

Precipitação de estruvita em laboratório ⁽¹⁾

Rafaela Lopes Silva⁽²⁾; *David Vilas Boas de Campos* ⁽³⁾; *Fernanda Lavra de Oliveira Lima*⁽⁴⁾; *Patrícia Magalhães Lima de Aguiar Freire*⁽⁵⁾; *Caio de Teves Inácio*⁽⁶⁾

⁽¹⁾ Trabalho executado com recursos da Embrapa Solos. ⁽²⁾ Acadêmica do Curso de Processos Químicos do Instituto Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. ⁽³⁾ Engenheiro Agrônomo, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ. ⁽⁴⁾ Acadêmica do Curso de Engenharia de Recursos Hídricos e do Meio Ambiente da Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ. ⁽⁵⁾ Engenheira Química pela PUC Rio, mestranda em Engenharia Ambiental pela UFRJ, Rio de Janeiro, RJ. ⁽⁶⁾ Engenheiro Agrônomo, doutor em Agronomia, pesquisador da Embrapa Solos, Rio de Janeiro, RJ.

Resumo – A estruvita ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é um mineral cristalino estável em pH alcalino. Este projeto tem por objetivo avaliar a viabilidade técnica da precipitação de estruvita em águas residuárias. A estruvita precipitada dessas águas é uma via de recuperação eficiente de nutrientes para uso agrícola tornando o mineral promissor como fertilizante. O presente experimento foi realizado em bancada com a utilização de reagentes comerciais. O reagente cloreto de magnésio (MgCl_2) utilizado como fonte de magnésio, o fosfato de monopotássio (KH_2PO_4) como fonte de fosfato e o cloreto de amônio (NH_4Cl) como fonte de amônio. Foram avaliados dois fatores: pH (7,5; 8,0; 8,5; 9,0 e 9,5) e a estequiometria dos reagentes $\text{PO}_4\text{:NH}_4\text{:Mg}$, (1:1:1, 1:1:1,5 e 1:1:2), buscando as melhores condições de precipitação. As variáveis de pH se mostraram consideravelmente expressivas em relação a quantidade de material precipitado, porém a estequiometria utilizada nas proporções de magnésio não foi tão significativa para a precipitação do produto formado. As análises morfológicas dos precipitados obtidos foram feitas após os ensaios por meio de energia dispersiva de raios-X, as composições elementares do fósforo, nitrogênio e magnésio através de análises de Espectroscopia e análises elementares, respectivamente.

Palavras-Chave: Precipitação, Estruvita, Fertilizante, Águas residuárias, Análise elementar.

Introdução

A Estruvita é uma substância branca e cristalina composta por amônio, fósforo e magnésio. Ela possui concentrações equimolares cuja fórmula química é ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Seus cristais possuem uma estrutura ortorrômbica definida permitindo que a sua presença possa ser identificada qualitativamente através da técnica de Difração de raios X (DRX) por comparação entre intensidade, picos produzidos e a base de dados para a estrutura cristalina (DOYLE e PARSONS, 2002).

A Estruvita é um mineral estável a pH alcalino e promissor como fertilizante de liberação lenta em solos de pH ácido. Ela solubiliza lentamente e conseqüentemente pode ser aplicada com menos periodicidade nas plantas, ou seja, há um melhor aproveitamento na absorção dos nutrientes antes que sejam perdidos no solo.

Em comparação aos adubos minerais convencionais a estruvita possui os três macronutrientes fundamentais (N, P e Mg) em um só mineral. Esses nutrientes são inseridos ao mesmo tempo no solo sem adição desnecessária de elementos nutricionais, evitando o desperdício de nutrientes nos solos.

Nosso objetivo é obter a estruvita a partir de águas residuárias, pois estas vêm sendo vistas como um desperdício, mostrando-se favoráveis à recuperação de nutrientes importantes a agricultura (SIKOSANA et al, 2017). Porém, a princípio foram iniciados os experimentos de precipitação de estruvita em meios laboratoriais com reagentes comerciais.

Material e Métodos

Este trabalho foi conduzido no Laboratório de Tecnologia em Fertilizantes da Embrapa Solos. Foram utilizadas soluções de *cloreto de amônio* (NH_4Cl), cloreto de magnésio (MgCl_2) e fosfato de monopotássio (KH_2PO_4). Estas soluções foram preparadas de modo que contivessem 10 g/L de cada espécie (NH_4^+ ; Mg^{2+} e PO_4^{3-}) em 10 mL de solução. Na tabela 1 encontra-se a quantidade de massa utilizada de cada reagente. As soluções de cloreto de magnésio foram preparadas nas seguintes proporções 1:1:1, 1:1:1,5 e 1:1:2.

Tabela 1. Reagentes.

Reagente	Massa (g)
NH ₄ Cl	29,72
MgCl ₂	83,66; 125,49; 167,32
KH ₂ PO ₄	14,33

O experimento consistiu na preparação de 25 amostras contendo 50 mL de cada solução. Posteriormente cada uma teve seu pH ajustado.

As amostras foram denominadas de Originais e foram dispostas conforme a Tabela 2.

Tabela 2 – Amostras Originais.

pH	Mg	N	P
	1	1	1
7,5	1,5	1	1
	2	1	1
	1	1	1
8,0	1,5	1	1
	2	1	1
	1	1	1
8,5	1,5	1	1
	2	1	1
	1	1	1
9,0	1,5	1	1
	2	1	1
	1	1	1
9,5	1,5	1	1
	2	1	1

A partir das amostras originais foram preparadas 15 soluções da seguinte maneira: 10 mL de cada amostra mais 50 mL de água deionizada com três repetições cada.

Posteriormente as soluções foram agitadas em 98 rpm por uma hora. Em seguida ficaram em repouso por mais uma hora. Depois foram filtradas (filtros previamente secos e pesados em estufa a 45°C) e avolumadas em balões de 100 mL. Após avoluma-las transferiu-se cada uma para tubos falcon de 50 mL. O material depositado nos filtros foi levado para secagem em estufa a 40°C por um período de três dias. As demais amostras foram identificadas e postas na geladeira para proceder com as análises seguintes.

Análise de Nitrogênio

Para a análise do nitrogênio fez-se a destilação e titulação das soluções originais e filtradas separadamente. Nas originais foram utilizados tubos de destilação, onde pipetou-se 0,5 mL das soluções

mais 10 mL de água deionizada. As amostras foram coletadas do destilador Foss em 10 mL de ácido bórico (H_3BO_3) 4 % e 3 gotas de mistura de indicador e em seguida tituladas com ácido clorídrico (HCl) $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Nas soluções filtradas, nos tubos de destilação foi pipetado 10 mL das amostras e duas gotas de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ para acidificação. Em seguida as amostras também foram coletadas do destilador em 10 mL de H_3BO_3 4 % e 3 gotas de mistura do indicador, em seguida tituladas com HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

Análise de Magnésio

Para análise do magnésio as amostras foram tituladas da seguinte forma: das soluções originais, contendo magnésio, foram pipetados em um erlenmeyer 0,1 mL de cada solução, 4,0 mL de água deionizada, 4,0 mL de solução tampão, aproximadamente 30 mg de ácido ascórbico e duas gotas do indicador negro eriocromo.

Nas soluções filtradas teve-se o mesmo procedimento com exceção do volume de cada amostra de 1,0 mL pipetado. Todas as soluções foram tituladas com EDTA $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$.

Análise de Fósforo

Para análise de fósforo no espectrofotômetro precisou-se diluir as soluções da seguinte forma: as soluções originais tiveram duas diluições, coletou-se 0,1 mL de cada amostra e adicionou-se em balões volumétricos de 25 mL. Em seguida retirou-se 1,0 mL de cada balão e diluiu-se novamente em outros balões de 25 mL. Após as diluições foi coletado 5 mL de cada amostra e pipetados em copos descartáveis de café, onde se misturou 10 mL de molibdato diluído e 30 mg de ácido ascórbico, deixando-os em repouso por 40 minutos. Repetiu-se o mesmo procedimento, porém menos diluído, para a segunda diluição foram coletados 5,0 mL ao invés de 1,0 mL.

Nas soluções filtradas teve-se também duas diluições, coletou-se 1,0 mL de cada amostra e adicionou-se em balões volumétricos de 25 mL. Em seguida retirou-se 10,0 mL de cada balão e diluiu-se novamente em balões de 50 mL. Após as diluições foi coletado 5,0 mL de cada amostra e pipetados em copos descartáveis de café, onde adicionou-se 10 mL de molibdato diluído e 30 mg de ácido ascórbico, deixando-os em repouso por 40 minutos. Repetiu-se o mesmo procedimento em todos os pHs.

Resultados e Discussão

Após a filtragem o precipitado formado foi pesado de acordo com pH da solução correspondente, o que está traduzido na Tabela 3. A maior concentração de precipitado em solução foi de 5,3 g de precipitado por litro de solução nas condições de: pH 9,5 e $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = 1:2:1$. Já a menor quantidade foi de 438mg de precipitado por litro de solução a um pH de 7,5 e $\text{NH}_4^+:\text{Mg}^{2+}:\text{PO}_4^{3-} = 1:1:1$.

Tabela 3. Massa de precipitado

pH	Precipitado (g)								
7,5	0,084	8,0	0,113	8,5	0,153	9,0	0,318	9,5	0,417
7,5	0,083	8,0	0,129	8,5	0,167	9,0	0,345	9,5	0,414
7,5	0,088	8,0	0,114	8,5	0,169	9,0	0,341	9,5	0,414
7,5	0,102	8,0	0,118	8,5	0,169	9,0	0,306	9,5	0,419
7,5	0,085	8,0	0,116	8,5	0,161	9,0	0,356	9,5	0,410
7,5	0,084	8,0	0,100	8,5	0,162	9,0	0,359	9,5	0,402
7,5	0,064	8,0	0,114	8,5	0,161	9,0	0,347	9,5	0,424
7,5	0,035	8,0	0,102	8,5	0,168	9,0	0,352	9,5	0,413
7,5	0,086	8,0	0,123	8,5	0,163	9,0	0,354	9,5	0,419

As análises elementares dos componentes da estruvita (NH_4^+ ; Mg^{2+} e PO_4^{3-}) foram feitas em solução e estão dispostas nos gráficos 1, 2 e 3, respectivamente. Estas análises representam quantitativamente o que não reagiu, ou seja, o que não formou precipitado.

Além das análises anteriores foi feita a análise estatística dos dados pelo Teste de Tukey e Análise de Variância (ANOVA), a fim de se confirmar ou não as premissas anteriormente citadas. A influência de diferentes concentrações de magnésio e as variações de pH. Estes resultados estão representados no gráfico 4.

Por último, para identificação do precipitado formado, foi realizada a análise por difração de raios-X. Através da caracterização de sua estrutura cristalina, confirmou-se que o precipitado formado era de fato composto majoritariamente por estruvita. Na figura 1 têm-se a imagem do sólido formado após a filtragem. O resultado da difração está demonstrado na figura 2.



Figura 1. Precipitado.

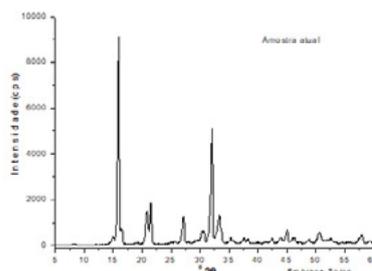
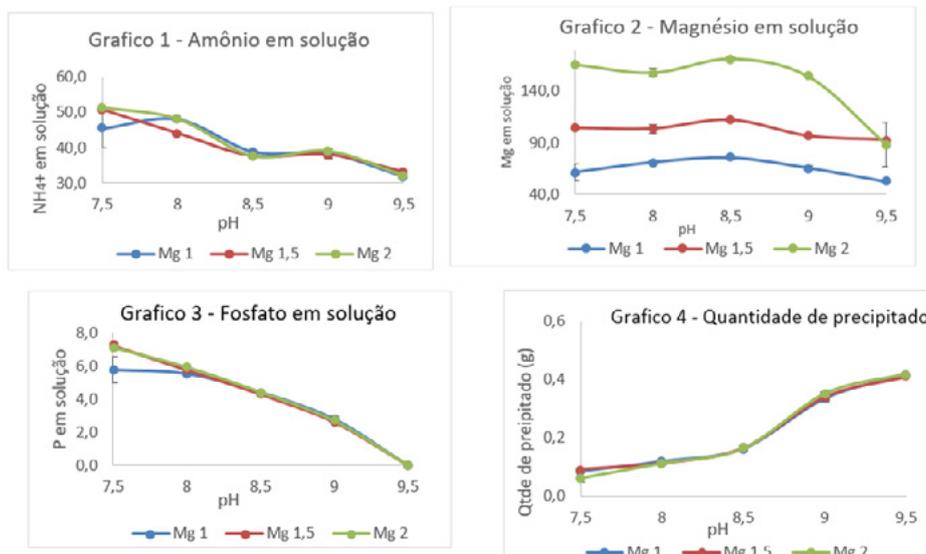


Figura 2. Difração.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que às variações de pH teve influência na massa de precipitado formado. Obtendo mais estruvita à medida que ia ficando mais básico.

Entretanto, as proporções de magnésio adotadas não foram significativas para a quantidade do mineral formado.

Agradecimentos

À Embrapa Solos, ao CNPq e a minha equipe de trabalho que colaborou muitíssimo para que o experimento ocorresse.

Referências

ADNAN, A.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Pilot-scale study of phosphorus recovery through struvite crystallization - examining the process feasibility *Environmental Engineering Science*, v. 2, p. 315-324, 2003.

AIDAR, F. N. Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto. 2012. 137 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

DINIZ, D. T. L. (2010). **Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro de Resíduos Sólidos por Precipitação Química com Formação de Estruvita**. Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM-133/2010, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 111p.

MARTI, N.; PASTOR, L.; BOUZAS, A.; FERRER, J.; SECO, A. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, v. 44, p. 2371-2379, 2010.

MIYAZAWA, M.; BARBOSA, G. M. **Dejeto líquido de suíno como fertilizante orgânico: método simplificado**. Londrina: Iapar, 2015. Disponível em: <http://www.iapar.br/arquivos/File/banner%20pequeno/dejeto_suinoa.pdf>. Acesso em: 13.nov.2018

MORAES, Aolibama da Silva de. **Precipitação de estruvita de águas residuárias da agropecuária como fertilizante para uso agrícola**. 2020. 54 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental). Instituto de Tecnologia. Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica-RJ, 2020.

SCHERER, E. E., BALDISSERA, I. T., & DIAS, L. X. (1995). **Potencial fertilizante do esterco líquido de suínos da região oeste catarinense**. *Agropecuária Catarinense*, v.8, p. 35-39.

SCHILLING, Pablo Figueiredo. **Remoção de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita de lixiviado de aterro sanitário**. Orientadoras: Lídia Yokoyama e Juacyara Carbonelli Campos. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; TPQB, 2008.

RAHAMAN, M. S.; MAVINIC, D. S.; MEIKLEHAM, A. ELLIS, N. **Modeling phosphorus removal and recovery from anaerobic digester supernatant through struvite crystallization in a fluidized bed reactor**. *Water Research*, v. 51, p. 1-10, 2014.