

II-020 – COMPARAÇÃO DE EFICIÊNCIA DE FONTES SECUNDÁRIAS EM ROTA DE RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO POR MEIO DE PRECIPITADOS DE ESTRUVITA

Lucy Marta Schellin⁽¹⁾

Engenheira Civil pela Universidade Estadual de Ponta Grossa. Mestre em Gestão Ambiental pela Universidade Positivo. Doutoranda em Geologia Ambiental - Recursos Hídricos pela Universidade Federal do Paraná.

Thomaz Aurélio Pagioro⁽²⁾

Biólogo pela Universidade Estadual de Maringá. Mestre e Doutor em Ecologia de Ambientes Aquáticos Continentais pela Universidade Estadual de Maringá. Professor associado da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Sandro José Froehner⁽³⁾

Químico pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Química pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutorado Sandwich pela Universidade Federal de Santa Catarina e Rutgers University, Pós-Doutorado em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Pós-Doutorado em Mudanças Climáticas pela Bristol University e Universidad de Jaén. Professor titular da UFPR em Engenharia Ambiental.

Endereço⁽¹⁾: Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 100 - Jardim das Américas - Curitiba - PR - CEP 81530-000 - Brasil - Tel: (41) 3360-5000 e-mail: lycyschellin@gmail.com

RESUMO

A disponibilidade limitada de minerais fosfatados, bem como o alto custo de fertilizantes para uso na agricultura torna necessária a recuperação de fósforo a partir de fontes secundárias, tais como excrementos animais e humanos. A maior quantidade de fósforo em excrementos está concentrada na urina. A maioria dos processos de recuperação de fósforo a partir de efluentes na atualidade se baseia em processos de cristalização ou precipitação de minerais fosfatados, porém com taxas de recuperação que podem ser melhoradas. O objetivo desta pesquisa é comparar a viabilidade da recuperação de fósforo por meio de precipitados de estruvita a partir de fontes secundárias: urina animal, urina humana e efluente de esgoto sanitário com vistas à recuperação de fósforo para fins de utilização na agricultura. Para esta pesquisa foi utilizada celulose como elemento adsorvente e cloreto de potássio como fonte de K. As amostras foram submetidas a temperaturas de 300 e 650°. Os resultados obtidos indicam precipitação espontânea de minerais fosfatados a partir de urina humana e urina animal sem a adição de cloreto de potássio. As amostras de efluente de esgoto, mesmo sem a adição de cloreto de potássio, apresentaram formação de cloretos indicando a necessidade de processos mais complexos para a recuperação de fósforo. Nas amostras submetidas a temperatura de 650° não foi constatada presença de minerais fosfatados.

PALAVRAS-CHAVE: Minerais fosfatados, Recuperação de nutrientes, Celulose, K-estruvita.

INTRODUÇÃO

Considerando a concentração geográfica de rochas fosfáticas (SOUZA; FONSECA, 2011; USGS, 2022), o maior percentual do custo de fertilizantes em países subdesenvolvidos recai sobre a obtenção de fósforo (MAYER et al. 2016), o que impacta negativamente na segurança alimentar. Por isso é necessário encontrar fontes alternativas de fósforo, tanto para aplicação na agricultura quanto para tornar os processos de tratamento de esgotos mais sustentáveis.

As águas residuais domésticas se apresentam como fonte alternativa por conter quantidades significativas de nutrientes. Estima-se que 50% do fósforo presente em águas residuárias municipais sejam provenientes da

urina (MIHELICIC et al., 2011). Estudos vêm demonstrando a eficiência em recuperação de P presente em urina por meio de precipitados de estruvita (XU et al., 2011; HIDAYAT et al., 2021).

A estruvita é um mineral composto de magnésio, amônia e fósforo [$\text{MgNH}_4(\text{PO}_4) \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$]. A variação em concentração de íons, pH e temperatura influencia na precipitação de estruvita com íons convencionais ou em estruturas análogas, sendo comum a substituição de NH_4^+ por K, Mg^{2+} por Ca^{2+} entre outras variações (TENSEL et al., 2018). A K-estruvita apresenta comportamento diferenciado da estruvita pela não liberação de amônia e, em temperaturas entre 30 e 300°C, apresenta fase transição de estrutura cristalina para amorfa e recristalização a partir de 350°C (GAERDNER et al., 2020).

Observa-se frequentemente precipitação espontânea de estruvita em canalizações para condução de esgotos a estações de tratamento. Pode causar tanto elevação de custos para a manutenção das redes coletoras, como torna redes e estações de tratamento de esgotos uma das fontes secundárias para recuperação de fósforo (SHIMADA et al., 2011; BUHYAN et al., 2005).

A estruvita apresenta vantagens em relação a compostos fosfatados provenientes de rochas fosfáticas. Entre estas, podemos citar sua dessorção lenta, que permite menor quantidade de aplicações e reduz o carreamento do fósforo por escoamento superficial e consequente redução na eutrofização de corpos hídricos superficiais (WANG et al., 2005).

Ainda que a recuperação de fósforo por meio de precipitados de estruvita a partir de excrementos venha sendo estudada no mundo todo, as taxas de recuperação ainda não são satisfatórias (CRISPIM et al., 2019). São necessários estudos mais aprofundados para que o uso seja disseminado tanto para a redução da carga poluente em corpos hídricos superficiais quanto para otimização de recursos para a produção de alimentos (MORITA et al., 2019).

MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de investigar como se dá a captura do fósforo na celulose, utilizando urina animal como fonte de fósforo, foi realizado um experimento inicial com fibras desidratadas e prensadas em forma de espaguete provenientes de reciclagem de papel e granulometria de 6 mm. As fibras foram adquiridas comercialmente, na forma de granulado higiênico para animais domésticos. Após o contato com a urina, o granulado se expande e fraciona. O material fracionado foi peneirado e acondicionado em sacos plásticos para estabilização por 30 dias. Após este período o volume foi homogeneizado e encaminhado para o laboratório.

Para análise em Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), as amostras previamente secas foram fixadas com uma camada metálica, para evitar interferências na visualização, sendo analisadas uma lâmina contendo apenas celulose (branco) e outra lâmina contendo celulose com urina animal estabilizadas por 30 dias.

Para fins de comparação quanto à precipitação de estruvita e análogos já observada em experimento inicial, foram utilizadas 3 fontes alternativas de fósforo: urina animal, urina humana e efluente lançado in natura, coletado no córrego Três Marias, Curitiba, Pr. Para o preparo das amostras de celulose (50 g) foram utilizados 50 mL de urina humana e efluente. Para as amostras com urina animal foram coletados 50g de celulose expandida e fracionada pelo contato com a urina.

Após o período de estabilização foram adicionadas diferentes quantidades de cloreto de potássio (3 Mol) 0mL (controle), 25mL e 50 mL a fim de verificar a influência da adição de K no processo de precipitação de estruvita análoga.

As amostras foram submetidas a tratamento térmico a 300 e 650°C para verificar a influência da temperatura na mineralização de P.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas amostras do experimento inicial, observou-se em microscópio eletrônico de varredura (MEV) a presença de cristais (Figura 1). A composição dos cristais presentes na celulose com urina animal consiste basicamente de fósforo, magnésio e potássio. Considerando que a estruvita possui fórmula química $[(\text{NH}_4) \cdot \text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, infere-se que o mineral precipitado seja a estruvita, como isomorfo K-estruvita $[\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ que substitui a amônia por potássio.

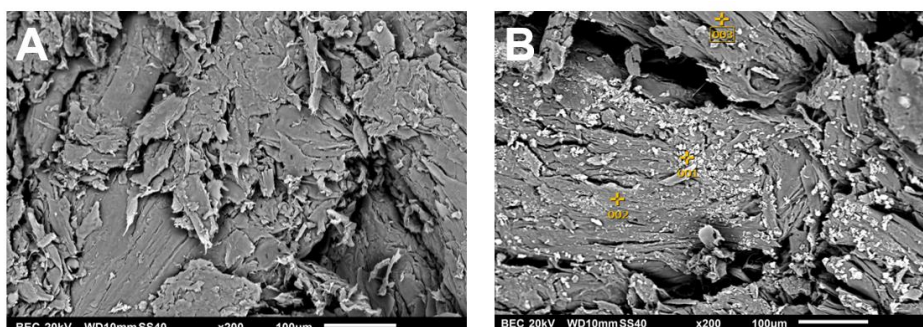


Figura 1 – (A) Celulose (branco) e (B) celulose + urina estabilizados por 30 dias com formação de cristais de P, Mg e K observados em Microscópio Eletrônico de Varredura.

A Tabela 1 mostra a composição predominante dos cristais precipitados (Ponto 1) e da celulose (Pontos 2 e 3).

Tabela 1 - Teores aferidos por meio de microscopia eletrônica nos pontos 1, 2 e 3 da Fig. 2 (B).

Ponto	CaO	O	C	MgO	P ₂ O ₅	Cl	K ₂ O
1	2,51		57,30	19,49	19,19		1,51
2			90,66			4,48	4,86
3			91,83				8,17

Infer-se que a presença de potássio nos precipitados do experimento inicial é proveniente da celulose, uma vez que este elemento, depois do cálcio, é o que se apresenta em maior quantidade na composição química da madeira. A celulose também contém magnésio e fósforo, porém em menor quantidade (WILLE et al., 2017; ANDRADE et al., 2011; FENDEL; WEGENER, 1984).

Nos experimentos com urina animal observou-se a precipitação de minerais constituídos de fósforo, magnésio e potássio nas amostras sem adição de cloreto de potássio (Fig. 2). Nas amostras com adição de 25 mL e 50 mL de cloreto de potássio os precipitados observados não continham fósforo. A Tabela 2 mostra a composição química dos precipitados identificados.

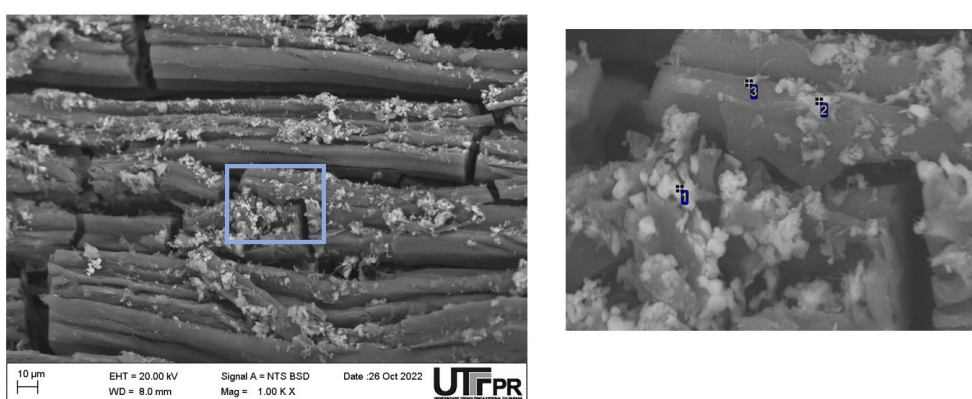


Figura 2 – Composição química de precipitados em amostra de urina animal e celulose, sem adição de cloreto de potássio, tratamento térmico a 300° C em MEV nos pontos selecionados nas formações cristalinas identificadas.

Tabela 2 - Teores aferidos por meio de microscopia eletrônica nos pontos 1, 2 e 3 da Fig. 3 (B).

Ponto	Ca	O	C	Mg	P	Cl	K	Na	S	Mn
1	15,94	62,07		0,53	3,09	37,21	3,99	2,98	6,87	4,53
2	2,93	33,12	57,18	0,28	1,15	20,15	1,72	1,02	1,44	1,16
3	11,85	62,49		0,70	3,84	19,22	5,44	5,19	6,07	4,42

Nos experimentos com urina humana observou-se a presença de precipitados de minerais fosfatados (Fig. 3). Da mesma forma que nas amostras contendo urina animal, nas amostras com adição de cloreto de potássio os precipitados observados não continham fósforo. A Tabela 3 mostra a composição química dos precipitados observados.

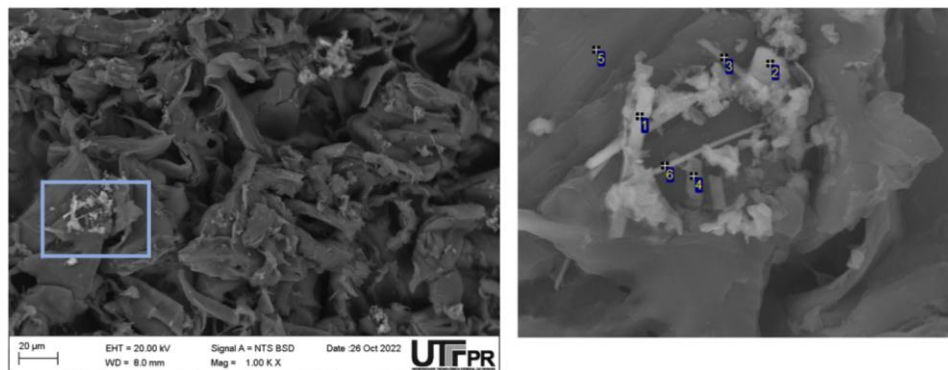


Figura 3 – Composição química de precipitados em amostra de urina humana e celulose, tratamento térmico a 300°C em MEV nos pontos selecionados em formações cristalinas identificadas.

Tabela 3 - Teores aferidos por meio de microscopia eletrônica nos pontos 1, 2 e 3 da Fig. 3 (B).

Ponto	Ca	O	C	Mg	P	Cl	K	Na	S	Mn
1	7,49	36,2		1,87	5,21	0,49	3,99	1,09	4,89	0,25
2	6,28	19,44	9,64	0,73	1,80	0,36	7,75	0,38	8,33	1,16
3	0,74	6,35		0,38	0,84	0,60	1,35	0,38	0,42	0,10
4	1,36	4,77		0,27	0,82	0,43	1,35	0,24	0,79	
5	0,12	17,35				0,65	0,96	0,59		

Nos experimentos com efluente, mesmo nas amostras sem adição de cloreto de potássio, observou-se a presença de cloretos e ausência de precipitados de minerais fosfatados (Fig. 4). As Tabelas 4 e 5 mostram a composição química dos precipitados observados.

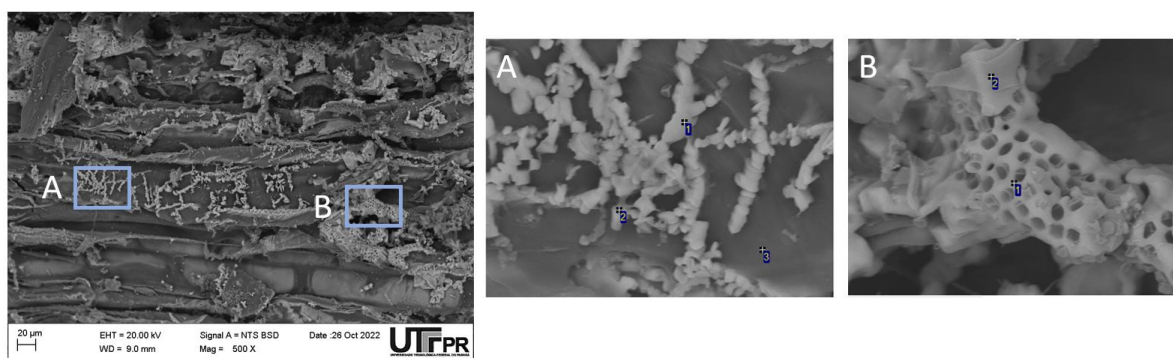


Figura 4 – Composição química de precipitados em amostra de efluente e celulose, tratamento térmico a 300°C em MEV nos pontos selecionados com formações cristalinas identificadas em A e B.

Tabela 4 - Teores aferidos por meio de microscopia eletrônica nos pontos 1, 2 e 3 da Fig. 3 (A).

Ponto	Ca	O	C	Mg	P	Cl	K
1		20,63				37,21	42,17
2	6,87	52,48				20,15	20,49
3		57,37		0,43		19,22	22,98

Tabela 5 - Teores aferidos por meio de microscopia eletrônica nos pontos 1 e 2 da Fig. 3 (B).

Ponto	Ca	O	C	Mg	P	Cl	K
1		11,66				45,11	45,11
2		26,69				37,19	37,19

Verificou-se que a presença de cloretos interfere na precipitação de minerais fosfatados.

Nas amostras com efluente foi observado em MEV que mesmo sem a adição de cloreto de potássio, havia a presença de cloro, bem como a interferência na precipitação de minerais fosfatados. Atribui-se o teor de cloro nestas amostras à produção natural de ácidos estomacais com teores de cloro, ou ainda proveniente de lavagens de roupas e calçadas em ambiente doméstico.

Nas amostras submetidas a temperaturas de 650°C não foi observado em MEV precipitação de minerais contendo fósforo. Atribui-se essa ausência ao ponto de ebulição do fósforo (280,5°C), o que pode ter causado seu desprendimento da amostra. Infere-se assim que o tratamento das amostras a temperaturas inferiores ao ponto de ebulição torne a recuperação de fósforo mais eficiente.

CONCLUSÕES

As amostras contendo urina humana e a urina animal apresentaram precipitação espontânea de minerais fosfatados, o que contribui para a viabilidade de recuperação de fósforo a partir destas fontes secundárias.

A interferência de cloretos na precipitação de minerais fosfatados indica que o efluente precisa de processo mais aprimorado para recuperação de fósforo.

AGRADECIMENTOS

Ao Laboratório de Análise de Minerais e Rochas - LAMIR, do Departamento de Geologia da Universidade Federal do Paraná por sua colaboração na obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura.

Ao Centro Multiusuário de Caracterização de Minerais - CMCM da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, por sua colaboração na obtenção de imagens no microscópio eletrônico de varredura.

A Emerson Valt por sua colaboração no tratamento térmico das amostras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDRADE, M. C. N.; MINHONI, M. T. A.; SANSÍGOLO, C. A.; ZIED, D. C.; SALES-CAMPOS, C. Estudo comparativo da constituição nutricional da madeira e casca de espécies e clones de eucalipto visando o cultivo de shitake em toras. *Revista Árvore*, v. 35, n. 2, p. 183-192. 2011.
- BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. *Thermal decomposition of struvite and its phase transition. Chemosphere*, v. 70, n. 8, p. 1347-1356. 2008.
- CRISPIM, M. C.; SCHOLZ, M.; NOLASCO, M. A. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. *Journal of Environmental Management*. n. 248, 2019. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2019.109268>.
- FENDEL, D.; WEGENER, G. Wood, chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter, 613p. 1984.
- GAERDNER, L. J.; WALLING, S. A.; LAWSON, S. M.; BERNAL, S. A.; CORKHILL, C. L.; PROVIS, J. L.; APPERLEY, D. C.; IUGA, D.; HANNA, J. V.; HYATT, N. C. Characterization of and Structural insight into Struvite-K, $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$, na analogue struvite. *Inorganic Chemistry*, v. 60, n. 1. P.195-205, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.0c02802>.
- HIDAYAT E.; HALEM, H. I. A.; MITOMA, Y; HARADA, HIROYUKI. Recovery of biomass incinerated as struvite-K precipitates followed aluminium removal. *Green and sustainable chemistry*.

2021. DOI: 10.4236/gsc.2021.113009.
7. MAYER, B. K.; BAKER, L. A.; BOYER, T. H.; DRECHSEL, P.; GIFFORD, M.; HANJRA, M. A.; PARAMESWARAN, P.; STOLTZFUS, J.; WESTERHOFF, P.; RITMANN, B. E. Total value of phosphorus recovery. *Environmental Science & Technology*. v. 50, N. 13, p. 6606-6620, 2016.
 8. MORITA, D. M.; AVILA, R. L.; AIDAR, F. N. Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, n. 4, 2019.
 9. MIHELICIC, J. R.; FRY, L. M.; SHAW, R. Global potential of phosphorus recovery from humane urine and feces. *Chemosphere*. v. 84, n. 6, p. 832-839. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.046>.
 10. SHIMADA, T.; EVERS, M.; WHITE, J.; KAAKATY, C.; SOBER, J.; KILLIAN, R. Detection and mitigation of vivianite scaling in anaerobic digesters. *Water Environment Federation*. 2011.
 11. SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. Fósforo. In: Agência Nacional de Mineração. *Anuário Mineral*. 2017. Disponível em: <<http://www.dnrm.gov.br/dnrm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/7-2-fosfato>>. Acesso em 1 jun 2019.
 12. USGS Disponível em: <https://www.usgs.gov/>. Acesso em: 5 ago. 2022.
 13. WANG, J.; BURKEN, J. G.; ZHANG, X. J.; SURAMPALLI, R. Engineered struvite precipitation: impacts of component-ion molar ratios and pH. *Journal of Environmental Engineering*. v. 131, n. 10, p. 1433-1440, 2005.
 14. WILLE, V. K. D.; WASTOWSKI, A. D.; PEDRAZZI, C.; SAUER, M. P. Composição química da madeira de *Cordia trichotoma* (Vell.) Arráb. Ex Steud. *Ciência Florestal*, v. 27, n. 4, p. 1441-1449. 2017.
 15. XU, K.; WANG, C.; LIU, H.; QIAN, Y. Simultaneous removal of phosphorus and potassium from synthetic urine through the precipitation of magnesium potassium phosphate hexahydrate. *Chemosphere*, v. 84, n. 2, p. 207-212. 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.057>