43</b>
<b>3.2</b>	<b>Análise de demanda química de oxigênio (DQO)</b> .....	<b>49</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>52</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>53</b>
	<b>CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUVITA PRECIPITADA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DE EFLUENTES DE SUINOCULTURA E ABATEDOURO</b> .....	<b>56</b>
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>58</b>
<b>2</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b> .....	<b>60</b>
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>63</b>
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>70</b>

<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>71</b>
--------------------------	-----------

## CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

### 1 INTRODUÇÃO

As diversas atividades industriais têm gerado durante o processo produtivo, um grande volume de efluentes os quais podem causar impacto ao meio ambiente. As atividades agroindustriais, como por exemplo, abatedouro de animais e suinocultura, utilizam água no processo de produção, gerando efluentes que apresentam elevadas cargas de nutrientes, como Nitrogênio (N) e Fósforo (P) que, por meio de tratamentos convencionais, são difíceis de serem removidos (SCHEEREN et al., 2011; SANTOS, 2011b).

O tratamento anaeróbio de efluentes domésticos e agroindustriais é ineficiente na remoção de nutrientes (AQUINO; SILVA; CHERNICHARO, 2006), mantendo concentrações relativamente elevadas de Fósforo e Nitrogênio nos efluentes destes sistemas de tratamento (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

O N e o P presentes nas águas residuárias são uma das principais causas de eutrofização dos corpos de água naturais de água doce, sendo desejável que sejam removidos das águas residuárias antes de seu lançamento aos corpos hídricos (DE-BASHAN; BASHAN, 2004). Além disso, o reaproveitamento do Fósforo é imprescindível, pois, o aumento populacional impulsiona a elevação da produção agrícola, e este crescimento demanda por fertilizantes fosfatados que são oriundos de reservas minerais não renováveis (KATAKI et al., 2016).

Na agricultura se consome cerca de mais de 100 milhões de toneladas por ano, de Fósforo na forma de  $P_2O_5$ , fertilizante agrícola extraído por mineração. No entanto, a reserva mundial de Fósforo está estimada em cerca de 15,5 bilhões de toneladas, na forma de depósitos na litosfera terrestre. As pesquisas preveem uma durabilidade de 50 a 100 anos para a exaustão das reservas de Fósforo, se não houver nenhum tipo de conscientização do uso desse mineral (USGS, 2010). Assim, o crescimento do consumo mundial de  $P_2O_5$  contido em todos os usos deverá aumentar para 48,9 milhões de toneladas em 2020 dos 44,5 milhões de toneladas em 2016 (VINET; ZHEDANOV, 2017).

Os solos de países tropicais e subtropicais são extremamente deficientes em P, sendo este nutriente essencial para o crescimento da planta e produção de alimentos e fibras (ZAPATA; ROY, 2004). Sendo assim, a maioria dos países em desenvolvimento importa

fertilizantes fosfatados, que possuem uma oferta limitada e elevados custos, implicando em grandes gastos econômicos.

A remoção dos nutrientes (N e P) das águas residuárias é considerada cada vez mais um desafio em função das maiores restrições e critérios de disposição no ambiente estabelecidos pelos órgãos ambientais. Embora os tratamentos biológicos convencionais sejam economicamente interessantes, principalmente para a remoção de matéria orgânica, ainda são pouco eficientes para remoção de nutrientes. Assim, o desenvolvimento de novas técnicas na recuperação de nutrientes é essencial ao cenário atual (KUMAR; PAL, 2013).

Complementarmente ao tratamento biológico, o Fósforo pode ser removido dos efluentes por precipitação química. E uma das técnicas atualmente estudadas é a precipitação química da Estruvita, um cristal branco com uma estrutura cristalina ortorrômbica, que é composta de Magnésio, Amônio e Fosfato, em concentrações molares iguais, pela formação de Fosfato de Magnésio e Amônio ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) (RYU; LEE, 2016).

O processo físico-químico da precipitação de Estruvita (MAP) é uma técnica que apresenta elevado potencial na remoção de nutrientes, a partir de diferentes tipologias de efluentes (CASTRO et al., 2015b). O processo de precipitação de Estruvita remove o Fosfato e, em menor grau, o Amônio que, juntamente com o Magnésio, os liga em uma forma sólida formando cristais de Estruvita (VON MUNCH; BARR, 2001). Essa técnica apresenta um grande potencial de uso na agricultura, no qual, a estruvita gerada, libera o P para o solo lentamente e favorece o maior reaproveitamento deste nutriente (RECH, 2017).

A presente pesquisa objetivou avaliar as condições ideais para aumentar as remoções de nutrientes de águas residuárias de suinocultura e de abatedouro de suínos, utilizando processo físico-químico de precipitação de Fosfato de Magnésio e Amônio (Estruvita), para a remoção de Nitrogênio e Fósforo, bem como caracterizar a Estruvita precipitada.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Características dos efluentes domésticos e agroindustriais

O aumento na demanda dos recursos hídricos, principalmente os superficiais, tem provocado a sua crescente deterioração, tendo em vista que as águas residuárias geradas não recebem tratamento adequado, ou que na maioria dos centros urbanizados ele é inexistente (ARCHELA et al., 2003). Além disso, as estações de tratamento de efluentes convencionais são projetadas para remover primordialmente material orgânico biodegradável, sendo desprovidas de compartimentos onde possa ocorrer a remoção de Nitrogênio e Fósforo de forma eficiente (CRUZ-RODRIGUES et al., 2014).

Segundo a Agência Nacional de Águas (ANA) e a Secretaria Nacional de Saneamento (SNS), no Brasil, apenas 55% dos brasileiros possuem tratamento considerado adequado (43% têm esgoto coletado e tratado, e 12% usam fossa séptica), 45% dos brasileiros não possui tratamento de esgotos (27% sem nenhum atendimento e 18% têm seu esgoto apenas coletado) (ANA, 2018).

As atividades urbanas geram, basicamente, dois tipos de águas residuárias: as industriais e as domésticas (ARCHELA et al., 2003). Essas águas residuárias devem ser tratadas adequadamente antes de serem lançadas em corpos de água. Atualmente, busca-se por melhores condições ambientais, sendo exigido das unidades produtoras de águas residuárias, a adoção de políticas ambientais que prevejam, dentre outros fatores, a instalação de sistemas de tratamento, sejam físicos, químicos ou biológicos (SANTOS et al., 2015b).

No meio rural não é diferente, pois há um elevado crescimento na produção agroindustrial, gerando um aumento na quantidade de resíduos e efluentes que em comparação aos esgotos domésticos, contêm uma elevada quantidade de matéria orgânica nutrientes, e precisam ser tratadas adequadamente antes de serem lançadas em corpos d'água (SCHEEREN et al., 2011).

Von Sperling (2014) enumera uma série de variáveis importantes em relação a qualidade da água para avaliar os efluentes domésticos e industriais, dentre as quais são apontadas a presença de matéria orgânica que proporcionam a redução do Oxigênio dissolvido na água; nutrientes (nitrogênio e fósforo) que eutrofizam lagos e rios; óleos e materiais flutuantes que precisam ser eliminados, por serem indesejáveis esteticamente e



interferirem na decomposição biológica, metais pesados (cianetos, chumbo, mercúrio, cobre e zinco) que podem apresentar problemas de toxidez e acumulação por meio da cadeia alimentar.

As agroindústrias geram os mais variados resíduos, dentre os quais, as águas residuárias que podem ser tratadas por processos biológicos, visando a reciclagem energética, de nutrientes e preservação do meio ambiente (COSTA et al., 2005).

As águas residuárias de suinocultura (ARS) apresentam elevadas cargas orgânicas (TABELA 1), e por esse motivo o processo de digestão anaeróbia é uma alternativa viável, de baixo custo e amplamente empregada para o tratamento. São indicadas unidades nas quais predominam os processos anaeróbios de degradação, como os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (RAFA). Entretanto, a maioria dos efluentes gerados neste processo possuem ainda elevada concentração orgânica e de nutrientes como Nitrogênio e Fósforo, sendo necessária uma unidade de tratamento complementar (AMORIM et al., 2014).

Amorim et al. (2015b) avaliaram a eficiência das unidades de tratamento do reator anaeróbio de fluxo ascendente (RAFA) seguido de sistemas alagados construídos (SACs), na remoção de nutrientes como Nitrogênio e Fósforo de águas residuárias da suinocultura. As eficiências de remoção de Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e Fósforo total (PT) foram de, aproximadamente, 35%. O SAC utilizado no experimento foi cultivado com capim-tifton 85 (*Cynodon spp.*)

Os efluentes agroindustriais gerados no abate e processamento da carne são altamente poluentes, pois apresentam elevadas concentrações de matéria orgânica, nutriente (TABELA 1) e carga microbiológica, que se dispostos de maneira inadequada no meio ambiente, acarretam em vários problemas ambientais.

Tabela 1- Caracterização de águas residuárias de suinocultura e abatedouro quanto à demanda bioquímica de Oxigênio (DBO), demanda química de Oxigênio (DQO), Nitrogênio total Kjeldahl (NTK) e o Fósforo total (PT).

Águas Residuárias	DBO	DQO	NTK	PT	Referências
	mg L <sup>-1</sup>				
Abatedouro	-	4.294	262	25	Fia et al. (2015)
	2.429	7.176	85	16	Oliveira et al. (2017)
	-	2.858	198	57	Amorim et al. (2015a; 2015b)
	1.209	4.221	-	50	Bustillo-Lecompte e Mehrvar (2015)
	3.000	5.000	-	50	Bustillo-Lecompte e Mehrvar (2017)
	-	5.919	190	19	Jensen et al. (2015)
	-	10.604	374	36	Jensen et al. (2015)
	2.127	4.020	176	-	Del Nery et al. (2016)
Suinocultura	2.360	5.813	158	12	Oliveira et al. (2017)
	344	-	-	32	Oza et al. (2019)
	-	-	83	5,5	Lee, Maniquiz e Kim (2010)
	-	6.115	-	-	Ding et al. (2017)
	2.000	6.800	-	-	Waki et al. (2018)
	-	10.320	-	33	Rosa et al. (2017)
	-	-	33	50	Hernández et al. (2013)

Fonte: Da autora (2019).

Os efluentes agroindustriais possuem quantidades de nutrientes consideráveis e, mesmo após serem submetidos ao tratamento biológico, ainda possuem elevadas concentrações desses elementos (AMORIM et al., 2015a; FIA et al., 2015). Assim, o tratamento adequado das águas residuárias se torna importante na remoção de poluentes como a matéria orgânica, os sólidos em suspensão, e organismos patogênicos, além disso, o tratamento favorece a redução de compostos de Nitrogênio e Fósforo, minimizando a eutrofização de corpos aquáticos (SANTOS et al., 2015a). Dependendo da forma de tratamento, pode haver a recuperação dos nutrientes e aplicação dos mesmos em cultivos agrícolas (OLIVEIRA et al., 2017), favorecendo o aproveitamento dos nutrientes.

## 2.2 Remoção de nitrogênio e fósforo dos efluentes

Nas águas residuárias domésticas e agroindustriais não tratadas, o nitrogênio aparece principalmente na forma de nitrogênio orgânico e nitrogênio amoniacal. As alternativas tecnológicas mais comuns para o tratamento de águas compostas por esse nutriente lançam

mão do ciclo bioquímico do nitrogênio, o qual se sustenta em dois processos, a nitrificação e a desnitrificação (ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

Em águas residuárias há uma grande ocorrência de fósforo na forma de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) (FANGMEIER; GENNARI, 2015; HUANG et al., 2016c). Os fosfatos são classificados como ortofosfatos, polifosfatos, além de fosfatos ligados aos compostos orgânicos (FRANZEN, 2009).

A remoção de fósforo em estações de tratamento de efluentes (ETEs) pode ocorrer por processos biológicos ou por processos físico-químicos, sendo assim, devido a uma menor complexidade operacional, a utilização de processos físico-químicos na remoção de fósforo é uma boa alternativa tecnológica, podendo este ser empregado de forma isolada ou conjuntamente com os processos biológicos (MARGUTI; FERREIRA FILHO; PIVELI, 2008).

Para a remoção de nutrientes (nitrogênio e fósforo) recomenda-se o tratamento terciário, pois, apenas com o tratamento secundário, a eficiência é relativamente pequena, variando de 10 a 50% (VON SPERLING, 2014). O uso de reator UASB como tratamento secundário, por exemplo, apresenta boa remoção de matéria orgânica biodegradável (55 a 75%), entretanto, não é eficiente na remoção de N e P (ALEM SOBRINHO; JORDÃO, 2015).

A remoção de fósforo só será eficiente com o uso do reator UASB se forem utilizados produtos químicos para a remoção do fósforo por precipitação química (ALEM SOBRINHO; JORDÃO, 2015). Ao contrário, as lagoas de estabilização não aeradas, apresentam melhores eficiências de remoção de nutrientes comparadas aos reatores anaeróbios. Porém, geralmente, não são capazes de remover os nutrientes a limites aceitáveis para disposição no ambiente (DEL NERY et al., 2013).

Na Tabela 2 estão descritas as principais formas de tratamento utilizadas para remover nitrogênio e fósforo de efluentes domésticos e agroindustriais.

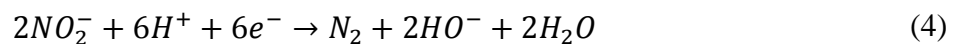
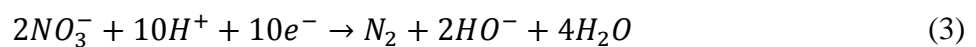
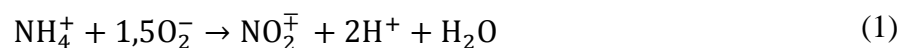
Tabela 2 - Operações, processos e sistemas de tratamento frequentemente utilizados para a remoção de poluentes dos esgotos domésticos.

Poluente	Operação, processo ou sistema de tratamento
	Nitrificação e desnitrificação biológica
Nitrogênio	Disposição no solo
	Processos físico-químicos
	Remoção biológica
Fósforo	Processos físico-químicos
	Disposição no solo

Fonte: Von Sperling (2014).

A nitrificação e a desnitrificação são etapas do processo de tratamento biológico para a remoção de Nitrogênio. Na fase da nitrificação, em condições aeróbias, o amônio é oxidado em dois passos: primeiro é convertido em nitrito pelas bactérias oxidadoras de amônio, seguido pela oxidação de nitrito para formar nitrato por bactérias oxidantes de nitrito. Sob condições anóxicas, o amônio oxidado é então convertido por bactérias heterotróficas em nitrogênio gasoso (CHANG et al., 2011).

As reações que ocorrem no processo de nitrificação e desnitrificação estão representadas nas Equações 1 a 4 (SCHEEREN et al., 2011).



As bactérias nitrificantes são sensíveis a uma série de fatores, tais como: concentração de substrato, pH, temperatura, concentração de oxigênio e a presença de compostos orgânicos. Além disso, o crescimento simultâneo de nitrificadores junto com uma biomassa heterotrófica leva a redução de nitrificação em sistemas de tratamento de águas residuárias, pois, ocorre uma taxa de crescimento maior dos microrganismos heterotróficos, bem como uma

competição pelo oxigênio entre eles (CHANG et al., 2011). Para superar a inibição da oxidação da amônia causada pela competição de heterotróficos durante o tratamento de águas residuárias altamente contaminadas com Nitrogênio orgânico/amoniaco, recomenda-se o emprego de duas unidades biológicas (KIM et al., 2008).

Nota-se que as eficiências de remoção de fósforo são relativamente baixas em efluentes agroindustriais, e quando se considera um efluente doméstico que apresenta reduzida concentração de fósforo quando comparado a um efluente agroindustrial, torna-se ainda mais difícil a remoção de nutrientes no tratamento destes efluentes. Os efluentes agroindustriais podem apresentar concentrações de Fósforo próximos a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  (AMORIM et al., 2015b).

Segundo Teixeira (2006) a eficiência de remoção do nitrogênio total Kjeldahl (NTK) foi de 32% e não houve remoção de fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) de uma ETE composta por três lagoas: duas anaeróbias e uma facultativa utilizada no tratamento de efluentes de uma indústria frigorífica, ou seja, mesmo havendo no conjunto de lagoas, a variação do potencial de oxirredução do meio, ora anaeróbio, ora anóxico/aeróbio, a remoção de nutrientes não foi satisfatória.

No estudo de Del Nery et al. (2013) o sistema de tratamento de efluente de abatedouro composto por uma lagoa anaeróbia seguida de uma lagoa facultativa aerada, apresentou eficiência de remoção de NTK e PT de 65 e 48%, respectivamente. Mesmo assim, a concentração de Nitrogênio Amoniacal total excedeu o nível máximo admissível ( $20 \text{ mg L}^{-1}$  de N) prescrito como padrão de lançamento de efluentes em cursos d'água com base na regulamentação brasileira.

Amorim et al. (2015b) apresentaram um sistema combinado de duas unidades de tratamento: reator anaeróbio (RAFA) seguido de um sistema alagado construído (SAC). As eficiências de remoção de NTK e PT do sistema foram de 35 e 36%, respectivamente.

De acordo com Vivan et al. (2010), o desempenho do sistema de tratamento composto por um biodigestor e lagoas de estabilização conectadas em série alimentadas com lodo proveniente de uma estação de tratamento de dejetos de suínos, mostrou-se ineficiente na remoção de nutrientes, tais como o nitrogênio, pela contribuição de volatilização da amônia (*stripping*). A remoção de fósforo foi elevada devido aos processos físico-químicos naturais, principalmente, por causa da formação de fosfato de cálcio, em decorrência da alta concentração de íons cálcio no lodo.

Alguns autores têm avaliado a eficiência de remoção de poluentes (nitrogênio e fósforo) e material orgânico de efluentes agroindustriais em sistemas alagados construídos (conhecidos na literatura internacional como *constructed wetlands*), substituindo os sistemas convencionais (MATOS; FREITAS; LO MONACO, 2010).

Nos estudos de Matos, Freitas e Lo Monaco (2010), os autores avaliaram a eficiência de sistemas alagados construídos SAC(s) na remoção de poluentes em águas residuárias de suinocultura, utilizando três diferentes tipos de plantas: taboa (*Typha latifolia* L.), a alternantera (*Alternanthera philoxeroides* (Mart.) Griseb.) e o capim-tifton 85 (*Cynodon dactylon* Pers.). Todas as plantas apresentaram eficiências equivalentes de remoção de P e N, variando em torno de 50 a 62%. No experimento de Matos, Abrahão e Lo Monaco (2012a) o tratamento de águas residuárias de laticínios com SAC apresentou eficiência na remoção de nitrogênio (14 a 70 %), entretanto, mostrou-se pouco eficiente na remoção de fósforo.

### 2.3 Remoção química de nitrogênio e fósforo

Atualmente, para melhorar a qualidade dos efluentes, têm sido empregadas algumas configurações de pós-tratamento para remoção de nitrogênio e fósforo por meio de processos físico-químicos. Dentre as quais se tem: precipitação química com adição de sais metálicos; coagulação química-floculação-sedimentação; troca iônica (remoção de fósforo em esgotos domésticos); *stripping* (favorecimento da volatilização da amônia) (MARGUTI, FERREIRA FILHO, PIVELI, 2008; SCHEEREN et al., 2011).

Como forma de aperfeiçoar o processo para uma melhor remoção do fósforo, a precipitação química é um tratamento físico-químico bastante utilizado (MENEGAZ, 2011). São usados para a precipitação diversos produtos químicos, como os sais de ferro e de alumínio e hidróxido de cálcio. A técnica possui como principais vantagens a sua flexibilidade de aplicação, agilidade do processo, fácil controle operacional e tolerância aos compostos biologicamente tóxicos formados no processo (MARONEZE et al., 2014).

Os estudos de Braun e Hilgemann (2014) mostram resultados satisfatórios para a remoção de fósforo e nitrogênio total com a aplicação de coagulantes (cloreto férrico e o sulfato de alumínio) no tratamento do efluente de uma indústria de laticínios, ambos dosados no início do tratamento, ou seja, no flotor. A eficiência da remoção de fósforo foi acima de 75% e a quantidade de nitrogênio total resultante ficou abaixo de 20 mg L<sup>-1</sup>, sendo este o

valor máximo exigido pela Resolução CONAMA n° 430 para disposição de efluentes tratados (não domésticos) em cursos d'água (BRASIL, 2011).

Segundo Amaral et al. (2008), a remoção do nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$  ou  $\text{N-NH}_4^+$ ) apesar do tratamento biológico (aeróbio, anaeróbio ou associação de ambos) apresentar algumas vantagens, ainda se faz necessário o processo físico-químico como etapa de pré ou pós-tratamento. O sistema *air stripping* combinado com a absorção, pode ser usado para remover e recuperar nitrogênio amoniacal de águas residuárias (BONMATÍ; FLOTATS, 2003). A remoção de Amônio pelo processo físico-químico *air stripping* tem sido um dos sistemas mais difundidos no tratamento de águas residuárias concentradas (por exemplo, lixiviados de aterros sanitários, sobrenadantes de processos de digestão anaeróbica, fluxos específicos da indústria petroquímica), enquanto poucas aplicações no tratamento de esgoto são conhecidas (CRUZ-RODRIGUES et al., 2014). Queiroz et al. (2011) utilizaram o sistema de *air stripping* como alternativa de pré-tratamento de um lixiviado de aterro sanitário, com o objetivo de reduzir a carga de Amônio a montante de sistemas biológicos de tratamento, obtendo taxas de remoção de nitrogênio amoniacal entre 3,2 e 3,6  $\text{mg L}^{-1} \text{h}^{-1}$  de  $\text{N-NH}_3$ , representando 59% de remoção de nitrogênio amoniacal. Entretanto, a eficiência só não foi maior, porque a operação de *stripping* era interrompida para que houvesse a manutenção de condições que favorecessem a remoção biológica do nitrogênio pela nitrificação/desnitrificação no sistema de lodos ativados que recebia o efluente do sistema de *stripping*.

Há diversas conceituações do que seja *gas stripping*, *stripping* ou *air stripping* (SOUTO, 2009). Esses termos podem ser traduzidos para o português como 'arraste', 'arraste por ar' ou 'arraste por gás', respectivamente (SANTOS, 2011a). Metcalf e Eddy (2003) definem o *gas stripping* como sendo um processo que envolve a transferência de massa de um gás da fase líquida para a fase gasosa. Souto (2009) define arraste por ar como qualquer processo de transferência de massa em que a passagem de um determinado composto de uma fase líquida para uma fase gasosa seja acelerada, forçando-se o contato do líquido com um gás que não contenha o composto que se deseja remover, ou que, se o contiver, este esteja em concentrações muito baixa para que o processo de transferência não seja consideravelmente prejudicado.

O desempenho de um sistema de *stripping* de amônia é influenciada pelo pH, temperatura do meio, vazão de ar aplicada e condições de agitação. Entretanto, o valor do pH,

certamente, é um dos fatores mais relevantes para a obtenção de elevadas eficiências de remoção (QUEIROZ et al., 2011). Isso pode ser explicado, pois, a Amônia torna-se mais volátil com o aumento da temperatura já que a dissolução de um gás é função da constante de Henry (METCALF; EDDY, 2003).

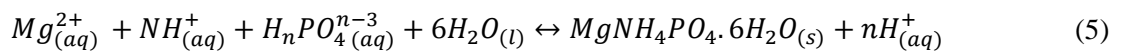
O estudo de Bonmatí e Flotats (2003) mostrou que um valor de pH inicialmente elevado (11,5) foi necessário para obter um aumento significativo na taxa de remoção de amônia de dejetos de suínos em alta temperatura (80 °C). As concentrações iniciais e finais de amônia foram respectivamente de 3,39 g kg<sup>-1</sup> e 0,12 g kg<sup>-1</sup>, apresentando uma eficiência de 96%.

Alguns trabalhos têm utilizado o processo *stripping* para a remoção de Amônio como tratamento terciário em efluentes agroindustriais (ATA et al., 2016), entretanto, esse processo é uma tecnologia dispendiosa e difícil de ser operado pelos agricultores (BONMATÍ; FLOTATS, 2003).

Além desses processos físico-químicos, é possível a remoção de fósforo e nitrogênio pelo emprego de um processo biológico, complementado por um processo químico, por meio do qual ocorre a formação de Estruvita (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub> · 6H<sub>2</sub>O) (PASTOR et al., 2008).

## 2.4 Precipitação de estruvita

A estruvita é uma substância branca cristalina que consiste em magnésio, amônio e fósforo em concentrações molares iguais (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O). A reação genérica de precipitação pode ser representada pela Equação 5 (com n = 1, 2 ou 3; dependendo do pH da solução) (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011; DOYLE; PARSONS, 2002).



Os cristais de estruvita formam-se frequentemente em meios que possuem elevados teores de fosfato e amônio, e elevados valores de pH, principalmente durante os processos de digestão anaeróbia e pós-digestão no tratamento de águas residuárias (OHLINGER, 1999).

O princípio da precipitação pode ser um processo tanto físico como químico, sendo que a etapa de nucleação e crescimento desses cristais envolvem esses dois processos



(CARMONA, 2017), enquanto as reações entre os íons para formação dos sais fazem parte de um processo químico.

A nucleação começa em condições de supersaturação, quando a solução contém uma concentração de íons superior à permitida em condições de equilíbrio. A combinação entre os íons gera pequenos cristais. O crescimento dos cristais é uma etapa posterior à nucleação, os íons difusos na solução migram para a superfície dos núcleos formados, aderindo-se a eles (CARMONA, 2017). As características químicas de cristais de Estruvita estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Características químicas de cristais de Estruvita.

Propriedades	Valores
Massa Molecular ( $\text{g mol}^{-1}$ )	247,42
Complexidade	49,8
Área de superfície polar topológica ( $\text{Å}^2$ )	84,8
Números de átomos pesados	13
Número de unidade ligada por covalência	9

Fonte: National Center for Biotechnology Information (2015).

#### 2.4.1 Fatores que interferem na formação de estruvita

Os principais fatores que influenciam a cristalização de Estruvita são: pH, concentrações iniciais de P, N e Mg, presença de outros íons, de sólidos suspensos, temperatura, força iônica e intensidade de mistura (LEDESMA, 2014; KABDAŞLI; TÜNAY; ÖZCAN, 2009; TAO; FATTAH; HUCHZERMEIER, 2016).

As concentrações mínimas necessárias para precipitação de estruvita com alto rendimento é na proporção molar de 1:1:1 dos nutrientes P, N e Mg, em pH superior a 8,5 (STRATFUL; SCRIMSHAW; LESTER, 2001).

A eficiência de remoção de fósforo aumenta ao incrementar a razão molar de P:Mg na faixa de 1:1 para 1:6. O magnésio (Mg) é adicionado em excesso no processo para manter uma condição de supersaturação para o crescimento dos cristais (CARMONA, 2017).

Sobre a cristalização de estruvita, estudos encontraram algumas relações entre vários fatores e a morfologia do cristal. A uniformidade e a distribuição do tamanho das partículas têm variado com o pH operacional, bem como a razão molar Mg: P para partículas na faixa de 1 a 150  $\mu\text{m}$ . Além disso, a aglomeração cristalina pode ser aumentada em pH mais baixo e maiores dosagens de Mg (BRITTON, 2002). Nos estudos realizados por Britton (2002) foi

verificado que para uma eficiência de remoção de P superior a 80%, foi necessária uma concentração no sobrenadante do digestor de lodo maior do que  $40 \text{ mg L}^{-1}$  de P.

O cálcio é um íon bastante comum e aparece em maior quantidade que o magnésio, por exemplo, nos efluentes, sendo considerado um dos maiores interferentes na recuperação da estruvita (BRITTON, 2002). Estudos demonstram que o cálcio interfere na formação de estruvita, pois, ele compete pelos íons ortofosfato para formar hidroxiapatita de cálcio e precipitados de fosfato amorfo (CARMONA, 2017).

Outro conjunto de experimentos de precipitação de estruvita foi realizado para verificar o efeito dos íons de cálcio nas águas residuárias, que pode ou não interferir na precipitação da Estruvita. No experimento foram utilizadas duas amostras de efluentes de abatedouro com características quase idênticas. A primeira amostra (I) foi conduzida com doses estequiométricas ( $\text{Ca}:\text{PO}_4^{3-}$  de 3:2 mol), assumindo a precipitação da fase sólida de  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . A precipitação da amostra II foi feita com dosagens estequiométricas de magnésio e fosfato equivalentes à amônia. O valor de pH de 9,0 foi selecionado para avaliar a eficiência ótima do processo. Os resultados destes experimentos indicaram que as remoções de amônia e de NTK solúvel para as amostras I e II foram 82 e 80%, e de 78 e 76%, respectivamente. Embora a concentração de amônia residual tenha sido um pouco melhor para a amostra I, as características de precipitação dos dois efluentes foram semelhantes. Uma dosagem adicional de Fosfato para compensar a precipitação de fosfato de cálcio não proporcionou uma melhora significativa na remoção de nitrogênio, mas causou um aumento de  $15 \text{ mg L}^{-1}$  no Fosfato residual do efluente (KABDAŞLI; TÜNAY; ÖZCAN, 2009).

Schuilling e Andrade (1999) relataram sobre a interferência dos sólidos suspensos na precipitação da estruvita para concentrações de sólidos suspensos totais acima de  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ . A elevada concentração de sólidos suspensos pode acarretar na diminuição da eficiência de remoção de fosfato e no grau de pureza da estruvita, além de favorecer uma morfologia irregular e quebrada dos cristais de estruvita (PING et al., 2016). Apesar da afirmação de que a formação de Estruvita sofre interferência quando os sólidos suspensos são superiores a  $1.000 \text{ mg L}^{-1}$ , estudos recentes demonstraram a viabilidade da recuperação de Estruvita a partir de dejetos de suínos, mesmo em altas concentração de sólidos ( $> 3000 \text{ mg L}^{-1}$ ), nos quais as partículas de sólidos suspensos não só não inibiram a formação de Estruvita, mas agiram como núcleos favorecendo a nucleação heterogênea. Entretanto, apesar da qualidade

do produto não ter sido afetada nesse experimento a presença dos sólidos nesse processo exige mais estudos (TARRAGÓ et al., 2018).

Outro fator que interfere no processo é a presença de íons em solução. Uma força iônica maior aumenta as interações eletrostáticas entre os íons do componente de Estruvita e outros íons, diminuindo assim, a atividade dos íons do componente de estruvita, e elevando a sua solubilidade (TAO; FATTAH; HUCHZERMEIER, 2016). Os efeitos de aglomeração em torno de íons carregados eletrostaticamente, tamanhos iônicos e mudanças no tamanho dos arranjos atômicos por meio de interações elétricas e pontes de hidrogênio, afetam as distâncias de ligação e a estabilidade da formação dos cristais (URBIC, 2014).

Tanto o pH quanto a força iônica são os principais fatores que afetam na precipitação de estruvita. A precipitação é controlada pelo pH porque as concentrações dos íons que formam a estruvita são todas dependentes do pH (ULUDAG-DEMIRER; DEMIRER; CHEN, 2005), sendo que, a sua solubilidade reduz à medida que o pH aumenta, alcançando uma faixa de solubilidade mínima em valores entre 8,5 e 12,0. Ocorre, portanto, um aumento de potencial de precipitação nesta faixa de valores de pH (CARMONA, 2017). Kabdaşlı, Tünay e Özcan (2009) mostraram que para valores de pH acima de 9,0 houve menor concentração residual de fosfato, ou seja, maior remoção deste elemento.

#### **2.4.2 Precipitação de estruvita na remoção de nitrogênio e de fósforo em águas residuárias**

A redução da concentração de fósforo nos efluentes é obrigatória, mas nem sempre é cumprida na maioria dos países (DE-BASHAN; BASHAN, 2004). No Brasil, a Resolução CONAMA n° 430, preconiza que os efluentes lançados nos corpos d'água não podem mudar a classe de qualidade de água do curso d'água. Entretanto, não existem normas específicas quanto ao lançamento de Fósforo nos mananciais (BRASIL, 2011).

Estudos têm demonstrado o reaproveitamento de nitrogênio e fósforo de águas residuárias na forma de fertilizante de Estruvita como uma estratégia de manejo sustentável (KUMAR; PAL, 2015). A produção eficiente e controlada de Estruvita pode ser economicamente benéfica devido ao seu potencial valor fertilizante. Portanto, a precipitação controlada e intencional de Estruvita tem sido apontada como um meio de 'coletar' o P, podendo aliviar o problema de escala e produzir um fertilizante de alto valor (KATAKI et al., 2016).

Para águas residuárias agroindustriais contendo fósforo em concentrações muito mais elevadas que as domésticas, uma alternativa para recuperar esse nutriente é por meio da precipitação de estruvita, que permite sua recuperação (YUAN; PRATT; BATSTONE, 2012).

No Brasil, o método aplicado para reaproveitar o P e o N, contidos em dejetos animais na agricultura, é a aplicação direta nos campos de produção. Entretanto, essa técnica pode se tornar inviável por causa dos elevados custos no transporte de grandes volumes de efluentes e dificuldades na aplicação (RECH, 2017).

Diante da preocupação em recuperar esses nutrientes, tem-se a necessidade de entender como os processos de tratamento de águas residuárias afetam a disponibilidade desses nutrientes no solo como fertilizantes, além da atuação da estruvita recuperada desses efluentes (PLAZA et al., 2007).

As pesquisas estão sendo realizadas para recuperar os nutrientes sobre a forma de estruvita em águas residuárias que apresentam elevadas concentrações de fósforo e nitrogênio, tais como as de criadouros de animais e de indústrias alimentícias e sobrenadantes de digestores anaeróbios de sistemas com remoção biológica de fósforo (LEDESMA, 2014).

O fósforo pode ser recuperado da água residuária por meio da cristalização da estruvita, que quando comparada com a remoção físico-química tradicional (precipitação com cálcio) e a remoção biológica do fósforo, é bem mais lucrativa devido à economia da redução de produtos químicos usados para a precipitação e a redução de produção de lodo de difícil desaguamento (SHU et al., 2006).

Kabdaşlı, Tünay e Özcan (2009) avaliaram a eficiência de remoção de amônio com a precipitação de estruvita aplicada a águas residuárias de abatedouros pré-tratado e tratada biologicamente por lodos ativados. Os experimentos de precipitação de estruvita foram realizados em laboratório. A adição química e ajuste de pH foram feitos sob condições de mistura rápida. Utilizou-se como fontes de magnésio e fosfato, respectivamente,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ . Para a condução da precipitação de estruvita o pH foi ajustado com NaOH para valores de 9,0 e 9,5. A concentração inicial de amônia de  $210 \text{ mg L}^{-1}$  foi reduzida para  $22 \text{ mg L}^{-1}$  em pH 9,5, utilizando doses estequiométricas de  $NH_4^+ : Mg : PO_4$  (1:1:1 mol) no efluente pré-tratado. Para as mesmas condições, a concentração inicial de amônia de  $155 \text{ mg L}^{-1}$  no efluente tratado foi reduzida para  $30 \text{ mg L}^{-1}$ .

Santos (2011b) usou o processo físico-químico de precipitação sob a forma de estruvita no tratamento de dejetos líquidos de suínos. As fontes de magnésio e fosfato foram

ácido fosfórico, fosfato de potássio, hidróxido de magnésio, óxido de magnésio e cloreto de amônia em diferentes concentrações. Para os experimentos com pH variando de 9,0 a 9,5 e com diferentes componentes químicos, a eficiência média de remoção do fósforo e do nitrogênio foram de 90 e 92%, respectivamente.

Castro et al. (2015a) demonstraram que houve a remoção de nutrientes, de efluente sintético rico em  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{P-PO}_4^{3-}$ , a partir da formação da estruvita. O reagente utilizado foi de um composto industrial com elevado teor de magnésia. O experimento foi realizado em escala laboratorial no reator cônico de leito fluidizado, operando com um pH entre 8,0 a 8,5 e sob distintas condições de alimentação, denominadas Etapa 1 ( $4,5\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ ) e Etapa 2 ( $1,8\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ ). Na Etapa 1, obteve-se remoções médias de 15% de  $\text{N-NH}_4^+$  e 96% de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ . Na Etapa 2, a remoção média de nutrientes atingiu valores de 26% de  $\text{N-NH}_4^+$  e 92% de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ . O resultado em termos da estequiometria da estruvita foi coerente, pois, em termos molares, os resultados tiveram uma razão estequiométrica  $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  muito próxima de 1,0. As análises dos sólidos obtidos comprovaram a formação de Estruvita, em considerável grau de pureza, potencializando-a como fertilizante.

Uludag-Demirer, Demirer e Chen (2005) estudaram a remoção de amônia por meio da precipitação de estruvita de efluentes de bovinocultura de leite tratado em reatores anaeróbios. Para forçar a formação de estruvita dos efluentes do reator anaeróbio, íons  $\text{Mg}^{2+}$  foram adicionados usando hidróxido de magnésio ( $\text{Mg(OH)}_2$ ) e cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). O pH inicial foi ajustado para 8,5 com NaOH e diferentes taxas estequiométricas de  $\text{Mg}^{2+}:\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$  foram testadas para determinar as concentrações necessárias de  $\text{Mg}^{2+}$  para remoção máxima de  $\text{NH}_4^+$  mantendo uma relação constante  $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ . Os resultados revelaram eficiências de remoção de amônia acima de 95%, devido à adição íons  $\text{Mg}^{2+}$  superiores a 0,06 M nos efluentes.

O poder fertilizante e a vantagem da utilização dos nutrientes de efluentes agroindustriais na forma de estruvita têm motivado o tratamento de efluentes por esta via e a sua utilização em maior escala. A estruvita se dissolve lentamente no ambiente para liberar nutrientes a uma taxa adequada para a absorção da cultura. Sua baixa solubilidade impede que a estruvita contribua para problemas relacionados com a fertilização, como a contaminação de águas subterrâneas e a geração de escoamento rico em nutrientes (NKOA, 2014).

Além disso, outras vantagens seriam o baixo índice de sal presente, diminuindo o risco de queimar as raízes das plantas e uma menor quantidade de íons de metais pesados do que os

presentes em fertilizantes comerciais, entretanto, é necessário o controle do teor de metais pesados dependendo das condições de onde a estruvita é formada (SURYAWANSHI; CHAUDHARI, 2014; LATIFIAN; LIU; MATTIASSONA, 2012).

## REFERÊNCIAS

- ALEM SOBRINHO, P.; JORDÃO, E. P. **Pós-Tratamento de efluentes de reatores anaeróbios** - Uma Análise crítica. Rio de Janeiro: PUC, 2015. p. 18.
- AMARAL, M. C. S. et al. Avaliação da biodegradabilidade anaeróbia de lixiviados de aterro sanitários. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 1, p. 38–45, 2008.
- AMORIM, F. de et al. Unidades Combinadas RAFA-SAC para tratamento de água residuária de suinocultura - Parte II nutrientes. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 6, p. 1149–1159, dez. 2015a.
- AMORIM, F. et al. Unidades combinadas RAFA-SAC para tratamento de água residuária de suinocultura – parte II nutrientes. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 5, p. 931–940, out. 2015b.
- AMORIM, F. D. E. **Unidades combinadas RAFA-SAC para tratamento de água residuária de suinocultura**. 2014. 86 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- ANA. Agência Nacional de Águas. **Atlas esgotos: despoluição de bacias hidrográficas**. Brasília, DF. 2017. Disponível em: <[http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/ATLASESGOTOSDespoluicaoodeBaciasHidrograficas-ResumoExecutivo\\_livro.pdf](http://arquivos.ana.gov.br/imprensa/publicacoes/ATLASESGOTOSDespoluicaoodeBaciasHidrograficas-ResumoExecutivo_livro.pdf)>. Acesso em: 29 jun. 2019.
- AQUINO, S. F. DE; SILVA, S. DE Q.; CHERNICHARO, C. A. L. Considerações Práticas sobre o teste de demanda química de Oxigênio (DQO) aplicado a Análise de Efluentes Anaeróbios. **Engenharia.sanitária.ambiental**, v. 11, n. 4, p. 295–304, 2006.
- ARCHELA, E. et al. Considerações sobre a geração de efluentes líquidos em centros urbanos. **Geografia**, v. 12, n. 1, p. 517–525, 2003.
- ATA, O. N. et al. Determination of ammonia removal from aqueous solution and volumetric mass transfer coefficient by microwave-assisted air stripping. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 13, n. 10, p. 2459–2466, 2016.
- BRASIL. Resolução CONAMA n° 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução n° 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA**. Brasília, 2011. Disponível em: <<http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>>. Acesso em: 12 maio 2018.
- BONMATÍ, A.; FLOTATS, X. Air stripping of ammonia from pig slurry: Characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion. **Waste Management**, v. 23, n. 3, p. 261–272, 2003.

BRAUN, A.; HILGEMANN, M. Avaliação de diferentes coagulantes para a remoção de Fósforo em efluente de indústria de laticínios. **Tecno-Lógica**, v. 18, p. 19–23, 2014.

BRITTON, A. T. **Pilot scale struvite recovery trials from a full-scale anaerobic digester supernatant at the city of Penticton advanced wastewater treatment plant.** 2002. 159 p. Dissertação (Mestrado) – Faculty of Graduate Studies, University of British Columbia, Columbia Britânica, 2002.

BUSTILLO-LECOMPTE, C. F.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse wastewater characteristics, treatment, and management in the meat processing industry: A review on trends and advances. **Journal of Environmental Management**, v. 161, p. 287–302, set. 2015.

BUSTILLO-LECOMPTE, C.; MEHRVAR, M. Slaughterhouse Wastewater: Treatment, Management and Resource Recovery. In: **Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery.** [s.l.] InTech, 2017.

CARMONA, J. C. **Recuperação de Nitrogênio e Fósforo na forma de Estruvita a partir de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto.** 2017. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

CASTRO, S. R. et al. Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 259–268, 2015a.

CASTRO, S. R. et al. Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 259–268, jun. 2015b.

CHANG, C.Y. et al. Microbial community analysis of an aerobic nitrifying-denitrifying MBR treating ABS resin wastewater. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 9, p. 5337–5344, maio 2011.

COSTA, M. S. S. M. et al. Compostagem de resíduos da indústria de desfibrilação de algodão. **Engenharia Agrícola**, v. 25, n. 2, p. 540-548, 2005.

CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 12, p. 2460–2468, 2011.

CRUZ-RODRIGUES, C. et al. Perfis cognitivos de crianças e adolescentes com dislexia na WISC-III. **Arquivos Brasileiros de Psicologia**, v. 66, n. 2, p. 17–35, 2014.

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



- DEL NERY, V. et al. Long-term performance and operational strategies of a poultry slaughterhouse waste stabilization pond system in a tropical climate. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 71, p. 7–14, fev. 2013.
- DEL NERY, V. et al. Poultry slaughterhouse wastewater treatment plant for high quality effluent. **Water Science and Technology**, v. 73, n. 2, p. 309–316, 28 jan. 2016.
- DING, W. et al. Effective swine wastewater treatment by combining microbial fuel cells with flocculation. **Chemosphere**, v. 182, p. 567–573, set. 2017.
- DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation , control and recovery. **Water Research**, v. 36, n. March, p. 3925–3940, 2002.
- FRANZEN, M. **Dinâmica do fósforo na interface água-sedimento em reservatórios**. 2009. 255 p. Dissertação (Doutorado em Recursos Hídricos e Saneamento) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2009.
- FANGMEIER, M.; GENNARI, A. Tratamento de Fósforo em Efluente Final com uso de Filtro De Carvão Ativado , Areia E Brita. **Revista Destaques Acadêmicos**, v. 7, n. 4, p. 102–108, 2015.
- FIA, R. et al. Start-up of anaerobic reactors for slaughterhouse wastewater treatment. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 2, p. 331–339, 2015.
- HERNÁNDEZ, D. et al. Treatment of agro-industrial wastewater using microalgae-bacteria consortium combined with anaerobic digestion of the produced biomass. **Bioresource Technology**, v. 135, p. 598–603, 2013.
- HUANG, H. et al. Simultaneous removal of ammonia Nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 302–310, jul. 2016c.
- JENSEN, P. D. et al. Anaerobic membrane bioreactors enable high rate treatment of slaughterhouse wastewater. **Biochemical Engineering Journal**, v. 97, p. 132–141, 2015.
- KABDAŞLI, I.; TÜNAY, O.; ÖZCAN, P. Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaughterhouse wastewaters. **Environmental Technology**, v. 30, n. 10, p. 1095–1101, set. 2009.
- KATAKI, S. et al. Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. **Waste Management**, v. 49, p. 437–454, 2016.
- KIM, H. S. et al. Enhancing Nitrogen removal of piggery wastewater by membrane bioreactor combined with nitrification reactor. **Desalination**, v. 223, n. 1–3, p. 194–204, 2008.

KUMAR, R.; PAL, P. Turning hazardous waste into value-added products: Production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 43, p. 59–70, 2013.

LATIFIAN, M.; LIU, J.; MATTIASSONA, B. Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 33, n. 24, p. 2691–2697, 2012.

LEDESMA, L. M. S. Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico. **Statewide Agricultural Land Use Baseline 2015**, v. 1, p. 156, 2014.

LEE, S.; MANQUIZ, M. C.; KIM, L.-H. Characteristics of contaminants in water and sediment of a constructed wetland treating piggery wastewater effluent. **Journal of Environmental Sciences**, v. 22, n. 6, p. 940–945, jun. 2010.

MARGUTI, A. L.; FERREIRA FILHO, S. S.; PIVELI, R. P. Otimização de processos físico-químicos na remoção de fósforo de esgotos sanitários por processos de precipitação química com cloreto férrico. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 13, n. 4, p. 395–404, dez. 2008.

MARONEZE, M. M. et al. A tecnologia de remoção de Fósforo: Gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Revista Ambiente e Água**, v. 9, n. 3, p. 445–458, 2014.

MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias de indústria de laticínios. **Engenharia Agrícola**, v. 32, n. 6, p. 1144–1155, 2012a.

MATOS, A. T.; FREITAS, W. DA S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias da suinocultura. **Revista Ambiente e Água**, v. 5, n. 2, p. 119–132, 2010.

MENEGAZ, R. C. Remoção físico-química de fósforo por floco-sedimentação aplicada ao pós-tratamento de efluente de abatedouro. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 13, n. 2, p. 227–255, 2011.

METCALF e EDDY. **Wastewater engineering: treatment and reuse**. 4. ed. New York: McGraw-Hill, 2003.

NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. **Open Chemistry Database**. 2015. Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/63356123#section=Related-Records>>. Acesso em: 17 maio 2018.

NKOA, R. Agricultural benefits and environmental risks of soil fertilization with anaerobic digestates: A review. **Agronomy for Sustainable Development**, v. 34, n. 2, p. 473–492, 2014.

- OLIVEIRA, J. F. et al. Percolate Quality in Soil Cultivated With Application of Wastewater From Swine Slaughterhouse and Dairy Products. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 6, p. 1222–1235, 2017.
- OHLINGER, K.N., YOUNG, T.M., SCHROEDER, E.D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. **ASCE J. Environment. Engineering.**, v. 125, p. 730–737, 1999.
- OZA, E. F. et al. Treatment of swine wastewater using anaerobic filters with different types of support media. **Bioscience Journal**, v. 35, n. 2, p. 561–569, 2019.
- PASTOR, L. et al. Sewage sludge management for Phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4817–4824, 2008.
- PING, Q. et al. Characterization of morphology and component of struvite pellets crystallized from sludge dewatering liquor: Effects of total suspended solid and phosphate concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 261–269, 2016.
- PLAZA, C. et al. Greenhouse Evaluation of Struvite and Sludges from Municipal Wastewater Treatment Works as Phosphorus Sources for Plants. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, n. 20, p. 8206–8212, 2007.
- QUEIROZ, L. M. et al. Aplicação de processos físico-químicos como alternativa de pré e pós-tratamento de lixiviados de aterros sanitários. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 16, n. 4, p. 403–410, 2011.
- RECH, I. **Estruvita: síntese, caracterização e avaliação para uso agrícola**. 2017. 81p. Dissertação (Doutorado em Ciências) - Universidade de São Paulo Escola Superior de Agricultura “Luiz de Queiroz”, Piracicaba, 2017. p. 34.
- ROSA, D. M. et al. Swine Wastewater: Impacts On Soil, Plant, and Leachate. **Engenharia Agrícola**, v. 37, n. 5, p. 928–939, set. 2017.
- RYU, H. D.; LEE, S. I. Struvite recovery from swine wastewater and its assessment as a fertilizer. **Environmental Engineering Research**, v. 21, n. 1, p. 29–35, 2016.
- SANTOS, H. A. P. **Recuperação da Amônia removida por processo de air stripping aplicado ao tratamento de lixiviados de aterro sanitário: Estudo em escala piloto**. 2011. 107 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Florianópolis, 2011a.
- SANTOS, W. R. B. DOS. **Remoção de Nitrogênio e Fósforo presente em efluentes agroindustriais pela precipitação de Estruvita**. 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011b.

- SANTOS, J. R. et al. Implantação de sistema alternativo para tratamento de esgoto doméstico associado a dejetos suínos em propriedades rurais. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 4., 2015, **Anais...** maio 2015a. p. 5–8.
- SANTOS, T. et al. Estudo do potencial de geração de biocombustíveis líquidos a partir de microalgas : Utilização de efluentes agroindustriais e domésticos no desenvolvimento da *Chlorella sp.* **Revista Ciência e Tecnologia**, p. 25–36, 2015b.
- SCHEEREN, M. B. et al. O processo ANAMMOX como alternativa para tratamento de águas residuárias, contendo alta concentração de Nitrogênio. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 15, n. 12, p. 1289–1297, 2011.
- SOUTO, G. D. B. **Lixiviado de aterros sanitários brasileiros - estudo de remoção do Nitrogênio Amoniacal por processo de arraste com ar (“stripping”)**. 2009. 371 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Hidráulica) - Universidade de São Paulo, USP, São Paulo, 2009.
- STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. **Water Research**, v. 35, n. 17, p. 4191–4199, 2001.
- SURYAWANSHI, V. B.; CHAUDHARI, R. T. Synthesis and characterization of struvite-k crystals by agar gel. **Journal of Crystallization Process and Technology**, v. 4, n. 4, p. 212–224, 2014.
- SCHUILING, R. D.; ANDRADE, A. Recovery of struvite from calf manure. **Environmental Technology (United Kingdom)**, v. 20, n. 7, p. 765–768, 1999.
- SHU, L. et al. An economic evaluation of Phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 2211–2216, 2006.
- 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, 2016.
- TARRAGÓ, E. et al. Effect of suspended solids and its role on struvite formation from digested manure. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 93, n. 9, p. 2758–2765, 2018.
- TEIXEIRA, R. M. **Remoção de Nitrogênio de efluentes da indústria frigorífica através da aplicação dos processos de nitrificação e desnitrificação em biorreatores utilizados em um sistema de lagoas de tratamento**. 2006. 148 p. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Santa Catarina, 2006, p. 154, 2006.

- ULUDAG-DEMIRER, S.; DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 12, p. 3667–3674, 2005.
- URBIC, T. Ions increase strength of hydrogen bond in water. **Chemical Physics Letters**, v. 610–611, p. 159–162, 2014.
- USGS. United States Geological Survey. **Mineral commodity summaries** – Phosphate rock 2010. Disponível em: <<https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>>. Acesso em: 10 mar. 2019.
- VINET, L.; ZHEDANOV, A. A “missing” family of classical orthogonal polynomials. U.S. **Geological Survey, Mineral Commodity Summaries**, n. 703, p. 124–125, 7 nov. 2017.
- VIVAN, M. et al. Eficiência da interação biodigestor e lagoas de estabilização na remoção de poluentes em dejetos de suínos. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 14, n. 3, p. 320–325, 2010.
- VON MUNCH, E.; BARR, K. Controlled struvite crystallization for removing Phosphorus from anaerobic digester side stream. **Water Research**, v. 35, n. 1, p. 151–159, 2001.
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das água e ao tratamento de esgotos**. 4. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014.v. 1.
- WAKI, M. et al. Treatment of swine wastewater in continuous activated sludge systems under different dissolved oxygen conditions: Reactor operation and evaluation using modelling. **Bioresource Technology**, v. 250, n. November 2017, p. 574–582, fev. 2018.
- YUAN, Z.; PRATT, S.; BATSTONE, D. J. Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. **Current Opinion in Biotechnology**, v. 23, n. 6, p. 878–883, 2012.
- ZAPATA, F., ROY, R. . Use of phosphate rocks for sustainable agriculture. **FAO fertilizer and plant nutrition bulletin**, v. 13, p. 170, 2004.
- ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, A. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 29–42, mar. 2016.

## **CAPÍTULO 2 - PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO EM EFLUENTES DE SUINOCULTURA E DE ABATEDOURO**

### **PRECIPITATION OF STRUVITE FOR REMOVAL OF NITROGEN AND PHOSPHORUS FROM SWINE AND SLAUGHTERHOUSE WASTEWATER**

#### **RESUMO**

As águas residuárias de suinocultura e de abatedouro de suínos apresentam elevadas cargas de nutrientes como Nitrogênio (N) e Fósforo (P), que precisam ser removidos para minimizar a degradação ambiental. O presente estudo teve como objetivo recuperar o P e o N de efluente de suinocultura e de abatedouro na forma do sal Estruvita, coletado em três pontos: após passar pelo tratamento preliminar (efluente pré-tratado), e após diferentes formas de tratamentos: anaeróbio (efluente tratado 1) e anaeróbio/aeróbio (efluente tratado 2) e, efluente de abatedouro coletado em dois pontos: após passar pelo tratamento preliminar (efluente pré-tratado) e após o tratamento em lagoa facultativa (efluente tratado). Inicialmente, o pH das amostras foi ajustado para 9,5. Foram realizados três ensaios em jarrest (400 rpm,  $1.285\text{ s}^{-1}$  por 15 min) variando a relação estequiométrica:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  1:1 (ensaio 1),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  1,6:1 (ensaio 2), e  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  e  $\text{N-NH}_4^+$  1:1:1 (ensaio 3). Após 15 min., desligou-se o equipamento jarrest, e as amostras do sobrenadante foram coletadas aos 20, 40, 60, 80, 100 e 120 min., para análise de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ . Os resultados observados evidenciam uma forma eficiente de remoção de Fosfato tanto de efluentes pré-tratados quanto tratados de suinocultura e de abatedouro. As maiores eficiências de remoção de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  após 120 minutos foram para os efluentes tratados (> 90%), no ensaio 3. Conclui-se que a precipitação de Estruvita é eficiente para a remoção de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  nos efluentes de suinocultura e de abatedouro e representa uma alternativa de pós-tratamento para efluentes agroindustriais ricos em Fósforo.

**Palavras-chave:** Efluentes Agroindustriais. Tratamento Terciário. Fosfato. Precipitação Química.

## ABSTRACT

Swine and slaughterhouse wastewater have high nutrient loads such as Nitrogen (N) and Phosphorus (P), which need to be removed to minimize environmental degradation. The present study aimed to recover P and N as struvite salt in swine and slaughterhouse effluent collected at three points: after undergoing preliminary treatment (pretreated effluent); and after different forms of treatments: anaerobic (treated effluent 1); and anaerobic / aerobic (treated effluent 2); and slaughterhouse effluent collected at two points: after undergoing preliminary treatment (pretreated effluent); and after treatment in facultative pond (treated effluent). Initially, the pH of the samples was adjusted to around 9.5. Three tests were performed in jarrest (400 rpm, approximately  $1,285 \text{ s}^{-1}$  for 15 min) varying the stoichiometric ratio:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  1: 1 (test 1),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$ : 1.6: 1. (test 2), and  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  and  $\text{N-NH}_4^+$  1: 1: 1 (test 3). After 15 min, the equipment jarrest was turned off and supernatant samples were collected at 20, 40, 60, 80, 100 and 120 min for  $\text{P-PO}_4^{3-}$  analysis. The observed results show an efficient way of phosphate removal from both pretreated and treated swine and slaughterhouse effluents. The highest efficiencies of  $\text{P-PO}_4^{3-}$  removal after 120 minutes were for treated effluents (> 90%) in test 3. It is concluded that struvite precipitation is efficient for  $\text{P-PO}_4^{3-}$  removal in swine effluents and slaughterhouse, and an alternative post-treatment for Phosphorus-rich industrial wastewater.

**Keywords:** Agroindustrial Effluents. Tertiary treatment. Phosphate. Chemical precipitation.

## 1 INTRODUÇÃO

Um dos grandes problemas ambientais atuais é a contaminação das águas, principalmente com o despejo de efluentes em corpos d'água sem tratamento ou tratados de forma inadequada (SANTOS et al., 2015a). Os efluentes gerados no processo de criação e de abate de suínos têm elevado potencial poluidor (FIA et al., 2015; MATOS; ABRAHÃO; LO MONACO, 2012) e que necessitam de um tratamento antes de sua disposição final.

O setor agroindustrial brasileiro é uma das atividades socioeconômicas que geram grandes quantidades de empregos. Em 2015, foi gerado cerca de 35 mil empregos com a suinocultura, a expectativa para 2019 é que essa demanda cresça, para atender a demanda da China que desde 2018 sofre com um sério surto de peste suína, afetando toda a sua cadeia de produção. Em 2018 a produção de carne suína no país foi de 3,75 milhões de toneladas, somente a exportação movimentou US\$1,626 milhões no país (ABCS, 2016; ABPA, 2018).

As águas residuárias agroindustriais como as de suinocultura e de abatedouro apresentam elevada carga orgânica e de nutrientes como nitrogênio (N) e fósforo (P), sendo necessário uma unidade de tratamento complementar ao tratamento secundário (AMORIM et al., 2014). Os tratamentos biológicos convencionais são economicamente interessantes para grandes volumes desses efluentes, mas nem sempre alcançam a eficiência desejada devido às altas concentrações de nutrientes presentes nesses efluentes (KUMAR; PAL, 2013).

O P é um dos elementos essenciais aos seres vivos, e importante no desenvolvimento das sociedades, uma vez que uma enorme quantidade de fósforo, que é um macronutriente, é utilizada em fertilizantes agrícolas e também nas agroindústrias (ZHANG et al., 2013). No entanto, as reservas de P utilizado na produção de fertilizante estão se esgotando (ROUFF; JUAREZ, 2014). Estima-se que o pico de consumo do P ocorrerá até 2035, após o qual a demanda ultrapassaria a oferta (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009). Embora a escassez global de P seja, provavelmente, um dos maiores desafios do século 21, é possível evitar uma crise com ações sustentáveis. É preciso, portanto, melhorar a eficiência do uso e reutilização desse elemento (CORDELL et al., 2011), sendo assim, o desenvolvimento de novas técnicas que permitam a recuperação de nutrientes e a melhoria da eficiência dos tratamentos de efluentes agroindustriais é essencial.

Entre as várias formas existentes para a recuperação de P encontra-se o método físico-químico de cristalização de estruvita (fosfato de magnésio e amônio). Este método é viável



para recuperar nutrientes, principalmente o N e o P, de águas residuárias de suinocultura e de abatedouro (HUANG; JIANG; DING, 2014; JENSEN et al., 2014).

A estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) é um cristal branco de estrutura ortorrômbica. A recuperação desse cristal a partir de águas residuárias consiste na reação e formação de cristalinicos de estruvita, nos quais as águas residuárias sofrerão aumento de pH, redução na força dos íons e a formação dos cristais (HUANG; JIANG; DING, 2014). Os efluentes de suinocultura e de abatedouro são ricos em fósforo e nitrogênio, mas o teor de magnésio é baixo (HUANG et al., 2016c). Portanto, é necessário adicionar magnésio a esses efluentes para alcançar a proporção molar desejada (1:1:1) de P, N e Mg para a formação do cristal de estruvita (TADDEO; KOLPPO; LEPIST, 2016).

Nesse sentido, o presente estudo teve como objetivo a análise na possibilidade de recuperação do fósforo e o nitrogênio na forma do sal estruvita, em efluente de suinocultura e de abatedouro de suínos como tratamento terciário alternativo às tecnologias usadas atualmente no Brasil.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Caracterização dos efluentes de suinocultura e de abatedouro

O experimento foi conduzido no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias do Setor de Engenharia Ambiental e Sanitária do Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento, na Universidade Federal de Lavras, em Lavras, Minas Gerais, com coordenadas geográficas de 21° 14' latitude sul e 45° 00' longitude oeste, e a altitude média de 920 m. A água residuária da suinocultura (ARS) foi proveniente de dois locais diferentes, todos localizados em Lavras, MG: 1) após passar pelo tratamento preliminar em grade e desarenador (efluente pré-tratado); 2) após tratamento em biodigestor seguido por lagoa de estabilização (efluente tratado 1) e; 3) após tratamento em reator UASB, biofiltro aerado submerso e sistema alagado construído (efluente tratado 2), sendo usado o capim-tifton 85 (*Cynodon spp.*). O efluente de abatedouro de suíno foi coletado em dois diferentes pontos: 1) após passar pelo tratamento preliminar em grade e desarenador (efluente pré-tratado); 2) após o tratamento secundário em lagoa facultativa (efluente tratado). Os efluentes foram caracterizados quanto ao pH e a condutividade elétrica, por potenciometria, sólidos totais, sólidos totais fixos e voláteis, sólidos suspensos e sólidos suspensos fixos e voláteis, por gravimetria, e quanto a presença de matéria orgânica na forma de DQO, pelo método do refluxo fechado, Fósforo disponível, por colorimetria, e Nitrogênio Amoniacal, pelo método microKjeldahl apenas com destilação e Magnésio disponível em absorção atômica de chama (APHA; AWWA; WEF, 2005). A caracterização inicial do efluente de abatedouro e de suinocultura está apresentada na Tabela 1, respectivamente.

Tabela 1 - Características médias dos efluentes de abatedouro e de suinocultura utilizados nos ensaios de remoção de nutrientes por precipitação de Estruvita.

Variáveis	Abatedouro		Suinocultura		
	Efluente Pré-tratado	Efluente Tratado	Efluente Pré-tratado	Efluente Tratado 1	Efluente Tratado 2
pH	7,4	7,7	6,8	8,1	7,8
CE (dS m <sup>-1</sup> )	0,8	1,7	9,7	8,8	2,4
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	48,0	84,3	615,1	476,3	45,1
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	42,0	23,0	198,2	25,9	42,3
Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,2	0,3	0,6	0,2	0,3
ST (mg L <sup>-1</sup> )	2666,0	715,0	8481,0	4402,0	1312,0
STF (mg L <sup>-1</sup> )	2216,0	284,0	3943,0	1514,0	462,0
SVT (mg L <sup>-1</sup> )	450,0	452,0	4538,0	3037,0	851,0
SST (mg L <sup>-1</sup> )	1551,0	617,0	7764,0	3892,0	1235,0
SSF (mg L <sup>-1</sup> )	1238,0	211,0	3677,0	1244,0	409,0
SSV (mg L <sup>-1</sup> )	313,0	438,0	4087,0	2837,0	826,0
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	14872,0	1079,0	21763,0	5063,0	566,0

Sendo: CE – Condutividade elétrica; N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Nitrogênio Amoniacal; P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - Fosfato; Mg<sup>2+</sup> - Magnésio disponível; ST- Sólidos Totais; STF- Sólidos Totais Fixos; SVT – Sólidos Voláteis Totais; SST- Sólidos Suspensos Totais; SSF- Sólidos Suspensos Fixos; SSV – Sólidos Suspensos Voláteis; DQO – Demanda Química de Oxigênio.

Fonte: Da autora (2019).

## 2.2 Procedimento experimental

O ensaio com os efluentes pré-tratados e tratados justificam-se, pois, a presença de impurezas ou concentração de íons não participantes da reação química de precipitação da Estruvita pode interferir no processo (LE CORRE et al., 2007).

O procedimento para os ensaios de precipitação de Estruvita em aparelho de jar test, realizados em triplicata, consistiu na seguinte sequência: foi transferido 1,0 L do efluente com seu pH devidamente corrigido (pH 9,5 ± 0,2) com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> (LIU et al., 2011), para cada um dos jarros; em seguida, para cada efluente pré-tratado e tratado, foi adicionado óxido de Magnésio (MgO), e, se necessário, avaliada a caracterização do efluente (TABELA 1), sais fosfato de potássio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) (GUADIE et al., 2014) para obter três tipos de ensaio: 1) relação estequiométrica entre Mg<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 1:1, 2) relação estequiométrica entre PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e Mg<sup>2+</sup> 1,6:1 e 3) relação estequiométrica entre Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:1:1 (TABELA 2).

Para o ensaio de precipitação de estruvita, a velocidade de rotação do jarrest foi

ajustada para mistura rápida, com rotação de 400 rpm e gradiente de velocidade de aproximadamente  $1.285 \text{ s}^{-1}$ , mantida pelo período de 15 min.; após este período, deixou-se a solução decantar e as amostras do sobrenadante foram coletadas em períodos de tempos regulares (20, 40, 60, 80, 100 e 120 min.), em cada jarro, para posterior análise de fósforo disponível e nitrogênio amoniacal (APHA; AWWA; WEF, 2005), além disso, foi medido o pH ao longo do ensaio de 120 min. As amostras foram realizadas em triplicatas.

Tabela 2 - Tipos de ensaio realizado para a precipitação de Estruvita do efluente de suinocultura e abatedouro de suínos.

Efluentes	Abatedouro			Suinocultura				
	pH	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	pH	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
		P:Mg	P:Mg	P:N:Mg		P:Mg	P:Mg	P:N:Mg
Pré-tratado	9,5± 0,2	1:1	1,6:1	1:1:1	9,5± 0,3	1:1	1,6:1	1:1:1
Tratado ou Tratado 1	9,5± 0,2	1:1	1,6:1	1:1:1	9,5± 0,3	1:1	1,6:1	1:1:1
Tratado 2	-	-	-	-	9,5± 0,3	1:1	1,6:1	1:1:1

Sendo: Efluente de abatedouro: Pré-tratado (efluente após passar pelo tratamento preliminar em grade e desarenador); Tratado (efluente após o tratamento secundário em lagoa facultativa). Efluente de suinocultura: Pré-tratado (efluente após passar pelo tratamento preliminar em grade e desarenador); Tratado 1 (efluente após tratamento em biodigestor seguido por lagoa de estabilização); Tratado 2 (efluente após tratamento em reator UASB, biofiltro aerado submerso e sistema alagado construído).

Fonte: Da autora (2019).

### **3 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **3.1 Análise de remoção de fósforo e de nitrogênio**

A Tabela 3 apresenta a concentração de fosfato antes e após o ensaio de 120 minutos, e eficiência de remoção de fósforo disponível ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), dos diferentes ensaios de precipitação de estruvita, de acordo com o teste de Tukey a 5% de significância.

Tabela 3 - Concentração de fosfato antes (inicial) e após os 120 minutos (final), e eficiência de remoção, dos diferentes ensaios de precipitação de Estruvita com variação estequiométrica dos nutrientes, com efluentes de suinocultura e de abatedouro.

Pontos de coleta	Fosfato	Ensaio		
		P:Mg (1:1)	P:Mg (1,6:1)	P:N:Mg (1:1:1)
Suinocultura				
Pré-tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	198,2 a (p: 0,001)	207,2 a (p: 0,0003)	613,8 a (p: 0,0003)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	23,2 b (p: 0,001)	5,2 b (p: 0,0003)	42,1 b (p: 0,0003)
	Eficiência (%)	88 a (p: 0,04; 0,3)	97 b (p: 0,04; 0,3)	93 ab (p: 0,3; 0,3)
Tratado 1	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	29,5 a (p: 0,001)	27,6 a (p: 0,0004)	495,0 a (p: 0,0002)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	8,1 b (p: 0,001)	7,4 b (p: 0,0004)	31,4 b (p: 0,0002)
	Eficiência (%)	72 a (p: 1,0; 0,01)	72 a (p: 1,0; 0,01)	94 b (p: 0,01; 0,01)
Tratado 2	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	45,8 a (p: 0,002)	43,3 a (p: 0,04)	62,3 a (p: 0,03)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	19,9 b (p: 0,002)	16,9 b (p: 0,04)	15,4 b (p: 0,03)
	Eficiência (%)	55 a (p: 1,0; 0,4)	63 a (p: 1,0; 1,0)	72 a (p: 0,4; 1,0)
Abatedouro				
Pré-tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	42,4 a (p: 0,1)	43,3 a (p: 0,03)	44,6 a (p: 0,1)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	17,4 a (p: 0,1)	20,4 b (p: 0,03)	19,9 a (p: 0,1)
	Eficiência (%)	60 a (p: 0,6; 0,8)	51 a (p: 0,6; 0,9)	55 a (p: 0,8; 0,9)
Tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	24,8 a (p: 0,01)	24,8 a (p: 0,04)	85,3 a (p: 0,001)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	7,6 b (p: 0,01)	4,3 b (p: 0,04)	8,6 b (p: 0,001)
	Eficiência (%)	69 a (p: 0,8; 0,5)	82 a (p: 0,8; 0,9)	90 a (p: 0,5; 0,9)

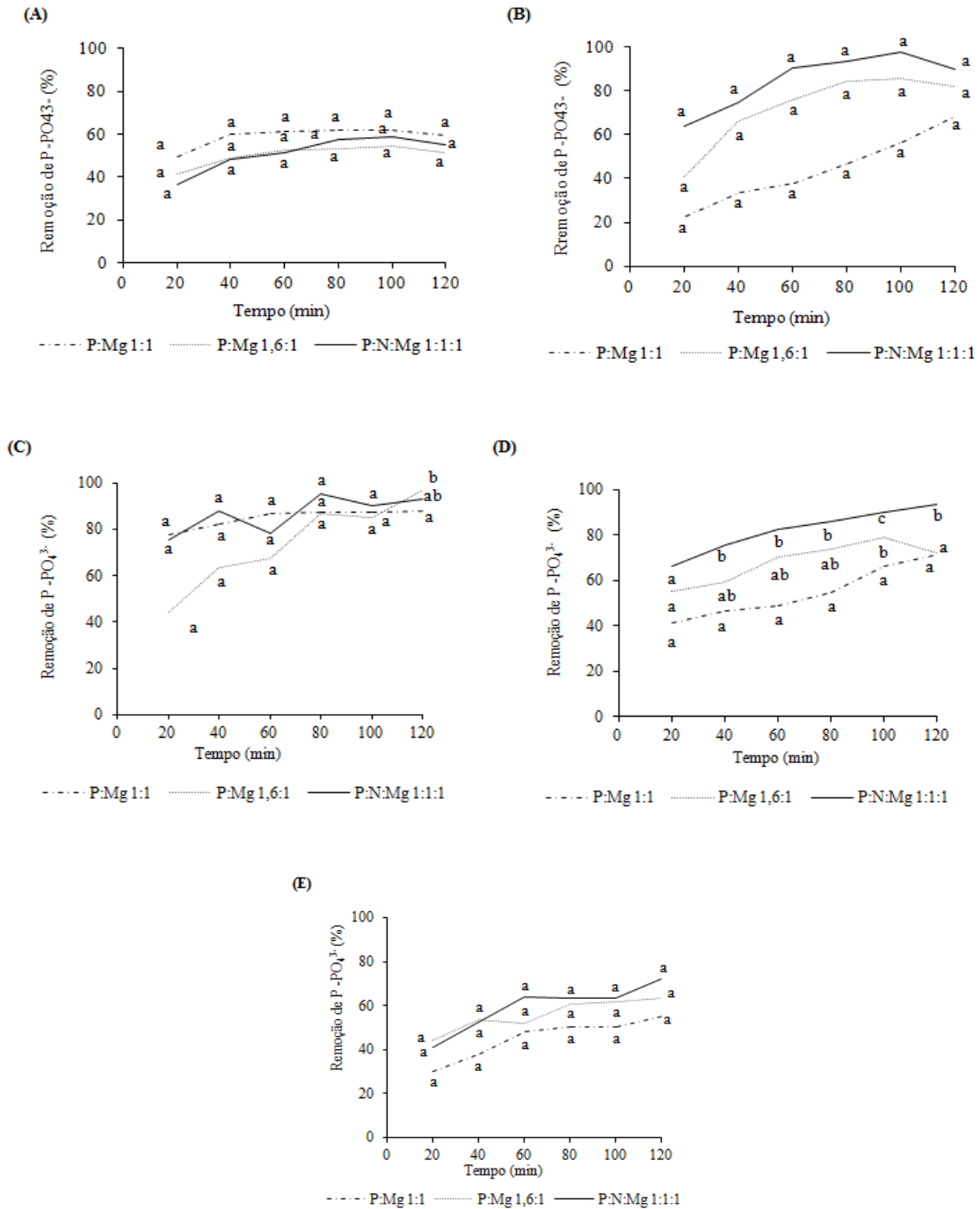
Concentrações iniciais e finais com mesma letra na coluna, e eficiências com mesma letra na linha, não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2019).

A Figura 1 representa a eficiência de remoção de fósforo disponível (P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) dos efluentes de abatedouro e de suinocultura após variação da relação estequiométrica no ensaio de precipitação de estruvita. Observa-se na referida figura que, para o efluente tratado de

abatedouro, obteve uma maior eficiência de remoção de fosfato (FIGURA 1b), com um valor de eficiência de 98%, sem diferença estatística entre os ensaios e, para o efluente tratado 1 de suinocultura, a melhor remoção alcançada foi de 94% (FIGURA 1d), com diferença significativa no ensaio 3, comparado com os outros ensaios. Os efluentes com melhores eficiências de remoção de fosfato foram o do ensaio com relação estequiométrica 1:1:1. Para os efluentes pré-tratados, apesar de boas remoções de P, pode ter ocorrido a interferência dos sólidos presentes no meio (PING et al., 2016). Fato este, observado na Tabela 1, a qual apresenta valores elevados de sólidos suspensos totais (SST) para efluentes pré-tratados de ambos os efluentes (suinocultura e abatedouro), acima de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ , e para os efluentes tratados esse valor é bem inferior.

Figura 1 - Eficiência de remoção de fosfato ( $P-PO_4^{3-}$ ) após variação da relação estequiométrica nos efluentes de abatedouro pré-tratado (a) e tratado (b) e suinocultura pré-tratado (c), tratado 1 (d) e tratado 2 (e), com o tempo de coleta do sobrenadante.



Eficiências com mesma letra na linha não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2019).



Diversos estudos mostram que, com o processo de precipitação de Estruvita, é possível recuperar em até 90% de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  (GERHARDT; REISDORFER; CARDOSO, 2018; CASTRO et al., 2015a; KATAKI et al., 2016).

Kwon et al. (2017) e Rahman et al. (2011) relataram uma elevada eficiência de remoção de Fosfato de 98 e 93%, respectivamente, em efluentes de suinocultura, e Yilmaz et al. (2008), em seu trabalho, obtiveram uma eficiência de 98% em efluente de abatedouro de suínos. Além disso, comparado com as outras relações estequiométricas, a relação  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  e  $\text{N-NH}_4^+$  de 1:1:1 foi a que se mostrou mais eficiente (HUANG et al., 2014).

Nos ensaios com efluentes de suinocultura, a eficiência de remoção de  $\text{P-PO}_4^{3-}$  aumentou ao longo dos 120 minutos de realização dos ensaios (FIGURAS 1C, D e E). Para o efluente de abatedouro, verificou-se variações de concentração de fosfato ao longo dos ensaios, e uma tendência de aumento nos valores de remoção de fosfato no final dos ensaios (FIGURAS 1A e B), o que pode estar relacionado à variação de pH do meio, como observado no ensaio, a variação do pH foi maior no início do tratamento, principalmente para o efluente de abatedouro pré-tratado, que demonstrou uma eficiência de remoção de fosfato menor que o efluente de abatedouro tratado.

A redução do pH pode influenciar na solubilização da estruvita, pois, durante a precipitação da mesma, o pH está relacionado aos mecanismos da reação, como a liberação de prótons resultantes do equilíbrio do P na molécula da estruvita, e pela fixação do nitrogênio amoniacal, podendo causar a solubilização da estruvita no meio novamente (FANG et al., 2016; LEE; KUMAR; JEON, 2016; ROMERO-GÜIZA et al., 2015). Assim, o efluente de suinocultura parece ter tido um maior efeito tampão no meio, com melhores resultados finais de remoção de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ .

Além da remoção de  $\text{P-PO}_4^{3-}$ , observou-se uma considerável remoção de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ), após o tempo total do ensaio de 120 minutos. As eficiências médias de remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  dos diferentes ensaios de precipitação de estruvita e suas concentrações iniciais e finais de cada ponto de coleta avaliadas estatisticamente dos efluentes de suinocultura e abatedouro estão apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Concentração de nitrogênio amoniacal antes (inicial) e após os 120 minutos (final), e eficiência de remoção, dos diferentes ensaios de precipitação de Estruvita com variação estequiométrica dos nutrientes, com efluentes de suinocultura e de abatedouro.

Pontos de coleta	Nitrogênio Amoniacal	Ensaio		
		P:Mg (1:1)	P:Mg (1,6:1)	P:N:Mg (1:1:1)
Suinocultura				
Pré-tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	615,1 a (p: 0,2)	604,4 a (p: 0,3)	615,1 a (p: 0,03)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	537,3 a (p: 0,2)	545,0 a (p: 0,3)	494,6 b (p: 0,03)
	Eficiência (%)	13 a (p: 0,9; 0,7)	10 a (p: 0,9; 0,5)	20 a (p: 0,7; 0,5)
Tratado 1	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	500,9 a (p: 0,1)	500,9 a (p: 0,1)	485,3 a (p: 0,01)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	465,9 a (p: 0,1)	449,9 a (p: 0,1)	372,2 b (p: 0,01)
	Eficiência (%)	7 a (p: 0,8; 0,03)	10 ab (p: 0,8; 0,1)	23 b (p: 0,03; 0,1)
Tratado 2	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	54,4 a (p: 0,2)	54,4 a (p: 0,3)	60,5 a (p: 0,1)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	20,9 a (p: 0,2)	29,7 a (p: 0,3)	26,2 a (p: 0,1)
	Eficiência (%)	56 a (p: 0,7; 1,0)	42 a (p: 0,7; 0,8)	53 a (p: 1,0; 0,8)
Abatedouro				
Pré-tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	48,0 a (p: 0,1)	48,0 a (p: 0,1)	54,3 a (p: 0,03)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	34,7 a (p: 0,1)	36,7 a (p: 0,1)	39,5 b (p: 0,03)
	Eficiência (%)	34 a (p: 1,0; 1,0)	32 a (p: 1,0; 0,9)	35 a (p: 1,0; 0,9)
Tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	84,3 a (p: 0,01)	84,3 a (p: 0,01)	84,3 a (p: 0,003)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	56,3 b (p: 0,01)	61,0 b (p: 0,01)	59,4 b (p: 0,003)
	Eficiência (%)	33 a (p: 0,7; 0,9)	27 a (p: 0,7; 1,0)	29 a (p: 0,9; 1,0)

Concentrações iniciais e finais com mesma letra na coluna, e eficiências com mesma letra na linha, não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2019).

Para o efluente pré-tratado de suinocultura, verificou-se uma eficiência média de remoção de N dos três ensaios de 14% e o de abatedouro de suínos de 34%, sem diferença

significativa entre os ensaios em ambos os efluentes. Os ensaios que apresentaram maiores valores de eficiência de remoção de N, para ambos os efluentes, foram os que utilizaram a relação  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $N-NH_4^+$  de 1:1:1. Os efluentes tratados 1 e 2 de suinocultura apresentaram uma eficiência média de remoção de N de 32%, considerando todos os ensaios com variação da concentração molar dos nutrientes. O efluente que apresentou maiores valores de eficiência de remoção de N foi o efluente tratado 2 (após tratamento em reator UASB, biofiltro aerado submerso e sistema alagado construído), com valores de eficiência acima de 50% em todos os ensaios. O efluente tratado de abatedouro apresentou eficiência média de remoção de  $N-NH_4^+$  dos ensaios de 30%. Apenas o efluente de suinocultura tratado 1 apresentou diferença significativa na eficiência de remoção de N entre os ensaios.

Os estudos realizados por Kwon et al. (2017) e Rahman et al. (2011) demonstraram menores valores de eficiência de remoção de Amônia, 11% e 31%, respectivamente, para efluentes de suinocultura. A baixa remoção de  $N-NH_4^+$  pode ser explicada pela possível queda do pH observada durante o ensaio. Segundo Carmona (2017) e Li et al. (2012), à medida que o pH diminui, a solubilidade da estruvita no meio aumenta, inibindo sua cristalização e precipitação.

Portanto, no ponto de vista do tratamento, a técnica de precipitação de estruvita pode requerer uma necessidade de tratamentos adicionais para remoção de nitrogênio amoniacal (KWON et al., 2017), apesar dos bons resultados observados no presente estudo com os efluentes de suinocultura.

### **3.2 Análise de demanda química de oxigênio (DQO)**

A Tabela 5 representa a variação de concentração de DQO antes e depois do ensaio de precipitação de estruvita, bem como as eficiências de remoção. A avaliação da DQO é importante para quantificar os compostos orgânicos presentes nos efluentes de suinocultura e de abatedouro (WAN et al., 2016), evidenciando a técnica de precipitação de estruvita como um tratamento terciário para a remoção de nutrientes (N e P).

Tabela 5 - Concentração de DQO antes (inicial) e após os 120 minutos (final), e eficiência de remoção, dos diferentes ensaios de precipitação de estruvita com variação estequiométrica dos nutrientes, com efluentes de suinocultura e de abatedouro.

Pontos de coleta	DQO	Ensaio		
		P:Mg (1:1)	P:Mg (1,6:1)	P:N:Mg (1:1:1)
Suinocultura				
Pré-tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	21763,5 a (p: 0,8)	25451,4 a (p: 0,8)	21763,5 a (p: 0,8)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	19045,6 a (p: 0,8)	21008,2 a (p: 0,8)	19210,1 a (p: 0,8)
	Eficiência (%)	14 a (p: 1,0; 0,9)	13 a (p: 1,0; 0,9)	16 a (p: 0,9; 0,9)
Tratado 1	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	5270,5 a (p: 0,3)	5642,9 a (p: 0,2)	5178,6 a (p: 0,2)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	4356,9 a (p: 0,3)	4429,1 a (p: 0,2)	4348,7 a (p: 0,2)
	Eficiência (%)	18 a (p: 0,9; 1,0)	21 a (p: 0,9; 0,8)	15 a (p: 1,0; 0,8)
Tratado 2	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	565,9 a (p: 0,8)	565,9 a (p: 0,9)	598,2 a (p: 0,6)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	532,7 a (p: 0,8)	531,8 a (p: 0,9)	548,5 a (p: 0,6)
	Eficiência (%)	5 a (p: 0,9; 0,9)	7 a (p: 0,9; 1,0)	8 a (p: 0,9; 1,0)
Abatedouro				
Pré-tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	14871,8 a (p: 0,4)	14871,8 a (p: 0,1)	14871,8 a (p: 0,1)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	12736,0 a (p: 0,4)	9438,1 a (p: 0,1)	10617,8 a (p: 0,1)
	Eficiência (%)	14 a (p: 0,02; 0,1)	38 b (p: 0,02; 0,4)	29 ab (p: 0,1; 0,4)
Tratado	Inicial (mg L <sup>-1</sup> )	1078,8 a (p: 0,1)	1078,8 a (p: 0,1)	1078,8 a (p: 0,1)
	Final (mg L <sup>-1</sup> )	887,1 a (p: 0,1)	837,5 a (p: 0,1)	832 a (p: 0,1)
	Eficiência (%)	18 a (p: 0,9; 0,9)	22 a (p: 0,9; 1,0)	23 a (p: 0,9; 1,0)

Concentrações iniciais e finais com mesma letra na coluna, e eficiências com mesma letra na linha, não diferiram estatisticamente pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2019).

Na Tabela 5, observa-se que as concentrações de DQO antes e após os ensaios de cada efluente não variaram estatisticamente, bem como as eficiências de remoção de DQO de cada efluente, não tiveram diferença significativa entre os ensaios. Assim, a precipitação de sólidos

orgânicos foi pequena, destacando-se a maior remoção de DQO no efluente de abatedouro em relação ao de suinocultura.

A estruvita é composta por sólidos inorgânicos, assim, pode-se dizer que há a possibilidade da precipitação de estruvita durante o experimento. O efluente de suinocultura tratado 2 foi o que menos teve variação na concentração de DQO, e foi o que obteve maiores valores de eficiência de remoção de Nitrogênio Amoniacal em todos os ensaios. Sendo assim, o grau de pureza da estruvita precipitada após os seus ensaios, pode ser maior do que o dos outros efluentes.

#### 4 CONCLUSÕES

Conclui-se com o presente trabalho, que a precipitação de estruvita é eficiente para a remoção de  $P-PO_4^{3-}$ , com eficiências de até 97% de Fósforo na forma de Fosfato nos efluentes tratados de suinocultura e de até 93% em efluentes tratados de abatedouro. Estes valores se mostram bem satisfatórios e uma alternativa de pós-tratamento para efluentes agroindustriais ricos em nutrientes, tais como, P e N. Além disso, comparado com as outras relações estequiométricas, a relação  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$  de 1:1:1 foi a que se mostrou mais eficiente na maioria das amostras.

A remoção de nitrogênio amoniacal e de fosfato, foram maiores em efluentes de suinocultura e de abatedouro já com um tipo de tratamento prévio, sendo possível usar essa técnica como um tratamento terciário, para reaproveitar esses nutrientes que são precipitados em forma de estruvita.

## REFERÊNCIAS

- ABCS. Associação Brasileira dos Criadores de Suínos. **Mapeamento da suinocultura brasileira**. 1. ed. Brasília: SEBRAE, 2016. Disponível em: <[http://www.abcs.org.br/attachments/-01\\_Mapeamento\\_COMPLETO\\_bloq.pdf](http://www.abcs.org.br/attachments/-01_Mapeamento_COMPLETO_bloq.pdf)>. Acesso em: 15 jun. 2019.
- ABPA. Associação Brasileira de Proteína Animal. **Relatório Anual 2018**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://abpa-br.com.br/storage/files/relatorio-anual-2018.pdf>>. Acesso em: 15 jun. 2019.
- AMORIM, F. D. E. **Unidades combinadas RAFA-SAC para tratamento de água residuária de suinocultura**. 2014. 86 p. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos em Sistemas Agrícolas) - Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2014.
- APHA; AWWA; WEF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**, 21th. Ed. Washington. DC.: APHA/AWWA/WEF, 2005.
- CARMONA, J. C. **Recuperação de Nitrogênio e Fósforo na forma de Estruvita a partir de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto**. 2017. 125 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.
- CASTRO, S. R. et al. Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 259–268, 2015a.
- CORDELL, D. et al. Towards global Phosphorus security: A systems framework for Phosphorus recovery and reuse options. **Chemosphere**, v. 84, n. 6, p. 747–758, 2011.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J.-O.; WHITE, S. The story of Phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292–305, 2009.
- FANG, C. et al. Phosphate enhance recovery from wastewater by mechanism analysis and optimization of struvite settleability in fluidized bed reactor. **Scientific Reports**, v. 6, p. 1–10, 2016.
- FIA, R. et al. Start-up of anaerobic reactors for slaughterhouse wastewater treatment. **Engenharia Agrícola**, v. 35, n. 2, p. 331–339, 2015.
- GERHARDT, R.; REISDORFER, G.; CARDOSO, M. G. Remoção de Nitrogênio e fósforo de efluente industrial através da precipitação de estruvita. **Tecno-Lógica**, v. 22, n. 1, p. 35–40, 2018.
- GUADIE, A. et al. Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 4, p. 765–774, 2014.

- HUANG, H. et al. Treatment of swine wastewater combined with MgO-saponification wastewater by struvite precipitation technology. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 418–425, 2014.
- HUANG, H. et al. Simultaneous removal of ammonia Nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. **Journal of Cleaner Production**, v. 127, p. 302–310, jul. 2016c.
- HUANG, H.; JIANG, Y.; DING, L. Bioresource Technology Recovery and removal of ammonia – Nitrogen and phosphate from swine wastewater by internal recycling of struvite chlorination product. **Bioresource Technology**, v. 172, p. 253–259, 2014.
- JENSEN, P. D. et al. Analysis of the potential to recover energy and nutrient resources from cattle slaughterhouses in Australia by employing anaerobic digestion. **Applied Energy**, v. 136, p. 23–31, 2014.
- KATAKI, S. et al. Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. **Waste Management**, v. 49, p. 437–454, 2016.
- KUMAR, R.; PAL, P. Turning hazardous waste into value-added products: Production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 43, p. 59–70, 2013.
- KWON, G. et al. Recovery of ammonia through struvite production using anaerobic digestate of piggery wastewater and leachate of sewage sludge ash. **Environmental Technology**, v. 39, n. 7, p. 831–842, 3 2017.
- LE CORRE, K. S. et al. Struvite Crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2449–2456, 2007.
- LEE, S. H.; KUMAR, R.; JEON, B. H. Struvite precipitation under changing ionic conditions in synthetic wastewater: Experiment and modeling. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 474, p. 93–102, 2016.
- LI, Z. et al. Struvite precipitation for ammonia Nitrogen removal in 7- aminocephalosporanic acid wastewater. **Molecules**, v. 17, n. 2, p. 2126–2139, 2012.
- LIU, Y. et al. Recovery of Nitrogen and Phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 364–369, 2011.
- MATOS, A. T.; ABRAHÃO, S. S.; LO MONACO, P. A. V. Eficiência de sistemas alagados construídos na remoção de poluentes de águas residuárias de indústria de laticínios. **Engenharia Agrícola**, v. 32, n. 6, p. 1144–1155, 2012.
- PING, Q. et al. Characterization of morphology and component of struvite pellets crystallized from sludge dewatering liquor: Effects of total suspended solid and phosphate concentrations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 310, p. 261–269, 2016.



RAHMAN, M. M. et al. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 2026–2030, 2011.

ROMERO-GÜIZA, M. S. et al. Feasibility of coupling anaerobic digestion and struvite precipitation in the same reactor: Evaluation of different magnesium sources. **Chemical Engineering Journal**, v. 270, p. 542–548, 2015.

ROUFF, A. A.; JUAREZ, K. M. Zinc interaction with struvite during and after mineral formation. **Environmental Science & Technology**, v. 48, p. 6342–6349, 2014.

SANTOS, J. R. et al. Implantação de sistema alternativo para tratamento de esgoto doméstico associado a dejetos suínos em propriedades rurais. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE GERENCIAMENTO DE RESÍDUOS AGROPECUÁRIOS E AGROINDUSTRIAIS, 4., 2015, Anais... maio 2015a. p. 5–8.

TADDEO, R.; KOLPPO, K.; LEPIST, R. Sustainable nutrients recovery and recycling by optimizing the chemical addition sequence for struvite precipitation from pretreated swine slurries. **Journal of Environmental Management**, v. 180, p. 52–58, 2016.

WAN, J. et al. COD capture: A feasible option towards energy self-sufficient domestic wastewater treatment. **Scientific Reports**, v. 6, n. January, p. 1–9, 2016.

YILMAZ, G. et al. Simultaneous nitrification, denitrification, and Phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 100, n. 3, p. 529–541, 2008.

ZHANG, Y. et al. Phosphate separation and recovery from wastewater by novel electro dialysis. **Environmental Science & Technology**, v.47, n.11, p. 5888-5895, 2013.

### **CAPÍTULO 3 - CARACTERIZAÇÃO DA ESTRUVITA PRECIPITADA NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO E FÓSFORO DE EFLUENTES DE SUINOCULTURA E ABATEDOURO**

#### **CHARACTERIZATION OF THE PRECIPITATED STRUCTURE IN THE REMOVAL OF NITROGEN AND PHOSPHORUS FROM SWINE AND SLAUGHTER EFFLUENTS**

##### **RESUMO**

A precipitação de Estruvita remove e recupera o Fósforo (P) e o Nitrogênio (N) das águas residuárias ricas em N e P, podendo o produto extraído ser considerado um potencial fertilizante. O presente estudo consistiu em analisar os nutrientes nos sólidos precipitados obtidos na remoção de N e P de efluentes de suinocultura e abatedouro de suínos e identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, verificando a pureza da Estruvita, com base em uma amostra de referência. Os precipitados foram originados de um experimento de recuperação de P e N por precipitação química em efluentes pré-tratados e tratados de suinocultura e abatedouro de suínos, em ensaios de *jartest*. Foram realizados três ensaios variando a relação estequiométrica:  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  1:1 (ensaio 1),  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  1,6:1 (ensaio 2) e  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$  1:1:1 (ensaio 3). Os sólidos recuperados foram secos em estufa, peneirados e analisados quanto à presença de NTK, PT e Mg total. Os sólidos recuperados dos efluentes pré-tratados (ensaio 3) e tratados foram analisados em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Infravermelho (FTIR). Os sólidos recuperados apresentaram-se ricos em N e P, e os resultados qualitativos dos cristais recuperados obtidos nas análises de MEV e FTIR, mostraram-se majoritariamente composto de Estruvita. Além disso, uma alta similaridade foi observada entre os resultados do presente trabalho com os da amostra padrão, refletindo a aplicabilidade e eficiência do experimento para recuperação de P e N de águas residuárias de suinocultura e de abatedouro.

**Palavras-chave:** Efluentes Agroindustriais. Tratamento Terciário. Precipitação Química. Fertilizante.

## ABSTRACT

Struvite precipitation removes and recovers Phosphorus (P) and Nitrogen (N) from N and P-rich wastewater, and struvite is considered a potential fertilizer. The present study consisted of analyzing the nutrients in the precipitated solids obtained from the removal of N and P from swine and pig slaughterhouse effluents, and to identify the functional groups present in the samples, verifying the struvite purity, based on a reference sample. The precipitates were originated from a P and N recovery experiment by chemical precipitation in pretreated and treated swine and slaughterhouse effluents, in jarrest. Three assays were performed varying the stoichiometric ratio:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  1: 1 (test 1),  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  1.6: 1 (test 2), and  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  and  $\text{NH}_4^+$  1: 1: 1 (test 3). The recovered solids were oven dried, sieved, and analyzed for the presence of NTK, PT and total Mg. The solids recovered from the pretreated effluents (test 3) and treated effluents were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM) and Infrared Spectroscopy (FTIR). The recovered solids were rich in N and P, and the qualitative results of the recovered crystals shown in the SEM and FTIR analyzes were mostly struvite. In addition, a high similarity was observed between the results of the present work and the results of the standard sample, reflecting the applicability and efficiency of the experiment for P and N recovery of swine and slaughterhouse wastewater.

**Keywords:** Agroindustrial Effluents. Tertiary treatment. Chemical precipitation. Fertilizer.

## 1 INTRODUÇÃO

Estima-se que em 2050, a população será de 9,8 bilhões, ou seja, 29% a mais do que em 2017, e o crescimento será maior nos países em desenvolvimento. Para suprir essa demanda a produção de carne precisará aumentar em mais de 200 milhões de toneladas (FAO, 2017).

A produção de suínos está aumentando em todo o mundo, e sua demanda é maior em países em desenvolvimento, pelo seu preço ser menor em relação à carne bovina (FAO, 2017). Com isso, há grande geração de águas residuárias, tanto na criação quanto no abate, contendo elevadas concentrações de ortofosfato, nitrogênio amoniacal e substâncias orgânicas (YE et al., 2010), que podem vir a causar grandes problemas ambientais se lançadas em corpos d'água sem o devido tratamento. Por outro lado, esses elementos presentes nas águas residuárias agroindustriais são extremamente valiosos na agricultura, sendo assim, a reciclagem e a recuperação destes é extremamente importante (MEHTA et al., 2015).

A agricultura é altamente dependente de fertilizantes fosfatados visando maximizar a produtividade. Sua origem é de rochas fosfáticas, cuja oferta é finita e estimada para ser esgotada no próximo século (STOLZENBURG et al., 2015). Assim, várias tecnologias foram recentemente desenvolvidas para recuperar nutrientes, especificamente nitrogênio (N) e fósforo (P) a partir de efluentes líquidos (MEHTA et al., 2015).

A precipitação de estruvita ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) tem atraído interesse, uma vez que é uma tecnologia que pode ser potencialmente utilizada para produzir fertilizante de liberação lenta, pois contém tanto P como N (HAO et al., 2013). O cristal de Estruvita possui estrutura ortorrômbica, formada pela precipitação química por um processo de mudança de fase que converte previamente componentes dissolvidos em um composto inorgânico particulado, separando-o da massa líquida. Durante este processo, as condições ideais para a precipitação são criadas por meio da mudança de temperatura, pH e ainda com a adição de íons metálicos. Devido a estas condições, pode ser realizada a precipitação de nitrogênio amoniacal e fosfato (MEHTA et al., 2015).

Os cristais precipitados de estruvita têm sido estudados por métodos de Espectroscopia de Absorção na Região do IV (FTIR) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV /EDS) (BRANCO et al., 2009; CASTRO et al., 2015; NUR et al., 2018), visando avaliar o produto

gerado sob o aspecto de eficiência de remoção de nutrientes, e também com o intuito de caracterizar o material precipitado e avaliar o seu potencial fertilizante.

Agudosi et al. (2018) caracterizaram a estruvita com o auxílio dessas análises (MEV/EDS e FTIR) com o objetivo de reciclar o fósforo presente no precipitado, de forma a garantir a segurança alimentar e mitigar o problema da eutrofização nos cursos d'água. Essas análises fornecem a morfologia dos cristais precipitados, o padrão de absorção dos diferentes grupos funcionais e o arranjo da estrutura cristalina ortorrômbica, permitindo a identificação dos cristais de estruvita e sua utilização como fertilizante.

Portanto, o presente estudo consistiu em analisar, em termos da presença de nutrientes, os sólidos precipitados na remoção de nitrogênio e fósforo de efluentes de suinocultura e abatedouro de suínos, e identificar os grupos funcionais presentes nas amostras, verificando a pureza da Estruvita, com base em uma amostra de referência.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

No presente estudo, foi avaliado o precipitado de Estruvita em um experimento conduzido no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias do Núcleo de Engenharia Ambiental e Sanitária do Departamento de Recursos Hídricos e Saneamento, na Universidade Federal de Lavras, em Lavras, Minas Gerais, com coordenadas geográficas de 21° 14' latitude sul e 45° 00' longitude oeste, e a altitude média de 920 m.

A água residuária da suinocultura (ARS) foi proveniente de dois locais diferentes, todos localizados em Lavras, MG: 1) após passar pelo tratamento preliminar em grade e desarenador (efluente pré-tratado); 2) após tratamento em biodigestor seguido por lagoa de estabilização (efluente tratado 1) e; 3) após tratamento em reator UASB, biofiltro aerado submerso e sistema alagado construído (efluente tratado 2), sendo usado o capim-tifton 85 (*Cynodon spp.*). O efluente de abatedouro de suíno foi coletado em dois diferentes pontos: 1) após passar pelo tratamento preliminar em grade e desarenador (efluente pré-tratado); 2) após o tratamento secundário em lagoa facultativa (efluente tratado). Os efluentes foram caracterizados quanto ao pH e a condutividade elétrica, por potenciometria, sólidos totais, sólidos totais fixos e voláteis, sólidos suspensos e sólidos suspensos fixos e voláteis, por gravimetria, e quanto à presença de matéria orgânica na forma de DQO, pelo método do refluxo fechado, fósforo disponível, por colorimetria, e nitrogênio amoniacal, pelo método microKjeldahl apenas com destilação e magnésio disponível em absorção atômica de chama (APHA; AWWA; WEF, 2005) (TABELA 1).

Tabela 1 - Características médias dos efluentes de abatedouro e de suinocultura utilizados nos ensaios de remoção de nutrientes por precipitação de estruvita.

Variáveis	Abatedouro		Suinocultura		
	Efluente Pré-tratado	Efluente Tratado	Efluente Pré-tratado	Efluente Tratado 1	Efluente Tratado 2
pH	7,4	7,7	6,8	8,1	7,8
CE (dS m <sup>-1</sup> )	0,8	1,7	9,7	8,8	2,4
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	48,0	84,3	615,1	476,3	45,1
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	42,0	23,0	198,2	25,9	42,3
Mg <sup>2+</sup> (mg L <sup>-1</sup> )	0,2	0,3	0,6	0,2	0,3
ST (mg L <sup>-1</sup> )	2666,0	715,0	8481,0	4402,0	1312,0
STF (mg L <sup>-1</sup> )	2216,0	284,0	3943,0	1514,0	462,0
SVT (mg L <sup>-1</sup> )	450,0	452,0	4538,0	3037,0	851,0
SST (mg L <sup>-1</sup> )	1551,0	617,0	7764,0	3892,0	1235,0
SSF (mg L <sup>-1</sup> )	1238,0	211,0	3677,0	1244,0	409,0
SSV (mg L <sup>-1</sup> )	313,0	438,0	4087,0	2837,0	826,0
DQO (mg L <sup>-1</sup> )	14872,0	1.079,0	21763,0	5063,0	566,0

Sendo: CE – Condutividade elétrica; N-NH<sub>4</sub><sup>+</sup> - Nitrogênio Amoniacal; P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - Fosfato; Mg<sup>2+</sup> - Magnésio disponível; ST- Sólidos Totais; STF- Sólidos Totais Fixos; SVT – Sólidos Voláteis Totais; SST- Sólidos Suspensos Totais; SSF- Sólidos Suspensos Fixos; SSV – Sólidos Suspensos Voláteis; DQO – Demanda Química de Oxigênio.

Fonte: Da autora (2019).

O procedimento para os ensaios de precipitação de Estruvita em aparelho de jarrest consistiu na seguinte sequência: foi transferido 1,0 L do efluente com seu pH devidamente corrigido (pH 9,5 ± 0,2) com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) na concentração de 1,0 mol L<sup>-1</sup> (LIU et al., 2011), para cada um dos jarros; em seguida, para cada efluente pré-tratado e tratado, foi adicionado óxido de magnésio (MgO), e se necessário, avaliada a caracterização do efluente, sais fosfato de potássio monobásico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>) e cloreto de amônio (NH<sub>4</sub>Cl) (GUADIE et al., 2014) para obter três tipos de ensaio: 1) relação estequiométrica entre Mg<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 1:1; 2) relação estequiométrica entre Mg<sup>2+</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 1,6:1; e 3) relação estequiométrica entre Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 1:1:1 (como mostrado na TABELA 1). Para o ensaio de precipitação de estruvita, a velocidade de rotação do jarrest foi ajustada para mistura rápida, com rotação de 400 rpm e gradiente de velocidade de aproximadamente 1.285 s<sup>-1</sup>, mantida pelo período de 15 min; após este período, deixou-se a solução decantar e as amostras do sobrenadante foram coletadas em períodos de tempos regulares (20, 40, 60, 80, 100 e 120 min), em cada jarro, para posterior análise de fósforo disponível e nitrogênio amoniacal (APHA; AWWA; WEF, 2005), além disso, foi medido o pH ao longo do ensaio de 120 min. Os ensaios foram realizados em triplicata.

Os precipitados coletados de cada ensaio foram secos em estufa a 103-105 °C, peneirados (150 µm), e submetidos às análises de nitrogênio total Kjeldahl (NTK), pelo método semi-micro Kjeldahl, fósforo total (PT), por colorimetria, pelo método fosfomolibdico, e Magnésio por absorção atômica (APHA; AWWA; WEF, 2005).

O material precipitado no ensaio 3 (P:N:Mg (1:1:1)) com o efluente pré-tratado e tratado de abatedouro e com o efluente pré-tratado e tratado 1 de suinocultura, foi submetido à análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando um microscópio *LEO EVO 40 XVP* com sistemas de microanálise de raios X da Bruker, instalado no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Análise Ultraestrutural do Departamento de Fitopatologia da UFLA. As análises para a identificação dos grupos funcionais (LOU et al., 2018) foram realizadas pelo espectrômetro de infravermelho FTIR Spectrometers Varian 600-IR Series, com acessório de refletância total atenuada horizontal empregando um cristal de diamante. Os espectros foram obtidos na faixa espectral entre 4.000 cm<sup>-1</sup> a 400 cm<sup>-1</sup>, 32 varreduras e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. Os espectros foram gerados no software OriginPro 8. As análises foram realizadas na Central de Análise e Prospecção Química, do Departamento de Química da UFLA. Para efeitos de comparação dos resultados das análises de MEV e infravermelho, foi usada uma amostra padrão de Estruvita (CASTRO et al., 2015).

A amostra padrão de estruvita utilizada no experimento foi gerada a partir de uma solução sintética, e como fontes de N e P, foram usadas NH<sub>4</sub>Cl e Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O (CASTRO et al., 2015).



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 estão apresentadas as características químicas médias dos precipitados analisados, evidenciando a maior concentração de PT do que de NTK, em ambos os efluentes avaliados. A presença desses elementos após os ensaios são essenciais para a formação de Estruvita (MUHMOOD et al., 2018a). Além disso, os valores encontrados nos precipitados de ambos os efluentes foram maiores que os encontrados no início do experimento, revelando uma possível precipitação de Estruvita. Verifica-se ainda na Tabela 2, que o efluente pré-tratado, tanto de suinocultura quanto de abatedouro, apresentou valor maior de NTK quando comparado ao efluente tratado. Com exceção do efluente tratado 1 de suinocultura, cujo valor de NTK foi ligeiramente superior ao efluente pré-tratado. Este fato está relacionado, provavelmente, à maior concentração de matéria orgânica particulada no efluente pré-tratado, que resultou em maior inserção de Nitrogênio no precipitado, mas, neste caso, na forma orgânica, não participando da estrutura da Estruvita.

Tabela 2 - Características químicas médias do precipitado a partir dos ensaios de precipitação de Estruvita com efluentes de suinocultura e de abatedouro pré-tratado e tratado em diferentes unidades de tratamento.

Efluentes	Pontos de coleta	P:Mg (1:1)			P:Mg (1,6:1)			P:N:Mg (1:1:1)		
		PT	NTK	Mg	PT	NTK	Mg	PT	NTK	Mg
		(g kg <sup>-1</sup> )			(g kg <sup>-1</sup> )			(g kg <sup>-1</sup> )		
Suinocultura	Pré-tratado	37,5	4,47	4	35,2	6,65	4	71,04	8,34	8
	Tratado 1	7,60	3,20	1	10,2	3,42	2	80,59	8,62	8
	Tratado 2	23,6	3,00	4	23,5	3,00	5	31,60	3,00	9
Abatedouro	Pré-tratado	12,3	15,9	3	19,2	14,36	4	24,81	13,21	3
	Tratado	24,2	7,52	6	20,3	6,40	7	52,09	3,93	10

PT- Fósforo Total; NTK - Nitrogênio Total Kjeldahl; Mg – Magnésio.

Fonte: Da autora (2019).

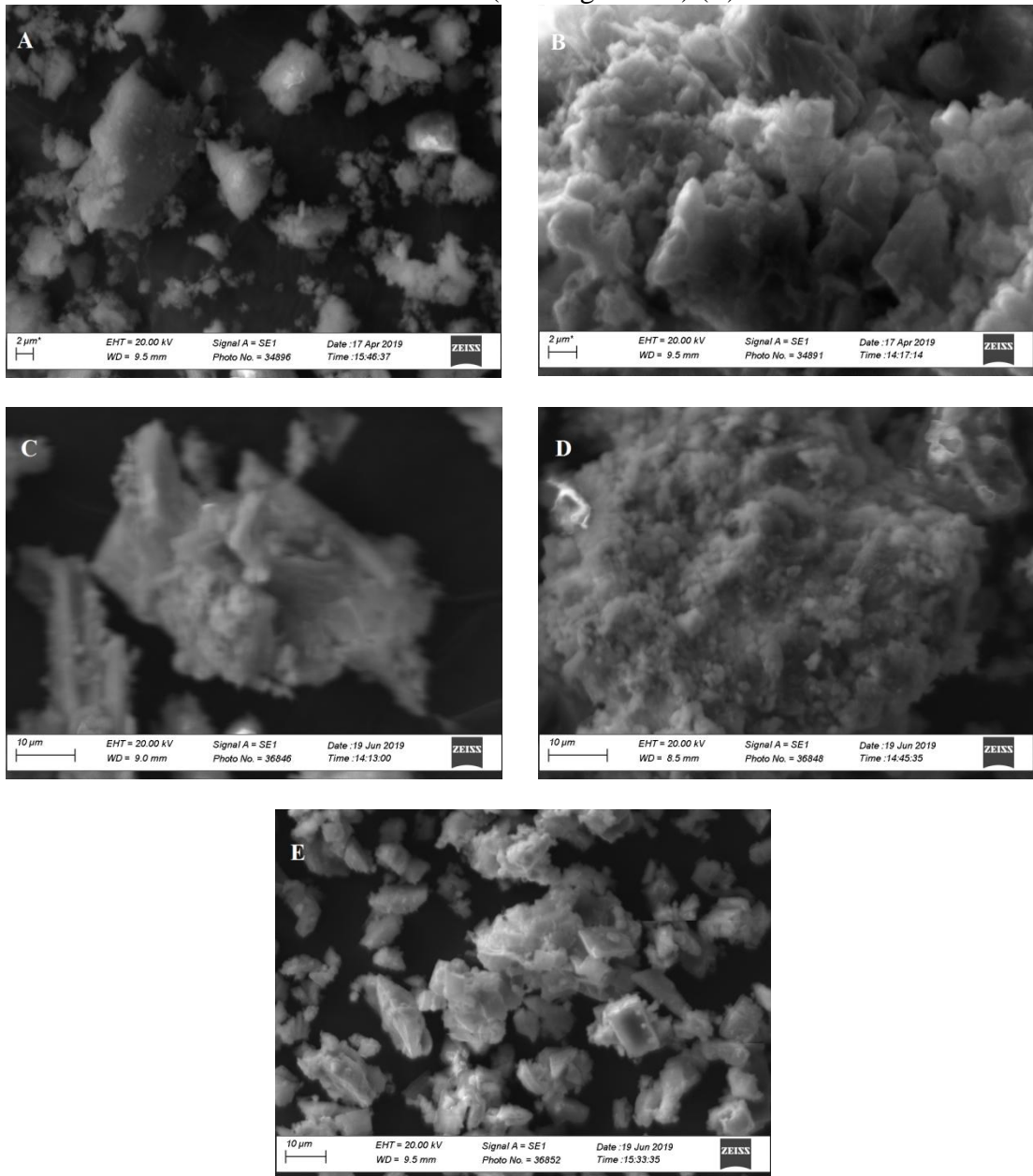
Os efluentes com maior concentração de nutrientes, como a urina de gado, apresentam maior concentração residual de nutrientes no precipitado. Karak et al. (2015) obtiveram, para a Estruvita precipitada, concentrações de 54,1 g kg<sup>-1</sup> de nitrogênio total, 128,0 g kg<sup>-1</sup> de fósforo total e 98,0 g kg<sup>-1</sup> de magnésio total, bem superior aos valores observados no presente trabalho. De forma semelhante, ao avaliarem a precipitação de estruvita do sobrenadante de lodo de esgoto, que foi caracterizado com maior concentração de nutrientes (40,9 g L<sup>-1</sup> de N e 18,2 g L<sup>-1</sup> de P) que aquelas observadas no presente trabalho (TABELA 2), Bastida et al.

(2019) verificaram, na estruvita precipitada, concentrações de N, P e Mg superiores aos do presente trabalho, sendo respectivamente de  $48,7 \text{ g kg}^{-1}$ ,  $122,3 \text{ g kg}^{-1}$  e  $90,8 \text{ g kg}^{-1}$ .

Apesar de serem verificadas menores concentrações de nutrientes na estruvita precipitada no presente trabalho, a presença de nutrientes é satisfatória para o aproveitamento agrícola e para minimizar os impactos do lançamento de efluentes ricos em nutrientes nos cursos d'água. Além disso, a forma sólida da Estruvita tem a vantagem de facilitar o manejo dos nutrientes nas áreas agrícolas, quando comparado ao uso dos nutrientes presentes na fase líquida dos efluentes.

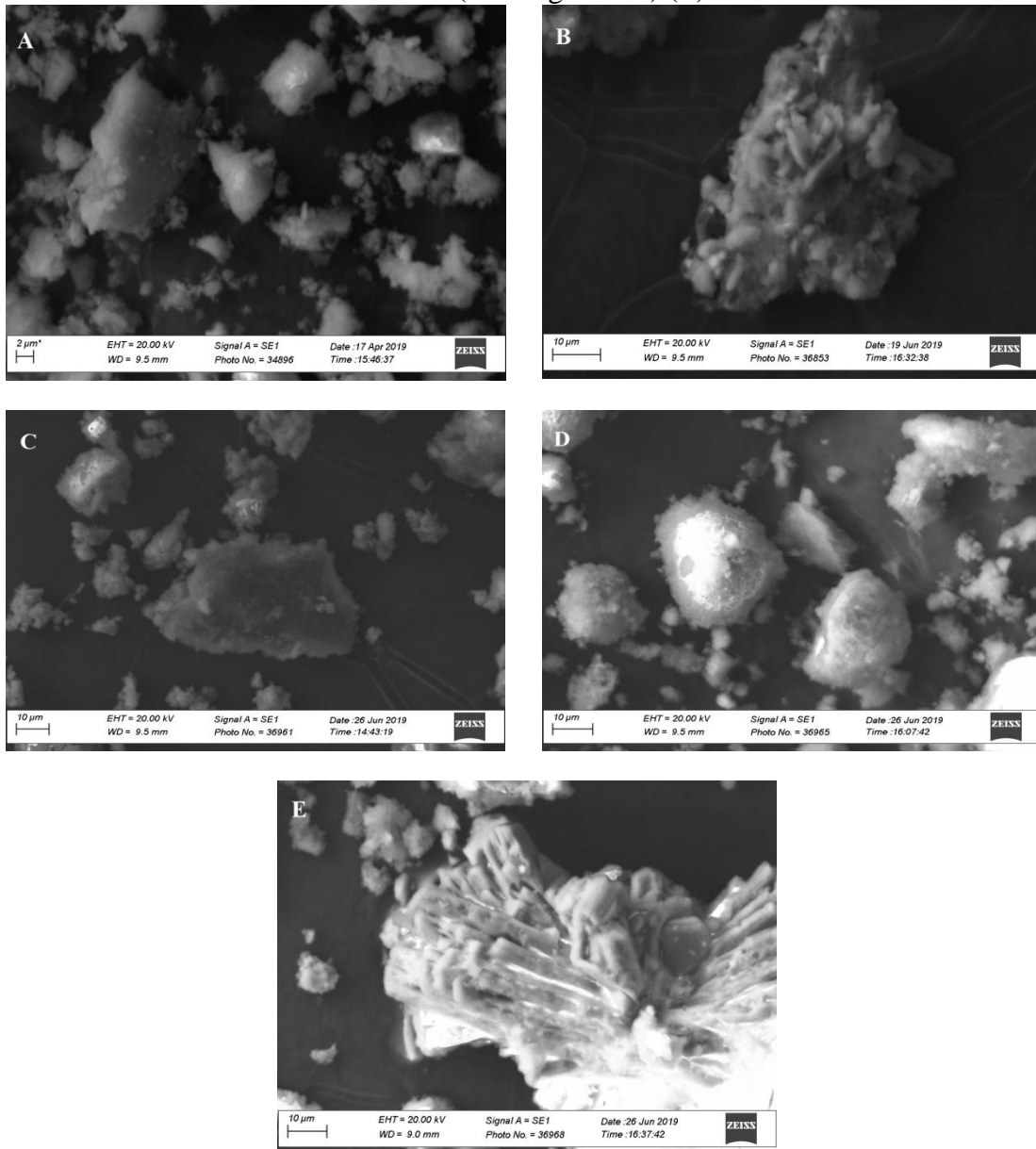
Nas Figuras 1 e 2 estão apresentados os resultados da análise de MEV, nas quais se verifica os cristais precipitados dos efluentes de suinocultura, abatedouro e da amostra padrão com a morfologia dos cristais. Ao serem avaliadas as Figuras 1 e 2, observa-se uma maior semelhança entre os cristais da amostra padrão de Estruvita com os precipitados formados a partir dos efluentes tratados de suinocultura (FIGURA 1E) e de abatedouro (FIGURAS 2C e D). As demais morfologias aparentam cristais de formato irregular e mais espessos; (RAHMAN et al., 2014; RAHMAN et al., 2011; ZHANG; DING; REN, 2009), e outros mais alongados (RAHMAN et al., 2014; LE CORRE et al., 2007), todos caracterizados como estruvita, por meio das análises de microscopia eletrônica (MEV), Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) e difração de raios- X (DRX).

Figura 1 - Imagens de MEV dos cristais de estruvita precipitados em amostra padrão (A), efluente pré-tratado de suinocultura (P:N:Mg - 1:1:1) (B); efluente tratado de suinocultura (P:Mg - 1:1) (C); efluente tratado de suinocultura (P:Mg - 1,6:1) (D); e efluente tratado de suinocultura (P:N:Mg - 1:1:1) (E).



Fonte: Da autora (2019).

Figura 2 - Imagens de MEV dos cristais de Estruvita precipitados em amostra padrão (A), efluente pré-tratado de abatedouro (P:N:Mg - 1:1:1) (B); efluente tratado de abatedouro (P:Mg - 1:1) (C); efluente tratado de abatedouro (P:Mg - 1,6:1) (D); e efluente tratado de abatedouro (P:N:Mg - 1:1:1) (E).



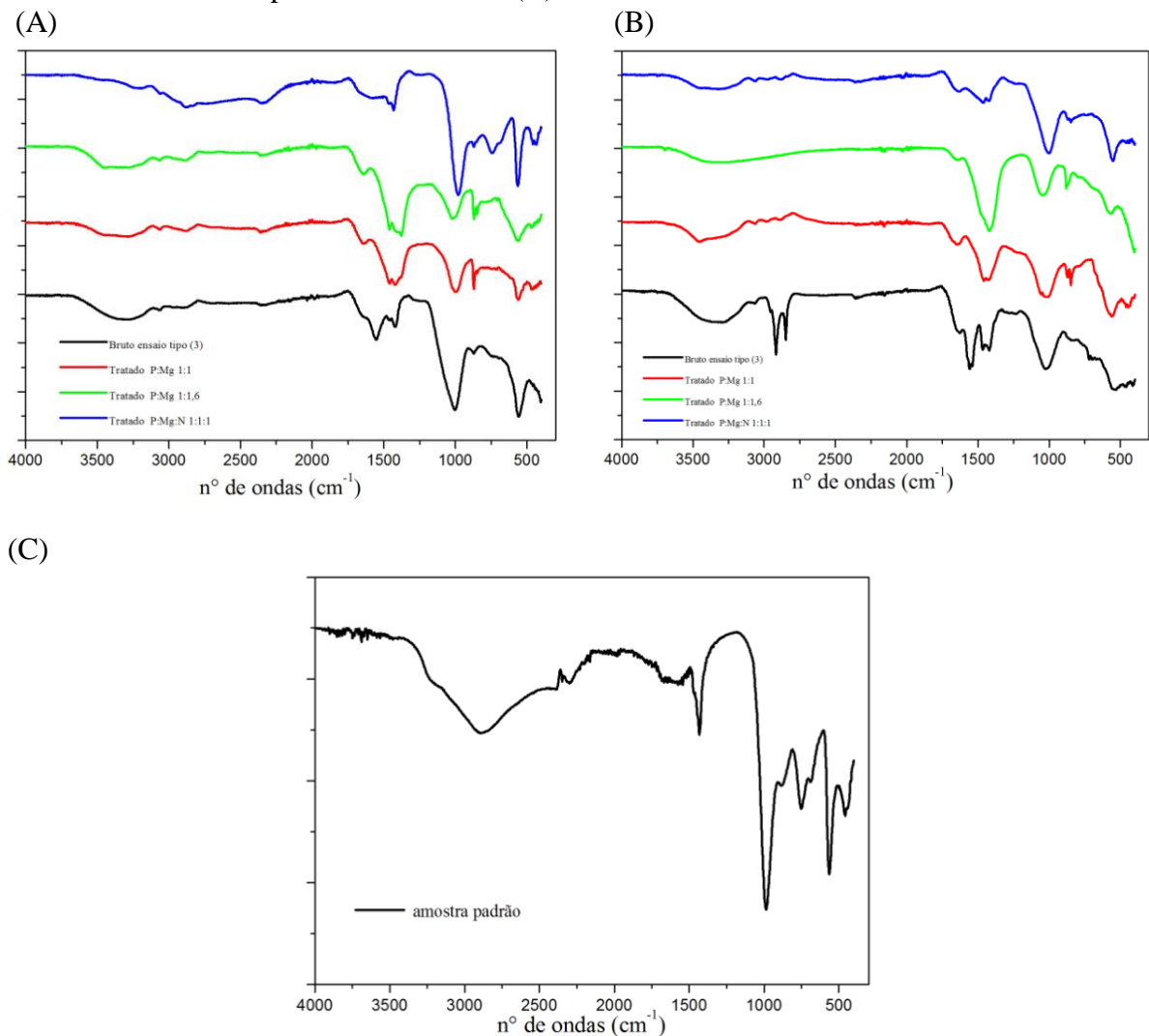
Fonte: Da autora (2019).

A forma irregular dos cristais de estruvita é comum em ensaios com águas residuárias, pois, os íons de cálcio normalmente competem com o magnésio. Além disso, a estruvita formada em águas residuárias é fortemente afetada por vários fatores, como: pH, força iônica, microrganismos, entre outros (LIM et al., 2015). Apesar da irregularidade dos cristais formados, não é possível afirmar a formação da estruvita nas demais morfologias, sendo

necessária uma análise de difração de raios-X (DRX) dos cristais precipitados e da amostra padrão.

As principais mudanças observadas na estrutura interna do cristal de estruvita e seus grupos orgânicos por meio do resultado das análises de infravermelho, podem ser identificadas na Figura 3.

Figura 3 - Espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de estruvita precipitada no efluente de suinocultura (A); no efluente de abatedouro (B); e na amostra padrão de estruvita (C).



Fonte: Da autora (2019).

Apesar dos efluentes de suinocultura e de abatedouro terem sido submetidos a diferentes tipos de ensaio, o comportamento dos espectros de ambos foi parecido (FIGURAS 3 A e B), exceto para o efluente pré-tratado de abatedouro, que apresentou um pico forte de absorção na faixa de 2.919 cm<sup>-1</sup> característico do grupo NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (NUR et al., 2018), confirmando a maior concentração de NTK na estruvita precipitada, comparada ao efluente de abatedouro tratado, e até mesmos aos efluentes de suinocultura avaliados. Ambos os efluentes e ensaios avaliados apresentaram comportamento semelhante ao da estruvita padrão (C), possuindo bandas de absorção ocorrendo nas faixas: 970-1030 cm<sup>-1</sup>, característica da banda

do íon fosfato;  $1400-1500\text{ cm}^{-1}$ , correspondendo aos modos vibracionais da ligação de N-O e aos modos de deformação de HNH do grupo  $\text{NH}_4^+$ , e  $3000-3350\text{ cm}^{-1}$ , característica da banda do íon  $\text{NH}_4^+$  (NUR et al., 2018). Tanto para o efluente pré-tratado e tratado de suinocultura, quanto para o efluente tratado de abatedouro, para todos os tipos de ensaio avaliados, as bandas apresentaram uma absorção mais forte e larga na faixa acima de  $2.900\text{ cm}^{-1}$ , não ocorrendo uma grande precipitação de  $\text{NH}_4^+$  durante a cristalização de estruvita. Além disso, a absorção entre  $2900$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$  é devido a vibração de alongamento de O-H e N-H (HERALDY et al., 2017). Esse fato pode ter ocorrido, pois em meios com valores de pH mais elevados, a concentração de espécies de  $\text{PO}_4^{3-}$  aumenta em comparação às espécies de  $\text{HPO}_4^{2-}$  e, como resultado, a intensidade do pico de  $\text{NH}_4^+$  pode ser reduzido nesse comprimento de onda (NUR et al., 2018). Outra razão, é pode ser que tenha havido precipitação ou sedimentação de materiais além da estruvita, como matéria orgânica, que pode ter mascarado a intensidade deste pico.

Sendo assim, durante o experimento, o pH do meio pode ter se elevado um pouco e, com isso, não houve a liberação de amônio da estruvita, pois, para  $\text{pH} > 9,5$  uma proporção de Amônio na solução é convertida em amônia, que não pode ser precipitada durante a cristalização de estruvita e, portanto, pode surgir mais fosfato que reage com magnésio disponível e formar fosfato de magnésio (HUANG et al., 2016a).

Apesar de diversos estudos afirmarem que a faixa de pH ideal para remoção e recuperação de P e N é de 9,5 a 10,5 (MUHMOOD et al., 2018b; MUHMOOD et al., 2019; MUHMOOD et al., 2018a; HERALDY et al., 2017), este é um parâmetro importante para recuperação máxima dos nutrientes, no qual, seus valores, podem ser variáveis devido às mudanças no tipo e na composição das águas residuárias brutas e tratadas, bem como a variabilidade nas condições operacionais (HUANG et al., 2016b).

Diante dos resultados apresentados na Figura 3, tem-se que os espectros dos dois efluentes avaliados se mostraram semelhantes ao padrão (FIGURA 3C), indicando que os precipitados foram formados principalmente por Estruvita.

#### **4 CONCLUSÃO**

No presente trabalho, os sólidos recuperados apresentaram-se ricos em nitrogênio e fósforo, e os resultados qualitativos mostrados nas análises de MEV e FTIR dos cristais recuperados da precipitação química, em forma de Estruvita, dos efluentes de suinocultura e de abatedouro, se mostraram majoritariamente estruvita. Além disso, uma alta similaridade foi observada entre os resultados do presente trabalho com os resultados da amostra padrão e outros estudos realizados, refletindo a aplicabilidade e eficiência do experimento para a recuperação de fósforo e nitrogênio de águas residuárias de suinocultura e de abatedouro.



## REFERÊNCIAS

- APHA, AWWA; WEF. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**, 21th. Ed. Washington. DC.: APHA/AWWA/WEF, 2005.
- AGUDOSI, E. S. et al. Characterization of crystallized struvite on wastewater treatment equipment: Prospects for crystal fertilizer production. **Desalination and Water Treatment**, v. 113, p. 205–212, 2018.
- BASTIDA, F. et al. The effects of struvite and sewage sludge on plant yield and the microbial community of a semiarid Mediterranean soil. **Geoderma**, v. 337, n. May 2018, p. 1051–1057, 2019.
- BRANCO, C. H. D. et al. Caracterização de cálculos renais por análise térmica. **Eclética Química**, v. 34, p. 51–56, 2009.
- CASTRO, S. R. et al. Precipitação química de Estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 259–268, 2015.
- FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. **Relatório Anual 2017**. 2017. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-i6583e.pdf>>. Acesso em: 29 jun. 2019.
- GUADIE, A. et al. Enhanced struvite recovery from wastewater using a novel cone-inserted fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Sciences**, v. 26, n. 4, p. 765–774, 2014.
- HAO, X. et al. Looking Beyond Struvite for P-Recovery. **Environmental Science & Technology**, v. 47, n. 10, p. 4965–4966, 2013.
- HERALDY, E. et al. Preparation of struvite from desalination waste. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 5, n. 2, p. 1666–1675, abr. 2017.
- HUANG, H. et al. Highly Efficient recovery of ammonium nitrogen from coking wastewater by coupling struvite precipitation and microwave radiation technology. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, 2016a.
- 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, 2016b.
- KARAK, T. et al. Struvite for composting of agricultural wastes with termite mound: Utilizing the unutilized. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 49–59, 2015.
- LE CORRE, K. S. et al. Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2449–2456, 2007.
- LIU, Y. et al. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. **Desalination**, v. 277, n. 1–3, p. 364–369, ago. 2011.

LIM, S. J. et al. Enhanced treatment of swine wastewater by electron beam irradiation and ion-exchange biological reactor. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 72–79, 2015.

LOU, Y. et al. Influences of dissolved organic matters on tetracyclines transport in the process of struvite recovery from swine wastewater. **Water Research**, v. 134, p. 311–326, 2018.

MEHTA, C. M. et al. Technologies to recover nutrients from waste streams: a critical review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 45, n. 4, p. 385–427, 2015.

MUHMWOOD, A. et al. Science of the total environment nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite : Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens. **Science of the Total Environment**, v. 635, p. 1–9, 2018a.

MUHMWOOD, A. et al. Nutrient recovery from anaerobically digested chicken slurry via struvite: Performance optimization and interactions with heavy metals and pathogens. **Science of The Total Environment**, v. 635, p. 1–9, set. 2018b.

MUHMWOOD, A. et al. Science of the total environment biochar seeding promotes struvite formation, but accelerates heavy metal accumulation. **Science of the Total Environment**, v. 652, p. 623–632, 2019.

NUR, T. et al. Struvite production using membrane-bioreactor wastewater effluent and seawater. **Desalination**, v. 444. p. 1–5, 2018.

RAHMAN, M. M. et al. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2–3, p. 2026–2030, 2011.

RAHMAN, M. M. et al. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 1, p. 139–155, 2014.

STOLZENBURG, P. et al. Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to wastewater treatment. **Chemical Engineering Science**, v. 133, p. 9–15, set. 2015.

YE, Z. L. et al. Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1–3, p. 1083–1088, 2010.

ZHANG, T.; DING, L.; REN, H. Pretreatment of ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2–3, p. 911–915, 2009.