

## Precipitação de estruvita em águas residuais: Uma revisão

**Claudio Roberto Caldereiro**<sup>(1)</sup>

Mestrando em Ciência e Tecnologia Ambiental na Universidade Federal do ABC, Pós graduado em Química Analítica pela Faculdade Metropolitana, Pós graduado Lato sensu em Química Superior pela Faculdade Oswaldo Cruz e Graduado em Química Bacharelado e Licenciado, na Universidade Guarulhos.

**Endereço**<sup>(1)</sup>: Av. dos Estados, 5001 - Bangú, Santo André - SP, 09210-580 – email: claudio.caldereiro@ufabc.edu.br

### RESUMO

A remoção de fósforo em águas residuais é uma importante forma de proteger os recursos hídricos, obtendo através do tratamento de efluente, com uma remoção biológica e química utilizando como matéria prima o lodo ativado, precipitando na forma de estruvita. O fósforo é um elemento essencial para a vida no planeta Terra, no entanto é um recurso natural em sua maioria em rochas fosfáticas estão se esgotando, sendo assim um recurso finito. Diante deste dilema, muitos estudos apontam para uma nova e promissora forma tecnológica de retirar e reaproveitar esse recurso de maneira que seja sustentável. Embora algumas técnicas de recuperação de fósforo tenham apresentado ser viáveis, a viabilidade econômica, legislações e políticas são alguns entraves para uma melhor adequação a essa tecnologia. Este artigo de revisão fornece uma compreensão sobre a estruvita sendo um produto proveniente da remoção e precipitação do fosforo em águas residuais através de comparações técnicas, metodologias de formação deste produto que pode ser utilizado como fertilizante de liberação lenta na agricultura mundial.

**PALAVRAS-CHAVE:** Fósforo, Estruvita, Tratamento de esgoto, remoção de fósforo

### INTRODUÇÃO

A forma elementar do fósforo foi descoberta por Henning Brand em 1669, em seu laboratório em Hamburgo na Alemanha. Em seu experimento, destilou cinquenta baldes de urina para obter a sonhada pedra filosofal, que supostamente transformaria pedras em ouro.

O fósforo é um elemento que possui vários alótopos, sendo comum na forma vermelha e branca. Não é encontrado livre na natureza devido à alta reatividade, ao contrário de outros nutrientes. Não se apresenta na forma gasosa e não circula na atmosfera. Esse elemento é encontrado na forma vermelha existente como cadeias poliméricas ( $P_n$ ) onde é mais estável. Na forma branca, é conhecido como tetrafósforo ( $P_4$ ) altamente reativo com o ar. (PFITZNER, et.al, 2004).

O fósforo (P) é classificado como um não metal, localizado na tabela periódica na família do nitrogênio (Grupo 15), possuindo cinco elétrons na camada de valência. Grande parte do fósforo é extraído de

rochas fosfáticas, sendo parte desta extração utilizada na agricultura como fertilizantes. Pesquisas realizadas por (JASINSKI, et.al 2014), mostram que o planeta Terra possui mais de 100 anos de rochas fosfóricas para extrair. Devido ao aumento populacional mundial, a necessidade de insumos como fertilizantes são importantes para o crescimento e vitalidade da agricultura. Parte do fósforo é encontrado em rochas minerais como apatita com a fórmula química  $Ca_5(PO_4)_3$ . As apatitas são encontradas na forma de hidroxapatita, fluorapatita, clorapatita e bromapatita (WARD et.al 1996). Elas também formam substâncias com metais pesados, em especial com o zinco, urânio e o cádmio.

A sustentabilidade do fósforo que permite a fertilização do solo, a produtividade agrícola e a segurança alimentar são fatores importantes para futuras pesquisas. A maior fonte mundial de fósforo são as rochas fosfáticas que é um recurso finito, sendo muito caro, escasso e sujeito a várias tensões geopolíticas, utilizados no mercado financeiro para especulação no setor agrícola (CORDELL et.al 2014).

Dada a falta de pesquisas e interesses sobre a escassez de fósforo a longo prazo para fertilizantes., esse trabalho tem como objetivo disponibilizar técnicas e dados robustos para recuperação de fósforo em esgoto sanitário por meio de estruvita.

As maiores reservas de fósforo mineral do mundo estão localizadas em Marrocos, que controla cerca de 74% (JASINSKI, 2014; HECKENMÜLLER et.al 2014). O tema é muito relevante para a criação de novas tecnologias ligadas a recuperação de fósforo sustentável e de modo cíclico. A distribuição global do fosfato é desigual, deixando países importadores vulneráveis e forçando uma escassez desse recurso. (BEZUNDA et.al 2014). Economicamente, o fósforo apresentou uma alta muito acentuada em 2008, o que serviu de alerta para o sistema alimentar mundial. (CORDELL et.al 2014).

Os impactos da descarga de fósforo nos rios e lagos, causam um fenômeno chamado eutrofização. Esse excesso de nutrientes pode levar a proliferação de algas tóxicas, causando a morte dos seres marinhos, destruindo a recreação como pescas e por fim poluindo as fontes de água potável (BENNET et.al 2001).

Segundo Carstensen et.al, 2007, a proliferação de algas nos rios e lagos é proporcional a grande descarga de fósforo nesses corpos de água. Com a falta de políticas públicas relacionadas a essa recuperação de recursos, frequentemente verifica-se os corpos de água ruins para serem utilizados.

### *A importância do fósforo mundialmente*

A sustentabilidade do fósforo para garantir a fertilização do solo, a produtividade agrícola e a segurança alimentar são fatores importantes para futuras pesquisas. A maior fonte mundial de fósforo são as rochas fosfáticas que é um recurso finito, sendo muito caro, escasso e sujeito a várias tensões geopolíticas, utilizados no mercado financeiro para especulação no setor agrícola (Cordell et.al 2014).

Dada a falta de pesquisas e interesses sobre a escassez de fósforo a longo prazo para fertilizantes. Esse trabalho tem como objetivo disponibilizar técnicas e dados robustos para recuperação de fósforo em esgoto sanitário por meio de estruvita e suas tecnologias e metodologias na aplicação.

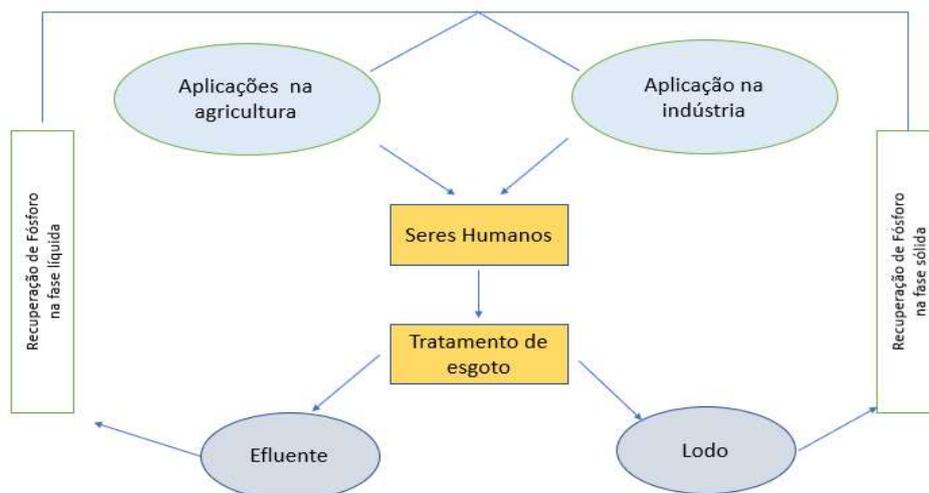
As maiores reservas de fósforo mineral do mundo estão localizadas em Marrocos, que controla cerca de 74% (JASINSKI, 2014 & HECKENMÜLLER et.al 2014). O tema é muito relevante para a criação de novas tecnologias ligadas a recuperação de fósforo sustentável e de modo cíclico. A distribuição global do fosfato é desigual, deixando países importadores vulneráveis e forçando uma escassez desse recurso. (BEZUNDA et.al

2014). Economicamente o fósforo apresentou uma alta muito acentuada em 2008, onde serviu de alerta para o sistema alimentar mundial. (Cordell & White 2014). Em alguns países da Europa existe uma baixa aceitação de aplicações diretas do lodo e, portanto, a recuperação de fósforo é baixa, devido aos potenciais riscos ambientais e de saúde como metais pesados, micro poluentes orgânicos e patógenos que podem influenciar na produção de um produto contaminado. (Ott e Rechberger,2012).

Os impactos da descarga de fósforo nos rios e lagos, causam um fenômeno chamado eutrofização, onde esse excesso de nutrientes pode levar a proliferação de algas tóxicas causando a morte dos seres marinhos, acabando com a recreação como pescas e por fim poluindo as fontes de água potável (BENNET et.al 2001). Segundo (CARSTENSESN et.al 2007) a proliferação de algas nos rios e lagos é proporcional a grande descarga de fósforo nesses corpos de água. Com a falta de políticas públicas relacionadas a essa recuperação de recursos, frequentemente verifica-se os corpos de água ruins para serem utilizados.

A partir desta literatura, pode-se concluir que as rochas fosfáticas estão se tornando cada dia mais escassas, difíceis de serem retiradas e com um mercado financeiro muito estratégico. Os impactos financeiros e principalmente os impactos ambientais causam um desequilíbrio na formação de fertilizantes de liberação lenta no solo. A implantação de técnicas para facilitar, promover e aprimorar a remoção e recuperação do fosforo de modo a ajudar industrialmente gerando resíduos para da agricultura. Em geral o ciclo do fosforo é fechado e pode-se representar através da figura 1, onde mostra um ciclo sustentável do fósforo formando o efluente com a recuperação na fase líquida e o lodo na recuperação na fase sólida, consequentemente sendo utilizados e um fluxo contínuo e reciclável para a indústria e agricultura.

**Figura 1** – Ciclo sustentável do fósforo no processo do tratamento de esgoto.



Fonte: Autor

O fósforo possui aplicações não apenas agrícolas, mas em setores importantes da indústria alimentícia, em aplicações domésticas e em outros segmentos da economia mundial. Na indústria alimentícia o fosfato faz parte do fermento em pó em panificadoras, está presente também na tamponar o pH e evitar o crescimento de refrigerantes. Vários produtos fosfatados estão presentes na área domésticas, como detergente (esse sendo um grande vilão na formação de espumas em ETE), em cremes dentais, aplicações nos produtos cosméticos. Na indústria é utilizado em tratamentos de superfícies metálicas prevenindo a corrosão e dificultando a oxidação dos metais. Atualmente, há um grande aumento da demanda de fertilizantes, devido a Guerra da Ucrânia e Rússia, sendo um dos principais fornecedores de fertilizantes do mundo. Com o aumento da população Mundial cresce a demanda por alimentos de alta qualidade para uma produção de legumes e vegetais de eficiência a falta de fertilizantes pode condenar um plantio ou uma safra. Assim o fósforo assume uma importância mundial de grande impacto na vida das pessoas.

**Tabela 1 – Produção global de fósforo entre 2020 e 2021 e as reservas atuais (em 1000 toneladas de produção).**

<b>País</b>	<b>2020</b>	<b>2021</b>	<b>Reservas</b>
Estados Unidos	23.500	22.000	1.000.000
Argélia	1.200	1.200	2.200.000
Austrália	2.000	2.200	1.100.000
Brasil	6.000	5.500	1.600.000
China	88.000	86.000	3.200.000
Egito	4.800	5.000	2.800.000
Finlândia	995	1.000	1.000.000
Índia	1.400	1.400	46.000
Israel	3.090	3.000	53.000
Jordânia	8.940	9.200	1.000.000
Cazaquistão	1.300	1.500	260.000
México	577	530	30.000
Marrocos	37.400	38.000	50.000.000
Peru	3.300	3.800	210.000
Rússia	14.000	14.000	600.000
Arábia Saudita	8.000	8.500	1.400.000
Senegal	1.600	2.200	50.000
África do Sul	1.800	2.000	1.600.000
Irã	942	1.200	30.000
Tunísia	3.190	3.200	100.000
Peru	600	600	50.000

Uzbequistão	900	900	100.000
Vietnã	4.500	4.700	30.000
Outros países	870	1.000	2.600.000
Total mundial	219.000	22.000	71.000.000

Fonte: US Geological Survey, 2022

### **ESTRUVITA**

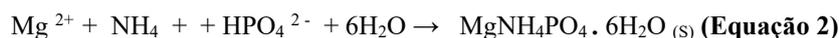
A estruvita é um composto cristalino branco constituído por Mg, P e N, sendo considerada um ortofosfato com estrutura ortorrômbica (BASSET & BEDWELL, 1933). Apresenta massa molecular de 245,43 g.mol<sup>-1</sup>, densidade de 1,711 g.cm<sup>3</sup> e solubilidade em água de 0,018g/100mL<sup>-1</sup> a temperatura de 25°C. (BORGERDING, 1972).

A formação da estruvita em águas residuais apresenta-se em sistemas aquosos com altos níveis de amônia, fosfato e com muita frequência na forma de cristais. A estruvita consiste em fosfato (PO<sup>3-</sup>) com geometria tetraédrica, magnésio hexahidratado Mg (6H<sub>2</sub>O) e a amônia (NH<sub>4</sub>), unidos por ligação de hidrogênio.

A formação de estruvita é representada pela seguinte equação (ABBONA et.al 1982):



Para Mohan et al, 2011, pode se formar através de uma outra reação (equação 2), onde ocorre a precipitação e a formação de estruvita, com a redução do pH gerado pelo HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> com meio ácido devido a presença de H<sup>+</sup>.



Para (Schuiling e Andrade, 1999) a equação 2 surge com a indicação da formação do íon H<sup>+</sup> no produto da equação 3.



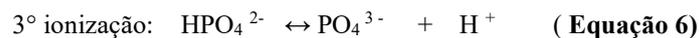
Segundo (BUCHANAN et.al, 1994; BOUROPOULOS E KOUTZOUKOS, 2000; LE CORRE et.al 2009), a precipitação da estruvita ocorre espontaneamente na proporção molar de 1:1:1 de magnésio (Mg<sup>2+</sup>), amônia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) e fosfato (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>) em condições de pH 8,5 e 9,5). As concentrações molares iguais são conhecidas em estações de tratamento de águas residuais em todo o mundo. A estruvita precipita em forma de cristais, causa entupimento de tubulações e bombas, o que dificulta a manutenção e aumenta o custo de manutenção das ETES.

Reconhecidamente a estruvita é um problema operacional muito relevante nas ETES, mas em aplicações agrícolas é um produto totalmente desejável no segmento, pois pode ser empregado como um

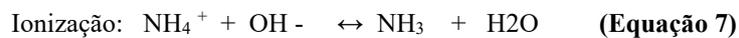
substituto barato para fertilizantes com uma liberação lenta em comparação com outros fertilizantes comerciais, devido a sua baixa solubilidade em soluções de pH neutro.

Na especificação química dos reagentes que formam a estruvita, ocorre a ionização e a dissociação dos ácidos e das bases conjugadas das espécies de fósforo, nitrogênio e magnésio.

Fósforo



Nitrogênio



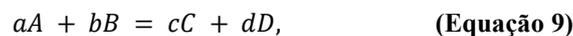
Magnésio



Existem algumas espécies que fazem parte do sistema como carbonatos e bicarbonatos que devem ser considerados na formação da estruvita.

Para a formação da estruvita são estudadas as frações molares e o equilíbrio da reação de formação de cada espécie com as suas concentrações e atividades químicas.

Tomemos como exemplo uma reação elementar reversível:



Em que as espécies A e B reagem formando as espécies C e D, nas proporções estequiométricas indicadas pelos índices a, b, c e d. Se os reagentes forem colocados em contato num recipiente adequado, pode-se afirmar que após um determinado intervalo de tempo a velocidade de reação no sentido dos produtos se iguala à velocidade de reação no sentido dos reagentes, momento em que o equilíbrio é atingido. A partir daí, as concentrações das espécies permanecerão constantes e são denominadas concentrações de equilíbrio (SNOEYINK, 1980).

A razão das concentrações de equilíbrio dos produtos pelos reagentes é denominada constante de equilíbrio, usualmente denotada por K:

$$K = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (\text{Equação 10})$$

O valor da constante de equilíbrio pode ser calculado à partir das energias livres de formação (energia livre de Gibbs para temperatura de 25°C) das espécies envolvidas na reação:

$$\Delta G^\circ = -R.T.\ln K \quad \text{(Equação 11)}$$

Onde R é a constante universal dos gases perfeitos ( $R = 1,987.10^{-3} \text{ kcal.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ), T a temperatura absoluta em Kelvin (298), e  $\Delta G^\circ$  a variação de energia livre de formação das espécies por mol para 25°C, podendo ser obtida pela diferença entre a energia de formação dos produtos e dos reagentes da reação, conforme a equação:

$$\Delta G^\circ = \left( \sum_i v_i \cdot G^\circ_i \right)_{\text{produtos}} - \left( \sum_i v_i \cdot G^\circ_i \right)_{\text{reagentes}} \quad \text{(Equação 12)}$$

Onde  $v$  representa os coeficientes estequiométricos da reação. Os valores de  $G^\circ$  das espécies podem ser obtidos na literatura sobre o tema.

O valor de K não varia em função do pH da solução, mas é afetado pela temperatura em que se processa a reação. O valor calculado para a constante de equilíbrio usando a energia livre de formação corresponde à temperatura padrão de 25°C. É possível, portanto, elaborar uma tabela com os valores da constante de equilíbrio de qualquer reação para a condição padrão de 25°, dispondo dos valores padrões de energia livre de formação das espécies envolvidas. Para obter o valor de K para outras temperaturas pode-se usar a seguinte expressão obtida por Van't Hoff:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{(Equação 13)}$$

Onde R é a constante universal dos gases perfeitos,  $K_1$  e  $K_2$  as constantes de equilíbrio para as temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respectivamente. O termo  $\Delta H^\circ$  corresponde à variação de entalpia na reação, podendo ser obtida de forma semelhante ao  $\Delta G^\circ$ :

$$\Delta H^\circ = \left( \sum_i v_i \cdot H^\circ_i \right)_{\text{produtos}} - \left( \sum_i v_i \cdot H^\circ_i \right)_{\text{reagentes}} \quad \text{(Equação 14)}$$

Onde  $H^\circ$  corresponde à entalpia padrão das espécies, à 25°C e pressão de 1 atm. Assim como para  $G^\circ$ , os valores de  $H^\circ$  para as espécies envolvidas podem ser obtidos na literatura adequada.

No caso da reação em questão ser a dissolução de um precipitado em água, a constante de equilíbrio recebe o nome de produto de solubilidade, denotado por  $K_{so}$ . A reação de dissolução da estruvita pode ser descrita pela fórmula:



E o produto de solubilidade da estruvita é, portanto:

$$K_{so} = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4] \cdot [PO_4^{3-}] \quad \text{(Equação 16)}$$

Os colchetes representam a concentração molar das espécies, e o denominador, por se tratar de um precipitado, por convenção é considerado igual à unidade.

Conforme as concentrações de íons em uma solução crescem, as interações eletrostáticas entre os íons também aumentam, de forma que a atividade destes é um pouco menor do que sua concentração analítica (SNOEYINK, 1980). Em termos de atividade, a equação do produto de solubilidade da estruvita é escrita:

$$K_{so} = \{Mg^{2+}\} \cdot \{NH_4^+\} \cdot \{PO_4^{3-}\} \quad \text{(Equação 17)}$$

A atividade de uma determinada espécie pode ser relacionada com a concentração analítica dessa espécie através de um coeficiente de atividade, denotado por  $\gamma$ :

$$\{i\} = \gamma_i \cdot [i] \quad \text{(Equação 18)}$$

Para o cálculo do coeficiente de atividade de um íon deve-se usar a quantidade de força iônica ( $\mu$ ) da solução, que por sua vez pode ser calculada pela equação de Lewis e Randall que descreve intensidade do campo elétrico numa solução (SNOEYINK, 1980):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i C_i \cdot Z_i^2 \quad \text{(Equação 19)}$$

Onde  $C_i$  é a concentração da espécie iônica,  $i$  e  $Z_i$  é a carga da espécie  $i$ .

Ali e Schneider, 2008, sugerem o uso da equação de Davies para o cálculo do coeficiente de atividade dos íons por permitir o uso de força iônica de até 0,2 molar:

$$-\log \log \gamma_i = A \cdot Z_i^2 \cdot \left[ \frac{\mu^{\frac{1}{2}}}{1 + \mu^{\frac{1}{2}}} \right] - 0,3 \cdot \mu \quad \text{(Equação 20)}$$

Onde  $A$  é a constante de Debye-Hückel, cujo valor é de 0,499 para temperatura de 25°C. Segundo Bhuyian et.al, 2008, pode se calcular para o sobrenadante do sistema de digestor anaeróbio, a força iônica através da condutividade a 25°C, sendo uma constante de  $I = 7,22 \cdot 10^{-6} \mu S \cdot cm^{-1}$ .

Outra forma de representar a concentração de íons em uma solução utiliza um conceito denominado fração ionizável, denotado por  $\alpha$ . Corresponde à razão da concentração de determinado íon pela concentração de todas as espécies que contém este íon:

$$\alpha_i = \frac{[i]}{C_{T,i}} \quad \text{(Equação 21)}$$

O valor de  $\alpha$  pode ser tabelado em função da constante de equilíbrio da reação,  $K$ , e do pH. Isso facilita a determinação da concentração de um íon numa reação que já atingiu o equilíbrio num valor específico de pH, bastando multiplicar o valor adequado de  $\alpha$  pela concentração analítica de todas as espécies que contém o íon (obtida experimentalmente).

Combinando as equações anteriores, a atividade de um íon pode ser descrita pela fórmula:

$$\{i\} = \alpha_i \cdot \gamma_i \cdot C_{T,i} \quad \text{(Equação 22)}$$

Portanto, o produto de solubilidade pode ser reescrito como:

$$K_{so} = \alpha_{Mg} \cdot \gamma_{Mg} \cdot C_{T,Mg} \cdot \alpha_{NH_4} \cdot \gamma_{NH_4} \cdot C_{T,NH_4} \cdot \alpha_{PO_4} \cdot \gamma_{PO_4} \cdot C_{T,PO_4} \quad \text{(Equação 23)}$$

De forma semelhante ao pH, o valor do produto de solubilidade pode ser apresentado como o negativo do logaritmo:

$$pK_{so} = -\log \log K_{so} \quad \text{(Equação 24)}$$

O valor do  $pK_{so}$  da estruvita levantado na literatura apresenta alguma variação. Ohlinger (1999) obteve o valor de 13,26, que foi adotado por Ali e Schneider em seus estudos. Pastor et al. (2008) obtiveram o valor de 13,31, considerado por eles muito próximo dos valores obtidos na literatura recente (citam os valores de  $13,36 \pm 0,284$  de Babic-Ivancic et al., 2002; de  $13,40 \pm 0,31$  de Ronteltap et al., 2003).

Agora dispomos de ferramentas suficientes para introduzir o importante conceito do produto de solubilidade condicional. Como o nome indica, esse valor depende das condições existentes na solução, sendo útil quando os íons do precipitado interagem com as espécies presentes, como é o caso da reação de dissolução da estruvita. O produto de solubilidade condicional (denotado por  $P_s$ ) se relaciona com o valor do  $K_{so}$  através das frações ionizáveis e dos coeficientes de atividade. Para o caso da dissolução da estruvita pode ser calculado pela equação:

$$P_s = \frac{K_{so}}{\alpha_{Mg} \cdot \gamma_{Mg} \cdot \alpha_{NH_4} \cdot \gamma_{NH_4} \cdot \alpha_{PO_4} \cdot \gamma_{PO_4}} \quad \text{(Equação 25)}$$

Diferentemente do  $K_{so}$ , o valor do produto de solubilidade condicional varia em função do pH, já que este determina os valores de  $\alpha$  na equação acima. O valor de  $\alpha$  para determinado íon deve ser obtido levando em consideração todas as espécies que o contenham e as reações em que estas são envolvidas, com suas respectivas

concentrações de equilíbrio. Soluções que contém magnésio, amônia e fosfato formam íons e complexos que incluem  $Mg^{2+}$ ,  $MgOH^+$ ,  $MgH_2PO_4^+$ ,  $MgHPO_4$ ,  $MgPO_4^-$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $NH_3$  e  $NH_4^+$  (Ohlinger et al., 2000; Bouropoulos e Koutsoukos, 2000, apud ALI e SCHNEIDER, 2008). Assim, as concentrações totais das espécies que contém os íons formadores da estruvita são expressas por:

$$C_{T,PO_4} = [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] + [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}]$$

**(Equação 26)**

$$C_{T,Mg} = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-] \text{ (Equação 27)}$$

$$C_{T,NH_4} = [NH_3] + [NH_4^+] \text{ (Equação 28)}$$

As frações ionizáveis correspondentes ao  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$  devem ser obtidas em relação aos conteúdos totais expressos acima, considerando as seguintes reações e respectivos valores de constante de equilíbrio, conforme compilado por Ali e Schneider, 2008:

$$K_{MgOH^+} = \frac{\{Mg^{2+}\} \cdot \{OH^-\}}{\{MgOH^+\}} = 10^{-2,56} \quad \text{(Equação 29)}$$

$$K_{NH_4^+} = \frac{\{H^+\} \cdot \{NH_3\}}{\{NH_4^+\}} = 10^{-9,25} \quad \text{(Equação 30)}$$

$$K_{HPO_4^{2-}} = \frac{\{H^+\} \cdot \{PO_4^{3-}\}}{\{HPO_4^{2-}\}} = 10^{-12,35} \quad \text{(Equação 31)}$$

$$K_{H_2PO_4^-} = \frac{\{H^+\} \cdot \{HPO_4^{2-}\}}{\{H_2PO_4^-\}} = 10^{-7,20} \quad \text{(Equação 32)}$$

$$K_{H_3PO_4} = \frac{\{H^+\} \cdot \{H_2PO_4^-\}}{\{H_3PO_4\}} = 10^{-2,15} \quad \text{(Equação 33)}$$

$$K_{MgH_2PO_4^+} = \frac{\{Mg^{2+}\} \cdot \{H_2PO_4^-\}}{\{MgH_2PO_4^+\}} = 10^{-0,45} \quad \text{(Equação 34)}$$

$$K_{MgHPO_4} = \frac{\{Mg^{2+}\} \cdot \{HPO_4^{2-}\}}{\{MgHPO_4\}} = 10^{-2,91} \quad \text{(Equação 35)}$$

$$K_{MgPO_4^-} = \frac{\{Mg^{2+}\} \cdot \{PO_4^{3-}\}}{\{MgPO_4^-\}} = 10^{-4,80} \quad \text{(Equação 36)}$$

$$K_w = \{H^+\} \cdot \{OH^-\} = 10^{-14} \quad \text{(Equação 37)}$$

O pH no qual o valor de  $P_s$  atinge o mínimo corresponde ao ponto de menor solubilidade da estruvita, em que o produto das frações ionizáveis do magnésio, da amônia e do fosfato atinge o valor máximo, conforme indica a equação do produto de solubilidade condicional. A existência de um ponto de mínimo neste gráfico decorre do comportamento dos íons  $Mg^{2+}$ ,  $PO_4^{3-}$  e  $NH_4^+$  em função do pH da solução: enquanto a fração ionizável do magnésio e da amônia caem com o aumento do pH, a fração ionizável do fosfato aumenta com o aumento do pH. Isso nos leva a concluir que existe um ponto no qual o produto das frações ionizáveis é máximo, correspondente ao produto de solubilidade condicional mínimo. Para as concentrações consideradas por Ali (2007), esse ponto ocorre no pH de cerca de 10,1. Dependendo das condições consideradas para a solução

existente no sistema de tratamento de esgotos este valor pode variar: Munch e Barr (2000) consideram em seu estudo o valor de cerca de 9,0 para o pH de mínima solubilidade.

O fato de esse conceito ser expresso em termos das concentrações totais das espécies, e não da concentração dos íons de interesse, favorece sua utilização na determinação do estado de saturação de uma solução, ou seja, a tendência de precipitação ou solubilização de um precipitado numa solução. O  $P_s$  pode ser entendido como o produto das quantidades totais que as espécies de interesse teriam no equilíbrio para o pH apresentado pela solução. Essa facilidade advém do fato de muitos métodos analíticos de laboratório medirem concentrações totais das espécies que contém o íon e não a concentração do íon específico. Portanto, basta comparar o produto das concentrações analíticas dos íons de interesse obtidas em laboratório ( $P_{so}$ ) com o valor de  $P_s$  (calculado para o pH da solução) para avaliar o estado de saturação da solução. Se  $P_{so} > P_s$ , a solução encontra-se supersaturada e o sólido tenderá a precipitar. Se  $P_{so} < P_s$  a solução encontra-se insaturada e o sólido tenderá solubilizar-se. Quando  $P_{so} = P_s$  a solução encontra-se saturada (Ali, 2007). A fórmula do  $P_{so}$  é:

$$P_{so} = C_{T,Mg} \cdot C_{T,NH_4} \cdot C_{T,PO_4} \text{ (Equação 38)}$$

Onde  $C_{T,i}$  é a concentração analítica total das espécies que contém o íon  $i$ .

Alternativamente, Ali e Schneider (2008) utilizam a razão de supersaturação para avaliar o estado de saturação da solução:

$$S_c = \left( \frac{P_{so}}{P_s} \right)^{\frac{1}{v}} \text{ (Equação 39)}$$

Onde  $v$  é o número de espécies que compõe o precipitado, sendo igual a 3 para a estruvita. Usando esse conceito, a solução encontra-se supersaturada se  $S_c > 1$ , saturada se  $S_c = 1$  e insaturada se  $S_c < 1$ .

No desenvolvimento dos conceitos acima, ficou clara a importância do pH e da concentração dos reagentes na solução para a determinação de seu estado de saturação, o principal parâmetro que governa a precipitação de um sólido. Agora é fácil compreender a influência dos fatores previamente citados na precipitação da estruvita observada em ETEs: tanto a elevação do pH provocada pelos processos envolvidos na digestão anaeróbia e pela volatilização do  $CO_2$  devido ao aumento da turbulência, como o aumento das concentrações de amônia e fosfato liberados para a fase líquida no digestor anaeróbio elevam o estado de saturação da solução, aumentando a tendência à precipitação.

Além de contribuir para que o estado de supersaturação seja atingido, facilitando a ocorrência de incrustações, outra consequência da ressolubilização do fosfato durante a etapa de digestão anaeróbia do lodo, especialmente nas estações onde se utiliza o processo de remoção biológica de fósforo em excesso, é o retorno deste elemento ao início da estação, prejudicando o próprio sistema de tratamento, assim como a qualidade do efluente tratado. Como se sabe, em sistemas deste tipo o fósforo é removido através do lodo de descarte, incorporado nas bactérias do tipo OAP que são capazes de acumular grandes quantidades de fosfato. Porém, como o fosfato é ressolubilizado na etapa de digestão anaeróbia do lodo, os líquidos obtidos nas etapas subsequentes de secagem do lodo são ricos em fósforo. Ao serem retornados ao início da estação de tratamento de esgotos, estes líquidos levam consigo boa parte do fósforo que fora removido do sistema, de forma que este

elemento passa a ser recirculado ao invés de removido (MÜNCH e BARR, 2000). A extensão desse efeito pode ser expressiva: de acordo com Ueno e Fujii (2001), 70% da carga de fósforo afluente a uma estação de tratamento japonesa, em escala real, tratando esgoto por processo de remoção biológica de fósforo em excesso advinha dos líquidos retornados da linha de tratamento do lodo de descarte. A concentração de fosfato nesses líquidos de retorno estava na faixa de 100 a 110 mg/L. Esse aumento substancial na carga de fósforo afluente à estação levou à piora da qualidade do efluente, que passou a apresentar maior quantidade deste elemento.

### ***Fatores que influenciam na formação da estruvita***

Existem diversos fatores que influenciam a formação da estruvita, quanto a cristalização, a solubilidade, pH, temperatura e entre outros parâmetros que serão abordados nos itens a seguir:

### ***Solubilidade da estruvita***

Na literatura, existe uma grande variedade de valores de solubilidade da estruvita. Alguns aspectos, condições e métodos testados são usados em análises. Para a solubilidade da estruvita, um parâmetro importante é o pH. A estruvita é solúvel em soluções ácidas (LE CORRE et.al 2009). A temperatura não apresenta um grande efeito na solubilidade de precipitação da estruvita em comparação ao pH da solução, composição iônica e supersaturação iônica da solução (DURRANT et.al 1999).

Segundo Golubev, et.al 2000, a estruvita é muito instável em soluções aquosa com cálcio e em água do mar onde a estruvita é transformada em bobierita ( $Mg_3PO_4 \cdot 8H_2O$ ). Considerando a composição da estruvita, a reação de dissolução é dada por:



A constante de solubilidade termodinâmica pode ser expressa da seguinte maneira:

$$K_{PS} = [Mg^{2+}] \cdot [NH_4^+] \cdot [PO_4^{3-}] \quad \text{(Equação 41)}$$

Segundo Tansel et.al 2018, a solubilidade da estruvita é muito dependente do pH. A equação de solubilidade apresenta muita dificuldade de ocorrer no esgoto sanitário, ou em esgotos industriais, por configurar em sua composição outras espécies de íons que interferem na determinação da constante de solubilidade.

**Tabela 2** - Constantes de solubilidade da estruvita

<b>Autores</b>	<b>pKs</b>	<b>Ks</b>	<b>Ano</b>
Borgerding	9,41	3,89 E -10	1972
Bhuiyan et.al	13,36	-	2007
Snoeyink e Jenkins	12,60	-	1980

Ohlinger et.al	13,26	5,37 E -14	1998
Abbona et.al	9,94	1,15 E -10	1982
Taylor et.al	13,15	7,08 E -14	1963
Webb e Ho	12,76	1,74 E -13	1991
Bavic et.al	13,36	4,37 E -14	2002
Buchanan et.al	12,36	4,36 E -13	1994
Booram et.al	11,84	1,14 E -12	2007
Burn et.al	13,12	7,58 E -14	1998
Aege et.al	12,93	1,17 E -13	2007
Loewenthal et.al	12,60	2,5 E -13	2007
Bube et.al	12,60	2,51 E -13	1998

Fonte: O autor

A equação 5 é utilizada em casos de diluições infinitas e com condições de pH e interações entre os íons. Porém é de difícil aplicação para o esgoto sanitário devido a várias espécies dissolvidas. Para Mullin (2001), essa situação ocorre quando as concentrações das espécies iônicas são menores de  $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ . Na Tabela 1 apresentam-se as constantes de solubilidade ( $K_{ps}$  a  $25^{\circ}\text{C}$ ) da estruvita de acordo com a literatura. Para uma otimização do processo de remoção de fósforo e de amônia em esgotos sanitários, o ideal é aplicar modelos de equilíbrios químicos, utilizando software para melhorar os resultados.

### ***pH***

Os valores relatados de pH para formação de estruvita variam entre 7 e 11, mas na maioria dos estudos apresenta a cristalização de estruvita ocorrendo na faixa de pH de 8 a 9. Alguns estudos apontam níveis elevados de fosfato, amônia e com baixa concentração de magnésio. Em alguns casos, a estruvita pode apresentar níveis de pH abaixo de 5,3. (HE et al 2013).

Com a ampla variação de pH, pode haver diferentes mecanismos que dependendo das interações iônicas entre os íons integrantes da estruvita. O que gera tipos formas de cristais de estruvitas.

De acordo com Munch e Barr (2001), a fase líquida do efluente de digestores anaeróbios costuma apresentar características semelhantes ao redor do mundo. O valor do pH deste líquido costuma estar situado na faixa de 7,2 a 7,9 conforme dados levantados por Munch e Barr (2001), Parsons et al. (2001) e Uysal et al (2010). Assim, o processo de recuperação de fósforo na forma de estruvita implica a utilização de algum método de elevação de pH para que se atinja a faixa de mínima solubilidade de estruvita. Essa faixa apresenta variação, já que depende da composição do afluente ao RE. Para as condições do estudo de Ali (2007), o ponto de mínima solubilidade da estruvita ocorre no pH 10,1; Munch e Barr (2001), apresentam o resultado da modelagem computacional realizada por Buchanan et al. (1994) no qual a mínima solubilidade ocorre no pH 9,0; Uysal et al. (2010) utilizam a faixa de 8,0 a 9,0 como sendo a de mínima solubilidade. Ademais, como a reação de

produção de estruvita consome alcalinidade, uma vez atingido o pH de operação no RE, é preciso mantê-lo através de algum mecanismo (PASTOR et al., 2007).

A elevação do pH necessária ao processo pode ser obtida de diversas maneiras, sendo a adição de uma base e a aeração as mais usadas. A combinação destes dois mecanismos é interessante, posto que a aeração é comumente usada para promover o grau de agitação necessário para mistura completa do conteúdo da zona de reação do RE, mantendo os cristais em suspensão, de forma que a necessidade de adição de base pode ser minimizada.

Munch e Barr (2001) utilizaram o hidróxido de magnésio tanto para fornecer o magnésio necessário ao processo como para elevar o pH, e comentam que isso traz a desvantagem de não ser possível controlar a razão Mg/P e o pH separadamente. Segundo as autoras, o uso de outra base pode otimizar o controle do processo e torna-lo mais econômico. Os resultados indicaram que a redução na proporção Mg/P através da redução na dosagem de Mg (OH)<sub>2</sub> diminuiu a eficiência de remoção de fósforo, mas não foi possível saber até que ponto isso foi consequência da queda no pH. O estudo de Fujimoto et al. (1991, apud MUNCH E BARR, 2001) indicou que o uso de NaOH é mais efetivo para controle do pH do processo quando comparado à cal ou ao hidróxido de magnésio, enquanto o estudo de Battistoni et al. (1998, apud MUNCH E BARR, 2001) mostrou que a aeração pode ser suficiente para atingir o pH de operação, sendo necessário para tanto maior tempo de detenção hidráulico.

E estação de produção de estruvita em escala real estudada por Ueno e Fujii (2001) utiliza Mg (OH)<sub>2</sub> como fonte de magnésio (dosado na razão Mg/P de 1:1), mas possui dispositivo de dosagem de hidróxido de sódio (NaOH) para realizar o controle de pH independentemente da necessidade de magnésio para o processo.

Apesar do Mg (OH)<sub>2</sub> trazer o benefício de contribuir com o aumento do pH, a maioria dos pesquisadores utiliza o MgCl<sub>2</sub> como fonte de magnésio devido às vantagens já citadas, sendo necessário outro método para o ajuste do pH - geralmente utiliza-se o hidróxido de sódio. Pastor et al. (2009) estudaram a possibilidade de atingir pH de operação apenas com aeração, o que pode trazer economia no gasto com produtos químicos. O pH no líquido do RE era monitorado continuamente e quando a aeração não era suficiente, utilizava-se NaOH para manter o pH no valor de *set point*. Em três dos quatro experimentos realizados foi possível manter o pH no valor estipulado, de 8,7. Naquele em que foi necessária a adição de NaOH, a alcalinidade do afluente era mais baixa e a produção de estruvita foi maior: ambos os fatores dificultam a manutenção do valor do pH. Outro efeito positivo observado foi que a aeração promoveu maior saída de sólidos suspensos com o efluente do reator, facilitando a posterior limpeza e separação dos cristais formados. Por outro lado, a injeção de ar aumentou a perda de cristais finos com o efluente, diminuindo a eficiência de recuperação de fósforo, e contribuiu para a volatilização de amônia.

Uysal et al. (2010) avaliaram a influência do valor do pH na eficiência de remoção de fósforo, nitrogênio e DQO. Foram testados três valores de pH (8,0, 8,5 e 9,0), com razão molar Mg:N:P de 1:1:1. Não foi observada alteração significativa na eficiência de remoção de nitrogênio, mas a concentração residual de fosfato caiu sensivelmente com o aumento do pH: foi de 108 mg/L, 58 mg/L e 27 mg/L para pH de 8,0, 8,5 e 9,0, respectivamente. A maior remoção de DQO também foi observada em pH 9,0. De acordo com os autores, o efeito do pH na quantidade de amônia volatilizada é negligenciável.

O estudo de Pastor et al. (2008), já comentado quanto à influência da razão Mg:N:P no processo, também avaliou a influência do pH. Os resultados mostraram elevada dependência quanto a essa característica: as eficiências de recuperação e precipitação subiram de 37,3% e 39,0% em pH 8,2 para 76,1% e 77,0% em pH 9,5, respectivamente, sendo que em pH 8,9 já foi possível atingir 70% de eficiência de precipitação. As condições do experimento eram: razão molar Mg:P de aproximadamente 1:1; N:P de 1,7:1; tempo de detenção hidráulica entre 10,3 e 11,1 horas.

### ***Cinética e mecanismos de formação dos cristais***

A formação dos cristais de estruvita inicia-se pelo processo de nucleação, onde é classificada em primária (homogênea e heterogênea) e secundária.

#### ***Nucleação***

A nucleação primária homogênea surge das colisões entre as espécies formadoras da solução supersaturada, resultando na formação de pequenos átomos ou moléculas que crescem nesse meio. À formação dos pequenos cristais se dá o nome de *clusters*, sendo os cristais maiores chamado de núcleos e os menores de embriões. Os núcleos possuem uma característica importante que é a diminuição das energias livres durante a formação e crescimento, pela agregação de átomos e espécies químicas diferente. O embrião apresenta uma diminuição da energia livre dissolvendo as espécies químicas passando ao estado líquido novamente.

Para entender essa energia de diminuição, a seguir serão apresentadas as equações fundamentais para o cálculo da energia livre de formação do *clusters* ( $\Delta G$ ):

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s \quad \text{(Equação 42)}$$

A soma das energias de duas energias: formação do núcleo sólido  $\Delta G_s$ , e uma superfície para criação da interface sólido - líquido  $\Delta G_v$ .

#### ***Crescimento dos cristais***

Na literatura, existem relatos que a morfologia dos cristais depende dos parâmetros analisados durante o processo de formação dos cristais, sendo esses parâmetros os seguintes: temperatura, tempo de retenção hidráulica, concentração das espécies integrantes do processo ( $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ). Existem diferentes tipos de formação de cristais como: prismático, piramidal, estrelar, plaquetas retangulares e alongadas, (PRYWER et al.,2012).

Durante o processo de nucleação pode ocorrer a formação de outros tipos de cristais que não a estruvita, causados por diferentes tipos de interações iônicas e covalentes entre as ligações das espécies químicas, formando por exemplo a Cattite  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$ , Bobierite  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ , Newberyite  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$  e Dittmarite  $Mg(NH_4)(PO_4) \cdot H_2O$ .

### ***Influência do cálcio na estruvita***

A influência do cálcio durante a precipitação da estruvita mostrada nos experimentos (LI et.al 2016; LE et.al 2005; LIU et.al 2019), mostrou afetar negativamente a produção e formação de estruvita. Em altas concentrações, produz um produto amorfo, que diminui a proporção de fósforo na estruvita. A formação da estruvita requer a adição de magnésio para que a reação não espontânea ocorra, formando fosfato de amônio de magnésio  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ .

As fontes de Mg mais comuns usadas na reação de estruvita são na forma de solução aquosa de  $MgCO_3$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgO$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $MgCl_2$ . Alguns dos compostos alcalinos são importantes no aumento do pH durante a reação de precipitação da estruvita. Nesta formação ocorre a produção de  $H^+$  deixando o meio ácido. Entretanto, para produção de estruvita ocorre a dosagem de NaOH para aumentar o pH, precipitando o sobrenadante. A literatura relata que o uso do Mg aumenta o custo da operação, para cristalização, energia e transporte. Este custo chega a ser de 75% do processo (BARBOSA et.al 2016; PENG et.al 2018).

A pureza da estruvita está relacionada diretamente com a determinação de massa percentual da estruvita pura ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) no precipitado total. Quanto maior a pureza, maior será a eficiência como fertilizante. Existem algumas literaturas que mostram a eficiência e pureza analisando o  $NH_4 - N$  em precipitado de estruvita, onde é removido o  $NH^+$  durante a formação da estruvita. A amônia, não influencia na formação.

### ***Processo biológico de remoção biológica de fósforo***

O processo de remoção biológica de fósforo é uma técnica desenvolvida na década de 1970. Atualmente é utilizada amplamente em estações de tratamento e esgoto em todo o mundo. Ela se baseia em bactérias acumuladoras de polifosfato (POAs) ou bactérias acumuladoras de fósforo desnitrificantes (DPAOs). (LI et.al 2020).

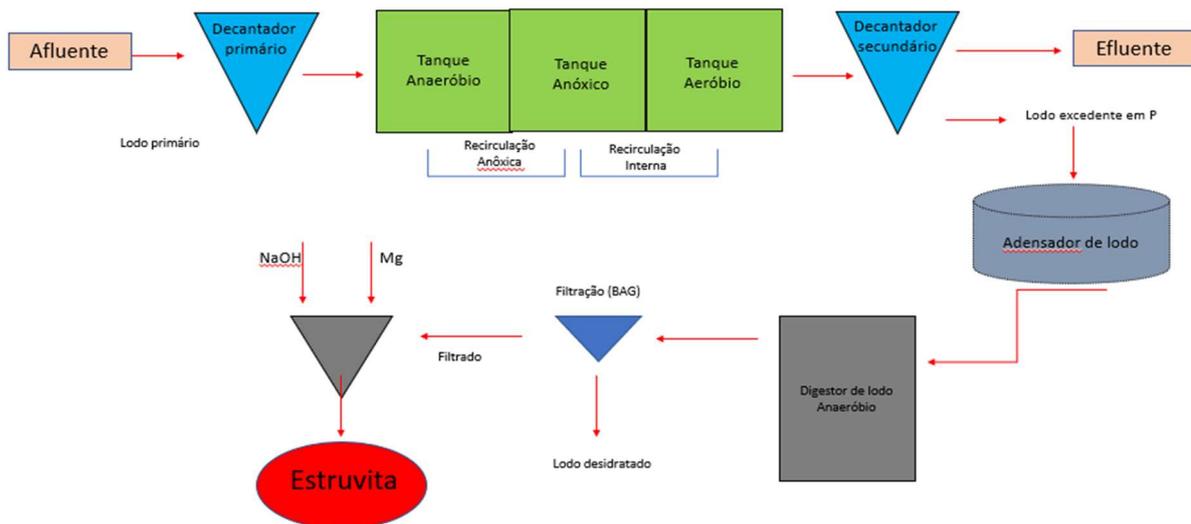
Para remoção biológica do fósforo, pode ser realizada por dois mecanismos considerados independentes:

A absorção direta de fósforo através de células aumenta o polifosfato pela biomassa microbiana em lodo ativado nas instalações da estação de tratamento. O enriquecimento seletivo de bactérias acumuladoras de polifosfato (POAs) inorgânico é um dos fatores importantes para a remoção biológica do fósforo, já que envolve um ciclo microbiano através de biopolímeros (polifosfatos, glicogênios e polihidroxicarboxilato PHA).

Na figura 1, o fluxograma explica a remoção de fósforo no ambiente anaeróbio (com ausência de oxigênio dissolvido e nitrato), o processo clássico de digestão até a formação do metano é interrompido, principalmente pelo baixo TDH (tempo de detenção hidráulica) até a produção dos ácidos orgânicos voláteis (AGV), sendo essa a fonte de energia para o desenvolvimento de polihidroxicarboxilato, PHA, glicogênio para o grupo Poly-P, gerando armazenamento de PHA e liberando fosfato. Nesse ambiente, o lodo apresenta uma



Figura 3 – Fluxograma do processo de tratamento e formação da estruvita



Fonte: O autor

### Processos de produção em escalas reais

Os processos de produção em escalas reais ou industriais, já existem e são de muita utilidade para o mercado econômico, desenvolvendo tecnologias importantes para a produção da estruvita em produção industrial. Nos últimos anos, a recuperação de fósforo (P) de águas residuais municipais e industriais chamou muita atenção da indústria da água, da indústria do fósforo e dos formuladores de políticas. A diferença substancial entre a remoção de fósforo tradicional e a recuperação de fósforo de efluentes é que a remoção de P visa obter um efluente livre de P através da transferência de P para o lodo com processos químicos e biológicos. A recuperação de fósforo, por outro lado, visa um produto contendo fósforo que pode ser reutilizado na agricultura ou na indústria de P.

### CONSIDERAÇÕES

A remoção e recuperação de recursos hídricos é uma abordagem muito relevante para a formação de estações de tratamento sustentáveis, sendo uma alternativa para o fornecimento de fósforo, que não na forma mineral. Esse trabalho oferece uma revisão sobre a estruvita sendo uma alternativa para a agricultura como um

fertilizante de liberação lenta e menos agressiva ao meio ambiente. Dessa maneira, diminuem outras fontes de carbono que afetam diretamente o meio ambiente, minimizando também uma grande cadeia de poluidores específicos. Através desta revisão sobre a estruvita, pode-se começar um estudo mais específico, com escala piloto em laboratório, possibilitando pesquisas em trabalhos futuros.

## REFERÊNCIAS

AAGE, H. K.; ANDERSEN, B. L.; BLOM, A.; JENSEN, I. **The solubility of struvite.** *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 223, n. 1 - 2, p. 213 – 215, 1997.

ABBONA, F., LUNDAGER, M.H.E., BOISTELLE, R., 1982. **Crystallization of two magnesium phosphates: struvite and newberyte: effects of pH and concentration.** *J. Cryst. Growth*. v.57, p. 6 -14.

ALEM SOBRINHO, P. **Contribuição ao estudo de remoção biológica de fósforo em excesso, de esgoto sanitário, por modificação do processo de lodos ativados.** Tese (Livre Docência) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1991.

ALI, M. I. **Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite.** Institution of Chemical Engineers, James Cook University, Queensland, Australia, 2007.

ALI, M. I.; SCHNEIDER, P. A. **An approach of estimating struvite growth kinetic incorporating thermodynamic and solution chemistry, kinetic and process description.** *Chemical Engineering Science*, Vol. 63, p 3514 – 3525, Queensland, Australia, 2008.

BABIĆ-IVANČIĆ, V.; KONTREC, J.; KRALJ, D.; BREČEVIĆ, L. **Precipitation diagrams of struvite and dissolution kinetics of different struvite morphologies.** *Croatica Chemical Acta*, v. 75, n. 1, p. 89 - 106, 2002.

BARBOSA, S. G., Peixoto, L., MEULMAN, B., ALVES, M. M. & Pereira, M. A. 2016 **A design of experiments to assess phosphorous removal and crystal properties in struvite precipitation of source separated urine using different Mg sources.** *Chemical Engineering Journal* 298, 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.148>.

BASSETT, H. e BEDWELL, WL 1933. **Phosphate studies. Part I. Ammonium Magnesium Phosphate and Related Compounds.** *Journal of Chemical Society*: 854 - 871

BENNETT, E., CARPENTER, S., & CARACO, N. (2001). **Human impact on erodable phosphorus and eutrophication: a global perspective.** *BioScience*, 51, 227–234.

BEKUNDA, M., CORDELL, D., CORMAN, J., ROSEMARIN, A., SALCEDO, I., SYERS, K. et al. (2011). **Fósforo e produção de alimentos, UNEP Yearbook: Emerging Issues in our global environment**, 2011, Paris, <http://www.unep.org/yearbook/2011> : Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente

BHUIYAN, M.I.H., MAVINIC, D.S., BECKIE, R.D., 2007. **A solubility and thermodynamic study of struvite.** *Environ. Technol.* ed.28, p.1015 -1026.

BHUIYAN, M.I.H., MAVINIC, D.S., KOCH, F.A., 2008. **Thermal decomposition of struvite and its phase transition.** *Chemosphere* ed.70, p.1347 - 1356.

BOORAM, C.; SMITH, R.; HAZEN, T. **Crystalline phosphate precipitation from anaerobic animal waste treatment lagoons liquors.** *Transactions of the ASABE*, v. 18, n. 2, p. 340 – 343, 1975.

BORGERDING, J. 1972. **Depósitos de fosfato nos sistemas de digestão.** *Jornal da Federação de Controle de Poluição da Água*, 44: 813 - 819.

BOUROPOULOS, N.C & KOUTSOUKOS P.G. - **Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions-** *J. Crystal Growth.* North-Holland, 213 (3–4) (2000), pp. 381-388, [10.1016/S0022-0248\(00\)00351-1](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00351-1)

BUBE, K. **Uber magnesium ammonium phosphat.** *Z. Anal. Chem*, v. 49, p. 525 – 596, 1910.

BUCHANAN, J.R; MOTE C.R.; R. C, ROBINSON R.B. - **Thermodynamics of Struvite Formation** - *Trans. ASAE. Am. Society of Agricultural and Biol. Eng.*, 37 (2) (1994), pp. 617-621.

BURN J. R; FINLAYSON, B. **Solubility product of magnesium ammonium phosphate hexahydrate at various temperatures.** *Journal of Urology*, v. 128, n. 2, p. 426 – 428, 1982.

CARSTENSEN, J., HENRIKSEN, P., & HEISKANEN, A.-S. (2007). **Summer algal blooms in shallow estuaries: definition, mechanisms, and link to eutrophication.** *Limnology and Oceanography*, v.52, p.370–384.

CORDELL, D., & WHITE, S. (2014). **Gargalo da vida: sustentando o fósforo do mundo para um futuro seguro alimentar.** *Annual Review of Environment and Resources*, 39 (1), 161–188.

CHRISPIM, M.C; Scholz, M; Nolasco M, A. (2019). **Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries.** Journal of Environmental Management ,298, 1-18

DURRANT, A.E., SCRIMSHAW, M.D., STRATFUL, I., LESTER, J.N., 1999. **Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by the phosphate industry.** Environ. Technol. 20, 749 - 758.

GOLUBEV, S.V., SAVENKO, A.V., 2000. **Solubility and Stability of Magnesium Phosphates in Sea Water.**

HE, G.X., HE, L.H., ZHAO, Z.W., CHEN, X.Y., GAO, L.L., LIU, X.H., 2013. **Thermodynamic study on phosphorus removal from tungstate solution via magnesium salt precipitation method.** Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23, 3440 e 3447.

HECKENMÜLLER, M., NARITA, D., KLEPPER, G., 2014. **Global Availability of Phosphorus and Its Implications for Global Food Supply: An Economic Overview, Kiel Working Paper No. 1897.** Kiel Institute for the World Economy, Germany.

JASINSKI, S.M. (2014). **Phosphate rock, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries,** January 2014.

LE CORRE, K.S., VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P., PARSONS, S.A., 2009. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallisation: a review. Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 39 , 433 - 477.

LE, K. S., VALSAMI-JONES, E., HOBBS, P. & PARSONS, S. A. 2005 **Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity.** Journal of Crystal Growth 283, 514–522.

LI, B., BOIARKINA, I., YOUNG, B. & YU, W. 2016 **Quantification and mitigation of the negative impact of calcium on struvite purity.** Advanced Powder Technology 27, 2354–2362.

LI, H.; ZHONG, Y.; HUANG, H.; TAN, Z.; SUN, Y.; LIU, H. **Simultaneous nitrogen and phosphorus removal by interactions between phosphate accumulating organisms (PAOs) and denitrifying phosphate accumulating organisms (DPAOs) in a sequencing batch reactor.** Sci. Total Environ. 2020, 744, 140852.

LIU, Y.H., 1997. **Low sludge carbohydrate content: a prerequisite for enhanced biological phosphate removal.** Water Environ. Res. 69, 1290–1295.

LIU, Y.H., 1998. **Relation between sludge carbohydrate content and biological phosphate removal.** Water Res. 32,1635–1641.

LIU, X. & WANG, J. **Impact of calcium on struvite crystallization in the wastewater and its competition with magnesium.** Chemical Engineering Journal 378, 122121.

LOEWENTHAL, R. E.; KORNMULLER, U. R. C.; HEERDEN, E. P. **MODELLING struvite precipitation in anaerobic treatment systems.** Water Science and Technology, v. 30, n. 12, p. 107 – 116, 1994.

MOHAN, G.R., GADEKAR, S., PULLAMMANAPPALLIL, P., 2011. **Development of a process model for recovery of nutrients from wastewater by precipitation as struvite.** Florida Water. Resources Journal, p.17 - 22.

MULLIN, J.W. (2001) **Crystallization. 4. ed. Londres: Butterworth Heinemann.**

MÜNCH, E., V.; BARR, K. **Controlled struvite crystallization for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams.** Water Research, Vol. 35, No. 1, p 151 – 159, 2001.

OHLINGER, K. N.; YOUNG, Y. M.; SCHROEDER, E. D. **Predicting struvite formation in digestion.** Water Research, v. 32, n. 12, p. 3607 - 3614, 1998.

PARSONS, S., A.; WALL, F.; DOYLE, J.; OLDRING, K.; CHURCHLEY, J. **Assesing the potential for struvite recovery at sewage treatment works.** Environmental Technology, Vol. 22. ed. Selper Ltd, p 1279-1286, UK, 2001.

PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. **Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant.** Bioresource Technology 101, p 118-125, 2010.

PENG, L., DAI, H., WU, Y., Peng, Y. & Lu, X. 2018 **A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes.** Chemosphere 197, 768–781.

PFITZNER, A., BRAU, M.F., ZWECK, J., BRUNKLAUS, G., e ECKERT, H. (2004). **Phosphorus Nanorods – Two allotropic modifications of a long-known element.** Angewandte Chemie International Edition, 43, p. 4228–4231.

PRYWER, J., TORZEWSKA, A., PLOCINSKI, T., 2012. **Unique surface and internam structure of struvite crystals formed by Proteus mirabilis**, 2012 Dec Urol. Res. 40 (6), 699 e 707.

SCHUILING, R.D., ANDRADE, A., 1999. **Recovery of struvite from calf manure**. Environ. Technol. v.20, p. 765 - 768.

SNOEYINK, V. L.; JENKINS, D. **Water Chemistry**. Nova Iorque: Wiley -Interscience,1980. p.463.

TANSEL, B.; LUNN, G.; MONJE, O. (2018) **Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonia-phosphate interactions**. Chemosphere, v. 194, p. 504-514.

TAYLOR, A. W.; FRAZIER, A. W.; GURNEY, E. L. **Solubility Products of Magnesium Ammonium and Magnesium Potassium Phosphates**. Transactions of the Faraday Society, v. 59, p. 1580 – 1584, 1963.

WEBB, K. M.; HO, G. E. **Struvite (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O) solubility and its application to a piggery effluent problem**. In: **Workshop on Appropriate Technology for Environmentally Sustainable Development /** conducted for ASEAN delegates by Remote Area Developments Group, 2 July, Perth, Australia, p. 39 - 45.

<i>Processo em escalas reais</i>	<i>Desenvolvedor do processo</i>	<i>País</i>	<i>Tecnologia usada e tipo de reator</i>	<i>Princípios técnicos</i>	<i>Fluxo de entrada m3/dia</i>	<i>Produção toneladas (dia)</i>	<i>métodos biológicos</i>	<i>Concentração de P (mg/L)</i>	<i>TDH</i>	<i>Produtos químicos</i>	<i>Produto Final</i>	<i>Eficiência de remoção (%)</i>	<i>Mercado econômico</i>
<b>Aiprex</b>	Beeliner Wasserbetriebe	Alemanha	Recuperação de P e lodo em CSTR	Precipitação e Cristalização	1680 - 2000	1-2,5	Digestão/ Lodo e licor de lodo	150 - 250	8 horas	MgCl <sub>2</sub>	Estruvita	80 - 90	Industria de fertilizantes
<b>ANPHOS</b>	Colsen	Países Baixos	Recuperação de P em águas residuais em reator	Precipitação e Cristalização	100 a 4800	0,45 a 2	Aeróbico	58 - 580	5 horas	MgO	Estruvita	80 - 90	Exportação para Alemanha misturado com fertilizante
<b>Ash Dec</b>	Outotec	Áustria	Recuperação térmica do P	Termoelétrica	7 toneladas/dia	-	Cinzas de lodo	0,046 ton. de P	-	MgCl <sub>2</sub> e CaCl <sub>2</sub>	Fósforo Calcinado	> 90	Fertilizantes nas lavouras
<b>Cristalizador de leito</b>	Multiform Harvest	EUA	Recuperação de P em águas residuais em leitos fluidizado	Cristalização	-	-	Anaeróbico	-	60 min	MgCl <sub>2</sub> e NaOH	Estruvita	70-80	-
<b>Crystalactor</b>	DHV	Holanda	Recuperação de P em águas residuais em leitos fluidizado	Cristalização	100-150	0,55-0,85	Efluente anaeróbico	60-80	60 min	Areia, NaOH, Ca (OH) <sub>2</sub>	Fosfato de cálcio	70 - 80	Matéria prima para a Thermphos
<b>NuReSys</b>	Akwadok/ NuReSys	Bélgica	Recuperação de P em águas residuais/ lodo ativo	Precipitação e Cristalização	1920 - 3600	1,43 - 1,60	Digestão anaeróbica / lodo digerido	60- 150	0,5 - 1 hora	MgCl <sub>2</sub> e NaOH	Estruvita	85	Fertilizantes para agricultura
<b>Pearl</b>	Univeridade da Columbia/ Ostara	EUA	Recuperação de P em águas residuais em leitos fluidizado	Precipitação e Cristalização	100 - 900	0,5 - 4	Desidratação da fase líquida do lodo	100 - 900	< 60 min	MgCl <sub>2</sub> e NaOH	Estruvita Cristalizado	85	Fertilizante de liberação lenta na agricultura
<b>Phosnix</b>	Unitika Ltd	Japão	Recuperação de P em águas residuais em leitos fluidizado	Precipitação e Cristalização	650	0,5 - 0,55	Digestão anaeróbica / lodo digerido	100 - 110	< 60 min	Mg (OH) <sub>2</sub> e NaOH	Estruvita	90	Vendido como fertilizantes

<b>PHOSPAQ</b>	Parque	Holanda	Recuperação de P em águas residuais em fluxo contínuo	Precipitação e Cristalização	2400 - 3600	0,8 - 1,2	Digestão anaeróbica/ anaeróbica/ lodo	60 - 65	5 a 6 horas	MgO	Estruvita	80	Misturado com outros fertilizantes
<b>Seaborne</b>	Seaborne Environmental	Alemanha	Recuperação química do lodo de esgoto	Precipitação e Cristalização	110	0,58	lodo digerido	600	-	MgO e NaOH	Estruvita	90	Fertilizante para agricultura
<b>Thermphos</b>	Thermphos International	Holanda	Recuperação Térmica do P de cinzas de	Termoelétrica	11.000	11	Cinzas do lodo	0,09	-	-	P4	> 90	Produção de ácido fosfórico,