

OTIMIZAÇÃO EXPERIMENTAL MULTIVARIADA DA PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA USANDO FONTE ALTERNATIVA DE MAGNÉSIO

Júlia Rodrigues ¹, Samuel Rodrigues Castro ², Liséte Celina Lange ³

1. Estudante de IC do Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária
2. UFJF - Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária/ Co-orientador
3. UFMG - Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária/ Orientador

Resumo:

A precipitação da estruvita é uma técnica promissora para se promover a recuperação de nitrogênio e fósforo, contribuindo para a diminuição da eutrofização de corpos hídricos e conservando fontes naturais de nutrientes. Além disso, os cristais formados podem ser utilizados como fertilizantes. Um modo de se aumentar a escala do processo e torná-lo viável é reduzir os custos por meio da utilização de fonte alternativa de magnésio. Planejamento fatorial foi adotado como procedimento multivariado de otimização experimental para avaliar e identificar as melhores condições de reacionais de obtenção da estruvita. Para isso, foram executadas e analisadas 27 reações. Utilizando suspensão de MgO hidratado como fonte alternativa e de baixo custo de magnésio, apenas a razão estequiométrica PO₄:NH₄ mostrou-se significativa à precipitação. A melhor condição reacional foi atingida em pH 9,0, razão Mg:NH₄:PO₄: igual a 1,0:1,0:1,5, com remoção de 50% de N-NH₄ a partir de uma solução sintética. Nesta mesma condição, a técnica utilizada permitiu a remoção de 47% de N-NH₄ de a partir de lixiviado real de aterro sanitário. A formação de pequenos cristais de estruvita foi confirmada por análise instrumental.

Autorização legal: Não se aplica.

Palavras-chave: hidratação de magnésia; delineamento experimental; remoção de nitrogênio de amoniacal.

Apoio financeiro: Agradecimentos ao CNPq pela bolsa de iniciação científica e pelos recursos via Edital Universal - Processo nº: 459881/2014-0 e a FAPEMIG.

Trabalho selecionado para a JNIC pela instituição: UFMG

Introdução:

Estruvita é um cristal formado por magnésio, amônio e fosfato em proporção equimolar: MgNH₄PO₄.6H₂O. Sua precipitação ocorre em meio alcalino onde há concentração suficiente desses componentes. A reação em questão é uma técnica promissora para recuperar nitrogênio e fósforo, contribuindo para a redução da eutrofização dos sistemas hídricos. Além disso, os cristais formados têm potencial para serem utilizados como fertilizantes (BRITTON et al., 2007).

Castro et al. (2013) avaliaram a influência da razão estequiométrica Mg:NH₄:PO₄ e pH na precipitação de estruvita usando reagentes sintéticos. A razão 1,5: 1,0: 1,25 e o pH igual a 8,5 promoveram uma remoção de N-NH₄ igual a 98,6% com dez minutos de reação. O resultado confirma a eficácia da técnica para a remoção de nitrogênio amoniacal.

Devido à possibilidade de extinção das rochas fosfatadas, a recuperação de fósforo de rejeitos tem se tornado uma alternativa cada vez mais atraente. Kataki et al. (2016) compararam o potencial de remoção de fosfatos de diferentes fontes usando precipitação de estruvita. Foram utilizados rejeitos da indústria têxtil, estrume animal e esgoto urbano. Verificou-se que a urina humana apresentou o maior potencial dentre as amostras analisadas. Isto ocorreu devido à presença de amônia (0,2218 mol.L⁻¹) e fosfato (0,00273 mol.L⁻¹) em concentrações relativamente elevadas na urina.

Um dos maiores problemas da aplicação da precipitação de estruvita é a adição externa de reagente de magnésio, que pode aumentar os custos do processo e torná-lo inviável. Encontrar uma fonte alternativa de sais de magnésio é um passo fundamental para tornar a técnica financeiramente viável e aumentar a escala do processo.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar estatisticamente as condições de precipitação da estruvita usando uma fonte de magnésio de baixo custo (MgO hidratado). Para isso, foi utilizado um planejamento fatorial no qual as variáveis testadas foram as razões molares de Mg:NH₄ e PO₄:NH₄ e o pH. As condições reacionais ótimas foram utilizadas para a remoção de amônia de um lixiviado de aterro sanitário.

Metodologia:

Hidratação do MgO

Como fonte de baixo custo de magnésio foi utilizado um rejeito de MgO em pó, doado pela empresa Magnesita S.A. A suspensão foi preparada utilizando-se apenas água como agente hidratante (CASTRO et al.,

2015). Num béquer de vidro de 2 L foram adicionados 700 mL de água ultrapura e 467 g do rejeito de MgO. A mistura foi mantida a 74 ± 1 °C por uma chapa de aquecimento com agitação mecânica contínua durante 360 minutos. Esta etapa consiste na conversão de MgO em $Mg(OH)_2$ e se justifica pois a reação de precipitação da estruvita utilizando o hidróxido de magnésio é mais eficaz do que quando o óxido é utilizado (CAPDEVIELLE *et al.*, 2013)

Análises de densidade e de sólidos suspensos totais (TSS) foram utilizadas para caracterizar a suspensão, determinar a sua proporção final de MgO e $Mg(OH)_2$ (FERNÁNDEZ & TEIRA, 2011) e estimar a quantidade correta de Mg^{2+} disponível para a reação (Métodos Padrão 2540-D, APHA, 2005).

Precipitação da estruvita

Foram realizadas 27 reações em ordem aleatória, que combinaram diferentes valores de pH e razões estequiométricas ($Mg:NH_4$ e $PO_4:NH_4$) em faixas de 8,0 - 9,0 e 1,0 - 1,5; respectivamente. As reações foram realizadas sob agitação contínua. Quantidades previamente estabelecidas de $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ sintético e da suspensão de $Mg(OH)_2$ foram adicionadas a 500 mL de solução sintética de NH_4Cl , contendo cerca de 500,0 mg N.L⁻¹. Após 10 minutos de reação, a mistura foi filtrada e o sobrenadante destinado à análise de acordo com o método padrão 4500-NH₃ para avaliação da remoção percentual de N-NH₄. Para essa análise, utilizou-se o destilador Bucchi K-355. Os sólidos obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Análise multivariada

Foi executado um planejamento fatorial completo, que pode ser representado por 2^k , onde k é o número de fatores e 2 é o número de níveis avaliados - mínimo e máximo – representados por (-1) e (+1), respectivamente. Além disso, pontos centrais (0) foram utilizados. As reações foram realizadas em ordem aleatória estabelecida pelo pacote de software Minitab, programa utilizado no planejamento experimental e na obtenção dos resultados gráficos. A esquematização do experimento se encontra na tabela 1.

Tabela 1: Níveis dos fatores avaliados

Fator \ Nível	(-1)	(0)	(+1)
pH	8.5	8.75	9.0
$Mg:NH_4$	1.0	1.25	1.5
$PO_4:NH_4$	1.0	1.25	1.5

Efluente real

O efluente utilizado como fonte de nitrogênio amoniacal foi um lixiviado obtido em aterro sanitário inaugurado em 2010 e em operação, com capacidade de recebimento de mais de 500 toneladas de resíduos por dia durante 25 anos. O lixiviado bruto apresentou características tais como: 2033,5 mg.L⁻¹ de N-NH₄ e 0,2 mg.L⁻¹ de P-PO₄, além de uma DQO igual a 5798,1 mg.L⁻¹. A melhor condição experimental para a precipitação de estruvita obtida por meio do delineamento experimental foi aplicada ao efluente real diluído para a concentração próxima à avaliada com o efluente sintético, aproximadamente 500 mg N.L⁻¹. A reação foi realizada em triplicata de modo a garantir a avaliação da variabilidade do resultado obtido. Os mesmos métodos analíticos utilizados nas reações com a solução sintética de NH_4Cl permitiram avaliar a remoção de nitrogênio do lixiviado após a precipitação da estruvita.

Resultados e Discussão:

Hidratação do MgO

A partir da análise de densidade e TSS verificou-se que cada mL da suspensão de MgO/ $Mg(OH)_2$ obtida após o processo de hidratação apresentou cerca de 0,005 mol de Mg^{2+} disponível para a reação. Os resultados da caracterização são apresentados na tabela 2.

Tabela 2: Caracterização da suspensão de MgO

Densidade (g.mL ⁻¹)	Conversão de MgO para $Mg(OH)_2$ (%)	%TSS	$Mg(OH)_2$ /suspensão (m/m)	pH
1,37	52,2	44,4	0,22	11,4

Análise multivariada

Os resultados da análise multivariada se encontram na figura 1.

A partir da análise de efeitos padronizados, mostrada na figura 1 (a), pode-se concluir que apenas o fator razão estequiométrica de $PO_4:NH_4$ foi significativo para a reação de estruvita dentro dos níveis avaliados. Os fatores pH, $Mg:NH_4$ e as interações entre os fatores não foram significativos para a reação. Este resultado para o fator pH pode ser justificado pela pequena amplitude entre o nível mínimo e máximo (8,5 - 9,0). Foi observado um efeito significativo para a relação $Mg:NH_4$ em estudos realizados com solução sintética de

magnésio por Castro et al. (2013). No entanto, neste trabalho, a suspensão obtida a partir do rejeito industrial pode conter algumas impurezas ou grau elevado de MgO não hidratado que contribuíram para o desvio.

O gráfico de superfície de resposta do comportamento da remoção de N-NH₄ em termos das razões estequiométricas Mg:NH₄ e PO₄:NH₄ se encontra na figura 1 (b). Em geral, o percentual de remoção de N-NH₄ aumenta à medida que se aumenta a razão estequiométrica de fosfato. Quando a razão de PO₄:NH₄ é de 1,5, a proporção Mg:NH₄ não afeta a remoção de amônia, o que corrobora o resultado anterior de que a relação Mg:NH₄ não foi significativa para a precipitação de estruvita.

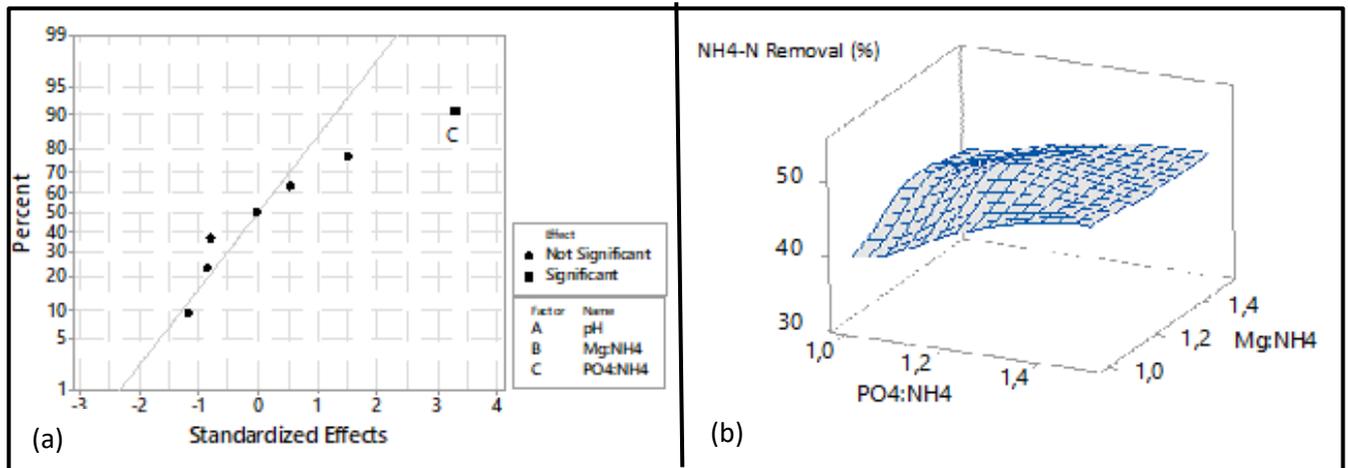


Figura 1: Análise multivariada (a) Probabilidade normal dos efeitos padronizados (b) Gráfico de superfície de resposta da remoção de N-NH₄ como função das razões Mg:NH₄ e PO₄:NH₄

A melhor condição de reação foi alcançada em pH 9,0, razão Mg:NH₄ igual a 1,0 e PO₄:NH₄ igual a 1,5. Nesta condição ótima, removeu-se 50% de N-NH₄ da solução sintética.

Caracterização dos sólidos obtidos

Os resultados das análises DRX e MEV dos sólidos obtidos na melhor condição de reação (50,0% de remoção de N-NH₄) estão na figura 2. A figura 2 (a) contém o resultado da difração de raios-X. Os picos correspondentes ao padrão da estruvita estão assinalados no espectro, confirmando qualitativamente a formação de cristais desse composto, de acordo com o estudo de Yilmazel & Demirer (2013). Além disso, um pico alto foi formado em 38° e outro em 18°, o que caracteriza a presença de MgO e Mg(OH)₂ não reagidos (WANG et al., 2015). Na figura 2 (b) e (c) pequenos cristais em um sistema ortorrômico podem ser verificados, o que reafirma a formação de cristais de estruvita. Algumas partículas arredondadas também podem ser observadas na figura 2 (c). A imagem de uma dessas partículas foi ampliada e é mostrada na figura 2 (d). Esta imagem é muito semelhante à análise de MEV de Mg(OH)₂, o que indica novamente a presença desta substância não reagida (JIN et al., 2008).

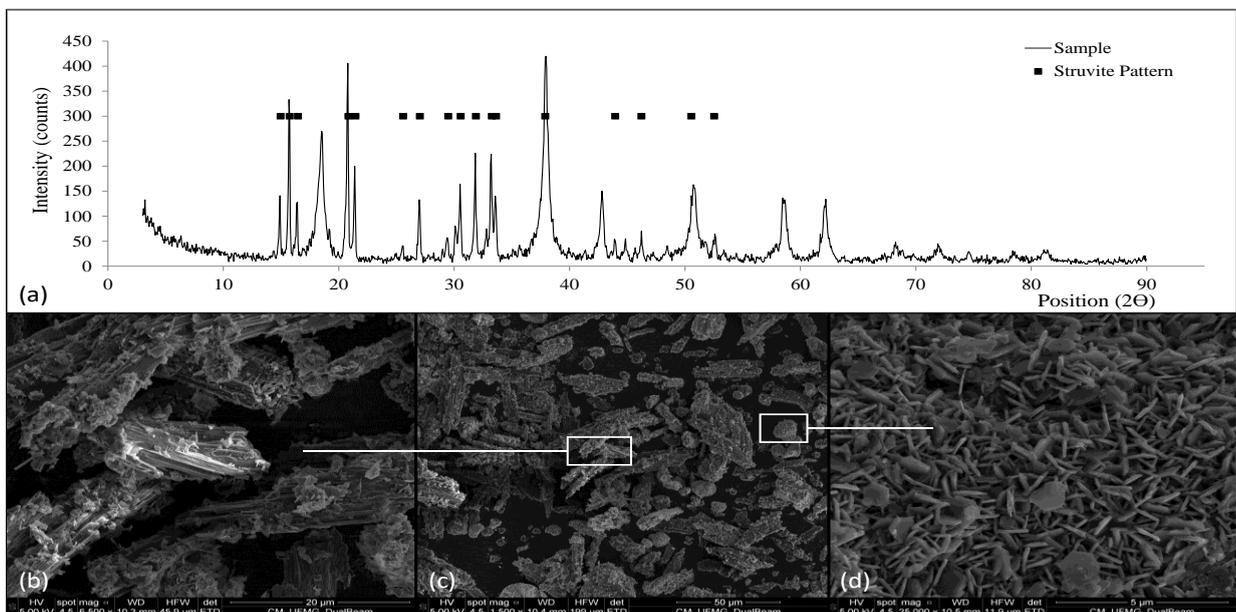


Figura 2: Análise dos sólidos (a) DRX (b), (c), (d) MEV

Efluente real

O lixiviado bruto, cuja concentração inicial era 2033,5 mg N.L⁻¹, foi diluído até a concentração de 526,4 mg N.L⁻¹. A condição reacional otimizada foi de pH 9,0 e razão estequiométrica Mg:NH₄:PO₄ igual a 1,0:1,0:1,5. A remoção média de nitrogênio amoniacal do efluente foi de 47±1%, com uma concentração residual de N-NH₄ no efluente igual a 279,0 mg.L⁻¹ após o tratamento em estágio único. Destaca-se que o potencial de recuperação de nutrientes pela técnica de precipitação de estruvita pode ser incrementado com a execução do tratamento em múltiplos estágios.

Conclusões:

Com base nos resultados do presente estudo, conclui-se que: (i) Mg(OH)₂ foi obtido pela hidratação do MgO; (ii) apenas a relação PO₄:NH₄ mostrou-se estatisticamente significativa à reação aos níveis avaliados; (iii) a condição experimental de pH 9,0 e razões estequiométricas Mg:NH₄ e PO₄:NH₄ iguais a 1,0 e 1,5, respectivamente, proporcionou condição ótima de remoção de N-NH₄ igual a 50%; (iv) a formação de pequenos cristais de estruvita foi confirmada por análise instrumental; (v) a técnica utilizada mostrou-se eficiente como etapa complementar ao tratamento de um efluente real, apresentando potencial de incremento na recuperação de nutrientes.

Referências bibliográficas

- APHA/AWWA/WEF 1998 Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edn, Washington DC, USA.
- Britton, A. T., Sacluti, F., Oldham, W. K., Mohammed, A., Mavinic, D. S. & Koch, F. A. 2007 Value from waste – Struvite recovery at the city of Edmonton's Gold Bar WWTP. In: *Proc. of the Joint IWAWEF Specialty Conf. on 'Wastewater biosolids sustainability'*, Moncton, NB, Canada.
- Castro, S. R., Araújo, M. A. C., Lange, L. C. 2013 Experimental design for the evaluation of struvite sedimentation obtained from an ammonium concentrated wastewater. *Wat Sci Technol*, 68(7), 1607-1613.
- Castro, S. R., Araújo, M. A. C., Lange, L. C. 2015 Evaluation of the hydration process of an industrial magnesia compound to obtain struvite crystals: a technique for recovering nutrients. *Rem: Revista Escola de Minas*, 68, 77-85.
- Fernández, J. M. G.; Teira, A. S. 2011 Obtención de suspensiones estables de hidróxido de magnesio em agua a partir de Magal (Obtaining stable suspensions of magnesium hydroxide in water using Magal 2011). Escola Técnica Superior de Enxeñaría, Universidade de Santiago de Compostela.
- JIN, D., GU, X., YU, X., DING, G., ZHU, H., YAO, K. 2008 Hydrothermal synthesis and characterization of hexagonal Mg(OH)₂ nano-flake as a flame retardant. *Material Chemistry and Physics*, 112, 962-965.
- Kataki S., West, H., Clarke, M, Baruah, D.C. 2016 Phosphorus recovery as struvite from farm, municipal and industrial waste: Feedstock suitability, methods and pre-treatments. *Waste management*, 49, 437-454.
- Wang, J. L., Ke, C., Pohl, K., Chen, X. 2015 The Unexpected Role of Benzotriazole in Mitigating Magnesium Alloy Corrosion: A Nucleating Agent for Crystalline Nanostructured Magnesium Hydroxide Film. *Journal of The Electrochemical Society*, 162, 403-411.
- Yilmazel, Y. D., Demirer, G. N. 2013 Nitrogen and phosphorus recovery from anaerobic co-digestion residues of poultry manure and maize silage via struvite precipitation. *Waste Manage Res*, 31(8), 792-804.