

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DENILTON DA CONCEIÇÃO FRITZ JUNIOR

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO A PARTIR DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR
MEIO DE PRECIPITAÇÃO COMO SAL DE ESTRUVITA**

PONTA GROSSA

2022

DENILTON DA CONCEIÇÃO FRITZ JUNIOR

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO A PARTIR DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR
MEIO DE PRECIPITAÇÃO COMO SAL DE ESTRUVITA**

Phosphorus recovery from industrial effluent through precipitation as struvite salt.

Dissertação apresentada como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) – Câmpus Ponta Grossa

Orientadora: Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli

PONTA GROSSA

2022



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



**Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Ponta Grossa**



DENILTON DA CONCEICAO FRIT JUNIOR

**RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO A PARTIR DE EFLUENTE INDUSTRIAL POR MEIO DE PRECIPITAÇÃO
COMO SAL DE ESTRUVITA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como requisito para obtenção do título de Mestre Em Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área de concentração: Desenvolvimento De Processos.

Data de aprovação: 18 de Março de 2022

Prof.a Juliana Martins Teixeira De Abreu Pietrobelli, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Erica Roberta Lovo Da Rocha Watanabe, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Prof.a Katya Regina De Freitas, Doutorado - Universidade Federal da Integração Latino-Americana (Unila)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 18/03/2022.

À impermanência da Vida, que torna essa experiência extraordinariamente única e mutável!

À Minha Família que diante de todas as adversidades foi o Porto Seguro que me permitiu seguir sonhando e acreditando que tudo é possível!

Ao Amor, que é a resposta para todos os nossos medos e obstáculos do caminho!

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao enigma maior do Universo que me permite realizar todos os dias a experiência incrível de viver e aprender sempre!

Diante de todas as adversidades e contratemplos, a coragem para manter-se em pé diante dos desafios só é capaz de existir se ao lado as companhias forem fonte de estímulo e inspiração constante. Pois acima de tudo, é o amparo das parcerias que a Vida nos presenteia que sustenta cada uma de nossas vitórias.

Agradeço a Minha companheira de Vida, Michelle Gonçalves de Meira, que mesmo quando Eu não acreditava que seria possível, estava lá, me encorajando e sempre ao meu lado como a melhor parceira que a Vida pode me presentear!

Agradeço à minha orientadora Prof.^a. Dr.^a. Juliana Martins Teixeira de Abreu Pietrobelli sempre me incentivar em todos os passos dessa trajetória. A parceria que um dia nasceu nas aulas da graduação foi crucial para minha formação e para esta conquista não seria diferente. Por todo o aprendizado e acima de tudo por me manter acreditando que seria possível, meu muito obrigado!

À minha parceira de pesquisa, Julia Pereira Barbosa Alves por toda a dedicação e que esteve sempre presente, possibilitando o avanço dessa pesquisa.

À Prof.^a. Dr.^a. Érica Roberta Lovo da Rocha Watanabe pelo aceite de participação na banca de qualificação e na defesa final e por todas as suas contribuições.

À Prof.^a. Onélia Aparecida Andreo dos Santos, pelo aceite de participação na banca de qualificação e por todas as suas contribuições.

À Prof.^a Dr.^a. Kátya Regina de Freitas Zara, pelo aceite de participação na banca de defesa final e por todas as suas contribuições.

Aos meus gestores Sumayra Góes Leão e Kauan Andrade que demonstraram empatia com a necessidade de momentos específicos para dedicação ao aprendizado e a pesquisa.

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar o processo de recuperação de fósforo de efluente de uma indústria cervejeira por meio da aplicação de diferentes fontes de magnésio, para precipitação na forma de estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Inicialmente, foram realizados testes de recuperação de fósforo em escala de bancada em diferentes etapas, tendo como principais variáveis de controle o pH das amostras e a massa de reagente de magnésio. Nessa primeira fase foram dosados cloreto de magnésio (MgCl_2) e o óxido de magnésio (MgO) e foram apontados resultados iniciais para remoção de fósforo superior. As condições de pH entre 8,5 e 9,5 mediante dosagem de 1,5 g de reagente de magnésio, propiciaram maior remoção do nutriente, especialmente para o reagente MgCl_2 , que apresentou maior eficiência. A fim de avaliar parâmetros ótimos para recuperação de fósforo a partir da precipitação da estruvita foram realizados testes de precipitação em Teste de Jarros (Jar Test) para dois níveis de reagentes, faixa de pH, tempo de reação e velocidade de rotação. Obteve-se assim os melhores resultados para concentração de fósforo no efluente com a aplicação de reagente MgO , nas condições de pH 8,5; tempo de reação de 30 minutos e velocidade de agitação de 80 rpm. A partir dos resultados encontrados no presente estudo, é possível afirmar que sob condições favoráveis, o óxido de magnésio (MgO) apresentou significativa capacidade de tratamento de efluentes e maior eficiência na etapa de remoção e recuperação de nutrientes.

Palavras-chave: recuperação; estruvita; fósforo; magnésio.

ABSTRACT

The present work had as objective the process of recovery of a brewery industry through different sources of evaluation, for fluent application in the form of objective struvite. Phosphorus recovery tests were initially carried out on a bench scale at different stages, with the main variables of pH control of the samples and a magnesium reagent mass. In this first phase, the first results of superior phosphorus removal were identified. 8.5 and 9.5 of pH concentration between 8.5 and 9.5 of reagent concentration of 1.5g, provided greater nutrient removal, especially for reagent M. In order to evaluate the parameters from of the optimal tests and the evaluation tests were performed (Jar Test for two reagent levels, pH range, reaction time and rotation speed). Thus, obtaining the best results for the concentration of phosphorus in the effluent with the application of MgO reagent, under conditions of pH 8.5; reaction time of 30 minutes and duration of 80 rpm. From the statement in the present study, it is possible to affirm that under conditions and results, the treatment capacity of fluent and significant found in the nutrient removal and recovery stage can be reached.

Keyword: recovery; struvite; phosphorus; magnesium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação esquemática do processo de eutrofização de um lago.....	16
Quadro 1 – Análises de rotina para avaliar constituintes presentes em efluentes industriais.....	19
Fluxograma 1 – Processos envolvidos no tratamento de efluentes líquidos de Cervejarias.....	20
Quadro 2 – Fatores que afetam a implementação da remoção química do fósforo.	22
Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura da estruvita na forma de bastonetes ...	25
Fluxograma 2 – Sequência das Etapas metodológicas	28
Figura 3 – Efluente clarificado do decantador secundário.....	29
Figura 4 – Equipamento para teste de jarros (Jar Test)	34
Figura 5 – Equipamento para teste de jarros (Jar Test)	42

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Concentrações de fósforo(mg/L) nas alíquotas da Etapa 3	43
Gráfico 2 – Concentrações de fósforo(mg/L) nas alíquotas com coagulante MgO	44
Gráfico 4 – Concentrações de fósforo(mg/L) para os coagulantes MgO e MgCl₂.....	47
Gráfico 5 – Concentrações de fósforo(mg/L) com coagulante MgO – Etapa 4	47
Gráfico 6 – Concentrações de fósforo(mg/L) com coagulante MgCl₂ – Etapa 4	48
Gráfico 7 – Efeitos Principais para concentração de fósforo (mg/L).....	49
Gráfico 8 – Efeitos Principais para concentração de fósforo (mg/L).....	50
Gráfico 9 – Efeitos padronizados para concentração de fósforo (mg/L) $\alpha=0.1$	52
Gráfico A1 – Variabilidade para concentração de fósforo(mg/L)	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de testes da Etapa 2 – Avaliação na faixa ampla de pH.....	31
Tabela 2 – Condições de testes da Etapa 3	32
Tabela 3 – Variáveis analisadas em 2 níveis	33
Tabela 4 – Planejamento fatorial codificado para 16 experimentos.....	34
Tabela 5 – Caracterização físico-química do efluente de estudo.....	36
Tabela 6 – Resultados e análises de fósforo das alíquotas da Etapa 2.....	40
Tabela 7 – Resultados da análise de fósforo nas alíquotas da Etapa 3	43
Tabela 8 – Remoção de Fósforo nas alíquotas da Etapa 3.....	45
Tabela 9 – Resultados da análise de fósforo nas alíquotas da Etapa 4 – RF-5	46
Tabela 10 – Distribuição de estatística descritiva dos dados obtidos para RF-5.....	48
Tabela 11 – Análise de Variância dos resultados para concentração de fósforo(mg/L) ..	51

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E ACRÔNIMOS

ANA	Agência Nacional de Águas
APHA	<i>American Water Works Association</i> – Associação Americana de Água
ANOVA	Análise de Variância
ONU	Organização das Nações Unidas
PNUD	Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CEMA	Conselho de Meio Ambiente do Estado do Paraná
CONSEMA	Conselho do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CPRH – PE	Companhia Pernambucana de Controle da Poluição Ambiental e de Administração de Recursos Hídricos – Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos
FEAM	Fundação Estadual do Meio Ambiente – Minas Gerais
ETEI	Estação de Tratamento de Efluentes Industriais
ACV	Análise de Ciclo de Vida
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DB0	Demanda Biológica de Oxigênio
OD	Oxigênio Dissolvido
pH	Potencial Hidrogeniônico
rpm	Rotação por minuto
H ₂ SO ₄	Ácido Sulfúrico
NaOH	Hidróxido de Sódio
MgO	Óxido de Magnésio
MgCl ₂	Cloreto de magnésio
CO ₂	Dióxido de carbono
HCl	Ácido clorídrico
P	Fósforo
MgNH ₄ PO ₄ ·6H ₂ O	Fosfato de Amônio e Magnésio Hexahidratado – Estruvita
Mg	Magnésio
NH ₄ ⁺	Amônia
PO ₄ ³⁻	Fosfato
Mg (OH) ₂	Hidróxido de magnésio

RF	Recuperação de fósforo
AL	Alíquota
EUA	Estados Unidos da América
<i>UHT</i>	<i>Ultra-high Temperature</i> – Temperatura Ultra Alta
<i>MagAmp</i> ®	Fertilizante de liberação lenta – Fosfato de magnésio e amônia
<i>MagAMP</i> ®-K	Fertilizante de liberação lenta – Fosfato de magnésio, amônia e potássio
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	OBJETIVOS	14
2.1	Objetivo geral.....	14
2.2	Objetivos específicos.....	14
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3.1	Fósforo e impactos na natureza.....	15
3.2	Efluentes na indústria cervejeira	18
3.3	Recuperação de fósforo	21
3.4	Recuperação de fósforo à partir do sal de estruvita	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	28
4.1	Coleta e caracterização do efluente de estudo.....	28
4.2	Testes de bancada	30
4.3	Etapa 2 – avaliação na faixa ampla de pH	30
4.4	Etapa 3 – avaliação na faixa restrita de pH	31
4.5	Análises das amostras retiradas nos teste de bancada	32
4.6	Etapa 4 – simulação em jarros de teste e planejamento fatorial.....	33
4.7	Análise descritiva dos dados	35
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Caracterização do efluente de estudo	36
5.2	Etapa preliminar.....	37
5.3	Etapa 2 – avaliação na faixa ampla de pH	38
5.4	Etapa 3 – avaliação na faixa restrita de pH	41
5.5	Etapa 4 – simulação em jarros de teste.....	46
5.6	Análise descritiva dos dados	49
6	CONCLUSÃO.....	54
	REFERÊNCIAS	55
	APÊNDICE A - Variabilidade para concentração de fósforo(mg/L)	62

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional aliado ao acelerado desenvolvimento urbano em escala global tem ocasionado diversos impactos na natureza. Um dos maiores efeitos desencadeados pelo avanço deste processo é a geração de efluentes industriais (BAKARE; SHABANGU; CHETTY, 2017). Estes efluentes industriais podem ser dotados de elevada carga de contaminantes que muitas vezes causam danos à fauna e à flora (SOUSA, 2015), além do mais, geralmente contém nutrientes como nitrogênio amoniacal total e fósforo (CASTRO, 2014), necessitando assim de tratamentos físicos, químicos e biológicos para que possam ser dispostos no meio ambiente.

O fósforo é considerado um elemento essencial para o crescimento e fornecimento de energia para os processos genéticos humanos (WU *et al.*, 2019), nos bioprocessos das plantas, na produção de alimentos em escala global e na produção de fertilizantes (CORDELL; DRANGERT; WHITE, 2009). Embora seja indispensável para as funções vitais dos seres vivos, o fósforo é um recurso limitado, não renovável, extraído de rocha fosfática e que pode se tornar escasso futuramente devido ao aumento da demanda para fins industriais e agrícolas (HECKENMÜLLER; NARITA; KLEPPER, 2014). No entanto, o fósforo é um dos nutrientes mais comuns encontrados nos efluentes líquidos (PRADEL; AISSANI, 2019) e a disposição destes sem o tratamento adequado acelera o processo de eutrofização dos corpos hídricos, acarretando danos severos aos meios aquáticos.

Diante deste cenário, existe um potencial de atenuar ambas as questões, simultaneamente, através de processos de recuperação de nutrientes. Assim, a técnica de recuperação de fósforo como estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) demonstra grande potencial, dentre os métodos físicos, químicos e biológicos de tratamento de efluentes, para o caso de efluentes industriais.

O intuito da presente proposta é uma alternativa à etapa de tratamento terciário existente em uma indústria cervejeira. Deste modo, trata-se da avaliação de recuperação de fósforo de um efluente industrial empregando fontes alternativas de magnésio ($MgCl_2$, MgO e $Mg(OH)_2$), valendo-se do método de precipitação desse nutriente na forma de fosfato de Amônio e Magnésio Hexahidratado – $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, também conhecido como estruvita.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo do trabalho é a avaliação da recuperação do fósforo de efluente proveniente do decantador secundário da Estação de Tratamento de Efluentes Industriais (ETEI) de uma indústria cervejeira, via precipitação, utilizando diferentes fontes de magnésio para obtenção de sal de estruvita,

2.2 Objetivos específicos

- 1) Caracterizar o efluente proveniente do decantador secundário da ETEI de uma indústria cervejeira dos Campos Gerais no estado do Paraná;
- 2) Realizar as amostragens e testes de precipitação do sal de estruvita a partir do efluente de estudo em reação com Óxido de Magnésio (MgO) e Cloreto de magnésio (MgCl₂), a fim de identificar alternativa sustentável para o processo de remoção de fósforo do efluente.

Identificar condições ótimas de remoção e recuperação de fósforo do efluente de estudo para reagente, pH, tempo de reação e velocidade de rotação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Fósforo e impactos na natureza

O fósforo é um nutriente essencial para o metabolismo de organismos biológicos, seu uso na produção agrícola é fundamental e possui influência direta no crescimento de algas em meios aquáticos.

No meio ambiente, é importante que haja disponibilidade de fósforo para manutenção da vida aquática, uma vez que serve de nutriente para as algas, as quais são as principais responsáveis pela oxigenação em corpos hídricos lânticos (POTRICH, 2019). Todavia, quando a disponibilidade de fósforo se torna excessiva na água, isto é, quando concentrações de 10 mg/L de fósforo (ZHANG *et al.*, 2015), ocorre a eutrofização do corpo d'água. A eutrofização pode ser definida tanto como um excesso de nutrientes nos ambientes aquáticos devido à atividade antropogênica quanto um fenômeno natural que provoca o aumento da carga orgânica em corpos hídricos devido a um aumento sazonal de nutrientes disponíveis (DOYLE; PARSONS, 2002).

Conforme Mackey *et al.* (2019), a eutrofização além de propiciar o crescimento de espécies de algas nocivas e tóxicas tanto para os organismos aquáticos quanto para os seres humanos, resulta em efeitos como morte de peixes, diminuição da biodiversidade e perda de vegetação subaquáticas. São diversas as consequências que podem ser geradas a partir do processo de eutrofização. Conforme Chao (2006), algumas delas são: maior dificuldade e elevação dos custos de tratamento de água, florescimento de algas e crescimento incontrolável de plantas aquáticas, toxicidade por excesso de algas, redução na navegação e capacidade de transporte, depleção de oxigênio, altas concentrações de matéria orgânica, redução do número de espécies de peixes, entre outros.

A industrialização e a agricultura geram, a partir de seus efluentes, níveis de nutrientes (nitrogênio e fósforo principalmente) em quantidades que podem acarretar impactos associados aos processos de eutrofização. Deste modo, é importante compreender quais processos, industriais e agrícolas, geram quantidades maiores de nutrientes para que possam ser implementadas as devidas tecnologias para sua remoção minimizando os prejuízos aos corpos hídricos.

A Figura 1 ilustra o processo de eutrofização como resultado da ação antropogênica em lagos e as consequências do processo nas alterações das condições de vida.

Figura 1 – Representação esquemática do processo de eutrofização de um lago.



Fonte: Adaptado de Tovar *et al* (2015).

No Brasil, a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) 357/2005 (BRASIL, 2005) determina faixas de concentrações críticas de fósforo total em águas doces de ambientes lênticos, sendo estes intervalos 0,020-0,025 mg/L, 0,030-0,050 mg/L e 0,05 – 0,075 mg/L referentes às Classes 1, 2 e 3, respectivamente (KLEIN; AGNE, 2012). Ainda há a Resolução CONAMA 430/2011 que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta, porém não determina limites de concentração de fósforo em efluente, apenas determina que o órgão ambiental competente de cada estado ou região poderá definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público (BRASIL, 2011).

Apesar da crescente e importante preocupação com a qualidade e disponibilidade dos recursos hídricos, para o caso brasileiro existem poucas situações de estados com legislações específicas com relação a concentração de lançamento de fósforo, casos de Pernambuco, Santa Catarina e Rio Grande do Sul, ficando a caráter de estudos pontuais para cada tipo de situação encontrada. Para o caso do Estado de Pernambuco, a legislação vigente atribui a definição de limites máximos de concentração de fósforo para lançamento em mananciais com tendência a

eutrofização para a Agência Estadual de Meio Ambiente e Recursos Hídricos (CPRH – PE). A legislação do Estado de Santa Catarina limita concentração de fósforo em um valor máximo de 1,0 mg/L especificamente para trechos de corpos hídricos contribuintes de lagoas, lagunas e estuários. No caso do Estado do Rio Grande do Sul, a regulação estabelece concentrações máximas de fósforo de acordo com a faixa de vazão de lançamento de efluentes, considerando vazões de fontes poluidoras iguais ou maiores a 10000m³/dia com limitação de concentração de fósforo de no máximo 1,0mg/L.

Conforme dados trazidos por Chao (2006) para alguns padrões internacionais, os estados de Nova Iorque, Flórida e a região do Grande Lagos nos Estados Unidos além da Suécia, vigoram legislações que determinam um valor máximo de 1,0 mg/L de fósforo em seus efluentes terciários emitidos. Para o lançamento de efluentes em atendimento às exigências de níveis de garantia dos corpos hídricos receptores, de um modo geral, são necessárias instalações que possuem tratamentos terciários nas estações de tratamento de efluentes para a remoção de fósforo.

Em contrapartida, no que diz respeito ao uso agrícola, o fósforo é um recurso limitado, não renovável, que não pode ser substituído por outro elemento em fertilizantes (PRADEL E AISSANI, 2019) e é indispensável para as funções vitais dos seres vivos. A deficiência de fósforo é um problema mundial, especialmente em regiões de clima tropical com solos altamente intemperizados (TELES *et al.*, 2017). A disponibilidade de macronutrientes no solo é fundamental nas diversas fases de desenvolvimento das plantas. Para o caso específico do fósforo, este promove a formação inicial e o desenvolvimento da raiz, faz parte da estrutura de ésteres de carboidratos, fosfolipídios, coenzimas e ácidos nucleicos (OLIVEIRA, 2019).

Desta forma, diante do crescimento contínuo da população mundial e, conseqüentemente, de sua demanda em setores industriais e de agricultura (HECKENMÜLLER *et al.*, 2014), existe um alerta para a escassez deste recurso. Segundo Pantano *et al.* (2016), estudos apontam tanto para um pico de produção de fertilizantes fosfatados em meados de 2040 quanto para o esgotamento das reservas mundiais até o próximo século.

O uso de fertilizantes a base de fosfatos e de dejetos animais costuma ser uma prática bastante utilizada pois tais compostos possuem grande solubilidade, desse modo os nutrientes possuem alta disponibilidade para a plantas.

O fósforo presente no solo é oriundo de ação antropomórfica da apatita, uma rocha mineral que possui fósforo e cálcio em sua composição. À medida que a apatita se desintegra e libera o fósforo no solo, vários compostos de fósforo são formados, incluindo-se os dois ortofosfatos, que são absorvidos pelas raízes das plantas (OLIVEIRA, 2019).

3.2 Efluentes na indústria cervejeira

Efluentes industriais possuem características distintas pois dependem em muito dos constituintes dos processos produtivos, tipos e ciclos de utilização de produtos químicos. Em geral, as emissões de efluentes possuem regime de geração descontínua e todo o volume de efluente industrial é coletado em rede confinada e encaminhado por gravidade para a ETEI. Para maior controle das variáveis do processo de tratamento de efluentes, algumas soluções ácidas, detergentes e alcalinas geradas na planta industrial, são providas de dispositivo de armazenagem (tanque sequestrante) reguladores de vazão de descarte.

As principais atividades geradoras de efluentes da Indústria Cervejeira são:

- Higienização e pasteurização das garrafas, bem como higienização das caixas: geração contínua;
- Lavagem dos equipamentos (asepsia): geração descontínua de regime;
- Beneficiamento de CO₂, limpeza das caldeiras, purga e refrigeração de equipamentos: geração descontínua;
- Limpeza das instalações operacionais e administrativas: geração descontínua de regime variável.

O processo de tratamento destes é realizado através de métodos físico, químico e biológico que promovem a remoção das cargas poluentes (FEAM, 2015). No Quadro 1 são descritas algumas das principais características físicas, químicas e biológicas que são comumente analisadas.

Quadro 1 – Análises de rotina para avaliar constituintes presentes em efluentes industriais.

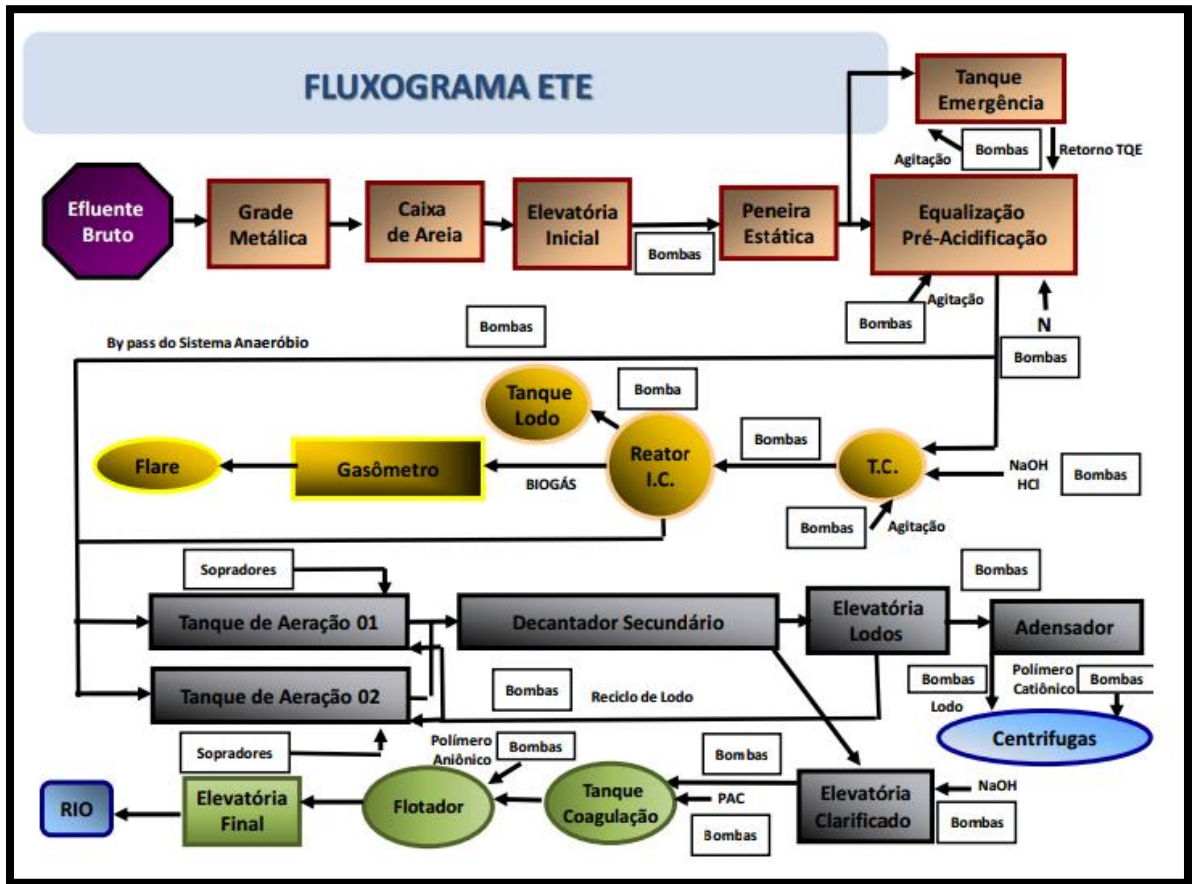
Características	Condições de lançamento e corpo hídrico
Materiais sedimentáveis	Lançamento de efluentes: Até 1 mL/L em teste de 1 hora em cone Imhoff. (CONAMA 430, 2011)
Cor	Água doce Classe II: Cor verdadeira: até 75 mg Pt/L. (CONAMA 357, 2005)
Temperatura	Lançamento de efluentes: Inferior a 40°C, sendo que a variação de temperatura do corpo receptor não deverá exceder a 3°C no limite da zona de mistura. (CONAMA 430, 2011)
Fósforo Total	Água doce Classe II: a) até 0,030 mg/L, em ambientes lênticos; e, b) até 0,050 mg/L, em ambientes intermediários, com tempo de residência entre 2 e 40 dias, e tributários diretos de ambiente lêntico. (CONAMA 357, 2005)
pH	Lançamento de efluentes: Entre 5 e 9 (CONAMA 430, 2011)
Demanda Biológica de Oxigênio (DBO)	Lançamento de efluentes: 50 mg/L (CEMA 70, 2009)
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	Lançamento de efluentes: 200 mg/L (CEMA 70, 2009)
Toxicidade	Lançamento de efluentes: FTd para <i>Daphnia magna</i> : 8 (CEMA 70, 2009) FTbl para <i>Vibrio fischeri</i> : 8 (CEMA 70, 2009)

Fonte: Adaptado de Metcalf; Eddy (2016).

A composição básica dos efluentes industriais que são gerados em uma planta de produção de cervejas são de compostos orgânicos complexos (lipídios, proteínas e carboidratos), além de detergentes e desinfetantes que são originados dos processos de limpeza e assepsia das instalações. Deste modo, o efluente bruto proveniente de indústrias de cervejas é oriundo de diversos processos dentro da produção e caracteriza-se pela considerável carga de matéria orgânica, de quantidades residuais de sólidos, açúcares e leveduras (ARANTES *et al*, 2017). Assim, entende-se que os efluentes de cervejarias em geral se caracterizam pelo elevado potencial poluidor, evidenciando-se a necessidade de investimentos adequados nas instalações de tratamentos de seus efluentes industriais (PORTES, 2016).

No Fluxograma 1 estão descritas as principais tecnologias envolvidas no tratamento de efluentes líquidos de cervejarias.

Fluxograma 1 – Processos envolvidos no tratamento de efluentes líquidos de Cervejarias.



Fonte: Perina (2015).

Convencionalmente o efluente bruto da indústria cervejeira passa por um tratamento físico preliminar e na sequência por tratamentos físico-químicos na etapa primária. Posteriormente, o processo de maior relevância é majoritariamente biológico, sendo considerado a etapa secundária do tratamento, em que a remoção da matéria orgânica é realizada através da degradação por microrganismos anaeróbios (tratamento anaeróbico - ausência de oxigênio) e aeróbios (tratamento aeróbio - presença de oxigênio).

Após as etapas de tratamento preliminar, primário e secundário o efluente oriundo do sistema de decantação secundário, por ainda possuir carga de nutrientes de relativo impacto para o recurso hídrico, segue para uma etapa terciária de remoção de sólidos e nutrientes geralmente físico-química, casos como a precipitação ou a flotação utilizando ar dissolvido.

O sistema terciário existente possui um Tanque de Floculação e um Sistema de Flotação por ar dissolvido. O efluente da saída do decantador secundário é enviado ao Tanque de Floculação onde utiliza-se dosagem de coagulante polimérico de alumínio. Após passar pelo Tanque de Reação o efluente segue por gravidade ao Flotador para remoção dos sólidos

suspensos e polimento final. Os mecanismos de entrada de efluente, saída de água clarificada e extração de lodo através da concha espiral estão concentrados no centro do flotador e giram em sincronia com a velocidade de entrada de água. O efluente líquido do processo industrial a ser tratado, após ter passado pelas etapas preliminares anteriores recebe a mistura água/ar reciclada e adentra ao flotador pela parte central do tanque onde o líquido é liberado em uma câmara de distribuição móvel por distribuidores especialmente projetados e instalados na mesma estrutura que suporta a concha espiral removedora de lodo flotado. As microbolhas responsáveis pela flotação do material sólido presente no efluente, são produzidas pela dissolução do ar fornecido pelos compressores em uma parcela do efluente clarificado que é recirculado e pressurizado no tubo dissolvedor de ar. A mistura água-ar é então liberada a pressão atmosférica onde formam-se as microbolhas. Em contato com o efluente, estas microbolhas liberadas no tanque de flotação tendem a subir à superfície do líquido, carregando consigo os sólidos presentes no efluente. Uma concha em formato espiral faz a remoção do material sólido flotado à superfície do tanque de flotação com o mínimo de volume coletando o lodo pela parte central e envia por gravidade ao adensador de lodo. Os tubos coletores retiram a água clarificada que passa por um transbordo ajustável que mantém o nível de água constante no flotador e envia por gravidade a destino de efluente tratada. Para melhor eficiência do flotador está previsto sistema de preparo e dosagem contínua de polímeros, dotado de Tanque de preparo com agitadores. Do flotador o efluente tratado clarificado seguirá por gravidade para a Calha Parshall de efluente tratado.

O efluente de interesse para o presente estudo trata-se do sobrenadante obtido do decantador secundário e trata-se de alternativa a etapa química existente no tratamento terciário da ETEI. Deste modo, o efluente em questão foi tratado previamente por processos, físico-químicos e biológicos possuindo alguns parâmetros de atendimento de lançamentos no corpo hídrico que se encontram adequados em faixa de controle correta.

3.3 Recuperação de fósforo

O fósforo (P) é um elemento essencial para todas as formas de vida pois é um fator que limita o crescimento em vários ecossistemas e um nutriente fundamental para produção agrícola. Em relação às reservas mundiais de rochas fosfáticas, mais de 72% encontram-se no Marrocos e Saara Ocidental (U. S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020) e ainda conforme previsão de Cordell *et al.* (2009), a partir de uma análise de dados da indústria, o pico máximo na taxa de produção global de fósforo pode ocorrer no ano 2033. Esta previsão trata-se de uma estimativa, apesar disto, a indústria de fertilizantes reconhece que a qualidade das reservas está

caindo (SOUZA,2017) e que processos convencionais de obtenção de fertilizantes tendem a ser substituídos por novas tecnologias.

De acordo com Mendonça (2017), para o caso de indústrias que produzem leite UHT (Ultra-high Temperature) ou pasteurizado e doces de leite, os efluentes podem apresentar concentrações entre 4,5 e 14,2 mg/L de fósforo. Considerando os casos de Cervejarias, em estudo de biorremediação de efluente cervejeiro, Santos (2019) identificou concentração de 9,98mg/L de fósforo e ainda Power e Jones (2016) em estudo de efluente de cervejaria como meio para a produção de safras hidropônicas obtiveram concentrações de fósforo entre 10,7 e 30mg/L.

De acordo com Cordell *et al.* (2009), estima-se que a demanda por fósforo aumente de 50% para 100% próximo à década de 2050 em função do aumento da demanda por alimentos. Tratando-se dos processos de remoção de fósforo, existem uma série de tecnologias para remoção destes nutrientes. O fósforo pode ser removido por tratamento físico-químico, remoção biológica ou por combinação de ambos. A remoção biológica envolve a incorporação do fósforo na biomassa produzida em sistemas de tratamento de efluentes. Para o caso do tratamento químico, mais comumente são utilizados sais de alumínio ou de ferro, possuindo sedimentação, flotação, filtração ou separação por membranas (METCALF; EDDY, 2016).

No que se refere aos processos de remoção físico-química, é importante levar em consideração alguns fatores que podem interferir na remoção do fósforo conforme Quadro 2.

Quadro 2 – Fatores que afetam a implementação da remoção química do fósforo.

Concentração e espécies de fósforo no influente
Sólidos suspensos no efluente
Eficácia de outras tecnologias de tratamento (Ex.: Remoção biológica de P)
Custo de produtos químicos (Incluindo o transporte)
Confiabilidade no suprimento de produtos químicos
Instalações de manuseio de lodo
Métodos de disposição final
Compatibilidade com outros processos
Concentração requerida de fósforo no efluente
Gestão de correntes laterais
Objetivos da remoção de fósforo

Fonte: Adaptado de Metcalf; Eddy (2016).

Deste modo, o fósforo presente nos efluentes e nas correntes secundárias das estações de tratamento pode ser observado do ponto de vista de performance como um recurso que deve

ser recuperado e utilizado com a finalidade de fertilização e não como um nutriente que deva ser removido e disposto como resíduo. Além disso, como corroborado por Romero-Guiza *et al.* (2020), existe uma percepção negativa dos consumidores com relação aos fertilizantes convencionais, o que aumenta o potencial de tecnologias de obtenção de fertilizantes sustentáveis e ampliam a necessidade incentivos em prol dessas tecnologias.

Dentre as tecnologias empregadas para a recuperação de fósforo, o método de recuperação na forma de estruvita se apresenta como uma técnica promissora (LI *et al.*, 2018), dentre os métodos de tratamento físicos, químicos e biológicos, para atenuar as questões supracitadas. De acordo com Santos (2011), os processos físicos tendem a ser mais custosos e eventualmente pouco eficientes na recuperação do fósforo, enquanto processos biológicos estão passíveis de alta variação de eficiência na remoção em virtude de dificuldades operacionais, ao passo que o tratamento químico se apresenta como um método seguro e bem estabelecido (como no caso da precipitação química da estruvita).

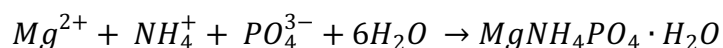
3.4 Recuperação de fósforo a partir do sal de estruvita

A precipitação de estruvita no tratamento de efluentes apresenta-se como uma oportunidade para recuperar nutrientes importantes, além de demonstrar-se como uma alternativa aos problemas desafiadores de custo da realidade de estações de tratamento de efluentes. Em estudo de Análise de Ciclo de Vida (ACV) de uma estação de tratamento de efluentes em grande escala, Sena (2017) observou que embora o tratamento de efluentes possua um alto custo, devido os consumos de produtos químicos, a adição de um sistema de recuperação de estruvita geralmente melhora o desempenho ambiental da estação de tratamento de efluentes como um todo.

O fosfato de amônio e magnésio hexahidratado ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou estruvita é um cristal composto de quantidades equimolares de magnésio (Mg), amônia (NH_4^+) e fosfato (PO_4^{3-}) (POLAT; SAYAN, 2020). Conforme Castro (2014), a estruvita é um mineral encontrado pela primeira vez em Hamburgo, na Alemanha, tendo sido estudada por diversos campos científicos, tais como nefrologia e veterinária. Na agricultura, é considerada uma opção oportuna para sustentar o ciclo de nutrientes, uma vez que, além de recuperar nutrientes como nitrogênio e fósforo de efluentes, a estruvita tem uma estrutura estável que pode ser utilizada como fertilizante de liberação lenta e é vantajosa em relação aos fertilizantes tradicionais por causar menos efeitos negativos nos escoamentos para corpos d'água (MUHMOOD *et al.*, 2019). Em comparação com a tradicional remoção química de fósforo nos efluentes, a precipitação de

estruvita reduz a quantidade de lodo gerado no processo. Os sólidos finais de estruvita são biodegradáveis e não são patogênicos, apresentando também alto grau de pureza.

A estruvita caracteriza-se como um sal de fosfato com estrutura cristalina ortorrômbica, de coloração branca, denso, inodoro, com solubilidade alta em soluções ácidas, baixa solubilidade em água e insolúvel em condições alcalinas, de modo este meio, quando supersaturado, propicia sua precipitação (FILHO, 2019). De acordo com Morita *et al.* (2019), a estruvita é formada a partir de uma etapa de nucleação, momento no qual ocorre a aparição do primeiro núcleo do mineral que se forma em soluções supersaturadas, sucedida da etapa de crescimento cristalino. A equação de formação da estruvita, descrita na Equação 1, é uma representação simplificada e genérica da química envolvida no processo da precipitação do composto (DOYLE; PARSONS, 2002).



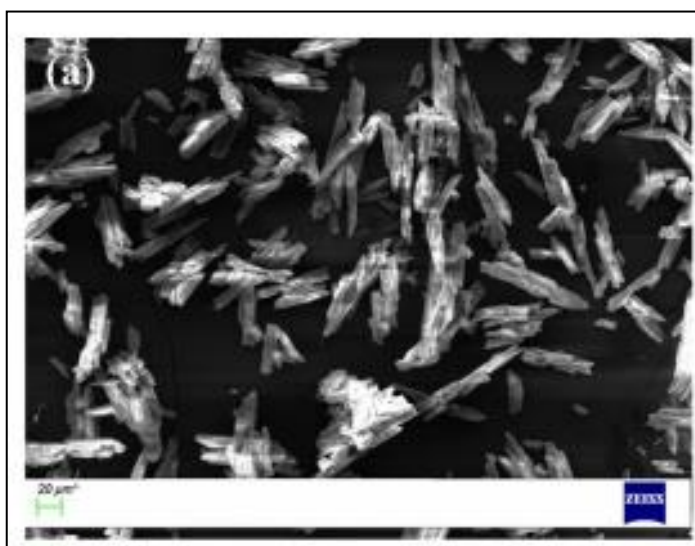
Equação 1: Formação da estruvita

A precipitação da estruvita sofre interferência de determinados fatores, sendo que, dentre estes, alguns frequentemente apontados em estudos são pH, temperatura, nível de supersaturação, razão Mg:P e presença de íons competitivos (LI *et al.*, 2019; AIDAR, 2012). Sousa (2017) pontua que o pH é um dos fatores de controle mais importantes na precipitação do mineral, uma vez que incide sobre a supersaturação do meio reacional, disponibilidade de íons, solubilidade do composto e pode interferir na pureza do precipitado, ao formar subprodutos indesejados. De acordo com Doyle; Parsons (2002), a solubilidade da estruvita diminui conforme o pH da solução aumenta, o que leva a um aumento do potencial de precipitação de uma solução. Li *et al.* (2019) traz uma comparação de estudos acerca da influência da temperatura na precipitação da estruvita e afirma que as diferenças entre os resultados se dão devido às mudanças de mecanismos de reação em efluentes de composições distintas e a partir do estudo do efeito da temperatura a 25 °C e 35 °C, na precipitação e não encontraram diferenças significativas na eficiência de remoção de fósforo.. No que diz respeito a razão de supersaturação da estruvita, Sun *et al.* (2020) em estudo da recuperação de fósforo da água negra desviada da fonte através de precipitação de estruvita comprovou que com a razão de supersaturação acima de 4, a eficiência de recuperação de fósforo foi superior a 90%.

Além das variáveis citadas anteriormente, Morita *et al.* (2019) ressalta que impurezas presentes em efluentes interferem de forma significativa na formação de estruvita, influenciando na sua solubilidade, no tempo de indução (nucleação), na morfologia e tamanho do cristal e na

qualidade do composto quando há competição dos íons que formam a estruvita e/ou substituição destes na malha cristalina. O cálcio, de acordo com Aidar (2012), é um íon constantemente encontrado nos sistemas de esgoto sanitário e águas de abastecimento e configura como um dos maiores interferentes na precipitação da estruvita. Em estudo de recuperação de fosfatos de águas residuais de composição química distintas, Hutnik (2019), confirmou experimentalmente que a reação de cristalização da estruvita foi afetada pelos íons de cálcio e que a presença do cálcio no processo resultou na co-síntese de fosfatos de cálcio amorfos. A Figura 2 apresenta a configuração cristalizada da estruvita em formato de bastonetes.

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura da estruvita na forma de bastonetes.



Fonte: Adaptado de Polat; Sayan (2020).

Para promover a recuperação de fósforo através da precipitação da estruvita, compostos de magnésio são usados para induzir a formação do mineral (SANTOS, 2011). Embora o método de recuperação de fósforo com adição de magnésio tenha seu reconhecimento como uma saída eficiente para contornar problemas operacionais e para conservar fontes naturais (LI *ET AL.*, 2019), o uso de fontes de magnésio puras pode prejudicar a sustentabilidade e a viabilidade econômica do processo, uma vez que o preço de produção da estruvita depende fortemente do custo da fonte de magnésio (SHADDEL *et al.*, 2020). Assim, a partir da demanda de diminuição de custo, surge a motivação para a adoção de fontes de alternativas de magnésio para propiciar a recuperação do fósforo através da estruvita.

Algumas fontes de magnésio apresentadas em estudos voltados para a recuperação de fósforo na forma de estruvita são: cloreto de magnésio ($MgCl_2$), composto altamente solúvel; O MgO e $Mg(OH)_2$, ambos fontes de magnésio que promovem o ajuste do pH da solução sem

grandes custos (LI *et al.*, 2019), água do mar, cujo potencial como fonte de magnésio foi destacado por Shaddel *et al.* (2020), cinza de madeira, fonte consideravelmente barata capaz de gerar precipitados com quantidades de metais pesados acima do permitido para utilização em fertilizantes (Pinatha *et al.*, 2020; Sakthivel *et al.*, 2012), magnesita e bittern (PINATHA *et al.*, 2020) e salmoura (MEMELLI, 2019).

Em estudo de avaliação do processo de hidratação de um composto industrial de magnésia, Castro *et al.* (2015) confirmaram através de análises instrumentais a formação de cristais de estruvita em um grau de pureza que possibilita seu uso como potencial fertilizante. Para o caso dos EUA, a literatura faz referência a compostos com fosfato de magnésio e potássio, com os nomes comerciais de MagAmp® ou MagAMp®-K da fabricante japonesa Hyponex®, estes possuem composição de 7% de N, 40% de P₂O₅, 6% de K₂O e 12% de Mg (METCALF; EDDY, 2016).

A estruvita é considerada um fertilizante com baixa taxa de liberação/solubilização e este fator interfere de forma positiva no crescimento de planta, pois no caso de fertilizantes de altas taxas de liberação/solubilização, estes geram a ocorrência de altas concentrações de nutrientes solúveis próximos à estrutura de suas raízes pode ocasionar sua “queima”. Além disso, fertilizantes como a estruvita tendem a reduzir a perda de nutrientes devido ao escoamento superficial de água ou infiltração no solo, além disso a estruvita apresenta baixo teor de metais pesados, quando comparado com os fertilizantes convencionais, não ocorrendo a poluição das águas subterrâneas e nem dos corpos da água (WANG *et al.*, 2005). A perspectiva de redução de impacto de custo com destinação de lodo oriundo da remoção de nutrientes para uma perspectiva de geração de valor a partir da recuperação do fósforo como fertilizante torna-se cada vez mais atraente.

Diante do cenário de urgente preocupação com o uso sustentável dos recursos naturais, é importante saliente que os métodos de recuperação de nutrientes a partir de fontes alternativas, surgem com um papel fundamental nos esforços de atingimento das metas dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) (ONU, 2015).

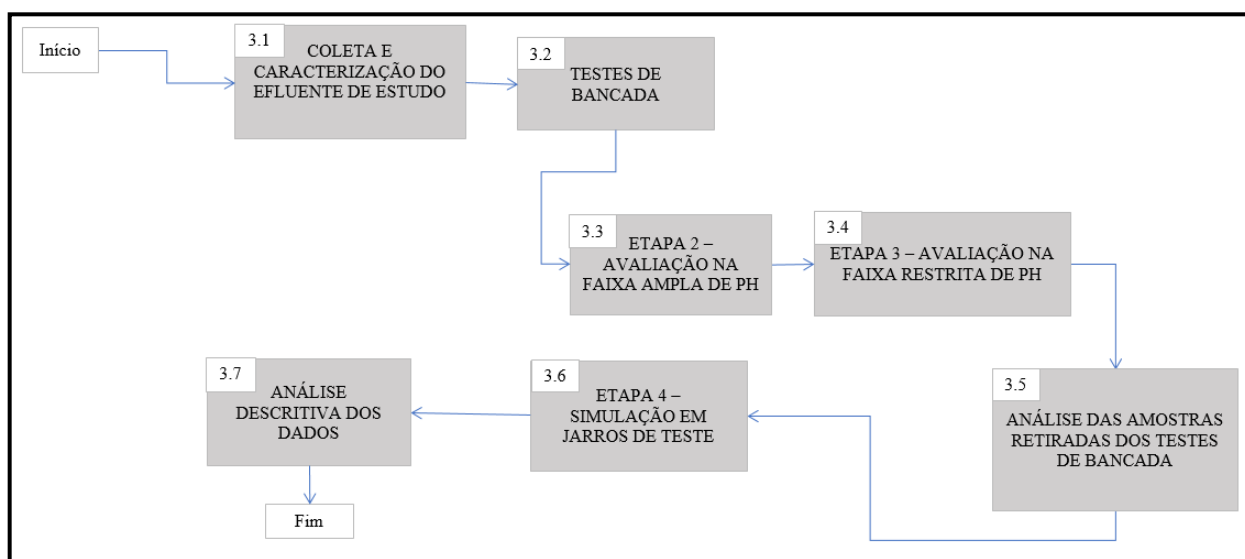
Moreira (2009) utilizou-se de resíduos industriais de processos de tratamento de superfícies metálicas por fosfatização, além de resíduos oriundo da decomposição térmica da magnesita (MgCO₃) na produção de refratários cerâmicos como fontes de íons fosfato e magnésio, na obtenção de estruvita, a partir de lixiviados reais de aterros sanitários. A busca por fontes alternativas de remoção de fósforo de efluentes indústrias com a finalidade de recuperação promove dessa forma a sustentabilidade ambiental, uma vez que o tratamento com o intuito de recuperação do fósforo visa condicionar o efluente para um despejo menos nocivo

ao ecossistema receptor desta água residuária e garante-se uma boa qualidade ambiental deste corpo hídrico além da conservação da vida aquática neste local. Deste modo os resultados estão associados principalmente com as metas do Objetivo 6 – Água Potável e Saneamento (ONU, 2015) e assim sustentar os esforços na erradicação da pobreza, no crescimento econômico e na sustentabilidade ambiental ao prezar pela conservação dos recursos hídricos (PNUD, 2021) e Objetivo 12 – Consumo e produção responsáveis almejando o manejo sustentável dos resíduos industriais e o uso eficiente dos recursos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo contempla a metodologia empregada no decorrer do trabalho. O Fluxograma 2 apresenta as etapas e na sequência são descritas as etapas desenvolvidas.

Fluxograma 2 – Sequência das Etapas metodológicas



Fonte: Autoria própria (2021).

4.1 Coleta e caracterização do efluente de estudo

Ao se retirar uma amostra de qualquer efluente pretende-se que esta reproduza dados sobre as condições reais das águas residuárias geradas pelo processo, sendo o mais representativa possível do ponto de coleta (CETESB, 2011). O efluente de interesse para o presente estudo provém da ETEI de uma fábrica de produção de cerveja dos Campos Gerais no estado do Paraná e foi coletado no vertedouro da saída do decantador secundário (Figura 3), sendo acondicionado em frascos de plástico com capacidade de 1L. Os frascos foram preservados para caracterização e mantidos sob refrigeração de 4°C \pm 2°C até o momento de sua utilização nos testes de bancada, quando foram ambientados em temperatura de trabalho entre 27-28°C conforme descrito no procedimento de armazenamento e preservação de amostras para ensaios físico-químicos inorgânicos número 8 de amostragem de efluentes líquidos do Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostras da Agência Nacional de Águas (ANA) e da Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB).

Figura 3 – Efluente clarificado do decantador secundário



Fonte: Autoria própria (2021)

Para as caracterizações foram realizadas as análises de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Biológica de Oxigênio (DBO), potencial hidrogeniônico (pH), Fósforo Total e Temperatura.

Demanda Química de Oxigênio (DQO): A DQO é um dos métodos para determinação da carga poluidora do efluente ou do nível de poluição no corpo receptor. As análises foram realizadas de acordo método de digestão e leitura espectrofotométrica utilizando aparelho HACH DR 3900® do laboratório da Indústria Cervejeira onde foi realizado o presente estudo, descrito em APHA (2017) – 5220.

Demanda Biológica de Oxigênio – DBO: A partir da DBO é medido o oxigênio molecular utilizado pelos microrganismos durante um período de incubação de 5 dias para decomposição da matéria orgânica e o oxigênio utilizado na oxidação de materiais inorgânicos como sulfetos e ferro. O princípio do método de análise consiste na incubação das amostras via em temperatura controlada conforme descrito em APHA (2017) – 5210.

Potencial hidrogeniônico (pH): O pH é a medida que permite a determinação da característica ácida ou alcalina do efluente de estudo, conferidas em maior ou menor intensidade. Para a determinação do pH foi realizada leitura das amostras dos testes utilizando medidor de pH digital com eletrodo de escala de bancada da marca TECNAL®.

Fósforo Total: Para determinação do fósforo total das amostras utilizou-se o método Ácido Vanadomolibdofosfórico para as análises de efluente antes dos testes de precipitação em que uma solução diluída de ortofosfato de amônio-molibdato reage sob condições ácidas para formar um heteropoli-ácido molibdofosfórico. Na presença de vanádio o ácido Vanadomolibdofosfórico com coloração amarela é formado. A intensidade de cor amarela é

proporcional à concentração de fosfato. Para as análises de fósforo após os testes de precipitação foi utilizada metodologia colorimétrico de cloreto estanhoso e ácido ascórbico. Nesta análise o ácido molibdofosfórico é formado e reduzido por cloreto de estanho apresentando uma intensa cor azul de molibdênio. Este método é mais sensível do que o método Ácido Vanadomolibdofosfórico e indicado para baixas concentrações descritas em APHA (2017) - 4500.

Temperatura: A avaliação da temperatura do efluente ou amostra em seu local de coleta servem de subsídio para análise de comportamento e caracterização do objeto de estudo. Para realização de análises de temperatura foi utilizado termômetro tipo espeto, modelo digital da marca BMax[®] descrito em APHA (2017) – 2550.

4.2 Testes de bancada

A metodologia de testes de bancada no efluente dividiu-se basicamente em três etapas, sendo a primeira uma etapa preliminar de teste, cujo objetivo foi observar o comportamento dos reagentes de magnésio mediante sua adição ao efluente em relação ao efeito do pH no meio (aumento ou diminuição), coagulação e decantação do efluente. As duas etapas seguintes, por sua vez, tiveram uma abordagem baseada no ajuste e controle do pH do efluente e no ajuste de massa de reagente de magnésio adicionada ao efluente de estudo. Assim, foram geradas alíquotas das amostras ao final de cada teste e a estas foram adicionadas H₂SO₄ como agente preservante, conforme metodologia descrita em APHA (2017).

Para a etapa preliminar foram utilizados cloreto de magnésio (MgCl₂) e óxido de magnésio (MgO), nas quantidades de 2g, 5g e 10g para ambos os reagentes. Nesta fase, dentre as variáveis interferentes na remoção de fósforo no efluente, o pH foi a única monitorada, de modo que as medidas foram realizadas conforme o reagente foi adicionado sob agitação no efluente, realizando ou não o ajuste de pH para faixa ácida de 5,0 e básica de 9,0 com soluções ácidas e alcalinas. Por se tratar de uma etapa preliminar e de exploração de comportamento de cada fonte de magnésio no meio de estudo, não houve coleta de alíquotas para análise de fósforo.

4.3 Etapa 2 – avaliação na faixa ampla de pH

Nesta etapa, os testes de recuperação de fósforo (designados pela sigla RF) tinham como principal variável controlada o pH das amostras, mediante a adição única de uma massa fixa de reagentes coagulantes MgCl₂ e MgO que foram determinadas a partir dos valores

mínimos utilizados na Etapa 1, em um volume fixo de efluente in natura, submetido a agitação. Utilizou-se balança analítica para pesagem dos reagentes, aparelho pHmetro para controle de pH, béqueres de 250mL, barras magnéticas para agitação e soluções ácidas e alcalinas para ajuste de pH até os valores desejados de cada ponto de teste.

No que se refere à faixa de pH selecionada para os testes de recuperação, RF-1 contemplou a faixa de teste entre 5,0 e 9,0 e RF-2 a faixa de 8,0 e 11,0, a fim de avaliar comportamento diferentes situações de acidez, neutralidade e basicidade, variando uma unidade de pH para cada ponto de testagem. A Tabela 1 apresenta as condições pertinentes aos testes de recuperação RF-1 e RF-2 da Etapa 2.

Tabela 1 – Condições de testes da Etapa 2 – Avaliação na faixa ampla de pH

Teste	Faixa de pH compreendida	Massa de coagulante dosada (g)	Volume de efluente (mL)	Soluções de ajuste de pH
RF-1	5,0 – 9,0	2	200	HCl diluído (concentrações variadas) NaOH 1 mol L ⁻¹
RF-2	8,0 – 11,0	5	200	HCl diluído (concentrações variadas) NaOH 1 mol L ⁻¹

Fonte: Autoria própria (2021).

4.4 Etapa 3 – avaliação na faixa restrita de pH

Analogamente ao procedimento da Etapa 2, vide subseção 3.3, os testes de recuperação de fósforo da Etapa 3 foram baseados na adição dos reagentes fontes de magnésio, MgCl₂ e MgO em um volume fixo de efluente in natura e o respectivo efeito no pH, principal variável controlada nos testes. Uma vez que o intuito dos testes da Etapa 3 eram se aproximar dos valores de pH mais favoráveis à maior recuperação de fósforo na forma de estruvita, avaliou-se a recuperação do nutriente em três valores de pH, os quais foram 8,5; 9,5 e 10,5.

A dosagem dos reagentes coagulantes, MgCl₂ e MgO, no teste RF-3 deu-se com dosagens de 0,5 g, sendo cada dosagem intercalada por agitação de 15 minutos e descanso de 10 minutos. Após o descanso, o pH da solução era medido, ajustava-se o pH para o valor desejado da amostra e uma nova adição era realizada. Assim, foram realizadas 3 adições de 0,5 g de cada coagulantes

e os procedimentos de agitação e descanso realizados 3 vezes para cada amostra e decantação de 1 hora antes da coleta das alíquotas e adição do conservante. Os testes RF-3 foram realizados em duplicata.

Para o teste RF-4, realizou-se uma dosagem única de 0,5 g de reagente para cada amostra, seguida de um tempo de agitação de 15 minutos e um descanso de 10 minutos. Em seguida, o pH era medido, o ajuste era realizado para o valor desejado, a solução decantava por 1 hora e as alíquotas eram retiradas e a elas adicionadas o conservante. Os testes de RF-4 foram realizados, assim como os testes RF-3, em duplicata. A Tabela 2 apresenta as condições dos testes RF-3 e RF-4 integrantes da Etapa 3.

Tabela 2 – Condições de testes da Etapa 3

Teste	Faixa de pH compreendida	Massa de coagulante dosada (g)	Volume de efluente (mL)	Soluções de ajuste de pH
RF-3	8,5 – 10,5	1,5	400	HCl 10% V/V NaOH 1 mol L ⁻¹
RF-4	8,5 – 10,5	0,5	400	HCl 10% V/V NaOH 1 mol L ⁻¹

Fonte: A autoria própria (2021).

4.5 Análises das amostras retiradas nos testes de bancada

As amostras foram coletadas ao final dos testes e, após identificadas, a elas eram adicionadas as soluções preservantes de H₂SO₄ 1+1 e mantidas sob refrigeração de 4°C +-2°C.

Para avaliar a recuperação de fósforo nas amostras extraídas dos testes de bancada, submeteu-se as alíquotas da Etapas 2 a análises qualitativas e as alíquotas da Etapa 3 análises quantitativas, ambas de fósforo total, utilizando o método colorimétrico do ácido ascórbico descrito em APHA (2017).

Definiu-se um teor máximo de fósforo permitido nas amostras como referência para a realização das análises. O teor máximo estabelecido foi de 1,0 mg P/L e as amostras que apresentaram concentrações de fósforo superiores a estas foram desconsideradas. A justificativa para a definição do teor máximo de fósforo se baseia na realidade da bacia hidrográfica na qual o efluente de interesse é lançado, uma vez que inexistem normativas nacionais ou do estado do Paraná que regulamentem faixas de limitação máxima de fósforo total na emissão de efluentes. Para o caso do presente estudo, considerou-se como realidade a restrição de concentração

máxima de fósforo e se baseia no normativo mais restritivo existente no Brasil, cuja limitação máxima de fósforo total para lançamento de efluentes corresponde a 1,0 mg P/L.

4.6 Etapa 4 – simulação em jarros de teste e planejamento fatorial

Para a etapa de precipitação assistida foi definido o número de amostragens através do planejamento fatorial. O planejamento fatorial é o mais indicado quando se deseja estudar os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. Conforme conceituado por NEVES *et al.* (2002), este tipo de planejamento pode ser representado por b^k , nesta notação a letra “k” representa o número de fatores e a letra “b” o número de níveis escolhido. Para o caso de experimento com k fatores, que podemos também chamar de variáveis, e dois níveis, são realizadas 2 vezes 2 até o número de multiplicações definidos pela potência (variáveis) (NEVES *et al.*, 2002). De acordo com o sistema proposto, para o planejamento de experimentos foram definidas 4 variáveis: Reagente; pH, tempo de reação e velocidade de rotação; e 2 diferentes níveis: (MgCl e MgO₂; 8,5 e 10,5; 15 e 30 min; 100 e 120rpm; respectivamente conforme segue na Tabela 3. Deste modo: número de experimentos =16.

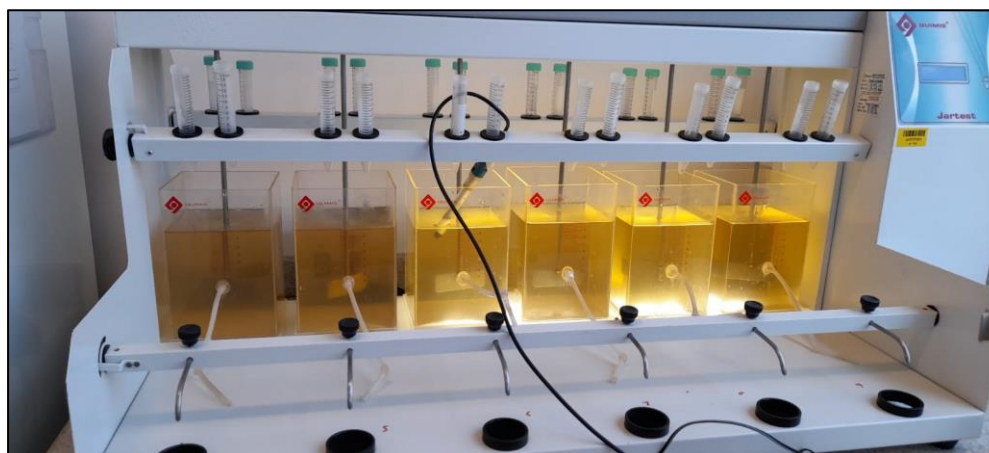
Tabela 3 – Variáveis analisadas em 2 níveis

Variável	Reagente		pH		Tempo de reação(min)		Velocidade de rotação (rpm)	
	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
	MgCl	MgO ₂	8,5	10,5	15	30	80	120
Níveis	1	2	1	2	1	2	1	2

Fonte: Autoria própria (2021).

Nesta etapa, os testes de recuperação de fósforo, designado RF-5 pelas alíquotas AL-80 até AL-95, mediante a adição única de uma massa fixa de reagentes coagulantes MgCl₂ e MgO em um volume fixo de efluente in natura, submetidos a agitação. Utilizou-se balança analítica para pesagem dos reagentes, aparelho pHmetro para controle de pH, soluções ácidas e alcalinas para ajuste de pH (HCl 10% V/V e NaOH 1M) até os valores desejados para cada teste e sistema de testes de jarros – Jar Test. O sistema Jar Test é um aparelho desenvolvido essencialmente para os ensaios de floculação e na adequação das dosagens nos tratamentos de água. O modelo utilizado foi o de seis jarros do fabricante QUIMIS® modelo Q305FT6 com controle de velocidade microprocessado e definição de critérios de tempo e rotação via *display touch screen*, conforme Figura 4.

Figura 4 – Equipamento para teste de jarros (Jar Test)



Fonte: Autoria própria (2021).

A matriz codificada obtida a partir do planejamento fatorial completo de 16 experimentos está apresentada na Tabela 4 abaixo:

Tabela 4 – Planejamento fatorial codificado para 16 experimentos

Código	Coagulante	pH	Tempo de reação(min)	Velocidade de rotação(rpm)
AL-80	-1	-1	-1	-1
AL-81	-1	-1	-1	1
AL-82	-1	-1	1	-1
AL-83	-1	-1	1	1
AL-84	-1	1	-1	-1
AL-85	-1	1	-1	1
AL-86	-1	1	1	-1
AL-87	-1	1	1	1
AL-88	1	-1	-1	-1
AL-89	1	-1	-1	1
AL-90	1	-1	1	-1
AL-91	1	-1	1	1
AL-92	1	1	-1	-1
AL-93	1	1	-1	1
AL-94	1	1	1	-1
AL-95	1	1	1	1

Fonte: Autoria própria (2021).

Inicialmente foram avolumados 2 litros de efluente in natura oriundo do sistema de decantação secundária com os reagentes de magnésio na relação de dosagem de RF-3 nos jarros de Jar test (Figura 3). Deste modo, para 2 litros de efluente foram dosados 7,5g de reagente, com a correção de pH pela dosagem de hidróxido de sódio 1 M até atingimento de pH nas diferentes condições propostas no teste. As amostras ficaram em agitação durante trinta segundos no limite superior de rotação do teste de jarros para a completa estabilização das amostras.

Na sequência foi iniciada a agitação nas diferentes condições de tempo e rotação propostas. Todo o processo de coagulação foi observado e após tempos de reação definidos as amostras foram deixadas em sedimentação no fundo de cada um dos jarros durante 30 minutos. Para avaliar a recuperação de fósforo nas amostras extraídas dos testes de bancada, ao final do tempo de sedimentação foram coletados 250mL de clarificado obtido da superfície dos jarros que foram submetidas as análises quantitativas de fósforo total, utilizando o método colorimétrico do ácido ascórbico descrito em APHA (2017).

4.7 Análise descritiva dos dados

Após conclusão dos experimentos utilizando os jarros de teste, os resultados obtidos na Fase RF-5 foram tratados utilizando planilhas Excel[®] versão 2016, para obtenção de resultados descritivos de estatística referentes aos valores de mínimos, máximos, médias e desvio padrão fixando cada uma das 4 variáveis do estudo avaliado na etapa referida.

Para obtenção dos gráficos de análises de interações a partir dos dados obtidos na etapa de jar test foi utilizado o software estatístico Minitab[®] versão 2019.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir serão apresentados os resultados obtidos, as análises e discussões acerca dos experimentos realizados.

5.1 Caracterização do efluente de estudo

Os dados apresentados na Tabela 5 representam os principais parâmetros físico-químicos do efluente de estudo, sendo eles baseados tanto no projeto do decantador quanto nas amostragens do efluente que indicam a realidade do processo.

Tabela 5 – Caracterização físico-química do efluente de estudo

Parâmetro	Unidade	Valor
Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO)	mg/L	15 – 50
Demanda Química de Oxigênio (DQO)	mg/L	50 – 150
pH		7,3 – 7,8
Temperatura	°C	35 – 39
Fósforo Total	mg/L	10 – 18

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com os critérios e padrões de lançamentos, o efluente de estudo apresenta alguns dos parâmetros em faixas aceitáveis para o lançamento de efluentes. Conforme preconiza o Anexo 7 da Resolução 070/2009 do Conselho de Meio Ambiente do Estado do Paraná (CEMA) que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes líquidos industriais, os empreendimentos fabricantes de bebidas, em que se inclui as indústrias cervejeiras, possuem limitação máxima de concentrações para DBO de 50 mg/L e DQO de 200 mg/L.

As faixas de trabalho para os parâmetros de pH e temperatura obtidas apresentam valores enquadrados conforme os limites definidos pela Artigo 16 da Seção II da Resolução CONAMA 430/2011. De acordo com esta, o pH de lançamento de efluentes deve estar na faixa entre 5 e 9 e a temperatura apresentar valor inferior a 40 °C.

Referente ao parâmetro de fósforo total não existe uma normativa, nacional ou do Estado do Paraná, com faixas de limitação máxima. Deste modo, para o caso do Paraná as limitações referentes a estes dois parâmetros são definidas a partir de análise de cada circunstância e de acordo com a realidade da bacia hidrográfica de emissão dos efluentes de interesse. Para este

presente estudo, considera-se a realidade de restrição de concentração máxima de fósforo, baseando-se no normativo mais restritivo existente no Brasil. A Resolução 355/2017 do Conselho do Meio Ambiente do Estado do Rio Grande do Sul (CONSEMA), estabelece concentrações máximas de fósforo de acordo com a faixa de vazão de lançamento de efluentes, considerando vazões de fontes poluidoras iguais ou maiores a 10000m³/dia com limitação de concentração de fósforo de no máximo 1,0 mg/L.

Sendo assim, o efluente de estudo demonstra condições apropriadas para que possam ser implementadas as etapas de testes de precipitação de estruvita e consequente recuperação de fósforo.

5.2 Etapa preliminar

Visto que não houve alíquotas submetidas à determinação de fósforo nesta etapa, sua respectiva discussão será baseada na descrição do comportamento dos reagentes MgCl₂ e MgO ao serem adicionadas ao efluente de estudo. A partir desta seção, os reagentes de magnésio eventualmente serão designados como coagulante, uma vez que o processo de coagulação indica o processamento da remoção de fósforo no efluente e, assim, pode ser compreendido como um efeito da adição dos reagentes de magnésio ao efluente.

Para avaliar o comportamento da adição de cada um dos dois coagulantes ao efluente de estudo, buscou-se observar a manifestação de certos efeitos, como: pH (aumento ou diminuição do pH do meio), aspecto visual em relação à cor do meio, floculação (aumento do tamanho dos flocos no meio), coagulação e aparecimento de uma fase clarificada (efeito comum em tratamentos terciários convencionais).

Ambos os compostos reagiram de forma distinta ao serem adicionadas ao efluente. O cloreto de magnésio, MgCl₂, tem aspecto cristalino, é incolor e altamente higroscópico. Ao ser adicionado ao efluente, notou-se sua fácil solubilização no meio e seu efeito de abaixamento de pH no meio. Mediante adição de massa superior a 10 g e ajuste de pH, foi possível observar a formação de flocos maiores do que no momento sem dosagem de solução alcalina de correção de pH e, posteriormente, indícios de floculação ao atingir pH superior a 9,0. O material precipitado gerado a partir da adição deste coagulante tem aspecto parecido com um lodo, de coloração amarronzada e adquire aspecto mais grosseiro quando o processo de remoção de fósforo ocorre no meio.

O óxido de magnésio, MgO, é um pó de coloração branca e de baixa solubilidade em água. Ao ser adicionado ao efluente, conferiu coloração branca intensa e teve efeito de aumento de

pH no meio, apontando para uma natureza alcalina do reagente. O lodo gerado tinha aspecto bastante esbranquiçado e, para a condição de dosagem de uma massa superior a 10 g de reagente, formou-se uma quantidade significativa de corpo de fundo contendo o próprio reagente, apontando para uma saturação do meio. Além do mais, o aspecto esbranquiçado adquirido devido à sua adição não permitiu a visualização de floculação ou coagulação.

Portanto, a motivação da Etapa Preliminar foi baseada no conhecimento do comportamento dos coagulantes a serem utilizados, bem como norteamento da metodologia a ser desenvolvida para realização dos testes de recuperação de fósforo.

5.3 Etapa 2 – avaliação na faixa ampla de pH

Nesta etapa de teste, os experimentos com os reagentes $MgCl_2$ e MgO iniciaram, em RF-1, sob condições de variação de pH de 5,0 a 9,0 (intervalo de 1,0 unidade de pH entre cada amostra), contando com ajuste utilizando soluções ácidas ou básicas, mediante adição aproximada de 2g do mesmo.

Em um segundo momento, para RF-2, a faixa de pH de trabalho foi de 8,0 a 11,0 (intervalo de 1,0 unidade de pH entre cada amostra), também contando com ajuste de pH utilizando soluções ácidas ou básicas, sob adição inicial de aproximadamente 2 g de reagente, seguida de ajuste para o pH desejado e de 3 adições sucessivas de 1 g de coagulante, até à adição total de cerca de 5 g de reagente.

Designou-se o código AL para identificar as amostras e suas respectivas alíquotas coletadas (sobrenadante líquido) ao final de cada teste.

Tendo em vista que a análise de fósforo nas amostras foi realizada posteriormente, o que norteou o momento dos testes foram as observações do aspecto visual do efluente mediante adição de coagulantes e ajuste de pH utilizando as soluções ácidas ou básicas de correção. Além do mais, comportamentos tais como turvação da amostra, aspecto do sólido suspenso na mesma, floculação, formação de coágulos, formação de precipitado e aparecimento de sobrenadante clarificado podem apontar para a direção na qual a amostra está seguindo, isto é, se está havendo processo de remoção ou não.

Durante a realização de RF-1, foi possível observar quais valores de pH desejados exigiam maior ajuste de pH, isto é, consumiam um maior volume de solução de ajuste. Uma vez que pH inicial do efluente de teste geralmente apresentava valores entre 7,7 e 8,1, faixas entre 5,0 e 6,0 necessitaram volumes significativos de solução para atingi-las. Considerando também o efeito da adição de cada um dos dois reagentes no pH do meio, chegou-se a dosar um volume máximo

de solução ácida de 60 mL para $MgCl_2$ e 100 mL para MgO , tornando o meio com aspecto mais claro do que o efluente in natura devido à diluição do meio com a solução ácida dosada. Dessa forma, as amostras AL-1 a AL-30 sofreram interferência em função do método de ajuste de pH utilizado, podendo gerar resultados de recuperação de fósforo inconsistentes.

De modo geral, visualmente, intervalo de pH entre 5,0 e 8,0 não gerou observações relevantes. A adição de $MgCl_2$ não afetou o aspecto no efluente em nenhuma das vezes, enquanto a adição do MgO conferiu uma coloração esbranquiçada ao meio e geração de corpo de fundo. Para $MgCl_2$, ao ajustar o pH para o valor 9,0, foi possível perceber uma ínfima quantidade de precipitado e aparecimento de flocos ao dosar a solução alcalina de ajuste. Para MgO , novamente o ajuste de pH 9,0 se mostrou promissor em termos de coagulação, uma vez que houve clarificação do efluente e geração de corpo de fundo (possivelmente sendo o próprio óxido).

Em RF-2, a faixa de pH de trabalho foi restrita a 8,0 a 11,0, buscando testar valores de pH que se aproximassem do valor que favorece a precipitação da estruvita, logo, a recuperação do fósforo de acordo com a literatura. Ao dosar inicialmente 2 g de cada coagulante, realizar o ajuste e fazer 3 adições sucessivas de 1 g dos coagulantes em cada amostra, foi possível notar a saturação do meio para MgO devido à grande deposição de corpo de fundo na amostra. Além do mais, os ajustes para pH 8,0 e 9,0 exigiram maior volume de solução ácida para atingir os valores desejados, chegando a necessitar 150mL de solução para ajuste. Todavia, tanto para $MgCl_2$ quanto para MgO , houve clarificação da amostra, gerando assim uma fase decantada clarificada e outra fase de precipitado.

Para $MgCl_2$, todos os quatro valores de pH testados apresentaram comportamento de clarificação, sendo que, conforme o pH de ajuste ia aumentando, mais lenta era a clarificação do decantado. Assim, as amostras de pH 8,0 e 9,0 geraram sobrenadantes clarificados em maior volume do que para os valores de 10,0 e 11,0. Além do mais, foi possível observar a formação dos flocos durante o ajuste de pH com a solução alcalina, bem como a coagulação e precipitação de um corpo de fundo com aparência de lodo.

Para MgO , por outro lado, não foi possível observar floculação ou coagulação no meio devido ao aspecto branco intenso conferido pelo reagente. Entretanto, para todas os valores de pH testados, houve clarificação do efluente, porém, este sobrenadante clarificado adquiriu um aspecto ligeiramente mais esbranquiçado do que o obtido nos testes com $MgCl_2$.

As análises de fósforo total para as alíquotas da Etapa 2 foram realizadas seguindo a metodologia colorimétrica com ácido ascórbico para determinação da quantidade de fósforo nas

alíquotas, descrito em APHA (2017). Para esta etapa, os resultados obtidos tiveram caráter qualitativo em relação ao valor de referência de 1,0 mg/L adotado para a análise das alíquotas.

Conforme a resolução do CONAMA 357/2005 determina faixas de concentrações críticas de fósforo total em águas doces de ambientes lênticos, sendo estes intervalos 0,020-0,025 mg/L, 0,030-0,050 mg/L e 0,05 – 0,075 mg/L referentes às Classes 1, 2 e 3, respectivamente. Contudo, conforme a CONAMA 430/2011, não há, para o fósforo, um limite máximo de lançamento, salvo para casos de corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, exigindo assim a definição de parâmetros específicos de fósforo pelo órgão ambiental competente (BRASIL, 2011).

Conforme Chao (2006) em seu estudo, para alguns estados dos Estados Unidos e na Suécia vigoram legislações que determinam um valor máximo de 1,0 mg/L de fósforo em seus efluentes terciários emitidos, valor idêntico a legislação mais restritiva encontrada para o cenário nacional que vigora no estado do Rio Grande do Sul. Portanto, para este presente estudo, estabeleceu-se como critério o teor máximo de 1,0 mg/L de fósforo para avaliação dos resultados dos testes de recuperação deste nutriente. Assim, as alíquotas que retornaram uma concentração de fósforo superior ao valor de referência estabelecido foram não foram consideradas pertinentes ao estudo.

Das alíquotas coletadas na Etapa 2, somente as alíquotas entre AL-39 e AL-54 apresentaram resultados condizentes com o critério estabelecido em relação ao teor de fósforo estar abaixo de 1,0 mg/L. A Tabela 6 apresenta o resultado da análise para esta etapa.

Tabela 6 – Resultados e análises de fósforo das alíquotas da Etapa 2

Código	Teor de Fósforo (mg/L)	Código	Teor de Fósforo (mg/L)
AL-39	< 1,0	AL-47	< 1,0
AL-40	< 1,0	AL-48	< 1,0
AL-41	< 1,0	AL-49	< 1,0
AL-42	< 1,0	AL-50	< 1,0
AL-43	< 1,0	AL-51	< 1,0
AL-44	< 1,0	AL-52	< 1,0
AL-45	< 1,0	AL-53	< 1,0
AL-46	< 1,0	AL-54	< 1,0

Fonte: Autoria própria (2021).

Nota-se que as alíquotas entre AL-1 e AL-38 não se enquadraram no critério estabelecido de teor máximo de fósforo, sendo assim desconsideradas dos resultados. A estas alíquotas cuja

recuperação do fósforo foi menos eficiente, pode-se atribuir a interferência do método do ajuste de pH para valores de pH entre 5,0 e 7,0 e a esta própria faixa de pH que não favorece a remoção do nutriente. Considerando que a adição dos coagulantes levou o efluente a variar seu pH de 6,6 a 10,0, exigiu-se significativos volumes de solução ácida para ajustá-lo a faixas de pH mais baixas, causando uma “diluição” da amostra e impedindo que seus resultados de fósforo fossem coerentes.

Alguns estudos trazem informações pertinentes acerca de condições de pH favoráveis à formação da estruvita, ou seja, da remoção de fósforo empregando fontes alternativas de magnésio como $MgCl_2$ e MgO (MEMELLI, 2019). Após representação gráfica do gradiente de concentração de fósforo (em mg/L) em função do pH *versus* tempo de precipitação (em minutos) após a adição de MgO e $MgCl_2$ em urina humana, observou o decaimento do fósforo mais acentuado na faixa de pH de 8,0 a 10,0. Kataki (2016), em estudo de recuperação de fósforo, traz como informação a faixa de pH 8,5 a 8,8 como faixa favorável de recuperação de estruvita utilizando MgO como fonte de magnésio. Wang (2017) obteve valor de pH ótimo de operação na faixa de 8,5, uma vez que proporcionou remoção de fósforo total superior a 70% e trouxe uma boa relação entre custo e eficiência no processo. Em estudo de remoção de nitrogênio e fósforo de origem de estação de tratamento de efluentes líquidos de indústria frigorífica, Gerhardt *et al* (2018) observou resultados mais satisfatórios em pH operando na faixa de 10. Tais resultados revelam a importância da análise criteriosa do parâmetro de pH ideal específico para cada tipo de efluente e sua respectiva origem.

Portanto, os resultados qualitativos obtidos a partir das alíquotas geradas nesta etapa são condizentes com as informações de pH favoráveis à formação da estruvita e recuperação de fósforo presentes na literatura.

5.4 Etapa 3 – avaliação na faixa restrita de pH

A Etapa 3 abrangeu os testes RF-3 e RF-4, avaliando o comportamento de remoção de fósforo para os valores de pH 8,5, 9,5 e 10,5, dosando, respectivamente, 1,5 g e 0,5 g de cada coagulante em duplicata para cada valor de pH. Para RF-3, a massa de 1,5 g de coagulante foi distribuída em 3 adições de 0,5 g, sendo cada adição seguida de agitação de 15 minutos, descanso de 10 minutos, medição de pH e ajuste para o pH desejado e 1h de decantação ao final das adições.

Observou-se, para o teste RF-3, que para ajuste de pH 8,5, não houve nenhuma modificação significativa para nenhum dos dois coagulantes. Para ajuste de pH 9,5, os testes

com MgO apresentaram, ao fim do tempo de decantação da amostra, um corpo de fundo de aspecto branco e semelhante a um lodo, ao passo que, para MgCl₂, houve formação de precipitado, mas em menor quantidade e de aspecto amarelado. Para ambos os coagulantes, notou-se o aparecimento de flocos suspensos ligeiramente maiores do que para ajuste de pH 8,5 no momento do ajuste de pH, porém, não houve indícios de clarificação da fase decantada. Em ajuste de pH 10,5, MgCl₂ apresentou clarificação na fase decantada da amostra e um precipitado com aspecto de lodo e amarelado. MgO, todavia, não apresentou o mesmo comportamento de clarificação, gerando uma amostra com sobrenadante de aspecto bastante esbranquiçado. Os ajustes de pH com as soluções neste teste foram mais brandos dos que os utilizados na Etapa 2, necessitando quantidades relativamente pequenas de soluções ácidas ou básicas para tal e evitando a descaracterização da amostra.

As amostras AL-68 a AL-79, integrantes de RF-4, não apresentaram mudanças significativas de comportamento mediante adição de 0,5 g dos coagulantes e os respectivos ajustes de pH. A alta solubilidade e aspecto cristalino do MgCl₂ colaboraram para a manutenção do aspecto in natura do efluente no decorrer dos testes, enquanto o aspecto esbranquiçado do MgO facilitou a visualização dos flocos com ajuste de NaOH. Nenhuma das amostras deste teste apresentou clarificação na parte decantada da amostra como pode ser observado na Figura 5.

Figura 5 – Equipamento para teste de jarros (Jar Test)



Fonte: Autoria própria (2021).

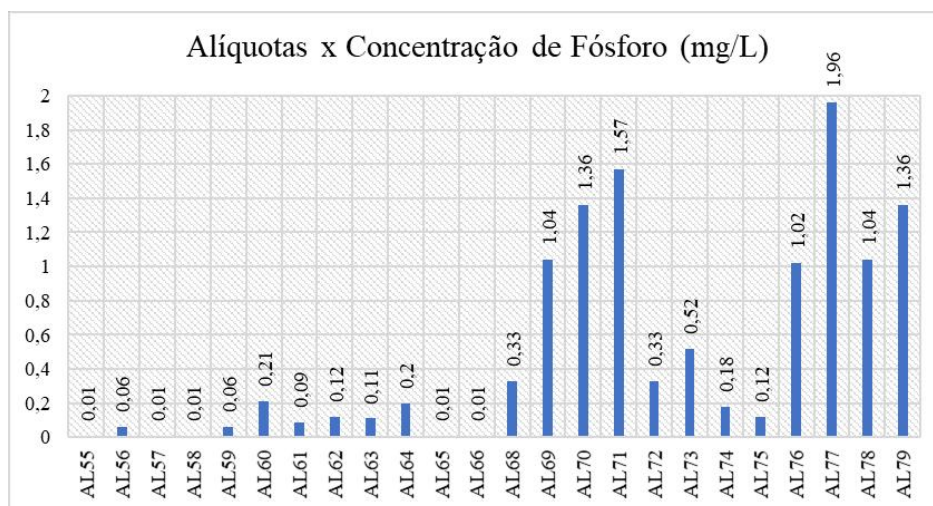
As análises de fósforo total nas alíquotas coletadas nesta etapa foram realizadas seguindo o mesmo método apresentado na discussão da Etapa 2. Os resultados das análises forneceram a concentração de fósforo (em mg/L) presente nas alíquotas, conforme apresentam a Tabela 7, Gráfico 1, Gráfico 2 e Gráfico 3, respectivamente.

Tabela 7 – Resultados da análise de fósforo nas alíquotas da Etapa 3

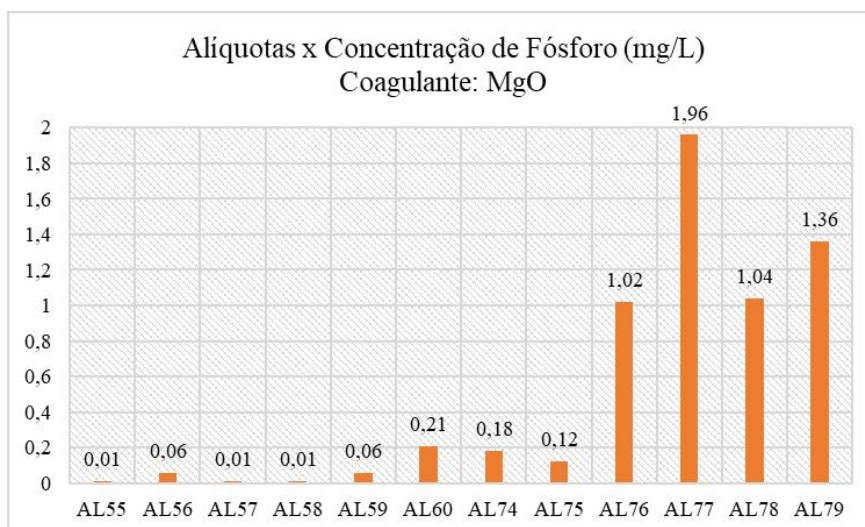
Código	Coagulante	pH	Concentração Fósforo (mg/L)	Código	Coagulante	pH	Concentração Fósforo (mg/L)
AL-55	MgO	8,5	0,01	AL-68	MgCl ₂	8,5	0,33
AL-56	MgO	9,5	0,06	AL-69	MgCl ₂	8,5	1,04
AL-57	MgO	8,5	0,01	AL-70	MgCl ₂	9,5	1,36
AL-58	MgO	9,5	0,01	AL-71	MgCl ₂	9,5	1,57
AL-59	MgO	10,5	0,06	AL-72	MgCl ₂	10,5	0,33
AL-60	MgO	10,5	0,21	AL-73	MgCl ₂	10,5	0,52
AL-61	MgCl ₂	8,5	0,09	AL-74	MgO	8,5	0,18
AL-62	MgCl ₂	8,5	0,12	AL-75	MgO	8,5	0,12
AL-63	MgCl ₂	9,5	0,11	AL-76	MgO	9,5	1,02
AL-64	MgCl ₂	9,5	0,2	AL-77	MgO	9,5	1,96
AL-65	MgCl ₂	10,5	0,01	AL-78	MgO	10,5	1,04
AL-66	MgCl ₂	10,5	0,01	AL-79	MgO	10,5	1,36

Fonte: Autoria própria (2021).

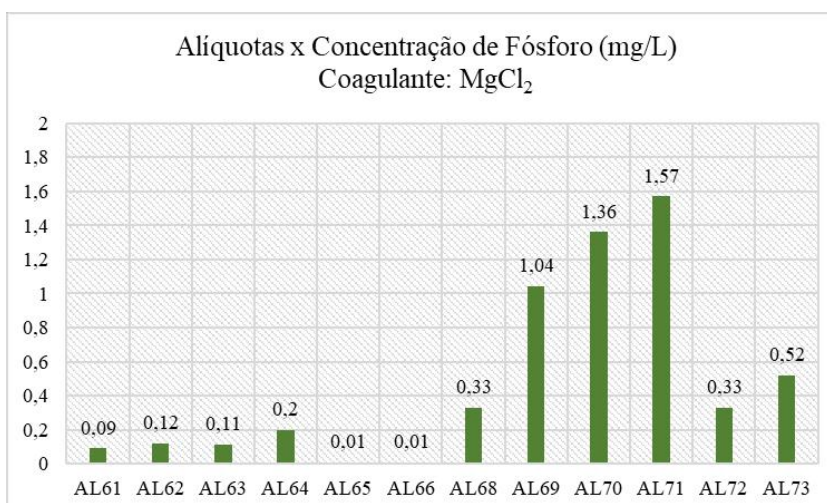
Gráfico 1 – Concentrações de fósforo(mg/L) nas alíquotas da Etapa 3



Fonte: Autoria própria (2021).

Gráfico 2 – Concentrações de fósforo(mg/L) nas alíquotas com coagulante MgO

Fonte: Autoria própria (2021).

Gráfico 3 – Concentrações de fósforo(mg/L) nas alíquotas da com coagulante MgCl₂

Fonte: Autoria própria (2021).

Com base nos dados apresentados pode-se notar que as alíquotas geradas no teste RF-3, isto é, de AL-55 a AL-66, atingiram concentrações de fósforo inferiores a 0,5 mg/L. Por outro lado, os resultados gerados a partir das alíquotas de RF-4 (AL-78 a AL-79) indicaram uma concentração de fósforo superior a 1,0 mg/L em mais da metade das alíquotas do teste.

Tomando como referência o valor mínimo de teor de fósforo presente no efluente in natura pós-decantador (vide subseção “Caracterização do efluente de estudo”), calcula-se que todas as alíquotas da Etapa 3 apresentaram remoção mínima de fósforo de 80% em relação ao valor de referência de 10 mg P/L. Os percentuais de remoção são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Remoção de Fósforo nas alíquotas da Etapa 3

Código	Coagulante	Concentração final Fósforo (mg/L)	Remoção de Fósforo (%)	Código	Coagulante	Concentração final Fósforo (mg/L)	Remoção de Fósforo (%)
AL-55	MgO	0,01	99,9	AL-68	MgCl ₂	0,33	96,7
AL-56	MgO	0,06	99,4	AL-69	MgCl ₂	1,04	89,6
AL-57	MgO	0,01	99,9	AL-70	MgCl ₂	1,36	86,4
AL-58	MgO	0,01	99,9	AL-71	MgCl ₂	1,57	84,3
AL-59	MgO	0,06	99,4	AL-72	MgCl ₂	0,33	96,7
AL-60	MgO	0,21	97,9	AL-73	MgCl ₂	0,52	94,8
AL-61	MgCl ₂	0,09	99,1	AL-74	MgO	0,18	98,2
AL-62	MgCl ₂	0,12	98,8	AL-75	MgO	0,12	98,8
AL-63	MgCl ₂	0,11	98,9	AL-76	MgO	1,02	89,8
AL-64	MgCl ₂	0,2	98	AL-77	MgO	1,96	80,4
AL-65	MgCl ₂	0,01	99,9	AL-78	MgO	1,04	89,6
AL-66	MgCl ₂	0,01	99,9	AL-79	MgO	1,36	86,4

Fonte: Autoria própria (2021).

Contudo, embora os resultados das análises das alíquotas apontem para uma recuperação de fósforo significativa em todas elas, somente as alíquotas cuja concentração de fósforo seja inferior ou igual a 1,0 mg/L são consideradas pertinentes para o estudo, conforme explanado na discussão dos resultados da Etapa 2. Logo, as alíquotas AL-69, AL-70, AL-71, AL-76, AL-77, AL-78 e AL-79 apresentaram concentração de fósforo que não condizem com o interesse do estudo em relação ao teor de fósforo no efluente.

Assim, os resultados das análises apontaram para uma maior eficiência no teste RF-3, no qual a dosagem de coagulante foi de 1,5 g (divididas em 3 adições de 0,5 g), ambos coagulantes e valores de pH estabelecidos. O teste RF-4, por outro lado, mostrou-se eficiente para apenas 5 alíquotas (AL-68, AL-72, AL-74, AL-75), apresentando os melhores resultados para os valores de pH 8,5 e 10,5. Em termos de pH, tendo como respaldo as fontes da literatura citadas na discussão da Etapa 2, pode-se dizer que os resultados obtidos nesta etapa também condizem com a faixa de pH considerada favorável à formação da estruvita e, conseqüentemente, da recuperação do fósforo na forma do mineral.

5.5 Etapa 4 – simulação em jarros de teste

Seguindo as descrições das etapas anteriores as amostras coletadas receberam um código AL para identificação. Os testes no sistema de jarros geraram os resultados RF-5 composto pelas alíquotas AL-80 até AL-95. As alíquotas coletadas nesta etapa foram analisadas e os resultados das análises forneceram a concentração de fósforo (em mg/L) presente nas alíquotas, conforme apresentam a Tabela 9.

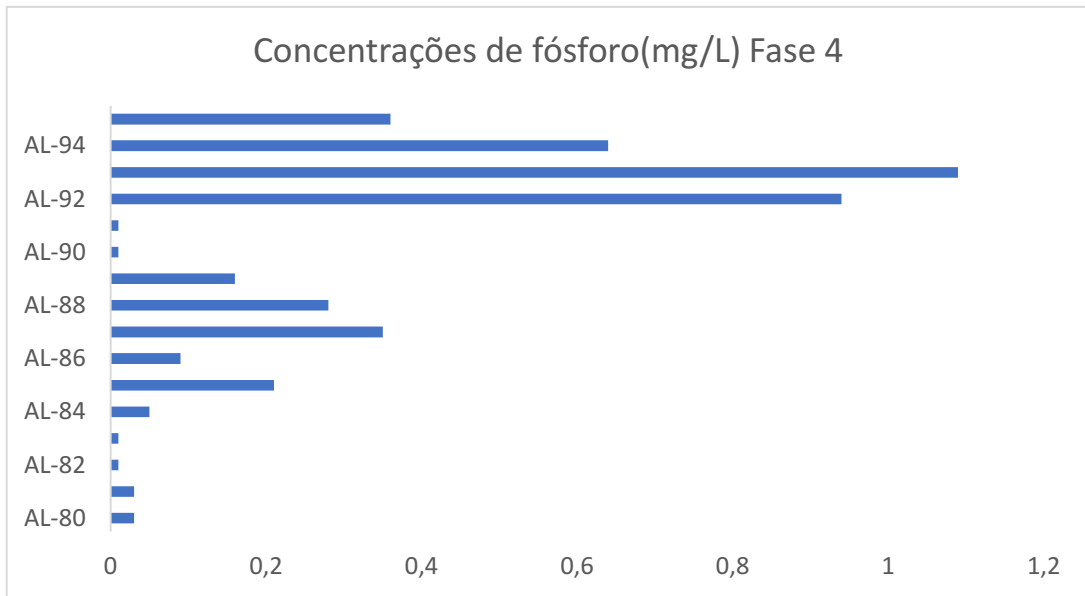
Tabela 9 – Resultados da análise de fósforo nas alíquotas da Etapa 4 – RF-5

Código	Coagulante	pH	Tempo de reação(min)	Velocidade de rotação(rpm)	Concentração de Fósforo (mg/L)
AL-80	MgO	8,5	15	80	0,03
AL-81	MgO	8,5	15	120	0,03
AL-82	MgO	8,5	30	80	0,01
AL-83	MgO	8,5	30	120	0,01
AL-84	MgO	10,5	15	80	0,05
AL-85	MgO	10,5	15	120	0,21
AL-86	MgO	10,5	30	80	0,09
AL-87	MgO	10,5	30	120	0,35
AL-88	MgCl ₂	8,5	15	80	0,28
AL-89	MgCl ₂	8,5	15	120	0,16
AL-90	MgCl ₂	8,5	30	80	0,01
AL-91	MgCl ₂	8,5	30	120	0,01
AL-92	MgCl ₂	10,5	15	80	0,94
AL-93	MgCl ₂	10,5	15	120	1,09
AL-94	MgCl ₂	10,5	30	80	0,64
AL-95	MgCl ₂	10,5	30	120	0,36

Fonte: Autoria própria (2021).

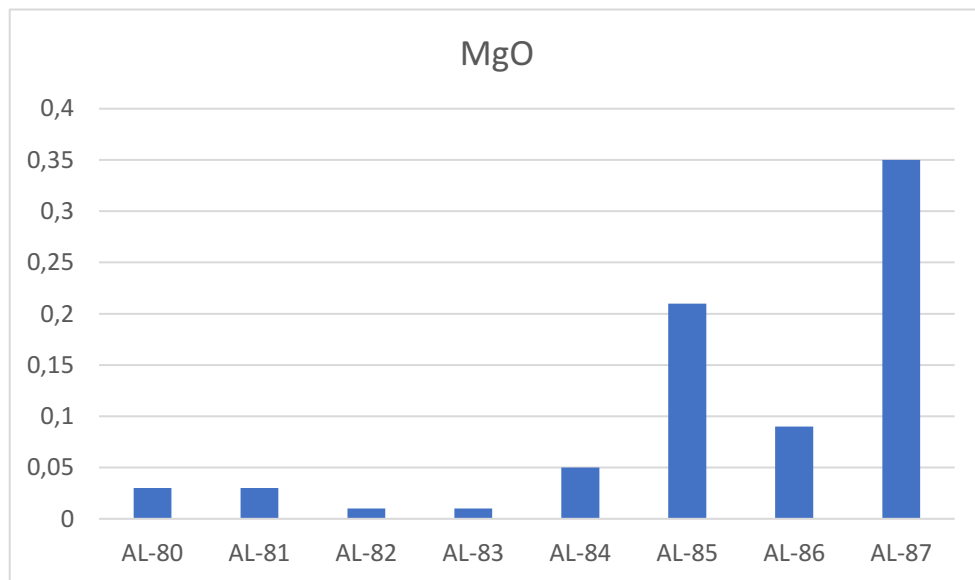
Os Gráficos 4 a 6 representam graficamente os resultados da análise de fósforo nas alíquotas geradas na Etapa 4, isto é, o teor de fósforo presente nas alíquotas.

Gráfico 4 – Concentrações de fósforo(mg/L) para os coagulantes MgO e MgCl₂

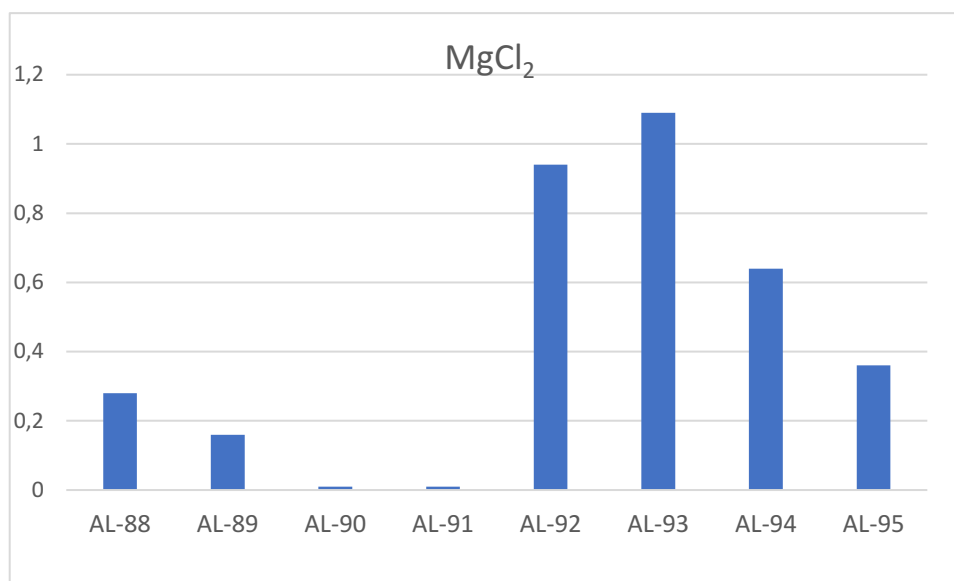


Fonte: A autoria própria (2021).

Gráfico 5 – Concentrações de fósforo(mg/L) com coagulante MgO – Etapa 4



Fonte: A autoria própria (2021)

Gráfico 6 – Concentrações de fósforo(mg/L) com coagulante MgCl₂ – Etapa 4

Fonte: Autoria própria (2021).

De acordo com os resultados apresentados pode-se identificar que as alíquotas geradas identificadas como AL-80 a AL-91 e AL-95 do teste RF-5 atingiram concentrações de fósforo inferiores a 0,5 mg/L, demonstrando repetibilidade para ambos os reagentes e deste modo indicando condições favoráveis do processo de redução do fósforo presente na amostra de estudo.

A partir dos dados obtidos na fase 4 – RF-5 que foram apresentados anteriormente na Tabela 9 foi possível distribuir as alíquotas para análise de valores mínimos para valor mínimo, valor máximo, média e desvio padrão fixando cada uma das 4 variáveis do estudo para cálculos dos resultados de estatística descritiva, obtendo-se a Distribuição da Tabela 10.

Tabela 10 – Distribuição de estatística descritiva dos dados obtidos para RF-5

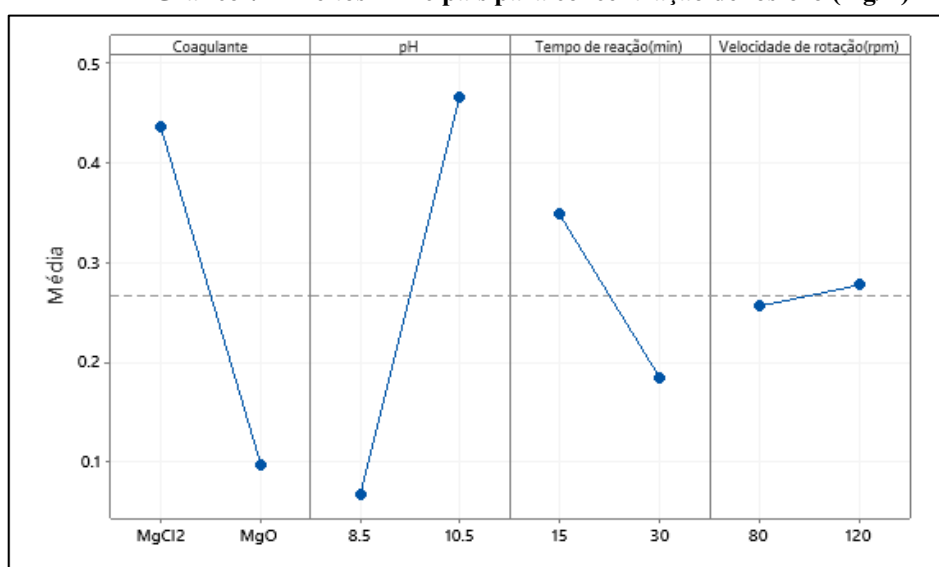
Variável	Coagulante		pH		Tempo de reação		Velocidade de rotação	
	MgO	MgCl ₂	8,5	10,5	15	30	80	120
Mínimo	0,01	0,01	0,01	0,05	0,03	0,01	0,01	0,01
Máximo	0,35	1,09	0,28	1,09	1,09	0,64	0,94	1,09
Média	0,10	0,44	0,07	0,47	0,35	0,19	0,26	0,28
Desvio padrão	0,12	0,41	0,10	0,39	0,42	0,24	0,35	0,36

Fonte: Autoria Própria (2021).

5.6 Análise descritiva dos dados

Para o presente estudo o coagulante definido é um fator qualitativo, pois não possui valor numérico. Já os fatores pH, tempo de reação e velocidade de rotação, são fatores do tipo quantitativo, uma vez que são valores numérico e expressam a quantidade de cada um desses fatores. A partir dos dados obtidos foi possível a realização das análises de interações utilizando o software Minitab e obter as distribuições gráficas de efeito para as 4 variáveis, a distribuição de interação entre as variáveis e a distribuição de variabilidade para o estudo proposto.

Gráfico 7 – Efeitos Principais para concentração de fósforo (mg/L)

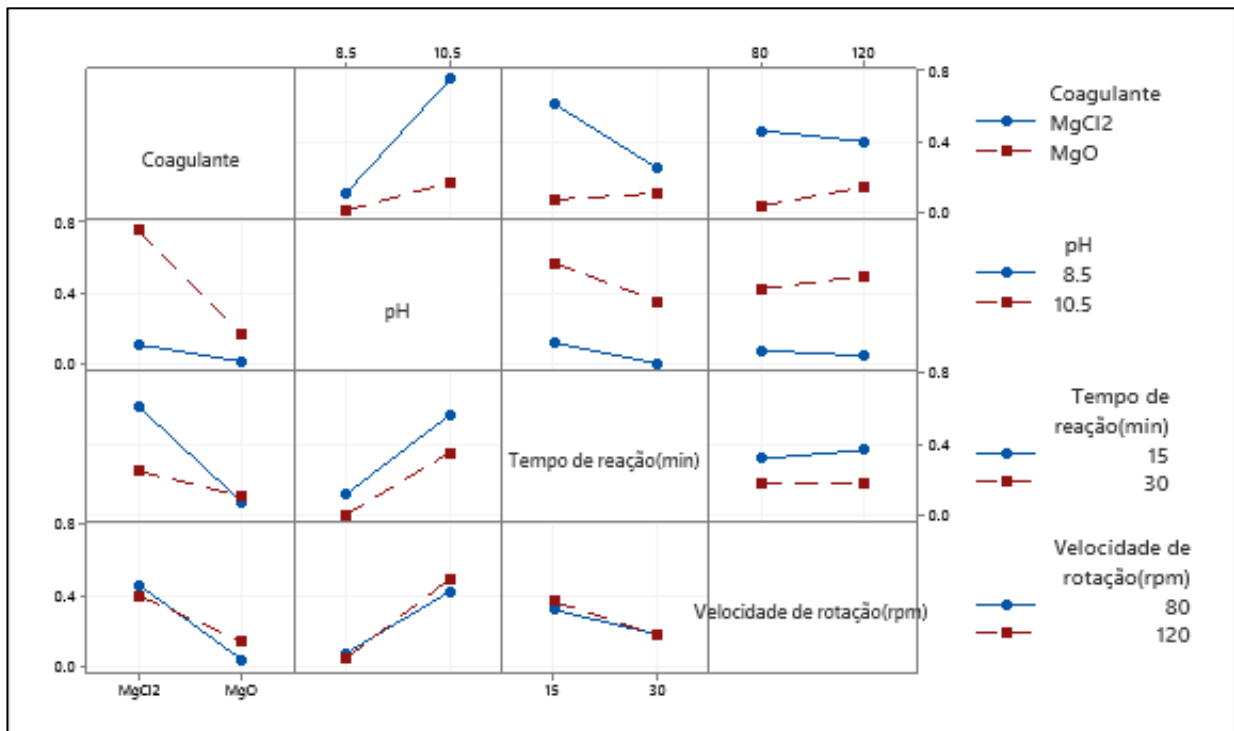


Fonte: Autoria Própria (2022).

A análise do Gráfico 7, acima, revelou os resultados mais favoráveis para menores resultados de fósforo no sobrenadante com a utilização de reagente MgO, pH na faixa de 8,5, tempo de reação de 30 min e velocidade de rotação de 80 rpm. (Vide Anexo 1 – Distribuição de variabilidade para concentração de fósforo(mg/L))

Ambos os reagentes demonstraram potencial de recuperação de fósforo na Etapa 4 assim como na Etapa 3. Entretanto, o que os resultados demonstraram foi maior estabilidade de remoção do MgO nas diferentes condições de pH apresentada.

Gráfico 8 – Efeitos Principais para concentração de fósforo (mg/L)



Fonte: Autoria própria (2022).

A partir da distribuição de interação das variáveis para concentração de fósforo (mg/L) do Gráfico 8, acima, é possível analisar correlações menos favoráveis entre pH 10,5 e coagulante MgCl₂ e correlações de maior favorecimento para a menor concentração de fósforo na interação de pH 8,5 e coagulante MgO.

A velocidade de rotação de 80 rpm associada ao tempo de rotação de 30 minutos demonstrou interação com maior remoção de fósforo também, assim como a interação de MgO com velocidade de rotação de 80 rpm apresentaram resultado de remoção de fósforo mais satisfatórios.

Conforme dados das Tabelas 9 e 10, e também das análises obtidas pelo software Minitab versão 2019, ambos os reagentes apresentaram condições melhores de concentração de fósforo no efluente tratado para a faixa de operação de pH = 8,5, o que pode ser corroborado por Wang *et al* (2005) com faixa ideal de precipitação obtida em muito próxima a encontrada, em 8,7 e Wang (2017) que em estudo de precipitação obteve valor de pH ótimo de operação na faixa de 8,5, uma vez que proporcionou remoção de fósforo total superior a 70% e trouxe uma boa relação entre custo e eficiência no processo. Ainda levando em conta os limites definidos pelo Artigo 16 da Seção II da Resolução CONAMA 430/2011, o pH de lançamento de efluentes deve estar na faixa entre 5 e 9. Sendo assim, a faixa de trabalho para o valor de pH de 8,5 apresenta

situação mais favorável para o lançamento de efluentes, pois não indica uma eventual necessidade de correção para o posterior enquadramento.

Referente ao tempo de agitação e velocidade rotação, observou condições mais favoráveis para as alíquotas que operaram em 30 minutos e 80 rpm, respectivamente, o que indica favorecimento da solubilidade e precipitação do reagente. Deve-se destacar que durante todo o decorrer do trabalho os reagentes utilizados eram sólidos para as condições de teste.

Diante dos cenários apresentados foi possível observar que as alíquotas apresentaram respostas significativas de remoção do fósforo, atingindo concentrações de fósforo inferiores a 0,5 mg/L a partir da recuperação como estruvita com a finalidade de mitigação de impacto ambiental do processo produtivo, excetuando-se as alíquotas AL-80 a AL-91 e AL-96 do teste RF-5.

Com a finalidade de otimização da análise estatística utilizada para análise de impacto dos principais e efeitos e interação de efeitos mais significativos foi realizada análise de variância utilizando análise de ANOVA. Uma série de técnicas de planejamento experimental e análise estatística dos dados são utilizadas para a otimização sistemas. Desta maneira, a metodologia mais utilizada para avaliar se um modelo construído é adequado ao sistema em avaliação é a análise de variância ou ANOVA (NETO, 2010) apresentada na Tabela 11.

Tabela 11 – Análise de Variância dos resultados para concentração de fósforo(mg/L)

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	5	1.5979	0.31959	20.38	0.000
Linear	3	1.2023	0.40076	25.56	0.000
Coagulante	1	0.4590	0.45901	29.27	0.000
pH	1	0.6360	0.63601	40.56	0.000
Tempo de reação(min)	1	0.1073	0.10726	6.84	0.026
Interações de 2 fatores	2	0.3957	0.19783	12.62	0.002
Coagulante*pH	1	0.2377	0.23766	15.16	0.003
Coagulante*Tempo de reação(min)	1	0.1580	0.15801	10.08	0.010
Erro	10	0.1568	0.01568		
Total	15	1.7547			

Nota: S = 0,125225; R² = 91,06%; R² (ajust) = 86,60%. GL: graus de liberdade; SQ: soma de quadrados; QM: quadrado médio; Valor-F: valor de teste F; Valor-P: valor de significância.

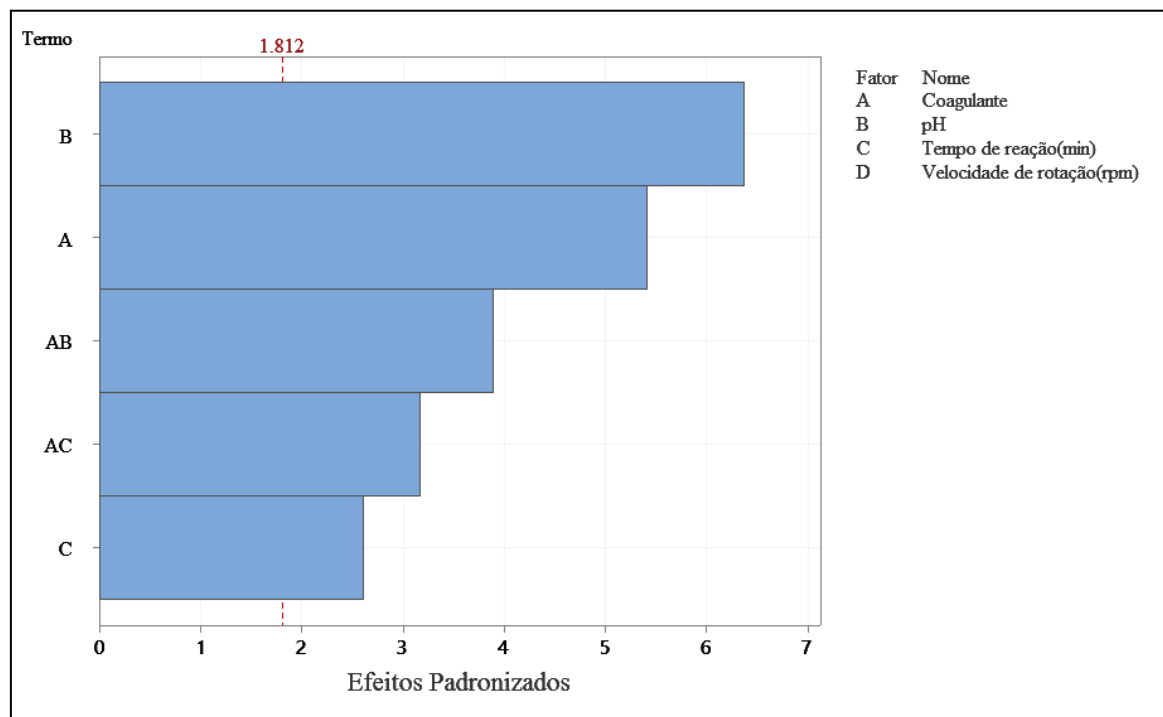
Fonte: Autoria própria (2022).

Temos a partir da ANOVA análise de R² que revela a capacidade explicativa do modelo pesquisado. É uma medida do grau de proximidade entre os valores estimados e observados da variável dependente dentro da amostra utilizada para estimar a regressão, sendo uma medida do

sucesso da estimativa (RICACZESKI, 2020). O valor de R^2 para o modelo proposto no presente trabalho foi de 91,06% e o R^2 (ajust) = 86,60%. Indicando um valor alto de R^2 , isto demonstra um bom ajuste aos dados experimentais.

O gráfico de Pareto foi determinado considerando um nível de confiança de 95%, em que $p=0,05$. Os efeitos dos parâmetros para a concentração de fósforo(mg/L) são apresentados no Gráfico 9. O diagrama de Pareto apresenta de forma rápida e clara os efeitos que são importantes, estatisticamente falando. Os efeitos estatisticamente significativos são determinados a partir do valor crítico da distribuição t de Student (t_{crit}), Conforme Ferreira *et al.* (2017), considerando o grau de liberdade envolvido no cálculo do desvio padrão dos efeitos e o nível de confiança estabelecido.

Gráfico 9 – Efeitos padronizados para concentração de fósforo (mg/L) $\alpha=0.1$



Fonte: Autoria própria (2022).

Conforme pode ser avaliado a partir dos dados da Tabela ANOVA e da interação dos efeitos padronizados percebe-se assim que em análise isolada, o efeito principal é de coagulante seguido do efeito do pH. No que diz respeito ao efeito de interação estatisticamente significantes são entre coagulante e pH e pH e tempo de reação. O efeito isolado de tempo de reação também se apresentou representativo para o modelo aplicado.

De acordo com Makey (2019), aproximadamente 95% do fósforo nos rios é particulado e aproximadamente 40% disso está ligado a compostos orgânicos, corroborando a garantia da

incessante busca por alternativas tecnológicas para remoção do impacto deste por fontes antropogênicas no meio aquático. São graves os problemas que podem ser causados por respostas microbianas à introdução excessiva deste nutriente nos corpos hídricos.

O cenário de recuperação do fósforo oriundo do efluente de estudo como nutriente e fonte alternativa para utilização na cadeia de fertilizantes demonstra potencial como uma via promissora, permitindo novos segmentos de negócios e valorização do resíduo industrial. A alternativa de obtenção da estruvita como produto oriundo do processo de tratamento de efluentes apresenta-se como solução eficiente no desafio que envolve as três dimensões do desenvolvimento sustentável: social, econômica e ambiental da gestão dos recursos naturais.

O estudo demonstrou resultados promissores para remoção de fósforo por via alternativa em substituição a existente que se trata de sistema de flotação por ar dissolvido utilizando composto com base de alumínio para complexação do fósforo.

6 CONCLUSÃO

Referente as concentrações de reagentes utilizados nas etapas comparativas RF-3 e RF-4, os resultados das análises apontaram para uma maior eficiência no teste RF-3, no qual a dosagem de coagulante foi de 1,5 g (divididas em 3 adições de 0,5 g) utilizando tanto $MgCl_2$ e MgO . Após avaliação em condições de operação em teste de jarros, o MgO demonstrou melhores condições de recuperação de fósforo diante de todas as variáveis de estudo e em termos de pH, pode-se dizer que os resultados obtidos na etapa 5 também condizem com a faixa de pH considerada favorável à formação da estruvita, com melhor estabilidade de remoção em 8,5. As condições de tempo de reação de 30 minutos e velocidade de rotação em 80 rpm tiveram os resultados da análise de distribuição mais favoráveis para o presente estudo.

A partir da otimização estatística foi possível definir modelo mais representativo dos fatores de maior interferência no processo. Assim foi possível identificar maior impacto isolado dos fatores coagulante, pH e tempo de reação e influência mútuas de maior impacto para os fatores coagulante na interação com pH e coagulante na interação com tempo de reação. Tal otimização refinou a análise dos dados obtidos e a partir destas observações pode-se tomar decisões mais assertivas acerca de possíveis testes pilotos em planta. Deste modo, a avaliação de recuperação do fósforo através de fontes de magnésio demonstrou resultados promissores como alternativa no tratamento terciário existente para o efluente de avaliado e confere condições propícias para futuros ensaios para avaliação dos níveis de pureza do material sedimentado obtido e quantificação de estruvita formada no processo.

A viabilidade de testes da precipitação utilizando ambos os compostos de magnésio em escala piloto em planta, possibilitará a avaliação das diferentes variações de processo e permitirá a análise das alternativas financeiras, tecnológicas e regulamentares para implementação da recuperação do fósforo em escala industrial. A possibilidade de recuperação do nutriente como fonte alternativa para aplicação como fertilizante permite contribuir com o custo de tratamento de efluentes, ao valorar um resíduo que possui custo para a indústria ao torná-lo um subproduto que diante do cenário agrícola pode vir a tornar-se uma receita na cadeia de negócios. Além disso, a eminente escassez do fósforo em sua fonte natural para a aplicação em solo como um macronutrientes fundamental nas diversas fases de desenvolvimento das plantas, torna também a estruvita uma alternativa promissora para o desenvolvimento de produção sustentável.

REFERÊNCIAS

AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental. São Paulo. 2012. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-16072013-164846/publico/Dissertacao_Fernando.pdf. Acesso em: 25 ago. 2021.

APHA. **Standard Methods of Examination of Water and Wastewater**, 23rd ed., Washington, D.C, 2017.

ARANTES, M. K.; ALVES, H. J.; SEQUINEL, R.; SILVA, E. A. da. Treatment of brewery wastewater and its use for biological production of methane and hydrogen. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 42, p. 26243 – 26256, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319917335516>. Acesso em 03 fev. 2021.

BAKARE, B. F.; SHABANGU, K.; CHETTY, M. Brewery wastewater treatment using laboratory scale aerobic sequencing batch reactor. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 128–134, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S102691851630049X>. Acesso em 28 jan. 2021.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. Bookman Editora, 2010.

BENÁ FILHO, N. B. **Estruvita**: identificação de potenciais perigos e eventos perigosos no processo de produção, percepção e aceitabilidade de agricultores quanto ao seu uso agrícola. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico. 2019. Disponível em: http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/11159/1/tese_13216_Disserta%20a7%20a3o%20Final%20-%20Natanael%20Blanco20190807-95230.pdf. Acesso em: 13 nov. 2021.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 18 março 2005, p. 58. 2005. Disponível em: <http://www.siam.mg.gov.br/sla/download.pdf?idNorma=2747>. Acesso em: 30 abr. 2021.

BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA nº 430, de 13 de maio de 2011**. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 16 maio 2011, p. 89. 2011. Disponível em: <https://www.suape.pe.gov.br/pt/publicacoes/245-resolucao/185-conama-n-430-de-2011?layout=publicacoes>. Acesso em: 30 abr. 2021.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos usando o Statistica**. Editora E-papers, 2003.

CASTRO, S. R. **Precipitação de estruvita**: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. 2014. Tese (doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014. Disponível em: <https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS->

9MHL7Z/1/ppgsaneamentomeioambrechidricos_samuelrodriguescastro_tesedoutorado.pdf. Acesso em: 12 mar. 2021.

CASTRO, S. R.; ARAÚJO, M. A. C.; LANGE, L. C. Evaluation of the hydration process of an industrial magnesia compound to obtain struvite crystals: a technique for recovering nutrients. **Revista Escola de Minas**, v. 68, n. 1, p. 77-84, 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rem/a/L6wG7krWnF8P5TLYdLxYwTq/abstract/?lang=en>. Acesso em 30 jan. 2022.

CETESB. **Guia nacional de coleta e preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. São Paulo: CETESB; Brasília: ANA, 2011. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/2021/10/Guia-nacional-de-coleta-e-preservacao-de-amostras-2012.pdf>. Acesso em: 10 fev. 2021.

CHAO, I. R. S. **Remoção de fósforo de efluentes de estação de tratamento biológico de esgotos utilizando lodo de estação de tratamento de água**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, 2006. Disponível em: https://teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-14122006-145950/publico/IARA_RS_CHAO DISSERT MESTRADO_28_11_06.pdf. Acesso em: 25 jun. 2021.

CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Resolução 355/2017, de 13 de julho de 2017**. Dispõe sobre os critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul. Brasil. 2017. Disponível em: <https://www.sema.rs.gov.br/upload/arquivos/201707/19110149-355-2017-criterios-e-padroes-de-emissao-de-efluentes-liquidados.pdf>. Acesso em 03 fev.2021.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19), p. 292–305, 2009. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095937800800099X>. Acesso em: 12 abr. 2021.

DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water research**, v. 36, n. 16, p. 3925-3940, 2002. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0043135402001264>. Acesso em: 14 abr. 2021.

FEAM, F. E. DO M. A. **Orientações básicas para operação de tratamento de esgoto**. 48 p., Belo Horizonte: FEAM, 2015. Disponível em: <http://www.feam.br/images/stories/arquivos/ETE%202.pdf>. Acesso em: 16 jul. 2021.

FERREIRA, S. L. C. CAIRES, A. O.; BORGES, T. S.; LIMA, A. M. D. S.; SILVA, L. O. B.; SANTOS, W. N. L. Robustness evaluation in analytical methods optimized using experimental designs. **Microchemical Journal**, v.131, p.163-169, 2017. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026265X16303599>. Acesso em: 10 jan. 2022.

GERHARDT, R.I; REISDORFER, G.; CARDOSO, M. G. Remoção de nitrogênio e fósforo de efluente industrial através da precipitação de estruvita. **Tecno-Lógica**, v. 22, n. 1, p. 35-40,

2018. Disponível em:

<https://online.unisc.br/seer/index.php/tecnologica/article/view/8858#:~:text=Um%20m%C3%A9todo%20alternativo%20de%20remo%C3%A7%C3%A3o,inorg%C3%A2nico%20cristalino%20de%20colora%C3%A7%C3%A3o%20branca>. Acesso em: 16 jun. 2021.

GIL, A. C. **Como elaborar projetos de pesquisa**. 4. ed. São Paulo: Atlas, 2008

GUALBERTO, F. F. **Otimização de processo de precipitação química na remoção de fósforo de esgotos sanitários mediante a utilização de sais de ferro como coagulante**.

2009. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, São Paulo, 2009. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-20072009-150538/publico/FernandaGualberto_R1.pdf. Acesso em: 12 nov. 2021.

HECKENMÜLLER, M.; NARITA, D.; KLEPPER, G. Global availability of phosphorus and its implications for global food supply: An economic overview. **Kiel Working Paper**, No. 1897, Kiel Institute for the World Economy (IfW), Kiel, 2014. Disponível em: <https://www.econstor.eu/bitstream/10419/90630/1/776834355.pdf>. Acesso em: 12 fev. 2021.

HUANG, H.; LIU, J.; WANG, S., JIANG, Y., XIAO, D.; DING, L. GAO, F. Nutrients removal from swine wastewater by struvite precipitation recycling technology with the use of Mg₃(PO₄)₂ as active component. **Ecological Engineering**, v. 92, 111-118.2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925857416301720>. Acesso em: 14 abr. 2021.

HUTNIK, N. *et al.* Recovery of phosphates (V) from wastewaters of different chemical composition. **Open Chemistry**, v. 17, n. 1, p. 1071-1079, 2019. Disponível em: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/chem-2019-0114/html>. Acesso em: 14 abr. 2021.

KATAKI, S. *et al.* Phosphorus recovery as struvite: Recent concerns for use of seed, alternative Mg source, nitrogen conservation and fertilizer potential. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 107, p. 142- 156, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921344915301555>. Acesso em: 18 jul. 2021.

KLEIN, C.; AGNE, S. A. A. Fósforo: de nutriente à poluente. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 8, n. 8, p. 1713-1721, 2012. Disponível em: <https://periodicos.ufsm.br/index.php/reget/article/view/6430>. Acesso em: 20 abr. 2021.

LI, B. *et al.* Phosphorous recovery through struvite crystallization: Challenges for future design. **Science of Total Environment**, v. 648, p. 1244- 1256, 2018. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/326866104_Phosphorous_recovery_through_struvite_crystallization_Challenges_for_future_design. Acesso em: 20 abr. 2021.

MACKEY, K. R. M. *et al.* Phosphorus Dynamics in the Environment. **Encyclopedia of Microbiology**, 4e. Elsevier. 2019. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/330669794_Phosphorus_Dynamics_in_the_Environment. Acesso em: 12 fev. 2021.

MENDONÇA, H. V. de; RIBEIRO, C. B.; NOGUEIRA, K. C. C. Remoção de matéria orgânica e nutrientes de águas residuais de laticínios em sistemas alagados construídos. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 40, n. 1, p. 12-22, 2017. Disponível em: <https://revistas.rcaap.pt/rca/article/view/16423>. Acesso em: 15 jul. 2021.

MEMELLI, M. S. **Produção de estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) a partir da urina humana a partir da precipitação induzida por íons de magnésio**. 2019. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Espírito Santo, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável, Vitória, 2019. Disponível em: http://repositorio.ufes.br/bitstream/10/11050/1/tese_12998_DISSERTA%c3%87%c3%83O_Marina%20Memelli%20-%20REV%2002%20%282%29-convertido.pdf. Acesso em: 15 jan. 2021.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos**. Tradução de Ivanildo Hespanhol, José Carlos Mierzwa. 5. ed. Porto Alegre: McGraw-Hill, 2016.

MOREIRA, F. A. **Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita**. 68 fls. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2009. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/ENGD-7YALHA/1/dissertao___fernando_augusto_moreira.pdf. Acesso em: 16 set. 2021.

MUHMOOD, A. *et al.* Formation of struvite from agricultural wastewaters and its reuse on farmlands: Status and hindrances to closing the nutrient loop. **Journal of Environmental Management**, v. 230, p. 1- 13, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479718310296>. Acesso em: 16 set. 2021.

NEVES, C. F. C. *et al.* Variables search technique applied to gas separation. **Química Nova**, v.25, n 2, p.327-329, 2002. Disponível em: http://old.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422002000200022&script=sci_abstract&tlng=en. Acesso em 10 jan. 2022.

OLIVEIRA, C. L. B. de. **Adubação fosfatada com polímeros em soqueira de cana-de-açúcar**: efeito da labilidade de fósforo no solo e na produtividade. Disponível em: <http://hdl.handle.net/11449/191544>. Acesso em: 1 de nov de 2020.

PANTANO, G. **Recuperação de reservatórios eutrofizados por atividades antrópicas: estudos em microcosmos**. 2016. 127p. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/8082/TeseGP.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 07 dez. 2021.

PERINA, D. **Manual de Operação de Estação de Tratamento de Efluentes**. Paques Brasil Sistemas para Tratamento de Efluentes. São Paulo, Brasil. 2015.

PARANÁ. **Resolução CEMA nº 70, de 01 de outubro de 2009.** Dispõe sobre o licenciamento ambiental, estabelece condições e critérios e dá outras providências, para empreendimentos industriais. Brasil, 2009. Disponível em: <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=144192#:~:text=1%C2%BA%20Estabelecer%20crit%C3%A9rios%2C%20procedimentos%2C%20tr%C3%A2mite,Licenciamento%20Ambienta%20de%20Empreendimentos%20Industriais>. Acesso em: 12 fev. 2021.

PINATHA, Y.; POLPRASERT, C.; ENGLANDE JR, A. J. Product and cost perspectives of phosphorus recovery from human urine using solid waste ash and sea salt addition—A case of Thailand. **Science of The Total Environment**, v. 713, p. 136514, 2020. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31951836/>. Acesso em: 10 jul. 2021.

PNUD, Programa das Nações Unidas para o Desenvolvimento Sustentável. **Plataforma da Agenda 2030 para o Desenvolvimento Sustentável.** Brasília: PNUD, 2021. Disponível em: <https://odsbrasil.gov.br/home/agenda#:~:text=Adotada%20em%20setembro%20de%202015,p%20rivada%20e%20instituiu%20a%20B5es%20de%20pesquisa>. Acesso em: 12 jul. 2021.

POTRICH, M. C. *et al.* **Aplicação de eletrocoagulação no tratamento de efluentes de abatedouro de aves utilizando eletrodos de ferro e alumínio para remoção de nutrientes.** Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2019. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/4773/1/electrocoagulacaoefluentesabatedouro.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.

POLAT, S.; SAYAN, P. Preparation, characterization and kinetic evaluation of struvite in various carboxylic acids. **Journal of Crystal Growth**, v. 531, p. 125339, 2020. Disponível em: <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/2020JCrGr.53125339P/abstract>. Acesso em: 10 jan. 2021.

POWER, S. D.; JONES, C. L.W. Anaerobically digested brewery effluent as a medium for hydroponic crop production—The influence of algal ponds and pH. **Journal of cleaner production**, v. 139, p. 167-174, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652616310952>. Acesso em: 10 jun. 2021.

PRADEL, M., AISSANI, L. Environmental impacts of phosphorus recovery from a “product” Life Cycle Assessment perspective: Allocating burdens of wastewater treatment in the production of sludge-based phosphate fertilizers. **Science of The Total Environment**, v. 656, p. 55–69, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969718347119>. Acesso em: 18 jul. 2021.

RICACZESKI, C. C. **Produção de enzimas ligninolíticas a partir de um processo fermentativo em efluente têxtil por *Phanerochaete chrysosporium*.** Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Câmpus Ponta Grossa, Ponta Grossa. 2020. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/5402/1/producaoenzimaslignoliticasefluentetextil.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2021.

ROMERO-GÜIZA, M. S.; ALVAREZ, J. M.; RIVERA, J. M. C.; GARCIA, S. A. Nutrient recovery technologies for anaerobic digestion systems: An overview. **Revista Ion**, v. 29, n. 1, p. 7-26, 2016. Disponível em: http://www.scielo.org.co/scielo.php?pid=S0120-100X2016000100002&script=sci_arttext&tlng=en. Acesso em: 16 mar. 2021.

SANTOS, W. R. B. dos. **Remoção de nitrogênio ou fósforo presente em efluentes agroindustriais pela precipitação de estruvita**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2011. Disponível em: <https://repositorio.ufsm.br/bitstream/handle/1/7950/SANTOS%2c%20WILSON%20ROBERTO%20BARRETO%20DOS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 12 jan. 2021.

SENA, M. *et al.* Environmental impacts of phosphorus recovery through struvite precipitation in wastewater treatment. **Journal of Cleaner Production**, v. 280, p. 124222, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0959652620342670>. Acesso em: 12 dez. 2020.

SHADDEL, S. *et al.* Crystallization kinetics and growth of struvite crystals by seawater versus magnesium chloride as magnesium source: towards enhancing sustainability and economics of struvite crystallization. **Chemosphere**, v. 256, 126968, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653520311619>. Acesso em: 15 jul. 2021.

SOUSA, P. L. R. de. **Avaliação da biodegradação do dibenzotiofeno utilizando lodos ativados**. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/20027/1/PaulaLucianaRodriguesDeSousa_DISERT.pdf. Acesso em: 16 ago. 2021.

SOUZA, J. P. da S. **Precipitação de estruvita em escala piloto visando a do fósforo**. Rio de Janeiro. Dissertação (Mestrado) - Programa de Engenharia Ambiental, Escola Politécnica e Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <https://pea.ufrj.br/download/?precipitacao-de-estruvita-em-escala-piloto-visando-a-recuperacao-do-fosforo.pdf>. Acesso em: 16 ago. 2021.

SUN, H.; MOHAMMED, A. N.; LIU, Y. Phosphorus recovery from source-diverted blackwater through struvite precipitation. **Science of The Total Environment**, v. 743, p. 140747, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0048969720342716>. Acesso em: 13 nov. 2021.

TELES, A. P. B. *et al.*; **Do cover crops change the lability of phosphorus in a clayey subtropical soil under different phosphate fertilizers? Soil Use and Management**. [s. l.], v. 33, n. 1, p. 34–44, 2017. Disponível em: <https://bsssjournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/sum.12327>. Acesso em: 14 mar. 2021.

U. S. GEOLOGICAL SURVEY. **Phosphate Rock. Mineral Commodity Summaries**, p. 123, 2020. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/phosphate-rock-statistics-and-information>. Acesso em: 18 jan. 2021.

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. Disponível em: https://scholarsmine.mst.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1011&context=civarc_enveng_facwork. Acesso em: 18 jul. 2021.

WANG, J. *et al.* Selection of cost-effective magnesium sources for 2 fluidized struvite crystallization. **Journal of Environmental Sciences**, 2017. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30037401/>. Acesso em: 18 jul. 2021.

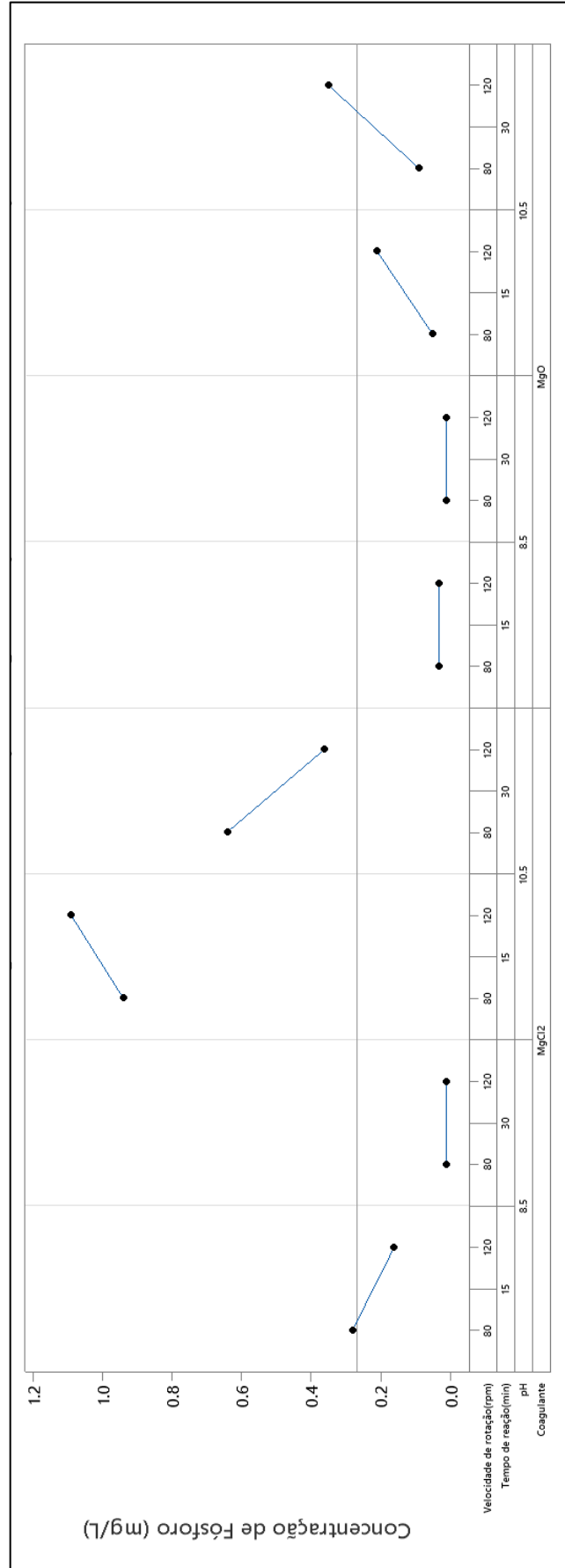
WU, Y. *et al.* Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review. **Chemosphere**, v. 226, p. 246–258, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0045653519305843>. Acesso em: 26 mar. 2021.

ZHANG, J. *et al.* Removal and recovery of phosphorus from low-strength wastewaters by flow-electrode capacitive deionization. **Separation and Purification Technology**, v. 237, p. 116322, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586619344120>. Acesso em: 08 abr. 2021.

APÊNDICE A - Variabilidade para concentração de fósforo(mg/L)

Gráfico A1 - Variabilidade para concentração de fósforo(mg/L)

Gráfico A1 – Variabilidade para concentração de fósforo(mg/L)



Fonte: Autoria própria (2022).