



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO

CENTRO TECNOLÓGICO

PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E DESENVOLVIMENTO
SUSTENTÁVEL

MARINA SANTOS MEMELLI

PRODUÇÃO DE ESTRUVITA ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) A PARTIR DA URINA HUMANA
ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO INDUZIDA POR ÍONS DE MAGNÉSIO

VITÓRIA

2019

MARINA SANTOS MEMELLI

PRODUÇÃO DE ESTRUVITA ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) A PARTIR DA URINA HUMANA
ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO INDUZIDA POR ÍONS DE MAGNÉSIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

Orientador: Ricardo Franci Gonçalves

VITÓRIA

2019

Marina Santos Memelli

PRODUÇÃO DE ESTRUVITA ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) A PARTIR DA URINA HUMANA
ATRAVÉS DE PRECIPITAÇÃO INDUZIDA POR ÍONS DE MAGNÉSIO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável.

Aprovada em _____

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Ricardo Franci Gonçalves
Orientador - UFES

Prof. Dr. Aureliano Nogueira da Costa
Examinador Externo - INCAPER

Prof^a. Rosane Hein de Campos
Examinador Interno – PPGES/UFES

Agradecimentos

A presente dissertação de mestrado não poderia chegar ao fim sem o precioso apoio de várias pessoas.

Em primeiro lugar, não posso deixar de agradecer ao meu orientador, Professor Ricardo Franci Gonçalves.

Gostaria de agradecer ao meu amigo Rizzieri que me convidou para sua defesa, me fez voltar à UFES depois de anos, e me motivou a dar início ao meu próprio projeto de mestrado. Aos professores do Departamento de Engenharia Ambiental que foram bem receptivos quando demonstrei esse meu interesse.

Desejo agradecer também a todos os meus colegas do PPGES, Núcleo Água e LabSan, especialmente a Grazi, Gustavo, Gisele, Nat, Laris, Gabi, Sol, Kezya, Bia, Lu, Laila, Natan, Jana, Wallace, Luiza, Bárbara, Paulão, Aline, Larissa, Christiano e Lucas pelo apoio e amizade.

Agradeço aos Laboratório de Saneamento do DEA, Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análise de Petróleos da UFES, Laboratório de Caracterização de Materiais e Grupo de Pesquisas DLIG – Desenvolvimento de Ligas, do Instituto Federal do Espírito Santo – IFES – Campus Vitória, pelo suporte na realização de análises.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável da UFES, pela oportunidade.

À Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (FAPES) pelo suporte financeiro e concessão de recursos essenciais para o desenvolvimento desse trabalho.

Eu não poderia deixar de fazer um agradecimento aos membros do Projeto Estruvita, em especial às voluntárias que muito me ajudaram Isabela, Camila, Bruna, Thayane e Mariana.

Quero agradecer à minha família e aos meus amigos, meus amores, pelo apoio incondicional que me deram, especialmente aos meus pais que não me deixaram desanimar.

Por fim, àqueles que porventura não foram citados e que, de alguma forma, contribuíram, agradeço.

RESUMO

O processo físico-químico da precipitação de estruvita é uma técnica que apresenta elevado potencial na remoção de nutrientes, a partir de diferentes tipologias de efluentes. O presente estudo teve por objetivo a avaliação da produção de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a partir da urina humana através de precipitação induzida por íons de magnésio para uso como fertilizante alternativo na agricultura, comparando dois compostos comerciais com elevado teor de magnésio (MgO e MgCl_2) e um composto alternativo de baixo custo, salmoura marinha, como fonte reagente alternativa de magnésio. O experimento foi realizado em escala laboratorial utilizando *Jar Test*. Foram realizados ensaios variando a concentração de magnésio, velocidade de rotação e tempo de agitação, buscando as melhores condições de precipitação. A urina humana armazenada apresentou concentrações de fósforo e nitrogênio de 0,7 e 5,6 g/L, respectivamente. A precipitação contou com monitoramento do pH (9,2-9,7) e temperatura (21 – 25,7°C), atingiu considerável remoção de fósforo de 98,9%. Constatou-se qualidade dos cristais gerados, com a identificação do mineral de interesse – estruvita – utilizando-se a difração de raio-X. Os ensaios com melhores resultados foram de concentração de 0,45 gMg/L, 100 rpm, 10 minutos de agitação e adição de MgO . Os sólidos recuperados apresentaram pureza de 77% (MgO), 60% (Salmoura) e 52% (MgCl_2) de estruvita. A salmoura apresentou o custo mais baixo, de R\$ 13,96 por quilograma de estruvita.

Palavras-chave: Estruvita, recuperação de nutrientes, precipitação química, reagente de baixo custo, urina humana, salmoura marinha, DRX.

ABSTRACT

The physical-chemical process of struvite precipitation is a technique that presents a high potential in the removal of nutrients, from different types of effluents. The objective of the present study was to evaluate the production of struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) from human urine through magnesium ion induced precipitation for use as an alternative fertilizer in agriculture, comparing two commercial compounds with a high magnesium content (MgO and MgCl_2) and a low-cost alternative compound, marine brine, as an alternative source of magnesium. The experiment was performed on a laboratory scale using Jar Test. Tests were performed varying the concentration of magnesium, speed of rotation and time of agitation, seeking the best precipitation conditions. The stored human urine presented concentrations of phosphorus and nitrogen of 0.7 and 5.6 g/L, respectively. Precipitation was monitored for pH (9.2-9.7) and temperature (21 - 25.7 °C), reaching a considerable phosphorus removal of 98.9%. It was verified the quality of the crystals generated, with the identification of the mineral of interest - struvite - using the X-ray diffraction. The best-performing assays were 0.45 gMg/L, 100rpm, 10 minutes agitation, and MgO addition. The recovered solids presented purity of 77% (MgO), 60% (Brine) and 52% (MgCl_2) of struvite. Brine had the lowest cost of \$ 13.96 per kg of struvite.

Keywords: struvite, nutrients recovery, chemical precipitation; low-cost reagent, human urine, marine brine, XRD.

ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').33

Figura 2 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.34

Figura 3 - Estrutura física do Centro Tecnológico com delimitação das áreas utilizadas neste estudo.35

Figura 4 - Urina humana fresca coletada37

Figura 5 - Mictório seco feminino37

Figura 6 - Mictório seco masculino38

Figura 7 - Mictório com dispositivo antiodorante38

Figura 8 - Fluxograma do processo de precipitação química de estruvita.39

Figura 9 - *Jar Test* no LabSan/UFES utilizado para o ensaio de precipitação de estruvita.40

Figura 10 - Ponto de coleta de água marinha.41

Figura 11 - Difratoograma de referência - estruvita.61

Figura 12 - Difratoogramas das amostras de UH com diferentes concentrações de Magnésio (Teste 1).62

Figura 13 - Difratoogramas das amostras de UH com diferentes velocidades de agitação (Teste 2).63

Figura 14 - Difratoogramas das amostras de UH com diferentes fontes de Magnésio (Teste 3).64

Figura 15 - Análise quantitativa da produção de estruvita.68

Gráfico 1.....48

Gráfico 2.....48

Gráfico 3.....	49
Gráfico 4	49
Gráfico 5.....	50
Gráfico 6.....	50
Gráfico 7.....	53
Gráfico 8.....	53
Gráfico 9.....	54
Gráfico 10 - Variação de nitrogênio	54
Gráfico 11.....	55
Gráfico 12.....	55
Gráfico 13.....	56
Gráfico 14.....	58
Gráfico 15 - Gradiente de concentração de fósforo (mg/L) em função do pH x tempo de precipitação (minutos) após adição de MgCl ₂	59
Gráfico 16.....	60

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados da remoção de nutrientes por precipitação de estruvita de diferentes fontes do saneamento.	26
Tabela 2 - Reatores utilizados na produção de estruvita a partir efluentes e compostos de magnésio distintos.	30

Tabela 3 - Distribuição dos mictórios no Centro Tecnológico.36

Tabela 4 - Condições experimentais dos testes de precipitação de estruvita.40

Tabela 5 - Parâmetros para avaliação de fonte de magnésio para produção de estruvita.44

Tabela 6 - Descrição dos parâmetros para avaliação de cada fonte de magnésio para produção de estruvita.44

Tabela 7 - Resultados das análises de UH.46

Tabela 8 - Análise comparativa dos nutrientes presentes na UH.46

Tabela 9 - Caracterização da Água do Mar quanto a presença de metais.47

Tabela 10 - Análise comparativa da caracterização da água do mar.47

Tabela 11 - Resultados da remoção de nutrientes do Teste 1 – Variação da Concentração de Magnésio (g/L, realizado com MgO a 100rpm).50

Tabela 12 - Resultados da remoção de nutrientes do Teste 2 – Variação da velocidade de agitação (rpm, realizado com 0,45gMg/L e MgO).51

Tabela 13 - Resultados da remoção de nutrientes do Teste 3 – Variação da Fonte de Magnésio (realizado com 0,45gMg/L a 100 rpm).52

Tabela 14 - Resultados da remoção de fósforo do Teste 4 – Variação da Fonte de Magnésio com intervalos de tempo reduzidos (realizados com 0,45gMg/L e 100rpm).56

Tabela 15 - Fichas cristalográficas escolhidas para análise do precipitado.64

Tabela 16 - Percentual das fases encontradas nas amostras do Teste 1 – Variação da Concentração de Magnésio.65

Tabela 17 – Percentual das fases encontradas nas amostras do Teste 2 – Variação da Velocidade de agitação.66

Tabela 18 - Percentual das fases encontradas nas amostras do Teste 3 – Variação da Fonte de Magnésio.66

Tabela 19 - Comparativo da quantidade de precipitado produzido por fonte de magnésio.67

Tabela 20 - Avaliação das fontes de magnésio para seleção.68

Lista de Siglas

ETE - Estação de Tratamento de Esgoto

LABSAN - Laboratório de Saneamento da UFES

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

UH - Urina humana

FBR - Fluidized Bed Reactor (reator de leito fluidizado)

DRX – Difração de Raio X

PAM - Phosphate Amonio Magnesium (fosfato de amônio e magnésio)

MM – Massa Molar (g/mol)

Lista de Símbolos

C	Carbono
Ca	Cálcio
$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	Hidroxiapatita
Cl	Cloro
Fe	Ferro
g	Gramma
H	Hidrogênio
H ₂ O	Água
K	Potássio
$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(F,OH)_2$	Moscovita
kg	Quilograma
L	Litro
m	Metro
Mg	Magnésio
mg	Miligrama
Mg(OH) ₂	Hidróxido de magnésio
MgCl ₂	Cloreto de magnésio
MgCO ₃	Carbonato de magnésio
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$	Estruvita - fosfato de amônio magnesiano hexahidratado
MgO	Óxido de magnésio
MgSO ₄	Sulfato de magnésio

min	Minuto
mL	Mililitro
mS/cm	Milisiemens por centímetro
N	Nitrogênio
NaAlSi ₂ O ₂	Albita
NH ⁴⁺	Amônio
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl
O	Oxigênio
OH ⁻	Hidroxila
P	Fósforo
pH	Potencial hidrogeniônico
3 –	Fosfato
rpm	Rotações por minuto
S	Enxofre
SiO ₂	Quartzo

SUMÁRIO

- 1 INTRODUÇÃO15
- 2 OBJETIVOS18
 - 2.1 OBJETIVO GERAL18
 - 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS18
- 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA19
 - 3.1 NUTRIENTES PRESENTES NO SANEAMENTO19
 - 3.2 TECNOLOGIAS PARA RECUPERAR NUTRIENTES DO SANEAMENTO20
 - 3.3 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA22
 - 3.3.1 Fontes de magnésio24
 - 3.3.2 Fontes de nutrientes25
 - 3.4 REATORES DE PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA28
 - 3.5 DIFRAÇÃO DE RAIO X33
 - 3.5.1 Técnica de difração34
- 4 METODOLOGIA35
 - 4.1 INFORMAÇÕES PRELIMINARES35
 - 4.2 OBJETIVO 1 – Analisar a UH para a produção de estruvita36
 - 4.2.1 Coleta de urina humana36
 - 4.2.2 Análise da UH38
 - 4.3 OBJETIVO 2 – Realizar estudo comparativo das condições ideais de operação de reatores de precipitação de estruvita em escala de laboratório38

4.3.1	Precipitação química de estruvita	39
4.3.2	Produção de Salmoura de água marinha	41
4.3.3	Análises físico-químicas	42
4.3.4	Análise do precipitado	43
4.4	OBJETIVO 3 - Comparar a viabilidade financeira de três compostos de magnésio para produção de estruvita: MgCl ₂ , MgO e salmoura de água do mar	43
5	RESULTADOS	46
5.1	AVALIAÇÃO DA UH	46
5.1.1	Avaliação da UH	46
5.1.2	Caracterização da Água do Mar	47
5.2	ESTUDO DA PRODUÇÃO DE ESTRUVITA	47
5.2.1	Avaliação físico-química	47
5.2.2	Avaliação do precipitado	61
5.3	VIABILIDADE FINANCEIRA DOS COMPOSTO DE MAGNÉSIO	68
6	CONCLUSÕES	71
7	RECOMENDAÇÕES	72
	REFERÊNCIAS	73

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional traz vários desafios para os governos e as indústrias, sobretudo no que diz respeito ao atendimento de demanda por infraestruturas básicas, como saneamento, e o aumento da produtividade

agrícola em escala mundial. Para que essa demanda seja atendida, novos métodos e tecnologias deverão ser implantados e aprimorados na produção agrícola. Atualmente, o uso de fertilizantes já é responsável pela produção de metade dos alimentos em todo o mundo. Logo, a aplicação de fertilizantes será de extrema importância para atender a segurança alimentar da população mundial (CESARIN, 2012).

A implementação da agricultura sustentável é uma medida essencial à Segurança Alimentar (CAPORAL; COSTABEBER, 2003). Porém, não utilizar fertilizantes químicos na produção agrícola requer outras alternativas que os substituam.

Para o crescimento vegetal é essencial a presença de macro e micronutrientes. Os macronutrientes são encontrados no solo e ar que cercam as plantas, sendo eles: nitrogênio (N), fósforo (P), potássio (K), cálcio (Ca), enxofre (S), magnésio (Mg), carbono (C), oxigênio (O), hidrogênio (H). Entretanto, comumente, esses devem estar disponíveis não apenas em quantidades suficientes, mas também em razões adequadas.

O uso de fertilizantes fosfatados é largamente utilizado na agricultura moderna para garantir a produção de alimentos em quantidade suficiente para atender o contínuo aumento da população global, entretanto sua fabricação e uso trazem impactos negativos ao meio ambiente, como a eutrofização dos corpos d'água. Além disso, o fósforo mineral utilizado, o qual serve de matéria prima, é um recurso finito, cujo os depósitos exploráveis em termos de qualidade e acessibilidade são limitados a poucos lugares (ANTONINI *et al.*, 2011), assim, a busca por fontes alternativas de nutrientes se faz elementar.

Atualmente, os nutrientes consumidos na sociedade humana são descartados através dos sistemas de tratamento e disposição das águas residuárias. Os resíduos sólidos e líquidos resultantes do saneamento contêm alto teor de nutrientes e podem ser reutilizadas como fertilizantes após armazenamento ou tratamento adequado (SCHOENNING e STENSTROEM, 2004).

Estudos mostram que a reciclagem de nutrientes torna a agricultura mais sustentável, uma vez que a demanda por água, energia e matéria prima é reduzida, minimizando os impactos ambientais, como o efeito estufa, quando comparados ao uso de fertilizantes tradicionais. Não obstante, preocupações sobre a presença de metais pesados, poluentes orgânicos (TIDAKER *et al.*, 2007), patógenos e fármacos (DECREY *et al.*, 2011) nos fertilizantes reciclados persistem.

Entre as técnicas de obtenção de nutrientes por reciclagem, destaca-se a formação de estruvita, considerada uma estratégia altamente promissora para a recuperação do fósforo (P), como potencial fertilizante de liberação lenta (YAN e SHIH, 2016).

Vários são os reagentes de magnésio que podem ser empregadas na precipitação de estruvita, mas os pesquisadores como Etter *et al.* (2011) mostram a importância de encontrar uma fonte barata e eficiente de magnésio.

Nesse contexto, ressalta-se a importância do estudo de potenciais fontes e metodologias de reciclagem de nutrientes. Este trabalho realizou a caracterização de urina humana como potenciais fontes de nutrientes para viabilizar seu uso na agricultura, avaliação das metodologias de precipitação química de estruvita e análise comparativa da viabilidade econômica de três fontes: MgO, MgCl₂ e salmoura marinha.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a produção de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a partir da urina humana através de precipitação induzida por íons de magnésio para uso como fertilizante alternativo na agricultura.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Analisar a urina humana para a produção de estruvita;
2. Realizar estudo comparativo das condições ideais de operação de reatores de precipitação de estruvita em escala de laboratório;
3. Comparar a viabilidade financeira de três compostos de magnésio para produção de estruvita: MgCl_2 , MgO e salmoura de água do mar.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 NUTRIENTES PRESENTES NO SANEAMENTO

O tratamento eficaz das águas residuárias é um grande desafio, principalmente com o enrijecimento das normas e limites de descarga de efluente pelos órgãos reguladores e conselhos. Neste sentido, os processos convencionais de tratamento biológico muitas vezes falham devido à alta concentração de nitrogênio e fósforo em seus efluentes.

A integração de tratamentos químicos e biológicos com modernas unidades podem aumentar drasticamente a velocidade de operação e viabilizar o processo que permita a produção de fertilizantes de estruvita de valor agregado a partir de nitrogênio residual e fontes de fósforo com adição de sais de magnésio. Tais desenvolvimentos podem mudar o foco de gerenciamento de resíduos da remoção para a recuperação dos chamados contaminantes sob a forma de subprodutos úteis (KUMAR e PAL, 2015).

As águas amarelas, efluentes que possui como principal componente a urina humana (GONÇALVES *et al.*, 2008), que chegam às ETE, são recursos ricos em nutrientes e que se encontram disponíveis em quantidade elevadas e equilibradas. Os nutrientes contidos na urina e que são excretados são: o nitrogênio (85 a 90%), o fósforo (50 a 80%) e o potássio (80 a 90%). Com base nos valores nutricionais já identificados quanto à composição da urina humana, crescente é a sua utilização como fertilizantes orgânicos na produção de alimentos orgânicos (LARSEN; GUJER, 1996).

Os seres humanos excretam de 1,6 a 1,7 g de fósforo por dia, dos quais cerca de 60% são encontrados na urina (SCHOUW *et al.*, 2002). A urina humana é uma solução de água que contém altas concentrações de sais e nutrientes. Dentre os principais nutrientes pode-se apresentar o cloreto de sódio (NaCl) e a ureia [CO(NH₂)₂], que contém cerca de 80% do nitrogênio total da urina, o restante está disponível na forma de nitrogênio inorgânico, orgânico e amônia. Diariamente a excreção de ureia em adultos varia entre 11,8 e 23,8 g e a relação entre nitrogênio total e ureia é de aproximadamente 0,8 (FITTSCHEN *et al.*, 1998). Zancheta demonstrou que a urina excreta por um adulto por um ano, após

passar por processo de concentração contém os nutrientes (N, P, K, Ca e Mg), em concentrações expressivas em quantidades que chegam a 91% das concentrações presentes desses nos fertilizantes artificiais.

É possível identificar ainda na urina humana a presença de potássio (K), cálcio (Ca), sulfatos (SO_4) e o fósforo (P). O Fósforo pode ser encontrado na forma de fosfatos (H_2SO_4^- ou HPO_4^{2-}) e o potássio com um componente iônico (K^+) (LIND; BAN; BYDÉN, 2001). A urina humana é a fração que contém a maior parte de nutrientes do esgoto sanitário, aproximadamente 80% de nitrogênio, 55% de fósforo e 60% de potássio. Ao mesmo tempo, representa menos de 1% do volume desse esgoto convencional (JOHANSSON, 2000).

O aproveitamento de nutrientes presentes nas águas residuárias é otimizado através da segregação das excretas, que se torna um importante passo para a preservação dos recursos naturais, pois reduz o impacto dessas águas nos recursos hídricos, possibilita o aproveitamento de energia e contribui para produção de alimentos mais sustentável.

De acordo com UDERT *et al.* (2003), após coleta, a urina humana (UH) armazenada tem seu pH elevado, reduzindo seu potencial de risco a saúde por contaminação fecal (MAURER *et al.*, 2006) e evitando a adição de solução para correção de pH necessária para melhor aproveitamento dos nutrientes no processo de precipitação, de acordo com vários autores apresentados no item 3.3. O armazenamento é influenciado por três parâmetros: tempo de armazenamento, temperatura e pH. (HOGLUND *et al.*, 2002).

3.2 TECNOLOGIAS PARA RECUPERAR NUTRIENTES DO SANEAMENTO

As tecnologias mais amplamente utilizadas de recuperação de fósforo são aquelas baseadas na precipitação de minerais fosforosos de lodos ou lixiviados. Os minerais fosforosos podem ser precipitados sob a forma de estruvita, hidroxiapatita ou fosfatos de cálcio (YUAN *et al.*, 2012). Entretanto, existem outras formas de recuperação de N e P das águas residuárias.

a. Assimilação biológica

A eliminação de fósforo biologicamente é, de fato, uma transferência de fósforo da fase líquida (a água bruta) com uma fase sólida (lodos ativados) por armazenamento intracelular. Esta acumulação realizada por microrganismos individuais, leva à formação de grânulos ou grãos *volutin polifosfatos*. Assim, o lodo ativado gradualmente torna-se mais rico em fósforo para níveis muito significativas (10%) sob condições de laboratório. Uma das principais vantagens do processo de tratamento biológico é a ausência da necessidade de reagente, além disso, os lodos produzidos são semelhantes às aquelas obtidas com o tratamento convencional. (HANHOUND, 2011)

b. Coagulação + floculação + separação

A precipitação de fósforo por íons de ferro é praticada em várias estações de tratamento de esgoto com utilização de flotores precedidos por floculação com coagulante a base de ferro. Esse procedimento proporciona, além da clarificação do esgoto, a remoção do fosfato presente no mesmo, ficando acumulado no lodo.

c. Hidroxiapatita

A precipitação de fósforo com cálcio já se encontra consolidada na literatura e na prática, e consiste em adicionar hidróxido de cálcio $[Ca(OH)_2]$, elevando o pH a valor superior ou igual a 10 (PENETRA, 1998).

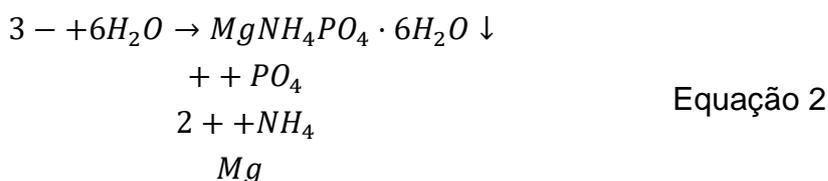
Os fosfatos de cálcio podem se apresentar de diversas formas, como fosfato dicálcio desidratado $[CaHPO_4 \cdot 2H_2O]$, monetita $[CaHPO_4]$, fosfato octocálcio $[Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2H_2O]$, hidroxiapatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2]$, fosfato de cálcio amorfo $[Ca_3(PO_4)_2]$, embora o mais estável, e por isso mais comum é a hidroxiapatita, cuja equação de formação é apresentada na equação a seguir.



Os precipitados de hidroxiapatita contêm concentrações muito baixas de metais pesados e, portanto, são considerados seguros para o meio ambiente (NAKAKUBO *et al.*, 2012).

d. Estruvita

Estruvita é uma substância cristalina branca, composto de magnésio, de amônio e fosfato em concentrações equimolares (1:1:1), cuja reação de formação é apresentada na equação a seguir.



A estruvita é considerada pouco solúvel, o que significa que mesmo no caso de aplicar uma grande quantidade de fertilizante ao solo, a possibilidade de poluir o meio ambiente com a elevada carga de fósforo e ampliar o processo de eutrofização é baixa (KATAKI *et al.*, 2016; SHU *et al.*, 2006).

e. Outros

A recuperação de fósforo pode se dar através do uso direto de lodo de esgoto na agricultura, utilizando-se técnicas de compostagem e estabilização em lagoas, estabilização usando minhocas e secagem e produção de pelotização, mas também de forma indireta, com uso das cinzas da incineração de lodos de esgoto (CIESLIK e KONIECZKA, 2017). As cinzas do tratamento térmico de lodo de esgoto, principalmente devido à redução significativa (70-90%) no volume dos materiais incinerados, contêm quantidades muito maiores de fósforo (GUEDES *et al.*, 2014; BIPLOB *et al.*, 2009).

3.3 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA

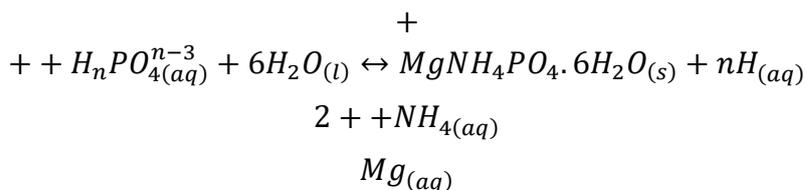
A estruvita é uma substância com estrutura cristalina ortorrômbica de cor branca, construída a partir de magnésio hexahidratado e o fosfato de amônio, em razão molar de 1 (P): 1 (N): 1 (Mg), também conhecida como PAM, considerada uma boa fonte de fósforo (PRABHU; MUTNURI, 2014).

Cristais de estruvita têm uma ocorrência natural em áreas de grande turbulência e em meios básicos, onde sua solubilidade diminui. Os cristais surgem mais frequentemente em meios com elevados teores de fosfato e nitrogênio, tais como paredes de tubulações e superfícies de equipamentos da digestão anaeróbia e processos de pós-digestão (OHLINGER; YOUNG; SCHROEDER, 1998). A literatura reporta a ocorrência de estruvita, ainda, em vários meios biológicos como sistemas em decomposição de matéria orgânica humana e animal, em dejetos de resíduos agrícolas tais como, pecuária, suinocultura e piscicultura (BEN OMAR; ENTRENA; GONZÁLEZ-MUNOZ, 1994; COE; EVAN; WORCESTER, 2005).

A precipitação tem sido empregada no tratamento de água bruta e no tratamento das mais diversas tipologias de águas residuárias. É uma técnica que pode ser simplificada como o emprego de produtos químicos para a remoção das substâncias dissolvidas e em suspensão por meio de uma reação química, em que o precipitado formado possa ser removido por sedimentação (DEZOTTI, 2008).

A precipitação de estruvita pode ser separada em dois estágios: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação ocorre quando os íons constituintes se combinam para formar embriões de cristal e o crescimento do cristal continua até o equilíbrio ser alcançado e, em um sistema contínuo, pode crescer continuamente. A precipitação da estruvita é principalmente controlada por pH, grau de supersaturação, temperatura e presença de outras soluções de íons, como cálcio (BOUROPOULOS e KOUTSOUKOS, 2000). Segundo Yan e Shih (2016), a presença dos íons cálcio (Ca^{+2}) e férrico (Fe^{+3}) em soluções de diferentes composições influenciam a formação de estruvita. Para assegurar uma cristalização eficaz da estruvita, a solução deve ser alcalina (pH ~ 8-10) e conter os seguintes níveis de fosfato (PO_3^{-4}), amônio (NH^{4+}) e magnésio (Mg^{2+}) próximo de concentrações equimolares (1: 1: 1) (PRABHU; MUTNURI, 2014).

A equação genérica da reação de precipitação pode ser representada pela Equação (com $n = 1, 2, \text{ ou } 3$; de acordo com o pH da solução) (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011; DOYLE; PARSONS, 2002):



Equação 3

Na produção de estruvita, a concentração de fosfato no afluyente do processo deve ser conhecida tão exatamente quanto possível, de modo a facilitar uma dosagem ótima de magnésio. A estimativa da concentração de fosfato também é necessária para estudos de viabilidade econômica da recuperação de nutrientes (ETTER *et al.*, 2011).

3.3.1 Fontes de magnésio

A precipitação química de estruvita pode ser realizada mediante a adição de compostos distintos de magnésio (LATIFIAN, HOLST, LIU, 2013; LI, ZHAO, HAO, 1999; YETILMEZSOY e SAPCI-ZENGIN, 2009; XAVIER *et al.*, 2014; Moreira 2009) como óxido de magnésio (MgO), cloreto de magnésio (MgCl₂), hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), sulfato de magnésio (MgSO₄), carbonato de magnésio (MgCO₃), fosfato de magnésio (Mg(PO₄)) ou ainda água do mar. A adição de suspensão de Mg(OH)₂ ou MgO como conteúdo de Mg pode ser mais benéfica devido à sua capacidade de aumentar o pH e, assim, reduzir o uso de álcalis mais caros, como a soda cáustica.

Telzhensky *et al.* (2011) recomendaram o uso do rejeito da nanofiltração de água do mar (NF) como uma fonte barata de Mg²⁺, mostrando que o custo do Mg²⁺ é muito menor do que os correspondentes produtos químicos de magnésio.

Os íons Mg²⁺ estão presentes em altas concentrações nos mares e oceanos (~1400 mg/L) e são bem rejeitados pelas membranas de nanofiltração. Portanto, a dessalinização via NF permite obter um concentrado rico em Mg²⁺ a baixo custo. No entanto, o método de separação de NF inclui desvantagens potenciais inerentes: juntamente com Mg²⁺, outros íons são também separados da água do mar (Cl⁻ e Na⁺), que podem promover a precipitação de sólidos indesejados de

cálcio-fosfato, tornando o produto de estruvita obtido menos homogêneo e menos valioso (Lahav *et al.*, 2013).

3.3.2 Fontes de nutrientes

Estudos mostram a possibilidade de reciclagem de nutrientes advindos de efluentes diversos, como os sistemas de esgotamento sanitário, o saneamento ecológico com separação de fezes e urina, excretas animais, lixiviado de aterro sanitário, efluentes industriais ou de semicondutores (RYU *et al.*, 2012). A Tabela 1 mostra diferentes efluentes como potenciais fonte de recuperação de nutrientes através da precipitação de estruvita.

Tabela 1 - Resultados da remoção de nutrientes por precipitação de estruvita de diferentes fontes do saneamento.

Tipo de efluente	Remoção	Razão molar (Mg/N/P)	Eficiência de Remoção		pH	Ref.
			Nitrogênio	Fósforo		
Água sintética e de torneira	N e P	1.2:3:1			<8,5	44
Efluente anaeróbio da produção de batata	P			89%	8,5-8,7	83
Efluente bovino	N	1:1:1	82%		9,0	116
Efluente bovino lácteo	N	1:1:1	95%		8,5	121
Efluente de digestor anaeróbio	N	1:1:1	92%		8,5	118
Efluente de ETE	P			86%	8,6	90
Efluente de ETE	P	1:1 (Mg/P)		92%	84-8,5	133
Efluente de fábrica de coca	N	1:1:1	98%		9,0	65
Efluente de indústria de bebidas	P	1:1:1		97%	9,5	37
Efluente de indústria salina	P			75%	8,4	25
Efluente de semicondutor	P	1:1:1	89%		9,0	101
Efluente de suinocultura	P	1,6:1 (Mg/P)		91%	9,0	16
Efluente de suinocultura	N e P	1:1:1	>70%	84,40%	9,0	46
Efluente de suinocultura	P			82%	--	53
Efluente de suinocultura	N e P		67%	65%	--	77
Efluente de suinocultura	N e P		53%	79%	--	78
Efluente de suinocultura	P	1:1 (Mg/P)		93%	--	96
Efluente de suinocultura	P e K	1.79 (Mg/P)	90%	85%	10,0	109
Efluente de suinocultura	N e P	Aeração			--	113
Efluente de suinocultura	P				--	112
Efluente de suinocultura	N e P	1:1.2:1	87%	96%	9,0	137
Efluente de UASB	N	1:1:1	65%		9,2	2
Efluente de UASB	N	1:1:1	85,40%		9,0	131
Efluente do digestor de estrume de aves	N e P	1.5:1:1	97,40%	99,60%	9,0	132

Tipo de efluente	Remoção	Razão molar (Mg/N/P)	Eficiência de Remoção		pH	Ref.
			Nitrogênio	Fósforo		
Efluente doméstico	N e P	2:1 (Mg/P)	96%		9,0	54
Efluente doméstico + Lixiviado de aterro	N	1:1:1	77%		9,2	3
Efluente Industrial	N	1:1:1	96%		9,6	32
Efluente Industrial	P			80%	9,5	91
Efluente Industrial	N	1.5:1:1	89%	95%	9,0	122
Efluente Industrial sintético	P			79%	9,0	72
Filtrado de desidratação de lodo	N	1.2:3:1			--	124
Lixiviado de aterro	N		--	--	--	31
Lixiviado de aterro	N	1:1:1	92%		9,0	45
Lixiviado de aterro	N e P	1.15:1:1	80	82,9	9,5	62
Lixiviado de aterro	P	1:1:1			8,5-9,0	73
Lodo de ETE	N e P	1:1.3 (Mg/P)	6%	94%	8,5	86
Planta biológica de remoção de nutrientes	P	Sem adição química		80%	8,8	7
Processamento de insetos chineses	N e P	Mg (24g/L)		100%	9,0	21
Urina humana	N e P	1.5:1 (Mg/P)	94%	98%	9,1-9,6	5
Urina humana	P	1.5:1 (Mg/P)	90%		9	34
Urina humana	P	3:2 (Mg/P)		98%	9,0	98
Urina humana e sintética	N, P e K	1.71:2.21 (Mg:P)	65-80%		9,0-9,1	76
Urina sintética	P	1:1 (Mg/P)		95%	9,1	125
Urina sintética	P e K	2:1:2	*98% (K)	77%	--	128

Fonte: Adaptado de KUMAR E PAL, 2015.

Pode ser observado na Tabela 1, algumas das potenciais fontes de nutrientes podem ser encontradas nas próprias propriedades agrícolas ou em suas proximidades, como urina humana, efluente de suinocultura e de digestor de estrume de aves, o que facilitaria a logística de produção e uso da estruvita no campo. Observa-se também, que além de fósforo e nitrogênio é possível remover potássio desses efluentes através do processo de precipitação.

Apesar de haver variações nas razões molares entre Mg;P;N, predominam nos estudos com alta eficiência de remoção a relação 1:1:1. Quanto ao pH, esse é sempre alcalino, variando de 8 a 10.

Devido à sua alta efetividade, taxa de reação, simplicidade e sustentabilidade ambiental, a precipitação de nitrogênio amoniacal pela formação de estruvita é uma alternativa válida na remoção de nutrientes de efluentes líquidos (DI IACONI *et al.* 2010).

O Brasil vem desenvolvendo alguns estudos sobre a remoção de nutrientes pela precipitação de estruvita e, somente a partir dos últimos anos, o país tem realizado contribuições no cenário internacional, apesar de possuir um grande potencial (CASTRO, 2014).

3.4 REATORES DE PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA

A modificação da estrutura dos reatores e a otimização de parâmetros de reação para aumentar o tamanho das partículas ou minimizar a perda de cristais podem ser considerados como métodos para aumentar a capacidade de estabilização da estruvita (FANG *et al.*, 2016).

Infelizmente, não existe uma abordagem de design padrão para a cristalização da estruvita (ALI, 2007). No entanto, algumas técnicas comuns, incluindo o leito de suspensão, agitador por batelada, Becker agitado, *Jar Test* são amplamente utilizadas.

Segundo a revisão de KATAKI *et al.* (2016), o reator por batelada com agitador é o mais utilizado, podendo ter aeração contínua ou intermitente, fechado ou aberto. Já na escala de bancada, o mais utilizado é o *Jar Test*, conforme pode

ser observado na Tabela 2, na qual podemos observar também fontes distintas de magnésio para precipitação.

Existem também unidades de recuperação de estruvita comerciais que trabalham com lodo de águas residuárias municipais que estão em operação em países como Japão, Canadá, Inglaterra, EUA, Austrália, Alemanha, Holanda e Itália (BRITTON *et al.*, 2009). Algumas das tecnologias de recuperação de estruvita comercialmente disponíveis são Phosnix (Japão), Pearl Ostara (América do Norte, Reino Unido), Phospaq (Países Baixos), Seaborne (Alemanha), AirPrex (Alemanha, Países Baixos) e Multiform (América).

Le Corre *et al.* (2007) projetaram malhas de aço inoxidáveis como alternativa aos reatores de leito fluido (FBR) existentes para capturar uma estruvita em baixa concentração, o que levou a uma redução na quantidade de partículas finas que permanecem em solução de $302,2 \pm 12\text{mg/L}$. Rahaman *et al.* (2008) projetaram quatro zonas distintas na FBR para extensão do tempo de estabilização e atingiu uma taxa de remoção de fosfato de até 90% e partículas com tamanhos de até 3,5 mm. Os modelos cinéticos de nucleação de estruvita e taxa de crescimento com índice relativo de supersaturação (SI) também são utilizados para controlar o processo de sedimentação (FANG *et al.*, 2016).

Há uma unanimidade dos autores ao trabalharem com pH alcalino durante a operação de seus reatores, o mesmo não acontece com outros parâmetros como velocidade de agitação, os tempos de agitação e de sedimentação – Tempo de Detenção Hidráulica (TDH). Esse podem variar de 200 a 3000 rpm e de 2 minutos a 11 horas (Tabela 2).

Tabela 2 - Reatores utilizados na produção de estruvita a partir efluentes e compostos de magnésio distintos.

Fonte	Tipo de reator	Fonte Mg	Fluxo/ Rotação	TDH (min)	Capacidade	Ref.
Efluente anaeróbio da produção de batata	Agitador com aeração contínua	MgCl ₂			180 l	81
Efluente da produção de coca	Agitador com aeração contínua	MgCl ₂	116l/h/m ²			67
Efluente da produção de coca	Agitador por batelada	MgCl ₂				137
Efluente de abatedouro e indústria de embalagem de carne	Agitador por batelada fechado	MgCl ₂				58
Efluente de abatedouro e indústria de embalagem de carne	Agitador por batelada fechado	MgCl ₂				114
Efluente de ácido 7-aminocefalosporânico	Jar Test	MgCl ₂ , MgO, MgSO ₄				73
Efluente de aves	Agitador manual	MgCl ₂				16
Efluente de aves	Agitador contínuo de batelada	MgCl ₂ , MgO, MgSO ₄				128
Efluente de curtimento de couro	Agitador por batelada fechado	MgCl ₂				114
Efluente de curtimento de couro	Agitador por batelada fechado	MgCl ₂				113
Efluente de fábrica de fermento	Agitador por batelada	MgCl ₂		30		62
Efluente de fábrica de fermento	Agitador por batelada	MgSO ₄				120
Efluente de indústria de fertilizante	Misturador contínuo tubular	MgCl ₂		15-120	50 l	79
Efluente de indústria de fertilizante	Agitador por batelada	Estruvita pirolisada				131
Efluente de Indústria de impressão têxtil	Reator agitado	MgCl ₂				57
Efluente de Nylon	Aparelho de frasco agitado	Mg(OH) ₂				47
Efluente de processamento de insetos	Agitador por batelada	MgO				20
Efluente de semicondutor	Jar Test	MgCl ₂	360 rpm/ 49-940G	2-90	2 l	63
Efluente de suinocultura	Multiform - Reator de leite fluidizado			15		15
Efluente de suinocultura	Jar Test	Mg(OH) ₂				48
Efluente de suinocultura	Agitador de bancada	MgCl ₂				91
Efluente de suinocultura	Reator de aeração intermitente	MgCl ₂				100
Efluente de suinocultura	Reator de demonstração de cristalização	Água-mãe				109

Fonte	Tipo de reator	Fonte Mg	Fluxo/ Rotação	TDH (min)	Capacidade	Ref.
Efluente de suinocultura	Becker agitado	MgCl ₂	200 rpm	4 h	1 l	127
Efluente de suinocultura	Agitador por batelada	MgCl ₂				134
Efluente de suinocultura + comp. orgânico	Equipamento de compostagem	MgCl ₂				37
Efluente de terra rara	Jar Test fechado	Mg(OH) ₂				47
Efluente doméstico	Misturador contínuo	MgCl ₂				28
Efluente doméstico	Agitador por batelada	MgCl ₂				70
Efluente doméstico	Tanque agitador	MgCl ₂		2-11 h	21 l	89
Efluente doméstico	Agitador por batelada	MgO				108
Efluente doméstico	Agitador por batelada	MgCl ₂				115
Efluente doméstico	Agitador por batelada	MgCl ₂				119
Efluente doméstico artificial	Jar Test	MgSO ₄	82,62- 94,5 GT	2; 15		138
Efluente industrial de açúcar	Agitador por batelada	MgCl ₂				115
Efluente industrial láctea	Agitador contínuo de batelada	MgCl ₂ , Mg(OH) ₂				27
Efluente industrial láctea	Reator por batelada	MgCl ₂				104
Efluente industrial láctea	Reator de leite fluidizado	MgCl ₂				136
Efluente sintético	Reator aerado com recirculação	MgCl ₂	1,5 l/min	120	7.6 g/m ² h	71
Lixiviado de aterro sanitário	Agitador por batelada	MgO				52
Lixiviado de aterro sanitário	Aparelho de frasco agitado	MgCl ₂	200 rpm	3	1 l	64
Lixiviado de aterro sanitário	Agitador por batelada	MgCl ₂ , MgO, MgSO ₄		15		72
Lodo de efluente doméstico	Pearl Technology - Reator de leite fluidizado	MgCl ₂			600 ton/ano	15
Lodo de efluente doméstico	Seaborne - Tanque agitador	Mg(OH) ₂			270 kg/dia	15
Lodo de efluente doméstico	Phosnix - Reator aerado					15
Lodo de efluente doméstico	Agitador por batelada	MgCl ₂				125
Lodo de efluente doméstico desidratado + efluente indústria de batata	Phospaq TM - Reator aerado					15
Lodo digerido de efluente doméstico	AirPrex - tanque aerado					15
Refrigerante cola	Agitador por batelada	MgCl ₂				36

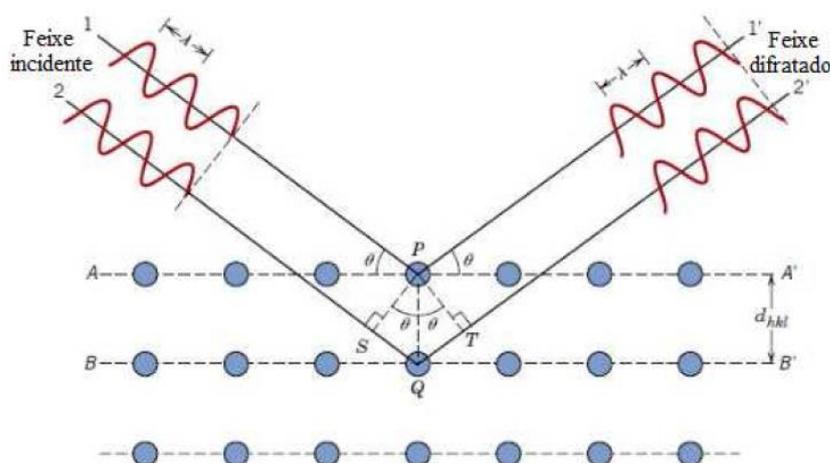
Fonte	Tipo de reator	Fonte Mg	Fluxo/ Rotação	TDH (min)	Capacidade	Ref.
Urina bovina	Agitador por batelada	Salmoura		10		92
Urina humana	Agitador por batelada	MgO		30	50 l	5
Urina humana	Agitador manual	MgO				39
Urina humana	Reator de componente único	Anodo Mg				51
Urina humana	Agitador por batelada fechado	MgCl ₂ , MgO				69
Urina humana	Becker agitado	MgCl ₂	3000 rpm	10	4 l	77
Urina humana	Tanque agitador	MgO	5-12 m ³ /h	30	5 l	82
Urina humana	Agitador por batelada	MgCl ₂				97
Urina humana	Reator de leito fluidizado	MgO				122

Fonte: Adaptado de KATAKI *et al.*, 2016.

3.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS X

Os raios X contêm altas energias e comprimentos de onda curtos. Uma parte do feixe se dispersa em todas as direções pelos elétrons que estão ligados a cada átomo ou íon que se localiza na direção do feixe. Isto ocorre no momento em que um feixe de raios X incide sobre o material sólido (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Figura 1 - Difração de raios X por planos de átomos (A-A' e B-B').



Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2013.

A Figura 1 apresenta a ocorrência da condição de difração. Tomando como base os dois planos de átomos paralelos A – A' e B – B', considera-se que eles estão separados por um espaçamento interplanar d_{hkl} e neles contêm os mesmos índices de Miller, h , k e l . Existem dois raios neste feixe, nomeados como 1 e 2 e são espalhados pelos átomos P e Q. Quando a diferença entre as dimensões das trajetórias 1-P-1'e 2-Q-2' (ST + QT) forem iguais a um número inteiro (n) de comprimento de onda, ocorrerá interferência dos raios dispersos 1' e 2', devido a um ângulo θ em relação aos planos. A equação abaixo representa a lei de Bragg (CALLISTER e RETHWISCH, 2013):

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad \text{Equação 4}$$

onde:

n = ordem da reflexão;

λ = comprimento de onda;

d_{hkl} = distância interplanar;

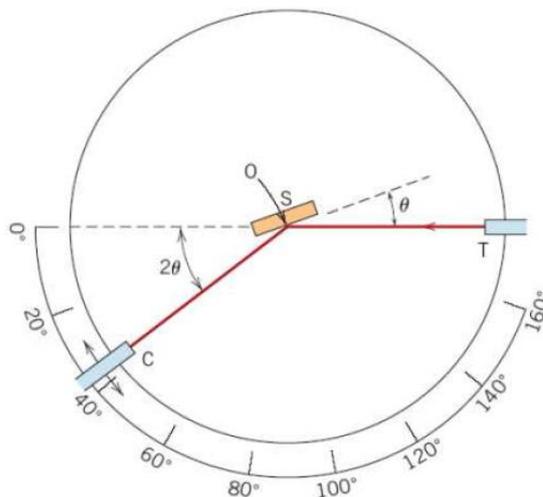
θ = ângulo de incidência.

3.5.1 Técnica de difração

A principal aplicação desta técnica é na determinação da estrutura cristalina da substância, na qual se utiliza de uma amostra com partículas finas e orientadas aleatoriamente. Estas partículas são expostas a uma radiação X monocromática. As partículas são chamadas de cristal e possuem inúmeras orientações aleatórias que fazem com que as partículas fiquem orientadas corretamente de maneira que todos os conjuntos de planos cristalográficos fiquem disponíveis para difração.

A Figura 2 apresenta o diagrama esquemático de um difratômetro. Neste equipamento é possível determinar os ângulos em que ocorre a difração em amostras pulverizadas (CALLISTER e RETHWISCH, 2013).

Figura 2 - Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X.



Fonte: CALLISTER e RETHWISCH, 2013.

4 METODOLOGIA

4.1 INFORMAÇÕES PRELIMINARES

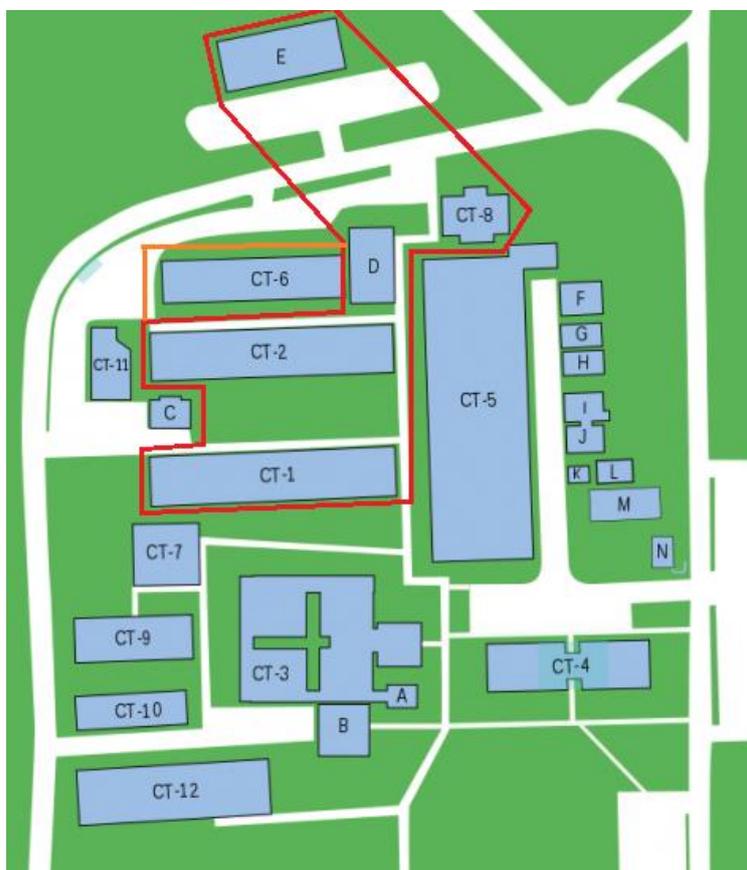
Considerando o objetivo desta pesquisa, o resíduo líquido fonte de nutriente escolhido foi a urina humana (UH).

As amostras foram coletadas no município de Vitória/ES, mais especificamente, no Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES);

O Centro Tecnológico (CT) é localizado no Campus de Goiabeiras, em Vitória, é composto pelos departamentos de Engenharia Ambiental, Engenharia Civil, Engenharia Elétrica, Engenharia Mecânica, Engenharia de Produção, Informática e Tecnologia Industrial.

A estrutura física do CT abriga diversos prédios administrativos, laboratórios, salas de aula e um restaurante/cantina (Figura 3).

Figura 3 - Estrutura física do Centro Tecnológico com delimitação das áreas utilizadas neste estudo.



Fonte: Adaptado de UFES. Disponível em <http://www.ct.ufes.br/ct-adm-estrutura-fisica-mapa-geral>. Acesso em 24 de julho de 2017.

A descrição da metodologia a ser utilizada para o desenvolvimento deste projeto será apresentada de acordo com os objetivos específicos estabelecidos.

4.2 OBJETIVO 1 – Analisar a UH para a produção de estruvita

A metodologia empregada para alcançar esse primeiro objetivo pode ser dividida em duas etapas. A primeira é embasada nas referências bibliográficas pesquisadas que relatam a presença de nutrientes em materiais comumente tratados como resíduos líquidos.

A segunda trata-se de uma avaliação que visa caracterizar as fontes de nutrientes, assim como a estruvita proveniente da reciclagem dos mesmos. Para fazer tal avaliação se fez necessária a realização de coleta e análises laboratoriais das amostras de UH (Figura 4).

4.2.1 Coleta de urina humana

A obtenção das amostras de UH se deu por meio de doação voluntária dos frequentadores do Centro Tecnológico da Universidade Federal do Espírito Santos (UFES) nas instalações sanitárias dispostas, conforme Tabela 3, totalizando sete mictórios secos (Figura 3). A coleta foi realizada 2 vezes ao dia de segunda a sexta-feira, pelos pesquisadores envolvidos no projeto para evitar transtornos com os potenciais doadores.

Tabela 3 - Distribuição dos mictórios no Centro Tecnológico.

Localização	Quantidade	Tipo de mictório
Núcleo Água ¹	2	1 feminino e 1 masculino
CT I – Eng. Civil	1	1 masculino
CT II – Eng. Elétrica	1	1 masculino
CT VI – Pós-graduação*	1*	1 masculino
CT VIII – Eng. Ambiental	2	1 feminino e 1 masculino
Restaurante Cia do Sabor ²	1	1 feminino

TOTAL	7	3 femininos e 4 masculinos
¹ Identificado com "E" na Figura 3 - Estrutura física do Centro Tecnológico ² Identificado com "D" na Figura 3 - Estrutura física do Centro Tecnológico * O mictório foi inicialmente alocado nesse prédio, mas foi realocado para o CT II.		

Os equipamentos hidrossanitários utilizados nessa pesquisa foram desenvolvidos e fabricados pela Fluxo Ambiental (Figura 5 e Figura 6), e contam ainda com dispositivo para evitar a dispersão de odor no ambiente (Figura 7). Esses foram instalados com autorização da prefeitura universitária de modo a facilitar a doação por parte do usuário e a coleta.

Figura 4 - Urina humana fresca coletada



Figura 5 - Mictório seco feminino



Figura 6 - Mictório seco masculino



Fonte: Autor

Figura 7 - Mictório com dispositivo antiodorante



4.2.2 Análise da UH

Para avaliação das fontes estudadas foram realizadas análises segundo a metodologia *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater* (APHA, 2012), sendo de nutrientes: fósforo total, nitrogênio total Kjeldahl (NTK); físico-químicas: pH, condutividade elétrica e sólidos totais. E ainda análise microbiológica da avaliação da densidade de *Escherichia coli* (*E. coli*) utilizando a técnica do substrato cromofluorogênico, com quantificação por meio de cartela.

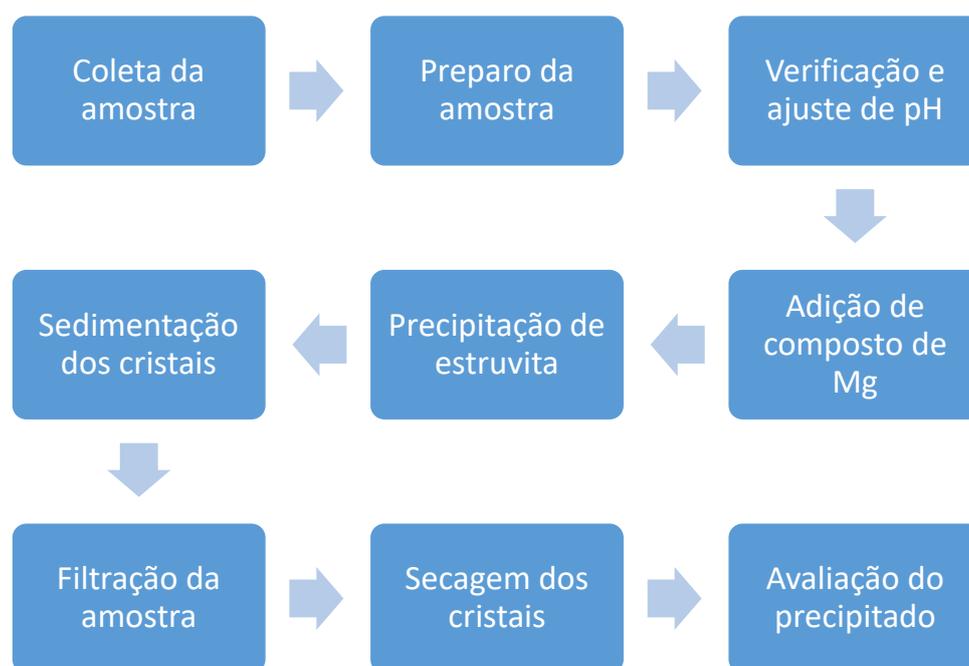
As análises foram realizadas em triplicata, com eventual descarte de resultados discrepantes ou repetição das análises.

- 4.3 OBJETIVO 2 – Realizar estudo comparativo das condições ideais de operação de reatores de precipitação de estruvita em escala de laboratório

4.3.1 Precipitação química de estruvita

O processo de precipitação química de estruvita estudado neste trabalho ocorreu segundo ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Fluxograma do processo de precipitação química de estruvita.



Fonte: Autor

O estudo da precipitação da estruvita foi realizado em escala de bancada. O teste padrão foi realizado mediante adição da fonte de magnésio em jarro contendo 1 L do efluente estudado.

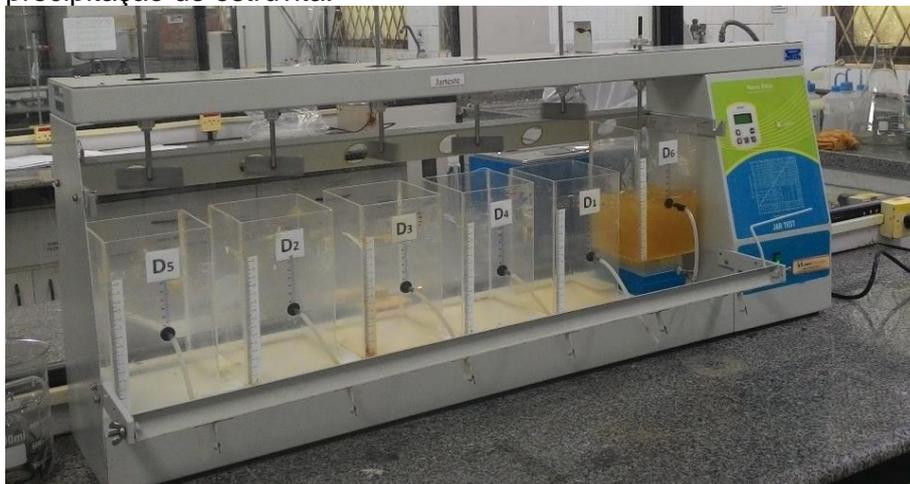
Foram realizados 4 testes com as seguintes variáveis: Concentração de magnésio adicionada (mg/L); Rotação (rpm); Fonte de magnésio (Tabela 4). Após a realização de cada teste, foi realizada a análise do teor de pureza de estruvita do precipitado gerado (item 4.3.4) para a determinação do parâmetro avaliado a ser utilizado no teste seguinte.

As concentrações de magnésio utilizadas foram de 0,15; 0,30 e 0,45 gMg/L.

A velocidade e o tempo de agitação foram controlados por meio do uso do equipamento *Jar Test* (Figura 9). O tempo de agitação foi determinado em função

da velocidade de agitação, conforme metodologia adaptada de Zhang *et al*, 2012. Os seguintes tempos foram testados: 10 min para 100 rpm, 5 min para 200 rpm e 2,5 min para 400 rpm.

Figura 9 - Jar Test no LabSan/UFES utilizado para o ensaio de precipitação de estruvita.



As fontes de magnésio estudadas foram: cloreto de magnésio ($MgCl_2$), óxido de magnésio (MgO) e salmoura de água marinha. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Condições experimentais dos testes de precipitação de estruvita.

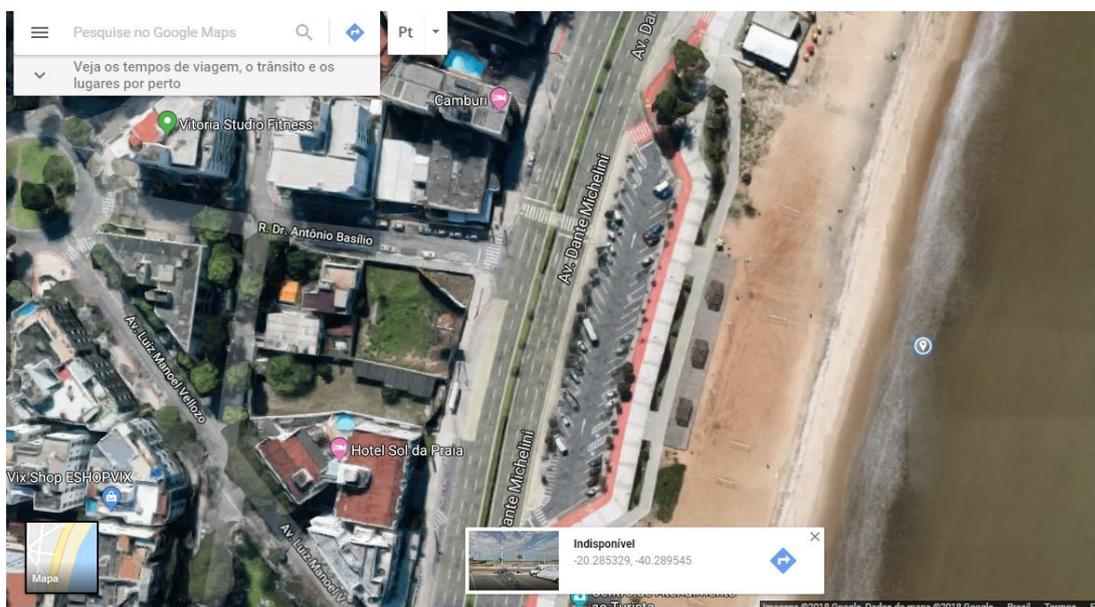
Teste	Parâmetro	Fonte de Mg	Conc. Mg	Rotação	Tempo de
			g/L		rpm
1	Concentração de Mg	MgO	0,15	100	10
		MgO	0,30	100	10
		MgO	0,45	100	10
2	Rotação	MgO	Concentração de melhor resultado no Teste 1	100	10
		MgO		200	5
		MgO		400	2,5
3 e 4	Fonte de Magnésio	MgO	Concentração de melhor resultado no Teste 1	Velocidade de melhor resultado No Teste 2	
		$MgCl_2$			
		Salmoura			

O Teste 4 só diferenciou do 3 quanto ao intervalo de coleta das amostras para análise (item 4.3.3), e no tempo de sedimentação que foi de 3 horas, enquanto nos testes 1 a 3, foi de 24 horas.

4.3.2 Produção de Salmoura de água marinha

Ao contrário dos outros reagentes utilizados como fonte de magnésio, a salmoura não foi obtida comercialmente. A água do mar foi coletada na Praia de Camburi, praia mais próxima da Universidade, localizada no município de Vitória/ES, região norte da Baía de Vitória. O ponto de coleta tem Coordenadas -20.285329, -40.289545 (Figura 10).

Figura 10 - Ponto de coleta de água marinha.



Fonte: Google Maps.

Após coleta, foi realizada caracterização da amostra via análise de Ferro, Dureza Total e Dureza por Cálcio para obtenção do valor de Dureza por Magnésio.

As análises de dureza total e por cálcio, por Titulometria, e ferro (Colorimetria) seguiram metodologias proposta APHA (2012).

Uma vez verificada que a concentração de magnésio era inferior a necessária para a precipitação, a mesma passou por um processo de concentração via evaporação por aquecimento.

Assim, foi utilizada a Salmoura produzida a partir de água do mar concentrada nos Testes 3 e 4.

4.3.3 Análises físico-químicas

Nos testes 1 a 3, foram medidos pH e temperatura e coletadas alíquotas das amostras a cada 30 minutos por 4 horas e após 24 horas, para realização das análises de fósforo e nitrogênio. Esta estratégia decorre do fato de a cristalização de estruvita a partir de solução aquosa diluída de íons fosfato na presença de excesso de íons de magnésio é uma reação contínua (Kozik *et al.*, 2014).

Adicionalmente aos testes inicialmente propostos, foi realizado um 4º teste para melhor avaliar o comportamento do fósforo na primeira hora de reação. Neste período, seu decaimento se dá de forma acentuada, repetindo-se as condições experimentais do teste 3, porém com análises a cada 10 minutos na primeira hora e a cada 60 minutos nas 3 horas seguintes.

Após o teste em escala de bancada *Jar Test*, as amostras foram submetidas a análises laboratoriais, cujos resultados comparados aos obtidos da amostra pré-precipitação serviram para avaliar a eficiência do processo de recuperação de nutrientes (fósforo e nitrogênio) separadamente.

As análises de nitrogênio (Titulometria) e fósforo (Colorimetria) seguiram metodologias proposta APHA (2012).

A eficiência do processo de precipitação foi avaliada a partir da relação entre concentração de nutriente presente na amostra inicial e concentração remanescente no sobrenadante (amostra filtrada após precipitação), conforme Equação a seguir:

$$Eficiência(\) = \frac{[nutriente]_{amostra} - [nutriente]_{sobrenadante}}{[nutriente]_{amostra}} \times 100$$

Equação 5

Tendo como base resultados obtidos após tratamento estatístico da precipitação de estruvita a partir de efluentes com adição de magnésio foi possível a determinação do composto de maior eficiência na remoção de nutrientes a partir de UH.

A análise estatística descritiva dos resultados foi realizada utilizando-se o software Microsoft Excel para obtenção dos parâmetros: média, desvio padrão, máximos, mínimos e medianas. Também foi utilizado para elaboração dos gráficos o software Surfer® 13.

4.3.4 Análise do precipitado

Após 24h do fim da agitação, as amostras foram filtradas separadamente, sendo submetidas a secagem em temperatura ambiente dentro do laboratório sem exposição solar. Então, os precipitados retidos foram macerados com o objetivo da obtenção do pó, produzindo as amostras. Estas análises de identificação da fase sólida foram realizadas por Difração de Raios-X (DRX) em um difratômetro de pó da marca Bruker Discover D8. Mediu-se a resposta da cintilação para a radiação de Cu K α versus o valor do ângulo 2 θ , tendo uma variação de ângulo de 5° a 90° com o passo de 0,01, tamanho da fenda (*slit*) de 0,5 e lentes divergentes. A radiação utilizada foi de CuK α = 1,5418 Å.

As análises das fases (compostos) existentes em cada difratograma foram realizadas através do método de Passos (2001). Primeiro escolheu-se as fichas cristalográficas disponíveis no banco de dados cristalográfico que melhor descreviam a composição das amostras. O segundo passo foi calcular a área (utilizando funções gaussianas) sob cada pico e comparar o ângulo característico de cada pico com as respectivas fichas cristalográficas. Assim, foram avaliadas quais amostras continham maior teor de estruvita no precipitado.

Foi realizada análise de sólidos sedimentáveis segundo metodologia proposta por APHA (2012), com objetivo de determinar a quantidade de precipitado produzida a partir de cada composto de magnésio.

4.4 OBJETIVO 3 - Comparar a viabilidade financeira de três compostos de magnésio para produção de estruvita: MgCl₂, MgO e salmoura de água do mar

A fim de identificar uma fonte de magnésio de baixo custo e quimicamente apropriada para precipitação de estruvita, foram realizadas análises comparativas entre 3 tipos de compostos:

- MgCl₂;

- MgO e;
- Água do mar.

Para seleção do composto de magnésio foram utilizados os parâmetros apresentados na Tabela 5, conforme metodologia adaptada de Etter *et al.*, 2011.

Tabela 5 - Parâmetros para avaliação de fonte de magnésio para produção de estruvita.

Nº	Parâmetro	Unidade
1	Distância	km
2	Conteúdo de magnésio	g/kg
3	Entrada requerida	kg/kg estruvita
4	Pré-tratamento necessário	-
5	Custo bruto	R\$/kg Mg
6	Custo de processamento	R\$/kg M
7	Custo de transporte	R\$/kg Mg
8	Custo total	R\$/kg estruvita

Para melhor compreensão dessa metodologia, segue descrição de atribuição de cada parâmetro (Tabela 6).

Tabela 6 - Descrição dos parâmetros para avaliação de cada fonte de magnésio para produção de estruvita.

Nº	Descrição
1	Distância da origem até local de consumo
2	Quantidade de magnésio no reagente, considerando pureza e massa molar
3	Quantidade necessária para produção de 1 kg de estruvita
4	Tipo tratamento necessário para utilização daquela fonte
5	Custo da aquisição do produto
6	Custo do gasto energético para processamento e depreciação do equipamento
7	Produto do distância e custo por quilometro
8	Somatório dos Custos bruto, processamento e transporte

Após a avaliação de cada um dos parâmetros, foi determinado o composto que melhor atende produção de estruvita de baixo custo.

Além da caracterização com os parâmetros da tabela acima, foram realizados ensaios de precipitação da estruvita utilizando urina humana como matriz.

Nestes, foram adicionados os 3 compostos mantendo a razão de magnésio e demais condições de precipitação, como velocidade e pH, assim, a eficiência de remoção de nutrientes foi avaliada comparativamente.

5 RESULTADOS

5.1 AVALIAÇÃO DA UH

Neste item serão apresentados os resultados referentes à caracterização da urina humana armazenada realizada no LABSAN – UFES.

5.1.1 Avaliação da UH

Foram coletados cerca de 1.000 litros de UH durante a campanha de coleta realizada nos banheiros no Centro Tecnológico de abril a outubro de 2018 (**Error! Reference source not found.**).**Error! Reference source not found.**

Os resultados da caracterização da UH estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Resultados das análises de UH.

Parâmetro	Físico-químico								Biológico
	Temp	Nitrogênio		Fósforo		pH	Sólidos Totais	Condutividade	E-coli
		NTK	N-NH ₃	Total	Ortofosfato				
Unidade	°C	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L		g/L	µs/cm	NMP
Mínimo	23	3752	1200	639	73	9	7	29	1,00E+02
Média	26	5557	4071	744	119	10	13	38	1,65E+04
Desvio Padrão	1	1047	2347	45	30	0,2	3	5	-
Mediana	26	5474	5082	760	115	10	13	37	1,87E+04
Máximo	29	7927	7028	797	170	10	29	48	9,14E+04

Na

, estão os valores médios dessa pesquisa, e os valores médios encontrados por outros autores, onde se observou a proximidade da presente pesquisa com a literatura.

Tabela 8, estão os valores médios dessa pesquisa, e os valores médios encontrados por outros autores, onde se observou a proximidade da presente pesquisa com a literatura.

Tabela 8 - Análise comparativa dos nutrientes presentes na UH.

Nutriente (mg/L)	Esta pesquisa	Zancheta 2007	Bazzarella 2005	Udert et al 2003	Johansson et al 2001	Wolgas 1993 apud Ganrot, 2007	Swedish EPA 2001 apud Schönning 2001
NTK	5557	7435	10884	5810	5000-10000	11200	7300

P-total	744	407	350	367	400-900	800	700
----------------	-----	-----	-----	-----	---------	-----	-----

Fonte: Adaptado de ZANCHETA, 2007.

5.1.2 Caracterização da Água do Mar

Os resultados da caracterização da água do mar se encontram na Tabela 9.

Tabela 9 - Caracterização da Água do Mar quanto a presença de metais.

Parâmetro	Dureza Total	Cálcio	Magnésio
Unidade	gCaCO ₃ /L	g/L	g/L
Mínimo	11,2	0,4	2,4
Média	11,5	0,5	2,5
Desv. Padrão	0,2	0,01	0,05
Mediana	11,5	0,5	2,5
Máximo	11,6	0,5	2,6

Na Tabela 10, se encontram os valores médios dessa pesquisa, e os valores médios encontrados por outros autores.

Tabela 10 - Análise comparativa da caracterização da água do mar.

Dureza	Unidade	Esta pesquisa	Kabdaslı 2004	Huang 2016	Lahav 2013
Total	gCaCO₃/L	11,5	4,8	-	-
Cálcio	g/L	0,5	0,3	0,4	0,4
Magnésio	g/L	2,5	1,0	1,5	1,5

Kabdaslı *et al.* (2004) caracterizam a água do Mar da Marmara com dureza total muito inferior ao encontrado nesta pesquisa na Praia de Camburi. Já os valores de cálcio se aproximam de outros autores, embora um pouco superior. A concentração de magnésio na região norte da Baía de Vitória se revelou promissora, significativamente superior a encontrada em outras pesquisas pelo mundo.

5.2 ESTUDO DA PRODUÇÃO DE ESTRUVITA

5.2.1 Avaliação físico-química

No ensaio com a UH, o pH inicial já se encontrava dentro da faixa ideal de precipitação de estruvita, sofrendo uma pequena variação de 0,4, sendo o mínimo de 9,2, o máximo de 9,6, com média de 9,4 e desvio padrão de 0,1.

Em todos os ensaios, houve uma pequena variação de pH. No teste 1, o mínimo ficou em 9,5 e máximo 9,8, com média de 9,6 (Gráfico 1). No teste 2, o mínimo ficou em 9,4 e máximo 9,7, com média de 9,6 (Gráfico 2). No teste 3, o mínimo ficou em 9,2 e máximo 9,3, com média de 9,5 (Gráfico 3). Todos com desvio padrão de 0,1.

Gráfico 1 - Variação de pH durante o Teste 1 – Concentração de Magnésio.

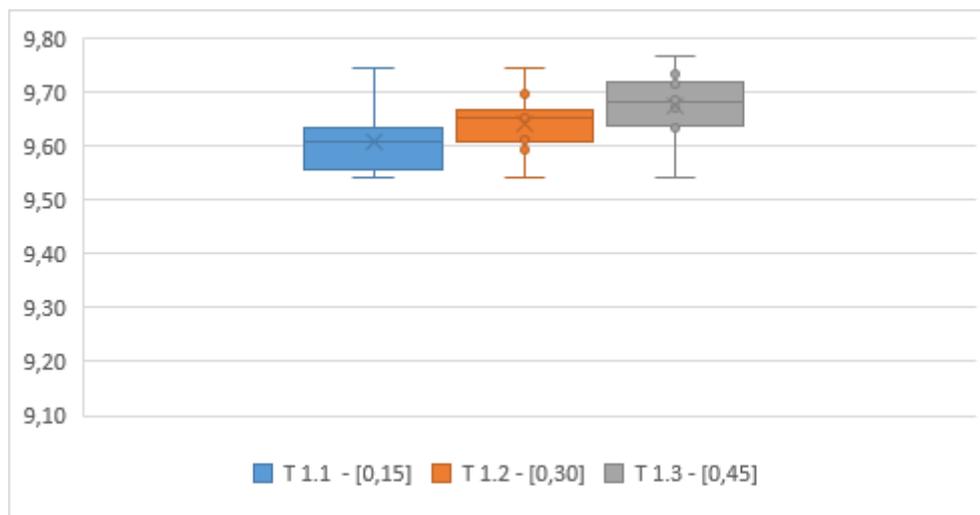


Gráfico 2 - Variação de pH durante o Teste 2 – Velocidade de agitação.

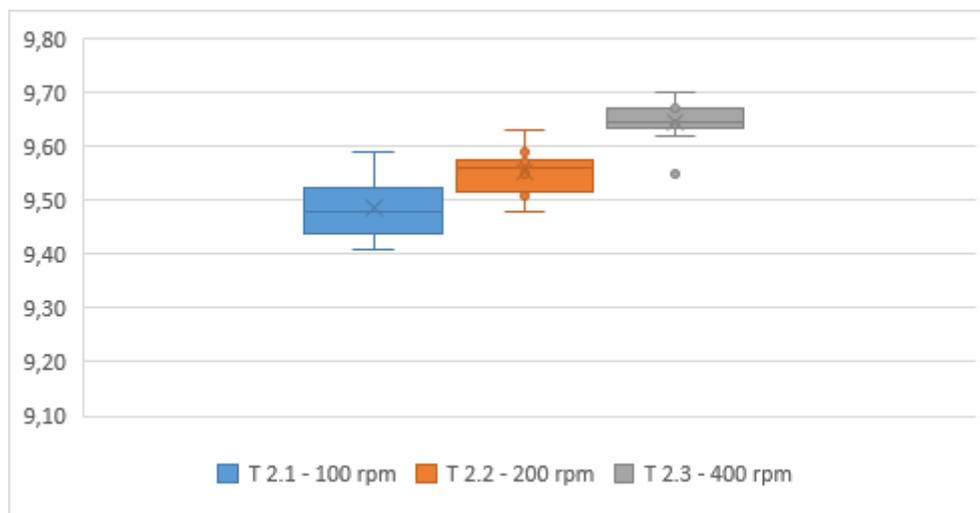
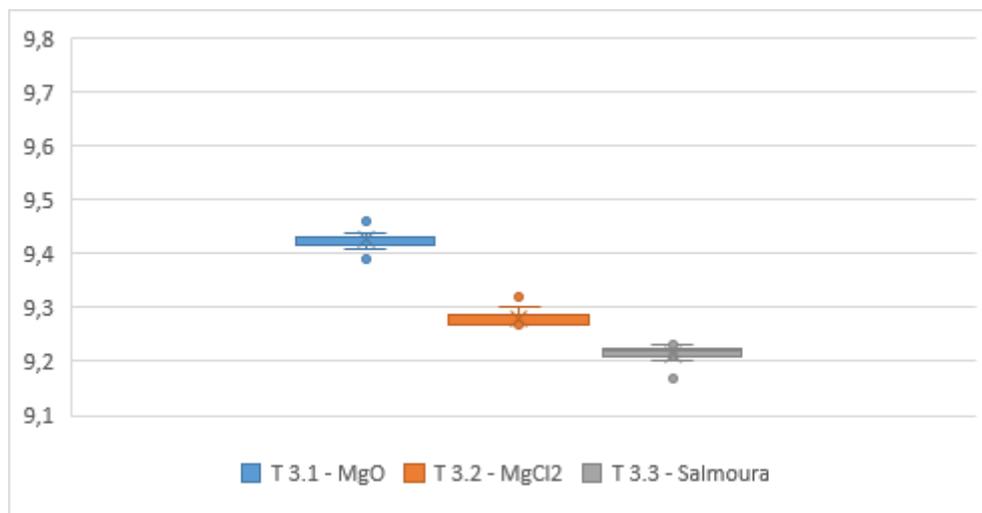


Gráfico 3 - Variação de pH durante o Teste 3 – Fonte de Magnésio.



Durante os testes, a temperatura sofreu variações distintas. No teste 1 a amplitude da temperatura foi de 2,1°C, sendo a mínima de 23,6, a máxima de 25,7°C, com média de 24,7°C e desvio padrão de 0,6 (Gráfico 4). No segundo, a amplitude se expandiu, chegando a 2,9°C, com mínima de 22,6, máxima de 25,5, média de 23,9°C e desvio padrão de 0,8 (Gráfico 5). No teste 3, a variação foi ainda maior, com amplitude de 4,1°C, mínima de 21,0, máxima de 25,1, média de 23,6°C, e desvio padrão de 1,2 (Gráfico 6).

Gráfico 4 - Variação de temperatura (°C) do Teste 1 – Concentração de Mg.

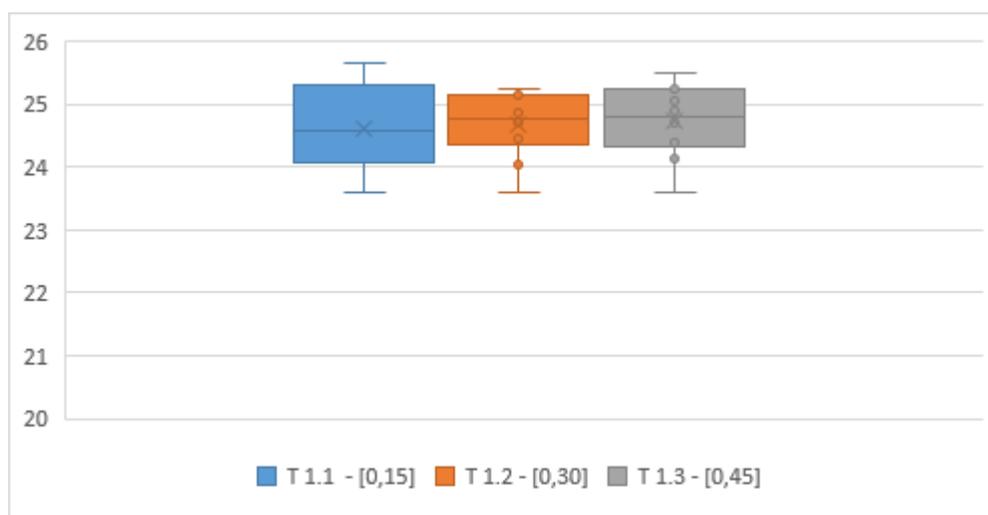


Gráfico 5 - Variação de temperatura (°C) do Teste 2 - Velocidade de agitação.

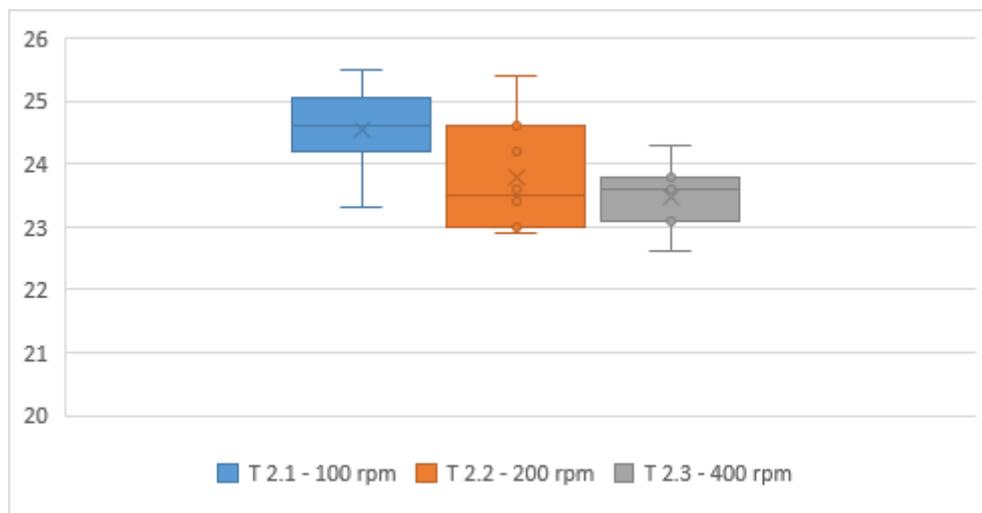
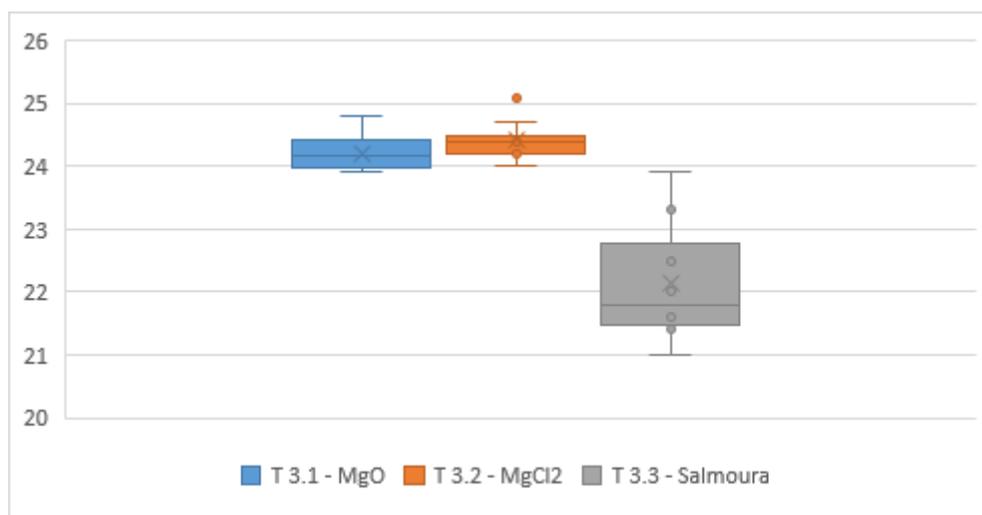


Gráfico 6 - Variação de temperatura (°C) do Teste 3 – Fonte de Mg.



Foram avaliadas as eficiências de remoção de nutrientes (fósforo total e nitrogênio Kjeldahl) a partir de UH. Os resultados dos testes 1 a 3 estão apresentadas nas tabelas, onde estão marcadas de azul os melhores resultados, e gráficos a seguir.

Tabela 11 - Resultados da remoção de nutrientes do Teste 1 – Variação da Concentração de Magnésio (g/L, realizado com MgO a 100rpm).

Horário	Eficiência de remoção					
	Fósforo			Nitrogênio		
Conc. de Mg	[0,15]	[0,30]	[0,45]	[0,15]	[0,30]	[0,45]
00:30	0,0%	27,9%	20,5%	0,0%	-2,5%	-2,5%

Horário	Eficiência de remoção					
	Fósforo			Nitrogênio		
Conc. de Mg	[0,15]	[0,30]	[0,45]	[0,15]	[0,30]	[0,45]
01:00	2,3%	21,1%	21,9%	8,1%	10,0%	8,4%
01:30	79,3%	93,4%	90,6%	-2,9%	-4,2%	-2,3%
02:00	82,2%	86,8%	92,7%	-9,0%	-10,2%	-16,0%
02:30	76,4%	88,1%	92,5%	-14,6%	-8,3%	-18,3%
03:00	91,0%	91,0%	94,1%	3,8%	-17,5%	-15,0%
03:30	88,1%	89,8%	92,3%	3,1%	-17,5%	-20,0%
04:00	85,3%	88,7%	90,6%	2,5%	-17,5%	-25,0%
24:00	88,9%	94,6%	96,1%	84,5%	85,9%	84,3%

O Teste 1 (Tabela 11) mostrou que a eficiência de remoção de nutrientes foi maior 24 horas após a adição de magnésio. Embora a remoção de fósforo tenha sido maior no ensaio T 1.3 - [0,45], com 96,1%, o mesmo não se repetiu para a remoção de nitrogênio, tendo maior eficiência de 85,9% no ensaio T 1.2 [0,30].

Tabela 12 - Resultados da remoção de nutrientes do Teste 2 – Variação da velocidade de agitação (rpm, realizado com 0,45gMg/L e MgO).

Horário	Eficiência de remoção					
	Fósforo			Nitrogênio		
Velocidade de agitação	100	200	400	100	200	400
00:30	98,2%	98,4%	98,0%	29,4%	39,6%	37,0%
01:00	98,4%	98,8%	98,4%	28,7%	35,2%	37,8%
01:30	98,7%	98,4%	99,1%	38,1%	35,2%	36,7%
02:00	98,5%	98,0%	98,8%	34,5%	33,8%	37,2%
02:30	98,3%	98,2%	98,7%	38,1%	36,7%	35,2%
03:00	98,4%	98,3%	98,7%	44,7%	38,9%	48,7%
03:30	98,3%	98,1%	98,7%	42,0%	37,0%	42,1%
04:00	98,3%	97,9%	98,8%	39,2%	35,2%	35,6%
24:00	98,5%	98,2%	98,9%	36,7%	41,0%	36,7%

No Teste 2, pode-se observar (Tabela 12) que as eficiências de remoção de nutrientes variaram quanto ao tempo de repouso da solução. Entretanto as remoções tanto de fósforo quanto de nitrogênio foram maiores no ensaio T 2.3 - 400rpm, com 98,8 e 48,7%, respectivamente.

Tabela 13 - Resultados da remoção de nutrientes do Teste 3 – Variação da Fonte de Magnésio (realizado com 0,45gMg/L a 100 rpm).

Horário	Eficiência de Remoção					
	Fósforo Total			Nitrogênio Total		
Fonte de Mg	Salmoura	MgCl ₂	MgO	Salmoura	MgCl ₂	MgO
0,5	78,6%	87,8%	74,1%	17,4%	3,7%	-3,9%
1,0	77,4%	90,5%	76,9%	14,9%	1,2%	2,0%
1,5	78,1%	90,5%	79,2%	15,7%		11,8%
2,0	77,9%	89,7%	67,6%	14,0%	2,4%	1,0%
2,5	76,9%	88,4%	77,2%	9,1%	11,4%	-3,9%
3,0	79,8%	88,3%	80,2%	12,4%	5,7%	14,7%
3,5	77,4%	87,9%	83,5%	13,2%	7,3%	18,6%
4,0	76,3%	89,5%	78,5%	9,1%	6,5%	4,9%
24	78,6%	88,2%	80,3%	14,9%	8,1%	-2,0%

Já no Teste 3 (Tabela 13), não houve uma concordância nem quanto ao período de repouso da solução nem quanto o ensaio de maior eficiência. Se destacando o Ensaio T 3.2 – MgCl₂ nos períodos de 1 e 1,5 horas com remoção de 90,5% de fósforo e o Ensaio T 3.1 – MgO no período de 3,5 horas com remoção de 18,6% de nitrogênio.

Para melhor visualização do comportamento do fósforo e nitrogênio durante os testes de precipitação química a partir de UH, seguem os Gráfico 7 e Gráfico 10, respectivamente.

Gráfico 7 - Decaimento de fósforo após precipitação no Teste 1 – Variação de Concentração de magnésio.

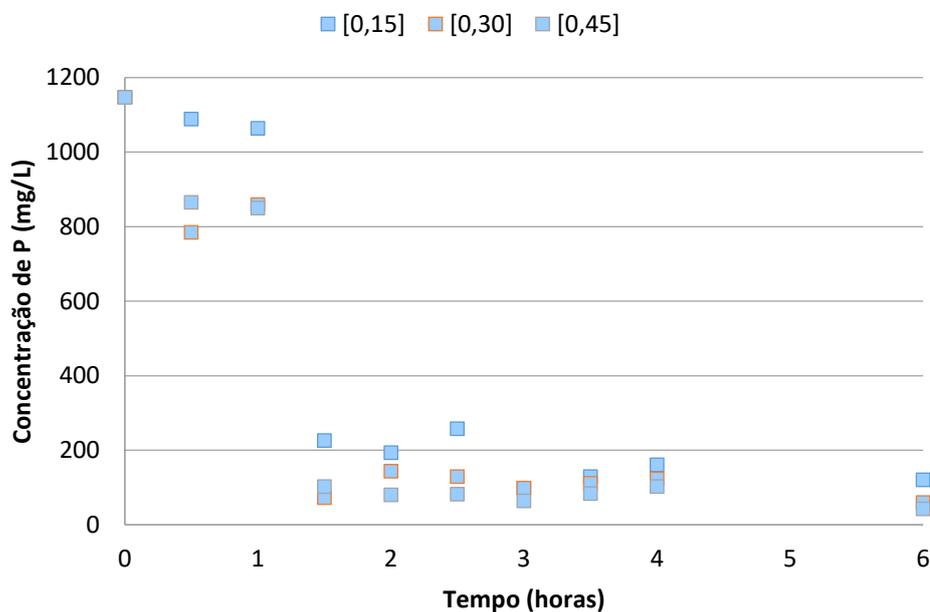


Gráfico 8 - Decaimento de fósforo após precipitação no Teste 2 – Variação de Velocidade de agitação.

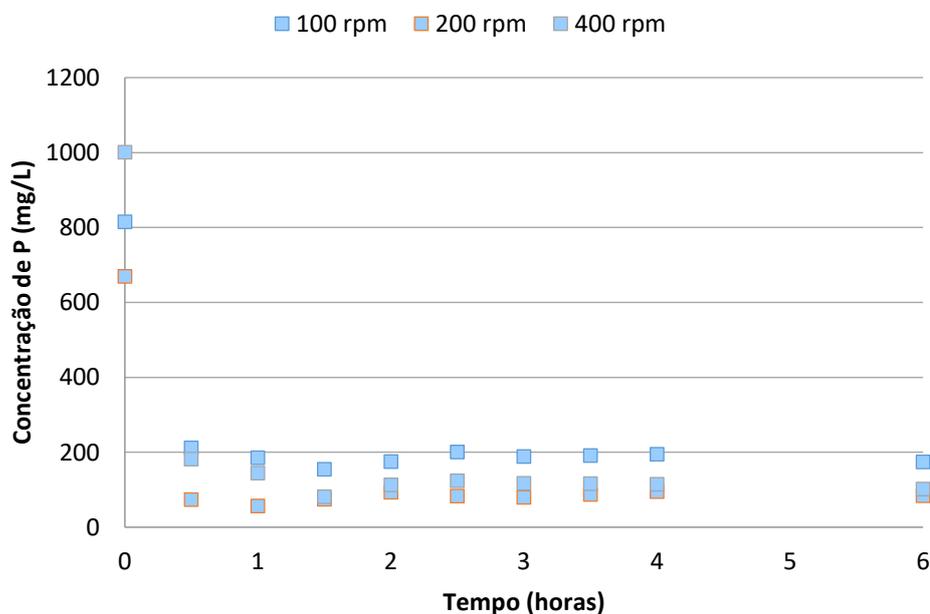


Gráfico 9 - Decaimento de fósforo após precipitação no Teste 3 – Variação da Fonte de magnésio.

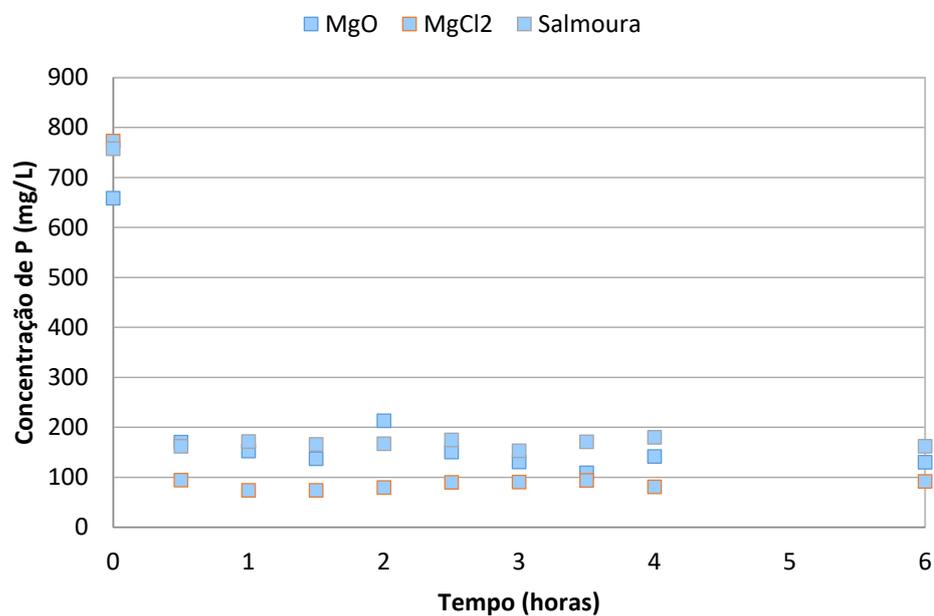


Gráfico 10 - Variação de nitrogênio no Teste 1 – Concentração de Mg.

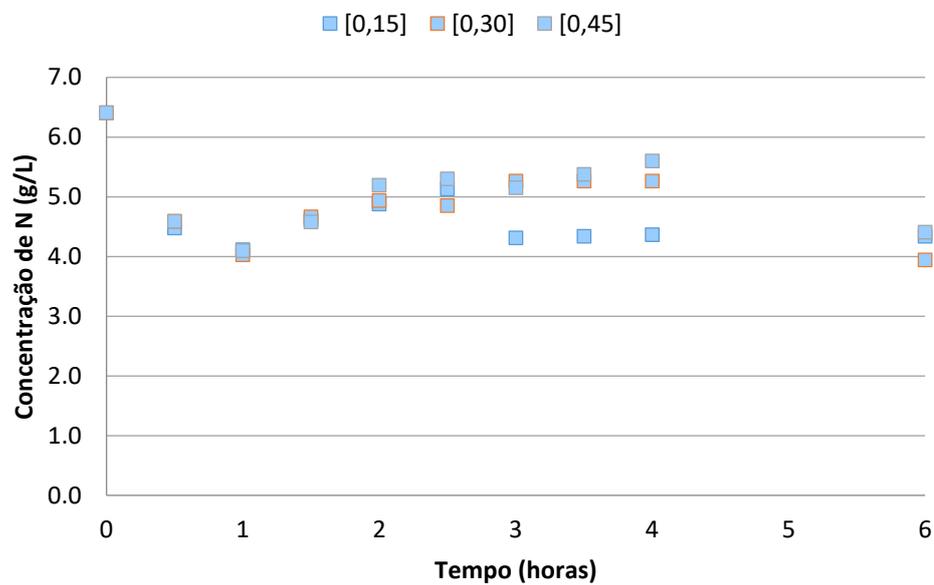


Gráfico 11 - Variação de nitrogênio no Teste 2 – Velocidade de agitação.

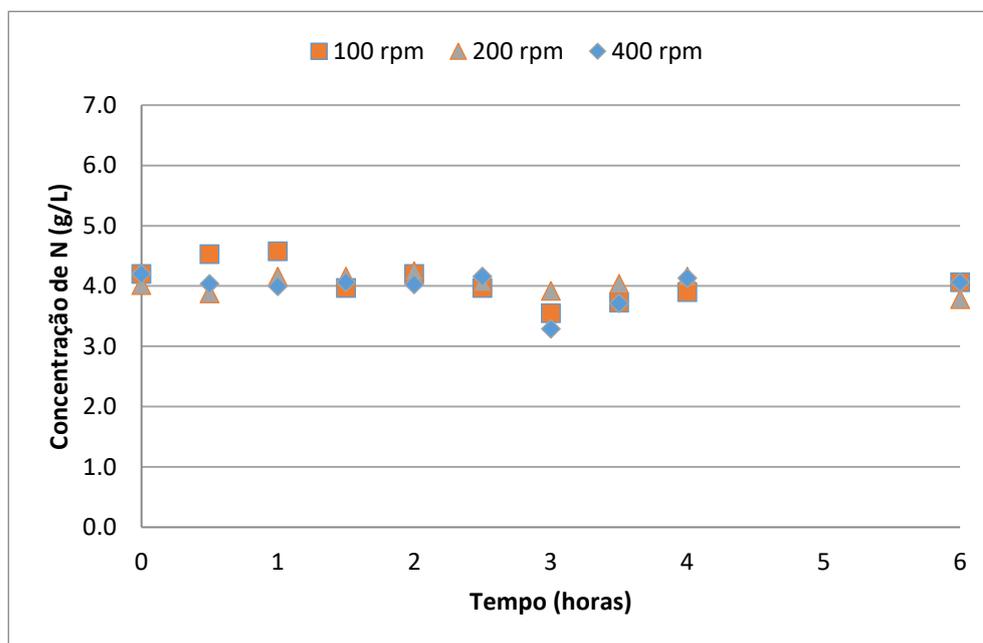


Gráfico 12 - Variação de nitrogênio no Teste 3 – Fonte de Mg.

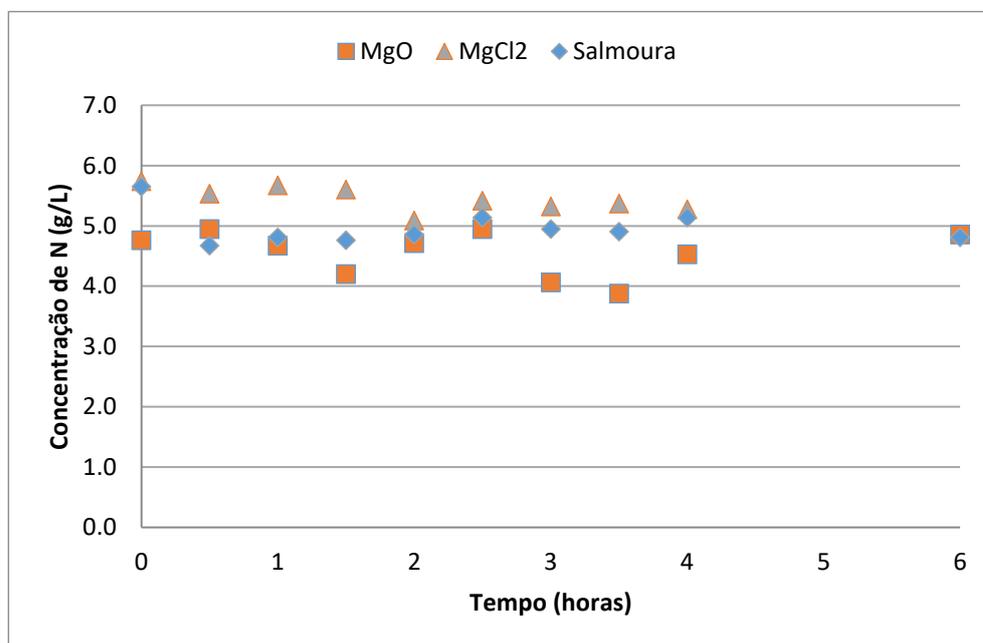
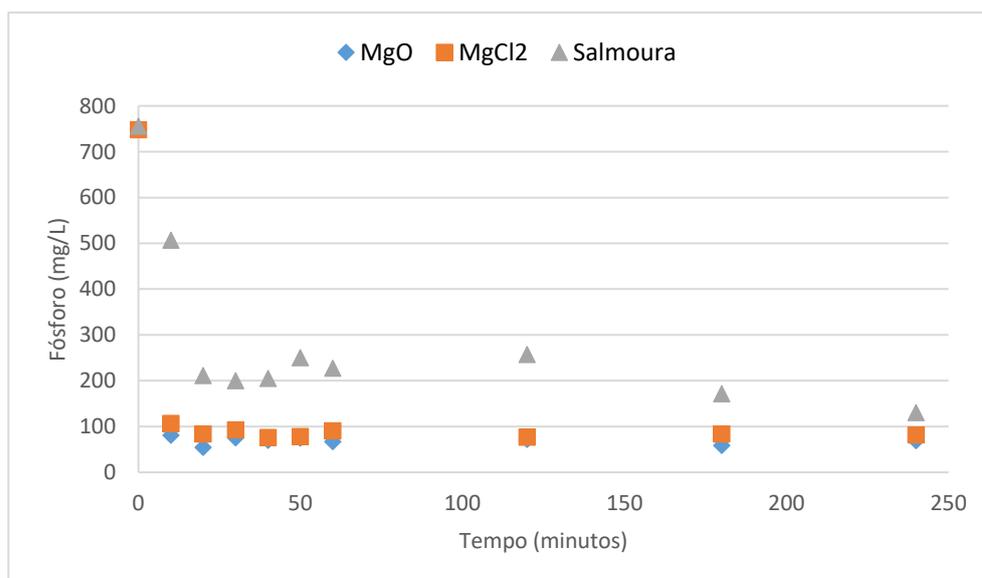


Tabela 14 - Resultados da remoção de fósforo do Teste 4 – Variação da Fonte de Magnésio com intervalos de tempo reduzidos (realizados com 0,45gMg/L e 100rpm).

Tempo	Eficiência de remoção de Fósforo			
	Fonte de Mg	MgO	MgCl2	Salmoura
10		89,1%	85,7%	32,9%
20		92,7%	88,8%	72,1%
30		89,9%	87,6%	73,5%
40		90,7%	89,8%	72,9%
50		90,0%	89,5%	66,9%
60		91,0%	87,9%	69,9%
120		90,3%	89,7%	66,0%
180		92,1%	88,8%	77,3%
240		90,8%	89,0%	82,7%

Diferente do Teste 3, o Teste 4 (Tabela 14), mostrou uma maior eficiência de remoção de fósforo no Ensaio T 6.1 – MgO, com 92,7%. Entretanto, a diferença entre os ensaios T 6.1 e 6.2 foi pouco significativa, como pode ser observado no Gráfico 13, até porque os valores utilizados nos cálculos de eficiência têm suas incertezas em torno de 2%.

Gráfico 13 - Decaimento de fósforo após início da precipitação no Teste 4 – Variação de Fonte de Magnésio com intervalos reduzidos.



Pode-se observar no Gráfico 13 que a concentração de fósforo sofre um grande decaimento no intervalo de 0 a 10 minutos, assim, optou-se por um gráfico de gradiente de concentração de fósforo para cada composto de magnésio adicionado para melhor comparação. O primeiro quadro de cada gráfico mostra todo do intervalo de precipitação analisado (de 10 a 240 minutos), o segundo (quadro superior direito) de 10 a 190, o terceiro (quadro inferior esquerdo) de 10 a 90 e o último (quadro inferior direito) de 10 a 45 minutos. Os gráficos contam ainda com a legenda de cores apresentando o intervalo de concentração em que cada composto foi avaliado.

Gráfico 14 - Gradiente de concentração de fósforo (mg/L) em função do pH x tempo de precipitação (minutos) após adição de MgO.

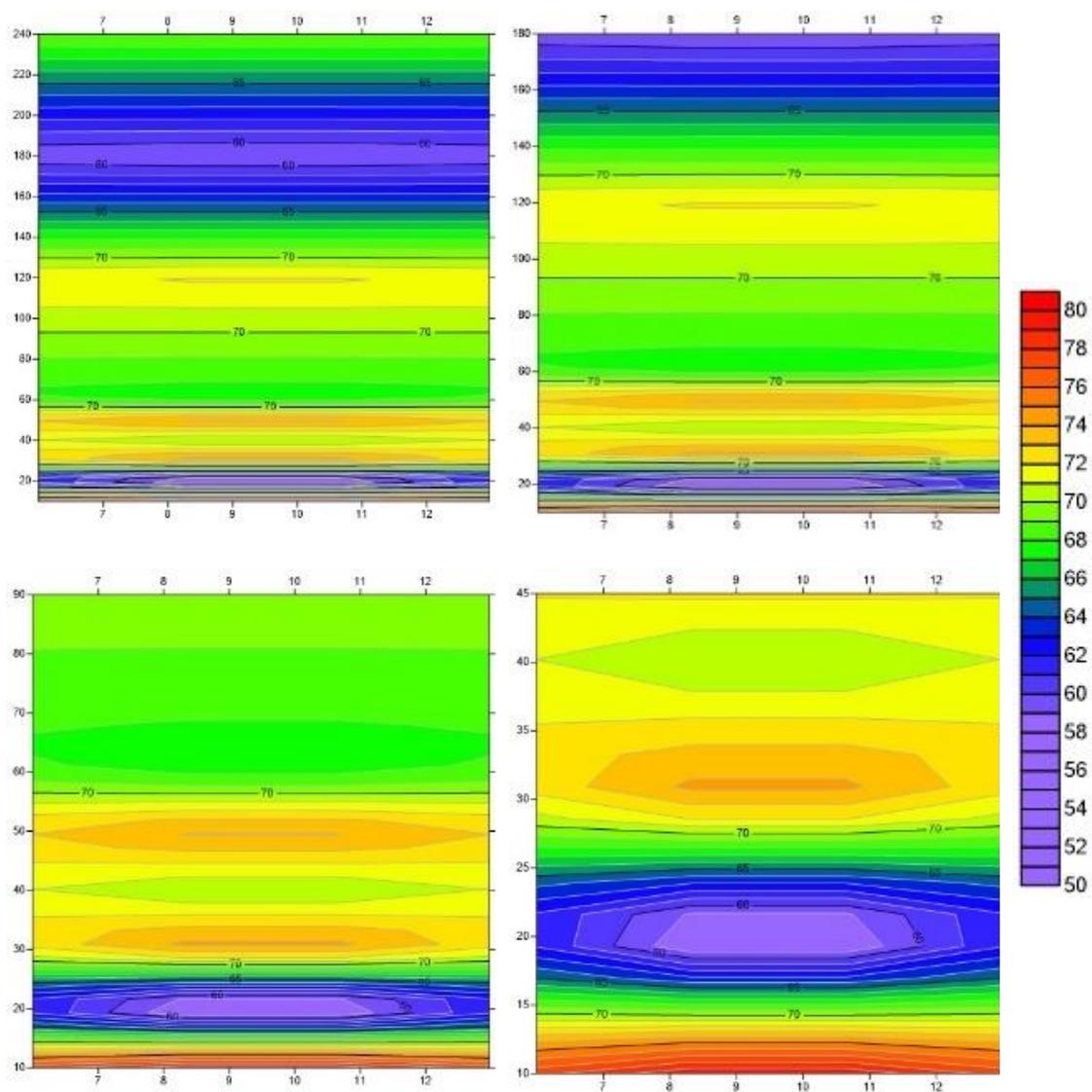


Gráfico 15 - Gradiente de concentração de fósforo (mg/L) em função do pH x tempo de precipitação (minutos) após adição de $MgCl_2$.

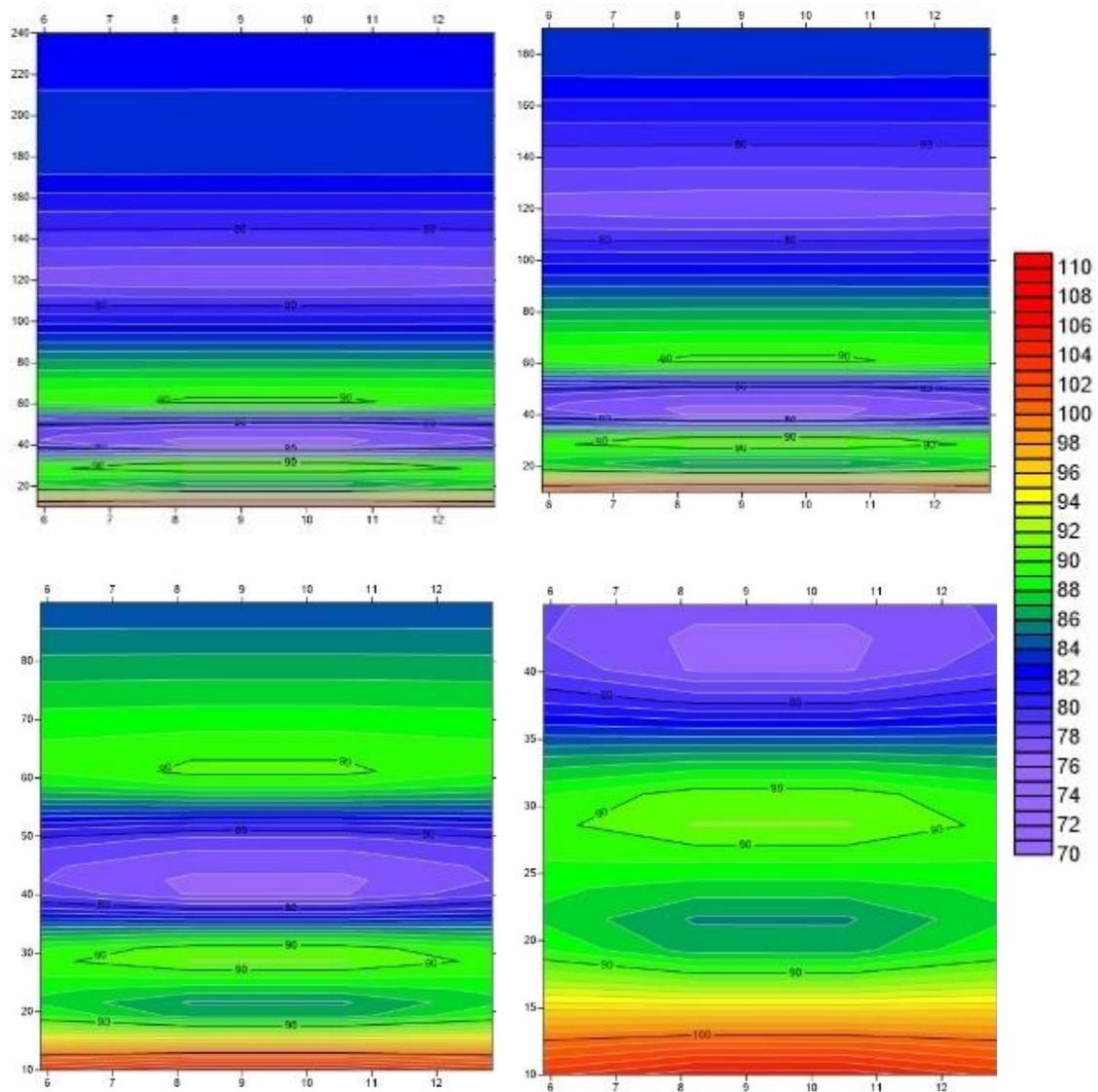
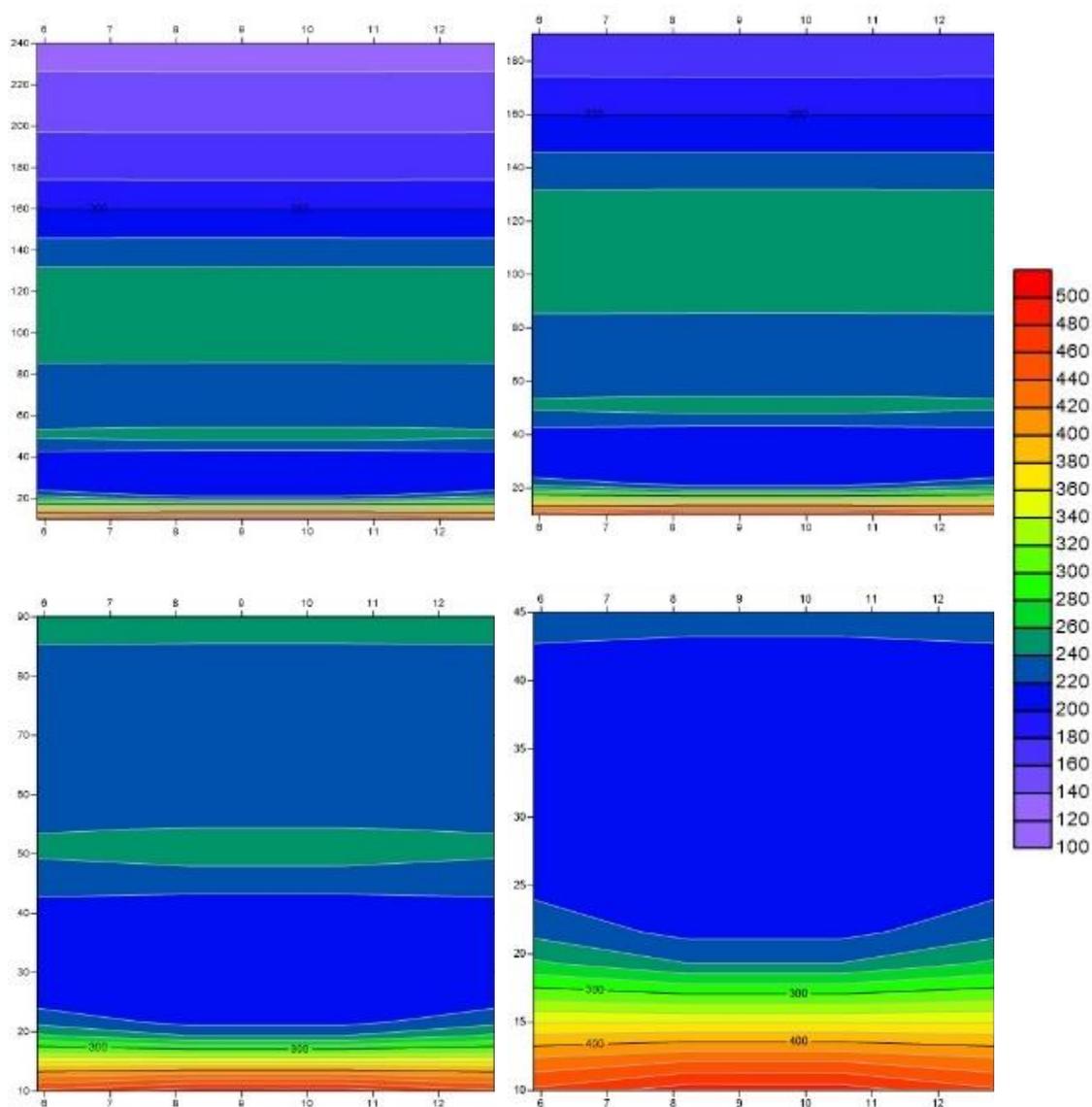


Gráfico 16 - Gradiente de concentração de fósforo (mg/L) em função do pH x tempo de precipitação (minutos) após adição de Salmoura.



Nos gráficos de gradiente de concentração de fósforo, pode-se observar que o decaimento de fósforo é mais acentuado na faixa de pH de 8 a 10, conforme preconizado na literatura (Tabela 1). Verifica-se que cerca de 20 minutos após a precipitação, há uma significativa redução na concentração desse nutriente. Sendo mínimas nos tempos de 20, 40 e 230 minutos para a adição de MgO (Gráfico 14), MgCl₂ (Gráfico 15) e salmoura (Gráfico 16), respectivamente.

Embora os intervalos de concentração de fósforo sejam distintos para cada composto utilizado [MgO: 50-80; MgCl₂: 70-110; Salmoura:100-500], pode-se dizer que o comportamento da precipitação com óxido e cloreto de magnésio se

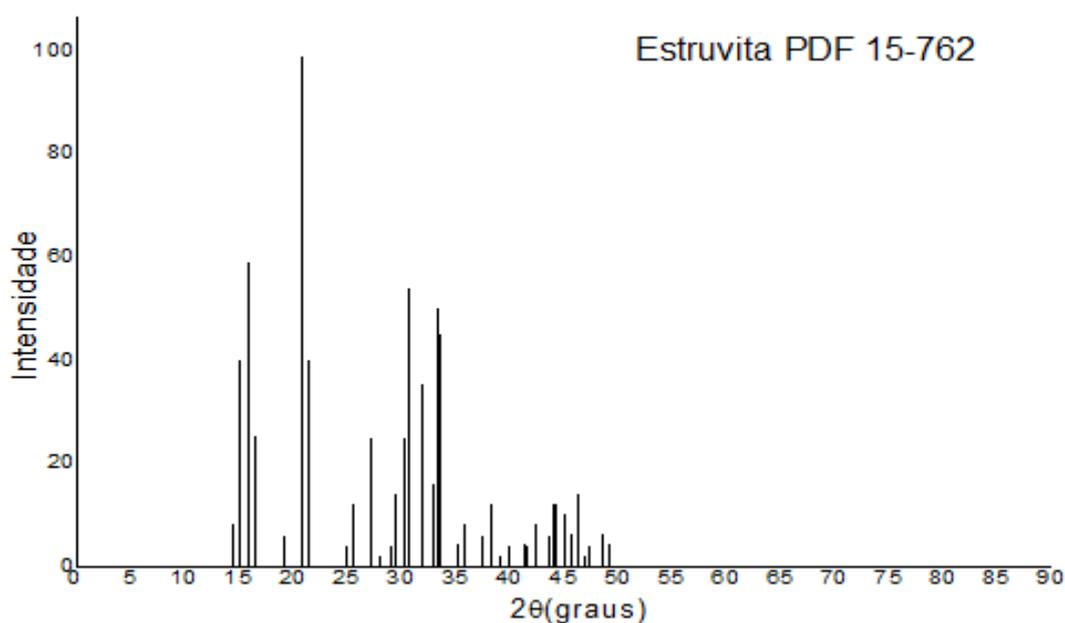
assemelham, conquanto o da salmoura se apresentam apresenta singularidades.

Assim, faz-se necessário uma análise mais criteriosa para selecionar a melhor condição de precipitação, conforme apresentado no item 5.2.2 a seguir, onde se encontram os resultados da análise do precipitado.

5.2.2 Avaliação do precipitado

As amostras de precipitado passaram por identificação da fase sólida através da Difração de Raios-X (DRX). Assim, seus difratogramas foram comparados ao da estruvita padrão (Figura 11), que apresenta estrutura ortorrômbica.

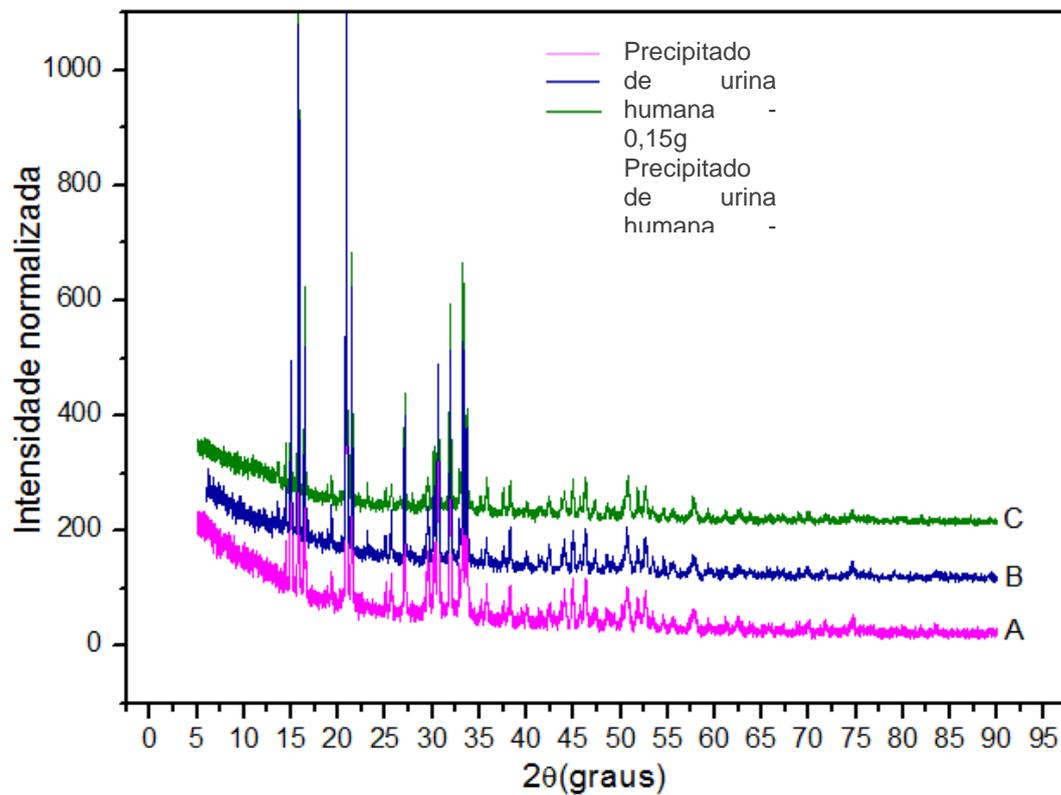
Figura 11 - Difratograma de referência - estruvita.



Fonte: Banco de dados cristalográficos do LabPetro.

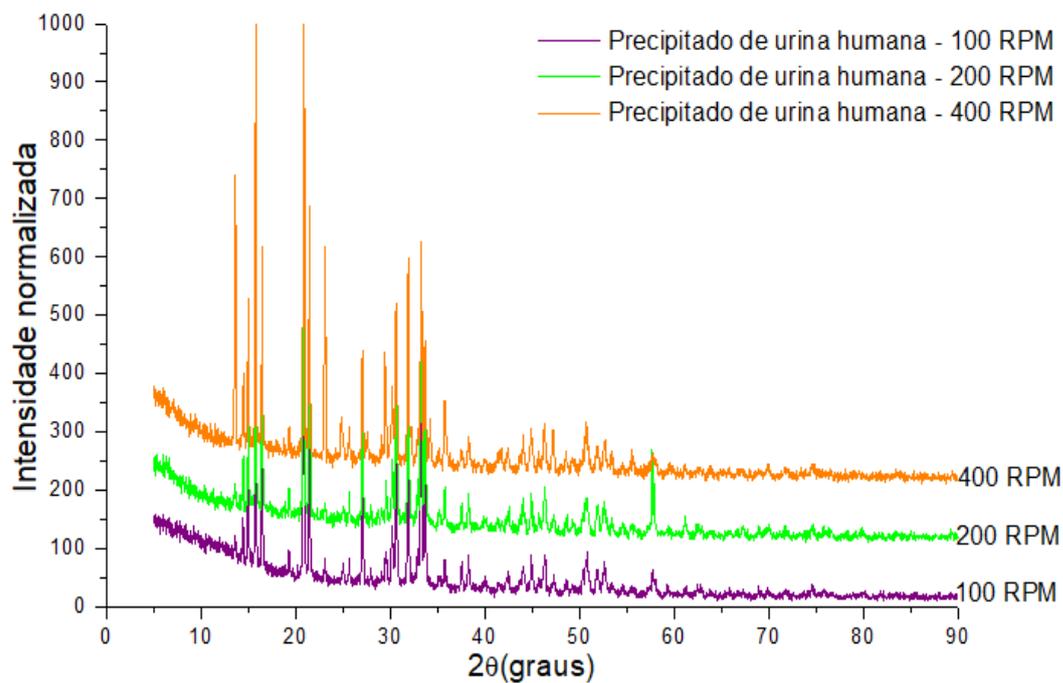
As amostras de precipitado dos Teste 1, 2 e 3 com UH apresentaram como fase predominante estruvita, conforme resultados apresentados em seus difratogramas (Figura 12, Figura 13 e Figura 14).

Figura 12 - Difratomogramas das amostras de UH com diferentes concentrações de Magnésio (Teste 1).



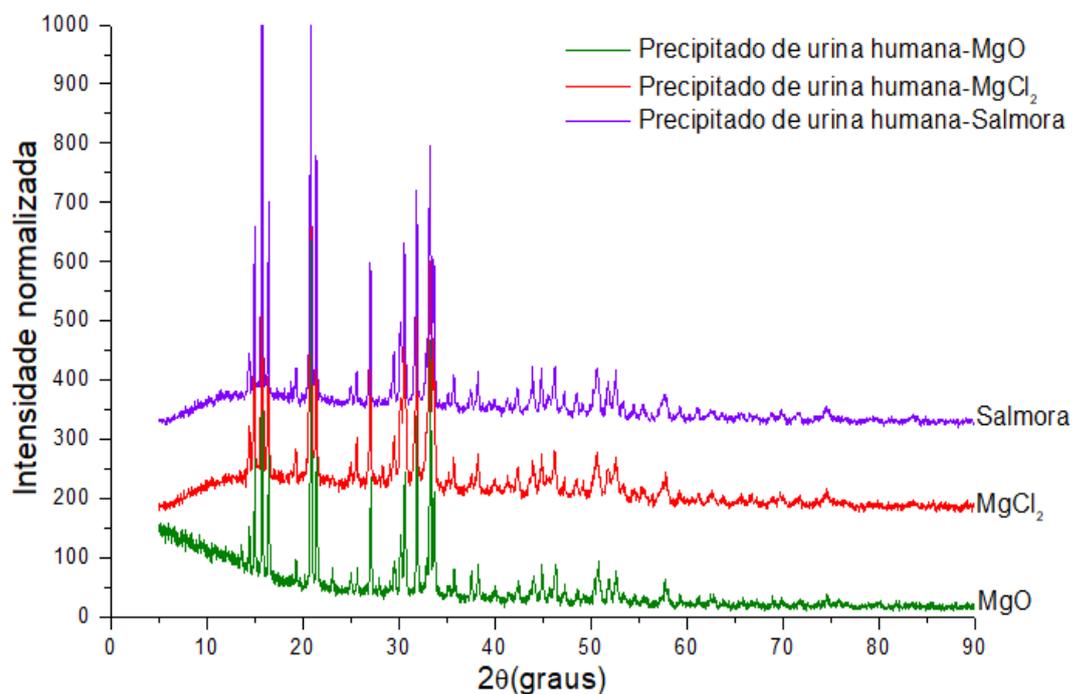
Os difratogramas dos Ensaio [0,15], [0,30] e [0,45] apresentam picos semelhantes (Figura 12), se diferenciando na intensidade dos feixes difratados em que aparecem.

Figura 13 - Difratogramas das amostras de UH com diferentes velocidades de agitação (Teste 2).



A mesma semelhança acontece nos difratogramas dos Ensaio 100, 200 e 400 rpm (Figura 13). Tal fato poderia indicar uma baixa influência desses parâmetros na qualidade do precipitado produzido, entretanto, para uma avaliação conclusiva, se faz necessário a análise do percentual dos cristais encontradas apresentado posteriormente.

Figura 14 - Difratomogramas das amostras de UH com diferentes fontes de Magnésio (Teste 3).



Os difratogramas dos Ensaio com MgO, com MgCl₂ e com Salmoura (Figura 14) também não apresentaram diferenças significativas.

Para análise do precipitado e identificação da fase sólida, foram escolhidas fichas cristalográficas apresentada na Tabela 15.

Tabela 15 - Fichas cristalográficas escolhidas para análise do precipitado.

Ficha	Formato	Cristal	Fórmula
PDF 15-0762	Ortorrômbica	Estruvita	$(\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$
PDF 5-490	Hexagonal	Quartzo	(SiO_2)
PDF 1-739	Triclínica	Albita	$(\text{NaAlSi}_3\text{O}_8)$
PDF 6-263	Monoclínica	Moscovita	$(\text{KAl}_2(\text{Si}_2\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH},\text{F})_2)$
PDF 2-405	Tetragonal	Meionita	$(\text{Ca}_4\text{Al}_6(\text{SiO}_4)_8(\text{SO}_4\text{CO}_2))$
PDF 1-122	Monoclínica	Bobierita	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
PDF 25-166	Hexagonal	Hidróxido de apatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH},\text{Cl},\text{F})$

Ficha	Formato	Cristal	Fórmula
PDF 6-484	Monoclínica	Artinita	$Mg_3CO_3(OH)_{1,5}H_2O$
PDF 1-1169	Hexagonal	Brucita	$Mg(OH)_2$
PDF 11-686	Ortorrômbica	Norbergita	$Mg_3SiO_4F_2$

Fonte: Banco de dados cristalográficos do LabPetro.

Através dos difratogramas de raios x das amostras de UH e das fichas cristalográficas foram calculadas os percentuais dos cristais presentes nos precipitados de cada Teste (Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18).

Tabela 16 - Percentual das fases encontradas nas amostras do Teste 1 – Variação da Concentração de Magnésio.

Conc. de Mg	Amostra	Estruvita	Quartzo	Albita	Moscovita	Meionita	Picos não identificados
[0,15]	A	62,9	7,8	0,3	1,3	1,6	26,1
[0,30]	B	76,9	3,0	1,8	3,6	2,8	11,9
[0,45]	C	77,2	2,7	0,8	1	1,7	16,6

Pode-se observar (Tabela 16) que com o aumento da concentração de magnésio adicionado a amostra de UH, o teor de estrutura ortorrômbica de estruvita foi ligeiramente elevado, assim como uma redução do teor de quartzo. Assim, o ensaio T 1.3, onde a concentração de magnésio adicionado foi de 0,45 g/L de amostra, apresentou um precipitado de melhor qualidade, com 77% de pureza de estruvita.

Tabela 17 – Percentual das fases encontradas nas amostras do Teste 2 – Variação da Velocidade de agitação.

Velocidade de agitação (rpm)	Estruvita	Bobierita	Albita	Meionita	Hidróxido de apatita	Moscovita	Artinita	Quartzo	Brucita	Norbergita	Picos não identificados
100	77,2	-	0,8	1,7	-	1,0	-	2,7	-	-	16,6
200	71,8	1,4	-	-	0,3	1,8	2,8	2,4	0,2	2,8	16,5
400	51,4	2,4	-	-	1,5	4,5	2,7	3,4	0,8	4,4	28,9

Nota-se (Tabela 17) que o aumento da velocidade de rotação não foi favorável a criação de cristais de estruvita, resultando em uma menor pureza do precipitado, assim, o Ensaio T 2.1 – 100 rpm apresentou um maior teor de pureza no Teste 2.

Tabela 18 - Percentual das fases encontradas nas amostras do Teste 3 – Variação da Fonte de Magnésio.

Fonte de Mg	Estruvita	Bobierita	Albita	Hidróxido de apatita	Moscovita	Artinita	Quartzo	Brucita	Norbergita	Picos não identificados
MgO	77,2	-	0,8	1,7	-	1,0	-	2,7	-	-
MgCl ₂	52,9	3,2	-	5,4	6,1	5,5	4,5	-	11,0	11,4
Salmoura	60,2	3,2	-	2,4	3,9	2,4	3,6	-	6,0	18,3

Observa-se (Tabela 18) que o Ensaio T 3.1 – MgO apresentou um maior teor de estruvita (77,2%) que o demais do Teste 3. Vale ressaltar que o precipitado produzido no Ensaio T 3.3 - Salmoura apresentou um bom índice de qualidade, principalmente considerando se tratar de um reagente não comercial, de baixo custo e uma fonte de magnésio com baixa pureza.

Castro *et al.* (2015) obtiveram um precipitado a partir de MgO industrial com 84% de pureza, com controles operacionais mais rigorosos: hidratação do reagente, controle de pH, das concentrações de P-PO₄³⁻ na alimentação e no efluente, em reator cônico de leito fluidizado. Por outro lado, Barbosa *et al.* (2016), utilizando urina segregada na fonte, MgO como fonte de Mg²⁺ a 2: 1 relação molar e uma velocidade de agitação de 30 rpm, conseguiram remover 99% de P e recuperar cristais de estruvita com um tamanho de 50-100 µM.

Para fins comparativos, o material precipitado no Teste 3 foi submetido a uma avaliação quantitativa do precipitado produzido a partir da amostra mestra de UH utilizando-se o Cone Imhoff, os resultados estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Comparativo da quantidade de precipitado produzido por fonte de magnésio.

Fonte	Ensaio	Volume de precipitado (ml)
MgO	T 3.1	17
MgCl ₂	T 3.2	16
Salmoura	T 3.3	11

Pode-se observar que a adição de uma maior quantidade de reagente sólido, 1,76 g de MgCl₂, não resultou em uma maior quantidade de precipitado (Figura 15).

Figura 15 - Análise quantitativa da produção de estruvita.



Fonte: Autor.

5.3 VIABILIDADE FINANCEIRA DOS COMPOSTO DE MAGNÉSIO

A Tabela 20 resume os custos estimados das três fontes de magnésio: óxido de magnésio, cloreto de magnésio e salmoura marinha. Os precipitantes mais comuns para experimentos de laboratório, cloreto de magnésio (Liu *et al.*, 2008; Ronteltap *et al.*, 2007) e óxido de magnésio (Wilsenach *et al.*, 2007), foram escolhidos pois ambos estão disponíveis através de fornecedores de laboratório e a salmoura marinha por sua disponibilidade abundante em regiões litorâneas mediante tratamento simplificado de concentração.

Tabela 20 - Avaliação das fontes de magnésio para seleção.

Parâmetro	Unidade	Óxido de magnésio	Cloreto de magnésio	Salmoura
Composto	-	MgO	MgCl ₂ .6H ₂ O	Mg ⁺
Origem ^a	km	928	539	3,5
	Local	SP	RJ	ES
Conteúdo de magnésio ^b	g/kg	616,75	119,53	5,48

Parâmetro	Unidade	Óxido de magnésio	Cloreto de magnésio	Salmoura
Entrada requerida	kg/kg estruvita	0,35625	0,8712	41,0245
Pré-tratamento necessário	-	-	-	Concentração via aquecimento
Custo bruto ^c	R\$/kg Mg	230,07	303,21	0
Custo de processamento ^d	R\$/kg Mg	-	-	35,39
Custo de transporte ^e	R\$/kg Mg	-	-	1,95
Custo total ^f	R\$/kg Mg	230,07	303,21	37,34
	R\$/kg estruvita	67,05	128,97	13,96
Principal vantagem	-	Disponível no mercado	Disponível no mercado	Recurso local/ Baixo Custo
Principal desvantagem	-	Maior distância do fornecedor	Alto custo	Baixa pureza do reagente

Para os cálculos realização desses cálculos, foram feitas as seguintes considerações:

- a) Foi considerada a distância tendo como referência a Universidade Federal do Espírito Santo, onde esta pesquisa foi realizada e os principais fornecedores laboratoriais.
- b) O conteúdo de magnésio foi calculado levando-se em conta:
 - MM → MgO: 39,4 g/mol; MgCl₂.6H₂O: 203,3 g/mol;
 - Purezas → MgO: 95%; MgCl₂.6H₂O: 99% (conforme indicação do fabricante);
 - Salmoura → densidade de 1,026 g/ml.
- c) Custo dado pela média de orçamento dos principais fornecedores locais (agosto/2018).
- d) Para o cálculo do custo do processamento via aquecimento:
 - Valor do kW/h de R\$ 0,30331, conforme informação da concessionária local;
 - Equipamento utilizado para processamento de 2.000 W;
 - Tempo necessário para tratamento: 4 horas;
 - Necessário 80 ml_{salmoura}/LUH.

- e) O custo de transporte do óxido e cloreto de magnésio já estão incluídos no seu custo de aquisição. E da salmoura é dada pela distância, preço do combustível (dezembro/2018) e consumo do veículo.
- f) Para fabricar 1 kg de estruvita se faz necessário 500 litros de UH (Etter et al., 2009), um litro de UH requer 0,45g de magnésio, ou seja, para 1 kg de estruvita usa-se 0,225kg de magnésio. Além disso, de acordo com esse estudo, os precipitados têm teor de pureza de estruvita de:
- $\text{MgO} \rightarrow 77,2\%$;
 - $\text{MgCl}_2 \rightarrow 52,9\%$;
 - Salmoura $\rightarrow 60,2\%$.

Assim, com base na Tabela 20, pode-se afirmar que o uso da Salmoura de Água do Mar é vantajoso, pois apresenta menores custos tanto considerando os valores de R\$/kgMg quanto R\$/kg de estruvita.

6 CONCLUSÕES

Diversas foram as conclusões tiradas neste trabalho, entre elas, destacam-se:

- Confirmou-se que a UH é uma matriz rica em nutrientes (N e P) para a produção de estruvita;
- As condições de precipitação que apresentaram melhores resultados foram: Concentração de magnésio de 0,45 gMg/L, velocidade de agitação de 100 rpm e tempo de agitação de 100 minutos e MgO como fonte de magnésio;
- A precipitação de estruvita apresenta uma alta remoção de fósforo nos primeiros 20 minutos após a agitação com adição de magnésio;
- Os compostos de magnésio utilizados contribuíram para uma alta remoção de fósforo na UH;
- O óxido de magnésio produziu um precipitado de melhor qualidade, com teor de estruvita (77%) a partir da UH;
- Apesar de apresentar melhor qualidade no precipitado produzido, o MgO não é a fonte de magnésio estudada de melhor custo total, com aproximadamente R\$67 kg/estruvita;
- A Salmoura marinha constitui uma alternativa de baixo custo, R\$ 14 kg/estruvita, como fonte de magnésio para produção de estruvita com considerável teor de pureza (60%) a partir da UH;
- Das fontes estudadas, a que se mostrou menos viável, foi o $MgCl_2$ (53% de pureza), com precipitado de menor qualidade e maior custo total (R\$129 kg/estruvita).

7 RECOMENDAÇÕES

Para estudos futuros recomenda-se:

- Estudo do comportamento de disruptores endócrinos ao longo de todo o ciclo de aproveitamento da urina para fins produtivos;
- Realização da produção de estruvita em larga escala e sua avaliação;
- Realização de testes agrônômicos com uso dos precipitados produzidos a partir de Urina Humana para avaliar se a presença dos cristais verificada neste estudo, interferem no cultivo
- Realização de estudo de viabilidade econômica detalhado da produção de estruvita para uso agrícola;
- Realização de Análise de Ciclo de Vida da produção da estruvita como fertilizante alternativo.

REFERÊNCIAS

1. ALI, MI. Struvite crystallization in fed-batch pilot scale and description of solution chemistry of struvite. *Trans IChemE, Part A, Chemical Engineering Research and Design*, 2007, 85(A3): 344–356.
2. ALTINBAS M, OZTURK I, AYDIN AF. Ammonia recovery from high strength agro-industry effluents. *Water Sci Technol* 45:189–196, 2002.
3. ALTINBAS M, YANGIN C, OZTURK I. Struvite precipitation from anaerobically treated municipal and landfill wastewaters. *Water Sci Technol* 46:271–278, 2002.
4. AMIN, A. Z. (Org.). *Renewable Energy in the Water, Energy & Food – Nexus*. Abu Dhabi, Emirados Árabes: IRENA, 2015.
5. ANTONINI, S., PARIS, S., EICHERT, T., CLEMENS, J. *Nitrogen and Phosphorus Recovery from Human Urine by Struvite Precipitation and Air Stripping in Vietnam*. *Clean – Soil, Air, Water*, v. 39 (12), p. 1099–1104, 2011.
6. APHA, 2012. *Standard Methods For The Examination Of Water And Wastewater*, 22nd Ed.: American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Washington, DC.
7. BARBOSA, S.G., PEIXOTO, L., MEULMAN, B., ALVES, M.M., PEREIRA, M.A. 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*, v. 298, p. 146-153, 2016.
8. BATTISTONI P, DE ANGELIS A, PAVAN P, PRISCIANDARO M, CECCHI F. Phosphorus removal from a real anaerobic supernatant by struvite crystallization. *Water Res* 35:2167–2178, 2001.
9. BATTISTONI, P., PACI, B.; FATONE, F., PAVAN, P. Phosphorus Removal from Supernatants at Low Concentration Using Packed and Fluidized-Bed Reactors. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 44, p. 6701-6707, 2005.
10. BAZZARELLA, B. B.; DIAS, G. B.; BASTOS, F.P.; LEE, P.W.; GONÇALVES, R. F. Caracterização quali-quantitativa da urina humana com vistas ao aproveitamento agrícola. In: *Anais do 23º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*. Campo Grande - MS: ABES, 2005. v.1. p. 186-187.
11. BEN OMAR, N.; ENTRENA, M.; GONZÁLEZ-MUNOZ, M. T. Effects of pH and phosphate on the production of struvite by *Myxococcus xanthus*. *Geomicrobiology Journal*, v. 12, p. 81-90, 1994.
12. BIPLOB, K.B., et al. Leaching of phosphorus from incinerated sewage sludge ash by means of acid extraction followed by adsorption on orange waste gel. *J. Environ. Sci.* 21, p. 1753-1760, 2009.
13. BORGUINI, R. G., TORRES, E. A. F. da S. *Alimentos Orgânicos: Qualidade Nutritiva e Segurança do Alimentos*. *Segurança Alimentar e Nutricional*, v. 13, n. 2, p. 64-75, 2002.

14. BOUROPOULOS, N. Ch., KOUTSOUKOS, P. G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, v. 213, p. 381-388, 2000.
15. BRITTON, A., Prasad, R., Balzer, B., Cubbage, L., 2009. Pilot testing and economic evaluation of struvite recovery from dewatering centrate at HRSD's Nansemond WWTP. In: *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*, Vancouver, 2009.
16. BURNS RT, MOODY LB, WALKER FR, RAMAN DR. Laboratory and in situ reductions of soluble phosphorus in swine waste slurries. *Environ Technol* v. 22, p. 1273–1278, 2001.
17. CALLISTER, W. D., RETHWISCH, D. G., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. 8. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. 817p.
18. CAPORAL, F. R.; COSTABEBER, J. A. Segurança alimentar e agricultura sustentável: uma perspectiva agroecológica. *Ciência & ambiente*, v. 27, p. 153-165, 2003.
19. CASTRO, S. R. Precipitação de estruvita: Recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. 175 f. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) – Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2014.
20. CASTRO, S. R., Crutchik, D., Garrido, J. M., Lange, L. C. Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leiteo fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. *Revista ABES: Engenharia Sanitária Ambiental*, v.20 n.2, p. 259-268, 2015.
21. CESARIN, V. Produção de alimentos – o desafio do século. *Informações agrônomicas*, n. 139, p. 24, 2012.
22. CHIMENOS JM, FERNANDEZ AI, VILLALBA G. Removal of ammonium and phosphates from wastewater resulting from the process of cochineal extraction using MgO containing by-product. *Water Res* v.37:1601–1607, 2003.
23. CIÉSLIK, B., KONIECZKA, P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. *Journal of Cleaner Production* v. 142, p. 1728-1740, 2017.
24. COE, F. L.; EVAN, A.; WORCESTER, E. Kidney stones diseases. *The Journal of Clinical Investigations*, v. 115, p. 2598-2608, 2005.
25. CONSEA. Conselho Nacional de Segurança Alimentar e Nutricional. *A Segurança Alimentar e Nutricional e o Direito Humano à Alimentação Adequada no Brasil Realização – Indicadores e Monitoramento – da Constituição de 1988 aos dias atuais / Organização de Carmem Priscila Bocchi, Marília Mendonça Leão e Michele Lessa de Oliveira. – Brasília, 2010.*

26. CRUTCHIK D, GARRIDO JM (2011) Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. *Water Sci Technol* 64(12):2011.
27. DECREY, L.; UDERT, K. M.; TILLEY, E.; PECSON, B. M.; KOHN, T. Fate of the pathogen indicators phage FX174 and *Ascaris suum* eggs during the production of struvite fertilizer from source-separated urine. *Water research*, v. 45, p. 4960-4972, 2011.
28. DEMIRER, S.U., DEMIRER, G.N., CHEN, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochem.* 40, 3667–3674, 2005.
29. DEMIRER, S.U., OTHMAN, M. Removal of ammonium and phosphate from the supernatant of anaerobically digested waste activated sludge by chemical precipitation. *Bioresour. Technol.* 100, 3236–3244, 2009.
30. DEZOTTI, M. *Processos e Técnicas para o Controle Ambiental de Efluentes Líquidos*. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2008.
31. DI IACONI C, ROSSETTI S, LOPEZ A, RIED A. Effective treatment of stabilized municipal landfill leachates. *Chem Eng J* 168:1085–1092, 2011.
32. EL DIWANI G, EL RAFIE S, EL IBIARI NN, EL-AILA HI. Recovery of ammonia nitrogen from industrial wastewater treatment as struvite slow releasing fertilizer. *Desalination* 214:200–214, 2007.
33. ETTER, B. Struvite recovery from urine at community scale in Nepal - Project Intermediate Report. EPFL: Swiss Federal Institute of Aquatic Science and Technology, Switzerland, 2009.
34. ETTER, B.; TILLEY, E.; KHADKA, R.; UDERT, K. M. Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *Water Research*, v. 45, p. 852-862, 2011.
35. FANG, CI, ZHANG, TAO JIANG, RONGFENG OHTAKE, HISAO. Phosphate enhance recovery from wastewater by mechanism analysis and optimization of struvite settleability in fluidized bed reactor. *Scientific Reports*, 2016.
36. FITTSCHEN, IMKE, HAHN, HERMAMM H. Characterization of the municipal wastewaterpart human urine and a preliminary comparison with liquid cattle excretion. *Water Science & Technology* 38(6):9-16, 1998
37. FOLETTO EL, DOS SANTOS WRB, MAZUTTI MA, JAHN SL, GUNDEL A. Production of struvite from beverages waste as phosphorus source. *Mater Res* 16:242–245, 2013.
38. FUKUMOTO, Y., SUZUKI, K., KURODA, K., WAKI, M., YASUDA, T. Effects of struvite formation and nitrataion promotion on nitrogenous emissions such as NH₃,N₂O and NO during swine manure composting. *Bioresour. Technol.* 102, 1468–1474, 2011.

39. GANROT, Z. Urine processing for efficient nutrient recovery and reuse in agriculture. Göteborg: Göteborg University, 2005. 170 p. Thesis for the degree of Doctor of Philosophy.
40. GANROT, Z., DAVE, G., NILSSON, E. Recovery of N and P from human urine by freezing, struvite precipitation and adsorption to zeolite and active carbon. *Bioresour. Technol.* 98, 3112–3121. 2007.
41. GONÇALVES, R.F., ZANCHETA, P. G., PERTEL, M., ALVAREZ, C. E de. Proposta de gerenciamento de águas amarelas (urina humana) como estratégia para a redução/reaproveitamento de resíduos líquidos na antártica. XIX REUNIÓN DE ADMINISTRADORES DE PROGRAMAS ANTÁRTICOS LATINOAMERICANOS. Buenos Aires, Argentina, 2008.
42. GUEDES, P., COUTO, N., OTTOSEN, L.M., RIBEIRO, A.B. Phosphorus recovery from sewage sludge ash through an electrodialytic process. *Waste Manag.* 34, 886-892, 2014.
43. HANHOUN, M., MONSTATRUC, L., AZZARO-PANTEL, C., BISCANS, B. Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, v. 167, p. 50-58, 2011.
44. HAO XD, WANG CC, LAN L, VAN LOOSDRECHT CM. Struvite formation, analytical methods and effects of pH. *Water Sci Technol* 58(8):1687–1692, 2008.
45. HUANG H, XIAO D, ZHANG Q, DING L. Removal of ammonia from landfill leachate by struvite precipitation with the use of low-cost phosphate and magnesium sources. *J Environ Manag* 145:191–198, 2014.
46. HUANG, H., LIU, J., WANG, S., JIANG, Y., XIAO, D., DING, L., GAO, F. Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of $Mg_3(PO_4)_2$ as active component. *Ecological Engineering*, v. 92, p. 111-118, 2016.
47. HUANG, H., SONG, Q., WANG, W., WU, S., DAI, J. Treatment of anaerobic digester effluents of nylon wastewater through chemical precipitation and a sequencing batch reactor process. *J. Environ. Manage.* 30, 68–74, 2012.
48. HUANG, H.M., XIAO, X.M., YANG, L.P., YAN, B. Removal of ammonium from rare-earth wastewater using natural brucite as a magnesium source of struvite precipitation. *Water Sci. Technol.* 63, 468–474, 2011.
49. HUANG, H.M., XU, C., ZHANG, W., Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. *Bioresour. Technol.* 102, 2523–2528. 2011.
50. HUANG, H.M., ZHANG, P., ZHANG, Z., LIU, J., XIAO, J., GAO, F. Simultaneous removal of ammonia nitrogen and recovery of phosphate from swine wastewater by struvite electrochemical precipitation and recycling technology. *Journal of Cleaner Production*, 127, p. 302-310, 2016.

51. HUG, A., UDERT, K.M. Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water Res.* 47, 289–299, 2013.
52. IACONI, C.D., PAGANO, M., RAMADORI, R., LOPEZ, A. Nitrogen recovery from a stabilized municipal landfill leachate. *Bioresour. Technol.* 101, 1732–1736, 2010.
53. ICHIHASHI O, HIROOKA K. Removal and recovery of phosphorus as struvite from swine wastewater using microbial fuel cell. *Bioresour Technol* 114:303–307, 2012.
54. JIA, G., ZHANG, H., KRAMPE, J., MUSTER, T., GAO, B., ZHU, N., JIN, B. Applying a chemical equilibrium model for optimizing struvite precipitation for ammonium recovery from anaerobic digester effluent. *Journal of Cleaner Production*, v. 147, p. 297-305, 2017.
55. JOHANSSON, M. Urine separation– closing the nutrient cycle. *Verna Ecology*. Stockholm, 2001.
56. KABDAŞLI, I., DEMIRDILEK, A., ÖLMEZ, T., TÜNAY, O. Magnesium ammonium phosphate precipitation using seawater. *Fresenius Environmental Bulletin*, V. 13, N. 10, 2004.
57. KABDASLI, I., GUREL, M., TUNAY, O. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environ. Technol.* 21, 1147–1155, 2000.
58. KABDASLI, I., TÜNAY, O., ÖZCAN, P. Application of struvite precipitation coupled with biological treatment to slaughterhouse wastewaters. *Environ. Technol.* 30, 1095–1101, 2009.
59. KARABULUT A, EGOH BN, LANZANOVA D, GRIZZETTI B, BIDOGLIO G, PAGLIERO L, BOURAOUI F, ALOE A, Reynaud, A., Maes, J., Vandecasteele, I., Mubareka, S. Mapping water provisioning services to support the ecosystem–water–food–energy nexus in the Danube river basin. *Ecosystem Services*, 17, 278-292, 2016.
60. KARAK, T., SONAR, I., NATH, J. R.; PAUL, R. K., DAS, S., BORUAH, R. K., DUTTA, A. K.; DAS, K. Struvite for composting of agricultural wastes with termite mound: Utilizing the unutilized. *Bioresource Technology*, v. 187, p. 49-59, 2015.
61. KHAI, N.M., TANG, H.T.Q. Chemical precipitation of ammonia and phosphate from Nam Son landfill leachate, Hanoi. *Iranica J. Energy Environ.* 3, 32–36, 2012.
62. KATAKI, S., WEST, H., CLARKE, M., BARUAH, D. C. Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste Management*, v. 49, p. 437-454, 2016.
63. KIM, D., KIM, J., RYU, H.D., LEE, S.I. Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. *Bioresour. Technol.* 100, 74–78, 2009.

64. KIM, D., RYU, H.D., KIM, M.S., KIM, J., LEE, S.I. Enhancing struvite precipitation potential for ammonia nitrogen removal in municipal landfill leachate. *J. Hazard. Mater.* 146, 81–85, 2006.
65. KUMAR R, PAL P. Response surface-optimized Fenton's pretreatment for chemical precipitation of struvite and recycling of water through downstream nanofiltration. *Chem Eng J* 210:33–44, 2012.
66. KUMAR, R., PAL, P. Assessing the feasibility of N and P recovery by struvite precipitation from nutrient-rich wastewater: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 22, p. 17453-17464, 2015.
67. KUMAR, R., PAL, P. Turning hazardous waste into value-added products: production and characterization of struvite from ammoniacal waste with new approaches. *J. Clean. Prod.* 43, 59–70, 2013.
68. LAHAV, O.; TELZHENSKY, M.; ZEWUHN, A.; GENDEL, Y.; GERTH, J.; CALMANO, W.; BIRNHACK, L. Struvite recovery from municipal-wastewater sludge centrifuge supernatant using seawater NF concentrate as a cheap Mg(II) source. *Separation and Purification Technology*, v. 108, p. 103-110, 2013.
69. LATIFIAN, M., HOLST, O., LIU, J. Nitrogen and phosphorus removal from urine by sequential struvite formation and recycling process. *Clean-Soil Air Water* 41, 1–5, 2013.
70. LATIFIAN, M., LIU, J., MATTIASSON, B. Struvite-based fertilizer and its physical and chemical properties. *Environ. Technol.* 33, 2691–2697, 2012.
71. LE CORRE, K. S.; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; JEFFERSON, B.; PARSONS, S. A. Struvite crystallisation and recovering using a stainless steel structure as a seed material. *Water Research*, v. 41, p. 2449-2456, 2007.
72. LI, X. Z.; ZHAO, Q. L.; HAO, X. D. Ammonium removal from landfill leachate by chemical precipitation. *Waste Management*, v. 19, p. 409-415, 1999.
73. LI, Z., REN, X., ZUO, J., LIU, Y., DUAN, E., YANG, J., CHEN, P., WANG, Y. Struvite precipitation for ammonia nitrogen removal in 7-aminocephalosporanic acid wastewater. *Molecules* 17, 2126–2139, 2012.
74. LIND, B.-B.; BAN, Z.; BYDÉN, S. Nutrient recovery from human urine by struvite crystallization with ammonia adsorption on zeolite and wollastonite. *Bioresource Technology*, v. 73, p. 169-174, 2000.
75. LIU YH, KUMAR S, KWAG JH, KIM JH, KIM JD, RA CS. Recycle of electrolytically dissolved struvite as an alternative to enhance phosphate and nitrogen recovery from swine wastewater. *J Hazard Mater* v.195, p.175–181, 2011.
76. LIU YH, KWAG JH, KIM JH, RA CS. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. *Desalination* 277(1-3):364–369, 2011.

77. LIU, Z., ZHAO, Q., LEE, D.J., YANG, N. Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor. *Bioresource Technology* 99, 6488-6493, 2008.
78. LIU, Z., ZHAO, Q., WANG, K., LEE, D., QIU, W., WANG, J. Urea hydrolysis and recovery of nitrogen and phosphorus as MAP from stale human urine. *J. Environ. Sci.* 20, 1018–1024, 2008.
79. MATYNIA, A., WIERZBOWSKA, B., HUTNIK, N., MAZIENCZUK, A., KOZIK, A., PIOTROWSKI, K. Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater. *Procedia Environ. Sci.* 18, 766–775, 2013.
80. MAURER, M., MUNCKE, M., LARSEN, T. Techniques for nitrogen recovery and reuse. *Water and Resource Recovery in Industry*. IWA Publishing, 2002.
81. MOERMAN, W., CARBALLA, M., VANDEKERCKHOVE, A., DERYCKE, D., VERSTRAETE, W. Phosphate removal in agro-industry: pilot and full-scale operational considerations of struvite crystallisation. *Water Res.* 43, 1887–1892, 2009.
82. MORALES, N., BOEHLER, M.A., BUETTNER, S., LIEBI, C., SIEGRIST, H. Recovery of N and P from urine by struvite precipitation followed by combined stripping with digester sludge liquid at full scale. *Water* 5, 1262–1278, 2013.
83. MOREIRA, F. A. Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita. 2009. 68 fl. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.
84. MUNCH EV, BARR K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester side streams. *Water Res* 35:151–159, 2001.
85. NAKAKUBO, T., TOKAI, A., OHNO, K. Comparative assessment of technological systems for recycling sludge and food waste aimed at greenhouse gas emissions reduction and phosphorus recovery. *J. Clean. Prod.* 32, 157-172, 2012.
86. OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, v. 125, p. 730-737, 1999.
87. OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, v. 32, n. 12, p. 3607 - 3614, 1998.
88. PASTOR, L., MANGIN, D., FERRER, J., SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresour. Technol.* 101, 118–125, 2010.
89. PASTOR, L.; MANGIN, D.; BARAT, R.; SECO A. A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. *Bioresource Technology*, v. 99, p. 6285-6291, 2008.

90. PENETRA, R. G. Pós tratamento físico-químico por flotação de efluentes de reatores anaeróbicos de manta de lodo (UASB). Dissertação – Escola de Engenharia de São Paulo. São Carlos – SP, 1998.
91. PERERA, P.W.A., HAN, Z.Y., CHEN, Y.X., WU, W.X. Recovery of nitrogen and phosphorous as struvite from swine waste biogas digester effluent. *Biomed. Environ. Sci.* 20, 343–350, 2007.
92. PRABHU, M.; MUTNURI, S. Cow urine as a potential source for struvite production. *Int J Recycl Org. Waste Agricult*, 3:49, 12p, 2014.
93. RAHAMAN, M.S., ELLIS, N., MAVINIC, D.S. Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequent determination of rate constants. *Water Sci. Technol.* 57, 647–654, 2008.
94. RAHMAN MM, LIU YH, KWAG JH, RA C. Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. *J Hazard Mater* v. 186, p. 2026–2030, 2011.
95. REYNAUD A, MAES J, VANDECASTEELE I, MUBAREKA S. Mapping water provisioning services to support the ecosystem-water-food-energy nexus in the Danube river basin. *Ecosyst. Serv.* 2015.
96. RONTELTAP M, MAURER M, HAUSHER R, GUJER W. Struvite precipitation from urine—influencing factors on particle size. *Water Res* 44:2038–2046, 2010.
97. RONTELTAP, M., MAURER, M., GUJER, W. The behaviour of pharmaceuticals and heavy metals during struvite precipitation in urine. *Water Research* 41, 1859–1868, 2007.
98. RONTELTAP, M., MAURER, M., HAUSHERR, R., GUJER, W. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Res.* 41, 977–984, 2007.
99. RYU A, HONG-DUCK, LIMB, CHAE-SUNG, KANG, MIN-KOO, LEE, SANG-ILL. Evaluation of struvite obtained from semiconductor wastewater as a fertilizer in cultivating Chinese cabbage. *Journal of Hazardous Materials*, v. 221–222, p. 248–255, 2012.
100. RYU, H.D., LEE, S.I. Application of struvite precipitation as a pre-treatment in treating swine wastewater. *Process Biochem.* 45, 563–572, 2010.
101. SCHÖNNING, C. Schönning, C. Hygienic aspects on the reuse of source-separated human urine. In: NJF Seminar, n. 327, Copenhagen, 2001. Disponível em: <<http://www.agsci.kvl.dk/njf327/papers/reviewedSchonning.pdf>>. Acesso em: Agosto/2018.
102. SCHOUW, N.L., DANTERAVANICH S., MOSBAEK, H., TJELL, J.C. Composition of human excreta - a case study from Southern Thailand. *The Science of the Total Environment*, v. 286, p; 155-166, 2002.
103. SHEN, Y., OGEJO, J.A., BOWERS, K.E. Abating the effects of calcium on struvite precipitation in liquid dairy manure. *Trans. ASABE* 54, 325–336, 2011.

104. Shu, L., Schneide, P., Jegatheesan, V., Johnson, J. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresour. Technol.* 97, p. 2211-2216, 2006.
105. SINGH, V. P.; KHEDUN, C. P.; MISHRA, A. K. Water, Environment, Energy, and Population Growth: Implications for Water Sustainability under Climate Change. *Journal of Hydrologic Engineering*, p. 667-673, 2014.
106. SONG Y-H, QIU G-L, YUAN P. Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. *J Hazard Mater* v. 190, p.140–149, 2011.
107. STOLZENBURG, P., CAPDEVIELLE, A.; TEYCHENÉ, S., BISCANS, B. Struvite precipitation with MgO as a precursor: Application to wastewater treatment. *Chemical Engineering Science*, v. 133, p. 9-15, 2015.
108. SUSCHKA, J., POPLAWSKI, S. Ammonia removal from digested sludge supernatant. In: *Proceedings of Polish–Swedish Seminar on Integration and Optimisation of Urban Sanitation Systems*, Wisla, 2003.
109. SUZUKI K, TANAKA Y, KURODA K, HANAJIMA D, FUKUMOTO Y, YASUDA T, WAKI M. Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. *Bioresour Technol* 98:1573–1578, 2007.
110. SUZUKI K, TANAKA Y, KURODA K, HANAJIMA D, FUKUMOTO Y. Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. *Bioresour Technol* v. 96, p.1544–1550, 2005.
111. TELZHENSKY, M.; BIRNHACK, L.; LEHMANN, O.; WINDLER, E.; LAHAV, O. Selective Separation of Seawater Mg²⁺ Ions for use in Downstream Water Treatment Processes. *Chem. Eng. J.*, 175, 136–143, 2011.
112. TIDAKER P., MATTSSON, B., JONSSON, H. Environmental impact of wheat production using human urine and mineral fertilisers e a scenario study. *Journal of Cleaner Production*, v. 15, p.52 a 62, 2007.
113. TUNAY O, KABDASLI I, ORHON D, KOLCAK S. Ammonia removal by magnesium ammonium phosphate precipitation in industrial wastewaters. *Water Sci Technol* 36:225–228, 1997.
114. TUNAY, O., KABDASLI, I. Struvite precipitation from industrial and landfill waste streams. *Proceedings of Second International Conference on Recovery of Phosphates from sewage and animal wastes*. Noordwijkerhout, Hollanda, 2001.
115. TURKER M, CELEN I. Removal of ammonia as struvite from anaerobic digester effluents and recycling of magnesium and phosphate. *Bioresour Technol* 98:1529–1534, 2007.
116. UDERT, K. M.; LARSEN, T. A.; GUJER, W. Estimating the precipitation potential in urine-collecting systems. *Water Research*. v. 37, p. 2667–2677, 2003.

117. UFES. Disponível em <http://www.ct.ufes.br/ct-adm-estrutura-fisica-mapa-geral>. Acesso em 24 de julho de 2017.
118. ULUDAG-DEMIRER S, DEMIRER GN, CHEN S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochem* 40:3667–3674, 2005.
119. UYSAL A, YILMAZEL YD, DEMIRER GN. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. *J Hazard Mater* 181:248–254, 2010.
120. UYSAL, A., DEMIR, S. Struvite pyrolysate recycling for removing ammonium from Baker's yeast industry wastewater. In: *Proceedings of International Conference on Environment Science and Technology*. Turkey, 2013.
121. WANG Y, CAO X, MENG X, LI D, ZHANG J. Effect of Mg^{2+} , PO_4^{3-} and NH_4^+ in sludge dewatering filtrate on struvite formation. *China Water Wastewater* 23(19):6–9, 2007.
122. WILSENACH, J. A., SCHUURBIERS, C. A. H., LOOSDRECHT, M. C. M. van. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. *Water Research*, v. 41, p. 458-466, 2007.
123. WOLGAST, M. Rena vatten. Om tankar I kretslopp (Clean Waters.Thoughts about recirculation). Uppsala, Creamon 1993. 186 p.
124. XAVIER, LD, CAMMAROTA, MC, YOKOYAMA, L, VOLSCHAN Junior I. Study of the recovery of phosphorus from struvite precipitation in supernatant line from anaerobic digesters of sludge. *Water Science and Technology*, v. 69(7), p.1546-1551, 2014.
125. 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. 84:207–212, 2011.
126. YAN, H, SHIH, K. Shih Effects of calcium and ferric ions on struvite precipitation: A new assessment based on quantitative X-ray diffraction analysis. *Water Research*, v. 95, p. 310 a 318, 2016.
127. YE, Z-L., DENG, Y., LOU, Y., YE, X., ZHANG, J., CHEN, S. Adsorption behavior of tetracyclines by struvite particles in the process of phosphorus recovery from synthetic swine wastewater. *Chemical Engineering Journal*, v. 313, p. 1633-1638, 2017.
128. YETILMEZSOY K, SAPCI-ZENGIN Z. Recovery of ammonium nitrogen from the effluent of UASB treating poultry manure wastewater by MAP precipitation as a slow release fertilizer. *J Hazard Mater* v. 166, p. 260–269, 2009.
129. YILMAZEL YD, DEMIRER GN (2011) Removal and recovery of nutrients as struvite from anaerobic digestion residues of poultry manure. *Environ Technol* 32:783–794, 2011.

130. YOSHINO M, YAO M, TSUNO H, SOMIYA I. Removal and recovery of phosphate and ammonium as struvite from supernatant in anaerobic digestion. *Water Sci Technol* 48:171–178, 2003.
131. YU, R., GENG, J., REN, H., WANG, Y., XU, K. Combination of struvite pyrolysate recycling with mixed-base technology for removing ammonium from fertilizer wastewater. *Bioresour. Technol.* 124, 292–298, 2012.
132. YUAN, Z., PRATT, S., BATSTONE, D.J. Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Curr. Opin. Biotechnol.* V. 23, p. 878-883, 2012.
133. ZANCHETA, Recuperação e Tratamento da Urina Humana Para Uso Agrícola. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória, 2007.
134. ZHANG D, CHEN Y, JILANI G, WU W, LIU W, HAN Z. Optimization of struvite crystallization protocol for pre-treating the swine wastewater and its impact on subsequent anaerobic biodegradation of pollutants. *Bioresour Technol* v. 116, p. 386–395, 2012.
135. ZHANG, H., LO, V.K., THOMPSON, J.R., KOCK, F.A., LIAO, P.H., LOBANOV, S., MAVINIC, D.S., ATWATER, J.W. Recovery of phosphorus from dairy manure: a pilot-scale study. *Environ. Technol.* 36, 1398–1404, 2015.
136. ZHANG, T., BOWERS, K.E., HARRISON, J.H., CHEN, S. Releasing phosphorus from calcium for struvite fertilizer production from anaerobically digested dairy effluent. *Water Environ. Res.* 82, 34–42, 2010.
137. ZHANG, T., DING, D., REN, H., XIONG, X. Ammonium nitrogen removal from coking wastewater by chemical precipitation recycle technology. *Water Res.* 43, 5209–5215, 2009.
138. ZHOU, Z., HU, D., REN, W., ZHAO, Y., JIANG, L-M., WANG, L. Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. *Chemosphere*, v. 141, p. 94-99, 2015.