

**FERMENTAÇÃO DE LODOS ATIVADOS E RESÍDUOS  
ORGÂNICOS COMO CO-SUBSTRATOS VISANDO A  
SOLUBILIZAÇÃO DE FÓSFORO PARA OTIMIZAR A  
RECUPERAÇÃO DE ESTRUVITA**

**FELIPE MOREIRA GUILAYN**

**ORIENTADOR: MARIA ELIZA NAGEL HASSEMER, Dra.**

2015/1



**GUILAY, F M. Fermentação de lodos ativados e resíduos orgânicos como co-substratos visando a solubilização de fósforo para otimizar a recuperação da estruvita.** Florianópolis: UFSC/CTC/ENS, 2012. 137 f. Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia Sanitária e Ambiental – UFSC.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E  
AMBIENTAL**

**FERMENTAÇÃO DE LODOS ATIVADOS E RESÍDUOS  
ORGÂNICOS COMO CO-SUBSTRATOS VISANDO A  
SOLUBILIZAÇÃO DE FÓSFORO PARA OTIMIZAR A  
RECUPERAÇÃO DE ESTRUVITA**

**FELIPE MOREIRA GUILAYN**

**Trabalho submetido à Banca  
examinadora como parte dos  
requisitos para Conclusão do Curso  
de Graduação em Engenharia  
Sanitária e Ambiental – TCCII.**

**Orientadora  
Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.  
Co-orientadora  
Marie-Line Daumer, Dra.**

**FLORIANÓPOLIS, (SC)  
AGOSTO/2015**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO TECNOLÓGICO  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E  
AMBIENTAL**

**FERMENTAÇÃO DE LODOS ATIVADOS E RESÍDUOS  
ORGÂNICOS COMO CO-SUBSTRATOS VISANDO A  
SOLUBILIZAÇÃO DE FÓSFORO PARA OTIMIZAR A  
RECUPERAÇÃO DE ESTRUVITA**

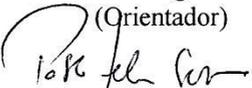
**FELIPE MOREIRA GUILAYN**

**Trabalho submetido à Banca  
examinadora como parte dos  
requisitos para Conclusão do Curso  
de Graduação em Engenharia  
Sanitária e Ambiental – TCCII.**

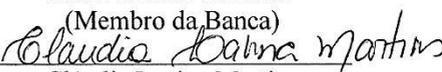
**BANCA EXAMINADORA:**

  
\_\_\_\_\_  
Maria Eliza Nage Hassemer

(Orientador)

  
\_\_\_\_\_  
Pablo Heleno Sezerino

(Membro da Banca)

  
\_\_\_\_\_  
Cláudia Lavina Martins

(Membro da Banca)

**FLORIANÓPOLIS, (SC)  
AGOSTO/2015**



## I. AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Anne-Emmanuelle Stricker, engenheira pesquisadora do centro Irstea de Bordeaux, pela indicação e apoio à candidatura do estágio que resultou neste trabalho.

Agradeço a toda equipe do centro Irstea de Rennes, começando pela responsável do estágio Marie-Line Daumer por seus conselhos, orientações e por sua simpatia em todos os momentos.

Por terem me recebido em seu instituto de pesquisa, agradeço aos senhores Patrick Dabert, responsável pela equipe PANDOR, Fabrice Béline, diretor da unidade de pesquisa GERE, e igualmente José Martinez, diretor regional do Irstea.

Este trabalho não teria sido realizado sem o apoio de Mylène Daumoin, Patricia Saint-Cast e Sylvie Picard, técnicas e responsáveis pelos laboratórios de pesquisa.

À Anne-Marie Pourcher, Céline Druilhe pela prontidão numa ocasião de dificuldade.

À Étienne Braak e Simon Piveteau por terem me passado suas experiências adquiridas ao longo de suas pesquisas.

À Julie Buffet, Pascal Peu e Cyril Marilhac pelo suporte no relançamento do piloto.

Para finalizar, agradeço o apoio constante e incondicional de minha família.

A imagem abaixo registra um dos momentos neste ambiente de trabalho amigável e motivante que é o Irstea.





## II. RESUMO

O fósforo (P) é um elemento chave para a manutenção da vida. O P, porém, está sendo transferido rapidamente de reservas minerais para corpos hídricos, causando uma epidemia global de eutrofização de corpos d'água doce e zonas mortas oceânicas. Neste panorama, controlar a cristalização da estruvita, ou, magnésio amônio fosfato hexahidratado ( $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) é uma forma de obter um fertilizante agrícola com grandes vantagens sobre os fertilizantes minerais e, simultaneamente, de reduzir custos operacionais oriundos da formação espontânea deste cristal em estações de tratamento de esgoto (ETE). As taxas de eficiência na cristalização podem superar 90% de remoção do P dissolvido, porém as taxas de recuperação são muito inferiores quando relacionadas ao P total, visto que apenas uma fração encontra-se disponível (solubilizada). Logo, maximizar a solubilização do P contido no lodo é a etapa mais importante de sua recuperação. Esta pesquisa, realizada no Irstea - *Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture*, deu continuidade às pesquisas existente na área. O estudo visou otimizar o processo pela aplicação de uma abordagem inovadora: a aplicação de uma etapa de acidificação biológica através do uso de diferentes resíduos alimentares como co-substratos de digestão de lodo ativado em excesso. Os resíduos utilizados foram resíduos sólidos orgânicos urbanos, resíduos de restaurante coletivo, gordura de ETE, soro de leite, maçãs e cenouras. Foi possível simultaneamente favorecer a liberação de P pelas bactérias desfosfatantes e favorecer as formas solúveis de P em função dos baixos pH atingidos. Concentrações superiores a  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $P-PO_4^{3-}$  foram atingidas, sendo que o limite de viabilidade para cristalização da estruvita está em torno de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Foram avaliados métodos de separação do efluente rico em P solúvel e seus impactos na cristalização. Foram atingidas taxas de recuperação em torno de 50% do fósforo total.

**Palavras chave:** Fósforo, Lodo ativado, Hidrólise, Acidificação, Digestão Anaeróbia, Estruvita, Recuperação de fósforo, Recuperação de nutrientes.



### III. RÉSUMÉ

Le phosphore (P) est un élément essentiel pour la vie. Pourtant, dans les dernières siècles, on a augmenté de façon exponentielle la production des aliments et en conséquence la consommation de cet élément. Ainsi, le P - dont le cycle biogéochimique prend des dizaines de millions d'années - est transféré rapidement des réserves minérales aux masses d'eau, entraînant une épidémie globale d'eutrophisation des eaux douces et des zones mortes océaniques. Dans ce contexte, contrôler la cristallisation de la struvite ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) est une opportunité d'obtenir un engrais écologique et plus performant que les engrais minéraux, ainsi que de réduire les coûts d'opération entraînés par la formation spontanée du cristal dans les systèmes d'épuration des eaux usées. Le procédé de cristallisation de la struvite est maîtrisé techniquement et peut atteindre des taux d'efficacité supérieures à 90% d'élimination du P soluble. Par contre, ces valeurs sont inférieures quand rapportées au P total récupéré. Pour cette raison, le plus important pour optimiser le recyclage du P est la solubilisation des formes particulières qui se trouvent liées à des cations métalliques ou présentes à l'intérieur de certaines bactéries, les PAO. Cette étude réalisée à l'Irstea (Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture) a continué les recherches existantes dans cette problématique. Une approche innovante a été appliquée : l'application d'une étape d'acidification biologique des boues des STEP combinée avec des différents rejets organiques comme co-substrats. Il a été possible de favoriser les espèces solubles de P ainsi que le relargage du P intracellulaire par les PAO. Des concentrations en  $\text{PO}_4^{3-}$  supérieures à  $250 \text{ mg.L}^{-1}$  ont été atteintes alors que la limite de faisabilité pour la cristallisation de la struvite est autour de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ , ce qui montre que le procédé est faisable et prometteur. Différentes méthodes de séparation du liquide enrichi en P soluble ont été évaluées. Plus de 50% du P total a été récupéré.

**Mots-clés:** Phosphore, acidification, fermentation, boues activées, digestion anaérobie, recyclage du P, recyclage des nutriments, struvite.



#### IV. LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fracionamento do P, adaptado de DAUMER <i>et al.</i> (2008). ...	11
Figura 2: Metabolismo simplificado das PAO, adaptado de DERONZIER e CHOUBERT (2004) SMOLDERS <i>et al.</i> (1994). A) ambiente anaeróbico, B) ambiente aeróbico ou anóxico. ....	13
Figura 3: Efeito da razão de supersaturação (com relação à $K_{sp}$ ) no tempo de indução e taxa de crescimento da estruvita a pH 8,5 e 25°C (BOUROPOLUOS KOUTSOUKOUS, 2000 apud WU e BISHOP, 2004) .....	22
Figura 4: Esquema adaptado do esquema proposto pelo projeto. As linhas tracejadas representam caminhos ou processos facultativos.....	32
Figura 5: pico de acidez e a relação com acúmulo de ácido fórmico. ...	34
Figura 6: Teor em fósforo total (PT) dos co-substratos.....	42
Figura 7: Composição bioquímica dos co-substratos em $DQO/DQO_{total}$ . ....	43
Figura 8: Configuração do teste em bancada .....	44
Figura 9: Exemplo de lodo acidificado após aplicação de polímero. ....	51
Figura 10: resultado do teste comparativo entre acidificação química e biológica.....	55
Figura 11: Evolução do pH em teste comparativo entre acidificação química e biológica após 48h de reação. Testes endógenos e com mistura de co-substratos puros. ....	56
Figura 12: Evolução do fosfato em teste comparativo entre acidificação química e biológica após 48h de reação. Testes endógenos e mistura de co-substratos puros. A) R1 e R4. B) R2 e R5. C) R3 e R6.....	57
Figura 13 - Influência da aplicação de co-substratos. Reatores R1 e R4. ....	58
Figura 14: Evolução do pH no teste de acidificação biológica forçada após 48h de digestão. Testes com co-substratos reais. ....	59
Figura 15: Evolução da concentração em fosfato no teste de acidificação biológica forçada após 48h de digestão . Testes com co-sbustratos reais. ....	60
Figura 16: Evolução do pH. Acidificação de R10 à pH 4 após 48h de reação. Testes endógenos. ....	60
Figura 17: Evolução da concentração em fosfatos. Acidificação de R10 à pH 4 após 48h de reação. Testes endógenos.....	61
Figura 18: Evolução do pH e da concentração em fosfatos. Maças como co-substrato em diferentes cargas.....	62

## LISTA DE FIGURAS - CONTINUAÇÃO

Figura 19: Evolução do pH e da concentração em fosfatos. Cenouras como co-substrato em diferentes cargas .....	62
Figura 20: Evolução do pH - diferentes co-substratos em carga de 0,5 gDQO/SVT. Teste em escala piloto (4L).....	63
Figura 21: Evolução da concentração em fosfatos - diferentes co-substratos em carga de 0,5 gDQO/SVT. Teste em Escala piloto (4L) ..	64
Figura 22: Concentração em $P-PO_4^{3-}$ em função do pH.....	66
Figura 23: Correlação entre pH e íon $N-NH_4^+$ . Teste em escala piloto.	67
Figura 24: Íon magnésio em função do pH. Teste em escala bancada 1. ....	67
Figura 25: Íon magnésio em função do pH. Teste em escala bancada 2. ....	68
Figura 26: Íon magnésio em função do pH. Teste em escala piloto. ....	68
Figura 27: Íon cálcio em função do pH. Teste em escala bancada 1. ...	69
Figura 28: Íon cálcio em função do pH. Teste em escala bancada 2. ...	70
Figura 29: Íon cálcio em função do pH. Teste em escala piloto. ....	70
Figura 30: Evolução do ferro dissolvido ao longo do teste em escala bancada 2. Testes endógenos. ....	71
Figura 31: Ferro dissolvido em função do pH. Comparação entre acidificação biológica e química. ....	71
Figura 32: Relação entre fosfato e ferro dissolvido. ....	72
Figura 33: Resultados em eficiência de recuperação da fase líquida para os testes de separação.....	73
Figura 34: Resultados em SST para os testes de separação. ....	73
Figura 35: Concentração em $Mg^{2+}$ na última amostra e nos testes de separação por centrifuga, com e sem polímero. ....	75
Figura 36: Comparação sobre impacto da aplicação de polímero na concentração de íons $Mg^{2+}$ e $Ca^{2+}$ .....	75
Figura 37: Taxas de recuperação de fósforo para cada teste de separação e co-substrato aplicado.....	77
Figura 38: inibição da relargagem de P em cargas elevadas de açúcar - resultados anteriores do Irstea.....	80
Figura 39: Razão molar $Mg:P$ x Eliminação de fosfato. ....	82
Figura 40: Razão molar $Ca:P$ x Eliminação de fosfato. ....	82
Figura 41: $Mg:P$ x $Ca^{2+}$ eliminado.....	83
Figura 42 - Plano da experiência - Teste piloto, testes de separação, teste de cristalização.....	97

## LISTA DE FIGURAS - CONTINUAÇÃO

Figura 43: Evolução do íon sódio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno. ....	98
Figura 44: Evolução do íon sódio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã. ....	98
Figura 45: Evolução do íon sódio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura. ....	99
Figura 46: Evolução do íon potássio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno. ....	99
Figura 47: Evolução do íon potássio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã. ....	100
Figura 48: Evolução do íon potássio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura. ....	100
Figura 49: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno. ....	101
Figura 50: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã. ....	101
Figura 51: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura. ....	102
Figura 52: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno. ....	102
Figura 53: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã. ....	103
Figura 54: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura. ....	103
Figura 55: Evolução do íon amônio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno. ....	104
Figura 56: Evolução do íon amônio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura. ....	104
Figura 57: Evolução do íon amônio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã. ....	105
Figura 58: Evolução do íon sódio ao longo do teste em escala piloto. ....	106
Figura 59: Evolução do íon potássio ao longo do teste em escala piloto. ....	106
Figura 60: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em escala piloto. ....	107
Figura 61: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em escala piloto. ....	107

## LISTA DE FIGURAS - CONTINUAÇÃO

Figura 62: Evolução do íon amônio ao longo do teste em escala piloto. .....	108
Figura 63: Esquema simplificado de uma ETE com o processo WASSTRIP (PRASAD e SCHAUER, 2012). .....	110
Figura 64: Esquema simplificado do processo Stuttgart.....	111

## V. LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades da estruvita (WU e BISHOP, 2004) ....	18
Tabela 2 - pH de mínima solubilidade da estruvita (DOYLE e PARSONS, 2002) .....	23
Tabela 3 - Caracterização resumida dos lodos aplicados. ....	40
Tabela 4 - Configuração de lançamento - Teste bancada 1 .....	46
Tabela 5 - Configuração de lançamento - Teste bancada 2 .....	47
Tabela 6- Configuração de lançamento - Teste em escala piloto	50
Tabela 7 - Principais razões molares, antes da cristalização, dos líquidos separados por centrifugação com ou sem polímero.....	78
Tabela 8 - Caracterização completa realizada nos lodos aplicados. ....	93
Tabela 9 - Caracterização dos co-substratos. ....	95
Tabela 10 - Plano da experiência – Teste bancada 1 .....	96



## VI. SIGLAS E ABREVIATURAS

ADP	Adenosine diphosphate
AGV	Ácidos Graxos Voláteis
Al(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de alumínio
AlPO <sub>4</sub>	Fosfato de alumínio
ATP	Adenosine triphosphate
BNR	Biological Nutrient Removal
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico
CV	Coefficiente de variação
DA	Digestão Anaeróbia
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DBO <sub>c,SOL</sub>	DBO carbonácea solúvel
DNA	Deoxyribonucleic acid
DQO	Demanda química de oxigênio
EBNR	Enhanced Biological Nutrient Removal
EBPR	Enhanced Biological Phosphorus Removal
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
Fe(OH) <sub>3</sub>	Hidróxido de ferro (III)
FePO <sub>4</sub>	Fosfato de ferro
H <sub>2</sub> S	Gás Sulfídrico
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido Sulfúrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido ortofosfórico
HCl	Ácido clorídrico
HE	Habitantes Equivalentes
Irstea	<i>Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture</i>
LA	Lodos Ativados
LAE	Lodos ativados em excesso
Mg	Magnésio
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O	Estruvita
N	Nitrogênio

## SIGLAS E ABREVIATURAS – CONTINUAÇÃO

N <sub>2</sub>	Gás nitrogênio
ND	Não detectado
N-NO <sup>2-</sup>	Nitrogênio na forma de nitrito
N-NO <sup>3-</sup>	Nitrogênio na forma de nitrato
NO <sup>2-</sup>	Nitrito
NO <sup>3-</sup>	Nitrato
NO <sub>x</sub> <sup>-</sup>	Nitrito ou nitrato
NR	Não realizado
OD	Oxigênio dissolvido
OH <sup>-</sup>	Hidroxila
P	Fósforo
PAO	Phosphate-accumulating organism
PCA	Ácido Perclórico
pH	Potencial Hidrogeniônico
PHA	Polihidroxialcanoatos
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fosfato
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fósforo na forma de fosfato
PT	Fósforo total
PT <sub>sol</sub>	Fósforo dissolvido total
Restaurante	Quando citado em gráficos e tabelas representa resíduos sólidos obtidos de um restaurante coletivo (corporativo)
RNA	<i>Ribonucleic acid</i>
RSUO	Resíduos sólidos urbanos orgânicos
SFT	Sólidos fixos totais
SST	Sólidos suspensos totais
SSV	Sólidos suspensos voláteis
ST	Sólidos totais
SVT	Sólidos voláteis totais
WASSTRIP	<i>Waste Activated Sludge Stripping to Remove Internal Phosphorus</i>

## VII. TERMINOLOGIA

<b>Termo</b>	<b>Definição</b>
33%	Mistura de açúcar refinado, manteiga e albumina cuja DQO total é dividida em 33% para carboidratos, 33% para lipídeos e 33% para proteínas. Utilizada como co-substrato para testes de acidificação.
Acidificação/ Fermentação	Cojunto das etapas de hidrólise, acidogênese e acetogênese da Digestão Anaeróbia. No processo proposto, a metanogênese (ou metanização) é inibida pelo pH ácido e pelos tempos de reação curtos, inferiores à 5 dias.
Ácidos Graxos Voláteis (AGV)	Ácidos graxos de cadeia alifática curta (menor que 5 átomos de carbono).
Biomassa	Conjunto de microrganismos ativos presente no lodo.
Biossólidos	Produto orgânico e semisólido produzido em ETE que resta após a estabilização química ou biológica do lodo sendo passível de beneficiamento de acordo com sua categoria.
Carga em co- substrato	Quantidade de co-substrato para quantidade de lodo aplicada, expressa em DQO total de co-substrato (g) por SVT de lodo (g), este último representando a biomassa.
Co-substrato	Outras matérias orgânicas a serem co-digeridas em menor quantidade, não ultrapassando 10% dos SVT do LAE.
Lodo	Sólidos produzidos e removidos durante o tratamento de esgoto.

## TERMINOLOGIA – CONTINUAÇÃO

Lodos ativados em excesso (LAE)	Lodo descartado produzido durante o processo de lodos ativados.
Nutriente	Elemento essencial e estimulador para o crescimento de plantas e animais.
Sobrenadante	Fase líquida extraída dos lodos ativados em excesso ou fermentados, ou do processo de cristalização.
Sólidos Fixos Totais (SFT)	Resíduo restante após ignição dos ST a 550 °C.
Sólidos Suspensos Totais (SST)	Resíduo restante após secagem da amostra filtrada ou centrifugada. Utilizo-use filtragem para amostras líquidas e centrifugação para lodo ativado ou digerido.
Sólidos Suspensos Voláteis (SSV)	Os sólidos perdidos/volatilizados após ignição dos SVT à 550 °C.
Sólidos Totais (ST)	Resíduo restante após amostra ser secada à 103°C.
Sólidos Voláteis Totais (SVT)	Os sólidos perdidos/volatilizados após ignição dos ST à 550 °C.
Substrato	A principal matéria orgânica a ser digerida pela biomassa com relação aos SVT. Como não foram utilizados inóculos neste estudo o lodo ativado em excesso constituiu simultaneamente a biomassa fermentadora e o principal substrato a ser digerido.
Teste endógeno	Testes realizados apenas com o inóculo. No caso, foram as experiências realizadas com o LAE sozinho, sem a aplicação de co-substratos.

## SUMÁRIO

I. AGRADECIMENTOS .....	I
II. RESUMO .....	III
III. RÉSUMÉ.....	V
V. LISTA DE TABELAS .....	XI
VI. SIGLAS E ABREVIATURAS .....	XIII
VII. TERMINOLOGIA.....	XV
1. INTRODUÇÃO .....	1
2. OBJETIVOS .....	7
2.1. Objetivo geral .....	7
2.2. Objetivos específicos.....	7
3. REVISÃO BIBLOGRÁFICA .....	9
3.1. Remoção de fósforo em ETE .....	9
3.1.1. As formas de fósforo .....	10
3.1.2. Origens do fósforo nas águas residuárias .....	11
3.1.3. Remoção físico-química de fósforo.....	11
3.1.4. Remoção biológica de fósforo.....	12
3.2. Digestão anaeróbia .....	14
3.3. Lodo: fonte de fósforo .....	15
3.4. Estruvita: de incômodo a benefício .....	16
3.5. Características da estruvita .....	18
3.6. Mecanismos da cristalização de estruvita.....	19
3.7. Parâmetros que influenciam a cristalização da estruvita .....	20
3.7.1. pH, solubilidade e supersaturação .....	20
3.7.2. Razão molar e dosagem de magnésio.....	23
3.7.3. Presença de íons competitivos.....	24
3.8. Efeitos positivos da acidificação do lodo .....	25
3.8.1. Na remoção de nutrientes .....	25
3.8.2. Na digestão anaeróbia .....	26
3.8.3. Na recuperação da estruvita.....	27
3.9. Experiências consolidadas.....	27
3.9.1. Cristalização de estruvita.....	27
3.9.2. Solubilização de P .....	28
4. METODOLOGIA .....	31
4.1. Projeto METAPHOS .....	31
4.1.1. Processo proposto.....	31
4.1.2. Experiências anteriores.....	33

## SUMÁRIO - CONTINUAÇÃO

4.2.	Análises .....	34
4.2.1.	Sólidos .....	34
4.2.2.	Caracterização das formas de fósforo.....	34
4.2.3.	Caracterização dos sobrenadantes .....	36
4.2.4.	Determinação da composição bioquímica.....	36
4.3.	Cálculos realizados.....	37
4.3.1.	Carga de co-substrato .....	37
4.3.2.	Fósforo total no reator .....	37
4.3.3.	Taxa de solubilização de fósforo.....	38
4.3.4.	Eficiência do teste de separação .....	38
4.3.5.	Eficiência na cristalização de fosfatos.....	38
4.3.6.	Eficiência na recuperação de fosfatos .....	39
4.3.7.	Eficiência na recuperação de fósforo dissolvido total	39
4.4.	Substrato e co-substratos .....	40
4.4.1.	Caracterização do lodo .....	40
4.4.2.	Caracterização dos co-substratos.....	41
4.5.	Lançamento dos testes em bancada e piloto.....	43
4.6.	Teste em escala bancada.....	43
4.6.1.	Configuração dos reatores .....	43
4.6.2.	Monitoramento dos reatores.....	45
4.6.3.	Teste em bancada 1 .....	45
4.6.4.	Teste em bancada 2 .....	46
4.6.5.	Acidificação química x Acidificação biológica	48
4.7.	Piloto de acidificação biológica.....	48
4.7.1.	Configuração do piloto.....	48
4.7.2.	Parâmetros de monitoramento do teste em escala piloto	49
4.8.	Separação do líquido enriquecido em fósforo .....	50
4.8.1.	Polímero .....	50
4.8.2.	Filtração.....	51
4.8.3.	Centrifugação .....	51
4.8.4.	Métodos de avaliação .....	52
4.9.	Cristalização .....	52
4.9.1.	Dosagem de $MgCl_2$ .....	52
4.9.2.	Ajuste de pH.....	53
4.9.3.	Análise de morfologrametria ótica .....	53

## SUMÁRIO - CONTINUAÇÃO

4.9.4.	Métodos de avaliação na cristalização .....	54
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	55
5.1.	Acidificação química x Acidificação biológica.....	55
5.2.	Evolução do pH e da concentração em fosfato.....	56
5.2.1.	Teste em escala bancada 1.....	56
5.2.1.	Teste em escala bancada 2.....	59
5.2.2.	Teste em escala piloto .....	63
5.3.	EVOLUÇÃO DOS CÁTIOS ANALISADOS .....	65
5.4.	influência do pH.....	65
5.4.1.	Concentração em fosfatos .....	65
5.4.2.	Amônio.....	66
5.4.3.	Magnésio .....	67
5.4.4.	Cálcio .....	69
5.4.1.	Ferro dissolvido total.....	69
5.5.	Testes de separação .....	72
5.5.1.	Eficiência dos testes de separação.....	72
5.5.2.	Impacto do polímero nos íons analisados.....	72
5.6.	Cristalização .....	76
5.6.1.	Eficiência na cristalização de fosfatos.....	76
5.6.2.	Eficiência na recuperação de fósforo .....	76
5.6.3.	Razões molares.....	77
6.	CONCLUSÃO .....	79
6.1.	TESTE BANCADA 1 - CONCLUSÃO.....	79
6.2.	Teste bancada 2 - Conclusão .....	79
6.3.	Influência do pH - Conclusão.....	80
6.4.	Testes de separação - Conclusão .....	80
6.5.	Cristalização - Conclusão .....	81
6.6.	Conclusão geral.....	81
7.	RECOMENDAÇÕES .....	85
8.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	87
9.	APÊNDICES.....	93
9.1.	APÊNDICE I – Caracterização dos lodos aplicados	93
9.2.	APÊNDICE II – Caracterização completa dos co- substratos	95
9.3.	APÊNDICE III – Plano da experiência – Teste bancada 1	96

## SUMÁRIO - CONTINUAÇÃO

9.4. APÊNDICE IV – Plano do teste piloto, teste de separação e teste de cristalização. ....	97
9.5. APÊNDICE V – Evolução dos cátions analisados para o teste em escala bancada 2 .....	98
9.6. APÊNDICE VI – Evolução dos cátion analisados para o teste em escala piloto.....	106
10. ANEXOS .....	110
10.1. ANEXO I – Processo WASSTRIP.....	110
10.2. ANEXO II – Processo Stuttgart .....	111

## 1. INTRODUÇÃO

Diversos autores como GOWARIKER *et al.* (1998), ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ (2014), KARL (2000) e WHITE e DYHRMAN (2013) descrevem o fósforo como elemento chave da vida.

De acordo com GOWARIKER *et al.* (1998), o fósforo é uma parte essencial das nucleoproteínas que controlam a divisão celular e as moléculas de DNA.

ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ (2014) destacam que não há substituto para o fósforo, elemento fundamental para todos os organismos vivos e um nutriente essencial para a produção agrícola.

Entretanto, nos últimos séculos, mudou-se drasticamente nossa relação com o fósforo (P). Desde as civilizações mais antigas, há registros da aplicação de excretas humanas e animais na agricultura e de outros métodos de reciclagem primitivos visando à fertilização do solo (ASHLEY, CORDELL e MAVINIC, 2011).

Após a revolução industrial, a civilização humana mudou drasticamente. Com relação ao ciclo do P, dois aspectos são muito importantes (ASHLEY, CORDELL e MAVINIC, 2011):

- A dependência do fósforo mineral na agricultura e na produção de alimentos;
- A centralização dos dejetos humanos através da produção de águas residuárias.

O primeiro ponto permitiu a elevada produção agrícola que abasteceu a crescente população mundial. O segundo foi marcante para o controle de doenças infecciosas nos meios urbanos, que dizimavam milhões de pessoas. Entretanto, entrou-se numa lógica de consumo linear de P, que é extraído em grandes quantidades de reservas específicas e transportado para lavouras no mundo todo (ASHLEY, CORDELL e MAVINIC, 2011).

Na agricultura, aplicações constantes são necessárias, pois uma parcela importante do P é lixiviada para águas subterrâneas, cursos d'água e oceanos. A parcela incorporada pelas plantas é retirada na colheita e consumida em outros locais, onde posteriormente será excretada em forma de fezes ou urina,

representando aproximadamente meio quilograma de P por pessoa anualmente (ASHLEY, CORDELL e MAVINIC, 2011).

Sendo assim, o fósforo se move linearmente das reservas minerais para os corpos d'águas em taxas muito superiores àquelas do ciclo biogeoquímico, que leva dezenas de milhões de anos. Por ser o principal causador da eutrofização, vivencia-se globalmente uma poluição endêmica de corpos d'água doce e a formação de zonas mortas oceânicas (LASH, 2007).

O fim das reservas minerais de P é previsto, por diversos autores e associações produtoras, em 50 a 270 anos (DRIVER, LIJMBACH e STEEN, 1999; CORDELL, DRANGERT e WHITE, 2009; AIDAR, 2012; ANTAKYALI *et al.*, 2013; ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ, 2014). Assim como acontece com as reservas de petróleo, muito antes do seu esgotamento, a produção tende a decair e tornar-se economicamente inviável conforme diminui a qualidade das reservas remanescentes, aumentam os custos de extração, tratamento e transporte e cresce a pressão produtiva sobre áreas ambientalmente ou socialmente sensíveis. Porém, diferentemente do petróleo, não há substituto conhecido para o fósforo (SHU *et al.*, 2006).

De acordo com VAN KAUWENBERGH (1997) apud UENO e FUJII (2001), as rochas importadas no Japão já possuem qualidade significativamente inferior às disponíveis no passado. Esta deterioração é atestada por um aumento constante na presença de contaminantes metálicos como Cádmiio, Urânio, Níquel, Cromo, Cobre e Zinco. Tais metais precisam ser removidos e descartados com segurança através de processos cada vez mais difíceis e custosos (DRIVER, LIJMBACH e STEEN, 1999).

Agravando o quadro, existe uma expectativa de demanda crescente de P para as próximas décadas, alguns dos fatores são: crescimento populacional, economias emergentes na Ásia e na África, crescimento do consumo de carne no padrão alimentar global, produção de biocombustíveis e adesão aos veículos elétricos. Nestes últimos, as baterias de lítio-fosfato contêm cerca de 60 kg de fosfato cada (CORDELL, DRANGERT e WHITE, 2009; WITHERS *et al.*, 2015).

Após ter sido comprovado o papel fundamental do P na eutrofização de corpos hídricos, pressões legislativas para a sua

remoção em efluentes líquidos foram estabelecidas gradualmente. O tratamento foi atingido inicialmente por precipitação química.

Posteriormente, tecnologias de remoção biológica de nutrientes (EBNR, ou *Enhanced Biological Nutrient Removal*) foram desenvolvidas (BARNARD, 1975). Estes processos consistem, basicamente, na adaptação dos processos de lodo ativado visando estimular a proliferação de bactérias que possuem uma característica única de crescimento, que resulta no acúmulo de grandes quantidades de P em suas células (METCALF *et al.*, 2013).

Ambos os processos podem ser eficientes, podendo reduzir a concentração de P nos efluentes tratados para menos de 1 mg.L<sup>-1</sup> (BOOKER *et al.*, 1999; TEBUTT, 1998 apud WU e BISHOP, 2004).

Entretanto, estes processos apresentam alguns inconvenientes. A precipitação química, a técnica mais utilizada, leva a uma maior produção de lodo, diminui sua degradabilidade, aumenta sua toxicidade e os custos de disposição final, feita normalmente em aterros sanitários (SHU *et al.*, 2006). A remoção biológica também produz grandes volumes de lodo e grande parte do P concentrado nestes lodos é novamente liberado em condições anaeróbias. É o caso da digestão anaeróbia (DA), o processo mais utilizado para estabilização de lodos.

Em Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) com remoção biológica de P, a água extraída nos processos de desaguamento do lodo estabilizado é altamente concentrada em P, representando pelo menos 20% da carga afluente deste nutriente quando enviada para a cabeceira da ETE (EVANS, 2007). Esta prática, amplamente utilizada, além de impactar os custos de operação, faz com que a aplicação direta na agricultura do lodo digerido e desidratado não seja uma opção importante de reciclagem de P. Além disso, a presença de patógenos, fármacos, hormônios e metais pesados nos lodos são causas contínuas de preocupação para a saúde pública (SMITH, 2009 apud WITHERS *et al.*, 2015).

A digestão anaeróbia (DA) decompõe a matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigênio. É uma tecnologia consolidada para estabilização dos sólidos e biossólidos do lodo, com a possibilidade de cogeração de energia pela combustão do biogás liberado durante o processo (METCALF *et al.*, 2013).

A DA do lodo resulta na liberação de amônio, magnésio e fosfato podendo resultar na cristalização de estruvita (magnésio amônio fosfato hexahidratado ou  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ) nos digestores e nas etapas posteriores da digestão (BHUIYAN, MAVINIC e KOCH, 2008). A estruvita precipita e causa incrustações em tubulações podendo bloqueá-las em semanas (EVANS, 2007).

Porém, o que é um grande incômodo para os operadores de ETE, pode ser tornar uma fonte de receitas: a estruvita é um excelente fertilizante agrícola.

Como fertilizante, a estruvita introduz N, P e Mg simultaneamente, possui 100 a 1000 vezes menos metais pesados do que fertilizantes minerais (MORSE *et al.*, 1998), e permite uma liberação lenta do fósforo (BHUIYAN, MAVINIC e KOCH, 2008). Desta última vantagem, outras importantes são decorrentes: necessita de aplicações menos frequentes (MUNCH e BARR, 2001), as plantas absorvem os nutrientes antes da lixiviação - evitando a poluição de corpos d'água (BHUIYAN, MAVINIC e KOCH, 2008) - e não queima raízes e folhas se aplicada em excesso (SHU *et al.*, 2006).

Para projetistas e operadores de ETE, com o controle da estruvita é possível reduzir custos de operação, resolver problemas de eficiência na remoção de fósforo e gerar um subproduto com valor econômico agregado.

Do ponto de vista da sustentabilidade, o controle deste processo leva a uma remoção eficiente, controlada e estável de P, reduzindo a eutrofização de corpos hídricos e é uma abordagem possível para fechar-se o ciclo do P (ASHLEY *et al.*, 2011 apud JASINSKI, 2010).

A recuperação de P é de elevada importância para a autonomia econômica de países não produtores, visto que apenas cinco países (Marrocos, China, Estados Unidos, Jordânia e África do Sul) detêm 85% das reservas mundiais de P (ASHLEY, CORDELL e MAVINIC, 2011).

Embora a quantidade de P possível de ser recuperada em todas as ETE do mundo não seja o suficiente para substituir a demanda de P mineral, esta fonte renovável aumenta o tempo de vida das reservas remanescentes, dando mais tempo para investigações em alternativas e para um uso mais eficiente do P. Além disso, vários outros resíduos como resíduos sólidos

orgânicos domiciliares e certos resíduos e efluentes industriais são possíveis de terem a cristalização da estruvita aplicada de forma controlada (SHU *et al.*, 2006).

Para contribuir à sustentabilidade, o *Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture* (Irstea) investiga a cristalização da estruvita. O presente trabalho refere-se à pesquisa feita durante o Estágio Obrigatório realizado de fevereiro à julho de 2015 que deu continuidade aos estudos existentes na área.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. OBJETIVO GERAL**

Avaliar ensaios com vista ao aperfeiçoamento da recuperação de fósforo do lodo de ETE pela cristalização da estruvita.

### **2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.**

- Através de testes em escala bancada, solubilizar fósforo pela aplicação de diferentes resíduos orgânicos (resíduos sólidos orgânicos urbanos, resíduos de restaurante coletivo, gordura de ETE, soro de leite, maçãs e cenouras) como co-substratos de acidificação de lodo ativado em excesso;
- Avaliar e comparar a capacidade de acidificação e solubilização de P dos co-substratos em função das cargas aplicadas e de suas composições bioquímicas;
- A partir dos resultados anteriores, desenvolver um piloto de hidrólise e acidificação para produzir substrato para os testes de separação, cristalização e metanização;
- Avaliar técnicas de separação do líquido enriquecido em fósforo solúvel;
- Avaliar a influência do processo de acidificação e dos processos de separação na cristalização de estruvita.



### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. REMOÇÃO DE FÓSFORO EM ETE

Embora N e P causem a eutrofização de corpos d'água, o P é considerado o nutriente mais preocupante do ponto de vista ambiental visto que é mais escasso para os sistemas aquáticos continentais. Isto se dá pelo fato de que o N atmosférico pode ser fixado por cianobactérias, criando teoricamente uma fonte quase inesgotável de N para o meio aquático onde se encontram (HAVENS e FRAZER, 2012). Ademais, diferentemente do nitrogênio, o P precisa ser transformado em sólido para ser removido dos efluentes (HEINZMAN, 2004 apud WU e BISHOP, 2004). Não há forma atmosférica no ciclo biogeoquímico do P (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

As pressões legislativas para reduzir os níveis de descarga de P em efluentes de ETE levaram ao desenvolvimento de diversos mecanismos de remoção e tratamento deste nutriente.

As tecnologias reconhecidas atualmente para remoção de P incluem precipitação, química (seguida de sedimentação, filtração ou flotação), remoção biológica de fósforo (EBPR, ou *Enhanced Biological Phosphorus Removal*), filtração terciária, troca iônica e cristalização (MORSE *et al.*, 1998), sendo as duas primeiras as mais comuns (SHU *et al.*, 2006).

A remoção do P foi alcançada inicialmente pela precipitação química e é ainda o método mais utilizado. Porém, além de aumentar o volume produzido de lodo, reduz sua biodegradabilidade e aumentos os custos de disposição final (SHU *et al.*, 2006). Posteriormente, sistemas de Remoção Biológica de Nutrientes (EBNR ou *Enhanced Biological Nutrient Removal*) foram propostos, removendo o P de maneira mais sustentável (BARNARD, 1975).

Os processos de cristalização destacam-se como exceção porque, além de alcançarem uma elevada remoção de P, também o recuperam na forma de produtos úteis como a estruvita (WANG *et al.*, 2005).

### 3.1.1. As formas de fósforo

As formas relevantes de P para a problemática de seu tratamento são as formas minerais oxidadas e as formas orgânicas.

#### 3.1.1.1. Óxidos de fósforo minerais

Os fosfatos são os óxidos de P mais conhecidos. Tratam-se dos sais do ácido ortofosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Segundo o pH da solução, este ácido pode se ionizar em  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

Polifosfatos são moléculas que comportam ao menos duas unidades de fosfato, cuja forma química genérica é  $\text{M}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$  (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

Os polifosfatos também são utilizados como reserva energética intracelular por alguns grupos de bactérias, como as bactérias desfosfatantes.

#### 3.1.1.2. Formas orgânicas de fósforo

O P é um elemento essencial para a vida. Além de intervir no processo de sínteses das proteínas por estar presente nos ácidos nucleicos (RNA e DNA), está presente nas moléculas de ADP e ATP, sendo essencial para o ciclo de produção de energia no interior das células. Também está presente em fosfolipídios, ésteres, e outros compostos orgânicos importantes (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

#### 3.1.1.3. Fracionamento do fósforo

O método descrito por DAUMER *et al.* (2008) permite dividir o P em cinco grupos: mineral dissolvido (majoritariamente ortofosfatos); orgânico dissolvido, tais como ésteres fosfatos e polifosfatos de cadeia curta; mineral particulado solúvel à pH 4,5 (e.g. fosfato de cálcio amorfo e fosfato de magnésio); orgânico extraível com ácido perclórico (PCA), que abrange os polifosfatos e outras formas orgânicas extracelulares mais complexas e, finalmente, o fósforo residual, que compreende o P

intracelular e P mineral particular não dissolvido à pH 4,5. Este último inclui os fosfatos de ferro e alumínio e as hidroxiapatitas. Esta classificação está ilustrada na Figura 1, onde as cinco categorias encontram-se destacadas.

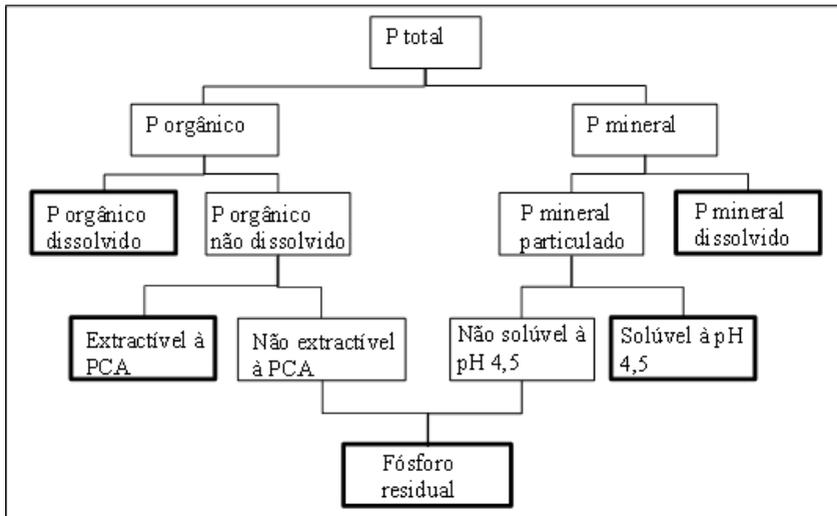


Figura 1: Fracionamento do P, adaptado de DAUMER *et al.* (2008).

### 3.1.2. Origens do fósforo nas águas residuárias

As fontes de P nas águas residuárias são múltiplas (VILLEBRUN, 1980 apud DERONZIER e CHOUBERT, 2004), destacam-se:

- Metabolismo humano: um homem excreta entre 1 e 2 gramas de P por dia;
- Produtos detergentes e de limpeza: entre 1 a 2 gramas de P por dia por habitante (em diminuição);
- Efluentes industriais agroalimentares, de matadouros, de lavanderias industriais, entre outros.

### 3.1.3. Remoção físico-química de fósforo

O tratamento de P pela via físico-química consiste em capturar em formas particuladas (sólidas) o P dissolvido. Esta troca de fase acontece pelo contato com cátions (íons de carga

positiva) que podem estar presentes naturalmente no efluente ou serem adicionados através de reagentes à base de ferro, alumínio ou de cal (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

A separação entre o P mineral particulado e a água é feita, em seguida, por decantação (solução mais comum) ou por equipamentos específicos de flotação ou filtração (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

Um aumento na produção de lodo é previsto, tendo em vista que novas formas sólidas são formadas. Um grama de P eliminado gera 3,94 gramas de fosfatos de alumínio ( $\text{AlPO}_4$ ) ou 4,87 gramas de fosfatos de ferro ( $\text{FePO}_4$ ). Devem-se somar ainda os íons metálicos excedentes, que precipitarão com hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ): para cada grama de ferro ou alumínio excedentes serão formados 1,9g de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  e 2,89g de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

Segundo uma série de dados de diversas estações na França, DERONZIER e CHOUBERT (2004) estimaram que a produção de lodo para sistemas de desfosfatação físico-química induz a um aumento da ordem de 20% em massa na produção de lodo.

Entretanto, a aplicação de ferro em ETE reduz a formação de gás sulfídrico ( $\text{H}_2\text{S}$ ), combatendo odores e a corrosão de equipamentos, e melhora a desidratação do lodo por funcionar como um coagulante (WILFERT *et al.*, 2015).

#### **3.1.4. Remoção biológica de fósforo**

Os diversos processos de remoção biológica de fósforo (EBPR, ou *Enhance Biologica Phosphorus Removal*) consistem, basicamente, na adaptação dos processos de lodo ativado para estimular a proliferação de bactérias que possuem uma característica única de crescimento, que resulta no acúmulo de grandes quantidades de P em suas células (METCALF *et al.*, 2013).

Tais bactérias, chamadas de organismos acumuladores de polifosfato (PAO, ou *Poliphosphate Accumulating Organisms*) possuem vantagens evolutivas se comparadas às bactérias heterotróficas comuns. Estas últimas são dependentes de oxigênio ou nitratos como aceptores de elétrons, enquanto que as PAO, em condições anaeróbias, possuem a habilidade de estocar ácidos

graxos voláteis (AGV) – substratos orgânicos dissolvidos e de fácil degradação – na forma de polihidroxialcanoatos (PHA). Porém, precisam de uma fonte de energia para o transporte e estocagem de AGV em PHA. Para isso, consomem suas reservas intracelulares de polifosfato e/ou glicogênio liberando íons fosfatos no meio aquoso. Quando se encontram em condições aeróbias ou anóxicas (metabolicamente mais favoráveis), a presença de aceptores de elétrons permite que as PAO obtenham cerca de onze vezes mais energia, pelo consumo da matéria orgânica e de suas reservas de PHA, do que o necessário para o processo de estocagem de PHA em condições anaeróbias. Isto permite que as PAO cresçam, se reproduzam e acumulem polifosfatos. As reservas de PHA formadas na fase anaeróbia são importantes, pois servem também de substrato para as PAO durante a fase aeróbia e permitem que tenham vantagem sobre as demais bactérias heterotróficas (COMEAU *et al.*, 1987; DERONZIER e CHOUBERT, 2004). Este metabolismo está ilustrado na Figura 2.

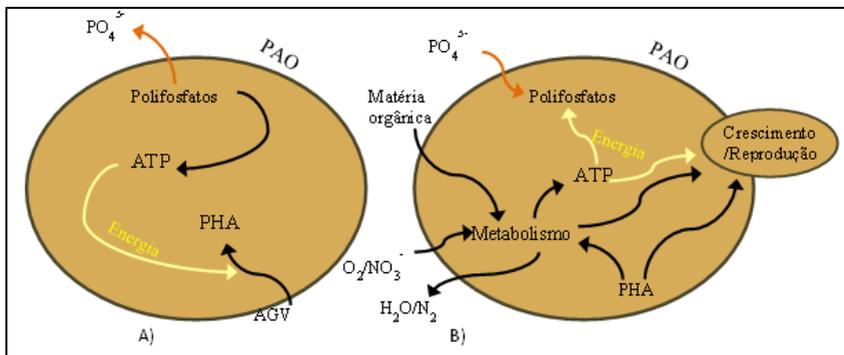


Figura 2: Metabolismo simplificado das PAO, adaptado de DERONZIER e CHOUBERT (2004) SMOLDERS *et al.* (1994). A) ambiente anaeróbico, B) ambiente aeróbico ou anóxico.

O fato de que as PAO podem usar óxidos de nitrogênio (nitrito ou nitrato, ou simplesmente  $NO_x^-$ ) como aceptores de elétrons é o que permite que a remoção de P possa ser feita simultaneamente à remoção de N. Isto é possível se a DQO facilmente degradável (a quantidade de AGV para as PAO) exceda os requisitos para a remoção de nitrogênio na

desnitrificação, pois as bactérias heterotróficas desnitrificantes são mais competitivas pelo substrato do que as PAO (SIEBRITZ *et al.*, 1983 apud COMEAU *et al.*, 1987).

De maneira simplificada, as PAO consomem AGV e liberam fosfatos em condições anaeróbias. Uma vez em condições aeróbias ou anóxicas, consomem fosfatos e produzem energia em taxas superiores, podendo crescer e se reproduzir.

### 3.2. DIGESTÃO ANAERÓBIA

A digestão anaeróbia (DA) está entre os processos mais antigos usados para a estabilização de sólidos e biossólidos. A DA envolve a decomposição da matéria orgânica e inorgânica na ausência de oxigênio molecular. As principais aplicações da DA são a estabilização de lodos concentrados produzidos nas ETE domésticas e industriais (METCALF *et al.*, 2013).

Atualmente, devido ao seu potencial energético e do desejo de obter uso dos biossólidos contidos no esgoto, a DA continua a ser o processo dominante de estabilização de lodo. A DA do lodo de esgotos domésticos pode, em muitos casos, produzir uma quantidade suficiente de biogás para exceder ou fornecer a maior parte da energia necessária para operação das ETE (METCALF *et al.*, 2013).

De acordo com REVERDY *et al.* (2012), a DA é composta por quatro grandes etapas:

- Hidrólise: grandes moléculas complexas (proteínas, polissacarídeos, lipídeos, celulose) são despolimerizadas em compostos mais simples (aminoácidos, açúcares simples, ácidos graxos, glicerol, etc.) por bactérias hidrolíticas.
- Acidogênese (ou acidificação): moléculas carbonadas criadas na etapa anterior são metabolizadas por bactérias acidogênicas e fermentativas. Conduz à formação de uma mistura de compostos: ácidos orgânicos, ácidos graxos voláteis, álcoois, gás carbônico, amônio, etc.
- Acetogênese: as matérias orgânicas simples são transformadas por bactérias acetogênicas em acetatos, gás carbônico e hidrogênio.

- Metanogênese: acetato, hidrogênio e dióxido de carbono são transformados em biogás por bactérias acetoclásticas e hidrogenotróficas.

### 3.3. LODO: FONTE DE FÓSFORO

Assim como na remoção por precipitação química, o processo de EBPR também produz um volume considerável de lodo, um dejetos que precisa de tratamento (DURRANT *et al.*, 1999).

Devido às características metabólicas das PAO, todo o P removido por EBPR é mantido no interior das células da biomassa enquanto o ambiente for aeróbio, sendo novamente liberado em condições anaeróbias, como no caso da DA do lodo (COMEAU *et al.*, 1987; MUNCH e BARR, 2001; EVANS, 2007; BHUIYAN, MAVINIC e KOCH, 2008; ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ, 2014).

Processos de desaguamento para estes lodos digeridos geram águas residuárias com concentrações elevadas de nutrientes que, quando retornadas à cabeceira da ETE, contribuem com pelo menos 20% da carga total de N e P (EVANS, 2007).

De acordo com BHUIYAN, MAVINIC e KOCH (2008) a reciclagem do P de dejetos potencialmente ricos, como o esgoto doméstico, é uma opção cada vez mais atraente. WITHERS *et al.* (2015) afirmam que a recuperação de P de dejetos humanos (excretas, detergentes, lavagem de alimentos, etc.) gera a maior parte das pesquisas em recuperação de P, pois sua viabilidade já é garantida.

O lodo ativado em excesso contém até 12,0% de fósforo total (PT) nos sólidos totais (ST), sendo considerado uma fonte potencial de P para recuperação e reciclagem (XIE *et al.*, 2011; Liao e Wong, 2005 apud XU *et al.*, 2015). De acordo com BI, GUO e CHEN (2013), o lodo ativado em excesso oriundo de sistemas EBPR contém cerca de 3 a 6% de P na matéria seca (ou sólidos totais, ST).

### 3.4. ESTRUVITA: DE INCÔMODO A BENEFÍCIO

A estruvita, um cristal branco, é um conhecido incômodo de ETE, pois este mineral precipita, causa incrustações e bloqueios danificando tubulações à jusante de digestores anaeróbios e o interior destes reatores (RAWN, BANTA e POMEROY, 1939; HEINZMANN e ENGEL, 2006). Os cristais de estruvita aderem rapidamente às paredes das tubulações e são bastante insolúveis, podendo bloquear tubos em semanas (DOYLE e PARSONS, 2002).

Este processo de cristalização espontânea é comumente encontrado em tubulações de líquidos filtrados/centrifugados de lodo digerido que apresentam uma proporção aproximadamente equimolar de  $Mg^{2+}:NH_4^+:PO_4^{3-}$ , ou, simplesmente, Mg:N:P. Nestes casos, uma fonte de  $CO_2$  dissolvido normalmente liberado por quedas de pressão, aumenta o pH e possibilita a formação de estruvita. Um exemplo típico de queda de pressão é a turbulência gerada por acessórios como curvas de 90°, válvulas parcialmente abertas, ou a presença de juntas flangeladas com a flange projetada para dentro do tubo (EVANS, 2007).

Este problema não é novo, a estruvita foi observada como uma incrustação cristalina já em 1937 num digestor anaeróbio de estágio múltiplo (RAWN et al., 1937 apud WU e BISHOP, 2004). Casos extremos também são relatados com frequência. Na ETE Regional de Sacramento (Califórnia), por exemplo, 5,6 km de tubulação foram substituídos devido à incrustação de estruvita (OHLINGER, YOUNG e SCHROEDER, 1998).

Ao conseguir controlar os processos de cristalização da estruvita, é possível resolver problemas de eficiência de remoção de nutrientes do tratamento de esgoto e paralelamente fornecer uma fonte de baixo custo, renovável e ecologicamente sustentável de nutrientes para a agricultura (AIDAR, 2012).

Na literatura, é possível encontrar diversas vantagens da estruvita em comparação com outros fertilizantes comerciais:

- A dissolução da estruvita é lenta, precisando de aplicações menos frequentes (MUNCH e BARR, 2001);
- Também pela liberação lenta dos nutrientes, as plantas conseguem absorvê-los antes de serem rapidamente lixiviados (BHUIYAN, MAVINIC e KOCH, 2008).

- Evita-se a poluição de águas subterrâneas e de corpos d'água superficiais (AIDAR, 2012), o que é mais uma consequência de sua baixa solubilidade;
- Outra consequência desta propriedade, a estruvita não queima raízes e folhas mesmo em caso de aplicações em excesso, o que é comum nos fertilizantes tradicionais de amônio e fosfato (SHU *et al.*, 2006);
- Na estruvita, as concentrações de metais pesados são de 2 a 3 ordens de grandeza inferiores em comparação com os fertilizantes comerciais de fosfato, os mais utilizados (MORSE *et al.*, 1998);
- Os macronutrientes essenciais N, P e Mg são introduzidos simultaneamente sem a aplicação de componentes adicionais desnecessários para as plantas (WANG *et al.*, 2005);
- A estruvita pode elevar o pH do solo enquanto os fertilizantes comerciais conhecidos tendem a acidificá-los (RAHMAN *et al.*, 2011 apud RAHMAN *et al.*, 2014).

BARAK e STAFFORD (2006) trazem uma informação importante: o uso da estruvita como fertilizante já é considerado há mais de um século, mas não era economicamente atrativo devido aos custos adicionais aos processos de tratamento para o P extraído das rochas fosfatadas.

Percebe-se, na literatura, que para os operadores e projetistas de ETE a formação controlada da estruvita pode ter diversas justificativas em termos de viabilidade econômica, além de vantagens sobre outros processos de remoção de fósforo:

- A diminuição de custos operacionais relativos à incrustação deste cristal nos equipamentos e instalações que compõem as ETE (SHU *et al.*, 2006; BHUIYAN, MAVINIC e KOCH, 2008);
- Suspensão ou redução significativa do uso de coagulantes para precipitação química do P (SHU *et al.*, 2006; PRASAD e SCHAUER, 2012);
- Devido ao fator anterior, em comparação com a precipitação química, há uma redução da geração de lodo e custos de tratamento e disposição final;

- É um mecanismo de remoção do P que requer áreas consideravelmente menores em comparação com métodos biológicos de remoção, além de reduzir preocupações operacionais (WANG *et al.*, 2005)
- É possível obter receita da venda da estruvita para uso como fertilizante de alto desempenho e não poluidor (BARAK e STAFFORD, 2006; BHUIYAN, MAVINIC e KOCH, 2008).

### 3.5. CARACTERÍSTICAS DA ESTRUVITA

A estruvita é um cristal, que contém magnésio, amônio e fosfato em concentrações equimolares. A Tabela 1 apresenta as principais propriedades físicas e químicas dos cristais de estruvita.

Tabela 1 - Propriedades da estruvita (WU e BISHOP, 2004)

<b>Natureza</b>	Sal mineral
<b>Nomenclatura</b>	Magnésio amônio fosfato hexahidratado
<b>Fórmula</b>	MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub> .6H <sub>2</sub> O
<b>Aspecto</b>	Cristal brilhante branco (Basset and Bedwell, 1933)
<b>Estrutura cristalina</b>	Ortorômica
<b>Peso molecular</b>	245,43 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Massa específica</b>	1,711 g.cm <sup>-3</sup> (Borgerding, 1972)
<b>Constante de solubilidade</b>	10-13,26 (Ohlinger et al., 1998)

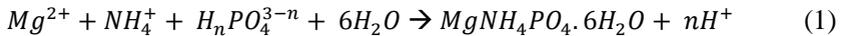
Os cristais de estruvita podem medir de 15 µm à 3,5 mm em função das condições de operação (RAHMAN *et al.*, 2014).

Devido à sua composição estrutural, a estruvita contém 13% de P, sendo considerada um fertilizante fosfatado, além de ser uma fonte efetiva de N e Mg (6% e 10% em massa respectivamente).

Quimicamente, a estruvita é pouco solúvel em condições neutras, mas muito solúvel em meios ácidos e muito insolúvel em meios alcalinos.

### 3.6. MECANISMOS DA CRISTALIZAÇÃO DE ESTRUVITA

A estruvita precipita conforme a seguinte equação geral, com  $n=0, 1$ , ou  $2$  (WU e BISHOP, 2004):



A ocorrência e o desenvolvimento dos cristais de estruvita seguem duas etapas químicas, como qualquer formação cristalina: nucleação e crescimento (JONES, 2002 apud WU e BISHOP, 2004).

A formação de um cristal é uma reação de equilíbrio químico e depende, portanto, da respectiva constante de equilíbrio. Por ser um equilíbrio entre a reação de precipitação e a de solubilização do sólido, esta constante é chamada de constante de solubilidade ( $K_{sp}$ ), ou mais usualmente, produto de solubilidade. Supersaturação é um estado da solução no qual o produto das concentrações dos solutos são superiores ao valor de equilíbrio  $K_{sp}$  (RAHMAN *et al.*, 2014).

A nucleação corresponde ao nascimento do cristal no meio líquido. Neste estágio, os íons se combinam e formam embriões de cristais, sendo um processo principalmente regido pela cinética da reação. A supersaturação é a força motriz que precisa ser alcançada para que a cristalização tenha início (WU e BISHOP, 2004). Entretanto, uma condição de supersaturação sozinha não é o suficiente. Antes que os cristais consigam crescer, deve existir na solução uma quantidade de partículas, embriões, núcleos ou sementes que agem como o centro da cristalização (WU e BISHOP, 2004).

O estágio de crescimento corresponde ao desenvolvimento dos cristais até que a condição de equilíbrio seja alcançada. Esta etapa define o tamanho final dos cristais de acordo com a cinética de cristalização, comumente chamada de taxa de crescimento (WU e BISHOP, 2004).

### 3.7. PARÂMETROS QUE INFLUENCIAM A CRISTALIZAÇÃO DA ESTRUVITA

Prever e controlar a nucleação e o crescimento dos cristais é extremamente complexo. Estes mecanismos são influenciados por uma combinação de diversos fatores, tais como (RAHMAN *et al.*, 2014):

- Estado inicial dos compostos cristalinos;
- Transferência de matéria da fase líquida para a sólida;
- Termodinâmica e a cinética das reações;
- pH da solução;
- Nível de supersaturação;
- Energia de agitação
- Temperatura;
- Presença de íons competitivos.

Alguns dos principais fatores serão brevemente abordados a seguir.

#### 3.7.1. pH, solubilidade e supersaturação

A precipitação da estruvita ocorre quando o produto das concentrações de  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$  excedem a constante de solubilidade deste sólido ( $K_{sp}$ ), o que configura um estado de supersaturação. A disponibilidade destes três componentes é controlada pela sua concentração dissolvida total e pelo pH da solução. Visto que a dissolução de cada um dos compostos que contém estes íons depende do pH, a solubilidade da estruvita também varia com o pH (WU e BISHOP, 2004).

Teoricamente, existe um valor de  $K_{sp}$  que se excedido, indica que uma amostra está em supersaturação. Porém, devido à presença de inúmeros compostos ionizados e reações desconhecidas, o potencial de precipitação da estruvita é reduzido. Em outras palavras, é difícil determinar as concentrações iônicas que podem contribuir efetivamente para a reação de cristalização. Por esta elevada complexidade, é necessário trabalhar com modelos químicos ou geoquímicos, que levem em conta o máximo possível de reações.

Para facilitar o controle da cristalização de estruvita, foi desenvolvido o conceito de Produto de Solubilidade Condicional ( $P_{SC}$ ), que é definido como:

$$P_{SC} = C_{T,Mg^{2+}} \times C_{T,NH_4^+} \times C_{T,PO_4^{3-}} = \frac{K_{SP}}{\alpha_{Mg^{2+}} \times \alpha_{NH_4^+} \times \alpha_{PO_4^{3-}}} \quad (2)$$

$$C_{T,i} = \frac{[i]}{\alpha_i} \quad (3)$$

Onde:

$P_{sc}$ : Produto de solubilidade condicional;

$C_{T,i}$ : Concentração total analítica do íon  $i$ , em M;

$[i]$ : Concentração total de íons  $i$  na solução, em M;

$\alpha_i$ : Fração iônica do íon  $i$  que pode contribuir para a formação da estruvita.

A vantagem de se utilizar o  $P_{SC}$  é a possibilidade de se trabalhar diretamente com as concentrações analíticas de uma mostra e comparar seu produto com uma curva previamente determinada de  $P_{SC}$  em função do pH (BRITTON *et al.*, 2005). Isto pode ser feito pela medida das concentrações de  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$  durante o ajuste do pH do efluente em estudo com uma quantidade de estruvita em saturação.

Com este método, ao trabalhar-se em condições operacionais mais constantes, é possível estimar a quantidade de estruvita precipitada apenas com o pH da amostra. Para outra estação, ou outras condições operacionais significativamente diferentes, é necessário determinar uma nova curva (BRITTON *et al.*, 2005).

Com o valor de  $P_{sc}$  da amostra ( $P_{sc,amostra}$ ) e o valor de  $P_{sc}$  da curva ( $P_{sc,equilíbrio}$ ) é possível calcular a razão de supersaturação (RSS) definida por (BRITTON *et al.*, 2005):

$$RSS = \frac{P_{sc,amostra}}{P_{sc,equilíbrio}} \quad (4)$$

Se RSS for maior que 1, a solução está em supersaturação e a precipitação de estruvita é esperada. Se RSS for menor que 1, não haverá formação de estruvita.

A supersaturação tem efeitos positivos no tempo de indução<sup>1</sup> e na taxa de crescimento, conforme consta na Figura 3.

---

<sup>1</sup> Segundo OHLINGER, YOUNG e SCHROEDER (1998), tempo de indução é o período entre a mistura das soluções contendo

Ao considerar diferentes reações, compostos e constantes de dissolução em suas simulações químicas, os autores chegam a diferentes resultados de pH para a solubilidade mínima da estruvita. A Tabela 2 apresenta valores encontrados na bibliografia, reunidos por DOYLE e PARSONS (2002).

O pH é utilizado também como indicador da nucleação de estruvita. De acordo com a Equação 1, durante a nucleação, íons  $H^+$  são liberados na solução, o que resulta numa queda de pH (WU e BISHOP, 2004). ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ (2014) mediram uma queda do pH de 9 para 6 nos primeiros 30 minutos de reação e então observaram uma estabilização à pH 5, o que teoricamente significa que formação de estruvita foi encerrada.

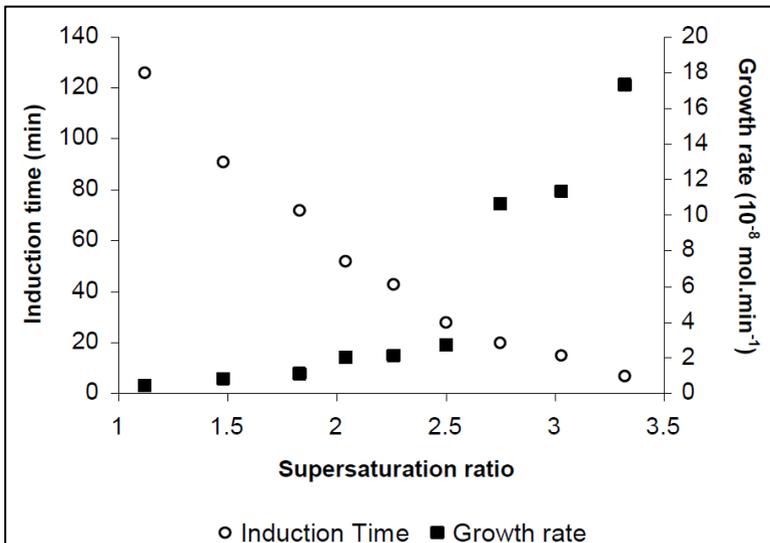


Figura 3: Efeito da razão de supersaturação (com relação à  $K_{sp}$ ) no tempo de indução e taxa de crescimento da estruvita a pH 8,5 e 25°C (BOUROPOLUOS KOUTSOUKOUS, 2000 apud WU e BISHOP, 2004)

---

os constituintes precipitantes e a primeira indicação mensurável do precipitado.

Tabela 2 - pH de mínima solubilidade da estruvita (DOYLE e PARSONS, 2002)

Referência	pH mínimo
Buchanan <i>et al.</i> (1994)	9
Momberg e Oellermann (1992)	8,0–10,6
Booker <i>et al.</i> (1999)	9–9,4
Booram <i>et al.</i> (1975)	10,3
Ohlinger <i>et al.</i> (1998)	10,3
Stumm and Morgan (1970)	10,7
Snoeyink e Jenkins (1980)	10,7

O pH influencia positivamente a taxa de crescimento dos cristais pois induz ao aumento da RSS. O pH também afeta as características dos cristais, valores muito elevados tendem a reduzir o seu tamanho médio.

### 3.7.2. Razão molar e dosagem de magnésio

MUNCH e BARR (2001) destacam que há dois principais parâmetros de operação no processo de cristalização da estruvita: pH e a razão molar entre magnésio, amônio e fosfato (Mg:N:P). Mg é normalmente um elemento escasso nas ETE portanto deve ser dosado para se garantir ao menos a equimolaridade.

As principais fontes de Mg para dosagem química são  $MgCl_2$ ,  $MgSO_4$ ,  $MgO$  e  $Mg(OH)_2$ . Estudos mostram que  $MgCl_2$  e  $MgSO_4$  são semelhantemente eficientes na remoção de cor, amônio, DQO e se dissolvem mais rapidamente que  $MgO$  e  $Mg(OH)_2$ , o que implica em menores tempo de reação e menores reatores (MUNCH e BARR, 2001; JAFFER *et al.*, 2002). Como  $MgSO_4$  pode ocasionar problemas de odor e corrosão nas ETE devido ao enxofre,  $MgCl_2$  é o reagente mais utilizado. Por outro lado,  $MgO$  ou  $Mg(OH)_2$  não são reagentes perigosos e permitem elevar o pH sem a adição de outros químicos como a soda cáustica.

JAFFER *et al.* (2002) concluíram que 95% do PT pode ser removido do sobrenadante centrifugado pela estruvita, pela

aplicação de uma razão Mg:P maior que 1,05:1. Em sua publicação, JAFFER *et al.* (2002) indicam que o mesmo valor foi encontrado por FUJIMOTO *et al.* (1991) e que a razão de 1,3:1 foi encontrada por SIEGRIST *et al.* (1992).

BURNS *et al.* (2001) apud WANG *et al.* (2005) concluíram que a razão molar ótima Mg:P é 1,6:1 e MUNCH e BARR (2001) encontraram que 1,3:1 seria o ambiente ideal para a estruvita. Outros valores apresentados são 1,2:1 (RAHMAN *et al.*, 2011 apud RAHMAN *et al.*, 2014), e 1,15:1 (ZHANG *et al.*, 2009 apud RAHMAN *et al.*, 2014).

Aumentar esta relação pode melhorar significativamente a eficiência de remoção de fosfatos, entretanto, pode levar à co-precipitação de fosfatos de magnésio (KORCHEF *et al.*, 2011 apud ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ, 2014).

STRATFUL, SCRIMSHAW e LESTER (2001) concluíram que o excesso de amônio não é um fator limitante, mas é benéfico para a produção de um precipitado mais puro em estruvita, o que também é citado por KORCHEF *et al.* (2011) apud ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ (2014).

É importante que além do controle das razões molares uma concentração mínima de ortofosfatos seja mantida. Este valor varia na literatura entre 50 e 60 mg.L<sup>-1</sup> de PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ( CORNEL e SCHAUM, 2009; BENISCH *et al.*, 2009 apud YUAN, BARANOWSKI e OLESZKIEWICZ, 2010).

### 3.7.3. Presença de íons competitivos

A presença de impurezas na solução afeta o crescimento dos compostos cristalinos devido a uma redução na quantidade de íons disponíveis para a estruvita, que podem co-precipitar na forma de outros sólidos, além de uma ação bloqueadora dos locais onde cristais poderiam se formar.

De acordo com RAHMAN *et al.* (2014) o fosfato reage preferencialmente com íons Ca<sup>2+</sup> produzindo hidroxiapatita, fosfato dicálcio e fosfato octacálcio. LE CORRE *et al.* (2005) apud WU e BISHOP (2004) demonstraram que para razões molares Ca:Mg superiores a 1:1, a formação da estruvita pode ser limitada ou mesmo inibida pela formação de fosfato de cálcio amorfo. Estas quatro formações com cálcio citadas são as comuns em soluções aquosas (MARTÍ *et al.*, 2010).

ACELAS, FLÓREZ e LÓPEZ (2014) estudaram os efeitos inibidores de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  aplicando razões molares diferentes para Ca:Mg e Al:Mg. Os resultados mostram que  $\text{Ca}^{2+}$  possui efeito inibidor nas razões superiores a 1:1 (Ca:Mg), gerando impureza ao material sedimentado e que para razões superiores a 2:1 a estruvita não foi encontrada. Em todas as concentrações testadas, o alumínio inibiu completamente a formação de estruvita pela complexação de fosfatos com  $\text{Al}^{3+}$ , formando  $\text{AlPO}_4$ . WANG *et al.* (2005) também afirmam que a pureza da estruvita pode ser extremamente reduzida se Mg:Ca for inferior a um.

DOYLE e PARSONS (2002) concluíram que a precipitação de apatita ocorre em pH acima de 9,5 e que a estruvita precipita em pH a partir de 8,0. Desta forma, controlando o pH e garantindo razões elevadas de Mg:Ca é possível cristalizar a estruvita de forma eficiente.

O ferro vem sendo investigado recentemente, pois é amplamente utilizado para a remoção físico-química de P, além de estar presente naturalmente na maioria dos efluentes domésticos. Em sistemas naturais como os solos, diversos mecanismos mobilizam eficientemente o P de partículas de ferro e fósforo (Fe-P). Porém, a dinâmica do Fe nas diferentes etapas e condições ambientais de uma ETE não foi objeto de estudos aprofundados. Não há ainda uma solução economicamente atrativa para recuperar o P ligado ao Fe em ETE que aplicam somente o tratamento físico-químico de P (WILFERT *et al.*, 2015).

### 3.8. EFEITOS POSITIVOS DA ACIDIFICAÇÃO DO LODO

#### 3.8.1. Na remoção de nutrientes

De acordo com o metabolismo das PAO, estas bactérias precisam de certa quantidade de DQO facilmente degradável, mais precisamente de ácidos graxos voláteis (AGV), como substrato para o acúmulo de polihidroxialcanoatos (PHA). SIEBRITZ *et al.* apud COMEAU *et al.* (1987) mostraram que para uma EBPR eficiente a DQO facilmente degradável deve exceder os requisitos para a remoção de nitrogênio na desnitrificação. Os autores também citaram que fontes externas

de AGV provavelmente seriam necessárias para garantir o processo EBPR, incluindo a fermentação de lodos.

A quantidade de AGV mínima para uma defosfatação biológica assegurada está entre 25 e 100 mg.L<sup>-1</sup> por mg de P a ser eliminado (DERONZIER e CHOUBERT, 2004). Para assegurar esta quantidade, muitas vezes é feito o aporte de compostos orgânicos de cadeia curta como metanol para a desnitrificação (GERARDI, 2002) ou acetato para a EBPR (ACEVEDO *et al.*, 2015).

Sendo assim, para o processo EBPR, o principal objetivo da fermentação do lodo é a solubilização de partículas sólidas orgânicas e uma transformação destas em AGV, dispensando aporte externo destes compostos (CHEN *et al.*, 2007; YUAN, BARANOWSKI e OLESZKIEWICZ, 2010).

### 3.8.2. Na digestão anaeróbia

A hidrólise de compostos longos a compostos solúveis é a etapa limitante e de baixa cinética no tratamento anaeróbio de matéria orgânica particulada (RITTMANN AND MCCARTY, 2001 apud AHN e SPEECE, 2006; CHEN *et al.*, 2007).

No caso do lodo ativado em excesso (LAE), se estas matérias não forem bem solubilizadas, apenas 30 a 50% da DQO<sub>total</sub> ou dos Sólidos Voláteis Totais (SVT) no do LAE serão digeridos em 30 dias, o que implica numa perda de potencial metanogênico ou em tempos de detenção que levam a digestores de dimensões não econômicas. Por este motivo, diversas técnicas vêm sendo empregadas como as hidrólises térmica, termoquímica, ultrassônica e biológica (CHEN *et al.*, 2007).

CHEN *et al.* (2007) estudaram a acidificação de lodos ativados e lodos primários em diferentes pH e demonstraram que, em temperatura ambiente, a hidrólise do LAE segue esta ordem de eficiência: alcalina > ácida > neutra. A hidrólise alcalina favoreceu a solubilização da DQO mais que a hidrólise ácida, porém a segunda favoreceu as formas dissolvidas de P e a formação de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, ambos de interesse para a estruvita.

### 3.8.3. Na recuperação da estruvita

Os processos atuais de cristalização de P permitem taxas superiores à 90% de remoção de P solúvel (SHU *et al.*, 2006). Consequentemente, as oportunidades de otimização do processo estão centradas no aumento da quantidade de P dissolvido. A solubilização do P é a parte mais importante para a recuperação de P dos LAE (ANTAKYALI *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2015).

A fermentação do lodo leva a solubilização do P e a formação de  $\text{NH}_4^+$ , o que depende da idade do lodo e do pH, se favorecendo com pHs ácidos (CHEN *et al.*, 2007).

A fermentação causa uma redução do pH. Não há dúvidas que este é um dos fatores mais importantes na solubilização de fósforo (XU *et al.*, 2015). Quanto menor o pH, maior a quantidade de P dissolvido. Entretanto, as taxas de dissolução podem variar muito em função das formas iniciais de P (ANTAKYALI *et al.*, 2013), não sendo possível a determinação de uma curva que satisfaça diferentes lodos e condições de digestão. Por exemplo, durante a etapa de liberação de fósforo pelas PAO (em anaerobiose), um pH demasiadamente ácido aumenta o gradiente de pH entre as partes internas e externas das membranas celulares. Este aumento no gradiente faz com que uma quantidade maior de energia, oriunda da hidrólise de polifosfatos, seja dedicada ao transporte do acetato, energia esta que normalmente serviria à estocagem de PHA. Esta diminuição de eficiência resulta numa diminuição na taxa de P relargado por acetato absorvido. Sendo assim, é desejável que as PAO estejam numa solução de pH aproximadamente neutro para liberar grandes quantidades de P (DERONZIER e CHOUBERT, 2004).

## 3.9. EXPERIÊNCIAS CONSOLIDADAS

### 3.9.1. Cristalização de estruvita

Na literatura é possível encontrar cristalizadora de estruvita em escala real operando em diversas localidades: Reino Unido, Japão (desde os anos 1990), Noruega, Austrália e América do Norte (EVANS, 2007), entre outros.

Alguns nomes de reatores de cristalização de estruvita já são consolidados no mercado internacional como Crystalactor e

Kurita, dos Países Baixos e do Japão respectivamente (MORSE *et al.*, 1998).

Diferentes pesquisas avaliaram diferentes técnicas de sementeira como telas de aço inox, areia, PVC, acrílico e os próprios grãos de estruvita, teoricamente o método mais eficiente. Algumas tecnologias são retroativas, isto é, utilizam uma sementeira inicial e com o tempo o processo se estabiliza e se auto-alimenta, pois os cristais vão sendo retirados continuamente (AIDAR, 2012).

### **3.9.2. Solubilização de P**

#### **3.9.2.1. Processo WASSTRIP**

Os resultados da operação em escala real do processo WASSTRIP®<sup>2</sup> (*Waste Activated Sludge Stripping to Remove Internal Phosphorus*) foram apresentados recentemente (PRASAD e SCHAUER, 2012; CULLEN, BAUR e SCHAUER, 2013). O esquema simplificado é apresentado na Figura 63 (ANEXO I)

Antes deste processo, a cristalização da estruvita era feita como as demais soluções, ou seja, diretamente com o líquido oriundo do desaguamento do lodo digerido anaerobicamente. A aplicação do cristalizador sozinho, antes do WASSTRIP®, reduziu 85% das cargas afluentes em P na ETE, 15% em  $\text{NH}_4^+$  e deixou-as mais estáveis, melhorando o tratamento biológico de nutrientes. Consequentemente, no primeiro ano de aplicação houve uma diminuição de 80% dos reagentes para o tratamento físico-químico complementar com alumínio, feito durante o verão. A redução da aplicação de alumínio resultou uma diminuição na quantidade de lodo produzido e na sua concentração em P. Esta redução permitiu a aplicação de lodo em terras agrícolas onde as normas locais limitam a concentração deste elemento. Além disso, o uso menor de reagentes químicos permite mais P disponível para a cristalização de estruvita.

Com o processo WASTRIPP®, um reator de liberação do P intracelular das PAO é inserido a montante do digestor

---

<sup>2</sup> WASTRIPP® é marca registrada da empresa Ostara Nutrient Recovery Technologies Inc.

anaeróbico e é alimentado com AGV produzidos em um fermentador de lodo primário. O efluente deste tanque é centrifugado, a parte líquida - rica em P dissolvido - é enviada para o cristalizador e a parte sólida é digerida anaerobicamente juntamente com o lodo primário fermentado e decantado. Os lodos digeridos são centrifugados e o sobrenadante é também enviado ao cristalizador, alimentando-o em amônio. Magnésio é liberado pelas PAO juntamente com o P, porém numa razão em torno de 0,3 molMg/molP. Para se atingir a razão molar desejável (maior que 1:1), é necessário dosar este elemento (CULLEN, BAUR e SCHAUER, 2013).

Com o processo WASSTRIP, testes em laboratório previram 60% de aumento na produção de estruvita. Cerca de 50% foi atingido em escala real. Foram observadas taxas de liberação de fosfato de 22 a 37% do PT. (CULLEN, BAUR e SCHAUER, 2013). Nota-se que embora o dado não tenha sido apresentado, as taxas globais de recuperação de P são necessariamente inferiores a estes valores de percentual de P dissolvido. Isto acontece pois existem perdas no processo de cristalização, mas principalmente no processo de separação da fase líquida, visto que a fase sólida permanece com uma quantidade considerável de água e fosfatos.

Ao aplicar o efluente rico em AGV oriundo do fermentador de lodo primário, o processo leva a uma diluição do lodo ativado em excesso e conseqüentemente do P dissolvido produzido. Este fator de diluição deve ser controlado devidamente para simultaneamente fornecer a quantidade necessária de AGV às PAO, mas não diluir significativamente o LAE.

### **3.9.2.2. Processo Stuttgart**

Outra solução já aplicada para aumentar a solubilização de P é a acidificação química do lodo. ANTAKYALI *et al.* (2013) apresentaram os resultados do processo Stuttgart (Figura 64, ANEXO II – PROCESSO STUTTGART). O processo foi instalado numa ETE de 160.000 habitantes equivalentes<sup>3</sup> (HE)

---

<sup>3</sup> Um habitante equivalente (HE) é definido na União Europeia como 60g DBO<sub>5</sub>/dia.

que remove o P pela aplicação de sais de ferro. Para fins de teste, o processo foi projetado para atender 5% do lodo produzido, o que representaria uma ETE de 8.000 HE.

O processo Stuttgart é aplicado em lodos digeridos anaerobicamente. Numa primeira etapa os fosfatos metálicos são solubilizados pela adição de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) para atingir um pH 4<sup>4</sup>. Em seguida, é feita uma separação sólido/líquido. A parte líquida é enviada para outro tanque onde os íons metálicos são complexados com ácido cítrico, para evitar sua reprecipitação com P. No mesmo reator Mg é dosado para ajustar as razões molares Mg:N:P aos níveis desejados. NaOH é dosado para ajustar o pH para 8,5 e permitir a cristalização da estruvita.

Foram atingidas taxas de solubilização de P em torno de 75%, o que representou 800 a 900 mg.L<sup>-1</sup> de P solúvel para o cristalizador. Em 2013, ano de publicação do artigo, o processo ainda não era economicamente viável, o que pode mudar rapidamente com a tendência do aumento de preços para o P mineral.

---

<sup>4</sup> O pH inicialmente previsto era 3, mas este resultou numa piora significativa na capacidade de desidratação do lodo.

## 4. METODOLOGIA

O trabalho foi realizado entre fevereiro e julho de 2015 no *Institut national de recherche en sciences et technologies pour l'environnement et l'agriculture* (IRSTEA), na equipe *Procédés de Valorisation Agronomique et Energétique des Déchets Organiques* (PANDOR), centro IRSTEA de Rennes.

### 4.1. PROJETO METAPHOS

#### 4.1.1. Processo proposto

O processo proposto pelo projeto METAHPOS, financiado pelo *Office national de l'eau et des milieux aquatiques* (França) e no qual o estágio foi realizado, encontra-se adaptado na Figura 4.

Neste processo, o lodo de uma ETE com EBPR - com ou sem tratamento complementar por sais de ferro - é acidificado biologicamente com a aplicação de co-substratos orgânicos. Estes co-substratos podem ser oriundos da própria ETE, como a gordura e o lodo primário coletados no pré-tratamento, ou oriundo de fontes externas produtoras de grandes quantidades de resíduos, tais como restaurantes industriais, indústrias alimentícias e resíduos sólidos urbanos, casos a localidade conte com separação dos resíduos orgânicos.

Após a acidificação, um processo de separação (como centrifugação ou filtração) forma duas fases: um lodo fermentado e uma fase líquida rica em íons fosfato, amônio e magnésio. Esta fase líquida é enviada para um cristalizador, onde as dosagens necessárias são feitas para visando o ajuste das razões molares e do pH.

O sobrenadante do cristalizador com pH elevado (entre 8 e 9) é então misturado com a fase sólida da separação do lodo acidificado, que possui pH ácido (entre 3,5 e 5,5). Esta mistura potencialmente rica em AGV é dosada para atingir um pH neutro e é enviada para metanização.

Supõe-se que o sobrenadante do cristalizador pode também ser utilizado para alimentar o sistema EBNR em AGV, mas essa opção ainda não foi avaliada.

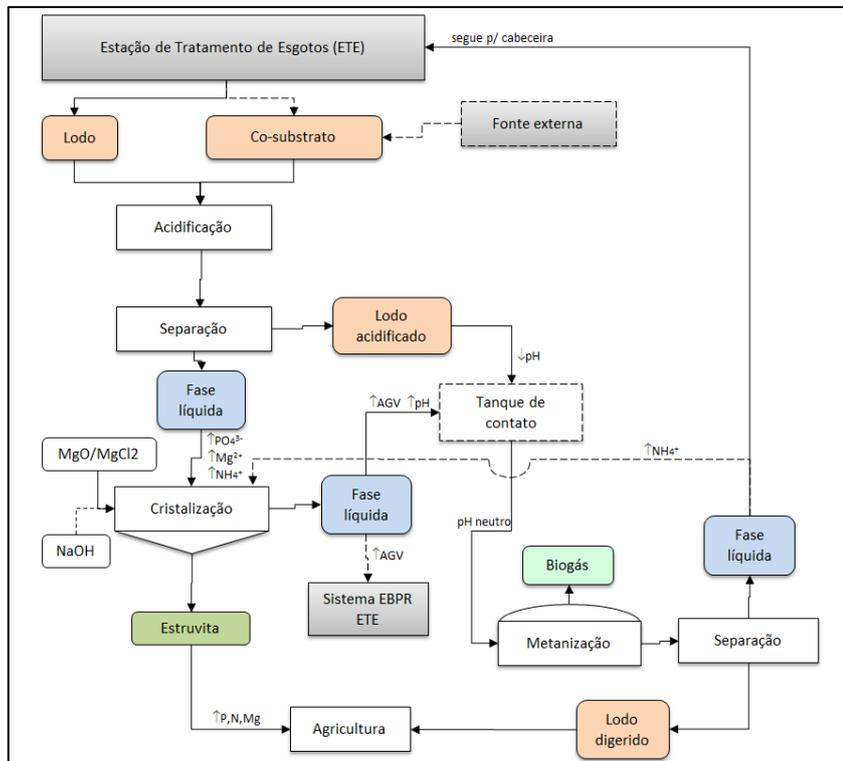


Figura 4: Esquema adaptado do esquema proposto pelo projeto. As linhas tracejadas representam caminhos ou processos facultativos.

#### 4.1.2. Experiências anteriores

As experiências anteriores do projeto METAPHOS (ainda não publicadas) foram realizadas com co-substratos puros (açúcar refinado, manteiga e albumina) em diferentes taxas de mistura e também com co-substratos reais. O conjunto dos testes realizados levou às seguintes observações:

- Excesso de acidificação (pH inferior a 3) leva à inibição do metabolismo das PAO e consequentemente à não liberação do P intracelular, a quantidade mais importante de P;
- Cargas de DQO/SVT elevadas (acima de 1,0 g/g) levam a excesso de acidificação;
- Co-substratos reais acidificam mais do que o previsto em função de sua composição bioquímica, se comparados com o modelo gerado por diferentes misturas de co-substratos puros;
- O pH ótimo para liberação do P intracelular das PAO está em torno de 6;
- Em pH acima de 4,5 ocorre a liberação do P intracelular mas parte deste precipita prontamente com íons de ferro e cálcio presentes na solução;
- Os melhores resultados em percentual de solubilização ocorreram com co-substratos cuja composição é predominantemente de carboidratos, em carga 0,5 gDQO/gSVT. Nestas condições observa-se um pico de pH ácido e de P dissolvido próximo à 48h de reação;
- O resultado anterior foi associado ao fato de que os açúcares permitem o rápido fornecimento de AGV às PAO e, principalmente, sua via metabólica de digestão leva a um pico de acumulação de ácido fórmico (Figura 5), o ácido mais forte entre os AGV após o ácido pirúvico. O ácido fórmico é então degradado (a via de degradação precisa ser estudada), fazendo com que o pH suba novamente e se estabilize.

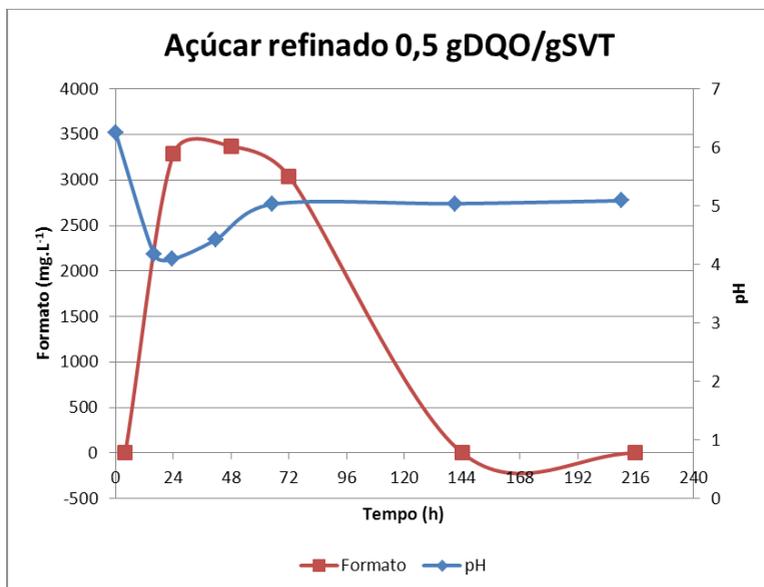


Figura 5: pico de acidez e a relação com acúmulo de ácido fórmico.

## 4.2. ANÁLISES

### 4.2.1. Sólidos

Os Sólidos Totais (ST), Sólidos Suspensos Totais (SST), Sólidos Voláteis Totais (SVT), Sólidos Suspensos Voláteis (SSV) e Sólidos Fixos Totais (SFT) foram determinados pelos *standard methods* (APHA, AWWA e WEF, 1998).

### 4.2.2. Caracterização das formas de fósforo

Experiências anteriores mostraram que mais de 80% do fósforo total do lodo de Rennes é residual, isto é, P intracelular ou mineral particulado não solúvel a pH 4,5 (como fosfatos de ferro). Visto que a caracterização completa demanda uma grande quantidade de tempo, foram apenas quantificados os P totais (PT) e P solúveis minerais (ortofosfatos), para acompanhar de forma prática a eficiência da solubilização do fósforo. A caracterização completa é

recomendada para a continuidade ao estudo de forma mais aprofundada.

#### 4.2.2.1. *Fósforo total em sólidos*

Para cálculo do PT presente no lodo e nos co-substratos, foram utilizadas as cinzas remanescentes após determinação dos SFT, isto é, os sólidos restantes após mineralização à 550°C.

Para cada lodo, foram feitos testes em triplicata onde 0,5g de  $K_2S_2O_8$  e 5 ml de solução 75% de  $H_2SO_4/HNO_3$  foram adicionados à 200 mg de cinzas. As amostras foram então agitadas e autoclavadas por 1,5 hora à 1 bar.

A solução resultante foi então diluída com água destilada em um balão volumétrico de 100 ml. A concentração em fósforo total foi feita então por espectrofotometria automatizada utilizando o equipamento Gallery da Thermo Schientific, método de referência 984366.

O fósforo total foi definido de acordo com a equação abaixo:

$$PT = \frac{PT_{sol,espec} \times SFT}{m_{cinzas} \times 10^5} \quad (5)$$

Onde:

PT: fósforo total ( $g.kg^{-1}$ )

$PT_{sol,espec}$ : resultado da medida em espectrofotometria dos PT solúveis ( $mg.L^{-1}$ )

SFT: sólidos fixos totais ( $g.kg^{-1}$ )

$m_{cinzas}$ : massa de cinzas aplicadas (g)

#### 4.2.2.2. *Fósforo total solúvel*

Para as amostras líquidas dos testes de separação as medidas em fósforo total solúvel foram feitas em duplicata onde 0,5g de  $K_2S_2O_8$  e 5 ml de solução 75% de  $H_2SO_4/HNO_3$  diluída à 1/10 foram adicionados à 5 ml de amostra, agitados e autoclavados por 1,5 hora à 1 bar.

Esta solução foi então diluída com água destilada em um balão volumétrico de 100 ml. A concentração em fósforo total foi feita então por espectrofotometria automatizada utilizando o equipamento Gallery da Thermo Schientific, método de referência 984366.

A partir deste resultado o fósforo total no lodo foi definido com a equação abaixo:

$$PT_{sol} = \frac{PT_{sol,espec} \times 100}{5} \quad (6)$$

Onde:

$PT_{sol}$ : fósforo total solúvel ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

$PT_{sol,espec}$ : resultado da medida em espectrofotometria dos PT solúveis ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

#### 4.2.3. Caracterização dos sobrenadantes

Todas as amostras de lodo bruto, diluído ou acidificado foram centrifugadas por 20 minutos à 4°C e 20.000 g, em tubos de 20 mL. Os sobrenadantes foram filtrados em membranas descartáveis de prolipropileno de 0,45 $\mu\text{m}$  e então caracterizados por cromatografia iônica (Metrohm 940 Profissional Vario IC):

- Cátions:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{N-NH}_4$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (coluna Metrosep C4 - 250/4,0);
- Ânions:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$  (coluna Metrosep A sup 5).

O ferro dissolvido total foi medido por espectrofotometria automatizada utilizando o equipamento Gallery da Thermo Schientific, método de referência 984326.

Nos sobrenadantes dos testes de separação foi também analisado o fósforo total solúvel ( $PT_{sol}$ ).

Uma fração de todas as amostras centrifugadas e filtradas foi estocada a -20°C para posterior determinação dos AGV, visto que o equipamento destinado à sua medição (cromatografia líquida de alta eficiência) encontrava-se em manutenção durante o período do estágio.

#### 4.2.4. Determinação da composição bioquímica

Os *standard methods* (APHA, AWWA e WEF, 1998) foram utilizados para determinação de DQOtotal, do teor de proteínas e de lipídeos. O teor em carboidratos foi determinado pela diferença entre os dois últimos.

### 4.3. CÁLCULOS REALIZADOS

#### 4.3.1. Carga de co-substrato

Os SVT são um indicador simples e de rápida determinação para a concentração em biomassa. Sendo assim, a carga de co-substratos ficou definida como:

$$DQO/SVT = \frac{DQO_{CS} \times m_{CS}}{SVT_{lodo} \times m_{lodo}} \quad (7)$$

Onde:

DQO/SVT: carga de co-substrato (g/g);

DQO<sub>CS</sub>: DQO total do co-substrato (g.kg<sup>-1</sup>);

SVT<sub>lodo</sub>: SVT do lodo (g.kg<sup>-1</sup>);

m<sub>CS</sub>: massa de co-substrato (kg);

m<sub>lodo</sub>: massa de lodo (kg).

#### 4.3.2. Fósforo total no reator

Para o cálculo do percentual de P dissolvido é necessário conhecer-se a concentração em fósforo total no reator (PT<sub>R</sub>), que resultada da adição do PT do lodo com o PT do co-substrato, frequentemente desprezível. A equação (8) foi utilizada para o cálculo de PT<sub>R</sub>.

$$PT_R = 1.000 \times \frac{PT_{lodo} \times m_{lodo} + PT_{CS} \times m_{CS}}{V_{\text{útil}}} \quad (8)$$

Onde:

PT<sub>R</sub>: fósforo total no reator (mg.L<sup>-1</sup>);

PT<sub>i</sub>: fósforo total do composto *i* (g.kg<sup>-1</sup>);

m<sub>i</sub>: massa aplicada do composto *i* (kg);

V<sub>útil</sub>: volume útil do reator (L), levando em conta o volume adicionado de co-substratos.

### 4.3.3. Taxa de solubilização de fósforo

A taxa de solubilização de fósforo foi calculada pela equação seguinte:

$$\%Psolub = \frac{[P-PO_4^{3-}]}{PT_R} \times 100 \quad (9)$$

Onde:

%Psolub: percentual de fósforo solúvel (%);  
 [P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]: concentração em P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg.L<sup>-1</sup>);  
 PT<sub>R</sub>: concentração em PT no reator (mg.L<sup>-1</sup>).

### 4.3.4. Eficiência do teste de separação

Para avaliação da eficiência dos testes de separação a seguinte fórmula foi aplicada:

$$ES_{Liq} = \frac{m_f}{m_i} \times \frac{1 - SST_{liq} \cdot 10^{-3}}{1 - SST_{lodo} \cdot 10^{-3}} \times 100 \quad (10)$$

Onde:

ES<sub>Liq</sub>: eficiência na separação de líquido (%);  
 m<sub>i</sub>: massa de lodo aplicada no teste (g);  
 m<sub>f</sub>: massa do líquido recuperado após filtração (g);  
 SST<sub>liq</sub>: SST do líquido separado (g.kg<sup>-1</sup>);  
 SST<sub>lodo</sub>: SST do lodo acidificado (g.kg<sup>-1</sup>).

### 4.3.5. Eficiência na cristalização de fosfatos

Para o calculo da eficiência na remoção de fosfato pela cristalização, foi aplicado o seguinte cálculo:

$$EE_{PO_4} = \left( 1 - \frac{[P-PO_4^{3-}]_f}{[P-PO_4^{3-}]_i} \right) \times 100 \quad (11)$$

Onde:

EE<sub>PO<sub>4</sub></sub>: eficiência na eliminação de fosfato (%);  
 [P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]<sub>i</sub>: concentração em P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> antes da cristalização (mg.L<sup>-1</sup>);  
 [P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>]<sub>f</sub>: concentração em P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> após a cristalização (mg.L<sup>-1</sup>).

#### 4.3.6. Eficiência na recuperação de fosfatos

A cristalização da estruvita e outros fertilizantes como o fosfato de cálcio implicam na redução da concentração em fosfatos, não de outras formas dissolvidas de P, por este motivo esta será a referência para eficiência global na recuperação de fosfatos:

$$ER_{PO_4} = ES_{Liq} \times \frac{[P-PO_4^{3-}]_f - [P-PO_4^{3-}]_i}{PT_R} \quad (12)$$

Onde:

$ER_{PO_4}$ : eficiência na recuperação P na forma de fosfato (%);

$ES_{Liq}$ : eficiência na separação de líquido (%);

$[P-PO_4^{3-}]_i$ : concentração em  $P-PO_4^{3-}$  antes da cristalização ( $mg.L^{-1}$ );

$[P-PO_4^{3-}]_f$ : concentração em  $P-PO_4^{3-}$  após a cristalização ( $mg.L^{-1}$ );

$PT_R$ : concentração em PT no reator ( $mg.L^{-1}$ ).

#### 4.3.7. Eficiência na recuperação de fósforo dissolvido total

Outras formas de fósforo dissolvido podem ser precipitadas, como polifosfatos de cadeia curta e formas orgânicas. Para o cálculo da em recuperação de fósforo dissolvido total, foi definido:

$$ER_{PTsol} = ES_{Liq} \times \frac{PT_{sol i} - PT_{sol f}}{PT_R} \quad (13)$$

Onde:

$ER_{PTsol}$ : eficiência na recuperação de P com relação ao PT (%);

$ES_{Liq}$ : eficiência na separação de líquido (%);

$PT_R$ : concentração em PT no reator ( $mg.L^{-1}$ );

$PT_{sol i}$ : concentração em PT dissolvido antes da cristalização ( $mg.L^{-1}$ );

$PT_{sol f}$ : concentração em PT dissolvido após a cristalização ( $mg.L^{-1}$ ).

#### 4.4. SUBSTRATO E CO-SUBSTRATOS

##### 4.4.1. Caracterização do lodo

O lodo utilizado para os testes foi oriundo da ETE de Rennes. O tratamento secundário desta estação é um processo de lodos ativados do tipo valas de oxidação, projetado para EBNR. A ETE aplica tratamento complementar de  $\text{FeCl}_3$  para garantir o limite exigido, principalmente no verão.

Os lodos foram caracterizados nas formas de sólidos, PT e foi realizada a caracterização iônica de seus sobrenadantes.

A Tabela 3 apresenta parte das características do lodo avaliadas para cada teste realizado durante o estágio. A Tabela 8 (APÊNDICE I) detalha todas as análises realizadas.

Tabela 3 - Caracterização resumida dos lodos aplicados.

	Teste bancada 1	Teste bancada 2	Acidific. Qmc. x Bio.	Teste piloto
<b>Origem do lodo</b>	ETE Rennes			
<b>Tratamento do P</b>	EBPR			
<b>Trat. complementar de P</b>	$\text{FeCl}_3$			
<b>Tipo de lodo</b>	Lodo ativado em excesso espessado e rediluído			
<b>Estocagem (4°C)</b>	Lodo fresco	~24h	~6h (QMC); ~24h (BIO)	72h
<b>Fator de diluição</b>	1/1,8	1/1,8	1/1,8	1/1,8
<b>pH</b>	6,80	6,80	6,60	6,40
<b>PT (g.kg<sup>-1</sup>)</b>	0,782	0,784	0,761	0,827
<b>P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>	11,975	78,060	NR	232,4 67

Estes valores tratam-se do lodo tal como no momento de lançamento dos testes.

Análises do lodo bruto coletado (LAE espessado) realizadas no mesmo dia da amostragem na estação mostram que a ETE de Rennes opera em estado estacionário, visto que a maioria dos parâmetros são aproximadamente constantes.

Pelos valores de PT e ST, o lodo de Rennes apresentou em média 3,01% de P na matéria seca, o que corresponde à faixa apresentada por BI, GUO e CHEN (2013).

Observa-se que a estocagem resulta numa fraca pré-acidificação do lodo, que ocasiona uma leve diminuição do pH (de cerca de 6,80 para 6,40). Porém, este tempo em anaerobiose foi suficiente para liberação de uma quantidade considerável de P. Percebe-se que o lodo diluído para o teste piloto já contava com cerca de 30% do fósforo total dissolvido.

#### **4.4.2. Caracterização dos co-substratos**

Os co-substratos foram selecionados para corresponder à realidade local da Bretanha (França). Sendo assim, foram escolhidos resíduos orgânicos urbanos ou resíduos agrícolas de culturas comuns da região.

Para os testes do estudo foram selecionados os seguintes co-substratos reais:

- Maçã;
- Cenouras;
- Soro de leite;
- Gordura de ETE;
- Resíduos orgânicos de restaurante industrial (coletivo/corporativo);
- Resíduos sólidos orgânicos urbanos (RSOU).

Os resíduos sólidos orgânicos urbanos, resíduos de restaurante coletivo, soro de leite e gordura de ETE estavam estocados à -20°C. As maçãs e cenouras foram compradas frescas para os testes. Todos os co-substratos sólidos foram criogenizados e triturados até a formação de uma mistura homogênea.

Os co-substratos foram caracterizados em DQO<sub>total</sub>, PT, teor de carboidratos, lipídeos e proteínas. A Tabela 9 (APÊNDICE II) apresenta os resultados de caracterização dos co-substratos.

Visto que a DQO dos co-substratos puros (açúcar, manteiga e albumina) é muito elevada, quantidades muito pequenas são

inseridas para satisfazer as cargas desejadas, resultando em um aumento desprezível no volume útil e no  $PT_R$ . Por isso, estes compostos não foram detalhadamente caracterizados.

A Figura 6 ilustra as concentrações em PT.

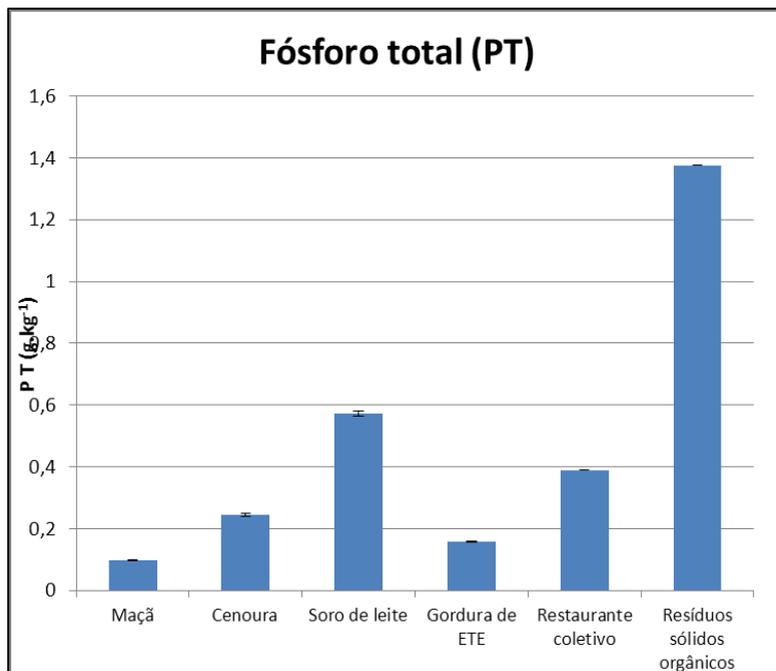


Figura 6: Teor em fósforo total (PT) dos co-substratos.

Percebe-se uma grande variância na quantidade de PT, destacando-se os resíduos sólidos orgânicos urbanos, que apresentam valores na mesma faixa do lodo ativado oriundo de EBPR, mostrando ser uma opção atrativa para reciclagem de P.

Nota-se que maçãs, cenouras e o soro de leite são principalmente compostos por carboidratos, devendo ser comparados aos resultados dos testes com sacarose (açúcar refinado).

A Figura 7 ilustra através de um diagrama ternário a composição bioquímica dos co-substratos.

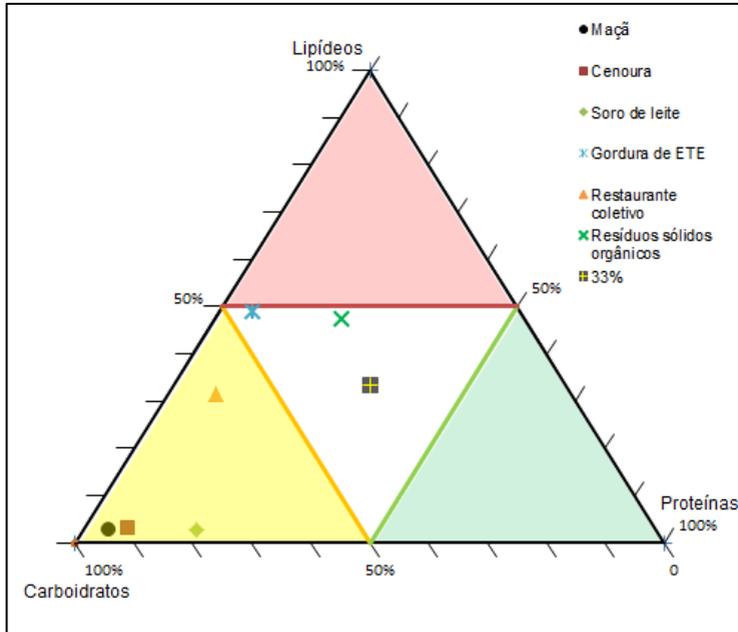


Figura 7: Composição bioquímica dos co-substratos em  $DQO/DQO_{total}$ .

#### 4.5. LANÇAMENTO DOS TESTES EM BANCADA E PILOTO

Os testes foram lançados antes da caracterização do lodo utilizado, por este motivo, segundo as medidas habituais do lodo rediluído da ETE de Rennes, a concentração em SVT de  $18,5 \text{ g.kg}^{-1}$  foi adotada para determinar a quantidade de co-substrato a inserir, em função das cargas em  $DQO/SVT$  desejadas. As cargas foram posteriormente recalculadas com os valores reais. As diferenças foram insignificantes. Foram utilizados os valores de DQO apresentados na Tabela 9.

#### 4.6. TESTE EM ESCALA BANCADA

##### 4.6.1. Configuração dos reatores

Os reatores utilizados são frascos do tipo Erlenmeyer com volume total de 1280 mL, preenchidos em 640 mL durante os testes. Duas placas de aquecimento com agitação magnética e com

capacidade para 6 reatores cada permitem a execução de 12 testes simultâneos. Entretanto, na maioria dos testes, um reator foi dedicado para o monitoramento da temperatura interna. A temperatura de reação foi fixada à 35°C, que corresponde à condição mesofílica, como a maior parte dos digestores anaeróbios na França (REVERDY *et al.*, 2012). Uma caixa isolada termicamente foi aplicada como cobertura para favorecer uma temperatura homogênea.

Os reatores foram fechados hermeticamente com tampas sépticas roscáveis, que permitem a inserção de agulhas para medida de pressão e a coleta ou injeção de gases, assim como a dosagem de reagentes. A atmosfera foi inertizada com nitrogênio gasoso durante 20 minutos. Torneiras de vidro foram adaptadas sob encomenda para permitir as amostragens sem abrir os reatores. A pressão interna gerada pela formação de gases garante que não há entrada de ar durante o processo. Para permitir uma agitação suficientemente homogênea (250 RPM), identificou-se que os ST do lodo devem ser inferiores a 30 g.kg<sup>-1</sup>, o que implica na necessidade de diluição do lodo espessado da estação de Rennes (ST de 45 a 50 g.kg<sup>-1</sup>). O fator de diluição foi fixado em 1/1,8, visto que os testes são lançados antes da determinação dos ST. A disposição do teste em escala bancada consta na Figura 8.



Figura 8: Configuração do teste em bancada

#### 4.6.2. Monitoramento dos reatores

Foram realizadas amostras diárias nas quais foram determinados pH, cátions ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{N-NH}_4$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) e ânions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{N-NO}_2^-$ ,  $\text{N-NO}_3^-$ ,  $\text{P-PO}_4^{3-}$ ) por cromatografia iônica, seguindo o método anteriormente descrito (4.2.3, p.36).

#### 4.6.3. Teste em bancada 1

Tendo em vista as observações apontadas nas experiências anteriores do projeto METAPHOS (4.1.2, p.33), o objetivo do teste em bancada 1 foi de permitir a liberação do P intracelular, durante as primeiras 48h e em seguida forçar uma acidificação complementar, de forma química ou biológica. Esta acidificação forçada foi feita quimicamente pela adição de ácido clorídrico (HCl, 12M) e biologicamente pela adição de açúcar refinado em duas cargas diferentes (0,2 e 0,5 gDQO/gSVT).

Foram lançados testes endógenos, mistura 33%, e co-substratos complexos reais. Os testes com mistura 33% foram aplicados com carga de 0,5 gDQO/gSVT. Os testes com co-substratos reais foram limitados à 0,2 gDQO/gSVT para evitar o excesso de acidificação após a aplicação de açúcar refinado, em carga 0,5g DQO/gSVT. A configuração de cada reator consta na Tabela 4.

Para os testes com a mistura de cada grupo bioquímicos a 33% da DQO cada, as frações em  $\text{DQO}/\text{DQO}_{\text{total}}$  para cada grupo foram recalculadas a partir das massas aplicadas de manteiga, açúcar e albumina. As diferenças foram consideradas desprezíveis.

Após 48h de reação, foram feitas amostras tal qual e amostras ajustadas quimicamente a pH 4, com exceção de R2, R3, R5 e R6 que correspondem até então aos mesmos testes que R1 ou R4. Também neste instante, uma amostra de R4 (endógeno) foi ajustada ao mesmo pH medido para R1 (33%) a fim de determinar se a diferença de P dissolvido entre os dois se daria exclusivamente por solubilização química do P (pela diferença de pH) ou também pelo fornecimento de AGV às PAO e consequente liberação do P intracelular com maior intensidade.

Tabela 4 - Configuração de lançamento - Teste bancada 1

<b>Reator</b>	<b>Co-substrato</b>	<b>Carga desejada (gDQO/gSVT)</b>	<b>Carga real (gDQO/g SVT)</b>	<b>PT<sub>R</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>R1</b>	33%	0,5	0,525	782,0
<b>R2</b>	33%	0,5	0,520	782,0
<b>R3</b>	33%	0,5	0,514	782,0
<b>R4</b>	Endógeno	0	0	782,0
<b>R5</b>	Endógeno	0	0	782,0
<b>R6</b>	Endógeno	0	0	782,0
<b>R7</b>	Restaurante	0,2	0,207	786,5
<b>R8</b>	RSOU*	0,2	0,204	796,5
<b>R9</b>	Soro de leite	0,2	0,198	833,4
<b>R10</b>	Gordura de ETE	0,2	0,205	764,6

\*RSOU – Resíduos sólidos orgânicos urbanos

Esta experiência é complexa e por isto foi resumida em forma de tabela (Tabela 10, APÊNDICE III)

Após as amostragens, todos os reatores foram abertos, as intervenções previstas na Tabela 10 foram realizadas e as atmosferas foram novamente inertizadas com nitrogênio gasoso.

#### 4.6.4. Teste em bancada 2

O objetivo principal do teste em bancada 2 foi de comparar maçãs e cenouras nas mesmas condições dos co-substratos utilizados em testes anteriores ainda não publicados. Até então somente os mesmos co-substratos utilizados no Teste em bancada 1 tinham sido testados, em diferentes cargas. Por este motivo, cada co-substrato foi aplicado nas mesmas cargas dos testes anteriores: 0,2, 0,5, 1,0 e 1,5 gDQO/gSVT.

O reator 8 (cenoura a 1,5 gDQO/gSVT) não foi lançado pois para se atingir a quantidade de co-substrato necessária, exceder-se-ia 30% em massa da quantidade de lodo aplicada.

Tabela 5 - Configuração de lançamento - Teste bancada 2

<b>Reator</b>	<b>CS*</b>	<b>Carga desejada (gDQO/gSVT)</b>	<b>Carga real (gDQO/gSVT)</b>	<b>PTR (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>R1</b>	Maçã	0,2	0,198	778,74
<b>R2</b>	Maçã	0,5	0,503	752,63
<b>R3</b>	Maçã	0,9	0,884	722,65
<b>R4</b>	Maçã	1,5	1,464	681,96
<b>R5</b>	Cenoura	0,2	0,213	772,16
<b>R6</b>	Cenoura	0,5	0,487	743,50
<b>R7</b>	Cenoura	0,9	0,854	709,55
<b>R8</b>	Cenoura	1,5	Não realizado	
<b>R9</b>	Maçã	0,9	0,488	753,86
<b>R10</b>	Endógeno	0	0	796,86
<b>R11</b>	Endógeno	0	0	796,86

\*CS: Co-substrato

Neste teste foram realizadas amostras diárias durante 5 dias de operação. Cada amostra foi acidificada a pH 4 (com HCl, 12M) visando testar a acidificação química complementar também para os novos co-substratos. A configuração de lançamentos dos reatores encontra-se na Tabela 5.

Um segundo reator endógeno (R10) e um segundo reator com maçã em carga 0,9 gDQO/gSVT (R9) foram lançados com o objetivo de ajustá-los à pH 4 após 48h de reação, de forma similar ao Teste em bancada 1.

Porém, R10 alcançou o pH 4 biologicamente, dispensando o ajuste químico previsto. Sua operação foi mantida configurando uma duplicata do R3.

Inicialmente, previu-se a realização de diversas amostras nas primeiras 24h, quando há a maior variação de pH, o que não foi possível pelo longo tempo necessário para as amostragens, que incluem uma série de ajustes químicos e diversas centrifugações de 20 minutos cada. Por este motivo, existem dois pontos próximos de amostragem - após 20,5h de reação e após 24h - que correspondem ao início e ao fim de um período vespertino.

#### **4.6.5. Acidificação química x Acidificação biológica**

Um teste de acidificação química do LAE de Rennes foi realizado. O objetivo deste teste foi comparar a acidificação química com a biológica e, para isto, comparou-se a aplicação de um ácido forte (HCl 12M) com um teste de fermentação em escala bancada, lançado em duplicata. As características do lodo aplicado encontram-se na Tabela 3 de forma parcial e todas as análises realizadas no APÊNDICE I.

No teste de acidificação biológica, foi aplicada uma carga de açúcar refinado na carga ótima segundo as experiências anteriores (4.1.2, p.33), de 0,5 gDQO/gSVT. A amostragem foi realizada após 48h de reação.

Para a análise da acidificação química em diferentes pH, previu-se atingir os pH 6,0, 5,0, 3,5 e 2,0. Uma solução de HCl 12M foi aplicada no lodo agitado à 250 RPM. As amostragens foram realizadas quando o pH apresentou-se estável por 15 minutos.

As análises dos sobrenadantes centrifugados e filtrados limitaram-se à medição do pH e à caracterização dos ânions por cromatografia iônica, para medida dos fosfatos.

### **4.7. PILOTO DE ACIDIFICAÇÃO BIOLÓGICA**

O objetivo do teste em escala piloto foi a produção de quantidades suficientes de lodo acidificado para os testes de separação e cristalização. Foram selecionados co-substratos variados com ajuda do diagrama da Figura 7. O açúcar refinado foi utilizado, pois é considerado o co-substrato de maior desempenho, representando uma referência para os demais. Entretanto, o motor de agitação deste reator apresentou falhas, tendo ficado inoperante durante períodos desconhecidos. A falta de agitação implica na sedimentação da biomassa ativa e conseqüentemente num mau contato com os substratos e co-substratos, o que implica numa perda de eficiência que ficou evidente nos resultados.

#### **4.7.1. Configuração do piloto**

O piloto adaptado era originalmente utilizado para digestão de esterco de porco. O sistema consiste em 6 reatores com volume útil

de 4L, aquecidos em banho Maria com termostato, equipados com agitadores (mantidos a 250 RPM), sensores de temperatura, sondas pH e redox e operados em batelada. A temperatura no interior dos reatores foi mantida a 35 °C, como nos testes anteriores.

Cada reator é equipado com duas válvulas de amostragem, uma superior e outra de fundo. As amostragens foram feitas pelas válvulas de fundo e os primeiros 100 ml (aproximadamente) foram descartados para evitar amostras não representativas.

Cada reator possui duas saídas de gás, sendo uma para amostragem e outra para medição de volume de gás produzido.

Os reatores foram alimentados com LAE espessado (ETE Rennes) e diluído com água da torneira num fator de diluição 1/1,8. A diluição foi mantida para replicar as mesmas condições dos testes anteriores realizados em escala bancada, cujas barras de agitação magnética não eram capazes de agitar o lodo espesso tal como retirado da ETE.

A reativação do piloto, feita no fim do estágio, não permitiu realizar todas as manutenções necessárias a tempo. Sendo assim, a experiência foi lançada sem as sondas pH e redox *on-line* e sem quantificação e caracterização de gases.

A tubulação para caracterização de gases foi retirada e suas saídas foram devidamente vedadas. Cada contador individual de gás foi substituído por garrafas preenchidas com água concebidas especialmente para permitir a saída de gases, mas, simultaneamente, garantir uma pressão interior nos reatores e evitar a entrada de ar atmosférico.

#### **4.7.2. Parâmetros de monitoramento do teste em escala piloto**

Os pilotos foram amostrados e monitorados conforme o plano esquematizado na Figura 42 (APÊNDICE IV).

Foram realizadas amostras diárias (24, 48, 96, 120 e 140h) cuja metodologia de avaliação foi idêntica aos testes em bancada: pH da amostra e caracterização iônica do sobrenadante centrifugado. Amostras dos sobrenadantes foram congeladas a -20°C para posterior determinação dos AGV.

No último dia de operação, todo o lodo acidificado foi coletado para os testes de separação e cristalização descritos a seguir.

A Tabela 6 apresenta a configuração de lançamento da experiência em escala piloto, as cargas de co-substrato aplicadas e as concentrações em fósforo total em cada reator.

Tabela 6- Configuração de lançamento - Teste em escala piloto

<b>Reator</b>	<b>Co-substrato</b>	<b>Carga desejada (gDQO/gSVT)</b>	<b>Carga real (gDQO/gSVT)</b>	<b>PT<sub>R</sub> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>R1</b>	Endógeno	0	0	827,03
<b>R2</b>	Cenoura	0,5	0,525	769,80
<b>R3</b>	Restaurante	0,5	0,534	814,46
<b>R4</b>	Açúcar refinado	0,5	0,536	820,47
<b>R5</b>	RSOU*	0,5	0,532	841,78

\*RSOU – Resíduos sólidos orgânicos urbanos

#### 4.8. SEPARAÇÃO DO LÍQUIDO ENRIQUECIDO EM FÓSFORO

É necessário separar a fase líquida e sólida do lodo acidificado para os testes de cristalização. Quanto maior o percentual de líquido recuperado, ou, em outras palavras, maior o desaguamento do lodo, mais nutrientes podem ser recuperados para a cristalização.

A fim de realizar os primeiros testes de separação, desejava-se testar decantação, filtração e centrifugação, cada um destes com e sem a aplicação de polímero. Porém, ensaios preliminares descartaram filtração sem polímero e decantação.

##### 4.8.1. Polímero

Diferentes concentrações foram testadas para aplicação de uma solução contendo 50,0 g.L<sup>-1</sup> do polímero ZETAG® 8140, que é composto por poliacrililada, produzida por acrilamida e um monômero acrílico catiônico. Ficou fixado o valor de 10 g de solução por litro de lodo, concentração determinada em testes preliminares.

As massas aplicadas de solução polímero foram anotadas para o cálculo da concentração real.

Com as amostras de lodo em béqueres, a aplicação de polímero foi feita numa balança tarada. Após a aplicação da massa desejada, o lodo foi agitado fortemente por cerca de 1 minuto e após cerca de 3 minutos em agitação lenta, para permitir a formação de flocos.

A Figura 9 apresenta o aspecto do lodo acidificado após a aplicação do polímero nas condições descritas acima, em testes preliminares.

#### 4.8.2. Filtração

Para a filtração utilizou-se uma peneira em aço inox para ensaios de granulometria de 0,350 mm, porosidade semelhante aos filtros esteira, comuns para desaguamento de lodo em ETE. Testes preliminares descartaram a hipótese de filtração sem aplicação de polímero. Cerca de 200 g de lodo com polímero foram despejados e espalhados pela peneira, que foi agitada manualmente de forma a permitir a coleta do líquido filtrado.

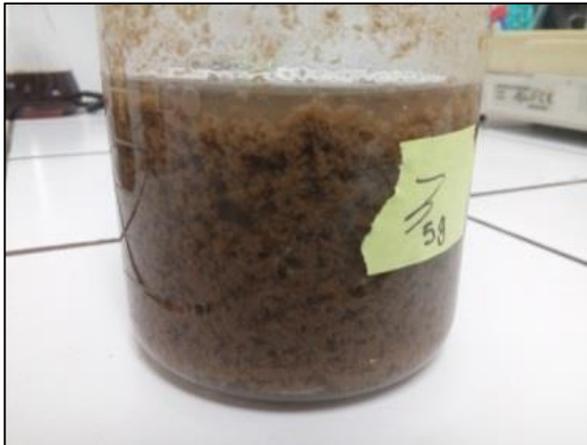


Figura 9: Exemplo de lodo acidificado após aplicação de polímero.

#### 4.8.3. Centrifugação

A centrifugação para os testes de separação foi realizada a 10.000 g, 20°C e 10 minutos, com e sem a aplicação de polímero e com cerca de 500 mL de lodo acidificado.

É importante ressaltar que a centrifugação utilizada para as amostras diárias é muito mais potente. Esta última é realizada em tubos de 20 mL, 20.000 g e 4°C.

#### 4.8.4. Métodos de avaliação

Em todos os testes as massas de lodo aplicada e as massas de líquido recuperado foram medidas para o cálculo do percentual de recuperação (Fórmula 10). O sólido retido foi coletado e estocado a -20°C para futuras análises de BMP e formais totais (P, Mg, Ca).

Para cada amostra de líquido separado foi determinada a concentração em SST, a caracterização iônica e a concentração em fósforo dissolvido total (PT<sub>sol</sub>).

### 4.9. CRISTALIZAÇÃO

Após os testes de separação, os ensaios em escala bancada de cristalização se deram na seguinte sequência: dosagem de MgCl<sub>2</sub>, ajuste de pH, centrifugação, morfogrametria ótica, centrifugação, caracterização das amostras. Não foram realizados testes de cristalização com os líquidos separados por filtração, pois não foram obtidos volumes suficientes para tal.

#### 4.9.1. Dosagem de MgCl<sub>2</sub>

Os testes de cristalização foram feitos antes da caracterização iônica de cada amostra de líquido separado. Sendo assim, para realizar a dosagem de MgCl<sub>2</sub> concentrações iniciais em Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> foram adotadas com base em resultados anteriores. Os valores estabelecidos foram 400 mg.L<sup>-1</sup> e 80 mg.L<sup>-1</sup> respectivamente.

Uma solução de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Sigma–Aldrich > 99%) foi preparada à 30 g.L<sup>-1</sup>, o que representa 3,56% de Mg<sup>2+</sup> em massa.

Visando uma razão Mg:Ca de 2:1, calcula-se que para um volume de 150 mL de líquido separado deve-se adicionar 1,96 g de solução. Este valor foi arredondado e 2 mL da solução de MgCl<sub>2</sub> foram adicionados com uma pipeta automática. As razões molares finais foram posteriormente recalculadas com os valores obtidos pela caracterização iônica.

#### **4.9.2. Ajuste de pH**

Para realizar a cristalização de forma padronizada, os líquidos separados foram colocados em rotação lenta (80 RPM) e o pH foi ajustado com NaOH 32% (a mesma solução utilizada para o método de NTK).

Um pH de aproximadamente 8,2 foi visado afim de permitir a cristalização da estruvita mas evitar a formação de formas cálcicas de fosfato como a apatita, que se forma em pH acima de 9,5 segundo DOYLE e PARSONS (2002).

A solução de NaOH foi adicionada lentamente até que uma estabilização do pH fosse observada, indicando o fim dos processos de nucleação (WU e BISHOP, 2004). Por outro lado, esta metodologia simplificada teoricamente não permite um devido crescimento dos cristais.

#### **4.9.3. Análise de morfgranulometria ótica**

Nas análises de morfgranulométrica ótica (equipamento Flowcell FC200M, Occhio S.A.) não é possível utilizar diretamente a solução produzida anteriormente nos testes de cristalização, pois são geradas imagens saturadas em partículas, que distorcem as análises quantitativas realizadas por algoritmos computacionais.

Para solucionar este problema, guardou-se uma pequena amostra da solução (apelidada de amostra bruta) e centrifugou-se o volume principal, gerando um sobrenadante puro que possui o mesmo estado de equilíbrio no qual os sólidos e cristais estavam submetidos anteriormente. Pôde-se então aplicar pequenas quantidades sucessivas da amostra bruta guardada, realizando-se análises morfgranulométricas após cada dosagem. Anotando-se a massa de solução bruta aplicada em cada análise, observou-se uma tendência linear praticamente perfeita entre a massa aplicada e a quantidade de partículas contadas nas imagens pelo algoritmo. Parâmetros são inseridos para que sejam contadas somente partículas com o aspecto desejado e, também, podem-se realizar tratamentos manuais. Com a inclinação desta curva é possível determinar-se a concentração em partículas/cristais da amostra bruta. Esta análise não foi realizada no período do estágio e portanto não será apresentada.

A solução final resultante foi recentrifugada (centrifugação 2) para caracterização do sobrenadante (caracterização iônica e  $PT_{sol}$ ).

#### **4.9.4. Métodos de avaliação na cristalização**

Visto que não foram feitas as análises morfologramétricas, nem caracterização do material precipitado. As fórmulas 11, 16 e 17 serão aplicadas para avaliar os resultados de cristalização no presente estudo. Trata-se de uma análise mais superficial.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. ACIDIFICAÇÃO QUÍMICA X ACIDIFICAÇÃO BIOLÓGICA

Os resultados em  $P-PO_4^{3-}$  do teste de acidificação química (HCl 12M) em comparação com a acidificação biológica (48h de reação e 0,5 gDQO/gSVT de açúcar refinado) encontram-se na figura abaixo (Figura 10).

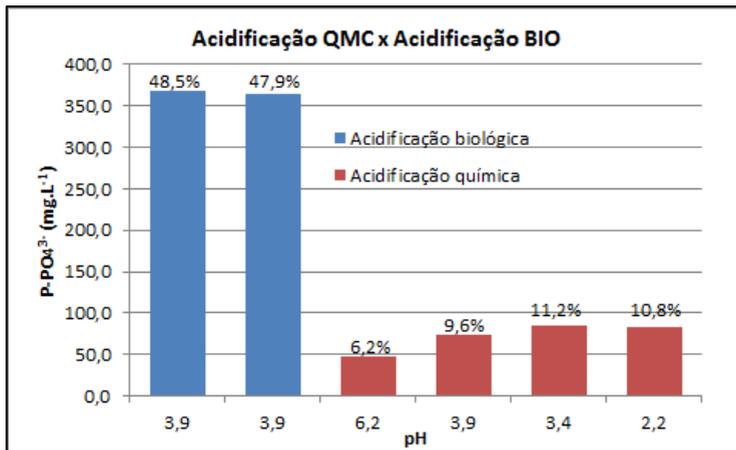


Figura 10: resultado do teste comparativo entre acidificação química e biológica

O resultado é condizente com outros testes não publicados realizados pelo Irstea: a acidificação biológica dissolveu cerca de 50% do P e a química cerca de 10%. Entretanto, este resultado não é condizente com o processo Stuttgart, apresentado anteriormente, que afirma recuperar cerca de 75% do fósforo total mas que, por sua vez, é aplicado em lodos digeridos, o que limita uma comparação direta.

Os testes de acidificação química são extremamente sensíveis à estocagem do lodo, que força um ambiente anaeróbio e consequentemente a liberação de fósforo dissolvido pelas PAO. Esse fósforo pode reprecipitar com cátions presentes na solução mas será solubilizado conforme o pH for sendo reduzido e o equilíbrio de dissolução for sendo alterado.

No presente teste, a amostragem do lodo foi feita numa manhã e o teste químico na tarde do mesmo dia, totalizando menos de 6h de estocagem.

## 5.2. EVOLUÇÃO DO pH E DA CONCENTRAÇÃO EM FOSFATO

### 5.2.1. Teste em escala bancada 1

#### 5.2.1.1. *Teste endógeno e co-substratos puros (mistura 33%)*

O comportamento de cada reator com relação à evolução do pH é apresentado Figuras 11 e 14. A evolução da concentração em  $P-PO_4^{3-}$  consta nas Figuras 12 e 15.

Na Figura 11, as legendas estão separadas pela intervenção aplicada no momento indicado (48h). R1 e R4 sofreram ajuste químico com HCl 12M, R2 e R5 receberam açúcar refinado em carga de 0,2 gDQO/gSVT e R3 e R6 receberam carga de 0,5 gDQO/gSVT.

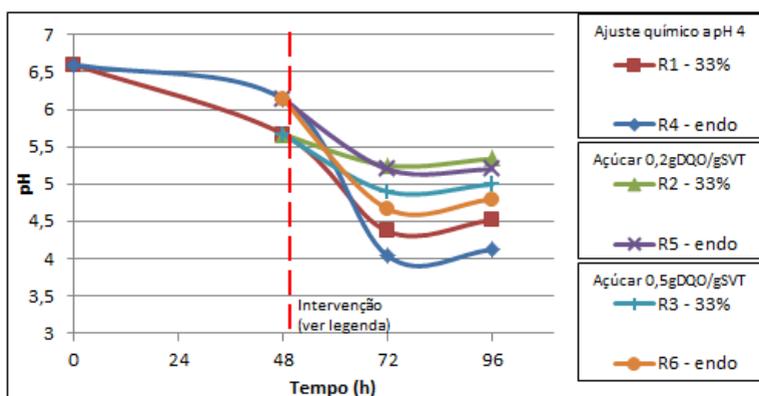


Figura 11: Evolução do pH em teste comparativo entre acidificação química e biológica após 48h de reação. Testes endógenos e com mistura de co-substratos puros.

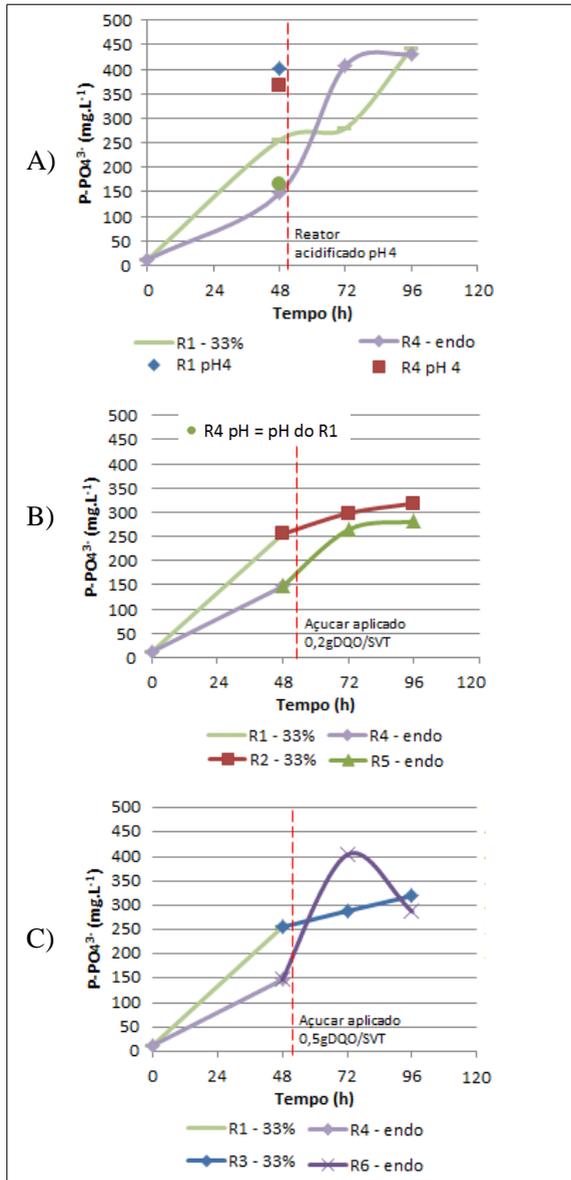


Figura 12: Evolução do fosfato em teste comparativo entre acidificação química e biológica após 48h de reação. Testes endógenos e mistura de co-substratos puros. A) R1 e R4. B) R2 e R5. C) R3 e R6.

Nas Figura 11 e Figura 12, observa-se que o teste endógeno apresenta desempenho inferior em termos de pH e de P dissolvido antes das intervenções. Após as acidificações, químicas ou biológicas, os resultados foram variados.

Observa-se na Figura 12 A) que o ajuste químico do pH de R4 ao mesmo pH de R1 apresentou resultados desprezíveis em termos de solubilização de P, o que indica que neste reator, durante as primeiras 48h, houve relargagem de P intracelular das PAO, intensificado pela produção de AGV durante a degradação anaeróbia dos co-substratos. Por outro lado, com ambas as amostras acidificadas quimicamente a pH 4, o resultado é similar, embora R1 também possua desempenho superior. O resultado deste teste específico está ilustrado na figura abaixo.

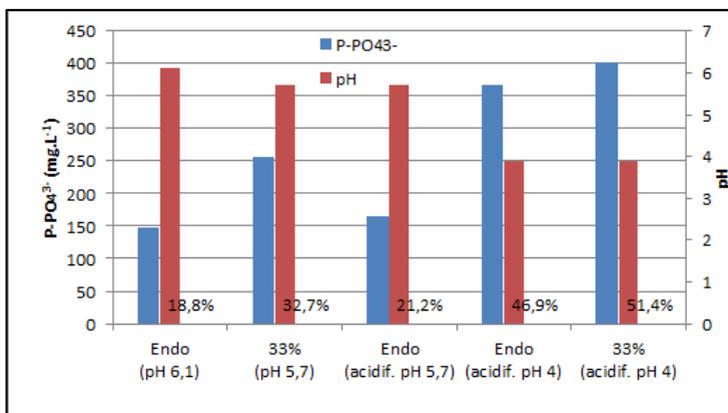


Figura 13 - Influência da aplicação de co-substratos. Reatores R1 e R4.

Após a acidificação em pH4 (em 48h), R1 permaneceu constante em P dissolvido com relação à amostragem seguinte (em 72h). Supõem-se que neste momento houve um consumo biológico de P, frequentemente observado após o pico entre 24 e 48h, que foi compensado pela solubilização química, mantendo o P dissolvido constante. Uma redução de P dissolvido sem aumento do pH, configurando um possível consumo biológico pode ser verificada nas figuras 20 e 21 para os reatores em carga de co-substrato de 0,2g DQO/gSVT.

Na Figura 12 C), observa-se que o reator endógeno R6 solubilizou mais P e atingiu um pH ligeiramente mais ácido (Figura

11) após a carga de açúcar, indicando que possivelmente a degradação do açúcar refinado ocorreu mais rapidamente sem a presença de outros co-substratos mais complexos.

### 5.2.1.2. *Co-substratos reais*

As Figura 14 e Figura 15 apresentam os resultados de pH e  $P-PO_4^{3-}$  para os testes com co-substratos reais. O traço vermelho indica aplicação de açúcar refinado em carga 0,5g DQO/SVT.

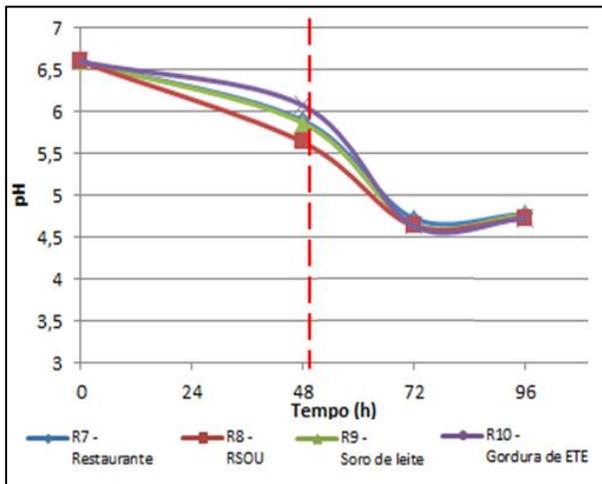


Figura 14: Evolução do pH no teste de acidificação biológica forçada após 48h de digestão. Testes com co-substratos reais.

### 5.2.1. Teste em escala bancada 2

As Figuras 16, 17, 18 e 19 apresentam os resultados de evolução do pH e  $P-PO_4^{3-}$  para o teste em escala bancada 2, realizado com o objetivo principal de avaliar maçãs e conouras como co-substratos.

Alguns pontos foram omitidos dos resultados, pois as respectivas amostras de controle da cromatografia iônica (adquiridas de laboratório externo) excederam o erro tolerável de 5%.

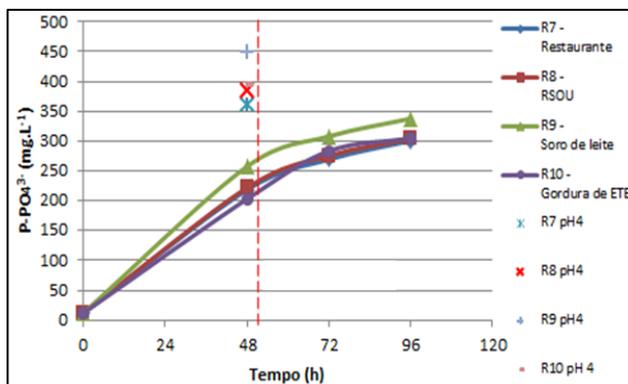


Figura 15: Evolução da concentração em fosfato no teste de acidificação biológica forçada após 48h de digestão . Testes com co-substratos reais.

### 5.2.1.1. *Teste endógeno*

Nas Figura 16 e Figura 17, localizadas abaixo, verifica-se novamente que quando acidificado a pH 4 o teste endógeno apresenta resultados similares aos reatores com aplicação de co-substratos (Figura 18).

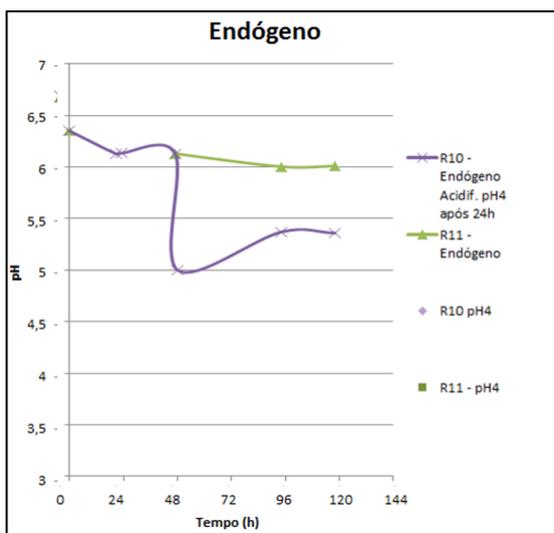


Figura 16: Evolução do pH. Acidificação de R10 à pH 4 após 48h de reação. Testes endógenos.

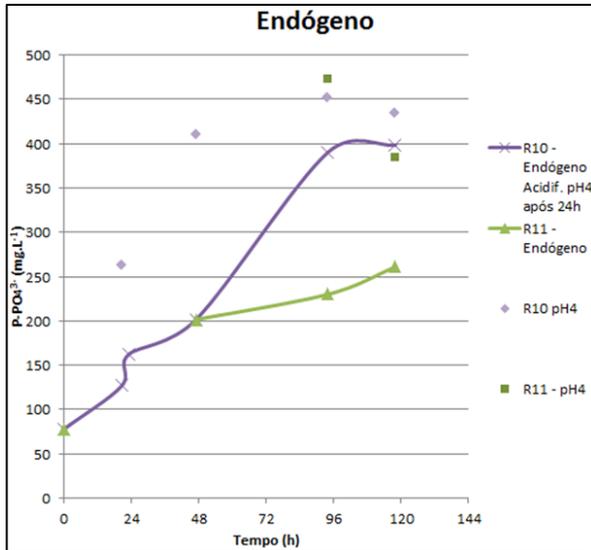


Figura 17: Evolução da concentração em fosfatos. Acidificação de R10 à pH 4 após 48h de reação. Testes endógenos

Na Figura 17, a amostra acidificada de R10 a pH 4 no mesmo momento da acidificação do reator, mostra que a solubilização se deu de forma brusca, e não gradual como indicado pela extrapolação linear realizada pelo *software* Microsoft Excel. Neste mesmo gráfico, verifica-se também que as concentrações das amostras acidificadas a pH 4 acompanham a evolução da concentração das amostras tal qual, indicando mais uma vez a importância da solubilização do P intracelular.

### 5.2.1.2. Co-substratos em diferentes cargas

Assim como no teste endógeno, cada amostra foi acidificada a pH 4, porém este ajuste foi desnecessário para os co-substratos em carga de 0,9 e 1,5 gDQO/gSVT, que atingiram este valor já em 24h de reação.

Os resultados para maçãs e cenouras encontram-se nas figuras abaixo (Figura 18 e Figura 19).

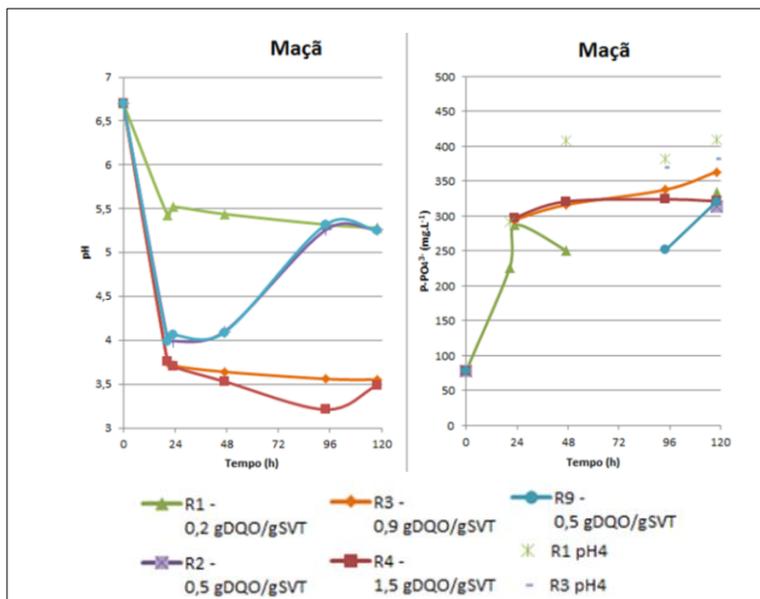


Figura 18: Evolução do pH e da concentração em fosfatos. Maçãs como co-substrato em diferentes cargas.

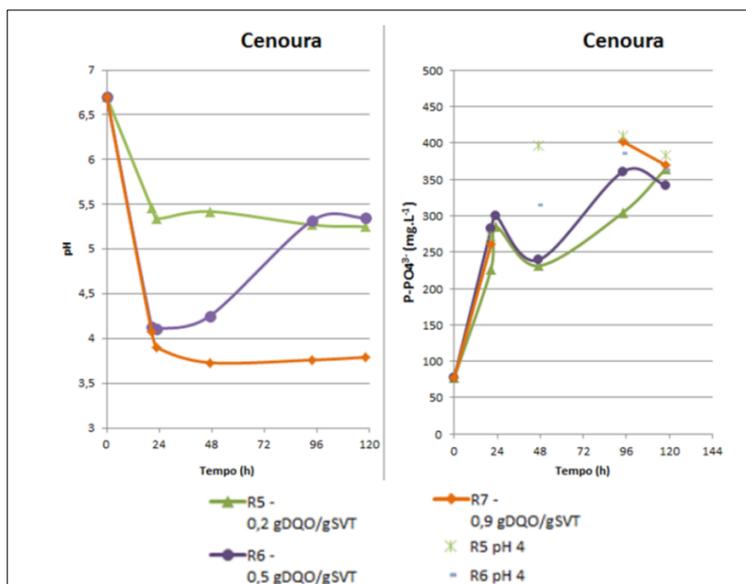


Figura 19: Evolução do pH e da concentração em fosfatos. Cenouras como co-substrato em diferentes cargas

### 5.2.2. Teste em escala piloto

Os resultados em pH e fosfatos dos testes em escala piloto (4L) encontram-se nas Figura 21 e Figura 21.

É importante ressaltar novamente que o teste com açúcar, previsto para ser referência aos demais, passou por paradas de agitação devido à falhas de contato elétrico no motor. Por este motivo, seus resultados na evolução das concentrações dos íons analisados foram omitidos.

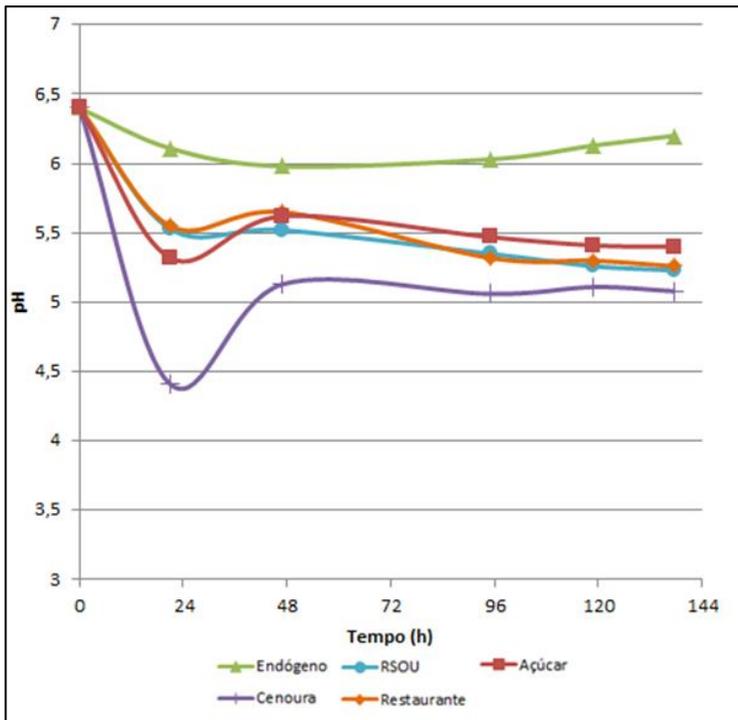


Figura 20: Evolução do pH - diferentes co-substratos em carga de 0,5 gDQO/SVT. Teste em escala piloto (4L).

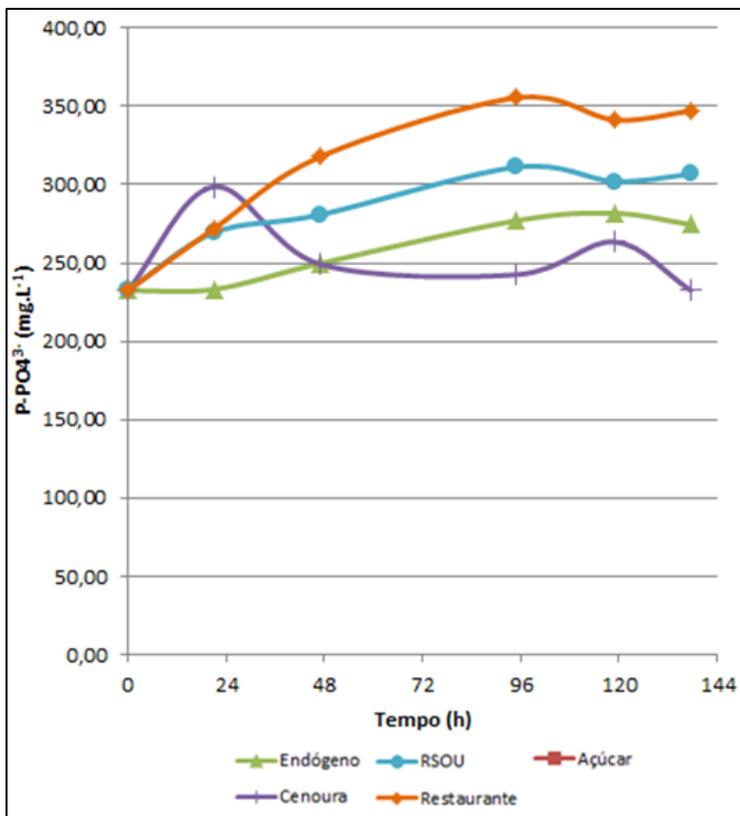


Figura 21: Evolução da concentração em fosfatos - diferentes co-substratos em carga de 0,5 gDQO/SVT. Teste em Escala piloto (4L).

Os resultados mostram mais uma vez que um co-substrato açucarado é o mais eficiente em termos de acidificação, sendo que o pico de acidez pelo acúmulo de ácido fórmico foi também observado. Entretanto, ocorreu uma inversão na solubilização de P: o reator com cenouras (R2) passa a ter menos P dissolvido, até mesmo que o teste endógeno. Esta inversão foi observada anteriormente e é condizente com o comportamento apresentado na Figura 38.

De forma global, os resultados ligeiramente inferiores, chegando a 44% de P dissolvido para os resíduos de restaurante, podem estar relacionados com a não intertização da atmosfera no momento de lançamento, o que acelera o estado de anaerobiose.

O principal objetivo deste teste foi a produção de lodos acidificados em quantidade suficiente para os testes de separação e cristalização, portanto não há conclusões significantes a serem apresentadas.

### 5.3. EVOLUÇÃO DOS CÁTIONS ANALISADOS

A evolução dos cátions  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{NH}_4^+$  ao longo do teste em escala bancada 2 e do teste em piloto encontram-se nos APÊNDICE V e APÊNDICE VI respectivamente. Os resultados para o teste em escala bancada 1 não foram apresentados pois assemelham-se ao teste 2 e se passam num curto espaço de tempo.

De forma geral observou-se que os íons  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  permaneceram estáveis, principalmente o primeiro. Para o metabolismo das PAO, é possível encontrar na literatura razões de unidade de K por unidade P liberados (assim como para Mg) (BARAT *et al.*, 2005). Mas, globalmente, não foi identificado relação entre as concentrações de potássio e fosfatos. Em próximos estudos cada reator poderá ser avaliado de forma individual.

### 5.4. INFLUÊNCIA DO pH

Tendo em vista a importância das razões molares para a precipitação da estruvita e que a redução do pH altera o equilíbrio de dissolução, afetando todas as formas particuladas presentes, decidiu-se verificar a relação deste parâmetro com os íons analisados. Os resultados mais expressivos encontram-se abaixo.

#### 5.4.1. Concentração em fosfatos

O resultado encontrado para relação entre fosfato e pH foi de acordo com o esperado: existe uma relação linear negativa, mas esta depende das formas iniciais e, portanto, do lodo, da carga e do tipo de cada co-substrato aplicado. Considerando que em todo os testes o lodo aplicado possui a mesma origem e características similares, está é uma variável que pode ser descartada. Por outro lado, o tempo de estocagem é de elevada importância para os resultados, o que já foi abordado.

A Figura 22 mostra que para o teste em escala piloto, uma análise que há uma correlação entre pH e fosfatos se a análise é feita para os

reatores individualmente. Uma regressão linear com  $R^2 > 0,8$  foi encontrada. Entretanto, somente para os testes com resíduos orgânicos mais complexos: resíduos de restaurante e resíduos sólidos orgânicos urbanos. Não foi elaborada explicação para este fenômeno.

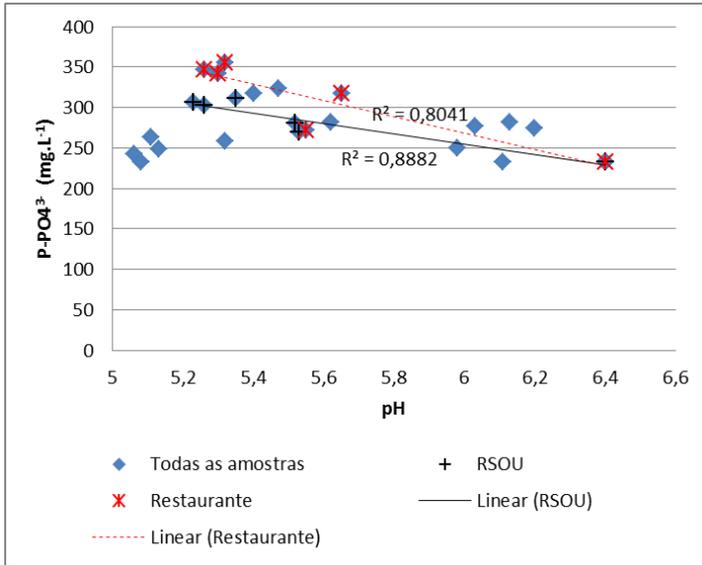


Figura 22: Concentração em P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em função do pH

#### 5.4.2. Amônio

Também para o íon amônio, não há uma tendência global para a sua concentração em função do pH. É possível encontrar configurações de reações que não apresentam nenhuma correlação de linearidade e outras, como as apresentadas abaixo (Figura 11), em que uma linearidade é encontrada.

Para os resíduos de restaurante e para os resíduos sólidos orgânicos urbanos, não só é encontrada uma regressão quase idêntica, mas dessa vez há uma grande repetibilidade dos valores, quase sobrepostos. Ambos os resíduos são os mais abundantes em NTK e amônio (Tabela 9) e ambos atingiram os valores mais elevados de NH<sub>4</sub><sup>+</sup> no teste em escala piloto.

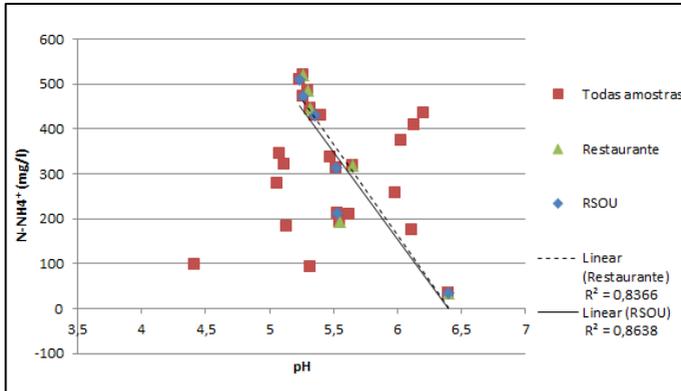


Figura 23: Correlação entre pH e íon  $\text{N-NH}_4^+$ . Teste em escala piloto.

### 5.4.3. Magnésio

O íon magnésio possui uma correlação elevada com o pH mesmo agrupando todas as amostras de acidificação de LAE com diferentes co-substratos, com excessão do teste em bancada 1, que foi realizado com uma maior variedade de configurações e num menor espaço de tempo. As figuras abaixo mostram as regressões ora lineares ora polinomiais de segunda ordem com um pH de máximo em torno de 4.

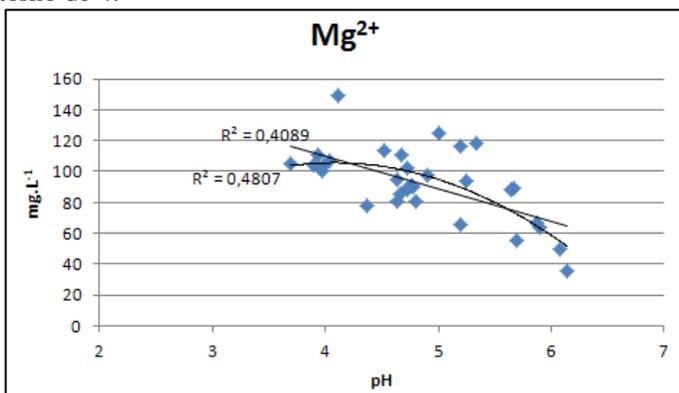


Figura 24: Íon magnésio em função do pH. Teste em escala bancada 1.

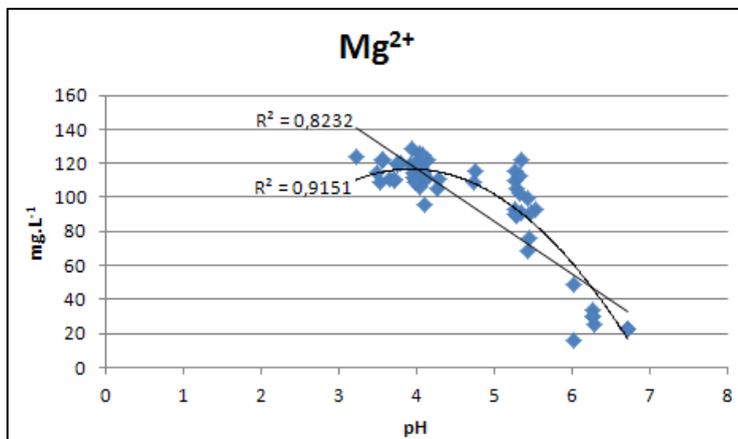


Figura 25: Íon magnésio em função do pH. Teste em escala bancada 2.

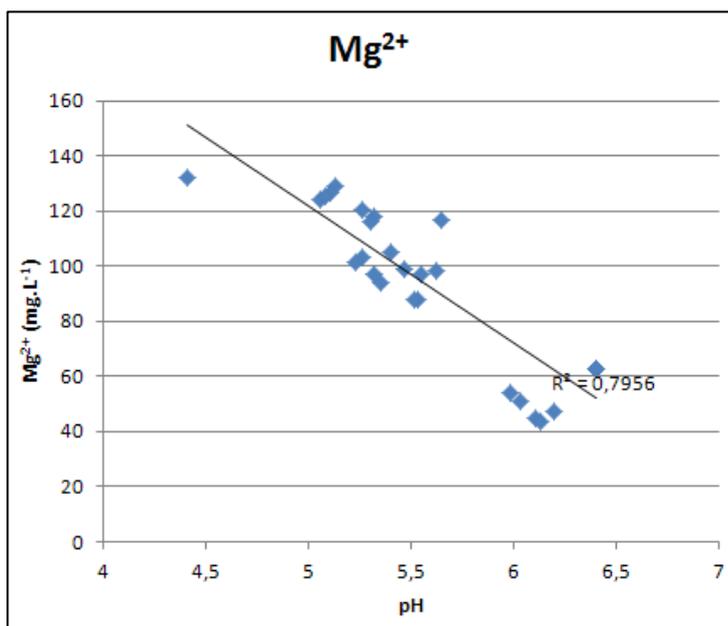


Figura 26: Íon magnésio em função do pH. Teste em escala piloto.

Na Figura 26, a regressão linear foi mantida pois a melhor regressão polinomial aproximava-se de uma reta. Entretanto, é possível forçar uma regressão polinomial de segunda ordem com um

pH de máximo novamente próximo de 4 e obter  $R^2=0,78$ , muito próximo do indicado na figura.

#### 5.4.4. Cálcio

O íon cálcio, do mesmo grupo dos metais alcalinos-terrosos que o magnésio, também possuem uma correlação elevada com o pH em todos os testes realizados e considerando todas as amostras. As figuras abaixo ilustram as regressões realizadas. Mais uma vez, encontra-se um pH de máximo em torno de 4.

As figuras a seguir apresentam os resultados de  $\text{Ca}^{2+}$  em função do pH para todas as amostras dos diferentes testes realizados.

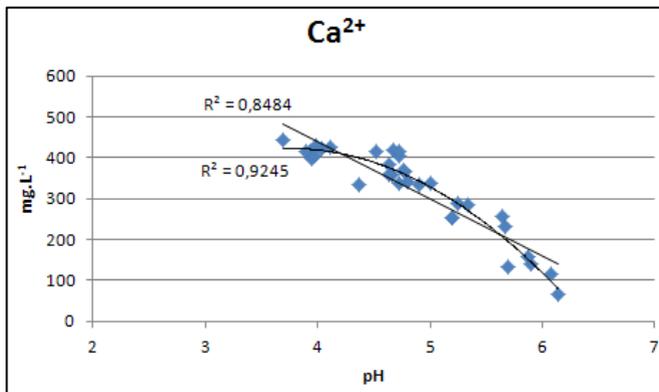


Figura 27: Íon cálcio em função do pH. Teste em escala bancada 1.

#### 5.4.1. Ferro dissolvido total

Entre os íons analisados, o ferro dissolvido é muito correlacionado com o pH, o que está evidente no exemplo abaixo de evolução do Fe ao longo do teste em escala bancada 2 (Figura 30), e também nas curvas apresentadas na Figura 31.

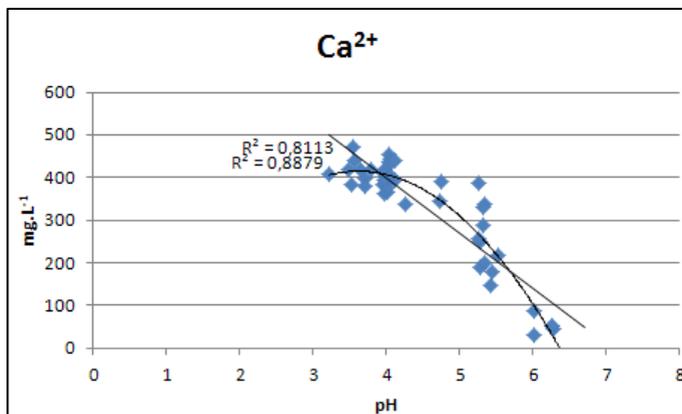


Figura 28: Íon cálcio em função do pH. Teste em escala bancada 2.

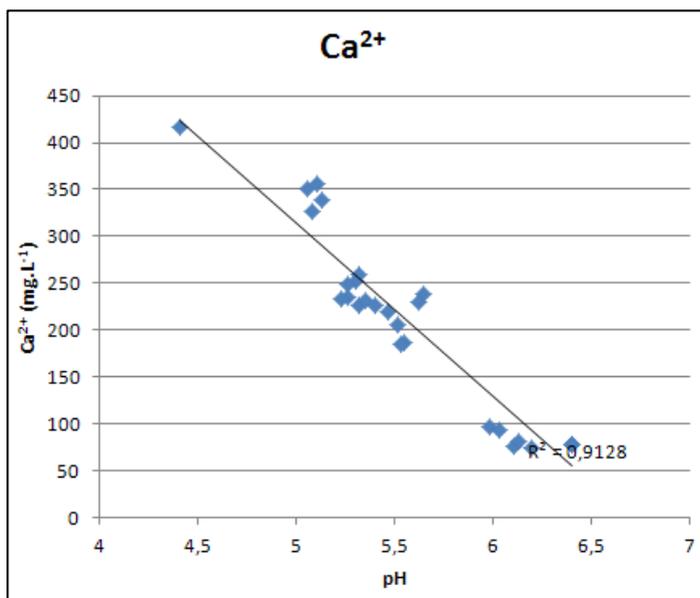


Figura 29: Íon cálcio em função do pH. Teste em escala piloto.

Entretanto, testes comparativos de acidificação química, mostram que taxas diferentes de dissolução são encontradas para cada teste (Figura 31).

Se relacionado diretamente com o fosfato (Figura 32), confirma-se que a acidificação biológica tem um papel importante:

nos dois testes de acidificação química em que se chegou a pH 2, pouco mais de 100 mg.L<sup>-1</sup> de ferro dissolvido e menos que este valor para P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.L<sup>-1</sup> foram solubilizados.

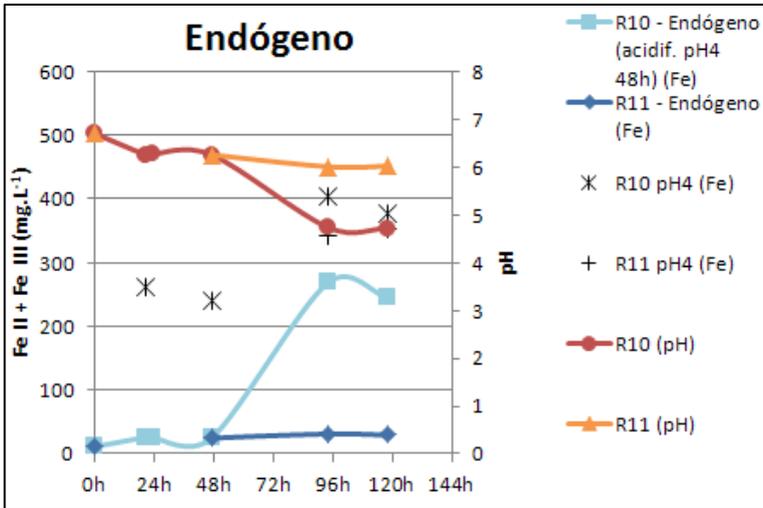


Figura 30: Evolução do ferro dissolvido ao longo do teste em escala bancada 2. Testes endógenos.

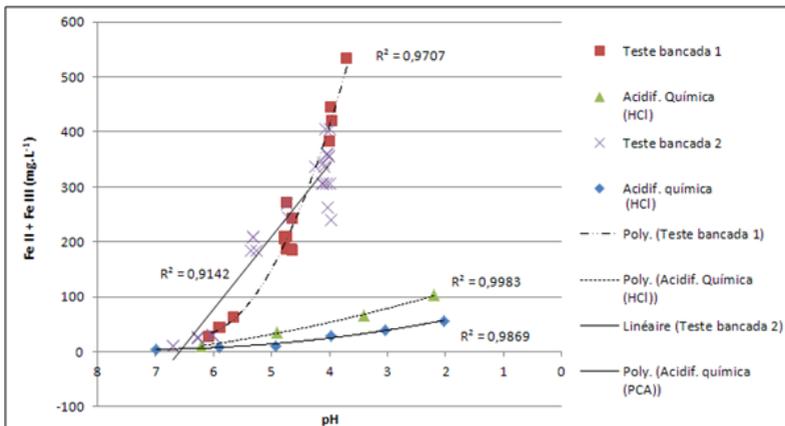


Figura 31: Ferro dissolvido em função do pH. Comparação entre acidificação biológica e química.

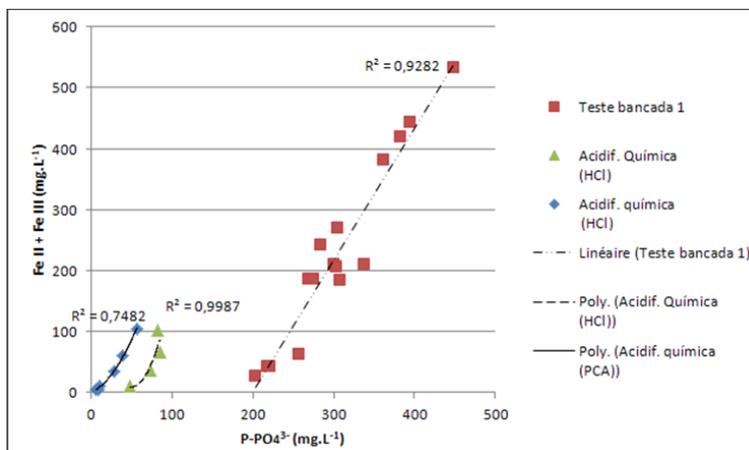


Figura 32: Relação entre fosfato e ferro dissolvido.

## 5.5. TESTES DE SEPARAÇÃO

### 5.5.1. Eficiência dos testes de separação

Para os dois parâmetros avaliados: ES<sub>liq</sub> (Fórmula 10) e SST. A eficiência seguiu a seguinte ordem esperada: centrifugação com polímero > centrifugação sem polímero > filtração com polímero.

A Figura 33 apresenta os resultados em ES<sub>liq</sub> e a Figura 34 os resultados em SST para cada teste.

### 5.5.2. Impacto do polímero nos íons analisados

A última amostra antes dos testes de separação foi realizada após cerca de 140h de operação dos reatores. Os testes de separação foram realizados na tarde do mesmo dia, com cerca de 3h de diferença.

Em função desta curta diferença temporal, a caracterização dos sobrenadantes da última amostra deveria ser muito similar à caracterização dos sobrenadantes dos testes de separação, pelo menos para os testes em centrifugação sem polímero.

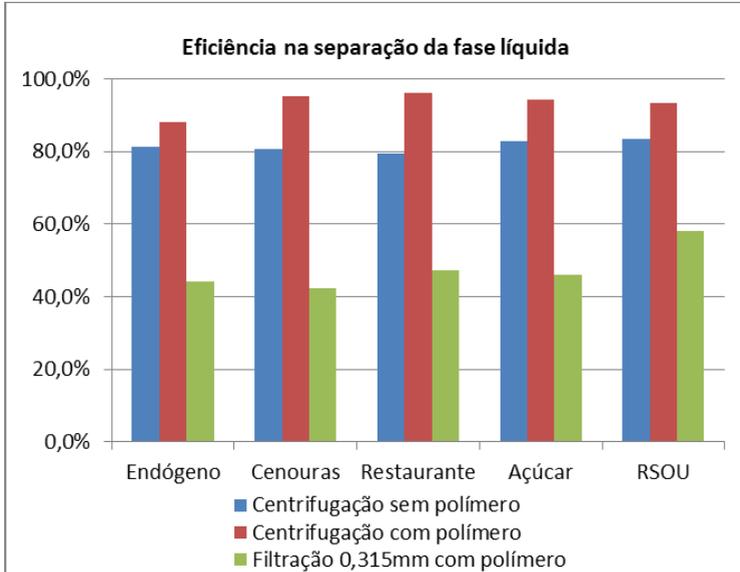


Figura 33: Resultados em eficiência de recuperação da fase líquida para os testes de separação.

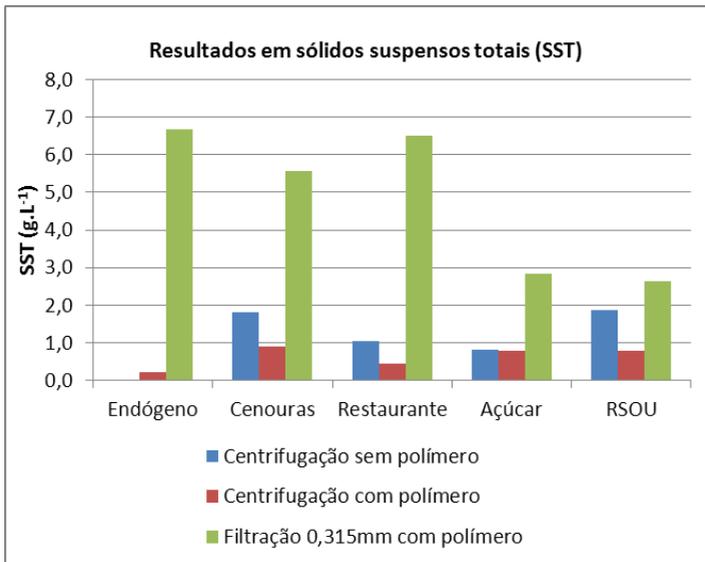


Figura 34: Resultados em SST para os testes de separação.

Para avaliar o impacto do polímero, curvas foram traçadas comparando as concentrações de  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na última amostra e nos sobrenadantes dos testes de separação. A Figura 35, ilustra o resultado para  $\text{Mg}^{2+}$ .

Para cada um dos seguintes íons o seguinte resultado foi obtido em termos da diferença entre as concentrações do sobrenadante da última amostra e dos testes de separação:

- $\text{PO}_4^{3-}$ : houve uma alteração significativa para ambos os testes de separação. Não foi encontrada uma explicação para este fenômeno.
- $\text{NH}_4^+$ : os testes de separação por centrifugação sem polímero apresentam uma diferença média de apenas 4,3% se comparados a última amostra. Os resultados dos testes de centrifugação com polímero apresentam uma variância elevada (mais de 20% de erro em média). Em alguns casos a concentração de amônio aumentou e em outros ela foi reduzida. Nenhuma tendência foi encontrada.
- $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ : praticamente não houve alteração nas concentrações com a centrifugação sem polímero, mas, para o teste de centrifugação com polímero, as concentrações variaram com a mesma tendência entre os dois íons. Nenhuma tendência foi encontrada com relação a outras variáveis.

Para confirmar que o impacto da aplicação de polímero nos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  é similar, foi feita uma regressão linear com as diferenças na concentração de  $\text{Mg}^{2+}$  e as diferenças na concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  entre os testes de separação com e sem polímero. O resultado apresentado na figura abaixo indica que há uma forte correlação ( $R^2 = 0,941$ ).

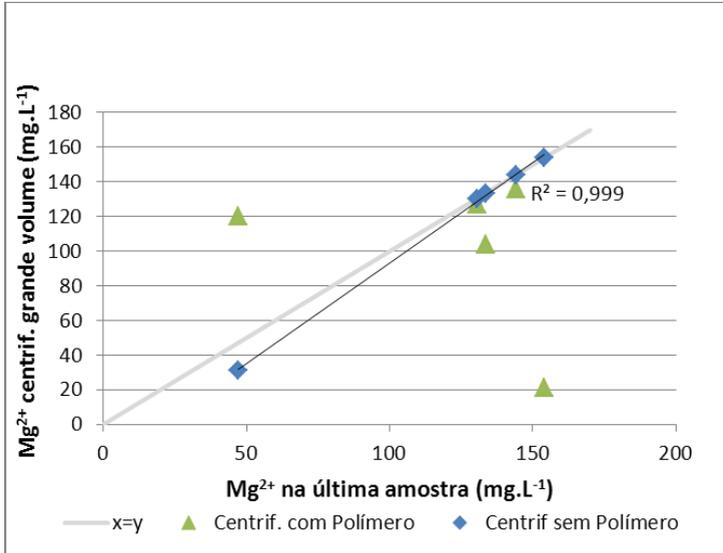


Figura 35: Concentração em  $Mg^{2+}$  na última amostra e nos testes de separação por centrifuga, com e sem polímero.

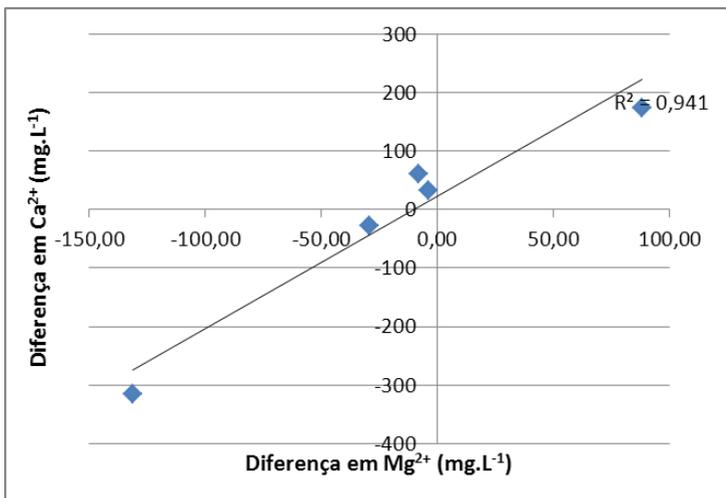


Figura 36: Comparação entre impacto da aplicação de polímero na concentração de íons  $Mg^{2+}$  e  $Ca^{2+}$ .

## 5.6. CRISTALIZAÇÃO

Em função da metodologia simples que foi aplicada, sem tempo para crescimento dos cristais, não foi possível identificar de forma prática as formas cristalizadas.

Durante a etapa de ajuste de pH, observou-se como esperado uma constante do pH. A estabilização demorou cerca de 10 minutos.

Para o teste de centrifugação sem polímero do lodo acidificado com cenouras como co-substrato, o sobrenadante recuperado após a cristalização foi perdido durante um acidente de transporte. Por este motivo, não há resultados para este co-substrato nos ítems a seguir.

### 5.6.1. Eficiência na cristalização de fosfatos

Uma taxa de eficiência simples foi aplicada para calcular a eliminação de fosfatos com relação a sua concentração inicial (Fórmula 11).

Todos os testes de cristalização removeram mais de 99% de  $P-PO_4^{3-}$ ,

### 5.6.2. Eficiência na recuperação de fósforo

Pela aplicação das fórmulas 12 e 13, definidas como  $ER_{PO_4}$  e  $ER_{PTsol}$  respectivamente, calculou-se as taxas de recuperação de fósforo com relação ao fósforo total. A primeira taxa representa a quantidade de fosfato eliminado e a segunda o fósforo solúvel total recuperado, que inclui outras formas dissolvidas como polifosfatos de cadeia curta e estéres orgânicos. Os resultados encontram-se na figura a seguir:

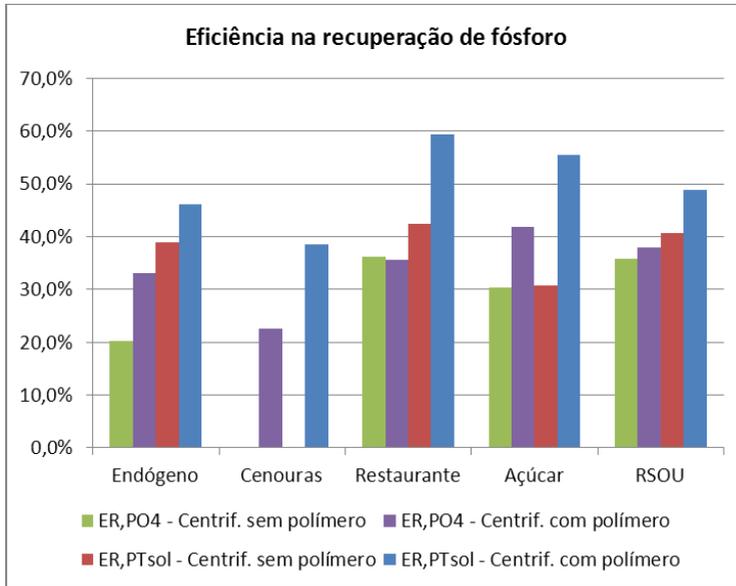


Figura 37: Taxas de recuperação de fósforo para cada teste de separação e co-substrato aplicado.

Para as duas taxas estabelecidas a recuperação em termos de fósforo total apresenta uma ordem de eficiência: a centrifugação com polímeros é mais eficiente do que sem. Esta análise só não é válida para os resíduos de restaurante onde a recuperação de fosfato se deu de forma similar.

Como mencionado na sessão 5.5.2, o polímero impactou os fosfatos de forma aparentemente aleatória, o que se reflete nas diferenças entre  $EP_{PO_4}$ , ora superiores, ora similares, para os testes com ou sem aplicação de polímero na centrifugação.

### 5.6.3. Razões molares

A Tabela 7 apresenta as principais razões molares influentes na estruvita antes do teste de cristalização (Mg:Ca, N:P, Ca:P: Mg:P). Nesta tabela,  $Mg:Ca_i$  e  $Mg:Ca_f$  representam respectivamente as razões antes e depois da dosagem de  $MgCl_2$ .

A razão final desejada era de 2,5, o que mostra que a estimativa utilizada para definir a quantidade de solução subestimou  $Mg^{2+}$  e superestimou  $Ca^{2+}$ . O ideal seria conhecer as concentrações

antes da dosagem, para garantir a mesma razão Mg:Ca para todos os teste de cristalização.

Tabela 7 - Principais razões molares, antes da cristalização, dos líquidos separados por centrifugação com ou sem polímero.

Separação →	Centrifugação sem polímero					Centrifugação comm polímero				
	Mg:Ca i	Mg:Ca f	N:P	Ca:P	Mg:P	Mg:Ca i	Mg:Ca f	N:P	Ca:P	Mg:P
Endógeno	0,98	15,62	4,97	0,20	3,09	0,88	4,30	3,82	0,56	2,41
Cenouras	0,72	2,90	2,73	0,91	2,64	0,98	22,31	5,09	0,15	3,41
Restaurante	0,80	3,40	3,07	0,62	2,09	0,63	2,78	2,69	0,91	2,54
Açúcar	0,90	4,10	3,25	0,62	2,53	0,77	3,58	3,30	0,58	2,07
RSOU	0,84	3,76	3,27	0,56	2,11	0,73	4,00	2,73	0,53	2,11
Média	0,85	5,96	3,46	0,58	2,49	0,80	7,40	3,53	0,55	2,51
CV	10,3%	81,5%	22,6%	39,2%	14,9%	15,2%	101,1%	25,1%	44,1%	19,3%

Nota-se dois valores anormais de Mg:Ca<sub>f</sub>: 15,62 e 22,31. Não se acredita que estes resultados estão associados a erros analíticos. O primeiro, sem aplicação de polímero, possui como prova as concentrações muito similares de Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup> na última amostragem (cerca de 3h antes). Como discutido anteriormente, o polímero impacta Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> de forma similar, tendo aumentado e diminuído sua concentração dependendo do teste. Sendo assim, o segundo resultado anormal, com aplicação de polímero, possui como prova a concentração de Mg<sup>2+</sup> desta mostra (21,3 mg.L<sup>-1</sup>), similar a a concentração de Ca<sup>2+</sup> (36,0 mg.L<sup>-1</sup>), o que resultou no elevado valor de Mg:Ca após a superdosagem de MgCl<sub>2</sub>.

## 6. CONCLUSÃO

### 6.1. TESTE BANCADA 1 - CONCLUSÃO

De forma geral, pela análise das Figuras 13 e 14, verifica-se que o desempenho das intervenções após 48h de digestão ocorreu na seguinte ordem:

- 1) Acidificação química em pH4
- 2) Açúcar em carga 0,5 gDQO/gSVT
- 3) Açúcar em carga 0,2 gDQO/SVR

Na condição de melhor resultado, verificou-se também que o soro de leite foi o mais performante, sendo o co-substrato mais rico em carboidratos. Nas condições 1) e 2), foi alcançado mais de 50% de solubilização do PT, enquanto que na condição 3) este valor variou entre 30 e 40%.

O fato de que o ajuste químico do reator a pH 4 apresentou melhores resultados em comparação com açúcar - mesmo após as 96h de reação (48h + acidificação química + 48h) - pode estar relacionado com algum mecanismo de inibição da degradação do ácido fórmico, porém esta via metabólica ainda não foi identificada e não foi possível realizar a quantificação dos AGV por problemas no equipamento de análise.

### 6.2. TESTE BANCADA 2 - CONCLUSÃO

O teste endógeno e a acidificação química mais uma vez ressaltaram a importância da solubilização do P intracelular.

Com relação aos co-substratos reais, já era esperado que maçãs e cenouras se comportassem de forma muito similar entre si e aos resultados anteriores de teste realizados com açúcar refinado puro (Figura 5), devido à sua composição bioquímica. Em 0,5 gDQO/gSVT observa-se o já comentado pico de acidez ocasionado pelo acúmulo de ácido fórmico. Como o ácido fórmico é o AGV mais ácido depois do ácido pirúvico, que é a primeira transformação da glicose, seu consumo implica num aumento de pH.

Observa-se que as cargas 0,9 e 1,5 gDQO/gSVT são capazes de inibir a degradação de ácido fórmico sem inibir a liberação de P pelas PAO. Porém, o excesso de acidificação é negativo. A figura

abaixo apresenta testes realizados anteriormente pelo Irstea, onde é possível observar resultados inferiores de P dissolvido para cargas elevadas de açúcar nas primeiras 100h de reação.

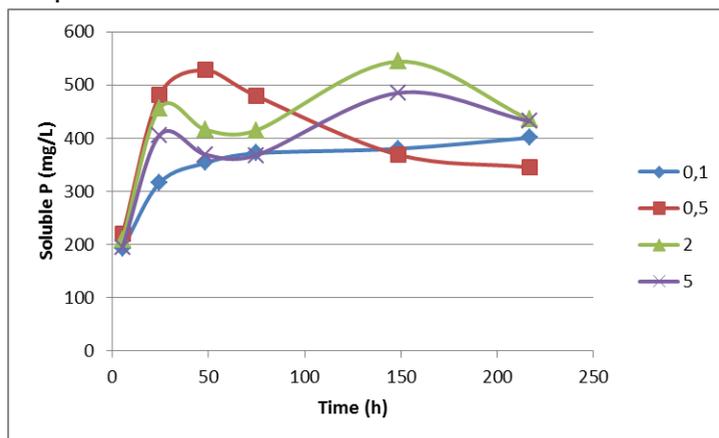


Figura 38: inibição da relargagem de P em cargas elevadas de açúcar - resultados anteriores do Irstea.

### 6.3. INFLUÊNCIA DO pH - CONCLUSÃO

Com os resultados apresentados, encontrou-se um pH de máximo em torno de 4 para cálcio e magnésio, mostrando que é possível controlar o pH de forma a favorizar a cristalização de fertilizantes minerais.

O ferro dissolvido aparenta ter uma relação polinomial com o pH mas a taxa de solubilização depende das formas iniciais, assim como para o fosfato. Acredita-se que há um papel importante do ferro no metabolismo de certo grupos de bactérias presentes tratamento de esgotos, mas é um assunto que está começando a ser estudado (WILFERT *et al.*, 2015).

### 6.4. TESTES DE SEPARAÇÃO - CONCLUSÃO

A adição de polímero antes da centrifugação resultou em cerca de 10% a mais de líquido separado. Mesmo que as concentrações em P dissolvido sejam similares, esse resultado implica numa quantidade teórica de 10% a mais de fósforo passível de

ser recuperado. A redução nos SST também é interessante em termos operacionais e de despoluição

O teste de filtração foi muito negativo e sequer produziu volume de líquido suficiente para os testes de cristalização.

A aplicação de polímero, além de reduzir os SST do líquido separado, impactou de forma variada a concentração dos íons importantes para a cristalização da estruvita. Nenhuma correlação foi encontrada para explicar essas variações, mais foi possível observar que o impacto nas concentrações de cálcio e magnésio é muito similar.

## 6.5. CRISTALIZAÇÃO - CONCLUSÃO

Embora não tenham sido realizados testes para caracterização do material precipitado, este certamente contém uma variedade de fertilizantes minerais, incluindo estruvita e formas cálcicas.

As Figura 39 e Figura 40 relacionam Mg:P e Ca:P com a eliminação de fosfato, afim de avaliar de forma superficial os processos de cristalização ocorridos.

Pode-se verificar que a razão molar Mg:P age como se estivesse interferindo negativamente na recuperação de fósforo, enquanto que a razão molar Ca:P apresenta uma possível regressão polinomial – que pode estar induzida pela presença de um só ponto isolado, mas, que de forma geral, mostra uma tendência de favorecimento de Ca:P à recuperação de fósforo.

Por outro lado, conforme o gráfico da Figura 41, maiores Mg:P implicaram em menores quantidades de  $\text{Ca}^{2+}$  eliminado. Nas razões molares superiores a 3:1 Mg:P, houve inclusive aumento na concentração de cálcio dissolvido, o que pode ser investigado para aumentar a pureza em estruvita.

## 6.6. CONCLUSÃO GERAL

No presente trabalho, foram analisados diferentes co-substratos para acidificação biológica de lodo ativado em excesso oriundo de uma ETE de esgoto doméstico municipal com tratamento biológico de nutrientes e aplicação de ferro para tratamento complementar do P. Os resíduos utilizados foram resíduos sólidos orgânicos urbanos, resíduos de restaurante coletivo, gordura de ETE, soro de leite, maçãs e cenouras.

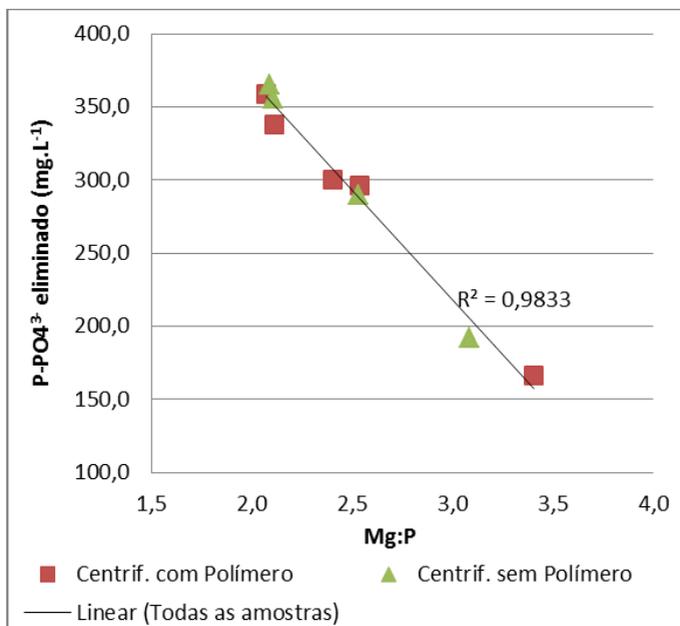


Figura 39: Razão molar Mg:P x Eliminação de fosfato.

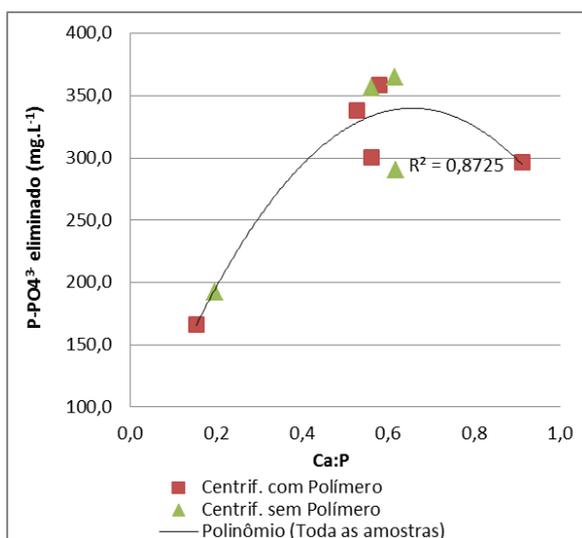


Figura 40: Razão molar Ca:P x Eliminação de fosfato.

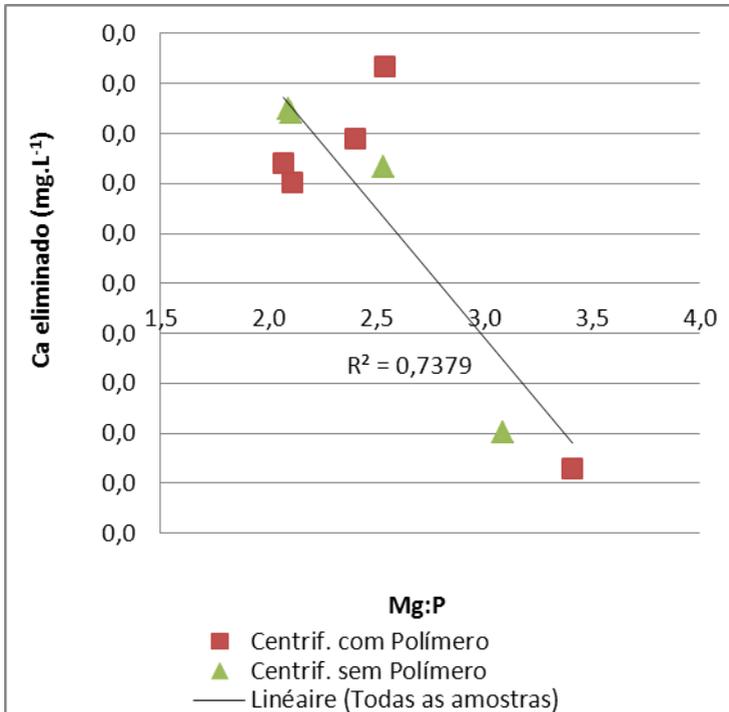


Figura 41: Mg:P x Ca<sup>2+</sup> eliminado

Verificou-se que, em tempos de detenção curtos (24 à 48h) os co-substratos predominantes em carboidratos e com carga de 0,5g DQO/gSVT produzem um pico local de redução de pH e de concentração em de P dissolvido, o que está relacionado com a acumulação de ácido fórmico.

Entretanto para tempos superiores à 48h, os resultados podem se inverter por dois motivos não esclarecidos, que são atualmente objetos de estudo no Irstea:

- O pico de acidez é amenizado conforme o ácido fórmico é eliminado;
- Parte do P dissolvido é reconsumido mesmo sem aumento do pH.

A acidificação química dos LAE fermentados sem co-substratos em tempos de detenção superiores à 48h esteve muitas vezes entre os melhores resultados de dissolução de P. Isto é explicado pelo fato que o metabolismo ótimo das PAO está na faixa neutra, mas que a matéria orgânica disponível demora mais tempo para ser solubilizada e disponibilizada para as PAO. Sendo assim, a acidificação química complementar permite solubilizar o fósforo liberado pelas PAO, mas que normalmente é precipitado prontamente com íons de ferro e cálcio disponíveis.

Visando um processo de baixo tempo de detenção, e consequentemente reatores de menores dimensões e mais econômicos, mostrou-se que é possível obter taxas elevadas de solubilização de P pelas seguintes opções:

- Mais de 40% P solubilizado em 24h de reação pela simples aplicação de co-substratos açucarados em carga de 0,5 a 1,0 gDQO/gSVT (soro de leite, maçãs, cenouras);
- Mais de 50% de solubilização de P para 48h de reação seguida de ajuste químico a pH 4 (com ou sem co-substrato).

Os resultados de recuperação de fósforo (frequentemente superiores a 50%) são superiores ao processo WASSTRIP® (cerca de 20 a 30%) embora esta comparação direta não seja justa, visto que estes valores são para um processo em escala real.

O processo WASSTRIP® utiliza mecanismos biológicos, é economicamente rentável e comercializado enquanto o processo Stuttgart, essencialmente químico, não. Este último solubiliza mais de 75% do P (ANTAKYALI *et al.*, 2013).

## 7. RECOMENDAÇÕES

Considerando-se que:

- A quantidade de estruvita recuperada depende principalmente da quantidade de fósforo mineral dissolvido (visto que mais de 99% desta forma de P foi recuperada);
- A quantidade de P dissolvido pode variar muito ao longo de uma mesma acidificação;
- Para acidificações com co-substratos de composição bioquímica similar e nas mesmas cargas, encontra-se uma grande repetibilidade dos resultados;

Conclui-se que, antes de qualquer aplicação em escala real, é interessante realizar testes em escala bancada com os co-substratos e com o lodo da ETE em questão, para que o tempo de detenção a ser aplicado corresponda a um ponto de máxima local em P dissolvido.

Tendo-se a disposição métodos analíticos para fosfato, é simples realizar o teste de fermentação em qualquer tipo de recipiente fechado e agitado, de preferência num recipiente que permita amostragens sem entrada de ar atmosférico. Este teste pode ser feito para diferentes seleções e misturas de co-substratos, caso haja uma variade a disposição do operador da ETE. Salienta-se que, em geral, os co-substratos de maior desempenho possuem predominância de carboidratos em sua composição.

As alternativas propostas para solubilizar fósforo, além de serem aplicáveis em reatores relativamente pequenos (tempo de detenção entre 24 e 48h), fazem uso de resíduos orgânicos ou de reagentes em pequena quantidade (HCl para complementar a acidificação biológica).

Vale ressaltar que a aplicação de co-substratos orgânicos é uma medida interessante para gestão de resíduos sólidos. Supondo que uma ETE de 100.000 habitantes trate  $15.000 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  ( $150 \text{ L} \cdot \text{hab}^{-1} \cdot \text{d}^{-1}$ ), que a produção de lodo corresponda a 1% da vazão – conforme indicado por TUROVSKIY e MATHAI (2006) - e que este lodo tenha  $15 \text{ g SVT} \cdot \text{kg}^{-1}$ , este processo consumiria cerca de 9 toneladas diárias de resíduos sólidos orgânicos, isto para aplicar uma carga de  $1 \text{ gDQO/gSVT}$ . Considerando uma produção de resíduos *per capita* de  $1 \text{ kg} \cdot \text{d}^{-1}$ , esta ETE absorveria os resíduos de 9.000

habitantes, quase 10% da população de esgoto atendida, podendo recuperar mais de 50% do fósforo presente no esgoto e uma parte do P presente nos resíduos, dependendo de sua composição inicial.

Os resultados apresentados levam também as seguintes recomendações:

- Repetir os testes de cristalização garantindo a mesma razão Mg:Ca para todas as soluções;
- Realizar testes de cristalização aplicando o pH de solubilidade mínima da estruvita para a solução em estudo, de acordo com o método descrito na sessão 3.7.1 (p.20);
- Testar impacto do sobrenadante da cristalização (potencialmente rico em AGV) nos processos de remoção biológica de nutrientes;
- Avaliar o potencial metanogênico do sobrenadante da cristalização e da fase sólida produzida no teste de separação;
- Identificar a forma de precipitação das outras formas de P dissolvido e avaliar seu potencial como fertilizante agrícola;
- Efetuar testes de acidificação com diferentes misturas de LAE, lodo primário e co-substratos orgânicos;
- Investigar os diferentes metabolismos envolvendo o ferro, nas diferentes condições ambientais de uma ETE. Como consequência, investigar a solubilização biológica de sais de ferro e fostato, a fim de viabilizar a recuperação de P em estações com precipitação química, o método mais aplicado atualmente;
- Realizar uma análise econômica para o processo, levando em conta a opção de acidificação química complementar.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACELAS, N. Y.; FLÓREZ, E.; LÓPEZ, D. Phosphorus recovery through struvite precipitation from wastewater: effect of the competitive ions. *Desalination and Water Treatment*, p. 1-12, 2014. ISSN 1944-3994.

ACEVEDO, B. et al. The metabolic versatility of PAOs as an opportunity to obtain a highly P-enriched stream for further P-recovery. *Chemical Engineering Journal*, v. 270, n. 0, p. 459-467, 6/15/ 2015. ISSN 1385-8947.

AHN, Y. H.; SPEECE, R. E. Elutriated acid fermentation of municipal primary sludge. *Water Research*, v. 40, n. 11, p. 2210-2220, 6// 2006. ISSN 0043-1354.

AIDAR, F. N. Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Hidráulica) Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo.

ANTAKYALI, D. et al. Large-scale application of nutrient recovery from digested sludge as struvite. *Wat. Pract. Technol*, v. 8, n. 2, p. 256-262, 2013.

APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 20 ed., Washington 1998.

ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. A brief history of phosphorus: From the philosopher's stone to nutrient recovery and reuse. *Chemosphere*, v. 84, n. 6, p. 737-746, 8// 2011. ISSN 0045-6535.

BANISTER, S.; PITMAN, A.; PRETORIUS, W. The solubilisation of N and P during primary sludge acid fermentation and precipitation of the resultant P. *Water Sa*, v. 24, n. 4, p. 337-342, 1998. ISSN 0378-4738.

BARAK, P.; STAFFORD, A. Struvite: A recovered and recycled phosphorus fertilizer. *Wisconsin Fertilizer, Aglime & Pest Management Conference*. Winsconsin. 45: 199-204 p. 2006.

BARAT, R. et al. The Role of Potassium, Magnesium and Calcium in the Enhanced Biological Phosphorus Removal Treatment Plants.

Environmental Technology, v. 26, n. 9, p. 983-992, 2005/09/01 2005. ISSN 0959-3330.

BARNARD, J. L. Biological nutrient removal without the addition of chemicals. Water Research, v. 9, n. 5–6, p. 485-490, 5// 1975. ISSN 0043-1354.

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach. Water Science & Technology—WST, v. Vol. 57 No 2, p. 175-181, 2008.

BI, D.; GUO, X.; CHEN, D. Phosphorus release mechanisms during digestion of EBPR sludge under anaerobic, anoxic and aerobic conditions. Water Sci Technol, v. 67, n. 9, p. 1953-9, 2013. ISSN 0273-1223 (Print) 0273-1223.

BRITTON, A. et al. Pilot-scale struvite recovery from anaerobic digester supernatant at an enhanced biological phosphorus removal wastewater treatment plant. Journal of Environmental Engineering and Science, v. 4, n. 4, p. 265-277, 2005/07/01 2005. ISSN 1496-256X.

CHEN, Y. et al. Hydrolysis and acidification of waste activated sludge at different pHs. Water Research, v. 41, n. 3, p. 683-689, 2// 2007. ISSN 0043-1354.

COMEAU, Y. et al. Phosphate Release and Uptake in Enhanced Biological Phosphorus Removal from Wastewater. Journal (Water Pollution Control Federation), v. 59, n. 7, p. 707-715, 1987. ISSN 00431303.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.-O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. Global Environmental Change, v. 19, n. 2, p. 292-305, 5// 2009. ISSN 0959-3780.

CORNEL, P.; SCHAUM, C. Phosphorus recovery from wastewater: needs, technologies and costs. Water Science & Technology, v. 59, n. 6, p. 1069–1076, 2009.

CULLEN, N.; BAUR, R.; SCHAUER, P. Three years of operation of North America's first nutrient recovery facility. *Water Sci Technol*, v. 68, n. 4, p. 763-8, 2013. ISSN 0273-1223 (Print) 0273-1223.

DAUMER, M.-L. et al. Relevance of a perchloric acid extraction scheme to determine mineral and organic phosphorus in swine slurry. *Bioresource Technology*, v. 99, n. 5, p. 1319-1324, 3// 2008. ISSN 0960-8524.

DERONZIER, G.; CHOUBERT, J.-C. Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées CEMAGREF (IRSTEA), 2004.

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, v. 36, n. 16, p. 3925-3940, 9// 2002. ISSN 0043-1354.

DRIVER, J.; LIJMBACH, D.; STEEN, I. Why Recover Phosphorus for Recycling, and How? *Environmental Technology*, v. 20, n. 7, p. 651-662, 1999/07/01 1999. ISSN 0959-3330.

DURRANT, A. E. et al. Review of the feasibility of recovering phosphate from wastewater for use as a raw material by phosphate industry. *Environ. Technol.*, v. 20, n. 7, p. 749-758, 1999.

EVANS, T. Recovering ammonium and struvite fertilisers from digested sludge dewatering liquors. *Proc. IWA Specialist Conference: Moving Forward—Wastewater biosolids sustainability*, 2007.

GAÏD, A. Traitement des boues. *Techniques de l'ingénieur Génie civil - Gestion de leau*, n. ref. article : c5221, 2013.

GERARDI, M. H. Nitrification and denitrification in the activated sludge process. New York: Wiley-Interscience, 2002. xii, 193 p. ISBN 0471065080 (pbk. alk. paper).

GOWARIKER, V. R. et al. *The Fertilizer Encyclopedia: Overiewing Plant Growth, Soil Fertility, Fertilizer Chemistry & Nutrient Management*. Department of Science & Technology, 1998. ISBN 9788175255326.

GRADY JR, C. L.; DAIGGER, G. T.; LIM, H. C. Biological wastewater treatment. New York: Marcel Dekker, 1999. 1092 ISBN 142000963X.

HAVENS, K.; FRAZER, T. Rethinking the Role of Nitrogen and Phosphorus in the Eutrophication of Aquatic Ecosystems. 2012.

HEINZMANN, B.; ENGEL, G. Induced magnesium ammonia phosphate precipitation to prevent incrustations and measures for phosphorus recovery. *Water Practice & Technology*, v. 1, n. 03, 2006.

JAFFER, Y. et al. Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, v. 36, n. 7, p. 1834-1842, 4// 2002. ISSN 0043-1354.

JASINSKI, S. M. Phosphate Rock, Mineral Commodity Summaries. US Geological Survey, 2010.

KARL, D. M. Aquatic ecology: Phosphorus, the staff of life. *Nature*, v. 406, n. 6791, p. 31-33, 07/06/print 2000. ISSN 0028-0836.

LASH, J. Agriculture and "Dead Zones.". World Resources Institute, 2007.

MARTÍ, N. et al. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, v. 44, n. 7, p. 2371-2379, 4// 2010. ISSN 0043-1354.

METCALF et al. *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. McGraw-Hill Education, 2013. ISBN 9780073401188.

MORSE, G. K. et al. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of The Total Environment*, v. 212, n. 1, p. 69-81, 3/5/ 1998. ISSN 0048-9697.

MUNCH, E. V.; BARR, K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. *Water Res*, v. 35, n. 1, p. 151-9, Jan 2001. ISSN 0043-1354 (Print) 0043-1354.

OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, v. 32, n. 12, p. 3607-3614, 12// 1998. ISSN 0043-1354.

PRASAD, R.; SCHAUER, P. Full-Scale Testing of the WASSTRIP Process. Proceedings of the Water Environment Federation, v. 2012, n. 8, p. 6950-6959, // 2012.

RAHMAN, M. M. et al. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. Arabian Journal of Chemistry, v. 7, n. 1, p. 139-155, 1// 2014. ISSN 1878-5352.

RAWN, A.; BANTA, A. P.; POMEROY, R. Multiple-stage sewage sludge digestion. Transactions of the American Society of Civil Engineers, v. 104, n. 1, p. 93-119, 1939.

REVERDY, A. L. et al. Anaerobic digestion of sewage sludge: French inventory and state of the art; La methanisation des boues d'epuration urbaines. Etat des lieux en France et etat de l'art. TSM. Techniques Sciences Methodes, Genie Urbain Genie Rural, 2012 Jul 01 2012. ISSN 0299-7258.

SHU, L. et al. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. Bioresource Technology, v. 97, n. 17, p. 2211-2216, 11// 2006. ISSN 0960-8524.

SMOLDERS, G. J. F. et al. Model of the anaerobic metabolism of the biological phosphorus removal process: Stoichiometry and pH influence. Biotechnology and Bioengineering, v. 43, n. 6, p. 461-470, 1994. ISSN 1097-0290.

STRATFUL, I.; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. Water Research, v. 35, n. 17, p. 4191-4199, 12// 2001. ISSN 0043-1354.

TUROVSKIY, I. S.; MATHAI, P. K. Wastewater Sludge Processing. Wiley, 2006. ISBN 9780471791607.

UENO, Y.; FUJII, M. Three Years Experience of Operating and Selling Recovered Struvite from Full-Scale Plant. Environmental Technology, v. 22, n. 11, p. 1373-1381, 2001/11/01 2001. ISSN 0959-3330.

WANG, J. et al. Engineered Struvite Precipitation: Impacts of Component-Ion Molar Ratios and pH. Journal of Environmental Engineering, v. 131, n. 10, p. 1433-1440, 2005.

WHITE, A.; DYHRMAN, S. The Marine Phosphorus Cycle. *Frontiers in Microbiology*, v. 4, 2013-May-21 2013. ISSN 1664-302X.

WILFERT, P. et al. The Relevance of Phosphorus and Iron Chemistry to the Recovery of Phosphorus from Wastewater: A Review. *Environmental Science & Technology*, 2015/05/07 2015. ISSN 0013-936X.

WITHERS, P. J. A. et al. Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability. *Green Chemistry*, v. 17, n. 4, p. 2087-2099, 2015. ISSN 1463-9262.

WU, Q.; BISHOP, P. L. Enhancing struvite crystallization from anaerobic supernatant. *Journal of Environmental Engineering and Science*, v. 3, n. 1, p. 21-29, 2004/01/01 2004. ISSN 1496-256X.

XU, Y. et al. pH dependent phosphorus release from waste activated sludge: contributions of phosphorus speciation. *Chemical Engineering Journal*, v. 267, n. 0, p. 260-265, 5/1/ 2015. ISSN 1385-8947.

YUAN, Q.; BARANOWSKI, M.; OLESZKIEWICZ, J. A. Effect of sludge type on the fermentation products. *Chemosphere*, v. 80, n. 4, p. 445-9, Jun 2010. ISSN 1879-1298 (Electronic) 0045-6535 (Linking).

## 9. APÊNDICES

### 9.1. APÊNDICE I – Caracterização dos lodos aplicados

Tabela 8 - Caracterização completa realizada nos lodos aplicados.

	Teste bancada 1	Teste bancada 2	Acidif. Qmc x Bio	Teste piloto
Origem do lodo	ETE Rennes			
Tratamento P	EBPR			
Trat. complementar de P	FeCl <sub>3</sub>			
Tipo de lodo	Lodo ativado em excesso espessado e rediluído			
Estocagem (4°C)	Lodo fresco	~24h	~6h (QMC); ~24h (BIO)	~72h
Fator de diluição	1/1,8	1/1,8	1/1,8	1/1,8
pH	6,80	6,80	6,60	6,40
ST (g.kg <sup>-1</sup> )	26,94	25,59	26,88	25,26
SVT (g.kg <sup>-1</sup> )	18,87	18,51	19,10	17,46
SST (g.kg <sup>-1</sup> )	25,39	24,66	NR	25,02
SSV (g.kg <sup>-1</sup> )	17,84	18,31	NR	17,68
SFT (g.kg <sup>-1</sup> )	8,07	7,09	7,79	7,80
SVT/ST (%)	70,0	72,3	71,1	69,1
PT (g.kg <sup>-1</sup> )	0,782	0,784	0,761	0,827
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	ND	7,542	NR	34,363
Ca <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	32,463	29,650	NR	78,144
Mg <sup>2+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	11,432	22,327	NR	62,386
K <sup>+</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	35,102	81,291	NR	201,201
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,553	0,243	NR	6,911
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	0,064	0,048	NR	0,419
P-PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	11,975	78,060	NR	232,467



## 9.2. APÊNDICE II – Caracterização completa dos co-substratos

Tabela 9 - Caracterização dos co-substratos.

	Maçã verde	Cenoura	Soro de leite	Gordura de ETE	Restaurante coletivo	Resíduos sólidos	Açúcar refinado	Manteiga	Albumina
DQO total (g.kg <sup>-1</sup> )	138	84	63,6	123,1	315	336,3	1,17.10 <sup>3</sup>	2,3.10 <sup>3</sup>	1,3.10 <sup>3</sup>
PT (g.kg <sup>-1</sup> )	0,098	0,244	0,572	0,158	0,389	1,375	NR	NR	NR
NTK (g.kg <sup>-1</sup> )	0,66	1,19	1,4	0,98	3,1	8,53	NR	NR	NR
N-NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g.kg <sup>-1</sup> )	ND	ND	0,02	0,18	0,2	0,37	NR	NR	NR
Teor em proteínas	4,24%	7,65%	19,26%	5,77%	8,17%	21,53%	NR	NR	NR
Teor em lipídeos	2,82%	2,98%	2,89%	48,84%	31,59%	47,38%	NR	NR	NR
Teor em carboidrato	92,93%	84,44%	77,85%	45,39%	60,24%	31,09%	NR	NR	NR

ND: Não detectado; NR: Não realizado.

## 9.3. APÊNDICE III – Plano da experiência – Teste bancada 1

Tabela 10 - Plano da experiência – Teste bancada 1

Reator	Co-substt.	+48h			+72h	+96h
		Amostra tal qual	Amostra acidif.	Intervenção no reator	Amostra tal qual	Amostra tal qual
R1	33%	sim	a pH4	ajuste a pH 4	sim	sim
R2	33%	=R1	-	Açucar carga 0,2*	sim	sim
R3	33%	=R1	-	Açucar carga 0,5*	sim	sim
R4	Endo.	sim	a pH4; a pH = pH do R1	ajuste a pH 4	sim	sim
R5	Endo.	=R4	-	Açucar carga 0,2*	sim	sim
R6	Endo.	=R4	-	Açucar carga 0,5*	sim	sim
R7	Rest.	sim	a pH4	Açucar carga 0,5*	sim	sim
R8	RSOU	sim	a pH4	Açucar carga 0,5*	sim	sim
R9	Soro de leite	sim	a pH4	Açucar carga 0,5*	sim	sim
R10	Gordura ETE	sim	a pH4	Açucar carga 0,5*	sim	sim

\*Unidade da carga aplica:  $gDQO_{CO-SUBSTRATO}/qSVT_{LODO}$

**Legenda**

Co-substt.: Co-substrato

Endo.: Endógeno;

33%: mistura em partes iguais (em DQO) de carboidratos, lipídeos e proteínas.

Rest.: Resíduos de restaurante coletivo (corporativo);

RSUO: Resíduos Sólidos Orgânicos Urbanos

#### 9.4. APÊNDICE IV – Plano do teste piloto, teste de separação e teste de cristalização.

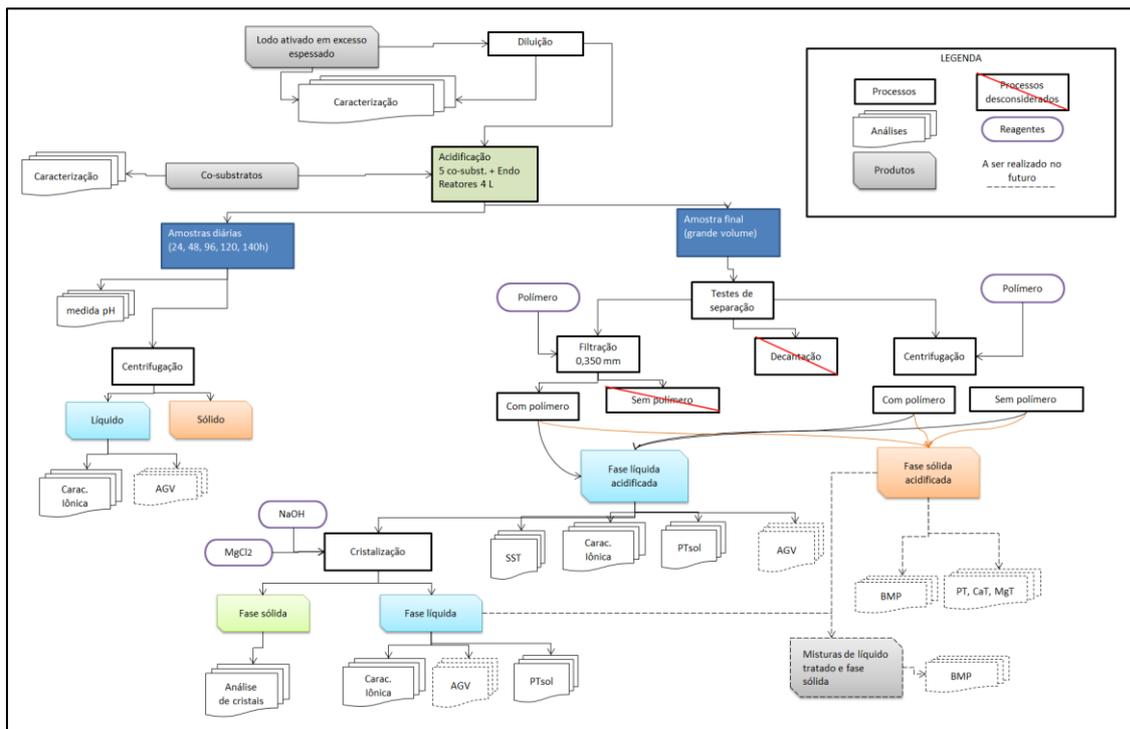


Figura 42 - Plano da experiência - Teste piloto, testes de separação, teste de cristalização

### 9.5. APÊNDICE V – Evolução dos cátions analisados para o teste em escala bancada 2

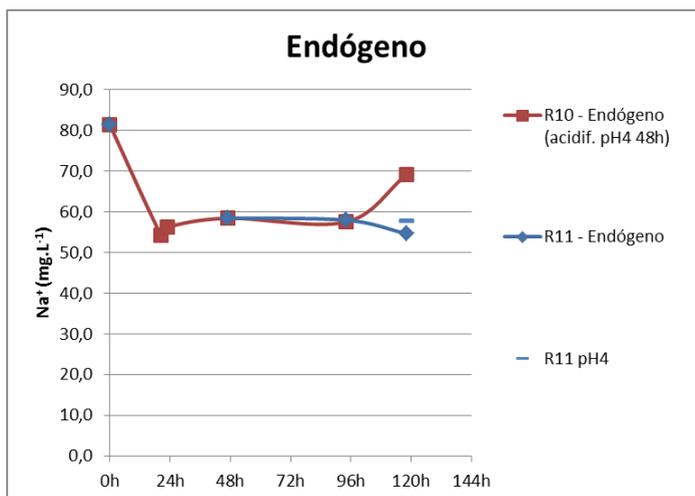


Figura 43: Evolução do íon sódio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno.

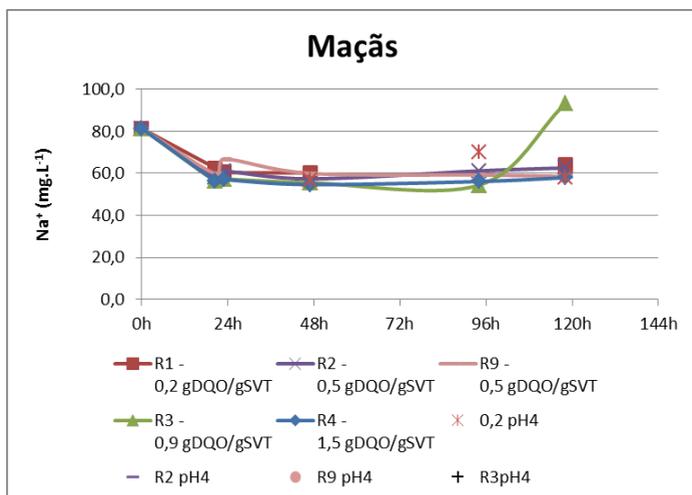


Figura 44: Evolução do íon sódio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã.

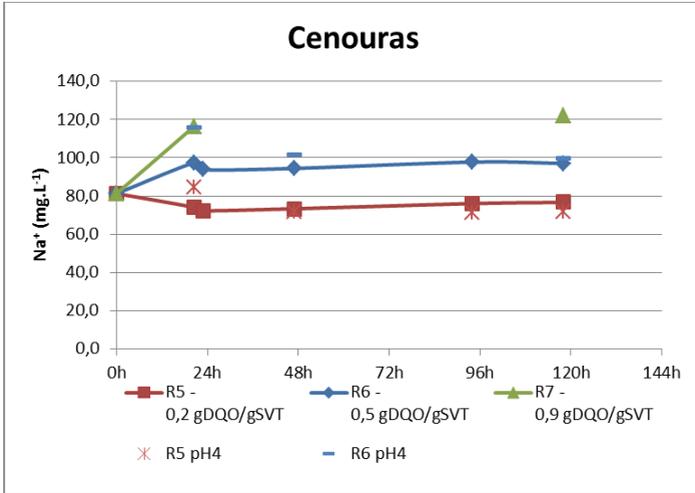


Figura 45: Evolução do íon sódio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura.

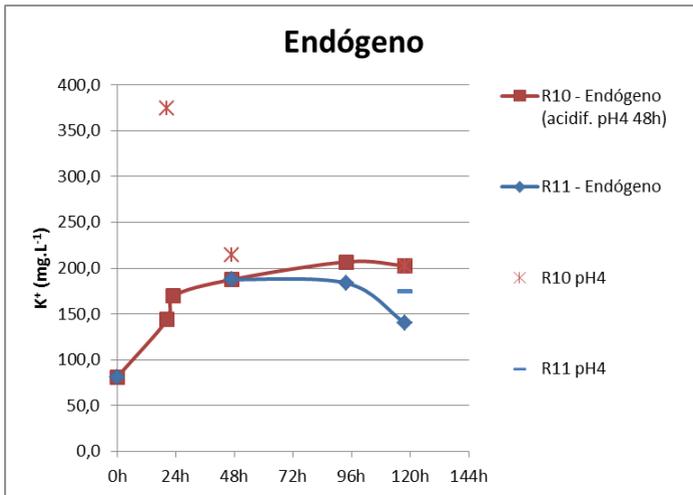


Figura 46: Evolução do íon potássio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno.

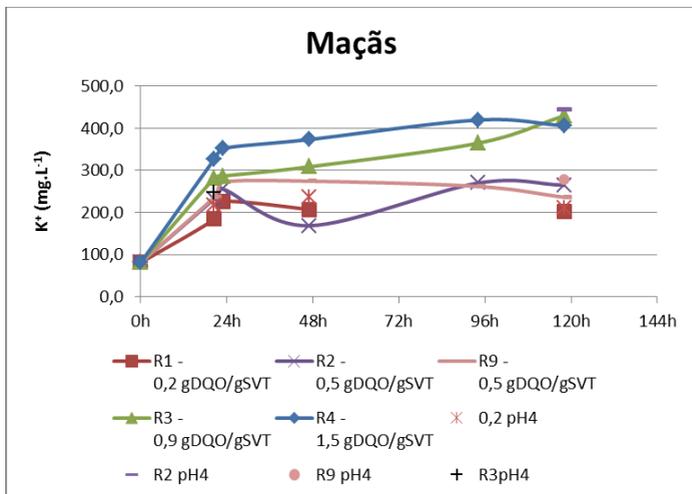


Figura 47: Evolução do íon potássio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã.

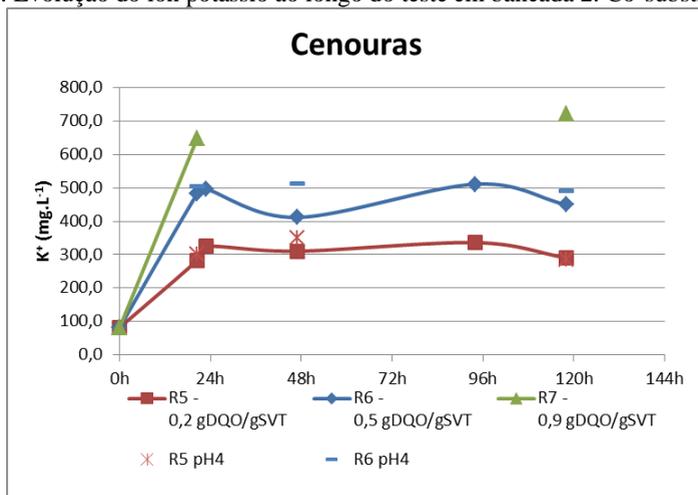


Figura 48: Evolução do íon potássio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura.

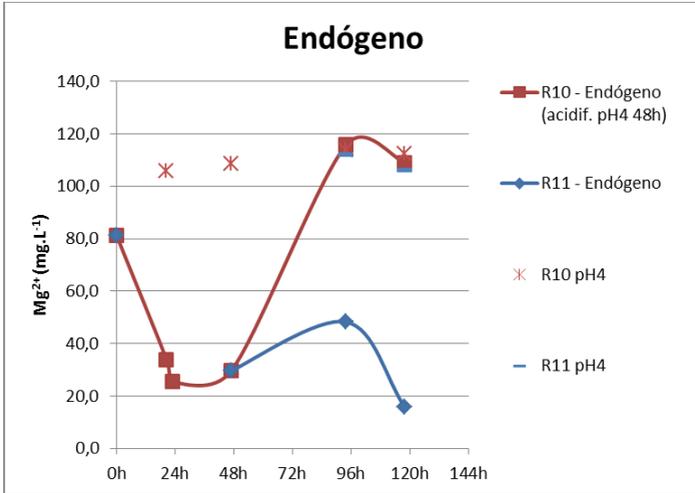


Figura 49: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno.

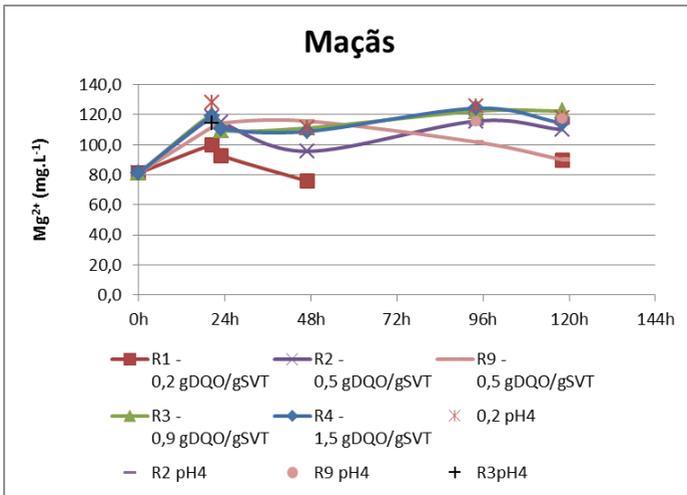


Figura 50: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã.

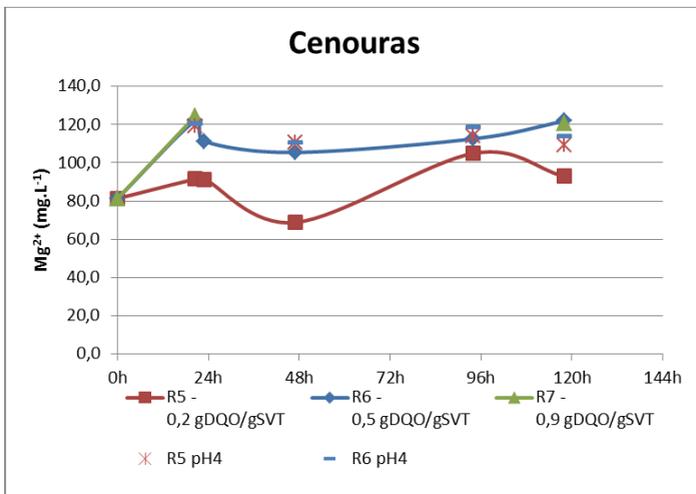


Figura 51: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura.

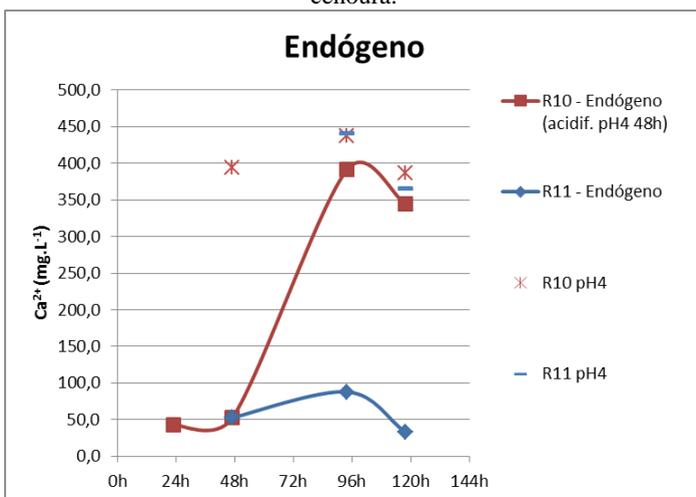


Figura 52: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno.

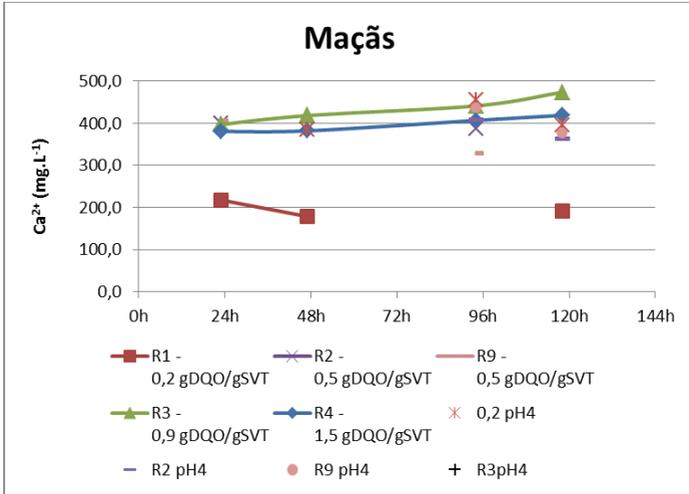


Figura 53: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã.

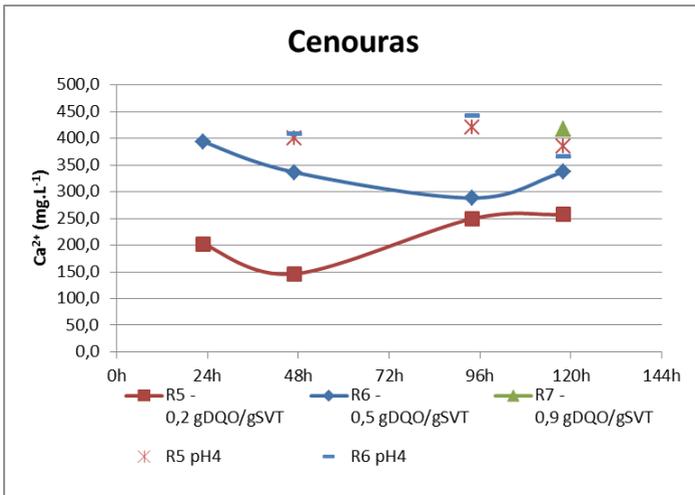


Figura 54: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura.

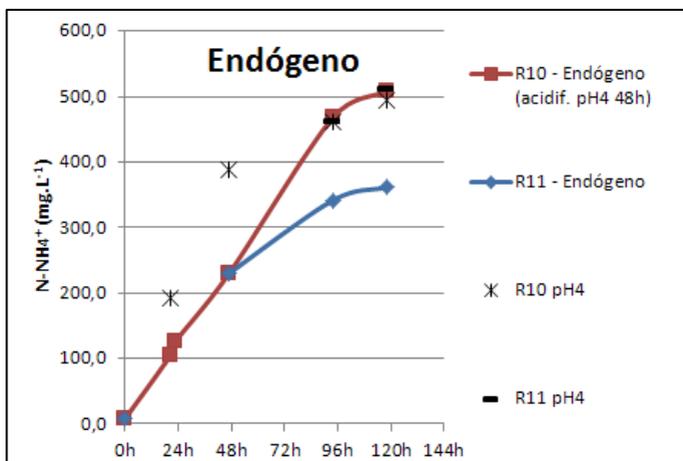


Figura 55: Evolução do íon amônio ao longo do teste em bancada 2. Teste endógeno.

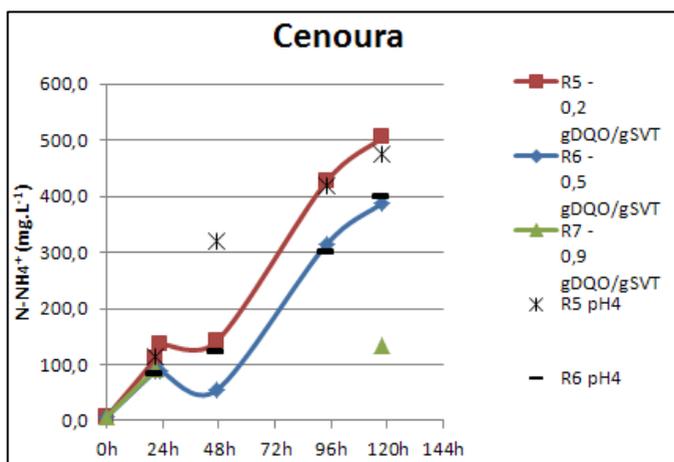


Figura 56: Evolução do íon amônio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: cenoura.

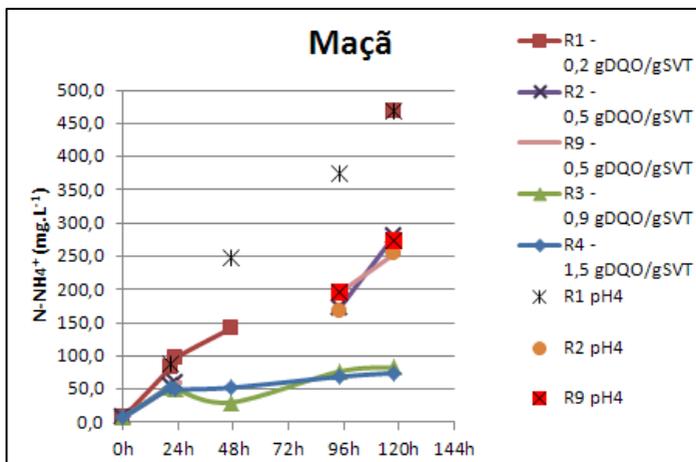


Figura 57: Evolução do íon amônio ao longo do teste em bancada 2. Co-substrato: maçã.

9.6. APÊNDICE VI – Evolução dos cátion analisados para o teste em escala piloto

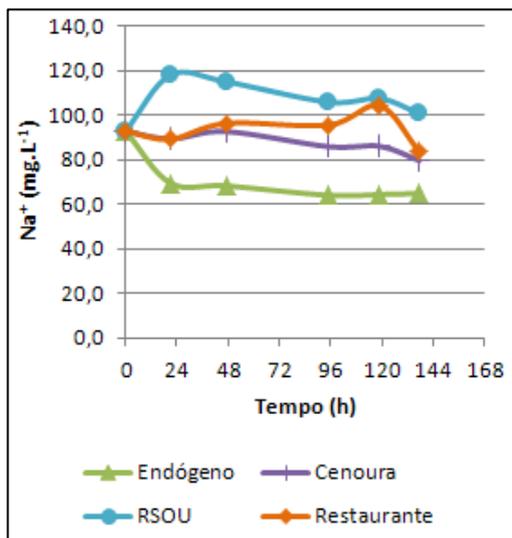


Figura 58: Evolução do íon sódio ao longo do teste em escala piloto.

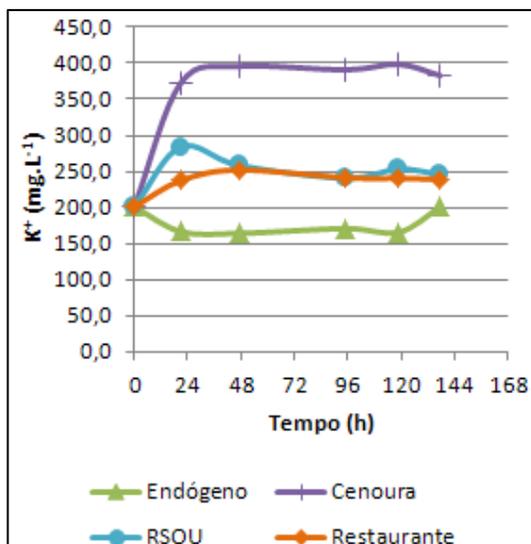


Figura 59: Evolução do íon potássio ao longo do teste em escala piloto.

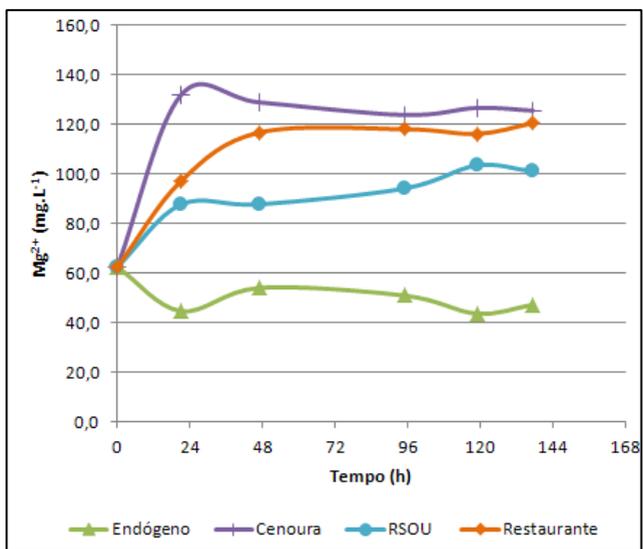


Figura 60: Evolução do íon magnésio ao longo do teste em escala piloto.

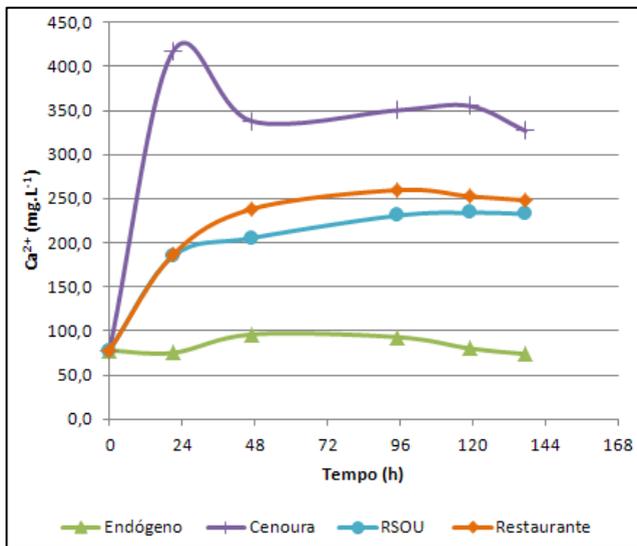


Figura 61: Evolução do íon cálcio ao longo do teste em escala piloto.

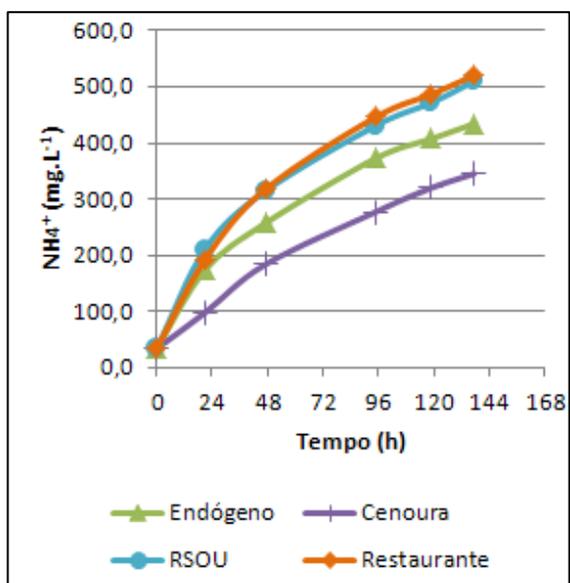


Figura 62: Evolução do íon amônio ao longo do teste em escala piloto.





## 10.2. ANEXO II – Processo Stuttgart

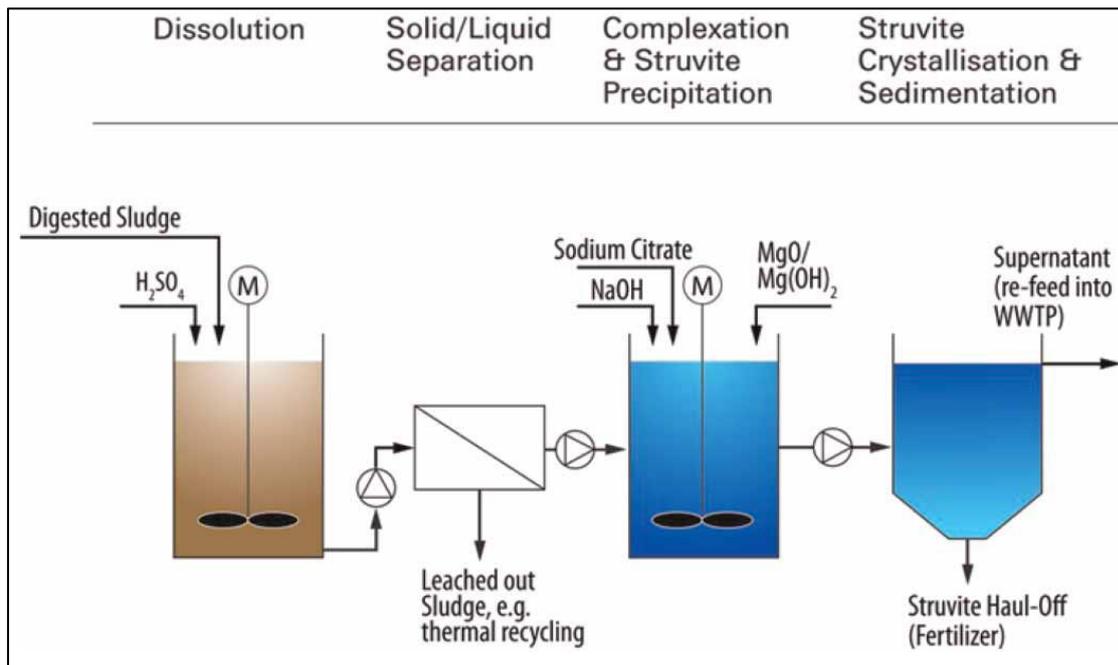


Figura 64: Esquema simplificado do processo Stuttgart