



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO Nº 147

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ESTRUVITA E SEUS
ANÁLOGOS VISANDO A RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO,
MAGNÉSIO, NITROGÊNIO E POTÁSSIO DE ÁGUAS
RESIDUAIS**

Tese apresentada por:

ROSE CALDAS DE SOUZA MEIRA

Orientador: Prof. Dr. José Augusto Martins Correa (UFPA)

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Simone Patrícia A. da Paz (UFPA)

**BELÉM - PARÁ
2020**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP) de acordo com ISBD Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Pará
Gerada automaticamente pelo módulo Ficat, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

M479o Meira, Rose Caldas de Souza

Otimização da síntese de estruvita e seus análogos visando a recuperação de fósforo, magnésio, nitrogênio e potássio de águas residuais / Rose Caldas de Souza Meira. — 2020.

129 f. : il. color.

Orientador(a): Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Coorientação: Prof^a. Dra. Simone Patrícia Aranha da Paz
Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica,
Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2020.

1. Águas residuais. 2. Estruvitas. 3. Estruvitas análogas. 4. Método de refinamento Rietveld. 5. DOE fatorial completo. I. Título.

CDD 549.18



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ESTRUVITA E SEUS
ANÁLOGOS VISANDO A RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO,
MAGNÉSIO, NITROGÊNIO E POTÁSSIO DE ÁGUAS
RESIDUAIS**

TESE APRESENTADA POR:

ROSE CALDAS DE SOUZA MEIRA

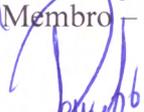
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de GEOQUÍMICA e Linha de Pesquisa de MINERALOGIA e GEOQUÍMICA.

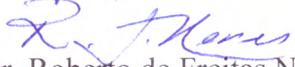
Data de Aprovação: 13 / 03 / 2020

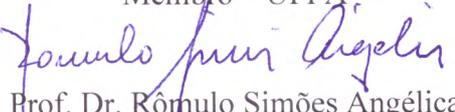
Banca Examinadora:


Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA


Prof.ª Dr.ª Luiza Carla Girard M. Teixeira
Membro – UFPA


Prof. Dr. Samuel Rodrigues Castro
Membro – UFJF


Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
Membro – UFPA


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro – UFPA

ב"ה

Baruch HaShem

Bendito seja o Criador!

AGRADECIMENTOS

Ao Eterno; Bendito Seja, pelos atributos de misericórdia bem como pela oportunidade de evolução intelectual e espiritual. Agradeço a Ele por me sentir cuidada todos os dias e por me cercar das melhores pessoas.

À minha querida família, em particular, Juracina (mae), Julieta (tia), Ruthe (prima) e Rozana (irmã) pelo permanente apoio. Ao Pedro (esposo) pelo apoio e incentivo e especialmente as minhas amadas filhas Sarah e Rivka Leão por todo o senso de paciência e compreensão.

Ao orientador Professor José Augusto pela competente e segura supervisão bem como pelo continuo apoio e atenção dispensados.

À coorientadora Professora Simone Paz pela permanente, empenhada e qualificada supervisão bem como pelo incentivo, senso de deferência carinho e amizade em todos os momentos que precisei.

Aos maravilhosos amigos Camila e David, pela amizade, companheirismo, pelas pesquisas e cafés.

Aos membros do laboratório de caracterização de materiais - LCM, em especial ao Paulo pelo permanente apoio e suporte.

Aos membros do laboratório de Microanálises, em especial a Gisele, pelo continuo suporte e senso de solicitude.

Aos Professores, Técnicos e bolsistas do PPGG; em especial Joanicy e Cleida pela disponibilidade e atenção.

Ao professor Lênio Faria pelo auxilio com os planejamentos experimentais.

Aos prezados colegas da UFOPA em Santarém, pelo apoio e deferimento de meu afastamento para qualificação.

À CAPES/PRODOUTORAL – UFOPA, pela concessão de bolsa de apoio a qualificação.

Muito obrigada a todos e todas que contribuíram para construção desse trabalho.

RESUMO

Águas residuais domésticas e industriais, brutas ou minimamente tratadas, são ricas em macro nutrientes que podem causar eutrofização se forem lançadas sem tratamento no meio ambiente. Atualmente, os esgotos domésticos têm sido estudados como fontes de matéria prima para recuperação de nutrientes, a exemplo da precipitação de estruvita. A estruvita é um fosfato de amônio-magnésio hexahidratado ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) formado em proporções equimolares em meios aquosos e alcalinos. Dependendo das condições físico-químicas de formação (concentração dos íons, pH e temperatura) pode ocorrer a precipitação tanto de estruvita quanto das chamadas estruvitas análogas, com diversas possibilidades de substituições isomórficas. O presente trabalho teve como objetivo a síntese, a caracterização e a otimização da cristalização de estruvitas e seus análogos para recuperação de nutrientes de águas residuais provenientes de soluções contendo magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), fósforo (K_2HPO_4) e nitrogênio (NH_4Cl); e também realizar a quantificação mineralógica das fases da estruvita, o detalhamento dos aspectos cristalocímicos, incluindo a determinação da fórmula química da melhor condição de síntese obtida usando o método de refinamento combinado Rietveld e Padrão Interno do programa Fullprof com a interface gráfica FULL. Foram realizados os planejamentos estatísticos: I – Diagrama de árvore e o II - Fatorial Completo 2^3 (DOE), duplicado com quatro pontos centrais usando metodologia de superfície resposta e função desejabilidade global para estabelecer as respostas mais significantes para o rendimento de estruvita. Os fatores estudados foram pH (10, 11 e 12), concentração de fósforo (100, 200 e 300 mg L^{-1}) e razão molar Mg:P:N (1:1:1; 1:1:1,5; 1:1:2), com três variáveis resposta: (1) variação de entalpia (ΔH) dos picos de decomposição dos produtos de síntese por calorimetria exploratória diferencial (DSC); (2) percentual de transmitância do infravermelho (% T – IR) na posição 1073,17, referente a banda de estiramento assimétrico da ligação P–O do fosfato (PO_4^{3-}) e (3) percentual de variação de perda de massa total (Δm %) por termogravimetria (TG). Os fatores mais significantes foram pH = 10, concentração de P = 300 mg L^{-1} e razão molar (Mg:P:N) = 1:1:2. A condição mais propícia para a precipitação de estruvita, denominada condição 01 e duplicada (A, B, C e D), foi mais detalhadamente investigada. Para esta condição, foi realizado o refinamento Rietveld. Essa técnica comprovou que as estruvitas geradas foram do tipo análogas com substituição de amônio (NH_4^+) pelo íon potássio (K^+). Foi quantificado 20,34% de estruvita e 79,66% de estruvita análoga (K-estruvita). A quantificação mineralógica foi realizada pelo método de

refinamento Rietveld combinado com método Padrão Interno, os dados obtidos foram: 74,3% de estruvita análoga, 16,6% de estruvita e 9,1% de material amorfo. Os resultados foram corroborados pelas técnicas analíticas XRF, SEM / EDS, DSC / TG, FTIR e SSA_{BET} que se mostraram eficientes para a confirmação das múltiplas fases identificadas em estruvitas análogas reveladas pelo refinamento Rietveld.

Palavras-chave: Estruvita. Estruvitas Análogas. Águas Residuais. DOE Fatorial Completo. Método de Rietveld.

ABSTRACT

Domestic and industrial wastewaters, untreated or minimally treated, are rich in macronutrients that can cause eutrophication if they are released without treatment into the environment. Currently, domestic sewage has been studied as a material source for nutrient recovery, such as struvite precipitation. Struvite is an ammonium-magnesium phosphate hexahydrated ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) formed in equimolar proportions in alkaline aqueous systems. Depending on formation physicochemical conditions (ion concentration, pH and temperature), precipitation of both struvite and the named analogous struvites, with several possibilities of isomorphic substitutions, can occur. The present work aimed the synthesis, characterization, and optimization of struvite crystallization and its analogues for nutrient recovery from wastewater solutions containing magnesium ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), phosphorus (K_2HPO_4) and nitrogen (NH_4Cl); and also perform the mineralogical quantification of the struvite phases, the detailing of crystallochemical aspects, including the determination of the chemical formula of the best synthesis condition obtained using the combined Rietveld refinement method and Internal Standard of the Fullprof program with the FULL graphical interface. The statistical plans were carried out: I - Tree Diagram and II - 2^3 Full Factorial Design (DOE), duplicated with four central points, using the response surface methodology and the global desirability function to establish the most significant responses for struvite yield. The variables studied were pH (10, 11 and 12), phosphorus concentration (100, 200, and 300 mg L^{-1}), and molar ratio Mg: P: N (1: 1: 1; 1: 1: 1.5; 1: 1: 2), with three response variables: (1) enthalpy variation (ΔH) of decomposition peaks of synthesis products by differential scanning calorimetry (DSC); (2) infrared percent transmittance (% T – IR) at 1073.17 position, which refers to the asymmetric stretching band of the P-O bond from phosphate (PO_4^{3-}) and (3) variation of total mass loss Δm (%) in thermogravimetry (TG). The most significant factors were revealed (pH 10, P concentration = 300 mg L^{-1} and Mg:P:N molar ratio = 1: 1: 2). The most favorable condition for struvite precipitation, called condition 01 and duplicated (A, B, C, and D), was investigated in details. For this condition, the Rietveld refinement was performed. This technique proved that the generated struvites were of the analogous type with ammonium (NH_4^+) substitution by potassium ion (K^+). It was quantified an amount of 20.34% of struvite and 79.66% of analogous struvite (K-struvite). Mineralogical quantification was performed using the Rietveld refinement technique combined with the Internal Standard method, the obtained data were: 74.3% of analogous struvite, 16.6% of struvite, and 9.1% of amorphous material. Results were ratified by the analytical techniques XRF, SEM / EDS, DSC / TG, FTIR, and SSA_{BET} which proved to

be efficient for the confirmation of the multiple phases identified in analogous struvites revealed by the Rietveld refinement.

Keywords: Struvite. Analogous Struvites. Residual waters. DOE Full Factorial. Rietveld Method.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1	Quantidade de fósforo perdido em cada etapa do seu ciclo	11
Figura 3.2	(A) Tratamento descentralizado de água negras com biogás e recuperação de fertilizantes, e (B) condições de operação	13
Figura 3.3	Estruvita formada na parte interna da tubulação da estação de tratamento de águas residuais	16
Figura 3.4	Diagrama de possíveis processos de nucleação	17
Figura 3.5	Ilustração da estrutura química em 2D	23
Figura 3.6	Estrutura da estruvita	24
Figura 3.7	(A) Estrutura cristalina da K-estruvita, projetada ao longo do plano [010], exibindo ligações de hidrogênio H-O e a presença de potássio substituindo o nitrogênio e (B) imagem MEV de K-estruvita de ocorrência natural em Lengenbach na Suíça	24
Figura 4.1	Esquema do desenvolvimento do presente estudo	27
Figura 4.2	Esquema de preparação da água residual sintética utilizada nos ensaios para síntese de estruvita	29
Figura 4.3	Agitador utilizado nos ensaios e solução de síntese em repouso	29
Figura 4.4	Material precipitado após secagem	30
Figura 4.5	Diagrama de árvore de planejamento dos ensaios de síntese, com as variáveis na seguinte ordem de relação (pH, mistura rápida - GV, concentração de fósforo - CF e razão molar - RM)	31
Figura 4.6	Janela principal da interface FULL	37
Figura 5.1	DRX das fases cristalinas dos produtos dos ensaios E-01, E-02, E-04 e E-16	40
Figura 5.2	Difratograma da estruvita E-01	41
Figura 5.3	Imagens de MEV de (A) e (B) estruvita E-01, (C) Amostra onde não foram observadas fases cristalinas (amorfo), e (D) Cristais de K-estruvita com formato retangular, plano observado no produto do ensaio E-02	41
Figura 5.4	Difratogramas de estruvita e suas fases análogas sintetizados em pH = 10 .	44
Figura 5.5	Difratogramas das fases sintetizadas em pH = 12	47
Figura 5.6	Difratogramas das fases sintetizadas em pH = 10, pH = 11 (ponto médio) e pH = 12	49

Figura 5.7	Comparação DSC-TG para pH = 10 e RM = 1:1:1	50
Figura 5.8	Comparação DSC-TG para as condições de pH = 10 e RM = 1:1:2	51
Figura 5.9	Comparação DSC-TG para as condições de pH = 12 e RM = 1:1:1.	52
Figura 5.10	Comparação DSC – TG para as condições de pH =12 e RM = 1:1:2	53
Figura 5.11	DSC-TG da condição de pH = 10 e RM = 1:1:1,5	54
Figura 5.12	Espectroscopia de infravermelho dos produtos das condições: C – 01 (RM = 1:1:1 / CP = 100), C – 03 RM = 1:1:1 / CP = 300), C – 05 (RM = 1:1:2 / CP = 100), C – 07 (RM = 1:1:2 / CP = 300), a pH = 10 e C – 09 (RM = 1:1:1,5 / CP = 1200), a pH = 11, onde P Conc. = concentração de P em mg L ⁻¹ e RM = razão molar	56
Figura 5.13	Espectroscopia de infravermelho dos produtos das condições: C – 01 (RM = 1:1:1 / CP = 100), C – 03 (RM = 1:1:1 / CP = 300), C – 05 (RM = 1:1:2 / CP = 100), C – 07 (RM = 1:1:2 / CP = 300), a pH = 10 e C – 09 (RM = 1:1:1,5 / CP = 1200), a pH = 11, onde CP = concentração de P em mg L ⁻¹ e RM = razão molar	57
Figura 5.14	Imagens de MEV de cristais de fases mistas e amorfos sob condição de pH = 10	58
Figura 5.15	Imagens de MEV de cristais de estruvita e K-estruvita sob condição de pH = 12	59
Figura 5.16	Imagens de MEV comparativa das condições três condições de pH, concentração de P (Conc.P) em mg L ⁻¹ e razão molar (RM)	60
Figura 5.17	Superfície de resposta para ΔH	70
Figura 5.18	Gráficos de contorno para ΔH	70
Figura 5.19	Predito vs valores residuais de ΔH	71
Figura 5.20	Observado vs valores preditos de ΔH	71
Figura 5.21	Superfície de resposta para %T – IR	72
Figura 5.22	Gráficos de contorno para %T – IR	73
Figura 5.23	Predito vs valores residuais de %T – IR.....	73
Figura 5.24	Observado vs valores preditos de %T – IR.....	74
Figura 5.25	Superfície de resposta para Δm	75
Figura 5.26	Gráficos de contorno para Δm	75
Figura 5.27	Predito vs valores residuais de Δm	76
Figura 5.28	Observado vs valores preditos de Δm	76

Figura 5.29	Perfis para valores preditos e desejabilidade para as respostas ΔH , % T-IR e Δm	78
Figura 5.30	Comparação dos padrões de DRX das condições 01 e 02. A região destacada 23,5-24,5 ° 2 θ CoK α mostra uma diminuição no <i>d</i> 111 provocada pelo aumento na substituição de NH $_4^+$ por K $^+$ na condição 01 (A, B, C e D)	81
Figura 5.31	Gráfico de refinamento de Rietveld da condição 01B e residual (curva de diferença entre as intensidades observadas e calculadas), com 79,66 % de estruvita análoga e 20,34 % de estruvita	84
Figura 5.32	Morfologia dos cristais: (A e B) Estruvita na condição 01 e (C e D) amorfos na condição 02	85
Figura 5.33	SEM-EDS, (A) na condição 01 e (B) na condição 02	86
Figura 5.34	Curvas DSC-TG da condição 01 (A, B, C e D)	88
Figura 5.35	Curvas DSC-TG da condição 02 (A, B, C e D)	89
Figura 5.36	Espectro de FTIR das amostras condição 01 (A, B, C e D)	91
Figura 5.37	Espectro de FTIR das amostras condição 02 (A, B, C e D)	91
Figura 5.38	Isotérmicas de dessorção por adsorção de N $_2$ de cristais na condição 01 (A, B, C e D)	92
Figura 5.39	Isotérmicas de dessorção por adsorção de N $_2$ de amorfo na condição 01 (A, B, C e D)	93
Figura 5.40	Gráfico resultante do refinamento Rietveld e padrão interno da mistura Estruvita-Fluorita e amorfo	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1	Classificação dos esgotos segundo parâmetros químicos	8
Tabela 3.2	Níveis de tratamento das águas residuais	9
Tabela 3.3	Operações unitárias e processos para remoção de constituintes das águas residuais	10
Tabela 3.4	Características químicas dos cristais de estruvita	23
Tabela 4.1	Reagentes utilizados para compor as misturas padrão	29
Tabela 4.2	Sequência das condições experimentais do planejamento I	32
Tabela 4.3	Variáveis codificadas na análise estatística	33
Tabela 4.4	Matriz experimental do planejamento fatorial 2 ³ : fatorial duplicado e pontos centrais	34
Tabela 4.5	Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD	37
Tabela 5.1	Sequência das condições experimentais do planejamento I	39
Tabela 5.2	Descrição das variáveis pH, razão molar Mg:P:NH ₄ ⁺ e concentração de P (mg L ⁻¹) para as nove condições de síntese estudadas	42
Tabela 5.3	Composição química dos produtos de síntese por FRX (% em massa)	45
Tabela 5.4	Matriz experimental do planejamento fatorial 2 ³ : fatorial duplicado e 4 pontos centrais	62
Tabela 5.5	Efeitos Estimados para resposta ΔH (DSCT)	63
Tabela 5.6	Efeitos Estimados para resposta % T – IR (IRT2)	64
Tabela 5.7	Efeitos estimados para resposta % Δm (PMT).....	64
Tabela 5.8	ANOVA para ΔH (J g ⁻¹)	65
Tabela 5.9	ANOVA para variável ΔH (J g ⁻¹)	66
Tabela 5.10	ANOVA para variável % Δm	66
Tabela 5.11	Coefficiente de Regressão ΔH	68
Tabela 5.12	Coefficiente de Regressão % T – IR	68
Tabela 5.13	Coefficiente de Regressão % Δm	68
Tabela 5.14	Qualidade do modelo	69
Tabela 5.15	Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade	77
Tabela 5.16	Composição química dos produtos da síntese por FRX (% em massa)	82
Tabela 5.17	Posições atômicas permitidas	83
Tabela 5.18	Resultados do refinamento Rietveld para a Condição 01	83

Tabela 5.19	Composição química pontual dos produtos de síntese por ED FRX (% em massa)	86
Tabela 5.20	Concentração em amostras e duplicatas médias (wt.%)	93
Tabela 5.21	Posições atômicas permitidas	95
Tabela 5.22	Resultados quantitativos e índices de erro do refinamento Rietveld e padrão interno	95

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
CIF	Crystallographic Information File / Arquivo de Informações Cristalográficas
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
Conc. P	Concentração de Fósforo (P)
DBO	Demanda Bioquímica De Oxigênio
DBO _{5,20}	DBO a uma temperatura média de 20°C durante 5 dias
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOE	Design of Experiments / Planejamento de experimentos
DRX	Difratometria de Raios X
DSC	Differential Scanning Calorimetry / Calorimetria Exploratória Diferencial
ETAR	Estação de Tratamento de Águas Residuárias
ETE	Estação de Tratamento de Esgotos
FRX	Fluorescência de raios X
ICSD Inorgânica	Inorganic Crystal Structure Database / Banco de Dados de Estrutura Cristalina
IV	Infra-vermelho
NPK	Macronutrientes (nitrogênio, fósforo e potássio)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PF	Perda ao Fogo
RM	Razão Molar
ROM	Run of Mine / Drenagem de Mina
SSR	Razão de Supersaturação
TG	Termogravimetria
UASB – ST da urina	Reator anaeróbio de fluxo ascendente - Com tanque separação e pré tratamento
V	Volume da Cella Unitária

LISTA DE SÍMBOLOS

ASE_{BET}	Área Superficial Especifica
P -valor	Nível de significância
R_{Bragg}	Medida de qualidade do refinamento da fase
R_{exp}	Valor mínimo para R_{wp} que pode ser esperado estatisticamente
R_{wp}	Valor minimizado pelo método dos mínimos quadrados
r^2	Coefficiente de correlação
wt%	Porcentagem de massa
ΔH	Entalpia dos picos de decomposição da amostra por DSC
Δm %	Varição de perda de massa total Δm (%) no TG
% T – IR	% de transmitância do IR

SUMÁRIO

DEDICATORIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	x
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS	xv
LISTA DE SÍMBOLOS	xvi
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	4
2.1 GERAL.....	4
2.2 ESPECÍFICOS	4
3 REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1 CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS POR NUTRIENTES	5
3.1.1 Nutrientes presentes nas águas residuais e processos de tratamentos.....	6
3.1.2 Recuperação de nutrientes a partir do tratamento de esgotos sanitários	10
3.2 ESTRUVITA	15
3.2.1 Características	15
3.2.2 Mecanismos de cristalização de estruvita.....	17
3.2.3 Parâmetros intervenientes na cristalização de estruvita.....	18
3.2.4 Importância ambiental e econômica	20
3.3 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DA ESTRUVITA.....	22
3.4 QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA	24
3.4.1 Difractometria de raios X (DRX).....	24
3.4.2 Método de refinamento Rietveld	25
3.4.3 Método do padrão interno	26
4. MATERIAIS E MÉTODOS	27
4.1. MATERIAIS	27
4.2 MÉTODOS.....	28
4.2.1. Preparo da água residual sintética e síntese de estruvita.....	28
4.4.2 Planejamento I – Diagrama do tipo árvore de estratégia	30

4.4.3 Planejamento II - Fatorial completo 2³ para otimização da síntese de estruvita	32
4.4. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES	34
4.4.1. Difração de raios X	34
4.4.2. Análise química por fluorescência de raios x (XRF)	35
4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química pontual por dispersão de energia raios X (EDS)	35
4.4.4. Calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétrica (TG)	36
4.4.5. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	36
4.4.6. Analisador de área superficial específica (ASE_{BET})	36
4.4.7. Programas computacionais	37
4.5 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA E QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA	38
4.5.1 Análise das fases análogas da melhor condição de precipitação de estruvita pelo refinamento Rietveld	38
4.5.2 Preparação dos produtos de síntese através de método combinado Rietveld e padrão interno	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE SÍNTESE	39
5.1.1 Respostas para o planejamento I - Diagrama de Árvore – DRX	39
5.1.2 Respostas para o planejamento II - Fatorial Completo 2³ DOE	42
5.1.3 Análise Estatística E Modelo De Predição	60
5.1.3.1 Teste De Significância Estatística: Análise Dos Efeitos Principais E Interações	62
5.1.3.2 Teste De Significância De Significância Estatística	64
5.1.3.3 Análise De Regressão Por Mínimos Quadrados: Modelo De 1^a Ordem	65
5.1.3.4 Análise De Superfície E Contornos	68
5.1.3.5 Otimização Por Meio Da Função Desejabilidade	76
5.1.3.6 Análise Das Respostas E Condições De Operação Ótimas Para Precipitação De Estruvita	78
5.2 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA E QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA	79
5.2.1 Caracterização dos produtos de síntese: DRX-Rietveld e FRX	79
5.2.2 Refinamento Rietveld	81
5.2.3 Caracterização dos produtos de síntese: MEV-EDS e DSC-TG	83
5.2.4 Caracterização dos produtos de Síntese: FTIR e SSA_{BET}	89
3.2.5 Quantificação pelo método combinado Rietveld e padrão interno	92

6 CONCLUSÕES.....	96
REFERÊNCIAS	98
APÊNDICE A - CÁLCULO DA RAZÃO MOLAR Mg:P:N.....	107

1 INTRODUÇÃO

O elemento químico fósforo (P) é um dos mais essenciais à vida, nutriente chave na produtividade agrícola. Cerca de 90% do fosfato extraído em todo o mundo é usado como fertilizante, normalmente em combinação com nitrogênio (N) e potássio (K), formando os chamados macronutrientes (NPK). O P não apresenta substituto na produção de alimentos e, em um planeta com uma população estimada em 9 bilhões de pessoas até 2050, garantir a disponibilidade suficiente desse nutriente será fundamental para a segurança alimentar futura (Cordell *et al.* 2011). No entanto, a principal fonte primária de P – rochas fosfáticas – não é renovável e está se tornando cada vez mais escassa e onerosa.

Devido à crescente demanda populacional atrelada ao uso necessário de fertilizantes no solo, está previsto um aumento no seu consumo para os próximos 20 anos principalmente nos países em desenvolvimento. Estima-se que até 2035 a demanda por P ultrapassará a sua oferta (Cordell *et al.* 2009, Wang *et al.* 2013, Li *et al.* 2020). Diante disso, torna-se essencial um modelo robusto de produção de fosfatos para o gerenciamento futuro desse recurso baseado em seu uso mais eficiente, onde as pesquisas devem se concentrar na recuperação secundária das suas fontes, em oposição à remoção primária (Li *et al.* 2018).

A quantidade global de recursos secundários de P – a exemplo de esgotos domésticos, de chorume, de esterco animal e de lodos digeridos da produção de bioenergia – alcança quase 7 milhões de toneladas ano⁻¹, ou seja, cerca de 40% do total dos recursos de fósforo primário (Cordell *et al.* 2009, Zhang *et al.* 2020). Além desse nutriente, o N também está presente em níveis substanciais nos esgotos domésticos e a sua recuperação pode ser capaz de atender aproximadamente 30% da demanda atual desse elemento pela agricultura (Verstraete *et al.* 2009). Além disso, o descarte excessivo de P após sua utilização primária promove o crescimento de algas e microalgas, ameaça plantas em rios e córregos e pode cooperar para a eutrofização de sistemas aquáticos (Huang *et al.* 2015).

Com base na geração média de esgotos percapita e no total da população, o Brasil produz aproximadamente 25 milhões de m³ dia⁻¹ de esgotos domésticos e, segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento – SNIS (Brasil 2019), cerca de 52% dos domicílios são atendidos por rede coletora sendo que desse total 73% são tratados enquanto o restante é descartado sem tratamento diretamente nos corpos hídricos (Brasil 2017). Os esgotos domésticos brutos ou minimamente tratados são enriquecidos em nutrientes importantes (P, N, Mg e K) que podem ser recuperados a partir do tratamento dessas águas residuais.

Por outro lado, os esgotos domésticos e industriais têm sido considerados e estudados como fontes de matéria prima para recuperação de nutrientes como P e N (Zhang *et al.* 2020). Passou-se a estudar a recuperação de nutrientes como fonte sustentável, visando tanto uma alternativa para minimizar o alto impacto ambiental da mineração, quanto oferecer à agricultura um produto alternativo (Verstraete *et al.* 2009). Desse modo, a recuperação de nutrientes a partir da precipitação de estruvita – um fosfato de amônio-magnésio hexahidratado ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – proveniente de esgotos domésticos possibilita uma quebra ou minimização do impacto do ciclo do uso de fertilizantes industriais.

A estruvita é um mineral formado em proporções equimolares que, dependendo das condições físico-químicas de formação (concentração dos íons, pH e temperatura), pode precipitar tanto como estruvita, com os seus íons tipicamente esperados (NH_4^+ , Mg^{2+} e PO_4^{3-}) quanto como as denominadas estruvitas análogas, com diversas possibilidades de substituições isomórficas: NH_4^+ por K^+ , Rb^+ e/ou Cs^+ ; ou mesmo Mg^{2+} por Ca^{2+} , Zn^{2+} e/ou Cd^{2+} (Ravikumar *et al.* 2010, Tansel *et al.* 2018). A estabilidade do mineral análogo está intimamente relacionada com o raio iônico do cátion monovalente (M) dentro da estrutura cristalina de MgMPO_4 (Banks *et al.* 1975, Tansel *et al.* 2018). Raramente a estruvita é formada em ambientes geológicos, no entanto, as ocorrências se dão em sistemas aquosos como estações de tratamento de esgotos, espontaneamente ou não (Pil *et al.* 2010).

A estruvita é um fertilizante de liberação lenta de excelente qualidade que para ser usado diretamente na horticultura, agricultura e inclusive piscicultura. Enquanto fertilizante recuperado de águas residuais é um produto de fácil manuseio e, diferentemente dos relacionados ao biossólido proveniente de lodo do tratamento de esgotos domésticos, é livre de contaminação (Wang *et al.* 2010). Isso se deve a esse fosfato fornecer, simultaneamente, nutrientes fosforosos e nitrogenados (Wang *et al.* 2005), e apresentar a vantagem de prolongar a liberação de nutrientes sem o risco de danificar as raízes das plantas (Rahman *et al.* 2014).

Lu *et al.* (2016), Herald *et al.* (2017a) e Li *et al.* (2019) avaliaram o potencial de precipitação de estruvita sob diferentes condições operacionais para melhor recuperar elementos químicos de interesse econômico, porém pouco foi investigado sobre a composição de fases desses produtos. A difratometria de raios X pelo método do pó (PXRD) é a principal técnica utilizada para identificação da fase estruvita. Entretanto, sua aplicação tem sido limitada a confirmação das fases de fosfato presentes no produto precipitado; pouco é detalhado sobre a quantidade de cada fase ou mesmo o tipo de estruvita que pode estar presente, haja vista a forte tendência de precipitação de estruvitas análogas (Herald 2017b, Kruk *et al.* 2014).

Diante do exposto, o presente trabalho buscou contribuir para um mais avançado conhecimento científico acerca das estruvitas, obtidas a partir da condição mais propícia de síntese revelada por dois experimentos estatisticamente planejados, e por meio de estudos cristalográficos das fases de estruvitas análogas através do método de refinamento de estrutura cristalina Rietveld, aqui combinado com o método Padrão interno.

2 OBJETIVOS

2.1 GERAL

Otimizar o processo de síntese de estruvita e seus análogos para recuperação de nutrientes de águas residuais provenientes de soluções sintéticas contendo fósforo, nitrogênio e magnésio, e detalhar as fases das estruvitas formadas.

2.2 ESPECÍFICOS

- Otimizar o processo de síntese de estruvita usando planejamento I – Diagrama de árvore, para os fatores pH, razão molar, concentração de fósforo e gradiente de velocidade, usando padrão DRX como resposta;
- Otimizar o processo de rendimento da estruvita usando planejamento II - Fatorial 2^3 duplicado com quatro pontos centrais, utilizando metodologia de superfície resposta e função desejabilidade;
- Avaliar a eficiência de diferentes técnicas analíticas na avaliação dos produtos sintetizados;
- Avaliar o nível de significância estatística dos fatores: pH, razão molar e concentração de fósforo, e dos efeitos das variáveis resposta variação de entalpia (ΔH), transmitância do infravermelho (IR) e variação de perda de massa total (Δm);
- Detalhar os aspectos cristalquímicos, incluindo a apresentação de fórmula química da(s) estruvita(s) obtidas, usando o método de refinamento Rietveld;
- Quantificar mineralogicamente a estruvita formada na melhor condição de síntese aplicando o método combinado Rietveld-Padrão Interno utilizando programa Fullprof com a interface gráfica FULL.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CONTAMINAÇÃO DE CORPOS HÍDRICOS POR NUTRIENTES

A eutrofização consiste no enriquecimento de nutrientes das águas superficiais, levando a um aumento excessivo de vegetação, como algas, que é responsável por tornar a água verde em lagos, reservatórios, rios, águas costeiras e o ambiente marinho em geral (Le Corre 2007, Yu *et al.* 2020).

O excesso de oferta de nutrientes é causado principalmente por influências antropogênicas, como atividades urbanas, industriais e agrícolas (Paerl *et al.* 2011, Xing *et al.* 2013). Embora os processos naturais (por exemplo: chuvas, evaporação e inter-relações biológicas) também possam fornecer nutrientes, sua entrada geral é significativamente menor do que a relacionada às atividades antropogênicas (Yu *et al.* 2020).

Segundo Castro (2014), um grave problema decorrente da inadequada gestão de efluentes líquidos é a eutrofização dos corpos d'água, consequência do aporte de nutrientes, tais como nitrogênio amoniacal total (N-NH_4^+) e fósforo (P-PO_4^{3-}), associados ao uso excessivo de fertilizantes no solo, fatores esses que contribuem para o agravamento dos efeitos da eutrofização.

O fósforo é considerado o principal fator de promoção da eutrofização, ou seja, o nutriente limitante para o processo de eutrofização em lagos e rios de sistemas lênticos no mundo, uma vez que o nitrogênio pode ser capturado da atmosfera por meio de algas fixadoras de nitrogênio (Aidar 2012). Devido à essa deterioração acentuada da qualidade da água e ao impacto adverso do fósforo sobre os ecossistemas, uma extensa pesquisa tem sido conduzida para investigar o transporte e o destino do fósforo nos corpos d'água para o controle da eutrofização (Schindler 2017).

Segundo Cordell *et al.* (2011) as preocupações com a poluição das águas resultantes de atividades geradoras de efluentes ricos em nutrientes têm sido o motor para o uso sustentável de fósforo (incluindo a recuperação do mesmo). Há a necessidade de novas políticas sustentáveis, parcerias e quadros estratégicos para desenvolver sistemas de fertilizantes de fósforo renováveis para a agricultura. Mais pesquisas também são necessárias para se determinar os meios mais sustentáveis em um determinado contexto para a recuperação de fósforo a partir de fluxos de resíduos e convertendo os produtos finais em fertilizantes eficazes,

com a contabilização dos custos de ciclo de vida, recursos e consumo de energia, disponibilidade, acessibilidade para agricultura e potencial de poluição.

Os modelos de controle de poluição são amplamente baseados em um único indicador de nutrientes (fósforo), negligenciando o fato de que a eutrofização do lago é influenciada por uma variedade de fatores a exemplo da quantidade de nitrogênio (N) e clorofila (Liu *et al.* 2017, Zhang *et al.* 2018, Yu *et al.* 2020).

A legislação que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluente é a Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA 357/2005 (Brasil 2005), alterada pela Resolução CONAMA 430/2011 (Brasil 2011). Ela prevê no seu artigo 34 que efluentes de qualquer fonte poluidora só poderão ser lançados diretamente ou indiretamente em corpos d'água desde que atendam aos padrões previstos nas legislações, a mesma estabelece ainda padrões para macronutrientes.

Para preservar os recursos hídricos dos problemas causados por descargas excessivas de nutrientes, bem como atender a legislação vigente, é necessário projetar sistemas de tratamento de águas residuais que, além de removerem os sólidos sedimentáveis e o material orgânico, sejam capazes de remover nutrientes, notadamente nitrogênio e fósforo (Huang *et al.* 2015, Van Haandel & Marais 1999).

3.1.1 Nutrientes presentes nas águas residuais e processos de tratamentos

As águas residuárias ou residuais são uma combinação de efluentes domésticos, e industriais, efluentes de estabelecimentos comerciais e institucionais, águas pluviais e de drenagem urbana, assim como efluentes agropecuários (Corcoran *et al.* 2010, Ortiz & Americo-Pinheiro 2016).

Segundo Jordão & Pessoa (2011), a contribuição de nutrientes provenientes de águas residuárias é proveniente das águas servidas das atividades urbanas, a saber: esgotos domésticos; esgotos industriais; esgotos pluviais; e escoamento de atividades agrícolas.

Os dois primeiros tipos são fontes de poluição pontuais, identificadas e que podem ser controladas e tratadas. Já as fontes difusas de poluição caracterizam-se por apresentar ampla área de contribuição, provindo de atividades que depositam poluentes de forma esparsa, podendo chegar aos corpos d'água apenas de forma intermitente associada aos períodos de chuvas como esgotos pluviais e ao escoamento superficial (run off) relacionado a áreas com atividades agrícolas, onde a contaminação pode ocorrer por meio de águas de deflúvios superficiais, de infiltração ou pelo material removido por erosão dos solos.

Os esgotos domésticos são basicamente água de lavagem e dejetos humanos, constituídos geralmente de 99,9% de água e 0,1% de sólidos que precisam ser removidos. Sendo o volume gerado diretamente relacionado com a água consumida pela população nas atividades humanas diárias (Von Sperling 2005).

Os esgotos sanitários (essencialmente esgotos domésticos, com uma parcela de águas pluviais e uma parcela de não significativa de esgoto industrial) variam no espaço, em função de diversas variáveis desde o clima até hábitos culturais. Por outro lado, variam também ao longo do tempo, o que torna complexa sua caracterização. Metcalf & Eddy (1991) classificam os esgotos em forte, médio e fraco, conforme as características apresentadas na Tabela 3.1.

O fósforo total no esgoto doméstico apresenta-se como fosfatos, sob as seguintes formas (IAWQ 1995 apud Von Sperling *et al.* 2009, Jordão & Pessoa, 2011): *Inorgânica* (polifosfatos e ortofosfatos) com origem principal nos detergentes e outros produtos químicos domésticos; e *Orgânica* (ligada a compostos orgânicos), de origem fisiológica, o que implica em concentração de fósforo bastante variável de uma região para outra, que é parametrizada pelos hábitos socioeconômicos da população contribuinte.

As formas mais comuns de nitrogênio presentes no decorrer do tratamento de esgotos são: amônia (NH_3), íon amônio (NH_4^+), nitrogênio gasoso (N_2 ou N_2O), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-) e nitrogênio orgânico. No esgoto doméstico esse nutriente encontra-se, principalmente, na forma amoniacal e orgânica (mistura complexa de amino, NH_2^- , compostos incluindo proteínas e aminoácidos presentes em resíduos humanos). O nitrogênio orgânico é facilmente convertido em amoniacal por via bacteriana de decomposição durante o processo de amonificação.

Nitrato e nitrito são formas oriundas da decomposição biológica da matéria orgânica nitrogenada. O lançamento de esgotos contendo elevadas concentrações de compostos nitrogenados nos corpos d'água causa diversos efeitos tais como eutrofização, toxicidade à biota e consumo de oxigênio dissolvido das águas naturais na etapa de oxidação biológica, sendo esta a razão pela qual a remoção de nutrientes tem recebido crescente atenção por parte dos pesquisadores da Europa e dos EUA que tem avançado neste tema (Metcalf & Eddy, 2014).

Tabela 3.1 - Classificação dos esgotos segundo parâmetros químicos.

PARÂMETROS	FORTE	MÉDIO	FRACO
DBO _{5,20} (mg L ⁻¹)	400	220	110
DQO (mg L ⁻¹)	1.000	500	250
Carbono Org. Total (mg L ⁻¹)	290	160	80
Nitrogênio total – NTK (mg L ⁻¹)	85	40	20
Nitrogênio Orgânico (mg L ⁻¹)	35	15	08
Nitrogênio Amoniacal (mg L ⁻¹)	50	25	12
Fósforo Total (mg L ⁻¹)	15	08	04
Fósforo Orgânico (mg L ⁻¹)	05	03	01
Fósforo Inorgânico (mg L ⁻¹)	10	05	03
Cloreto (mg L ⁻¹)	100	50	30
Sulfato (mg L ⁻¹)	50	30	20
Óleos e Graxas (mg L ⁻¹)	150	100	50

Fonte: Metcalf & Eddy (1991).

Já os esgotos industriais são efluentes líquidos resultantes de todo e qualquer processo industrial e apresenta características relacionadas às condições que a água foi submetida. A composição dos esgotos industriais varia em função do tipo de indústria geradora, podendo conter elevada carga de compostos orgânicos, elevada carga de compostos inorgânicos ou de ambos (Shi 2014).

As águas residuais precisam ser tratadas antes de retornar ao meio ambiente para adequar suas características físicas, químicas e biológicas ao corpo receptor de acordo com a legislação vigente. Por meio deste tratamento, objetiva-se a correção de características indesejáveis de modo que os produtos finais sejam reutilizados, ou não causem dano ao ambiente (Van Haandel & Lettinga, 1994). Dependendo dos tipos de poluentes que se pretende remover das águas residuais pode ser necessário aplicar um ou mais níveis de tratamento disponíveis, que segundo Von Sperling (2005) e Ortiz & Pinheiro (2016), são: preliminar, primário, secundário e terciário (ou avançado) (Tabela 3.2).

Existem processos unitários de tratamento utilizados na remoção dos principais constituintes presentes nas águas residuais e a Tabela 3.3 apresenta os processos relacionados a remoção e recuperação de nutrientes.

Tabela 3.2 - Níveis de tratamento das águas residuais.

NÍVEL DE TRATAMENTO	DESCRIÇÃO
Preliminar	Remoção dos sólidos em suspensão grosseiros: materiais de maiores dimensões como panos e materiais flutuantes, areia, graxas que podem causar problemas de operação ou manutenção nas operações e processos de tratamento e sistemas auxiliares.
Primário	Remoção de uma fração dos sólidos e da matéria orgânica em suspensão.
Primário Avançado	Remoção melhorada dos sólidos em suspensão e da matéria orgânica, tipicamente realizado com adição de produtos químicos ou filtração.
Secundário	Remoção da matéria orgânica biodegradável (em solução ou em suspensão) e sólidos em suspensão. A desinfecção é tipicamente incluída na definição de sistemas de tratamento secundário convencionais.
Terciário	Remoção de sólidos suspensos remanescentes (após tratamento secundário), usualmente por filtração em meios granulares, filtração superficial e membranas. A desinfecção é normalmente parte do tratamento terciário. A remoção de nutrientes é frequentemente incluída neste nível de tratamento.
Avançado	Remoção dos sólidos dissolvidos totais e constituintes traços conforme haja necessidade para aplicações específicas de reuso da água. Recuperação de subprodutos de interesse ambiental.

Fonte: Adaptado de Ortiz & Pinheiro (2016).

Uma maneira sustentável de utilizar o fósforo pode ser a partir da recuperação desse nutriente obtida dos subprodutos gerados nas estações de tratamento de águas residuárias convencionais, uma vez que significativa quantidade de fósforo removido se acumula no lodo e no efluente final tratado. O lodo de esgoto é um subproduto do tratamento de esgotos sanitários. O lodo, assim como o efluente podem ser considerados valiosos ou problemáticos, dependendo da política local, das opções de manuseio disponíveis e da qualidade desses resíduos líquidos e sólidos (Hukari *et al.* 2016, Kelessidis & Stasinakis 2012).

Tabela 3.3 - Operações unitárias e processos para remoção de constituintes das águas residuais.

CONSTITUINTE		PROCESSO DE TRATAMENTO
Fósforo (P)		<ul style="list-style-type: none"> - Tratamento químico - precipitação - Remoção biológica de fósforo - Remoção físico-química de fósforo
		<ul style="list-style-type: none"> - Oxidação química (cloração ao break point) - Variantes da nitrificação e desnitrificação de crescimento disperso - Variantes da nitrificação e desnitrificação de crescimento fixo
Nutrientes	Nitrogênio (N)	<ul style="list-style-type: none"> - Remoção de amônia por arraste com ar - Troca iônica - Amonificação - Assimilação bacteriana
	N e P	<ul style="list-style-type: none"> - Variantes da remoção biológica de nutrientes - Precipitação de estruvita

Fonte: Adaptado de Von Sperling (2012).

3.1.2 Recuperação de nutrientes a partir do tratamento de esgotos sanitários

O elemento fósforo (P) é essencial para toda a vida e é um ingrediente-chave nos fertilizantes para sustentar altos rendimentos das culturas. Cerca de 90% do fosfato extraído em todo o mundo é usado como fertilizantes, normalmente em combinação com nitrogênio e potássio. O fósforo não tem substituto na produção de alimentos e com as previsões de desenvolvimento e aumento populacional futuras, garantir disponibilidade suficiente desse nutriente será fundamental para a segurança alimentar futura (Cordell *et al.* 2011).

No entanto, a principal fonte primária de fósforo - rocha fosfática - não é renovável e está se tornando cada vez mais escassa e cara. Estima-se que o pico de fósforo ocorra até 2035, após isso a demanda ultrapassará a oferta (Cordell *et al.* 2009). Por outro lado, a quantidade global de recursos secundários de fósforo, a exemplo dos esgotos domésticos, chorume, esterco animal e lodos digeridos da produção de bioenergia, é de quase 7 milhões de toneladas por ano, equivalente a cerca de 40% do total de recursos de fósforo primário (Cordell *et al.* 2009, Zhang *et al.* 2020).

Além do fósforo, o nitrogênio também está presente em níveis substanciais nos esgotos domésticos, e sua recuperação pode ser capaz de atender cerca de 30% da demanda atual desse elemento pela agricultura (Verstraete *et al.* 2009). Por essa razão, as ações para as próximas décadas devem se concentrar na recuperação de nutrientes, em vez de sua remoção das águas residuais. Devido à reciclagem e reutilização limitada de fósforo, uma grande quantidade é

perdida nos fluxos de resíduos líquidos gerados nos setores doméstico e agroindustrial (Mehta & Batstone 2013). Esse fato vem gerando interesse de pesquisadores em todo mundo na busca de fontes reutilizáveis de fósforo e métodos de recuperação do mesmo, a partir de efluentes domésticos e industriais.

Independentemente do tempo que ainda durarão as reservas globais, a atenção com o elemento fósforo tem aumentado por se tratar de um recurso finito e não substituível. O fato da concentração das reservas e produção deste elemento em poucos países, faz dele estratégico e desperta interesse com relação ao futuro. Encontrar maneiras de reduzir a dependência da importação desta commodity é importante, e a ação imediata mais simples a se tomar é implementar a redução do desperdício, implementando estratégias robustas de uso eficiente de fertilizantes por áreas cultivadas e uso de fontes secundárias de P (Yu *et al.* 2020). A Figura 3.1 apresenta o ciclo do fósforo em todas as suas etapas e em que momento ocorrem as maiores perdas de fósforo, que estão relacionadas a mineração, agricultura, desperdício de alimentos e descarte de resíduos.

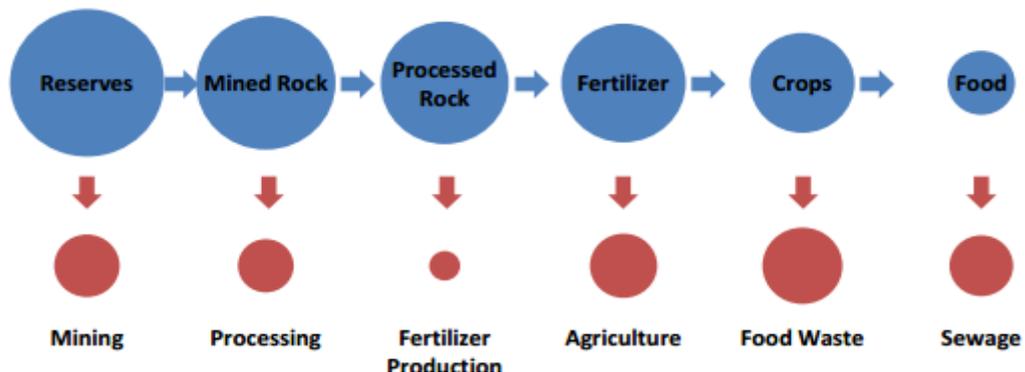


Figura 3.1 - Quantidade de fósforo perdido em cada etapa do seu ciclo. Fonte: Ridden *et al.* (2012) apud Franci (2018)

Água doce de alta qualidade pode realmente ser produzida a partir de águas residuais, por isso um esforço extra para o aproveitamento dos outros recursos como nutrientes e energia das águas residuais também devem ser considerados a fim de tornar o tratamento geral de esgoto e o aproveitamento de seus subprodutos mais sustentável.

As águas residuais domésticas também são importantes dentro do ciclo de nutrientes. Além do fósforo (P), o nitrogênio (N) também está presente em níveis substanciais, pois, é um elemento abundante na dieta humana. Isso resulta em uma posição central do homem no ciclo antropogênico de nitrogênio (Mulder 2003). O potencial das águas residuais domésticas para diminuir as quantidades de nitrogênio atmosférico que precisam ser convertidas em fertilizantes de amônia é substancial. Com base em uma excreção média de 13g de N per capita por dia, a

excreção anual é de 4,75 Kg de N per capita. Pesquisas apontam que cerca de 30% dos fertilizantes nitrogenados utilizados são observados nas águas residuais domésticas (Bleken & Bakken 1997, Mulder 2003).

Portanto, a recuperação do nitrogênio presente nos águas residuais é capaz de cobrir cerca de 30% da atual demanda por este nutriente. Logo, é possível de reciclar o N presente no esgoto ao invés de simplesmente retirá-lo pelos processos de desnitrificação. Isto permitiria minimizar o uso de fertilizantes industriais.

Vários países já praticam a recuperação e reciclagem do fósforo há várias décadas, destacando-se a Suécia, a Bélgica, a Holanda, a Alemanha, o Japão, o Canadá e a Austrália (Castro 2014). A maioria com legislação bem definida a esse respeito e que já comercializam pellets de estruvita, livres de impurezas tóxicas, que foram avaliados em € 250 a tonelada de matéria seca por empresas de fertilizantes no Japão (Verstraete *et al.* 2009). Devido ao recurso limitado de fósforo e à demanda por fertilizantes, a recuperação de fósforo no esgoto deverá ser praticada mais intensamente em um futuro próximo (Li *et al.* 2020, Verstraete *et al.* 2009).

Em abordagem sobre esgotos descentralizados Verstraete *et al.* (2009) analisaram para além da recuperação de nutrientes e apresentaram um estudo piloto sobre o potencial de recuperação máxima de produtos ou subprodutos provenientes dos recursos naturais presentes nos esgotos com recuperação de biogás, fertilizantes orgânicos e fertilizante mineral (estruvita), além de descarga de águas residuais tratadas com polimento e remoção de minerais e micro-organismos.

Esse estudo em vilas fez a separação da urina e águas negras na origem, o que possibilitou uma boa remoção de nutrientes com precipitação de estruvita pesquisas tratam da recuperação máxima e valoração financeira desses produtos ou subprodutos (Figura 3.2).

A reciclagem de água tratada a partir de esgoto doméstico gerado em áreas urbanas possibilita também a reciclagem de nutrientes para áreas agrícolas cultiváveis. Em geral, apenas existe fluxo em um sentido, isto é, os alimentos são fornecidos de áreas agrícolas para áreas urbanas não havendo retorno de nutrientes naturais da área urbana para a agricultura. Dessa forma, há a necessidade da utilização de fertilizantes inorgânicos, os de baixo custo apresentam diversas desvantagens como: potencial para lixiviar o solo por possuir características de rápida liberação devido à alta solubilidade, conter metais pesados e outros resíduos perigosos para o solo e águas subterrâneas (Langgergraber *et al.* 2005 apud Cardinali *et al.* 2009).

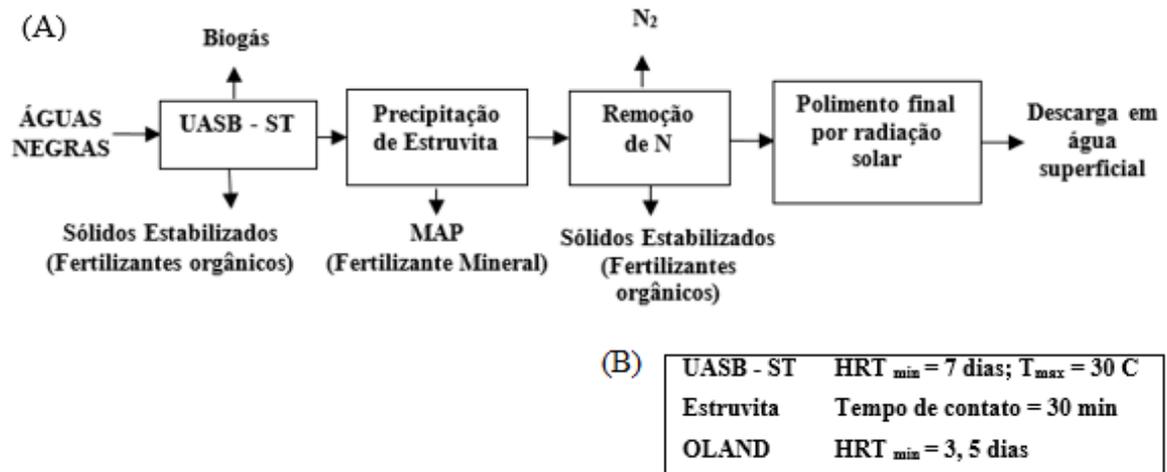


Figura 3.2 - (A) Tratamento descentralizado de água negra com biogás e recuperação de fertilizantes, e (B) condições de operação. Fonte: Verstraete *et al.* (2009).

Carballa *et al* (2009) afirmam que fatores como o maior nível de rigor das legislações vigentes sobre as condições de descarga de fosfato, bem como os crescentes preços dos fertilizantes, tornam o processo de recuperação e reutilização de fosfato provenientes de efluentes anaeróbios domésticos e industriais um tema de relevância ambiental e interesse econômico.

No Brasil estima-se que atualmente seja produzido aproximadamente 25 milhões de m³ dia⁻¹ de esgotos domésticos e, segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS) (Brasil 2019), aproximadamente 52% dos domicílios são atendidos por rede coletora e, desses, 73% são tratados enquanto o restante é descartado sem prévio tratamento nos corpos hídricos. Considerando que a concentração média de fósforo no esgoto sanitário é de 8 mg L⁻¹ (Mota & Von Sperling 2009), e que um ser humano produz em média 200 L por dia de esgoto, é possível concluir que cada pessoa descarta 1,6 g de P por dia através das águas residuais (Franci 2018). Logo, estima-se uma média de 200 t de P por dia provenientes dos esgotos domésticos no Brasil. Esta constatação tem motivado diversos estudos para a remoção e reaproveitamento desses nutrientes a partir de águas residuais.

O Brasil é o sétimo produtor mundial de fosfato e suas maiores jazidas estão localizadas nos Estados de Minas Gerais (73,8%), Goiás (8,3%) e São Paulo (7,3%), junto às regiões próximas das cidades de Catalão (GO), Tapira (MG), Araxá (MG) e Jacupiranga (SP). Rocha fosfática e enxofre são as matérias-primas básicas para a produção da maior parte dos fertilizantes fosfatados solúveis comercializados no país e no mundo (Dias & Fernandes 2006).

Ao contrário das reservas mundiais, que ocorrem principalmente em rochas sedimentares com teores entre 25 e 33% de óxido de fósforo (V) (P₂O₅), as brasileiras ocorrem

em rochas carbonatíticas com teores médios variando entre 10-11% de P_2O_5 e com mineralogia mais complexa e baixo grau de uniformidade. Essa peculiaridade resulta em um aproveitamento industrial mais complexo e, conseqüentemente, com custos mais elevados.

O Brasil, em 2017, produziu 35,8 milhões de toneladas de *run of mine*¹ – ROM com média de teor de 10% de P_2O_5 . Cerca de 97% desse volume foi concentrado e gerou 5,85 milhões de toneladas de rocha fosfática (com teor de 35% de P_2O_5), enquanto os outros 3% referem-se a fosfato de aplicação direta, de modo que a produção total (concentrado + aplicação direta) foi de 6 milhões de toneladas (DNPM 2017).

Os custos da produção dos fertilizantes no Brasil são elevados em virtude das dificuldades logísticas representadas pela infraestrutura portuária insuficiente e pelos preços dos fretes que sobrecarregam o custo da matéria-prima importada quando da sua internação, refletindo-se no preço final dos fertilizantes. A carência no país de suas principais matérias-primas e a própria lógica de atuação global das empresas multinacionais do setor tem levado à demanda crescente por fertilizantes, impulsionada pelo dinamismo do setor agrícola, a ser atendida basicamente por importações.

Devido a algumas características ambientais e geológicas como clima úmido, solos ácidos e pobres de nutrientes, o Brasil tem necessidade do emprego maciço de fertilizantes, aliada a cultura do uso excessivo desse recurso por agricultores. O volume de rocha fosfática demandada de subsolo estrangeiro nos últimos anos foi superior a 1,290 milhões t/ano, tendo os países africanos participado com mais de 95,0% desse volume (DNPM 2017).

O fósforo provenientes de fontes secundária presente em efluentes líquidos é proveniente das seguintes fontes: pecuária (34%), esgoto (24% de fonte humanas e 10% de detergentes), fertilizantes (16%), indústrias (7%) e outras fontes secundárias (9%) (Rahman *et al.* 2014).

Uma técnica de remoção em destaque no meio acadêmico nacional e internacional é a recuperação de íons de fosfato de efluentes, lixiviado ou lodo líquido, como pós-tratamento por meio da precipitação de sais de fosfato moderadamente solúveis. O mais frequente, é o fosfato hexahidratado de magnésio e amônio ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) conhecido como estruvita. O processo consiste em promover a reação do cátion amônio com os íons fosfato presente no lixiviado ou efluente com adição de magnésio em proporções equimolares, o que favorece a precipitação de estruvita (Castro 2014, Le Corre *et al.* 2007, Morita *et al.* 2019).

¹ É o minério que vem diretamente da mina para usina de beneficiamento ou depósito da usina.

Segundo Morita *et al.* (2019), o setor de saneamento básico brasileiro deve ampliar sua visão: é necessário pensar no esgoto como fonte de matérias-primas, e não apenas como descarte, de acordo com os modernos preceitos da ecologia industrial e da economia circular. Assim, em vez da simples remoção de nutrientes, deve-se incentivar a sua recuperação, seja pela possibilidade de exaustão das reservas naturais (no caso do fósforo e do potássio), seja pela baixa eficiência no seu aproveitamento e pelos impactos ambientais (no caso do nitrogênio).

Nesse sentido, deve-se evitar lançar no sistema público de esgoto tudo que impeça essa recuperação, como, por exemplo, águas residuais industriais, lodo de estação de tratamento de água, lixo de aterro. Apesar de a cristalização ser um tema bastante estudado em outras áreas de conhecimento, sua utilização no saneamento básico é recente. Conseqüentemente, a recuperação de nutrientes do esgoto como cristais de estruvita ainda não é uma tecnologia totalmente dominada. Com várias abordagens a serem pesquisadas, como estratégias para melhoria da qualidade da estruvita produzida.

3.2 ESTRUVITA

3.2.1 Características

A estruvita é um mineral, do grupo dos ortofosfatos, descrita pela primeira vez quando foi encontrada em sistemas de esgotos medievais em Hamburgo, no norte da Alemanha, em 1845. Recebeu seu nome em homenagem ao diplomata e geólogo Heinrich Christian Gottfried von Struve (1772-1851). É um fosfato de amônio-magnésio hexahidratado ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na proporção molar de N:Mg:P igual a 1:1:1, tipicamente cercada por seis moléculas de água (Ronteltap 2009). A estruvita raramente é encontrada no ambiente geológico, mas é relativamente abundante em alguns solos e lagos que apresentam aporte de fósforo e amônio (Pi *et al.* 2010). Esse mineral também é encontrado em cavernas e em depósitos de superfície onde se têm formações com guano de pássaros e morcegos. As principais ocorrências de estruvita na natureza estão associadas a newberita [$\text{Mg}(\text{PO}_3\text{OH}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$], hannaita [$(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_3\text{H}_4(\text{PO}_4)_4 \cdot 8(\text{H}_2\text{O})$], brushita [$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$], e estercorita [$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] (Anthony *et al.* 2005).

Os cristais de estruvita ocorrem espontaneamente em vários meios biológicos. Foram encontrados em materiais orgânicos em decomposição, como depósitos de guano e esterco de vaca, onde é produzido através da ação microbiológica de bactérias responsáveis pela nitrificação heterotrófica do NH_4^+ , com Mg e P já presentes no meio (Le Corre *et al.* 2006). A

mineralização bacteriana do estruvita é uma das novas abordagens para a recuperação dos principais nutrientes nitrogênio e fósforo. No entanto, estudos anteriores foram realizados usando sais de magnésio solúveis em água de alto custo, como $MgCl_2$ e $MgSO_4$, limitando significativamente sua aplicação em larga escala.

Também têm sido frequentemente estudado na área médica por ocorrer deposição patológica de minerais e compostos orgânicos no trato urinário humano, assim como no de animais caninos e felinos, comumente chamado pedras nos rins ou cálculos urinários/renais (Chatterjee *et al.* 2018 Prywer *et al.* 2016, Ravikumar *et al.* 2010).

Um problema decorrente da presença de fósforo em estações de tratamento de esgoto é a obstrução da tubulação devido a precipitação de estruvita (Figura 3.3), principalmente nas posições de cotovelos, conexões e válvulas (Bhuiyan *et al.* 2008, Doyle *et al.* 2003). Esse problema não é necessariamente novo, uma vez que problemas devidos à precipitação espontânea de estruvita foram observados pela primeira vez como crosta de material cristalino em 1937 em um sistema de digestão de lodo de múltiplos estágios (Rawn *et al.* 1937).



Figura 3.3 - Estruvita formada na parte interna da tubulação da estação de tratamento de águas residuais. Fonte: MacAdam & Jarvis (2015).

Muitas vezes percebido como um incômodo que afeta a eficiência dos processos de tratamento e causando problemas de manutenção, o controle da deposição de estruvita tem sido amplamente investigado, incluindo a diluição de cristais de estruvita com efluentes de água (Borgerding, 1972 apud Le Core *et al.* 2007) pela ação preventiva por dosagem química de sais de ferro ou adição de inibidor químico (Doyle *et al.* 2003, Le Core *et al.* 2007).

3.2.2 Mecanismos de cristalização de estruvita

A formação de cristais é um processo complexo de purificação de um soluto levando à ocorrência de uma fase sólida com estruturas regulares cristalinas. Embora seja um processo complexo ligado ao estado dos cristais dos compostos, à termodinâmica do equilíbrio líquido/sólido e aos fenômenos de transferência de matéria entre as fases sólida e líquida, a operação de cristalização é comumente usada na indústria. Esse processo de engenharia química pode ser dividido em duas partes, segundo Le Corre *et al.* (2006): nucleação (Figura 3.4) e crescimento de cristais.

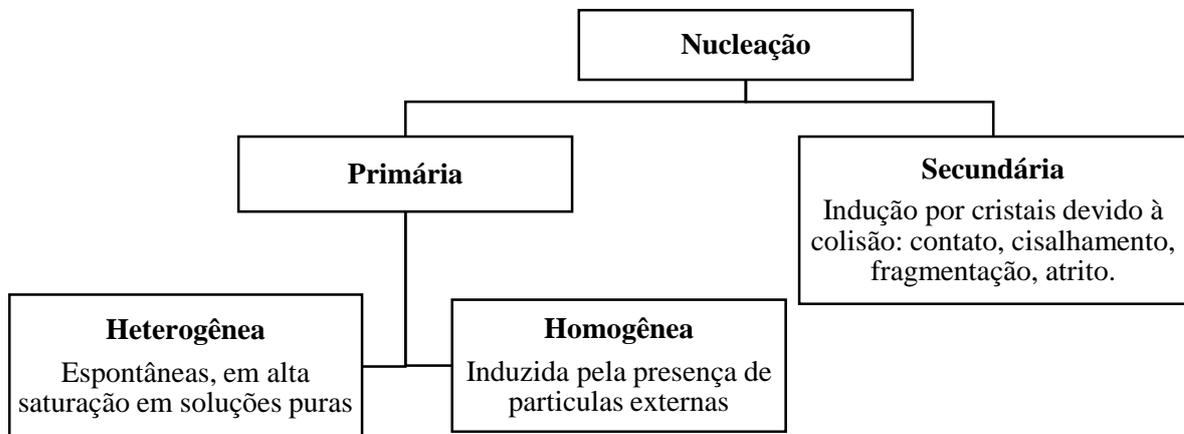


Figura 3.4 - Diagrama de possíveis processos de nucleação. Fonte: Adaptado de Ronteltap (2009).

A nucleação corresponde à aparição de novas partículas. Vários mecanismos são possíveis para a cristalização de estruvita dependendo do nível de supersaturação no reator (Rahman *et al.* 2014). A Reação 1 indica o processo de formação do primeiro núcleo de estruvita, que se forma em soluções supersaturadas, na qual quantidades equimolares de Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} são necessárias para produzir $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (Hanhoun *et al.* 2011, Ohlinger *et al.* 1998, Rahaman *et al.* 2008, Ouchah *et al.* 2014, Song *et al.* 2007, Morita *et al.* 2019).



A nucleação primária homogênea corresponde à aparição dos núcleos diretamente na solução supersaturada, ela ocorre em superfícies que podem ser desde sementes em suspensão a partes do próprio reator. A nucleação secundária da superfície, também chamada nucleação

secundária verdadeira, precisa já ter partículas em suspensão da mesma espécie que o sólido que é cristalizado. De fato, a nucleação secundária da superfície corresponde à formação dos núcleos na superfície dessas partículas. Os núcleos superficiais recém-criados são então destacados pelo cisalhamento exercido pelo fluido ou por choques sofridos pelas partículas (Regy *et al.* 2002, Rahman *et al.* 2014).

O crescimento de cristais corresponde ao desenvolvimento de cristais até que o equilíbrio seja alcançado. O crescimento do cristal determina o tamanho final do cristal de acordo com a cinética de cristalização (taxa de crescimento). Para cristalizar um composto como a estruvita é necessário alcançar a supersaturação, como força motriz, para desencadear a primeira ocorrência de cristais (Le Corre *et al.* 2006).

A variação da solubilidade de acordo com a temperatura, o pH, a pressão e a presença de outros produtos químicos é a base para o projeto de um processo de cristalização. Além disso, um diagrama de fases fornece dados úteis para projetar o processo de cristalização em um sistema multicomponente (Palosaari *et al.* 2007).

Palosaari *et al.* (2007) afirmam que a supersaturação é o principal parâmetro na determinação da taxa de crescimento e nucleação de cristais. Para controlar as propriedades de um produto cristalino é essencial que o nível de supersaturação seja controlado pela taxa de dessupersaturação, isto é, pela liberação de supersaturação, que é determinada principalmente pela taxa de crescimento do cristal e pela área de superfície disponível do cristal. Além disso, o nível de supersaturação é o principal parâmetro que determina a aglomeração, a forma e a pureza dos cristais.

Semelhante a outros processos de cristalização industrial, o desempenho da cristalização de estruvita depende muito de sua termodinâmica, cinética e hidrodinâmica (Rahaman *et al.* 2014), incluindo especiação de íons, nucleação, crescimento, agregação, quebra, transferência de massa e comportamentos de fluxo (Ye *et al.* 2018).

3.2.3 Parâmetros intervenientes na cristalização de estruvita

Controlar e prever a nucleação e o crescimento de cristais é um desafio complexo, pois dependem de uma combinação de fatores como os estados cristalinos iniciais dos compostos, fenômenos de transferência de matéria entre as fases sólida e líquida, termodinâmica e cinética da reação (Le Corre *et al.* 2005). Além de vários parâmetros físico-químicos que também influenciam esses mecanismos destacam-se o pH da solução (Bouropoulos & Koutsoukos

2000), a supersaturação (Doyle & Parsons 2002), a velocidade de mistura (Ohlinger *et al.* 1999), a temperatura (Aage *et al.*, 1997) e a presença de íons estranhos na solução precipitante (Le Corre *et al.* 2005, Rahman *et al.* 2014). Os íons Mg^{2+} , NH_4^+ e PO_4^{3-} que reagem para formar estruvita estão sujeitos a uma gama de especiação em um pH padrão. Portanto, é importante entender o equilíbrio para calcular as concentrações de íons livres e outras propriedades termodinâmicas durante a cristalização.

3.2.3.1 pH

O pH desempenha um papel importante durante o processo de precipitação de estruvita, o pH ótimo para que ocorra a cristalização não está fixado em um único valor, mas sim em uma faixa (Hao *et al.* 2008). Ali & Schneider (2005) reportam que, devido as diversas condições do meio reacional, esta faixa ótima de pH pode variar entre 7 a 12, sendo a remoção de fósforo da solução proporcional ao aumento dos valores de pH dentro dessa faixa.

A taxa de diminuição do pH reflete na velocidade do crescimento de cristais e também influencia na qualidade dos cristais precipitados. Portanto, o pH pode ser usado como um indicador da nucleação de estruvita (Bouropoulos & Koutsoukos 2000, Kabdasli *et al.* 2004).

A faixa de pH na qual a estruvita pode precipitar é um dos principais fatores que influenciam o processo de cristalização, pois está ligado à noção de solubilidade e supersaturação. Pode então controlar a taxa de precipitação e o período de indução.

A redução no pH durante a reação é uma característica ligada a velocidade de formação das primeiras partículas de estruvita e também à sua taxa de formação, o que pode influenciar na qualidade dos cristais formados. Assim, esse parâmetro pode ser usado como um bom indicador da nucleação de estruvita (Bouropoulos & Koutsoukos 2000, Kabdaşli *et al.* 2004, Le Corre *et al.* 2005).

3.2.3.2 Temperatura

Como o produto de solubilidade está ligado ao estado de supersaturação da solução em que os cristais podem ocorrer, é mais difícil obter a precipitação de estruvita sob altas temperaturas. O que justifica a faixa de temperatura de 25-35°C ser normalmente utilizada em estudos sobre a precipitação de estruvita a partir de soluções sintéticas ou de licores anaeróbios reais digeridos (Le Corre *et al.* 2005).

Sabe-se que a temperatura influencia também o crescimento dos cristais, pois afeta as taxas relativas de difusão e integração da superfície. A alta temperatura da cristalização geralmente leva a crescimentos controlados por difusão, enquanto que temperaturas mais amenas levam a crescimentos controlados pela integração da superfície (Jones 2002). Além disso, a taxa de crescimento dos cristais geralmente aumenta com o aumento da temperatura e pode afetar a forma e o tipo do tamanho do cristal.

3.2.3.3 Razão de Supersaturação

A razão de supersaturação (SSR), juntamente com o pH, é a variável do processo que exerce controle da precipitação de estruvita, quanto menor a SSR mais eficiente será a reação e a geração de precipitado. Além disso, ainda existe a correlação dos tamanhos dos cristais obtidos com a interferência da SSR, sendo que a geração de cristais com maiores diâmetros é favorecida quando a relação entre os complexos de fósforo e magnésio juntamente com a SSR são estabelecidos em valores relativamente inferiores (Forrest *et al.* 2008).

Forrest *et al.* (2008) sugerem ainda que não há uma força motriz termodinâmica que induza a formação e o crescimento primário da estruvita, o crescimento secundário pode ser desenvolvido desde que seja na região de metaestabilidade do meio reacional. Sendo assim, quando há condições necessárias, juntamente com uma SSR moderada, os cristais obtidos são de maiores tamanhos (> 1 mm). É importante mencionar que a SSR também influencia na remoção de fósforo.

3.2.4 Importância ambiental e econômica

3.2.4.1 Recuperação de nutrientes a partir da precipitação de estruvita

A composição de nitrogênio (N), fósforo (P) e magnésio (Mg) da estruvita em concentrações molares igual a 1:1:1 gera um produto comercializável para a indústria de fertilizantes, se a nucleação e a qualidade dos cristais recuperados puderem ser controladas (Booker *et al.* 1999). Pesquisas voltadas à formação de estruvita são generalistas e incluem: a prevenção contra problemas de escala; a recuperação alternativa de fósforo de efluentes de águas residuais; e a exploração viável como um fertilizante por empresas de tratamento de águas residuais e indústrias (Le Corre 2007). Um fator a ser abordado é que a estruvita pode requerer

suplementação com potássio para atender às Requisitos de NPK (nitrogênio: fósforo: potássio) para certas culturas específicas (Doyle & Parsons 2002).

Na última década, pesquisas realizadas na Europa e Ásia sobre a precipitação de estruvita ganharam interesse como uma via para a recuperação de fósforo (Doyle *et al.* 2003). Fonte mais barata de N e P, as águas residuais podem se tornar uma fonte potencial de matéria prima para a indústria de fertilizantes, desde que a sua nucleação e a qualidade dos cristais recuperados possam ser controlados. Rahman (2014) comenta que a estruvita é um fertilizante de fosfato que embora contenha uma quantidade significativa de N e de magnésio (Mg) é uma fonte alternativa eficaz de fosfato para manter o sistema de produção agrícola. Quanto mais lenta a perda de nutrientes por lixiviação maior a qualidade do fertilizante, e essa é a característica da estruvita que lhe dá o título de fertilizante eco-amigável. A estruvita tem excelente qualidade quando comparada com os fertilizantes convencionais (Ghosh *et al.* 1996, Liu *et al.* 2011 apud Rahman 2014).

Segundo Le Corre (2007), a cristalização da estruvita, além de representar uma nova abordagem para remover o P das águas residuárias, também permitiria a redução dos volumes de lodo, manuseio e eliminação de lodos quando comparado com as remoções biológica e química (Shu *et al.* 2006). Esse processo torna-se ainda mais importante diante da postura rigorosa da legislação frente à gestão de resíduos, o que aumentou os custos de gestão (Fytli & Zabaniotou 2008).

Segundo Ohlinger *et al.*, (1998) apud Le Corre *et al.* (2009), a estruvita é um fertilizante com liberação lenta de nutrientes, sem risco de danificar as raízes das plantas, com constante de solubilidade igual a $10^{-13,26}$. Apresenta os seguintes valores de solubilidade:

- Baixos em água: $0,018\text{g} \times 100\text{ mL}^{-1}$ a 25°C em água;
- Altos em ácidos: $0,033 \times 100\text{ mL}^{-1}$ a 25°C em $0,001\text{ N HCl}$ e $0,178\text{ g} \times 100\text{ mL}^{-1}$ a 25°C em $\text{HCl } 0,01\text{N HCl}$.

Por conter N e P em proporções estequiometricamente definidas, a estruvita apresenta valor como fertilizante, uma vez que a demanda global por compostos agrícolas nitrogenados está em constante crescimento (Uludagdemirer *et al.* 2005). Os cristais desse mineral se formam em condições alcalinas com indicado na Reação 3 (Bouropoulos & Koutsoukos 2000).



Apesar de possuir um grande potencial, o Brasil apresenta, de forma muito discreta, poucos estudos relacionados à remoção de nutrientes através da precipitação de estruvita e,

somente nos últimos anos, o país tem realizado contribuições no cenário nacional (Moreira 2009, Silva & Franci 2013, Castro 2014, Franci 2018, Morita *et al.* 2018).

3.3 CARACTERÍSTICAS MINERALÓGICAS DA ESTRUVITA

Estruvita é um fosfato de amônio-magnésio hexahidratado ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) formado em proporções equimolares, que dependendo das condições físico-químicas de formação (concentração dos íons, pH e temperatura) pode precipitar tanto estruvita, com seus íons tipicamente esperados amônio (NH_4^+), magnésio (Mg^{2+}) e fosfato (PO_4^{3-}), quanto as chamadas estruvitas análogas que apresentam diversas possibilidades de substituições isomórficas, tais como: substituição do NH_4^+ por K^+ , Rb^+ e/ou Cs^+ ; ou mesmo Mg^{2+} por Ca^{2+} , Zn^{2+} e/ou Cd^{2+} (Ravikumar *et al.* 2010, Tansel *et al.* 2018).

A estabilidade dos análogos está intimamente relacionada com o raio iônico do cátion monovalente (M) dentro da estrutura cristalina de MgMPO_4 estruvita e seus análogos, bem como outros cristais podem se formar simultaneamente e resultar em alterações na morfologia do cristal durante o crescimento do mesmo (Banks *et al.* 1975; Tansel *et al.* 2018). A Tabela 3.4 apresenta as características químicas dos cristais de estruvita e Figura 3.5 representa da estrutura química em 2D desse mineral.

Tabela 3.4: Características químicas dos cristais de estruvita.

PROPRIEDADE	VALOR
Peso molecular	247,42 g mol ⁻¹
Massa exata ²	247,05 g mol ⁻¹
Contagem de doações de ligação de hidrogênio	10
Contagem de aceite de ligações de hidrogênio	11
Contagem de átomos pesados	13 (sem H)
Complexidade	49,8
Área de superfície polar topológica	84,8 Å ²
Contagem de unidades ligadas covalentemente	9

Fonte: Centro Nacional de Informação Biotecnológica dos EUA (2015).

² A massa exata é a massa calculada (teórica), diferente da massa acurada (empírica).

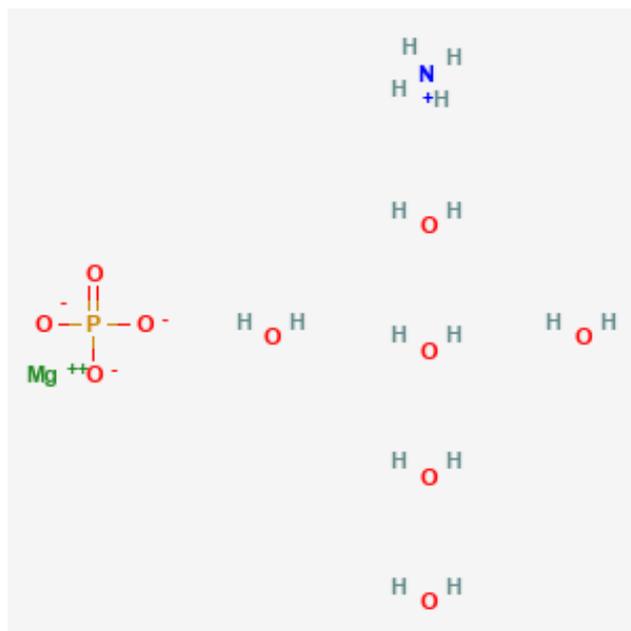


Figura 3.5 - Ilustração da estrutura química em 2D. Fonte: Centro Nacional de Biotecnologia Informação dos EUA, (2020).

A estruvita se forma em sistemas aquosos com altos níveis de amônia e fosfato (p. ex.: águas residuais e rins) frequentemente como cristais ortorrômbicos, possuindo as celas unitárias de sua estrutura com as seguintes dimensões: $a = 6,941 \pm 0,002 \text{ \AA}$, $b = 6,137 \pm 0,002 \text{ \AA}$ e $c = 11,199 \pm 0,004 \text{ \AA}$. Sua estrutura se estabelece basicamente em grupos iônicos de PO_4^{3-} e NH_4^+ tetraédricos com magnésio hexahidratado $[\text{Mg}(\text{6H}_2\text{O})^{2+}]$ octaédrico unidos através de ligações de hidrogênio (Figura 3.6) (Whitaker & Jeffery 1970 apud Graeser *et. al.* 2008). Na Figura 3.7 é apresentada a estrutura cristalina e MEV da K-estruvita.

As moléculas de água componentes da estruvita formam seis ligações de hidrogênio, que por sua vez são consideradas ligações extremamente curtas, estando entre as menores já vistas em compostos cristalinos hidratados. Estas ligações curtas das moléculas de água são menores do que as de ligações de separação intermolecular, tendo distâncias variando de 263,0 a 269,5 pm (Whitaker & Jeffery 1970, Ferraris *et al.* 1986 apud Tansel *et al.* 2018).

De acordo com Stefov *et al.* (2005), a ligação de hidrogênio mais forte na estrutura da estruvita é a relacionada com o nitrogênio do NH_4^+ , sendo que ainda tais íons formam ligações do tipo N–O com distância relativa de 280 pm. Tansel *et al.* (2018) ressaltam que a força de ligação é inversamente proporcional ao comprimento das mesmas, considerando também o fato de que ligações fortes necessitam de maiores energias para serem dissociadas.

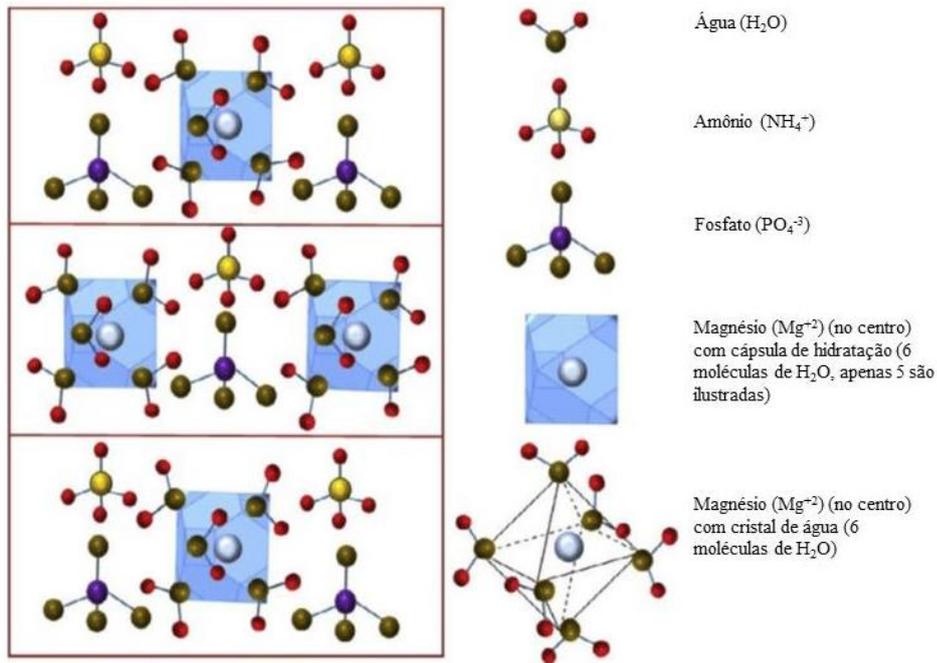


Figura 3.6 - Estrutura da estruvita. Fonte: Traduzido de Tansel (2018).



Figura 3.7 - (A) Estrutura cristalina da K-estruvita, projetada ao longo do plano [010], exibindo ligações de hidrogênio H-O e a presença de potássio substituindo o nitrogênio e (B) imagem MEV de K-estruvita de ocorrência natural em Lengenbach na Suíça. Fonte: Graeser et al. (2008).

3.4 QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

3.4.1 Difratoimetria de raios X (DRX)

Dentre todas as técnicas de caracterização de materiais, a mais indicada na determinação das fases cristalinas é a difratometria de raios X (DRX). A estrutura tridimensional de um

material cristalino é definida por planos de átomos que formam uma rede cristalina. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, as densidades dos átomos ao longo de cada plano cristalino e o padrão difratométrico gerado são características específicas e únicas de cada substância cristalina (Tier 2017).

A estrutura dos materiais sólidos é resultado da natureza de suas ligações químicas, que define a distribuição espacial de seus átomos, íons ou moléculas. A grande maioria dos materiais comumente utilizados em engenharia exibe um arranjo geométrico de seus átomos bem definido, constituindo assim uma estrutura cristalina. Por outro lado, aqueles que não a possuem, os denominados compostos amorfos, apresentam uma distribuição atômica aleatória em toda a sua extensão (Smith & Hashemi 2013).

A DRX, pelo método do pó, tem sido a principal técnica utilizada para identificação da estrutura, no entanto esse método pode não ser adequado para quantificar as diversas fases em precipitados, pois os precipitados geralmente contêm fases cristalinas e amorfas com composições elementares semelhantes (Herald *et al.* 2017b). Seu uso tem sido limitado apenas à confirmação das fases de fosfato presentes no produto e pouco se fala na quantidade de cada fase ou mesmo qual o tipo de estrutura pode estar presente, haja vista a forte tendência de precipitação de estruturas análogas (Herald *et al.* 2017b, Kruk *et al.* 2014).

3.4.2 Método de Refinamento Rietveld

O Método Rietveld (Rietveld 1969) foi, de forma inicial, usado exclusivamente para a detecção de estruturas cristalinas, no entanto possibilita também o refinamento das estruturas cristalinas dos materiais na forma de pó e na quantificação de fases, a partir das informações de dados de difração de raios X (Scarlett *et al.* 2006, Paz 2016), que se ajusta a um padrão de difração experimental completo com um perfil calculado. A quantificação de misturas pelo método de Rietveld é geralmente restrita a fases cristalinas cujas estruturas são bem conhecidas.

O termo refinamento no Método Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração que seja o mais próximo do observado. O difratograma observado deve ser obtido num processo de varredura passo-a-passo (Rietveld 1969, Paiva Santos 2009 apud Paz (2016)). O refinamento consiste em determinar as propriedades cristalográficas do material em análise como, por exemplo, as dimensões da cela unitária partindo-se de valores os mais próximos possíveis.

A maneira encontrada por Rietveld (1969) para o refinamento de estruturas e quantificações de fases foi por comparação do espectro real de uma amostra (observado) com

espectros teóricos simulados a partir de misturas hipotéticas das fases (calculado). A comparação é feita ponto a ponto e as diferenças entre as intensidades encontradas em cada ponto são ajustadas pelo método dos mínimos quadrados. Para a utilização do método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade.

Na análise de fase quantitativa usando os métodos de Rietveld, frações de percentual de fases cristalinas em uma amostra multifásica podem ser calculadas diretamente a partir de fatores de escala das respectivas intensidades calculadas (Camilleri 2008, Pourghahramani *et al.* 2008).

3.4.3 Método do Padrão Interno

A quantificação de fase na ausência de informação estrutural pode ser realizada através do Método do Padrão Interno, baseado no entendimento de que a fração massa da fase de interesse é uma função linear da razão das intensidades do padrão e da fase de interesse. A razão intensidade independe da absorção da amostra, embora a absorção do padrão deva ser próxima à da amostra para evitar microabsorção (Whitfield & Mitchell 2008 apud Paz 2012).

As fases que não foram identificadas ou totalmente caracterizadas podem ser facilmente quantificadas como um grupo, juntamente com qualquer material amorfo na amostra, pela adição de um padrão interno à mistura. Mais importante ainda, as quantidades absolutas e a abundância total das fases amorfas também podem ser determinadas simultaneamente pela adição de padrões internos em proporções conhecidas (Hillier 2000).

Esse método consiste em adicionar à mistura uma substância que não faz parte da amostra, denominada padrão interno, em uma concentração conhecida e quantidade constante a todas as amostras a serem analisadas. Nele as intensidades de picos característicos das fases componentes da amostra são relacionadas com picos do padrão interno que, em condições ideais, deve ter um ou mais picos individualizados, sem sobreposição com quaisquer outros picos. É então gerado um sistema de equações lineares que permitem usar picos sobrepostos e vínculos com as proporções das fases. É comum a utilização de material do sistema cúbico para padrão interno por apresentar estrutura simples e poucos picos difratados (Cullity 1967 apud Santos 2013).

A adição de uma quantidade conhecida de um padrão interno permite a quantificação de qualquer material na mistura que não tenha sido incluído no modelo, ou seja, qualquer material amorfo e/ou fases não identificadas ou com estrutura cristalina desconhecida ou apenas

parcialmente conhecida. Esse método de quantificação considera essas fases como um grupo e não faz distinção entre elas. Isso significa que uma fase claramente cristalina, mas não caracterizada, será identificada na análise como "amorfa/desconhecida", e nesse caso a quantificação tem de ser realizada por outros métodos (Scarlett *et al.* 2006).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 4.1 é apresentado um esquema geral ilustrativo de todas as etapas desenvolvidas neste trabalho, relacionadas aos tópicos principais de resultados, que são apresentados no item 5: (1) Análise dos Produtos de Síntese (item 5.1); (2) Análise Estatística e Modelo de Predição (item 5.2); (3) Caracterização Cristalóquímica e Quantificação de fases por DRX - Rietveld (item 5.3).

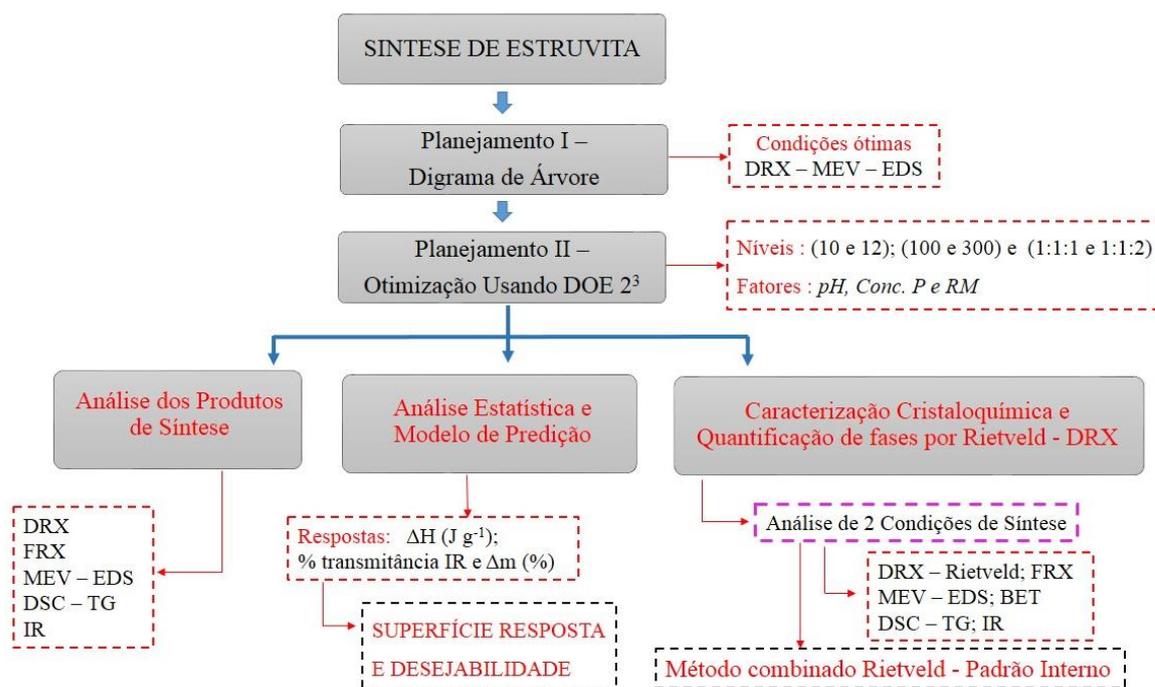


Figura 4.1 - Esquema de desenvolvimento do presente estudo.

4.1. MATERIAIS

A água residual sintética foi produzida em laboratório a partir da mistura simultânea de 3 soluções a base de Mg, P e NH_4^+ em diferentes condições descritas nos ensaios preliminares (item 4.2.2) e no ensaio de otimização (item 4.2.3).

A preparação das soluções base de Mg, P e NH_4^+ obedeceu a metodologia descrita no apêndice I, que trata do modo de preparação, cálculos da Razão Molar e concentração de fósforo para cada condição de síntese estudada. Os reagentes usados para a preparação das soluções padrão utilizadas nos ensaios laboratoriais de síntese são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Reagentes utilizados para compor as misturas padrão.

Mineral	Fórmula química	Fabricante
Fosfato de Potássio Monobásico	K_2HPO_4	Êxodo científica
Cloreto de Amônio	NH_4Cl	Êxodo científica
Cloreto de Magnésio Hexahidratado	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Êxodo científica
Hidróxido de Sódio	NaOH^*	Êxodo científica

*Usado para ajuste de pH.

4.2 MÉTODOS

4.2.1. Preparo da Água Residual Sintética e Síntese de Estruvita

A estruvita sintética é formada em uma proporção estequiométrica Mg:P:N igual a 1:1:1 e meio alcalino. Com base nessas condições físico-químicas foram realizados ensaios onde a água residual sintética foi produzida em laboratório a partir da mistura de soluções básicas de fosfato monobásico de potássio (K_2HPO_4), cloreto de amônio (NH_4Cl), cloreto de hexa-hidrato de magnésio ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hidróxido de sódio (NaOH), sendo este último usado para ajustar o pH, em temperatura ambiente de aproximadamente 25°C .

A síntese de estruvita, esquema ilustrado na Figura 4.2, consistiu na mistura simultânea das três soluções básicas de Mg, P e NH_4^+ com água deionizada (o volume dependeu da concentração e razão molar desejada) resultando em volume final de 2 L. As soluções foram submetidas à mistura rápida durante 5 minutos, por meio do agitador mecânico modelo 711 da Fisatom[®] (Figura 4.3) sendo o pH da solução ajustado com solução de NaOH a 1N e verificado com auxílio de papel indicador de pH da Merck[®]. Posteriormente, as soluções permaneceram em repouso por 10 minutos em temperatura ambiente (25°C).

Após a reação de precipitação, as soluções foram filtradas com o auxílio de uma bomba a vácuo e os sólidos foram recuperados em um filtro qualitativo (\varnothing 150 mm) e secos a 40°C durante 24 horas (Figura 4.4). Os sólidos obtidos foram pesados e pulverizados em gral de ágata

e encaminhados para caracterização por DRX no Laboratório de Caracterização de Minerais (LCM) do IG/UFPA.

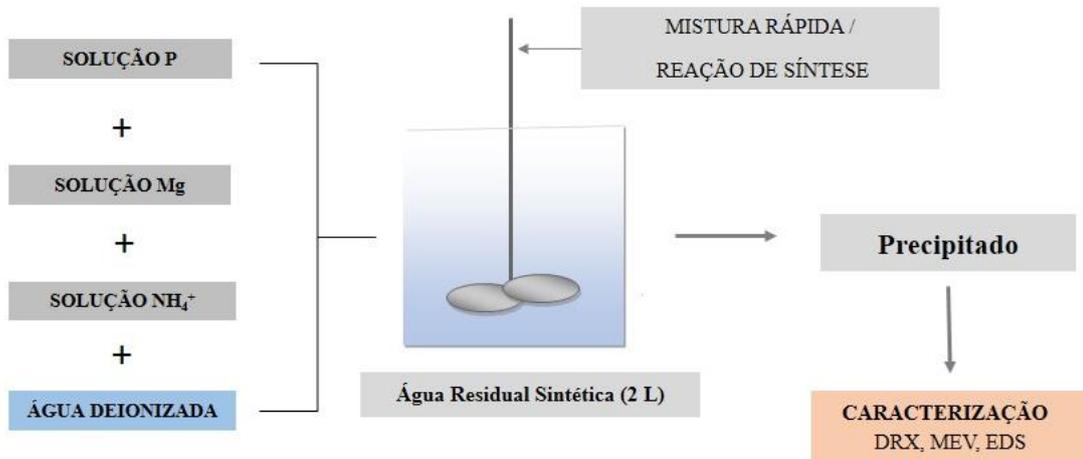


Figura 4.2 - Esquema de preparação da água residual sintética utilizada nos ensaios para síntese de estruvita.



Figura 4.3 – Agitador utilizado nos ensaios e solução de síntese em repouso

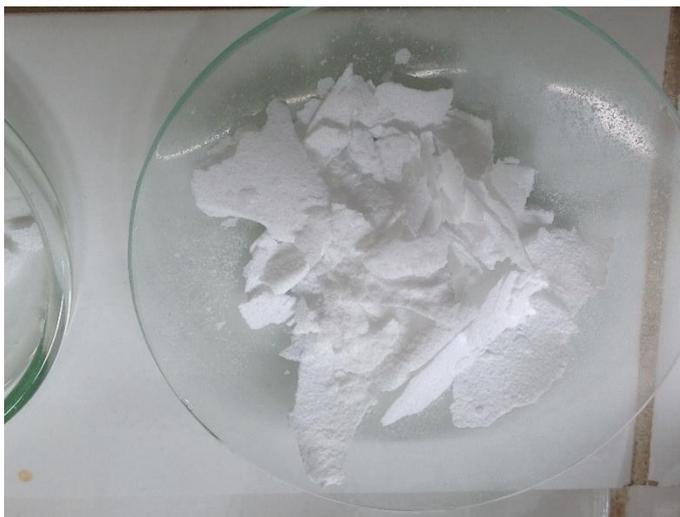


Figura 4.4 – Material precipitado após secagem

4.4.2 Planejamento I – Diagrama do Tipo Árvore de Estratégia

Araújo e Maia (2011) comentam que a análise do tipo árvore de estratégias, consiste na seleção das possíveis intervenções a serem efetivadas para se alcançar a situação desejada. Para isto, primeiramente, identificam-se os diferentes grupos de objetivos possíveis de contribuir para um objetivo maior (agrupamento). Esta etapa é concretizada neste estudo mediante a definição dos agrupamentos e alcance das respostas.

O planejamento I do tipo árvore de estratégias (Figura 4.5), foi realizado para definição da condição da condição ótima de síntese, com base na resposta DRX para formação de estruvita pura, a partir desta resposta foi realizado o planejamento II. Neste experimento, foram analisadas as variáveis pH, mistura rápida, concentração de fósforo e razão molar Mg:P:N mantendo-se constante o tempo de reação de mistura rápida em 5 minutos e repouso de 10 minutos. O ensaio preliminar de síntese obedeceu as seguintes condições de reação:

- Concentrações de fósforo equivalentes a 200 mg L^{-1} e 100 mg L^{-1} ;
- Proporções estequiométricas (razão molar Mg:P:N) iguais a 1:1:1; 1:2:1 e 1:1:2;
- pH 9 e 10;
- Mistura rápida de 120 e 220 rpm.

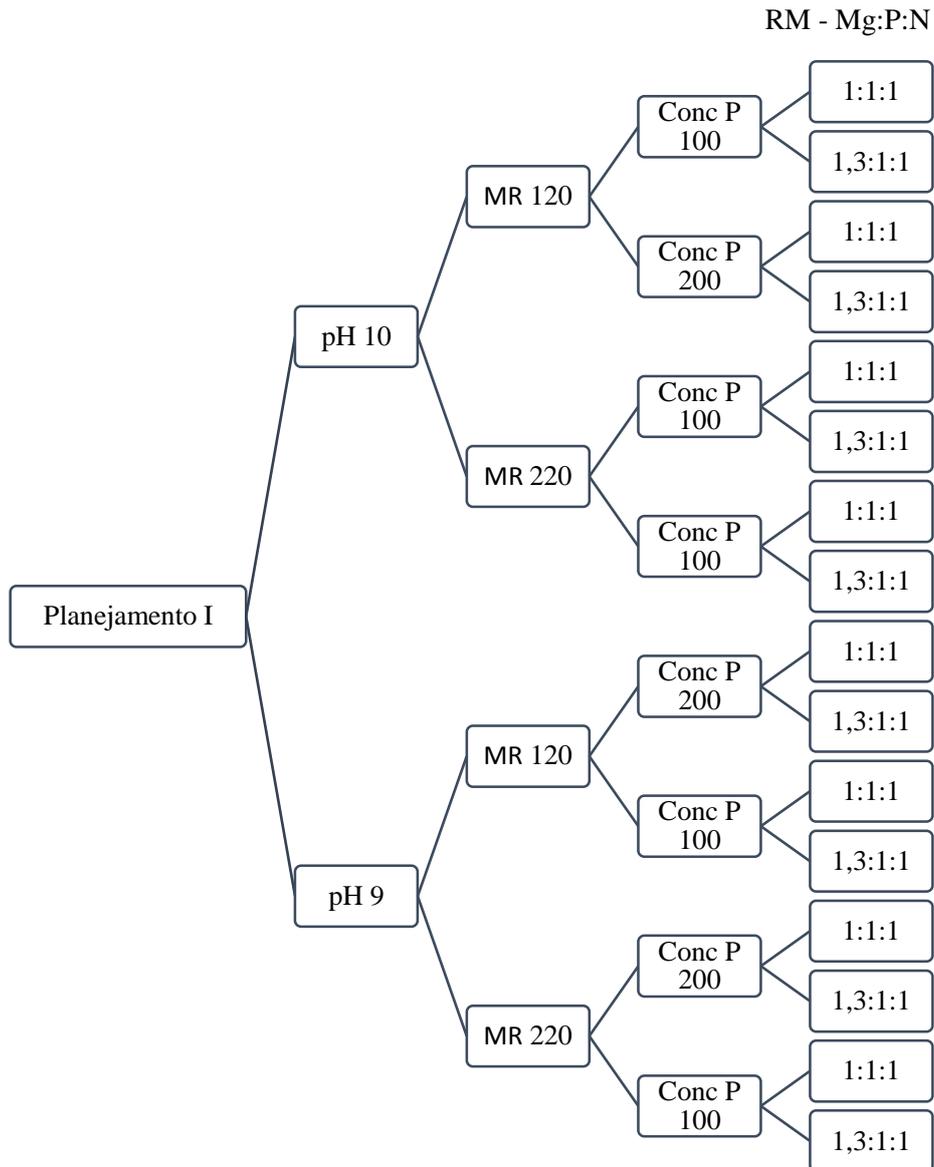


Figura 4.5 - Diagrama de árvore de planejamento dos ensaios de síntese, com as variáveis na seguinte ordem de relação (pH, mistura rápida - MR, concentração de fósforo – Conc P e razão molar - RM).

A partir do Planejamento I - Diagrama de árvore, foi elaborada a Tabela 4.2, que utilizou como resposta o padrão DRX para formação de estruvita pura. Os dados de resposta foram obtidos a partir dos resultados de DRX dos produtos de síntese.

Tabela 4.2 - Sequência das condições experimentais do planejamento I.

ENSAIO	pH	V.A. (RPM)	CONC. P (mg L ⁻¹)	RM Mg:P:N	Resposta Padrão DRX
01	10	120	100	1:1:1	
02	10	120	200	1:1:1	
03	10	120	100	1,3:1:1	
04	10	120	200	1,3:1:1	
05	09	220	100	1:1:1	
06	09	220	200	1:1:1	
07	09	220	100	1,3:1:1	
08	09	220	200	1,3:1:1	
09	10	220	100	1:1:1	
10	10	220	200	1:1:1	
11	10	220	100	1,3:1:1	
12	10	220	200	1,3:1:1	
13	9	120	100	1:1:1	
14	9	120	200	1:1:1	
15	9	120	100	1,3:1:1	
3-4 16	9	120	200	1,3:1:1	

V.A.: velocidade de agitação; Conc. P: concentração de fósforo; R.M: razão molar.

4.4.3 Planejamento II - Fatorial Completo 2³ para Otimização da Síntese de Estruvita

O planejamento estatístico de experimentos e a análise de variância proporcionam um vantajoso método para avaliação dos efeitos e interações das variáveis operacionais mais importantes no processamento industrial de vários materiais (Box *et al.* 2005). Na Tabela 4.3 estão identificadas as variáveis operacionais de entrada e seus respectivos níveis codificados e originais.

Tabela 4.3 - Variáveis codificadas na análise estatística.

VARIÁVEIS		NÍVEIS		
Reais	Codificadas	-1	0	1
pH	X ₁	10	11	12
CP (mg L ⁻¹)	X ₂	100	200	300
RM Mg:P:N	X ₃	1:1:1	1:1:1,5	1:1:2

CP: concentração de fósforo; RM: razão molar.

A partir da melhor condição de síntese verificada no planejamento I, foram determinadas as condições a serem melhor avaliadas. As variáveis codificadas são mostradas na Tabela 4.3. A análise estatística foi otimizada para síntese de estruvita (Tabela 4.4), os dados de resposta desta tabela foram obtidos a partir dos resultados de descritos a seguir:

(a) A análise dos efeitos principais e interações das fatores: pH, concentração de fósforo e razão molar Mg:P:N, levando em consideração três respostas: (1) variação de entalpia ΔH (J g⁻¹) dos picos de decomposição da amostra por calorimetria exploratória diferencial (DSC); (2) % de transmitância do IR na posição 1073,17, referente a banda de estiramento assimétrico de P – O de fosfato (PO₄³⁻) e (3) variação de perda de massa total Δm (%) na termogravimetria (TG).

(b) A regressão linear por mínimos quadrados dos dados com efeitos significativos gerando modelos de predição para maior rendimento de estruvita.

Ressalta-se que todos os experimentos e medidas analíticas foram realizados de forma aleatória para minimizar erros devido a possíveis tendências sistemáticas nas variáveis.

Tabela 4.4 - Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 , duplicado e pontos centrais.

Ensaio ^(a)	Variáveis Reais			Variáveis Codificadas			Respostas		
	pH	Conc. P. (mg L ⁻¹)	R M	X ₁	X ₂	X ₃	ΔH (J g ⁻¹)	% T- IR	Δm (%)
1 ⁽¹⁹⁾	10	100	1:1:1	-1	-1	-1			
2 ⁽¹⁷⁾	12	100	1:1:1	+1	-1	-1			
3 ⁽¹⁵⁾	10	300	1:1:1	-1	+1	-1			
4 ⁽¹⁸⁾	12	300	1:1:1	+1	+1	-1			
5 ⁽⁴⁾	10	100	1:1:2	-1	-1	+1			
6 ⁽¹⁶⁾	12	100	1:1:2	+1	-1	+1			
7 ⁽¹⁴⁾	10	300	1:1:2	-1	+1	+1			
8 ⁽¹⁰⁾	12	300	1:1:2	+1	+1	+1			
9 ⁽⁶⁾	10	100	1:1:1	-1	-1	-1			
10 ⁽²⁾	12	100	1:1:1	+1	-1	-1			
11 ⁽⁹⁾	10	300	1:1:1	-1	+1	-1			
12 ⁽⁵⁾	12	300	1:1:1	+1	+1	-1			
13 ⁽³⁾	10	100	1:1:2	-1	-1	+1			
14 ⁽¹³⁾	12	100	1:1:2	+1	-1	+1			
15 ⁽⁷⁾	10	300	1:1:2	-1	+1	+1			
16 ⁽¹¹⁾	12	300	1:1:2	+1	+1	+1			
17 ⁽⁸⁾	11	200	1:1:1,5	0	0	0			
18 ⁽¹⁾	11	200	1:1:1,5	0	0	0			
19 ⁽¹²⁾	11	200	1:1:1,5	0	0	0			
20 ⁽²⁰⁾	11	200	1:1:1,5	0	0	0			

^(a): ordem na qual os ensaios foram realizados.

4.4. TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS DE ANÁLISES

4.4.1. Difração de Raios X

A difração de raios X (DRX) tem por objetivo a identificação mineralógica de cristais de estruvita, bem como o caráter amorfo/cristalino do sólido. As medidas foram realizadas em um difratômetro de feixe divergente, modelo Empyrean da PANalytical, com goniômetro θ - θ , tubo de raios X cerâmico selado de Co ($K\alpha_1=1.78901 \text{ \AA}$), com foco fino longo de 1800W, filtro $k\beta$ de Fe, detector de área do tipo PIXcel^{3D}-Medpix3 x1, modo de varredura linear 1D, com

abertura (active length) de $2.219^\circ 2\theta$ e 169 canais ativos. As condições instrumentais utilizadas foram: voltagem de 40 kV e corrente de 35 mA, fendas Soller de 0.04° rad (nos feixes incidente e difratado), faixa de varredura de 2 a $110^\circ 2\theta$, tamanho de passo de $0.0066^\circ 2\theta$ com 19,266 s de tempo/passo no modo de varredura contínuo, fenda divergente de $\frac{1}{4}^\circ$ rad anti-espalhamento de $\frac{1}{2}^\circ$ rad, tamanho irradiado da amostra 10 mm, fenda anti-espalhamento do feixe difratado de 7.5 mm (PIXcel), e amostra em movimentação circular com frequência de 2 rotações s^{-1} . A leitura das amostras foi realizada no aparelho DRX foi realizada em uma programação denominada Rietveld, com duração de 30 minutos por amostra. As análises de DRX foram realizadas no LCM do IG/UFPA.

4.4.2. Análise química por fluorescência de raios X (XRF)

A determinação da composição química das amostras foi realizada por espectrometria de fluorescência de raios X, utilizando o espectrômetro de seqüência WDS, modelo Axal Minerals da marca PANalytical, com tubo-X de cerâmica, ânodo de ródio (Rh) e nível máximo de potência. 2,4 kW.

As amostras foram analisadas de acordo com a seguinte preparação: pó prensado com massa de amostra + 30% de massa aglutinante (parafina) sobre substrato de ácido bórico (H_2BO_3). Mistura prensada com uma carga de 25 toneladas, inserir diâmetro 33 mm e espessura 3 mm. Para a aquisição e processamento de dados, foi utilizado o software PANalytical SuperQ Manager. As análises de XRF análises foram realizadas no LCM do IG/UFPA.

4.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise química pontual por dispersão de energia raios X (EDS)

O equipamento utilizado foi o modelo Zeiss MEV SIGMAVP. As condições de operação foram: corrente de feixe de elétrons = $80\ \mu A$, tensão de aceleração constante = 10 kv, distância de trabalho = 8,5 mm. A análise da EDS (espectroscopia de energia dispersiva) foi realizada no equipamento modelo Zeiss SIGMA-VP MEV com o modelo SDS IXRF Sedona-SD acoplado. As amostras foram previamente metalizadas com uma fina camada de ouro, espessura média 15 nm sobre as amostras, no equipamento Emitech K550. As condições de operação foram: corrente de feixe de elétrons = $80\ \mu A$, tensão de aceleração constante = 20 kv, distância de trabalho = 8,5 mm, tempo de contagem para análise de elementos = 30 s. As análises foram realizadas no Laboratório de Micro Análises do PPGG/IG/UFPA.

4.4.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TG)

As medidas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TG) foram obtidas utilizando um modelo NETZSCH STA 449F3 Júpiter com analisador térmico simultâneo da NETStanton Redcroft Ltda, forno cilíndrico vertical de platina, faixa de temperatura de 25°C a 1.000°C sob fluxo de nitrogênio de 50 mL min⁻¹, relação de aquecimento de 5°C min⁻¹ e cadinho de platina como referência e, posteriormente, tratados no programa Proteus. As análises de DSC e TG foram realizadas no LCM do PPGG/IG/UFPA.

4.4.5. Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras requeridas foram obtidos na região espectral de 4.000-400 cm⁻¹ por Reflectância Total Atenuada (ATR) bem como por transmissão com pastilhas KBr (0,15 g) + amostra (0,1 g). As leituras das amostras foram realizadas em um Thermo, Nicolet iS50 FT-IR, 100 varreduras e espectrômetro de resolução de 4 cm⁻¹. A aquisição de dados foi realizada utilizando o software OMNIC. Como pré-tratamento, as amostras foram secas a 40°C durante 24 horas. As medições espectroscópicas de FTIR foram conduzidas para identificar os grupos funcionais contidos no cristal de estruvita. As análises de FTIR foram realizadas no LCM do PPGG/IG/UFPA.

4.4.6. Analisador de Área Superficial Específica (ASE_{BET})

A área de superfície específica (S_{BET}) e a distribuição do tamanho dos poros foram determinadas a partir da adsorção de N₂ a 77 K (-196,1°C) usando um analisador QUANTACHROME modelo NOVA 2200e. As amostras foram submetidas a um pré-tratamento térmico a 40°C por 19 horas. Foram obtidas as isotermas de adsorção-dessorção, a partir da qual os valores de área superficial específica (ASE) foram calculados pelo método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e o volume do poro (VP) pelo método Barrett- Joyner-Halenda (BJH). As análises foram realizadas no LCM do IG/UFPA.

4.4.7. Programas Computacionais

O refinamento Rietveld das amostras não amorfas foi realizado com o programa Fullprof versão 2011 (Rodríguez-Carvajal 1993) e a interface gráfica especializada FULL (Figura 4.6) versão 2012 (Paz *et al.* 2012). Os modelos estruturais utilizados são referenciados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Referências de modelos estruturais de partida e código ICSD.

Fase	Formula Estrutural	Referência	ICSD-CIF
Estruvita	Mg(NH ₄).(PO ₄).(H ₂ O) ₆	Tansman <i>et al.</i> (2017)	258270
K-Estruvita	MgK.(PO ₄).(H ₂ O) ₆	Mathew & Schroeder (1979)	30504
Fluorita	CaF ₂	Hund & Lieck (1952)	28730
LaB ₆	-	Eliseev <i>et al.</i> (1986)	40974

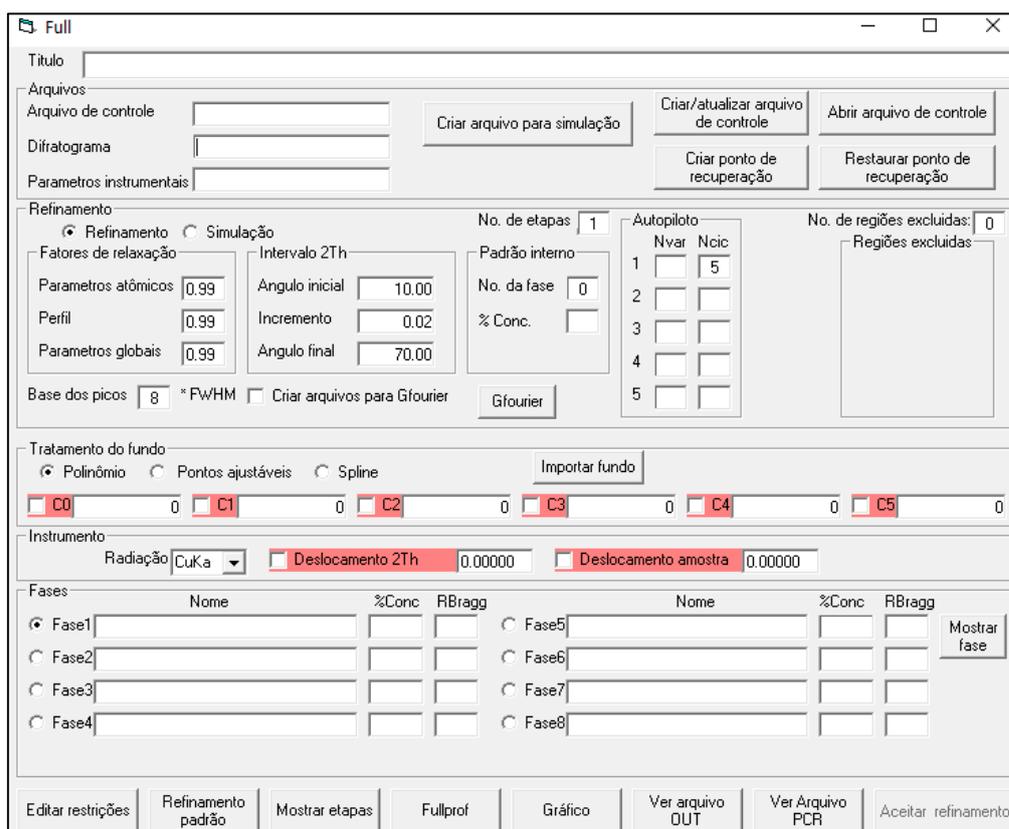


Figura 4.6 Janela principal da interface FULL

Todos os experimentos e medidas analíticas foram realizados de forma aleatória para minimizar erros devido a possíveis tendências sistemáticas nas variáveis. O software estatístico utilizado nesse trabalho foi o Statistic 10.

4.5 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA E QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

4.5.1 Análise das fases análogas da melhor condição de precipitação de estruvita pelo Refinamento Rietveld

Foram testadas duas condições com replicadas ($n = 4$), ambas com razão molar 1:1:2 (Mg:P: N) sob temperatura ambiente, são elas:

- Condição 01 (replicadas: A, B, C e D): concentração de fósforo 300 mg L^{-1} e pH 10;
- Condição 02 (replicadas: A, B, C e D): concentração de fósforo 100 mg L^{-1} e pH 12.

A formação de estruvita e outras fases minerais foi confirmada por análise de DRX, seguida de refinamento de Rietveld, com programa descrito no item (4.4.7) para estimar o grau de substituição de NH_4^+ por K^+ .

Várias técnicas foram utilizadas nesta avaliação (além do DRX, XRF, SEM-EDS e DSC-TG, FTIR e BET) com a intenção de avaliar alterações no perfil de estabilidade química, estrutural, térmica e morfológica e quantificação mineralógica.

4.5.2 Preparação dos produtos de síntese através de método combinado Rietveld e Padrão Interno

Foram preparadas duas misturas binárias: fluorita de alta pureza (material de referência produzido e certificado pela Sigma Aldrich) e estruvita sintetizada. A fluorita foi usada como padrão interno para a quantificação do conteúdo amorfo, que é calculado pelo fator de correção de massa gerado a partir dela.

Uma mistura de $1,5000 \text{ g} \pm 0,008 \text{ g}$, manualmente pulverizada e homogeneizada em almofariz, foi preparada com 20% de padrão interno sobre a massa total da amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE DOS PRODUTOS DE SÍNTESE

5.1.1 Respostas para o Planejamento I - Diagrama de Árvore – DRX

No Planejamento I foram realizados 16 ensaios preliminares para definição das variáveis mais significantes para condições ótimas de precipitação de estruvita. A partir dos resultados de DRX, método utilizado para identificação das fases mais cristalinas das amostras sintetizadas e escolha da condição ótima de precipitação do mineral em questão. Do total de ensaios realizados, quatro (E-01, E-02, E-04 e E-16) apresentaram fases cristalinas e doze apresentaram fase amorfa (Tabela 5.1).

Tabela 5.1 - Sequência das condições experimentais do planejamento I.

ENSAIO	pH	V.A. (RPM)	CONC. P (mg L ⁻¹)	RM Mg:P:N	Resposta Padrão DRX
01	10	120	100	1:1:1	Estruvita
02	10	120	200	1:1:1	K - Estruvita
03	10	120	100	1,3:1:1	Amorfo
04	10	120	200	1,3:1:1	Estruvita baixa cristalinidade
05	09	220	100	1:1:1	Amorfo
06	09	220	200	1:1:1	Amorfo
07	09	220	100	1,3:1:1	Amorfo
08	09	220	200	1,3:1:1	Amorfo
09	10	220	100	1:1:1	Amorfo
10	10	220	200	1:1:1	Amorfo
11	10	220	100	1,3:1:1	Amorfo
12	10	220	200	1,3:1:1	Amorfo
13	9	120	100	1:1:1	Não formou precipitado
14	9	120	200	1:1:1	Amorfo
15	9	120	100	1,3:1:1	Amorfo
3-4 16	9	120	200	1,3:1:1	K Estruvita

V.A.: velocidade de agitação; Conc. P: concentração de fósforo; R.M: razão molar.

Os resultados revelaram que a fase estruvita foi obtida com sucesso nos ensaios E-01 e E-04. Entretanto, somente no E-01 (condição: pH = 10, velocidade de mistura = 120 rpm, concentração de P = 100 mg L⁻¹ e RM = 1:1:1) foram verificados picos bem definidos, sendo considerada entre as amostras do planejamento I a condição ótima para precipitação de estruvita (destacado em vermelho na Figura 5.1). O produto E-04 apresentou padrão difratométrico com fase de baixo grau de ordenamento estrutural e os produtos das sínteses E-02 e E-16 formaram a fase K-estruvita. A partir do planejamento I é possível observar que a maior velocidade de agitação é desfavorável à precipitação de fases cristalinas enquanto que o pH =10 é o mais favorável a precipitação da estruvita.

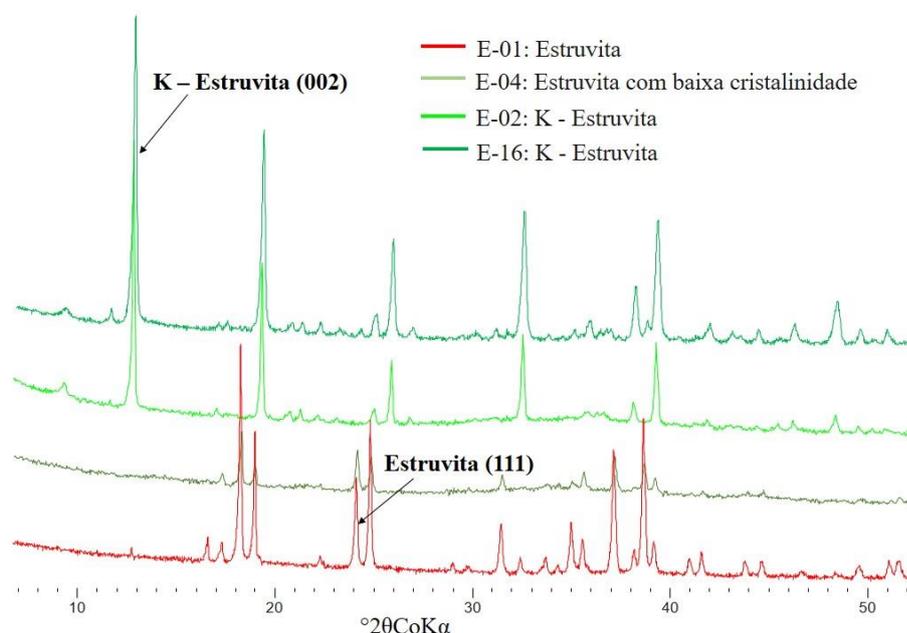


Figura 5.1 - DRX das fases cristalinas dos produtos dos ensaios E-01, E-02, E-04 e E-16.

A Figura 5.2 apresenta o difratograma do mineral obtido no E-01, correspondente à fase estruvita ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), melhor resultado dentre os 16 ensaios estudados sendo usado como condição ótima para a planejamento fatorial completo 2³ apresentado no item (5.2) desse trabalho, com as seguintes variáveis significantes: pH 10, velocidade de agitação 120 rpm, concentração de P = 100 mg L⁻¹, razão molar (Mg:P:N) 1:1:1.

Em relação à morfologia do cristal (Figura 5.3A e B), o produto do E-01, com estruvita de alta cristalinidade, apresentou cristais tubulares com deformações irregulares nas bordas semelhantes aos cristais encontrados por Hutnik *et al.* (2013). Esse mesmo material apresentou uma ampliação de cristal prismático ortorrômbico (Figura 5.3B). O resultado MEV revelou o

aspecto amorfo dos produtos de síntese que não apresentam fase cristalina (Figura 5.3C), assim como o aspecto plano da K-estruvita (Figura 5.3D).

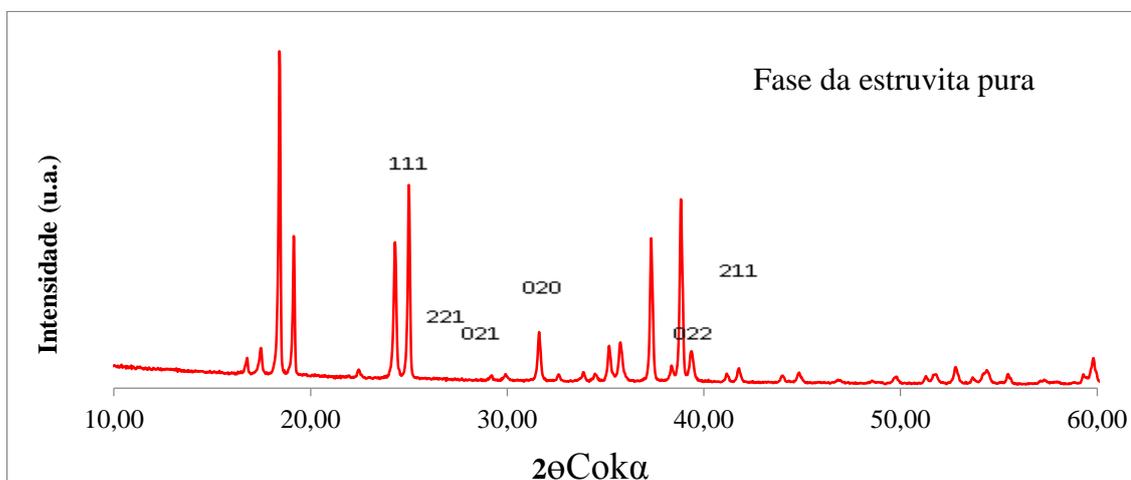


Figura 5.2 – Difratoograma da estruvita E-01.

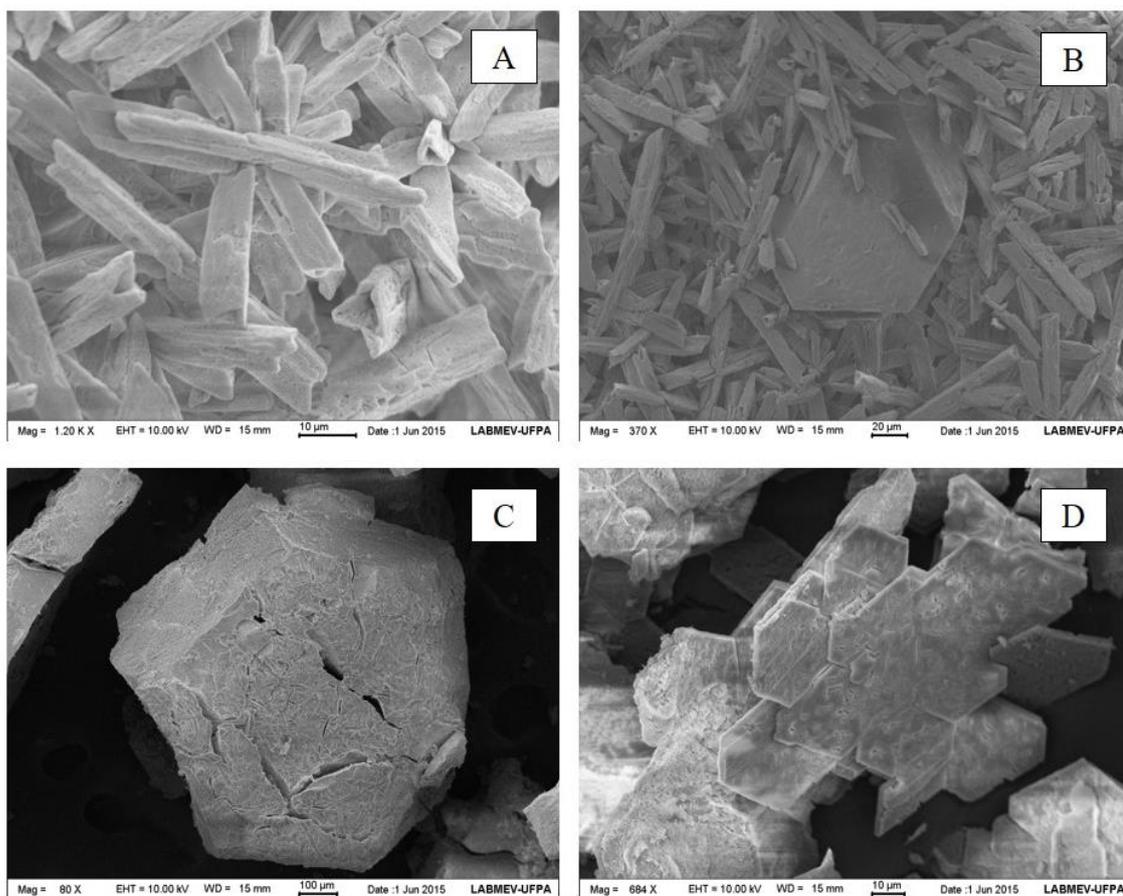


Figura 5.3 – Imagens de MEV de (A) e (B) estruvita E-01, (C) Amostra onde não foram observadas fases cristalinas (amorfo), e (D) Cristais de K-estruvita com formato retangular, plano observado no produto do ensaio E-02.

5.1.2 Respostas para o Planejamento II - Fatorial Completo 2³ DOE

Foram realizados ensaios de otimização da síntese de estruvita utilizando um DOE fatorial completo 2³ com 4 pontos centrais, totalizando 20 corridas ou 20 amostras com 9 condições de síntese designadas por cores distintas para melhor identificá-las nas imagens ao longo do trabalho (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 - Descrição dos fatores: pH, razão molar Mg:P:NH₄⁺ e concentração de P (mg L⁻¹) para as nove condições de síntese estudadas.

CONDIÇÃO		pH	RAZÃO MOLAR Mg:P:NH ₄ ⁺	CONC. DE P (mg L ⁻¹)
C - 01		10	1:1:1	100
C - 02		12	1:1:1	100
C - 03		10	1:1:1	300
C - 04		12	1:1:1	300
C - 05		10	1:1:2	100
C - 06		12	1:1:2	100
C - 07		10	1:1:2	300
C - 08		12	1:1:2	300
C - 09*		11	1:1:1,5	200

*Ponto central quadruplicado.

As análises discutidas nos itens a seguir apresentam as condições estudadas em ordem comparativa por faixa de pH:

- pH 10 e RM 1:1:1
 - Conc. P 100 mg L⁻¹ → Condição 01
 - Conc. P 300 mg L⁻¹ → Condição 03
- pH 10 e RM 1:1:2
 - Conc. P 100 mg L⁻¹ → Condição 05
 - Conc. P 300 mg L⁻¹ → Condição 07
- pH 12 e RM 1:1:1
 - Conc. P 100 mg L⁻¹ → Condição 02
 - Conc. P 300 mg L⁻¹ → Condição 04

- pH 12 e RM 1:1:2
 - Conc. P 100 mg L⁻¹ → Condição 06
 - Conc. P 300 mg L⁻¹ → Condição 08
- pH 11 e Conc. P 200 e RM 1:1:1,5 → Condição 09 (ponto central quadruplicado)

5.1.2.1 Caracterização dos ensaios de Otimização – DRX e FRX

Os resultados de DRX dos produtos sintetizados no planejamento II de otimização, são apresentados e discutidos por faixa de pH (Figura 5.4, 5.5 e 5.6).

- Condições Sintetizadas em pH 10

Para pH = 10, os difratogramas revelaram que as fases de estruvita e de K-estruvita foram obtidas com sucesso, nas condições C -01, C – 03, C – 05 e C - 07. O mineral formado sob a condição C – 07 (destacado em vermelho na Figura 5.4), com maior concentração de P (300 mg L⁻¹) e RM (1:1:2), apresentou somente a fase estruvita com picos bem definidos. Os produtos destacados em cinza, verde, e azul na Figura 5.4 apresentaram a fase K-estruvita.

A região de 23 a 27° 2 θ CoK α destacou os picos principais das 4 amostras, sendo *d111* (4,251 Å) o pico principal de estruvita e *d004* (com valores mostrados no destaque) o pico produtos de K- estruvita (Figura 5.4), onde é possível observar a diminuição gradual do valor de *d111* com o aumento da substituição de NH₄⁺ por K⁺ refletindo a contração da cela unitária em função do tamanho ligeiramente menor do íon K⁺ (1,33 Å) com relação ao tamanho do íon NH₄⁺ (1,40 Å). Em relação à faixa *d004* (3,997 Å), é possível observar uma substituição completa pelo íon K⁺ nas fases de K-estruvita com picos intensos nessa faixa e aparente ausência deste pico na fase de estruvita.

De maneira geral o pH moderadamente alcalino é eficiente para a formação de fases cristalinas, as condições concentradas de fósforo formaram as fases mais cristalinas: para a estruvita a condição C -07 sob pH = 10, concentração de P = 300 mg L⁻¹ e RM = 1:1:2; e para a k-estruvita a condição C -01 (destacado em azul) sob pH = 10, concentração de P = 100 mg L⁻¹ e RM = 1:1:1.

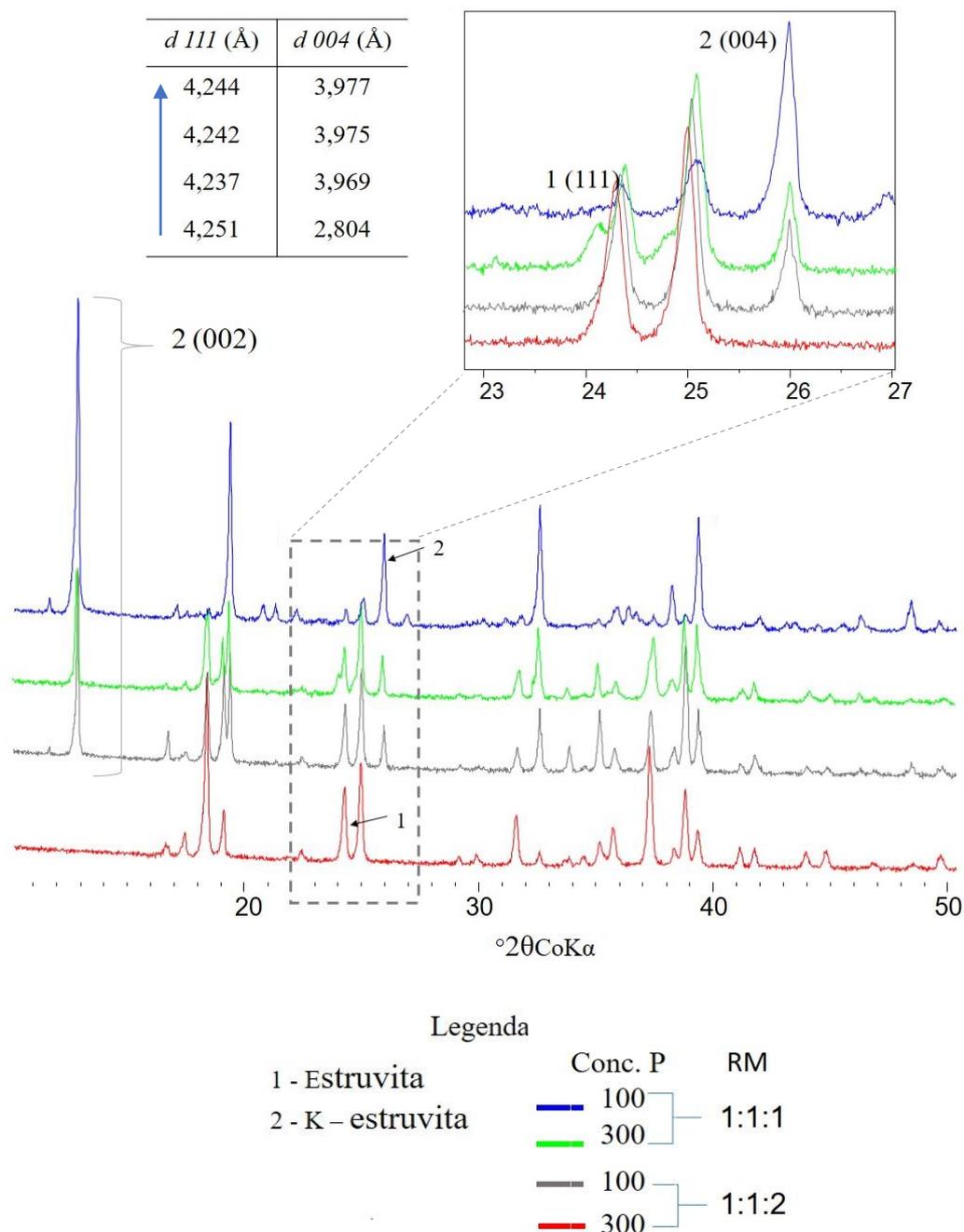


Figura 5.4 - Difratoformas de estruvita e suas fases análogas sintetizados em pH = 10.

Os resultados de análise química (FRX) (Tabela 5.3) também sugerem uma tendência de substituição de NH_4^+ por K^+ compatível com os resultados de DRX. O produto obtido sob a condição C - 07 (destacada em vermelho na Figura 5.4) apresentou razão NH_4^+ (PF)/ K_2O igual a 0,93 e MgO equivalente a $28,57 \pm 0,46$ % m/m, já o da condição C - 05 (em cinza na Figura 5.4) apresentou aumento da razão NH_4^+ (PF)/ K_2O para 1,18 e do teor de MgO para $30,05 \pm 0,45$ % m/m, o aumento dos valores apresentados nas amostras de K-estruvita sugerem

maior tendência à substituição de outras fases na estrutura da estruvita, a substituição do NH_4^+ foi mensurada pela perda ao fogo total (PF) das amostras, uma vez que a perda de água é equivalente nas amostras, sugerindo que diferenças sejam relativas a amônia volatilizada.

Tabela 5.3 - Composição química dos produtos de síntese por FRX (% em massa).

		% m/m								
C		MgO	P ₂ O ₅	Na ₂ O	Cl	CaO	SiO ₂	K ₂ O	MnO	PF
1	A	38,76	48,71	0,91	0,29	0,79	-	3,63	-	6,9
	B	28,06	45,32	0,32	0,12	0,11	-	15,49	-	10,59
M e DP		33,41 ± 7,57	47,02 ± 2,40	0,62 ± 0,42	0,21 ± 0,12	0,45 ± 0,48	-	9,56 ± 8,39	-	8,75 ± 2,61
2	A	30,42	49,61	0,39	0	0,51	-	9,53	-	9,44
	B	55,45	27,77	2,99	0,64	0,93	-	0,76	-	10,02
M e DP		42,94 ± 17,70	38,69 ± 15,44	1,69 ± 1,84	0,32 ± 0,45	0,72 ± 0,30	-	5,15 ± 6,20	-	9,73 ± 0,41
3	A	26,41	44,99	1,61	0,12	0,43	-	16,71	-	9,74
	B	27,17	45,4	0,55	0	0	-	16,95	-	9,56
M e DP		26,79 ± 0,54	45,2 ± 0,29	1,08 ± 0,75	0,06 ± 0,08	0,22 ± 0,30	-	-	-	9,65 ± 0,13
4	A	32,8	41,47	5,79	0,48	0,57	-	10,37	-	9,74
	B	32,84	40,29	5,83	0,33	10,79	-	10,79	-	9,17
M e DP		32,82 ± 0,03	40,88 ± 0,83	5,81 ± 0,03	0,41 ± 0,11	5,68 ± 7,23	-	10,58 ± 0,30	-	9,46 ± 0,40
5	A	29,73	49,44	0,2	-	0,48	-	9,05	-	11,1
	B	30,36	49,08	0,35	-	0	-	0	-	10,36
M e DP		30,05 ± 0,45	49,26 ± 0,25	0,28 ± 0,11	-	0,24 ± 0,34	-	4,53 ± 6,40	-	10,73 ± 0,52
6	A	50,83	25,08	3,15	1,21	0,96	0,21	0,65	6,72	11,21
	B	52,70	33,81	2,33	0,58	0,99	0,19	0,65	0,00	8,75
M e DP		51,77 ± 1,32	29,45 ± 6,17	2,74 ± 0,58	0,90 ± 0,45	0,98 ± 0,02	0,20 ± 0,01	0,65 ± 0,00	3,36 ± 4,75	9,98 ± 1,74
7	A	28,89	46,91	0,24	-	0,37	-	11,94	-	11,65
	B	28,24	48,53	0,18	-	0,32	-	12,09	-	10,65
M e DP		28,57 ± 0,46	47,72 ± 1,15	0,21 ± 0,04	-	0,35 ± 0,04	-	12,02 ± 0,11	-	11,15 ± 0,71
8	A	26,63	44,41	7,54	0,14	0,46	0	11,82	0	9,01
	B	28,77	51,85	0,12	0	0,27	1,31	5,18	5,35	8,46
M e DP		27,7 ± 1,51	48,13 ± 5,26	3,83 ± 5,25	0,07 ± 0,10	0,37 ± 0,13	0,66 ± 0,93	8,5 ± 4,70	2,68 ± 3,78	8,74 ± 0,39
9	A	31,66	43,78	2,64	0,38	0,52	-	12,22	-	8,81
	B	28,5	41,53	2,45	0,19	0,62	-	12,98	-	9,15
	C	30,91	43,37	2,43	0,11	0,46	-	12,19	-	10,54
	D	28,04	44,11	3,42	0,12	0,55	-	14,96	-	8,81
M e DP		29,48 ± 2,03	43,74 ± 0,52	2,93 ± 0,70	0,12 ± 0,01	0,51 ± 0,06	-	13,58 ± 1,96	-	9,68 ± 1,22

C: Condições de síntese; - abaixo do limite de detecção; PF: perda ao fogo total; M: Média; DP: Desvio padrão.

- Condições Sintetizadas em pH 12

A Figura 5.5 apresenta uma comparação entre os produtos de síntese a pH 12, condições C -02, C – 04, C – 06 e C – 08 (representadas nas cores marrom, lilás, preto e vermelho escuro, respectivamente), onde foi possível observar que a síntese de fase estruvita é desfavorável devido à criação de um ambiente propício à troca iônica do NH_4^+ pelos íons de Na^+ e K^+ (resultado do uso de maior quantidade da solução de NaOH para o pH 12) que se reflete na contração da cela unitária da estruvita formada. A contração da cela unitária é função dos tamanhos menores dos íons Na^+ (1,02 Å) e K^+ (1,33 Å) em relação ao tamanho do íon NH_4^+ (1,40 Å) e das condições do pH 12.

As condições C – 04 e C – 08, ambas com concentração de P igual a 300 mg L^{-1} , apresentaram difratogramas semelhantes com fases cristalinas indicando a presença predominante de fosfato magnésio, potássio e sódio (V) hidratado ($\text{MgK}_{0,956}\text{Na}_{0,954}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)₁₄) e alguns picos de estruvita. A região destacada em $17,5$ a $19,5^\circ 2\theta \text{ CoK } \alpha$ (Figura 5.5) mostra o pico principal do fosfato de sódio em $d002$ (5,596 a 5,592 Å), sendo a diferença entre os valores de d relacionados somente a orientação preferencial.

Os produtos da síntese das condições C – 02 e C – 06, ambos com concentração de P de 100 mg L^{-1} , não permitiram a formação de fases cristalinas, resultando em produtos com fase amorfa, neste caso a menor concentração de P (em relação a C – 04 e C – 08), foi desfavorável a formação de fase cristalina, como pode-se observar no resultado DRX na Figura 5.5 (representadas em marrom e preto).

Os resultados de análise química (FRX), apresentados na Tabela 5.2, também sugerem uma tendência de substituição de NH_4^+ por K^+ e Na^+ como observado nos resultados de DRX. Os minerais formados sob condição C - 04 apresentaram razão NH_4^+ (PF)/ K_2O igual a 0,89 e NH_4^+ (PF)/ Na_2O equivalente a 1,65, e teor médio de MgO de $32,82 \pm 0,03 \%$ m/m e P_2O_5 $40,88 \pm 0,83$. Já na fase amorfa (condição C – 06), a análise química mostra razões NH_4^+ (PF)/ K_2O 1,35 e NH_4^+ (PF)/ Na_2O 3,64, teor de MgO $51,77 \pm 1,32 \%$ m/m e teor P_2O_5 de $29,45. \pm 6,17$, evidenciando um produto sintetizado com alto teor de MgO e menor teor de P_2O_5 , totalmente diferente dos produtos formados nas condições C - 04 e C – 08. O aumento nos valores dessas variáveis sob condição de pH 12 sugere um maior tendência de substituição de outras fases na estrutura formada, ocorrendo uma maior substituição mostrada por K_2O (10,58) e Na_2O (3,64) no fosfato de sódio sintetizado em relação aos produtos amorfos K_2O (0,65) e Na_2O (2,74), essa

análise das fases formadas em pH 12 está de acordo com os resultados bem discutidos apresentados por Tansel et al. (2018).

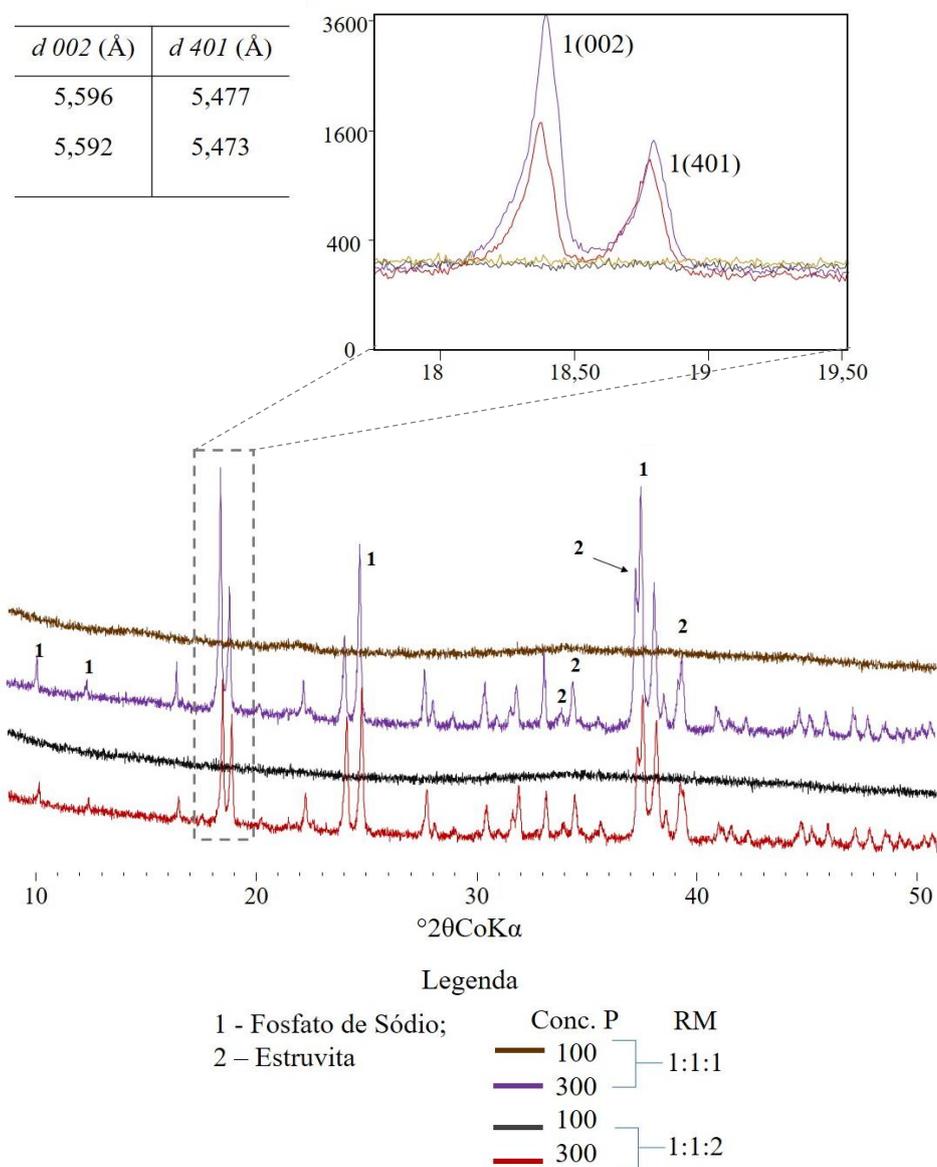


Figura 5.5 - Difratomogramas das fases sintetizadas em pH = 12.

- Condições Sintetizadas em pH 10, 11 e 12

A Figura 5.6 apresenta comparação entre os minerais sintetizados a pH igual a 10, 11 e 12, condições (C – 07, C – 09 e C – 04), onde é possível verificar que faixas de pH = 10 (em vermelho) nestas condições é a faixa ótima para formação da fase estruvita, e que as faixas pH equivalentes a 11 e 12 são desfavoráveis para precipitação de estruvita como única fase, devido as condições metaestável da estruvita que propicia as trocas iônicas discutidas anteriormente.

A condição C – 09 (pH = 11, RM = 1:1:1,5 e concentração de fósforo = 200 mg L⁻¹), apresentada em laranja na Figura 5.6, formou três fases diferentes: a) fosfato de magnésio, potássio e sódio (V) hidratado ($\text{MgK}_{0,956}\text{Na}_{0,954}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_{14}$); b) fosfato de magnésio (22) hidratado ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$). e c) estruvita - fosfato de amônio-magnésio hexahidratado ($\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O pH = 11 favoreceu a maior precipitação de fosfato de magnésio apresentando picos desta fase que não estão presentes sob outras condições de pH (Figuras 5.6). A troca iônica do NH_4^+ pelos íons de Na^+ e K^+ e a formação de fosfato do sódio foi também favorecida nesse pH. Em pH 12, formou-se principalmente fosfato de sódio que apresentou estruvita em menor proporção em relação a fases observada em pH = 10 e 11(Figura.5.6).

Os resultados da análise química (FRX) também sugerem uma tendência de substituição de NH_4^+ por K^+ como observada nos resultados de DRX. A fase mineral sintetizada sob a condição C- 07 (Figura 5.6) apresentou razão NH_4^+ (PF)/ K_2O igual a 0,93 e teor de MgO equivalente a $28,57 \pm 0,46$ % m/m; nas fases apresentadas na condição de síntese C - 04 (em lilás na Figura 5.6) verificou-se as razões NH_4^+ (PF)/ K_2O de 0,89 e NH_4^+ (PF)/ Na_2O de 1,65, e teor de MgO equivalente a 32,82; e as fases obtidas na condição C - 09 (em laranja) apresentaram as razões NH_4^+ (PF)/ K_2O (0,71) e NH_4^+ (PF)/ Na_2O igual a 3,30 e teor de MgO de 29,48. O aumento nos valores dos teores observado nas fases sintetizadas em pH igual a 11 e 12 em relação ao pH 10 sugerem uma forte tendência de substituição de outras fases fosfáticas em detrimento da estruvita e um aumento crescente do teor de MgO com o aumento do pH.

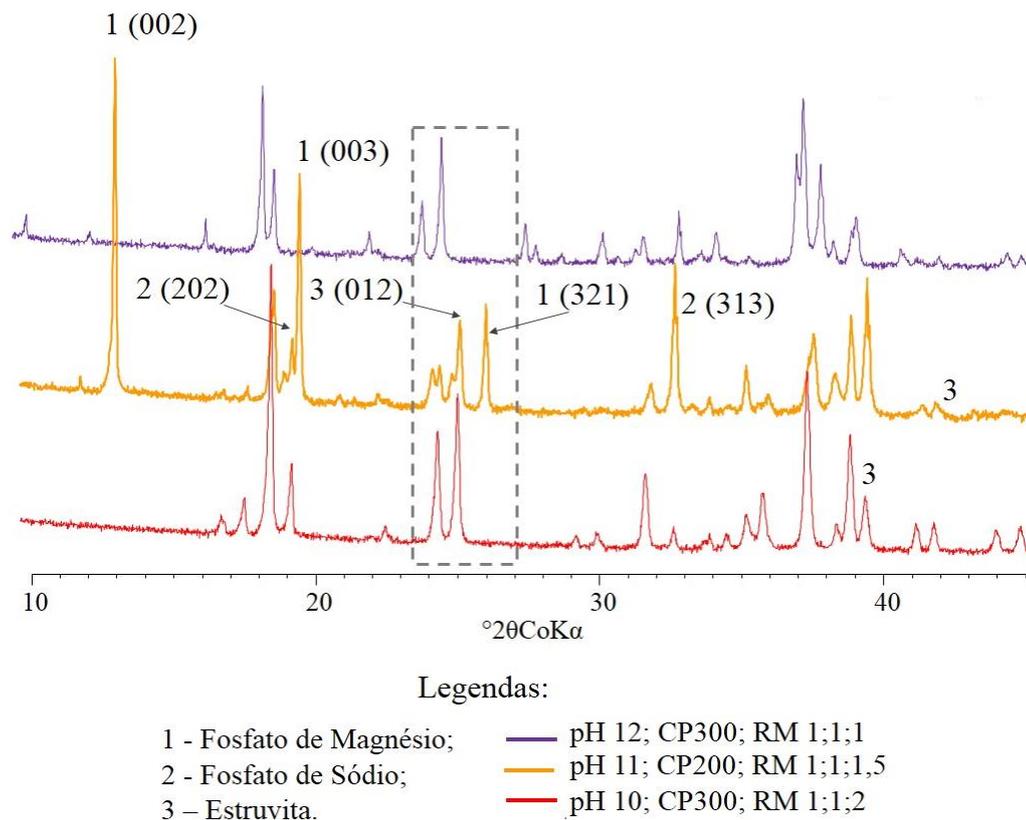


Figura 5.6 - Difratomogramas dos produtos de síntese em pH = 10, pH = 11 (ponto médio) e pH = 12.

5.1.2.1 Respostas para DSC-TG

As Figuras 5.7 e 5.8 apresentam as curvas de DSC das condições 1 a 9 destacadas pelo mesmo esquema de cores atribuídos no item (5.1.2).

A Figura 5.7 revela as curvas DSC e TG para os produtos de síntese das 4 condições de pH = 10, onde verificou-se a ocorrência de pico endotérmico significativo variando de 76,3 a 114,7°C correspondente ao colapso da estrutura da estruvita. Observa-se a liberação de 528 a 880,9 J g⁻¹ para as amostras de k-estruvita e 1128 J g⁻¹ para as amostras de estruvita. O pico exotérmico que, entre as amostras de k-estruvita, variou de 664 a 672,4°C e na amostra de estruvita foi de 685,9°C pode ser atribuído à transição do intermediário amorfo para a forma cristalina do pirofosfato de magnésio (Mg₂P₂O₇). Entre as condições de pH = 10 os eventos térmicos foram todos mais intensos para a fase de estruvita, representada na Figura 5.8 pela curva em vermelho. O pico endotérmico próximo a 100°C, na curva DSC, correspondente liberação de água e amônia simultaneamente (Herald *et al.* 2017a).

As curvas TG, destacadas em verde nas Figuras 5.7 e 5.8, revelaram uma perda de massa total que variou de 41,65 a 47,8% nas amostras de K-estruvita e 50,18% na amostra de estruvita, próximo ao valor teórico de perda de massa para estruvita. Em uma variação na temperatura de ambiente até, aproximadamente, 300°C essa perda é causada principalmente pela eliminação de seis moléculas de água cristalina e uma molécula de amônia.

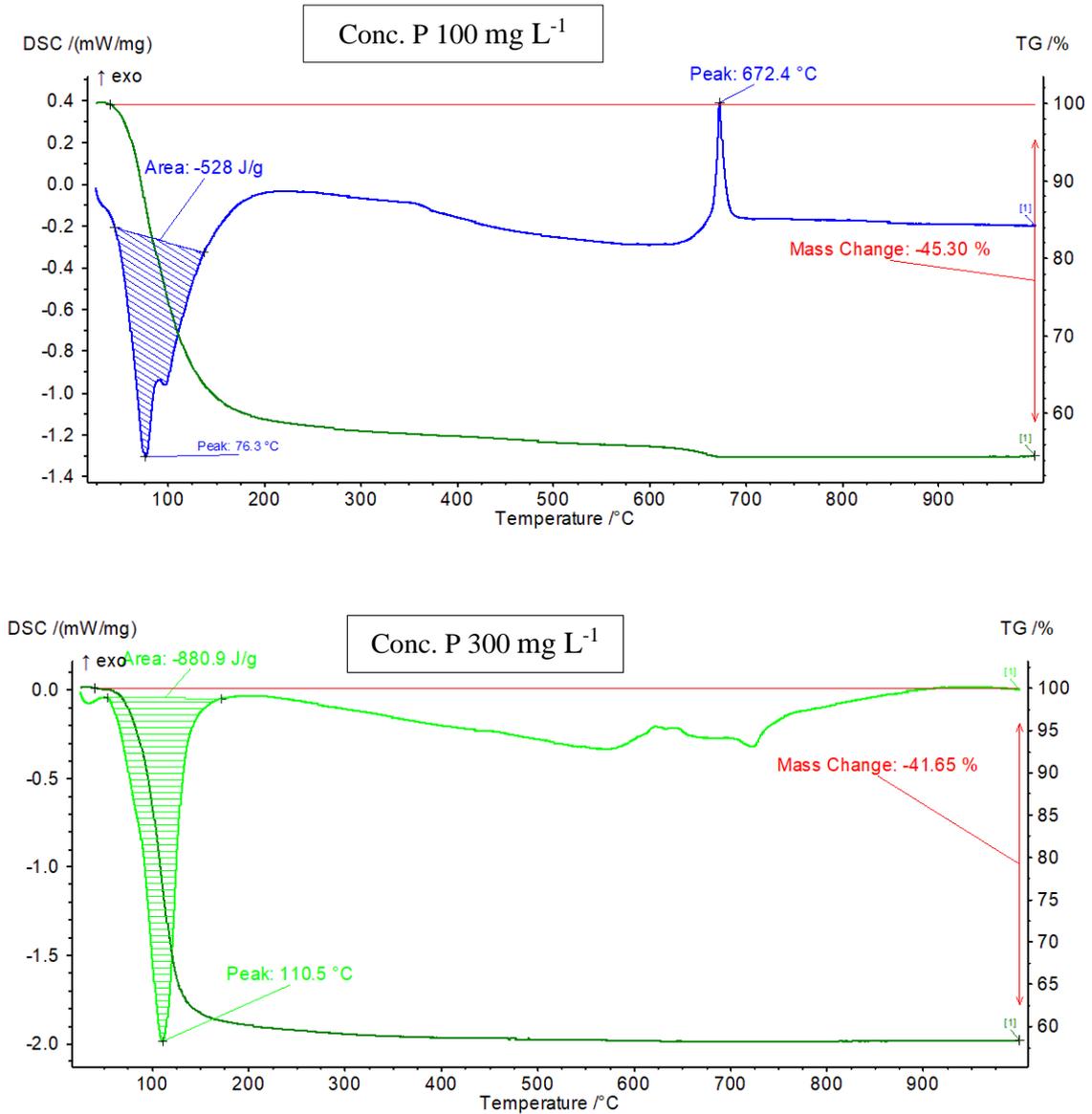


Figura 5.7 - Comparação DSC-TG para pH = 10 e RM = 1:1:1.

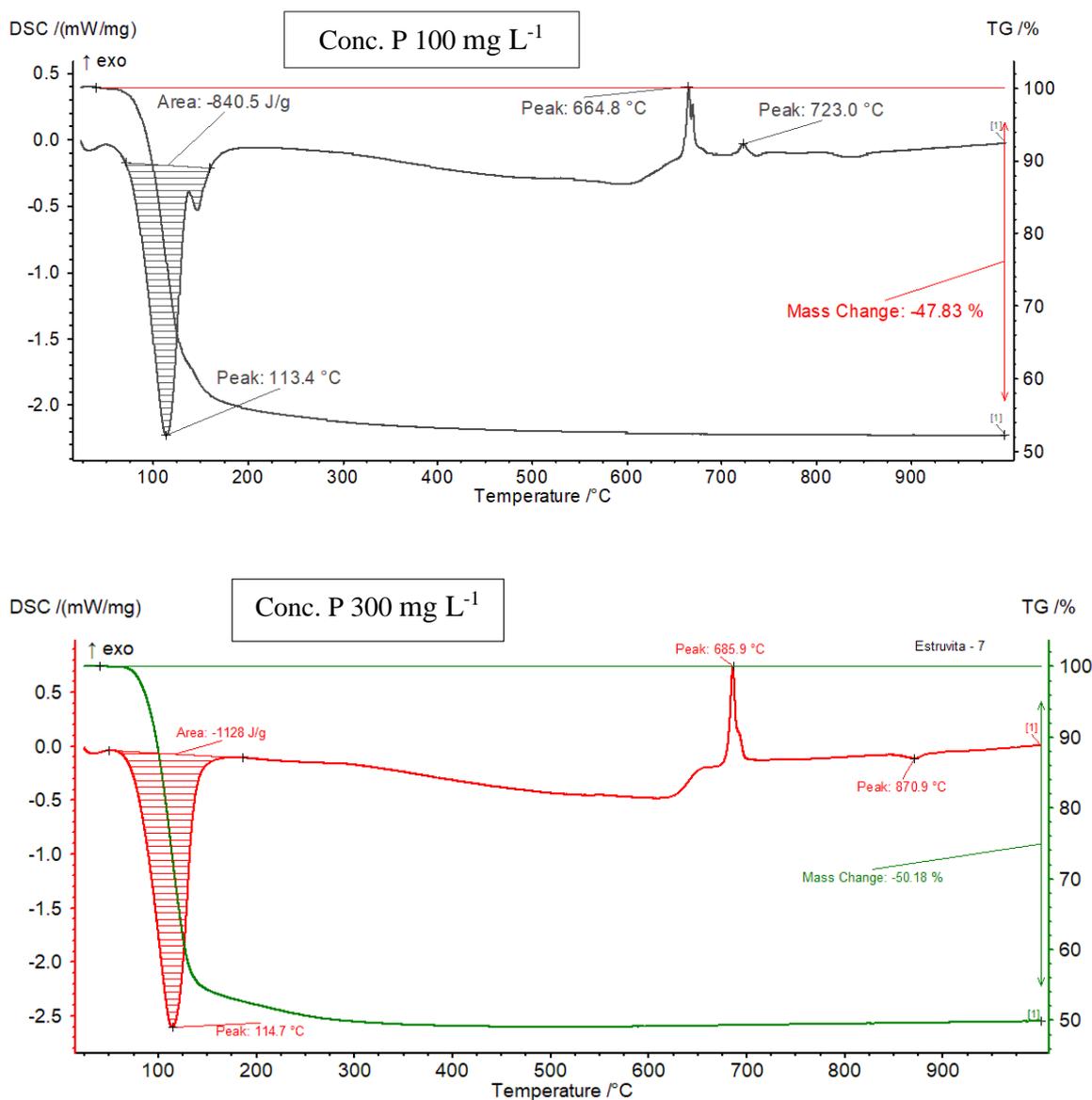


Figura 5.8 - Comparação DSC-TG para as condições de pH = 10 e RM = 1:1:2.

As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam as curvas DSC e TG para as 4 condições de pH = 12, onde para as amostras de fases mistas de fosfato de sódio e estruvita representadas em lilás (Figura 5.9) e vermelho escuro (Figura 5.10) verificou-se a ocorrência de picos endotérmicos significativos de 98 e 93,7°C correspondente ao colapso da estrutura das fases formadas liberando de 669,3 e 670 J g⁻¹, associados a perda de massa de 39,33 e 41,45%, respectivamente. Os picos exotérmicos de 524,5°C e 521,2°C dessas duas amostras pode ser atribuído à transição do intermediário amorfo para a forma cristalina do pirofosfato de magnésio (Mg₂P₂O₇).

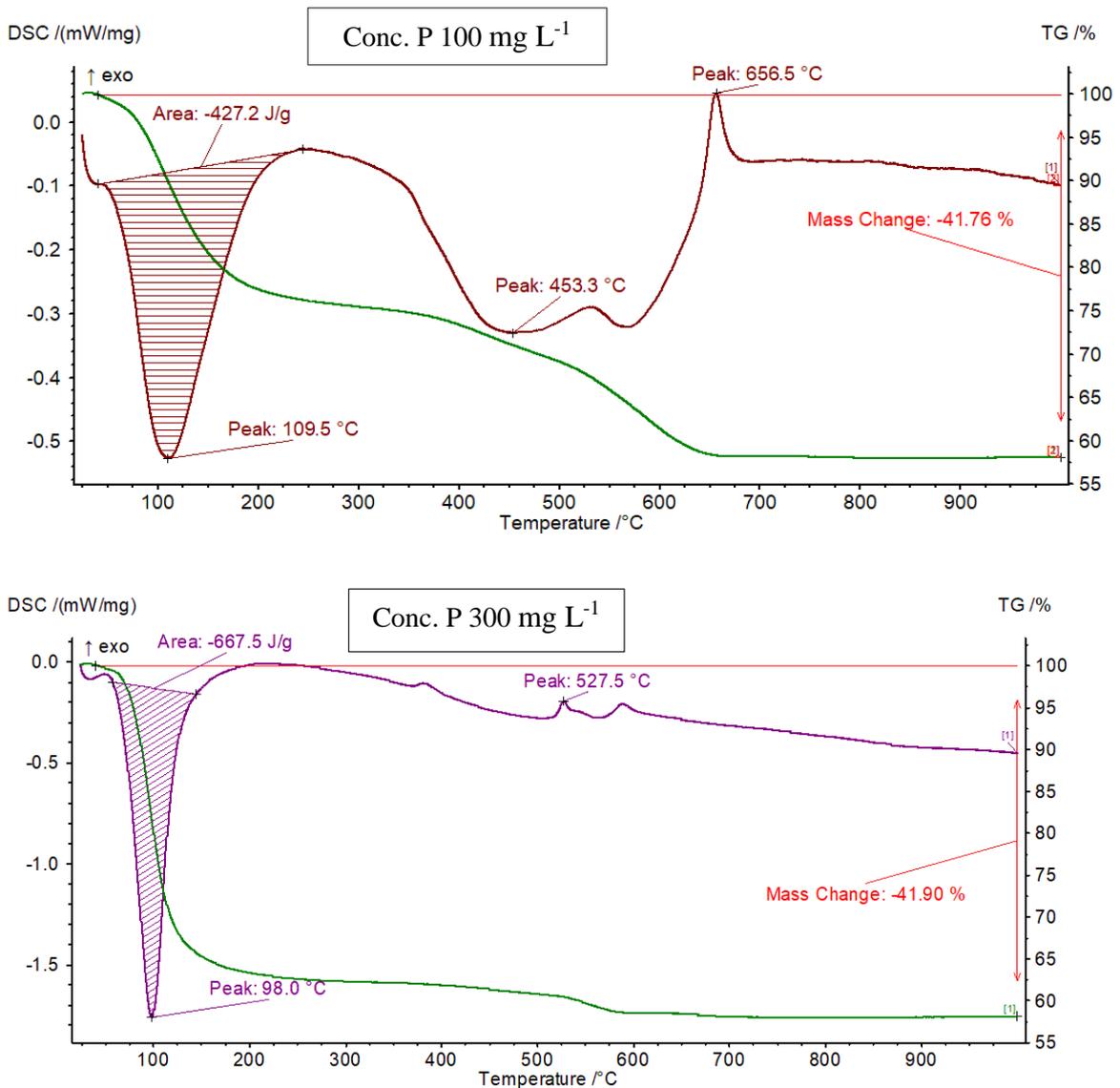


Figura 5.9 - Comparação DSC-TG para as condições de pH = 12 e RM = 1:1:1.

As fases amorfas, representadas por marrom (Figura 5.9) e preto (Figura 5.10) apresentaram dois picos endotérmicos e um exotérmico. Os primeiros picos endotérmicos são de 109°C (C - 02) e 106,4°C (C - 06). Esse evento corresponde a eliminação de moléculas de água cristalina e de amônia associada a perda de massa de 41,76 e 42,64%, e liberação de 427,2 e 226,6 J g⁻¹, respectivamente. A perda de massa nas amostras pode estar relacionada à desidratação do MgHPO₄. Os picos exotérmicos a 453,3°C (C - 02) e 525,8°C (C - 06) podem ser atribuídos à transição do intermediário amorfo para a forma cristalina do pirofosfato de magnésio (Mg₂P₂O₇), como estudado por Tansel et al. (2018).

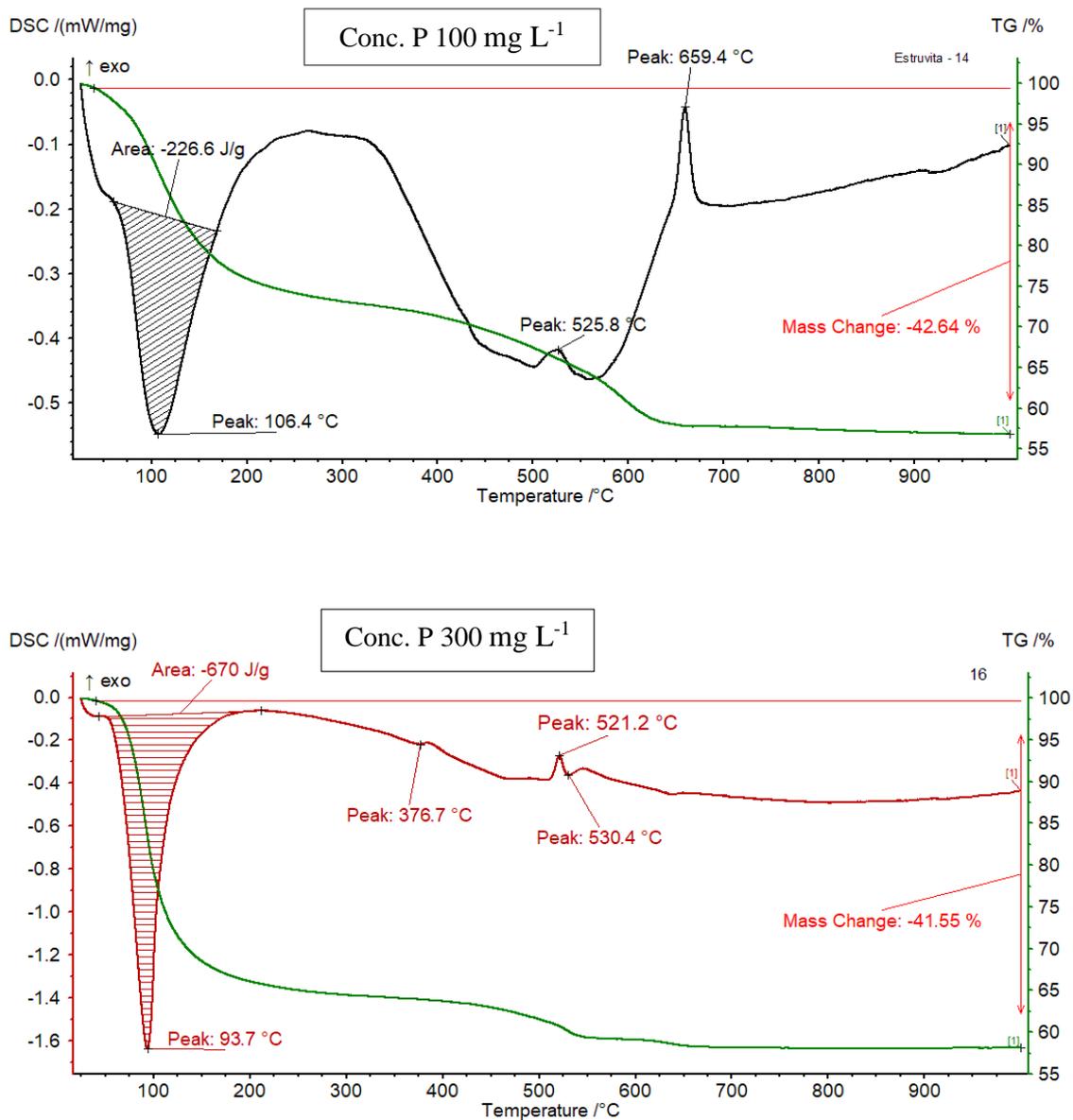


Figura 5.10 - Comparação DSC – TG para as condições de pH =12 e RM = 1:1:2.

A Figura 5.11 apresenta as curvas DSC e TG para a condição de pH = 11 representada em laranja para as fases mistas de fosfato de magnésio, fosfato de sódio e estruvita. Verificou-se a ocorrência de pico endotérmico de 106,8°C correspondente ao colapso da estrutura do fosfato de magnésio/fosfato de sódio, associado à perda de massa de 41,27% liberando 644,9 J g⁻¹. O pico exotérmico de 643,4°C pode ser atribuído à transição do intermediário amorfo para a forma cristalina do pirofosfato de magnésio (Mg₂P₂O₇). Vale mais uma vez mencionar que o pico endotérmico próximo a 100°C, na curva DSC, correspondente liberação de água e amônia simultaneamente (Herald *et al.* 2017a).

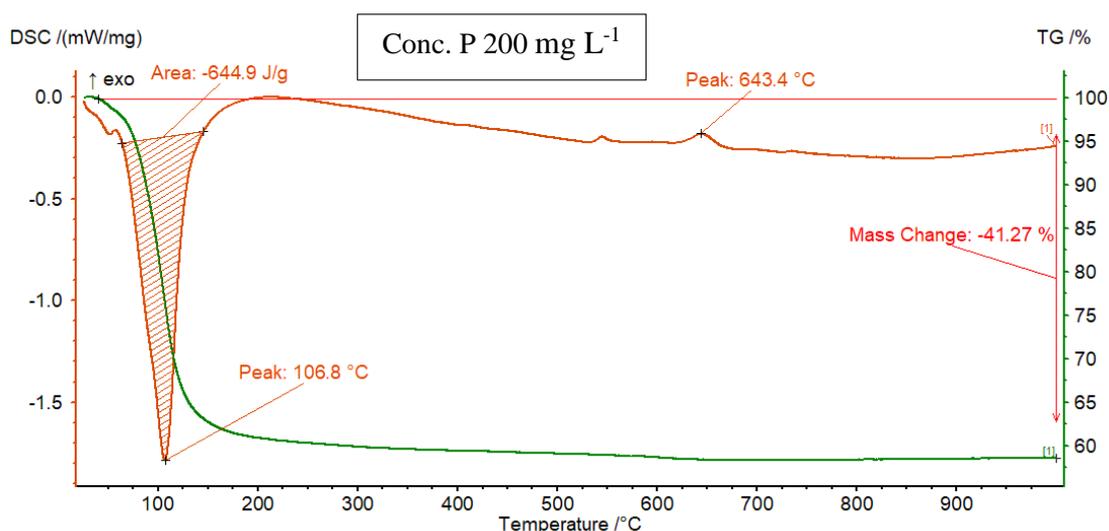


Figura 5.11 - DSC-TG da condição de pH = 10 e RM = 1:1:1,5.

5.1.2.2 Respostas para Infravermelho - FTIR

Os espectros de infravermelho dos produtos de síntese das condições 1 a 9 são essencialmente similares e mostraram bandas características do mineral estruvita e dos fosfatos formados a partir dela – fosfato de magnésio ($\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_{14}$), fosfato de sódio ($\text{MgK}_{0,956}\text{Na}_{0,954}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) – e da fase amorfo. A diferença dos modos de vibração e rotação dos grupos funcionais das amostras podem ser observados na Figura 5.12 e 5.13

Os espectros apresentaram bandas alargadas de 3600 a 2500 cm^{-1} , características de vibrações de estiramento do grupo hidroxila e de estiramento simétricas e assimétricas do N-H no grupo NH_4^+ . As bandas de 3600 - 3000 cm^{-1} e 1660 - 1630 cm^{-1} , nos fosfatos de magnésio são referentes à presença de água cristalina nos sólidos (Yu *et al.* 2016). As absorções próximas a 2360 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento H-O-H do grupo de moléculas de água na cristalização (Suryawanshi & Chaudhari 2014). Já as absorções próximas a 1450 e 860 cm^{-1} estão associadas ao dobramento assimétrico N-H no NH_4^+ e à ligação de amônio-hidrogênio da água, respectivamente (Luo *et al.* 2018). A Figura 5.12 destaca região com estiramento bem definida nas bandas de relacionadas ao pH = 10 com pequeno deslocamento no pH = 11, na Figura 5.13 as mesmas bandas em destaque apresentam deslocamento acentuado sob pH = 12.

Foram observadas, em todos os produtos das sínteses realizadas, bandas de transmitância para vibrações de íons fosfato (PO_4^{3-}), destacados nas Figuras 5.12 e 5.13 de estiramento a 1073 e 999 cm^{-1} e de dobramento a 588 e 570 cm^{-1} (Yu *et al.* 2016). De acordo

com LeGeros (1991) a resolução dessas bandas está relacionada com o grau de cristalinidade do mineral, assim um baixo grau de ordenamento foi detectado sob $\text{pH} = 12$, principalmente nas condições (C- 02 e C – 06), que apresentaram fase amorfa representadas por curvas em marrom e em preto na Figura 5.13, onde pode-se verificar distorção nas bandas espectrais, ocasionando deslocamento e desaparecimento (ou sobreposição) de algumas bandas, como mostrado nas bandas na região entre 1680 e 1609 cm^{-1} (Figura 5.12) bem definidas nas condições sob $\text{pH} = 10$, em fase de transição sob $\text{pH} = 11$ e sobrepostas nas condições sob $\text{pH} = 12$ (Figura 5.13) e a banda de fosfato em 435,74 presente apenas nas condição de $\text{pH} = 10$ e 11.

As absorções em 756 cm^{-1} correspondem a ligação hidrogênio água-água (Luo *et al.* 2018), e em 460 cm^{-1} podem ser atribuídas a componentes do modo (PO_4^{3-}) ou a vibrações de estiramento metal-oxigênio (Mg–O) (Heraldry *et al.* 2017a, Cahil *et al.* 2007), contudo foram ausentes nas fases amorfas obtidas, curvas destacadas em marrom e em preto na Figura 5.12.

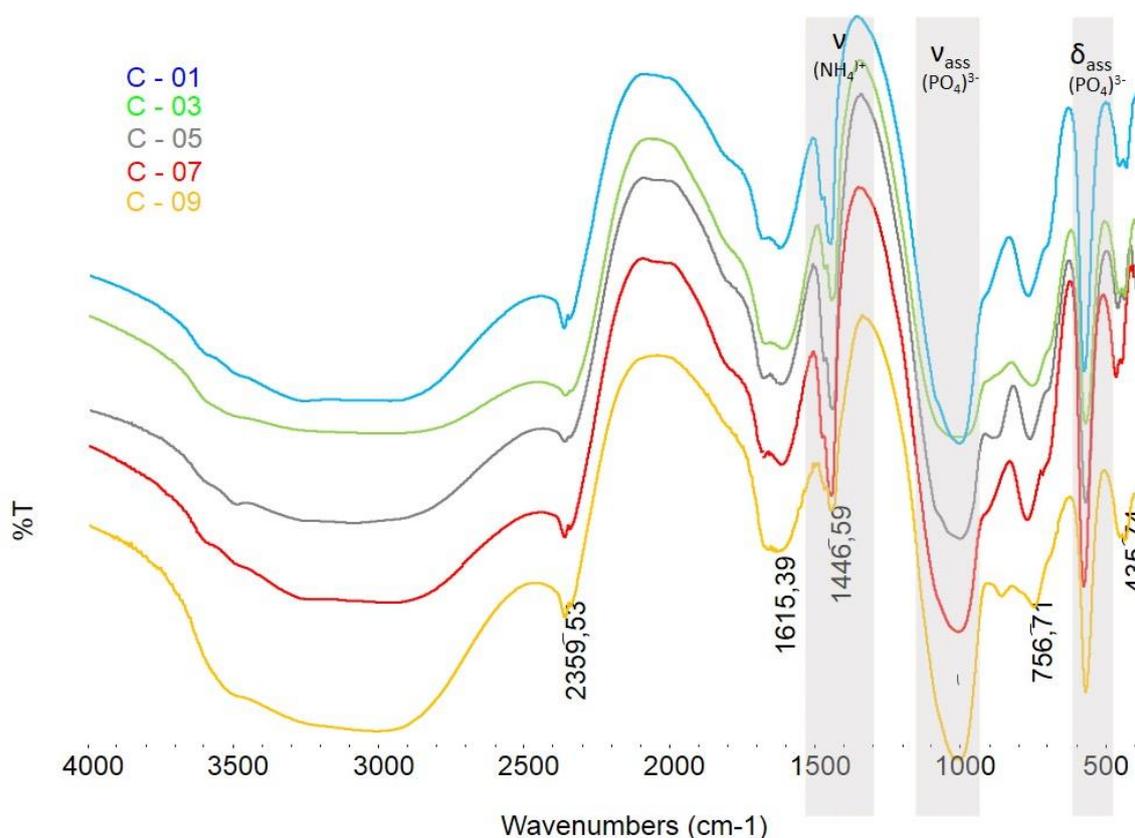


Figura 5.12 - Espectroscopia de infravermelho dos produtos das condições sob $\text{pH} = 10$: C – 01 (RM = 1:1:1 / CP = 100), C – 03 RM = 1:1:1 / CP = 300), C – 05 (RM = 1:1:2 / CP = 100), C – 07 (RM = 1:1:2 / CP = 300) e sob $\text{pH} = 11$ C – 09 (RM = 1:1:1,5 / CP = 1200), onde P Conc. = concentração de P em mg L^{-1} e RM = razão molar.

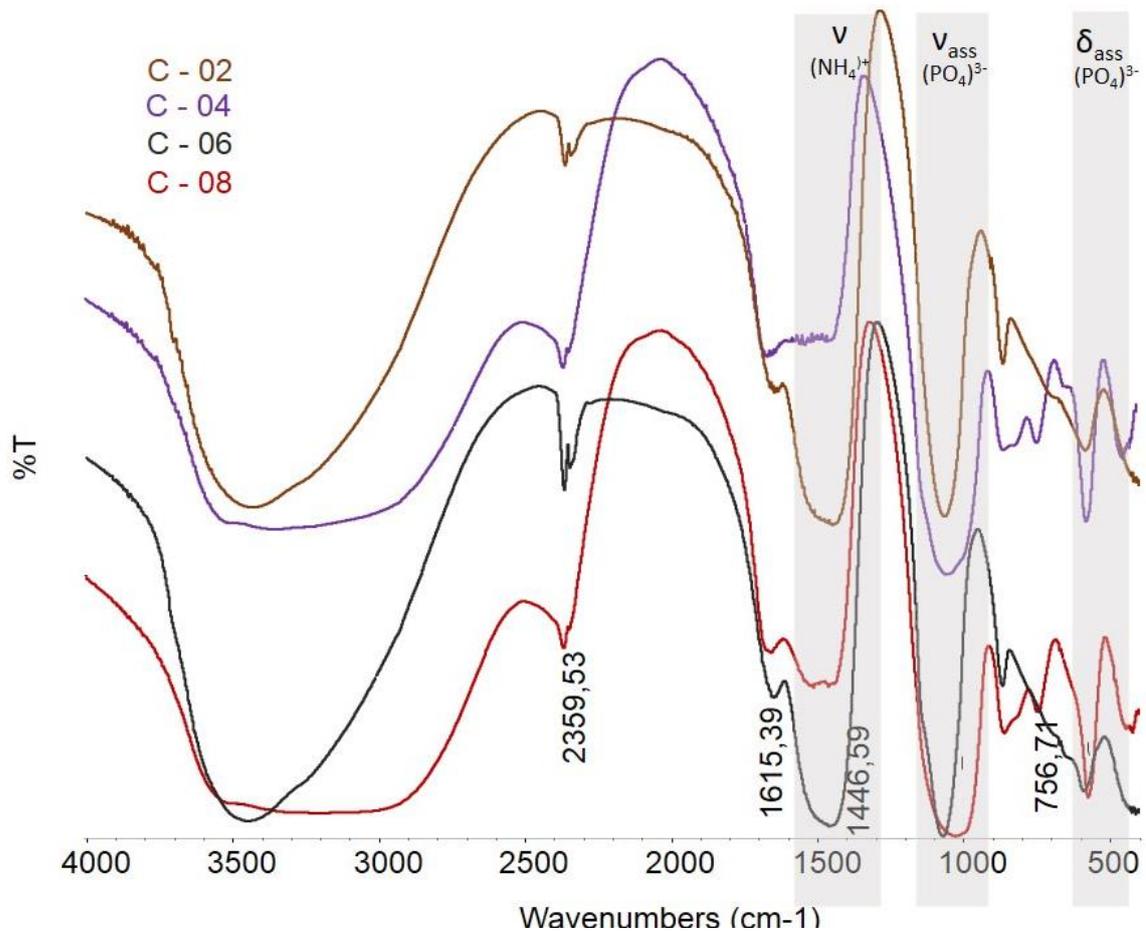


Figura 5.13 - Espectroscopia de infravermelho dos produtos das condições sob pH = 12, C - 01 (RM = 1:1:1 / CP = 100), C - 03 (RM = 1:1:1 / CP = 300), C - 05 (RM = 1:1:2 / CP = 100), C - 07 (RM = 1:1:2 / CP = 300), a pH = 10 e C - 09 (RM = 1:1:1,5 / CP = 1200), a pH = 11, onde CP = concentração de P em mg L⁻¹ e RM = razão molar.

5.1.2.3 Análise morfológica por MEV

A Figura 5.14 apresenta as fases cristalinas produzidas sob pH = 10, sendo a morfologia de cristal mais definida observada na fase de estruvita (concentração de P 300 mg L⁻¹ e RM 1:1:2), as outras três condições formaram K-estruvita muito semelhantes entre si, com morfologia em forma de agulhas alongadas com a superfície rugosa, semelhantes aos cristais encontrados por Hutnik *et al.* 2013.

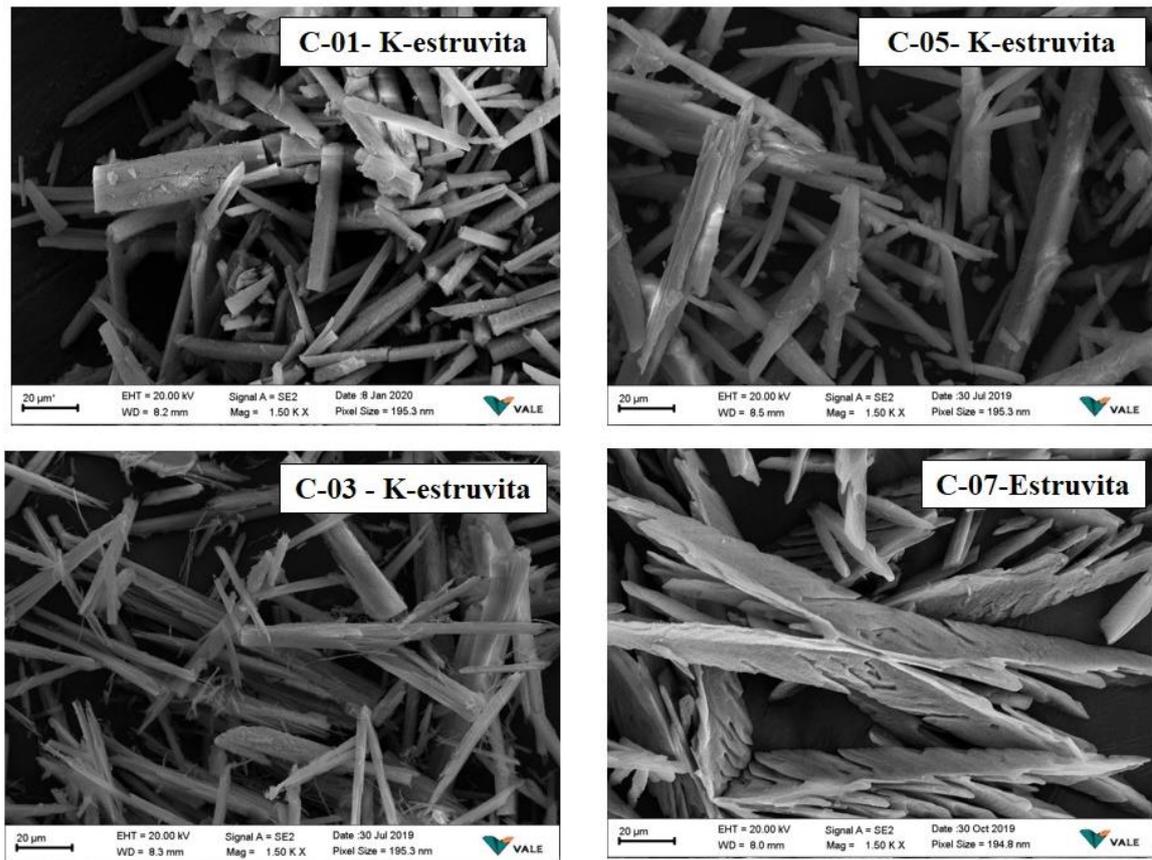


Figura 5.14 - Imagens de MEV de cristais de estruvita e K-estruvita sob condição de pH = 10.

A Figura 5.15 mostra as estruturas produzidas sob condição de pH = 12, onde é possível observar que quando a conc. de P = 100 mg L⁻¹ não são produzidas fases cristalinas apresentando morfologia amorfa, resultado equivalente a resposta de DRX. Em uma conc. de P = 300 mg L⁻¹, nota-se a formação de fases cristalinas com morfologia semelhante às barras alongadas produzidas pela K-estruvita nos ensaios de pH = 10, porém menores e menos definidas provavelmente devido ao atrito e quebra de cristais durante o processo de reação, pequenas partículas sólidas aderidas à sua superfície são visíveis, tanto nesta fase quanto nas amorfas, podendo ser atribuídas ao MgO não reagido, semelhantes aos resultados encontrados por Darwish *et al.* (2017), Hövelmann *et al.* (2019).

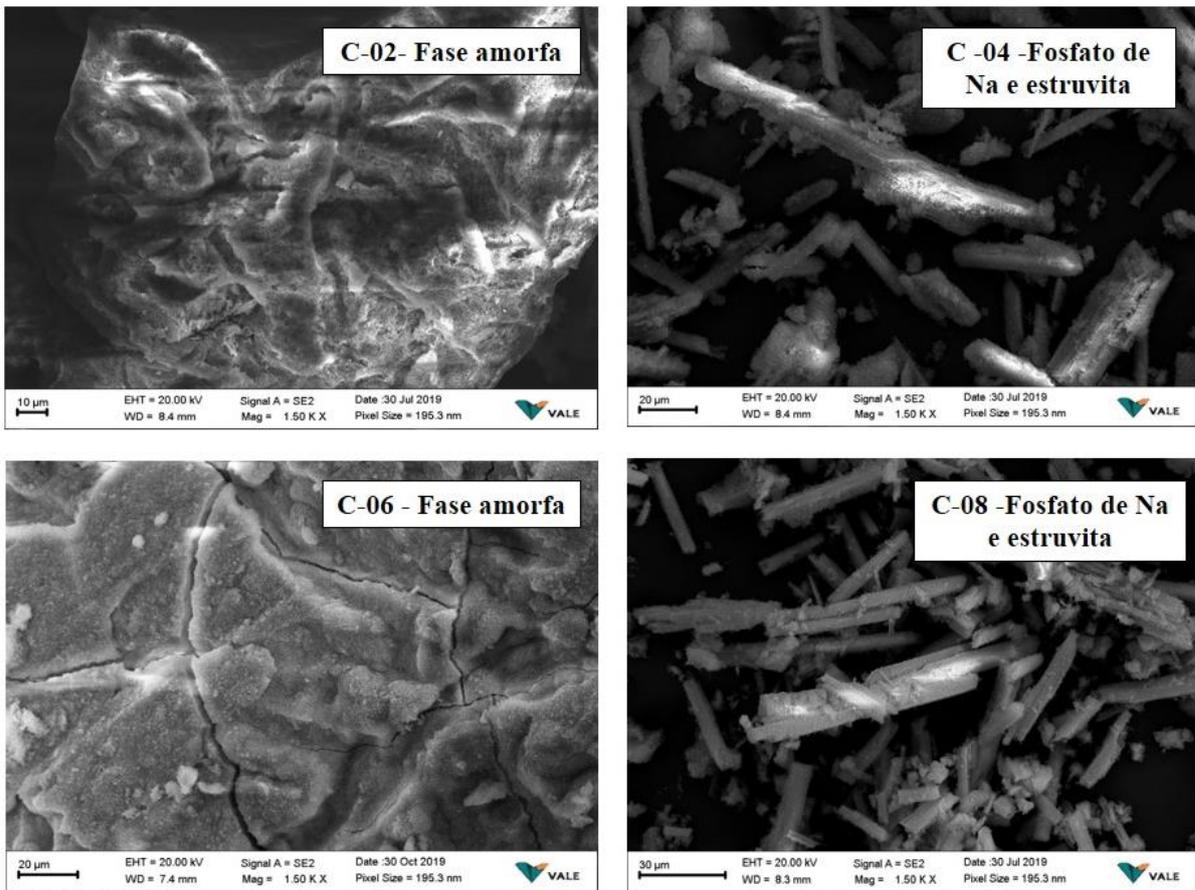
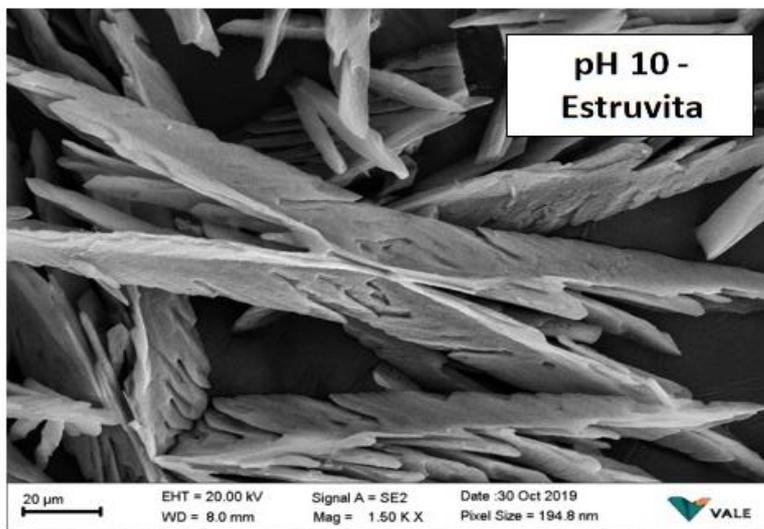
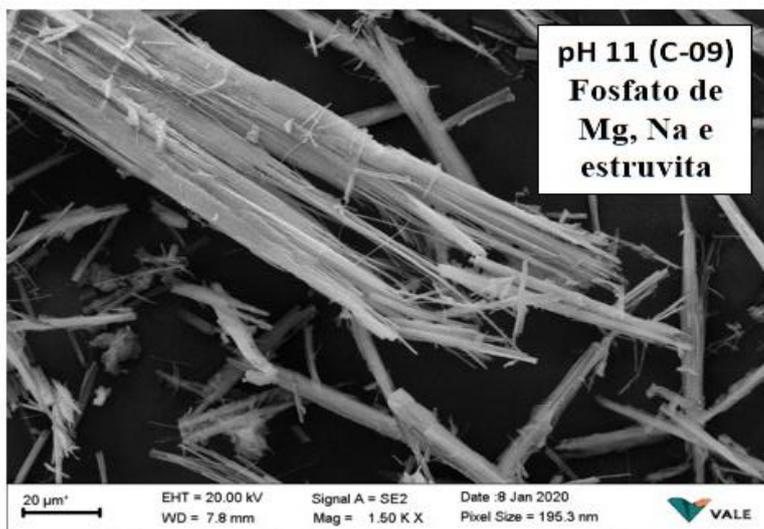


Figura 5.15 - Imagens de MEV de cristais de fases mistas e amorfos sob condição de pH = 12.

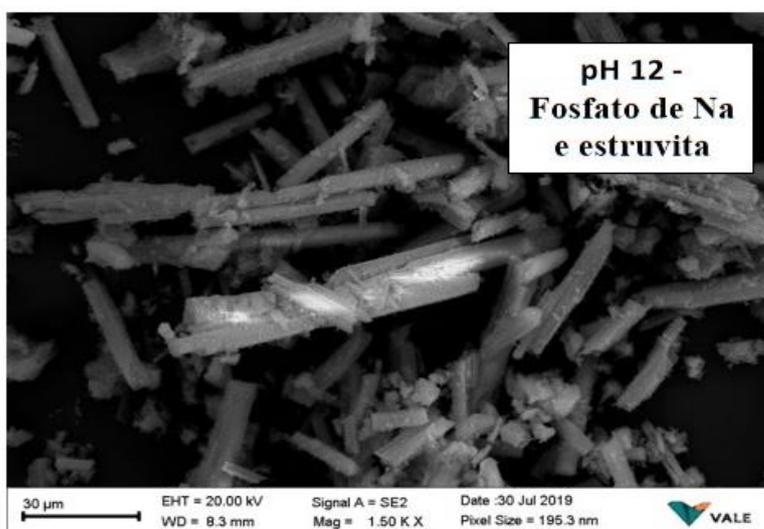
A Figura 5.16 compara as estruturas produzidas a pH igual a 10, 11 e 12, sendo possível observar que o tamanho dos cristais diminui com o aumento do pH e que a condição de pH = 11, conc. de P = 200 mg L⁻¹ e RM = 1:1:1,5 produziu morfologia distinta das demais condições apresentadas, provavelmente pela presença da fase fosfato de magnésio, o que produziu cristais muito finos, alongados e com partículas finas sobre a sua superfície.



Conc.P 300
RM 1:1:2



Conc.P 200
RM 1:1:1,5



Conc.P 300
RM 1:1:2

Figura 5.16 - Imagens de MEV comparativa das condições três condições de pH, concentração de P (Conc.P) em mg L^{-1} e razão molar (RM).

5.1.3 Análise Estatística e Modelo de Predição

A análise estatística dos resultados foi realizada utilizando o software Statistica 10 (STATSOFT, Inc. 2010) considerando o nível de significância $\alpha = 0,05$ (confiança 95%) a proposição de um modelo polinomial completo de grau um, com interação entre três fatores para ajuste dos dados e determinação do erro puro para as respostas.

Visando a otimização da precipitação de estruvitas e seus análogos foi realizado um planejamento experimental, com base em um fatorial completo 2^3 duplicado e com quatro pontos centrais para complementar e possibilitar melhorar avaliação do erro experimental, o que permitiu construir modelos polinomiais de primeiro grau, equação 5.1, em que y são as respostas analisadas (variáveis dependentes) e X_1 , X_2 e X_3 (pH, concentração de fósforo e razão molar) são as variáveis operacionais (variáveis independentes).

$$Y = \beta_0 + \underbrace{\beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3}_{\beta} + \underbrace{\beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3}_{\beta} \quad (5.1)$$

β - Coeficientes de regressão lineares

β - Coeficientes de regressão de interação

Para otimizar as respostas foi utilizada a metodologia de superfície de resposta. As variáveis operacionais estudadas foram: pH (10, 11 e 12), concentração de fósforo - CF (100, 200 e 300 mg L⁻¹) e razão molar Mg:P:N – RM (1:1:1; 1:1:1,5; 1:1:2). As respostas analisadas foram: ΔH (J g⁻¹) (DSC), % T – IR (IV) e Δm (%) (TG).

Para otimizar as respostas foi utilizada a metodologia de superfície de resposta e a função de desejabilidade global. Os aspectos desejáveis foram:

- ΔH : Entalpia da energia liberada pelo pico endotérmico que caracteriza o evento principal de colapso da estrutura da estruvita em J g⁻¹;
- % T: Intensidade (% transmitância) baixas relacionadas a posição aproximada de 1030 cm⁻¹, correspondente a banda de estiramento simétrico da ligação P–O do PO₄³⁻;
- Δm (%): Perda de massa da amostra (a perda de massa teórica da estruvita é de 50% segundo Hövelmann 2019).

A matriz experimental padrão com as respostas para as variáveis térmicas descritas são apresentadas na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Matriz experimental do planejamento fatorial 2^3 : fatorial duplicado e 4 pontos centrais.

Ensaio ⁽ⁿ⁾	Fatores			Respostas		
	X ₁	X ₂	X ₃	ΔH (J g ⁻¹)	% T - IR	Δm (%)
1 ⁽¹⁹⁾	-1	-1	-1	-529,6	4,903	-32,59
2 ⁽¹⁷⁾	+1	-1	-1	-427,2	4,554	-41,76
3 ⁽¹⁵⁾	-1	+1	-1	-880,9	0,831	-41,65
4 ⁽¹⁸⁾	+1	+1	-1	-669,3	4,403	-39,33
5 ⁽⁴⁾	-1	-1	+1	-840,5	0,705	-47,83
6 ⁽¹⁶⁾	+1	-1	+1	-226,6	8,448	-46,95
7 ⁽¹⁴⁾	-1	+1	+1	-1128	1,243	-50,18
8 ⁽¹⁰⁾	+1	+1	+1	-718,9	1,078	-42,92
9 ⁽⁶⁾	-1	-1	-1	-528	5,403	-45,30
10 ⁽²⁾	+1	-1	-1	-407,2	8,423	-44,34
11 ⁽⁹⁾	-1	+1	-1	-943,1	0,676	-44,07
12 ⁽⁵⁾	+1	+1	-1	-698,5	2,872	-41,9
13 ⁽³⁾	-1	-1	+1	-725,6	2,097	-45,86
14 ⁽¹³⁾	+1	-1	+1	-221	7,729	-40,50
15 ⁽⁷⁾	-1	+1	+1	-1086	1,485	-52,31
16 ⁽¹¹⁾	+1	+1	+1	-670	0,553	-41,55
17 ⁽⁸⁾	0	0	0	-633,3	4,141	-39,49
18 ⁽¹⁾	0	0	0	-644,9	1,702	-41,27
19 ⁽¹²⁾	0	0	0	-650	0,409	-44,58
20 ⁽²⁰⁾	0	0	0	-691,7	1,185	-42,23

(n): Ordem na qual os ensaios foram realizados.

Uma transformação dos dados foi necessária quando algum dos requisitos para o emprego da estatística paramétrica (p. ex.: normalidade da distribuição dos erros, homogeneidade das variâncias, e aditividade dos efeitos dos fatores de variação) não puder ser preenchido pelos dados brutos obtidos na experimentação, pode-se utilizar o recurso da transformação dos dados antes de optar pela aplicação da estatística não-paramétrica (Campos 1997).

Esse recurso foi utilizado devido aos altos valores de resíduos apresentados pela variável de ΔH (J g⁻¹) do DSC, que foram transformados em dados de raiz quadrada e as outras variáveis em logaritmos, a partir de funções no programa STATISTICA. Após o processamento dos

dados, eles foram novamente convertidos aos valores originais utilizando as seguintes fórmulas matemáticas:

$$DSCT = \text{Sqvr}(-DSC)$$

$$IRT = \ln(-IR)$$

$$TGT = \ln(-TG)$$

5.1.3.1 Teste de significância estatística: análise dos efeitos principais e interações

A análise e tratamento dos dados, ΔH (J g^{-1}), % T – IR e Δm (%), obedeceram a sequência: a) quantificação dos efeitos das variáveis de entrada nas respostas; b) análise de regressão e cálculo dos coeficientes dos modelos propostos; c) análise da qualidade dos modelos; d) análise e interpretação das superfícies de resposta e curvas de nível e otimização experimental por meio da função desejabilidade global.

Para as respostas de ΔH (J g^{-1}), % T – IR e Δm (%), foram determinados os resultados, onde os efeitos das variáveis isoladas e combinadas, são apresentados nas Tabelas 5.5, 5.6 e 5.7.

Tabela 5.5 - Efeitos estimados para resposta ΔH (DSCT).

FATOR	EFEITOS	ERRO PURO	T(11)	P
Media	25,348	0,1397	181,398	0,000
(1) X ₁	-6,636	0,3125	-21,236	0,000
(2) X ₂	7,405	0,3125	23,698	0,000
(3) X ₃	0,694	0,3125	2,222	0,048
1 by 2	1,152	0,3125	3,688	0,004
1 by 3	-3,327	0,3125	-10,649	0,000
2 by 3	0,942	0,3125	3,016	0,012
1*2*3	1,889	0,3125	6,046	0,0001

Tabela 5.6 - Efeitos Estimados para resposta % T – IR (IRT2).

FATOR	EFEITOS	ERRO PURO	T(11)	P
Media	0,739	0,133	5,553	0,000
(1)X1	0,768	0,298	2,580	0,026
(2)X2	-1,180	0,298	-3,965	0,002
(3)X3	-0,527	0,298	-1,772	0,104
1 by 2	-0,272	0,298	-0,913	0,381
1 by 3	-0,103	0,298	-0,347	0,735
2 by 3	0,061	0,298	0,205	0,841
1*2*3	-0,958	0,298	-3,219	0,008

Tabela 5.7 - Efeitos estimados para resposta % Δm (PMT).

FATOR	EFEITOS	ERRO PURO	T(11)	P
Media	3,764	0,019	196,842	0,000
(1)X1	-0,051	0,043	-1,201	0,255
(2)X2	0,027	0,043	0,633	0,540
(3)X3	0,107	0,043	2,512	0,029
1 by 2	-0,072	0,043	-1,690	0,119
1 by 3	-0,081	0,043	-1,895	0,085
2 by 3	0,002	0,043	0,041	0,968
1*2*3	0,011	0,043	0,265	0,796

A partir dos dados apresentados na Tabela 5.5 (resposta ΔH), foi possível observar, com base na estatística p (p-valor), que todos os efeitos foram significativos, tanto individualmente, quanto combinados entre si apresentando resultado excelente ($R^2 = 99,02\%$).

Para Tabela 5.6 que trata da resposta % T – IR, foi possível o observar, com base na estatística p (p-valor), que os efeitos foram significativos apenas para as variáveis pH e concentração de fósforo individualmente, porém não significativo quando combinadas essas duas variáveis entre si. A variável razão molar não apresenta efeitos significativos tanto individualmente, quanto combinada com as outras variáveis entre si. A interação entre as três variáveis porém é significativa. Os efeitos para a resposta ΔH , apresentando resultado positivo de ($R^2 = 73,01\%$).

A análise da Tabela 5.7 que trata da resposta % T – IR, foi possível o observar, com base na estatística p (p-valor), que os efeitos foram significativos apenas para variável razão

molar individualmente, e não significativo quando combinados entre si. Os efeitos para a resposta % T – IR, apresentando resultado de R^2 55,81%.

5.1.3.2 Teste de significância de significância estatística

Para a determinação da significância estatística dos efeitos das variáveis de entrada nas respostas ΔH ($J g^{-1}$), % T – IR e Δm (%) com mais propriedade, foi realizada uma análise de variância apresentada nas Tabelas 5.8, 5.9 e 5.10 com base na estatística p (p-valor).

Constatou-se que todas as variáveis de entrada X_1 , concentração de fósforo e razão molar afetam significativamente a resposta ΔH ($J g^{-1}$), ($p > 0,05$). Seguindo o mesmo critério, somente as variáveis pH, concentração de fósforo são estatisticamente significativas para %T – IR. E para resposta Δm (%), somente as a variável de entrada razão molar é estatisticamente significativa.

Observou-se também que para as resposta ΔH ($J g^{-1}$), % T – IR, e Δm (%) no modelo polinomial de primeira ordem proposto, não houve falta de ajuste pois o valor de F calculado ($F = 4,85$) menor que valor de F crítico, conforme valores tabelados em Box, Hunter e Hunter (2005).

Tabela 5.8 - ANOVA para ΔH ($J g^{-1}$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	P - Valor
(1) X_1	176,131	1	176,131	450,986	0,000
(2) X_2	219,335	1	219,335	561,610	0,000
(3) X_3	1,929	1	1,929	4,939	0,048
1 by 2	5,312	1	5,312	13,601	0,004
1 by 3	44,287	1	44,287	113,398	0,000
2 by 3	3,552	1	3,552	9,095	0,012
1*2*3	14,273	1	14,273	36,547	0,000
Falta de ajuste	0,289	1	0,289	0,740	0,408
Erro Puro	4,296	11	0,391		
Total SS	469,404	19			

Tabela 5.9 - ANOVA para variável ΔH ($J g^{-1}$).

Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	P-Valor
(1) X_1	2,358	1	2,358	6,657	0,0256
(2) X_2	5,567	1	5,567	15,717	0,002
(3) X_3	1,112	1	1,113	3,141	0,104
1 by 2	0,296	1	0,296	0,834	0,381
1 by 3	0,043	1	0,043	0,120	0,735
2 by 3	0,015	1	0,015	0,042	0,841
1*2*3	3,669	1	3,670	10,360	0,008
Falta de ajuste	0,932	1	0,933	2,632	0,133
Erro Puro	3,896	11	0,354		
Total SS	17,887	19			

Tabela 5.10 - ANOVA para variável % Δm .

Fonte de Variação	Soma quadrática	Graus de Liberdade	Média quadrática	F	P-Valor
(1) X_1	0,011	1	0,011	1,442	0,255
(2) X_2	0,003	1	0,003	0,401	0,540
(3) X_3	0,046	1	0,046	6,308	0,029
1 by 2	0,021	1	0,021	2,855	0,119
1 by 3	0,026	1	0,026	3,590	0,085
2 by 3	0,000	1	0,000	0,002	0,968
1*2*3	0,001	1	0,001	0,070	0,796
Falta de ajuste	0,004	1	0,004	0,615	0,450
Erro Puro	0,080	11	0,007		
Total SS	0,192	19			

5.1.3.3 Análise de regressão por mínimos quadrados: modelo de 1ª ordem

De acordo com as tabelas de análise de variância apresentadas anteriormente, os modelos lineares de 1ª ordem (equações 5.2, 5.3 e 5.4) foram estimados os coeficientes de regressão do modelo polinomial de 1ª ordem completo para as respostas ΔH ($J g^{-1}$), % T – IR, e Δm (%), com as variáveis independentes codificadas, posteriormente os valor médio dos modelos T- transformados, foram convertidos para os valores reais:

- **Modelo estadístico para ΔH ($J g^{-1}$)**

$$DSCT = 25,35 - 3,32 X_1 + 3,7 X_2 + 0,35 X_3 + 0,576 X_1 \cdot X_2 - 1,663 X_1 \cdot X_3 + 0,471 X_2 \cdot X_3 + 0,944 X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$DSCT = \sqrt{\Delta H} \quad DSCT = 25,35 \rightarrow 25,35 = \sqrt{\Delta H} \rightarrow \Delta H = 642,62$$

$$\Delta H (J g^{-1}) = 642,62 - 3,32 X_1 + 3,7 X_2 + 0,35 X_3 + 0,576 X_1 \cdot X_2 - 1,663 X_1 \cdot X_3 + 0,471 X_2 \cdot X_3 + 0,944 X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

(5.2)

- **Modelo estadístico para % T – IR**

$$IRT = 0,74 + 0,38 X_1 - 0,59 X_2 - 0,26 X_3 - 0,136 X_1 \cdot X_2 + 0,052 X_1 \cdot X_3 + 0,030 X_2 \cdot X_3 - 0,479 X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$IRT = \ln(\% T - IR) \quad IRT = 0,74 \rightarrow \ln(\% T - IR) = e^{0,74} \rightarrow \% T - IR = 2,09$$

$$\% T - IR = 2,09 + 0,38 X_1 - 0,59 X_2 - 0,26 X_3 - 0,136 X_1 \cdot X_2 + 0,052 X_1 \cdot X_3 + 0,030 X_2 \cdot X_3 - 0,479 X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

(5.3)

- **Modelo estadístico para Δm (%)**

$$TGT = 3,77 - 0,03 X_1 + 0,01 X_2 + 0,05 X_3 - 0,036 X_1 \cdot X_2 + 0,041 X_1 \cdot X_3 + 0,001 X_2 \cdot X_3 - 0,006 X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

$$TGT = \ln(\Delta m) \quad TGT = 3,77 \rightarrow \ln(\Delta m) = e^{3,77} \rightarrow \Delta m = 43,38$$

$$\Delta m (\%) = 43,38 - 0,03 X_1 + 0,01 X_2 + 0,05 X_3 - 0,036 X_1 \cdot X_2 + 0,041 X_1 \cdot X_3 + 0,001 X_2 \cdot X_3 - 0,006 X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

(5.4)

Nas Tabelas 5.11, 5.12 e 5.13 são apresentados os coeficientes do modelo proposto para as respostas ΔH ($J g^{-1}$), % T – IR, e Δm (%), e os correspondentes erros padrão, obtidos por análise de regressão.

Tabela 5.11 - Coeficiente de Regressão ΔH .

FATOR	EFEITO	ERRO PURO
Media	25,34847	0,140
(1)X ₁	-3,31786	0,156
(2)X ₂	3,70249	0,156
1 by 2	0,34721	0,156
1 by 3	0,57618	0,156
2 by 3	-1,66371	0,156
1*2*3	0,47117	0,156

Tabela 5.12 - Coeficiente de Regressão % T – IR.

FATOR	EFEITO	ERRO PURO
Media	0,738917	0,133
(1)X ₁	0,383867	0,149
(2)X ₂	-0,589836	0,149
1 by 2	-0,263679	0,149
1 by 3	-0,135899	0,149
2 by 3	-0,051652	0,149
1*2*3	0,030560	0,149

Tabela 5.13 - Coeficiente de Regressão % Δm .

FATOR	EFEITO	ERRO PURO
Media	3,764	0,019
(1)X ₁	-0,026	0,021
(2)X ₂	0,014	0,021
(3)X ₃	0,054	0,021
1 by 2	-0,036	0,021
1 by 3	-0,041	0,021
2 by 3	0,001	0,021
1*2*3	0,006	0,021

Para as respostas estudadas foram obtidos os valores R^2 (%), e erro puro, apresentados na Tabela 5.14. Os coeficientes de determinação R^2 (%) obtidos indicaram que as equações de regressão dos modelos propostos são do tipo: normais, aleatórios e preditivas

Tabela 5.14 - Qualidade do modelo.

	R² (%)	Erro Puro	Distribuição dos Resíduos	Diagnóstico do Modelo
ΔH	99,02	0,390	Aleatória	Preditivo
% T – IR	73,01	0,354	Aleatória	Preditivo
Δm	55,81	0,007	Aleatória	Preditivo

5.1.3.4 Análise de superfície e contornos

- Variável ΔH

A superfície de resposta para ΔH gerada a partir do modelo de primeira ordem ajustado aos dados experimentais e equações lineares são ilustradas nas Figuras 5.17 a 5.20, respectivamente. A ΔH máxima está próxima de 32, para o produto de síntese obtido sob a condição de pH = 10 ($X_1 = -1$) e conc. de P = 300 mg L⁻¹ ($X_2 = 1$).

Conseqüentemente, a otimização de fatores que influenciam a recuperação química de P revelou que a molaridade e a quantidade de ácido são fatores significativos, e a recuperação mais alta de P (95%) foi alcançada com H₂SO₄ 2M e 1,25 kg de H₂SO₄ / kg de cinza. Além disso, a aplicação de P recuperado no processo de precipitação de estruvita mostrou alta eficiência de NH₄ e N remoção. Paralelamente, uma melhoria significativa foi alcançada misturando MgO com o P recuperado, o que aumentou a reatividade de MgO.

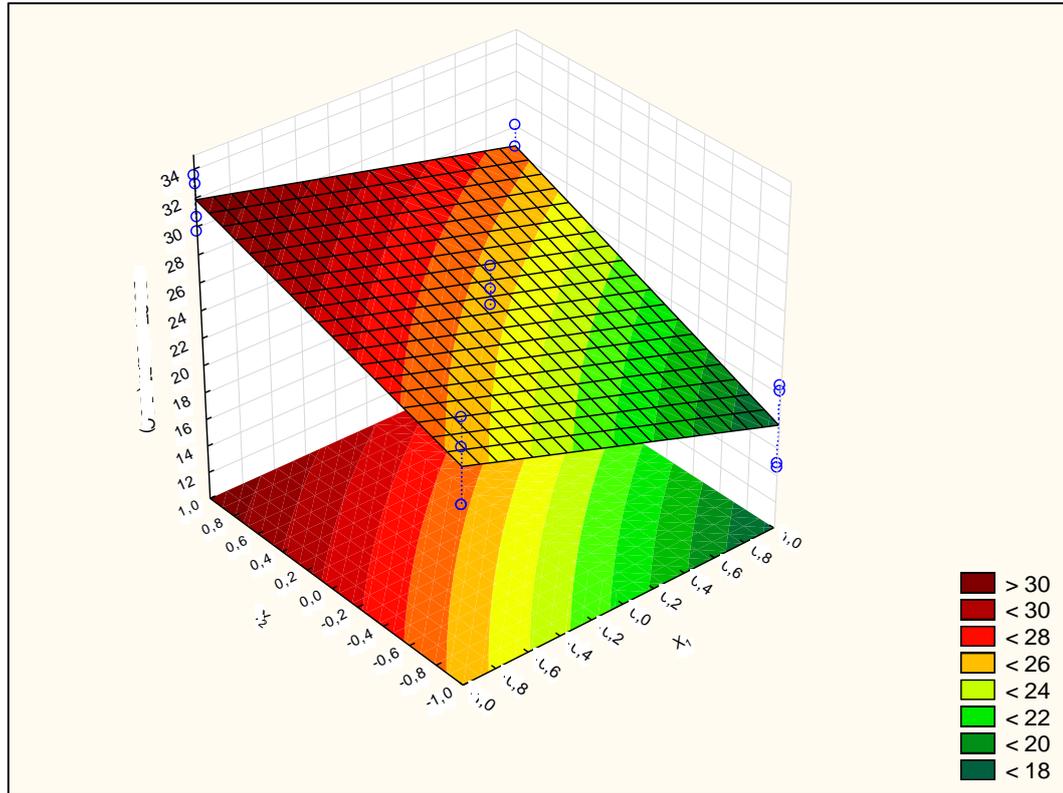


Figura 5.17 - Superfície de resposta para ΔH .

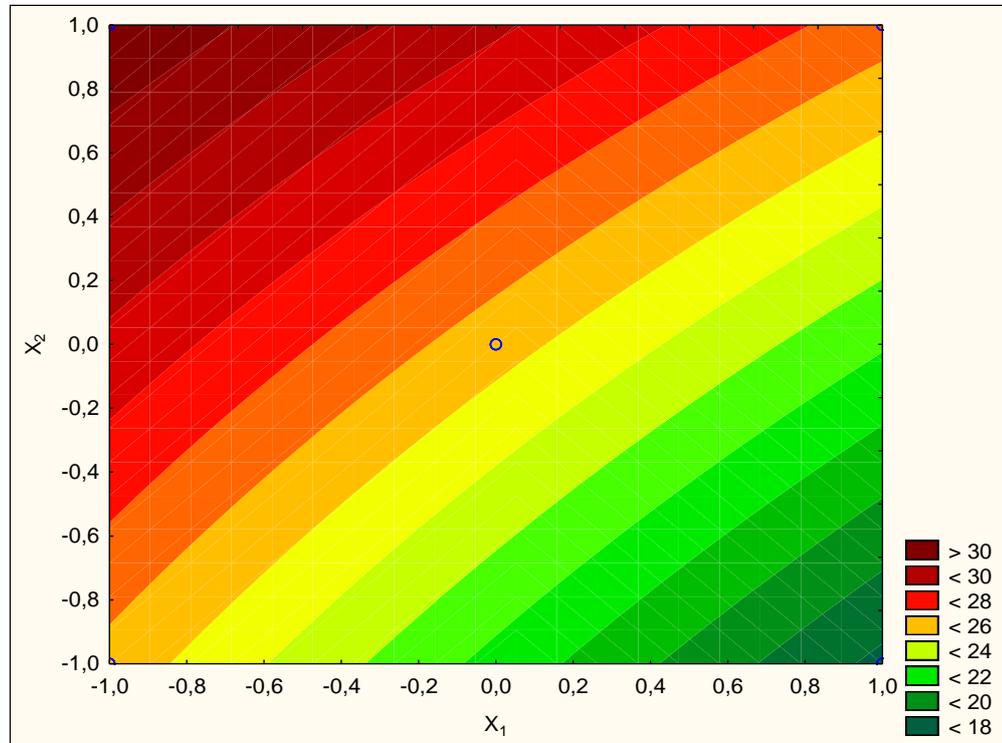


Figura 5.18 - Gráficos de contorno para ΔH .

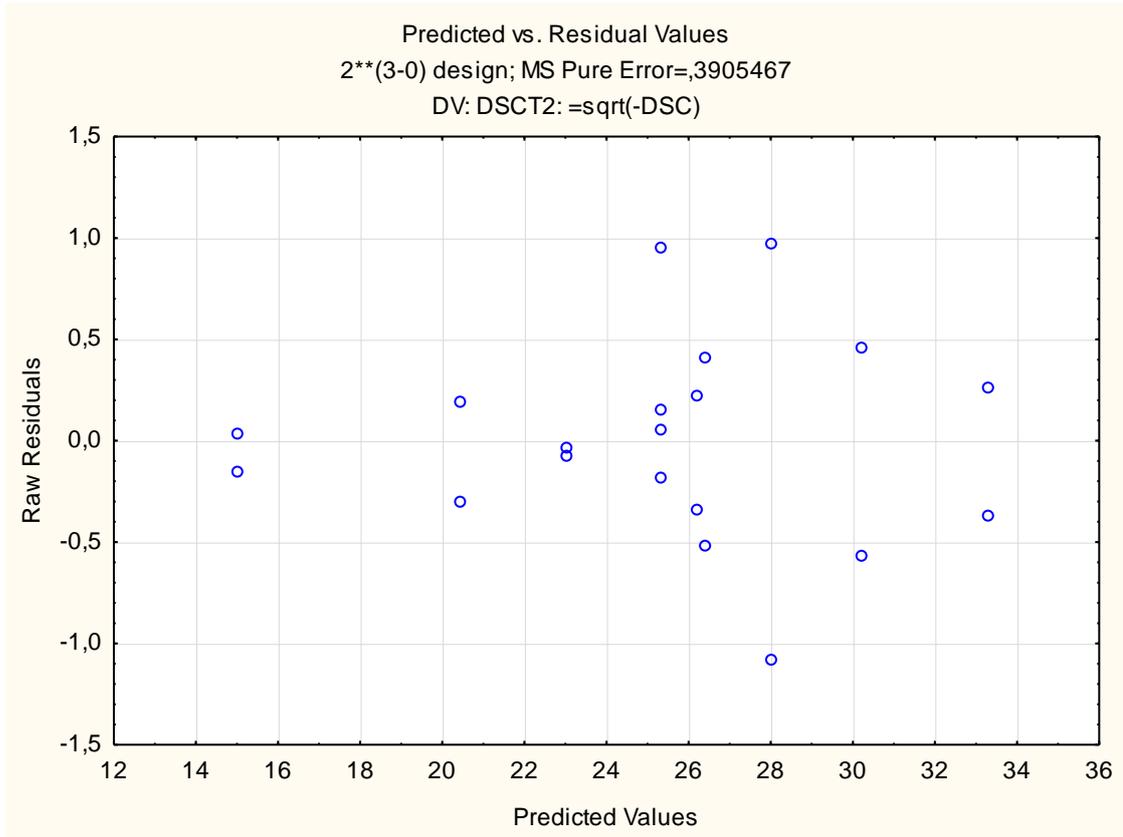


Figura 5.19 – Predito vs valores residuais de ΔH .

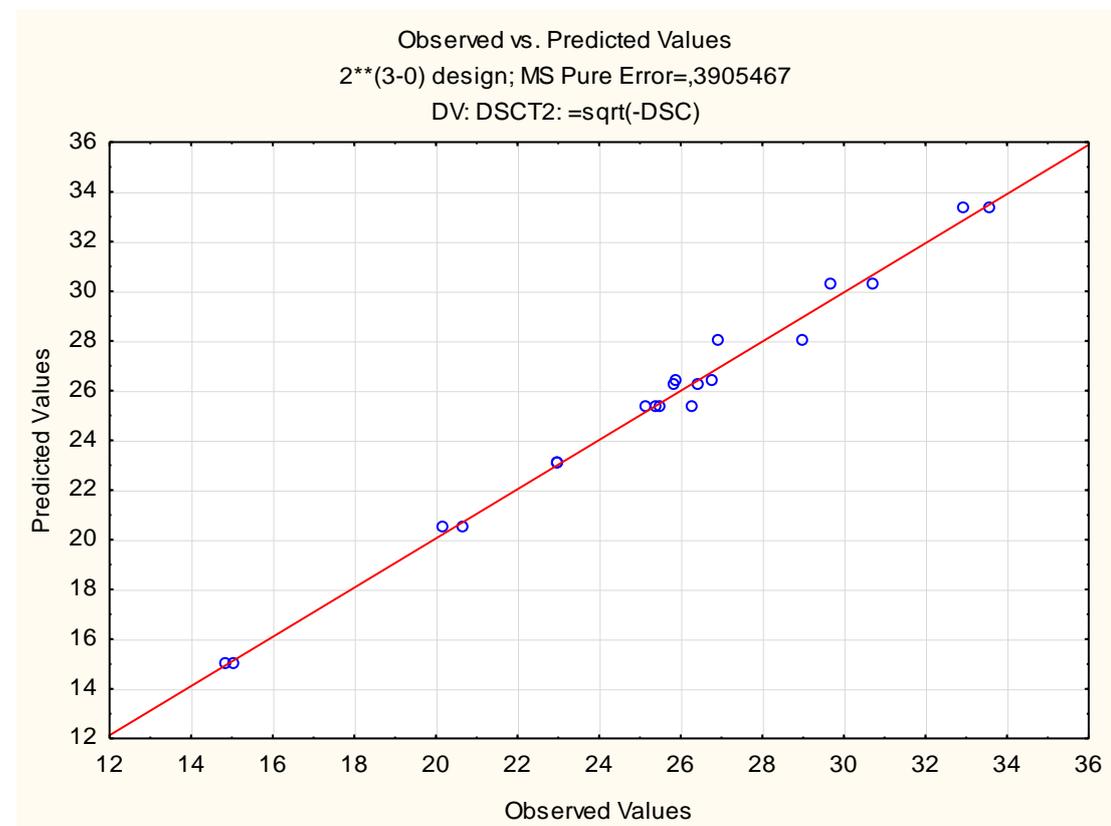


Figura 5.20 – Observado vs valores Preditos de ΔH .

- Variável % T – IR

A superfície de resposta para % T – IR, gerada a partir do modelo de se primeira ordem ajustado aos dados experimentais e funções lineares, estão representadas nas Figuras 5.21 a 5.24. No produto de síntese sob condição pH = 10 ($X_1 = -1$) e conc. de P = 300 mg L⁻¹ ($X_2 = 1$) % T – IR está próxima ao mínimo de 0,64 a 1,77.

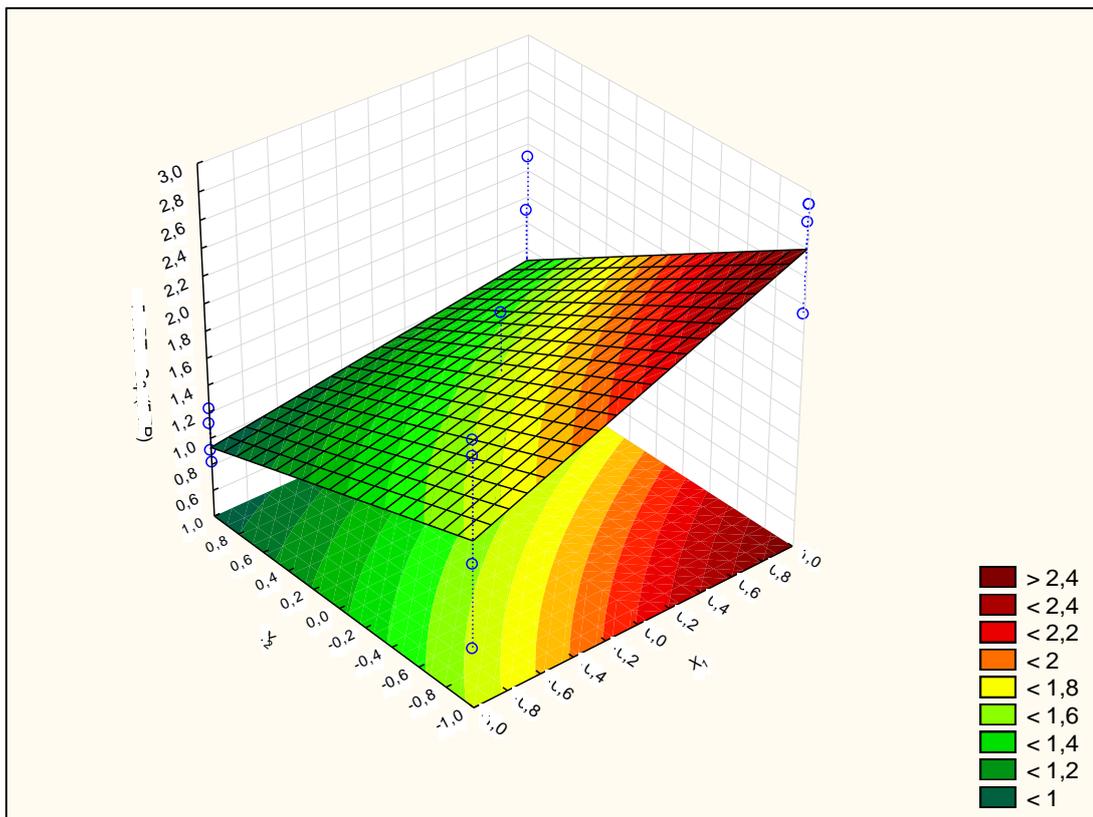


Figura 5.21 - Superfície de resposta para % T – IR.

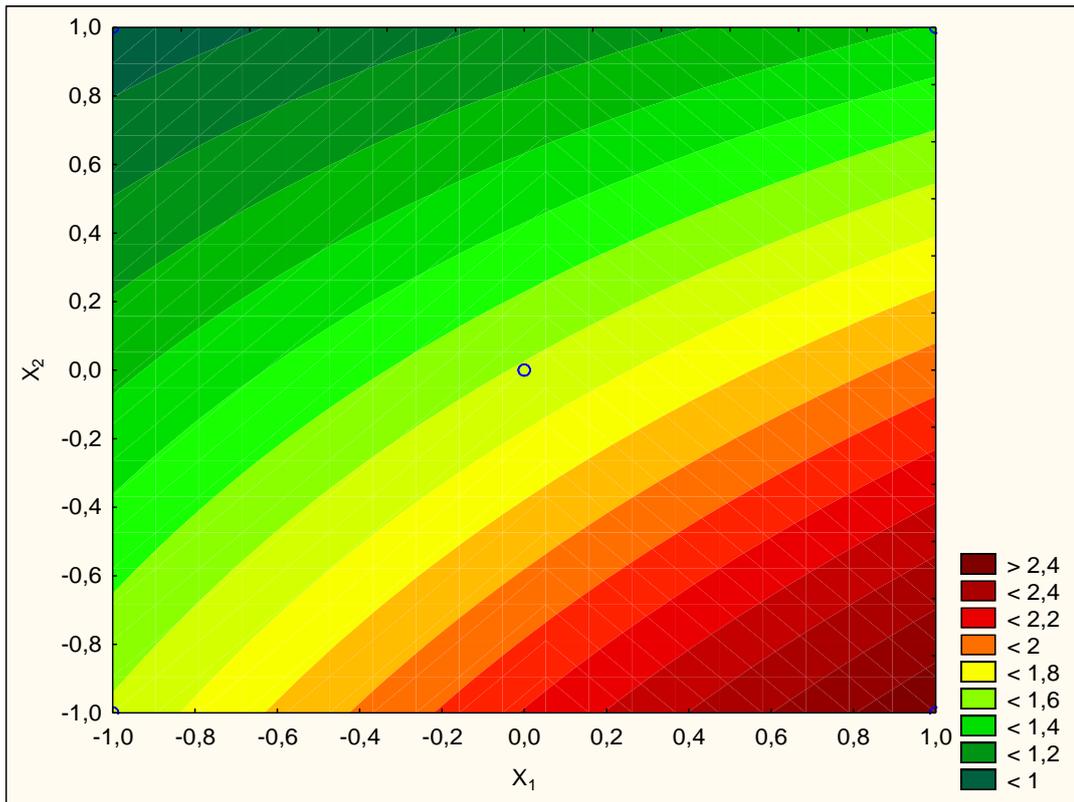


Figura 5.22 - Gráficos de contorno para %T – IR

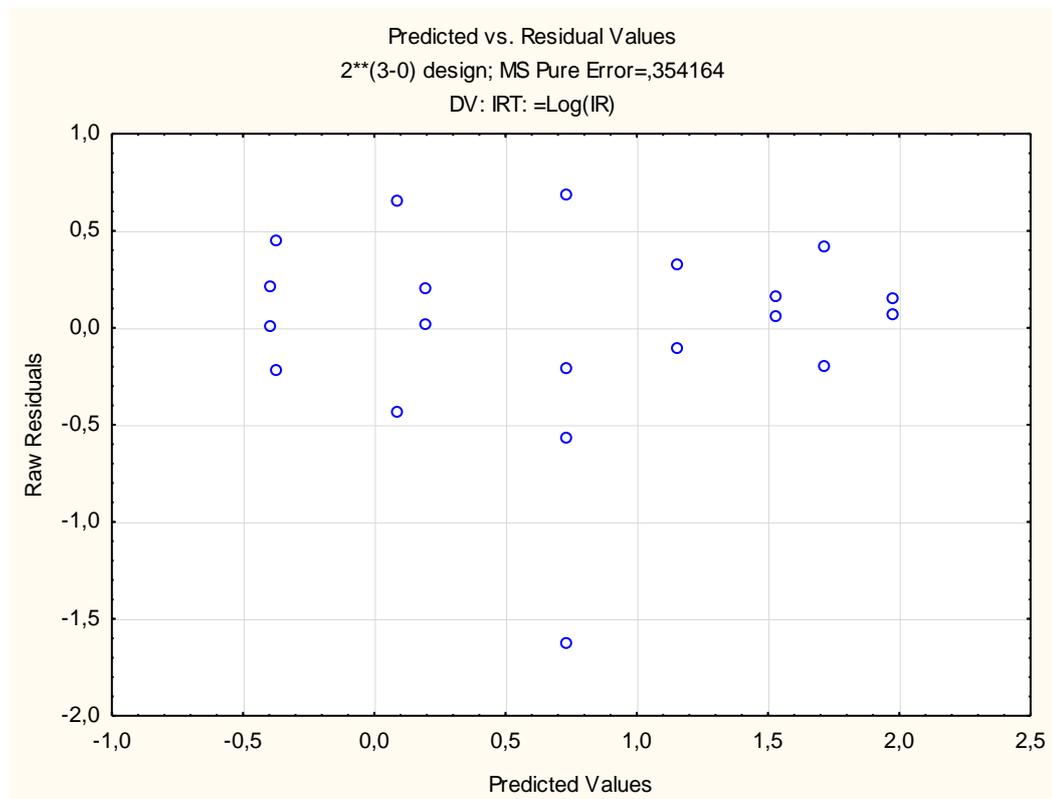


Figura 5.23 – Predito vs valores residuais de % T – IR.

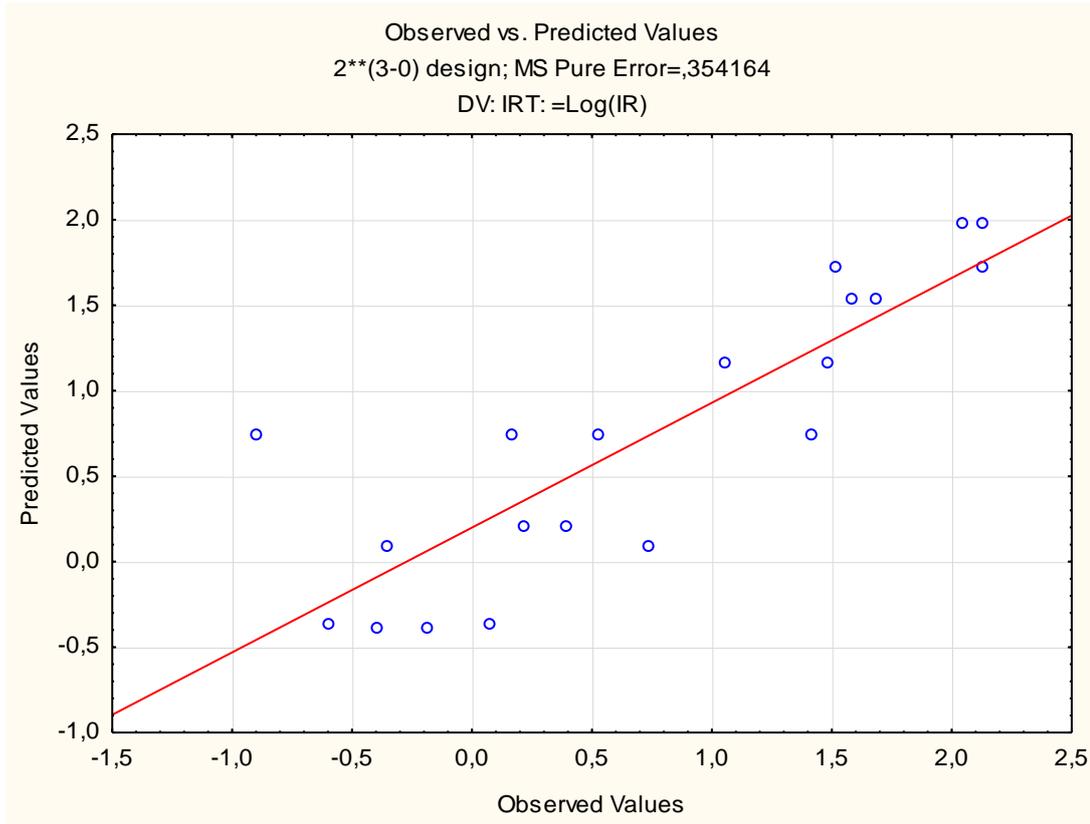


Figura 5.24 – Observado vs valores Preditos de % T – IR.

- Variável Δm

A superfície de resposta para Δm , gerada a partir do modelo de se primeira ordem ajustado aos dados experimentais e funções lineares, são apresentadas nas Figuras 5.25 a 5.28. Uma Δm máxima de 3,96 foi observada no produto de síntese sob condição de pH = 10 ($X_1 = -1$) e conc. de P = 300 mg L⁻¹ ($X_2 = 1$).

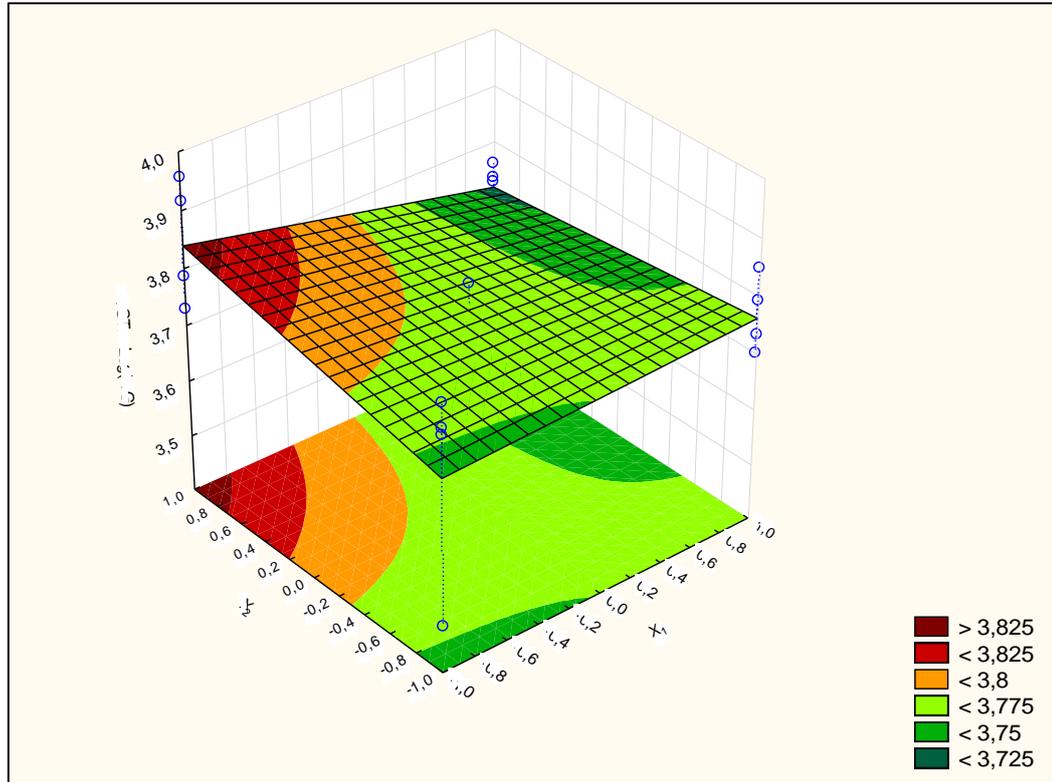


Figura 5.25 - Superfície de resposta para Δm .

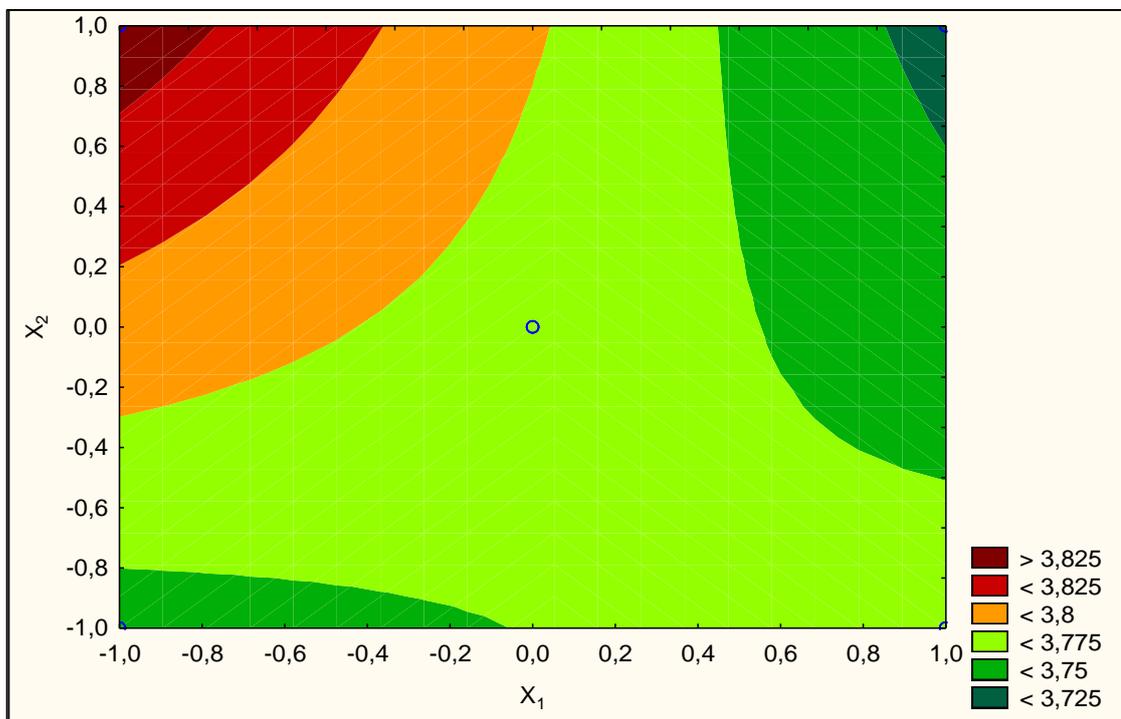


Figura 5.26 - Gráficos de contorno para Δm

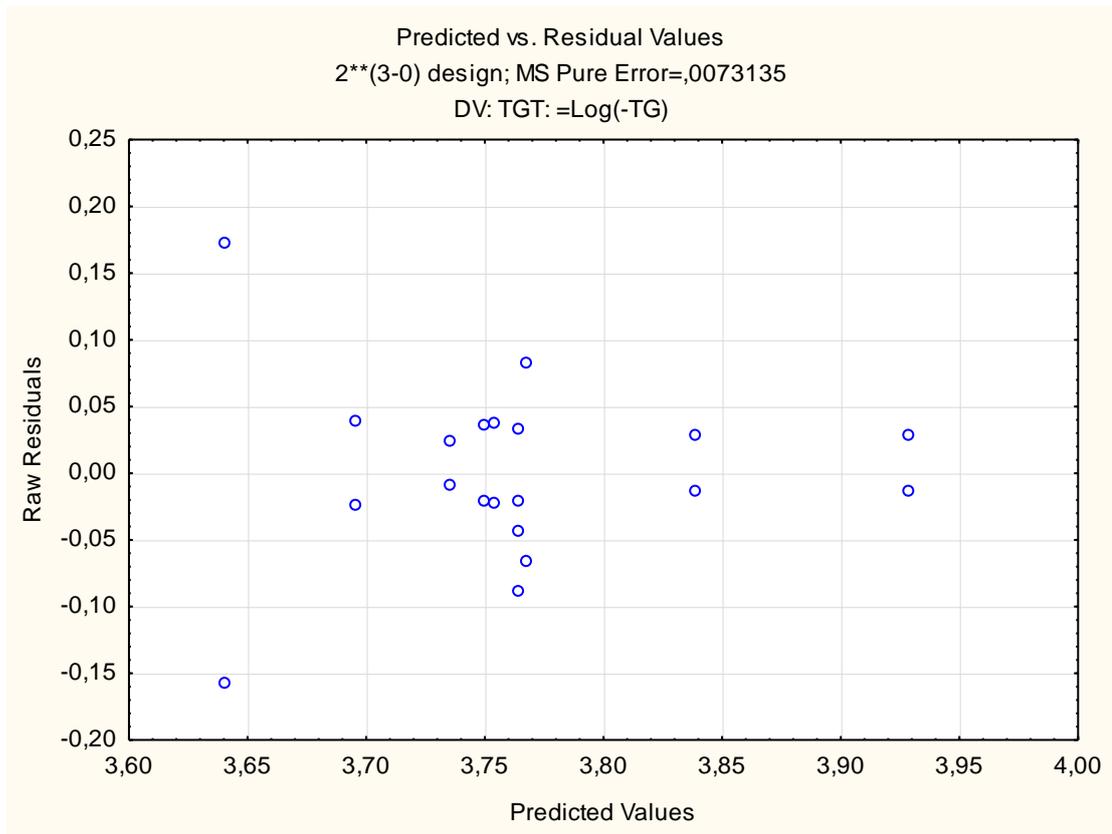


Figura 5.27 – Predito vs valores residuais de Δm .

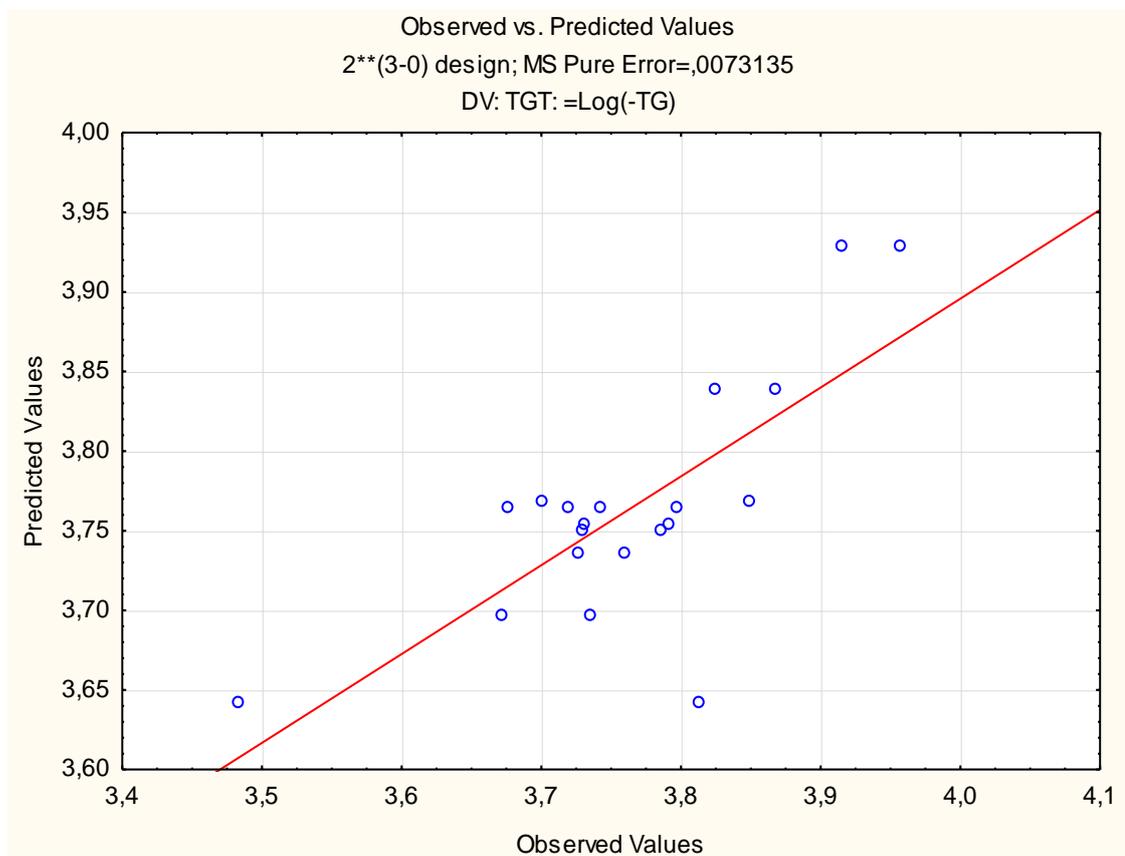


Figura 5.28 – Observado vs valores Preditos de Δm .

5.1.3.5 Otimização por meio da função desejabilidade

A função desejabilidade global (Derringer & Suich, 1980) foi analisada por meio do programa Statistica 10.0, utilizando-se uma grade de 30 pontos para cada uma das três variáveis independentes, ou seja, os valores das respostas e respectivas desejabilidades foram calculados em 302 combinações de níveis para os fatores e os expoentes s e t iguais a 5. A Tabela 5.15 mostra atribuição dos valores na otimização realizada.

Tabela 5.15 - Valores atribuídos na otimização via função desejabilidade.

Valores atribuídos durante a otimização	Variáveis de resposta					
	Transformadas				Reais	
	DSCT	IRT	TGT	ΔH	% T - IR	Δm
Baixa	14,61 (0)	-0,89 (1)	3,48 (0)	-213,60	0,41	-52,31
Meio	-24,10 (0)	0,62 (1)	3,72 (0)	-670,80	4,43	-42,45
Alta	33,58 (1)	2,13 (0)	3,96 (1)	-1128,00	8,44	-32,59

(0): valores considerados inaceitáveis; (1): valores considerados desejáveis.

Os gráficos da função desejabilidade para a otimização das respostas, apresentados na Figura 5.29, mostram que a função desejabilidade atende de forma excelente às características previamente estabelecidas, o que é comprovado pelo resultado da desejabilidade global (D) igual a 0,9999. Assim, a função consegue especificar níveis para cada variável de entrada que possibilitam a maximização do processo de síntese de estruvita. Segundo a escala de desejabilidade (Lazic 2004), a estimativa padrão ficou dentro da faixa 1,00–0,80 com desejabilidade classificada o produto como aceitável e excelente.

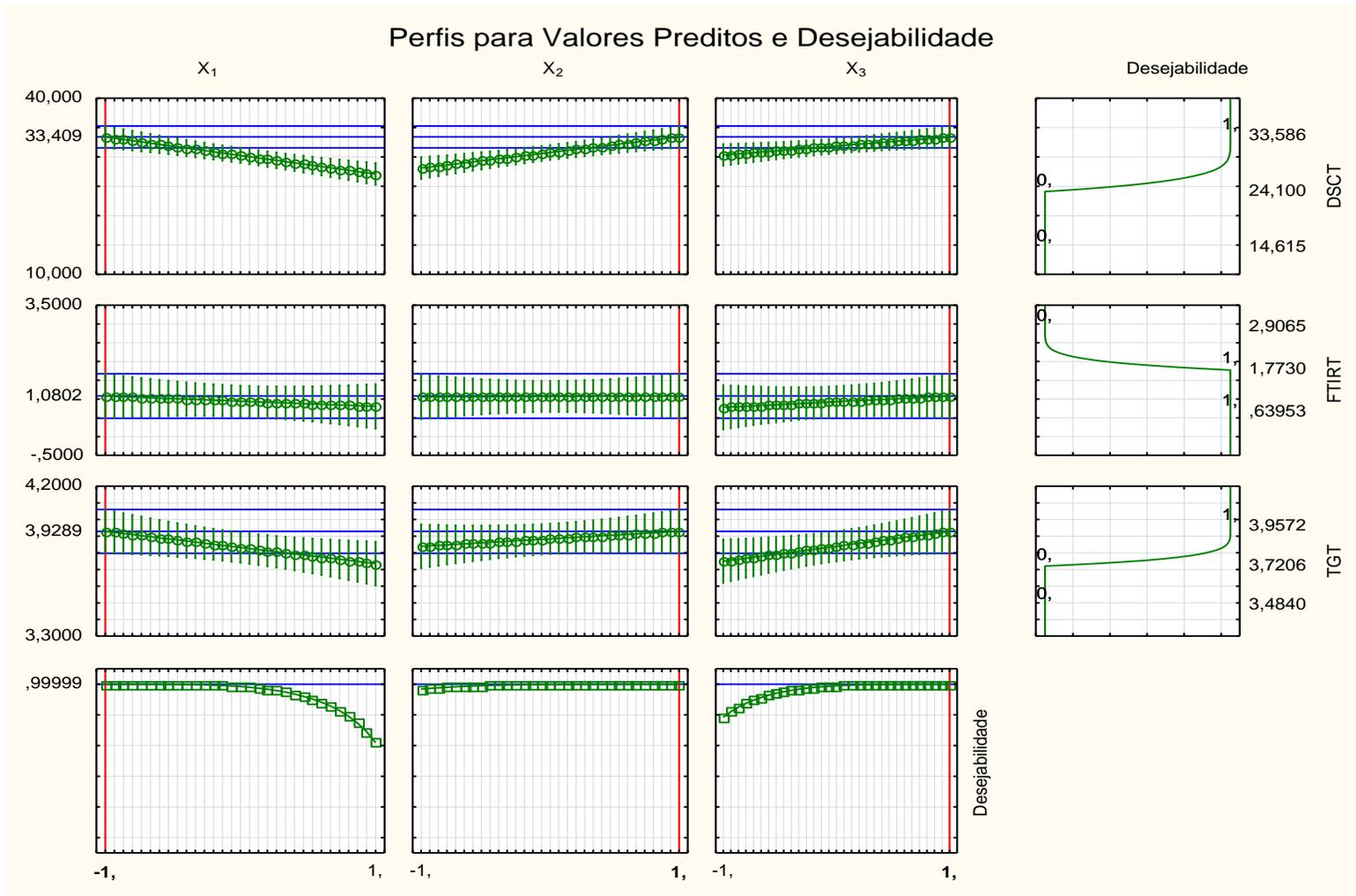


Figura 5.29 – Perfis para valores preditos e desejabilidade para as respostas ΔH , % T – IR e Δ

5.1.3.6 Análise das respostas e condições de operação ótimas para precipitação de estruvita

As condições de síntese ótimas são aquelas com as quais se obtém a maior cristalinidade da estruvita precipitada, apresentadas na Figura 5.27 de forma codificada segundo o planejamento representam os valores reais de $\text{pH} = 10$, conc. de $\text{P} = 300 \text{ mg L}^{-1}$ e $\text{RM} = 1:1:2$, valores próximos aos que proporcionam o ponto ótimo obtido na análise de superfícies e contornos. A partir dos resultados obtidos, pode afirmar que a aplicação da metodologia de superfícies de resposta no processo de síntese de estruvita pode útil para a otimização das variáveis de resposta avaliadas. A identificação do valor das componentes resulta em melhor produto de síntese de acordo com os critérios pré-estabelecidos (domínio experimental), constituindo-se em uma importante ferramenta no desenvolvimento do estudo em questão.

- Cálculo do pH:

$$X_1 = \frac{\text{pH} - \left(\frac{\text{pH}^{-1} + \text{pH}^{+1}}{2} \right)}{\left(\frac{\text{pH}^{-1} + \text{pH}^{+1}}{2} \right)} = \frac{\text{pH} - \left(\frac{12 + 10}{2} \right)}{\frac{12 - 10}{2}}$$

pH = 10

- Concentração de Fósforo (mg L^{-1}):

$$X_2 = \frac{CF - \left(\frac{300 + 100}{2} \right)}{\frac{300 - 100}{2}} = \frac{CF - 200}{100}$$

$$X_2 = \frac{CF - \left(\frac{300 + 100}{2} \right)}{\frac{300 - 100}{2}} = \frac{CF - 200}{100}$$

CF = 200

- Razão Molar (Mg:P:N)

$$X_3 = \frac{RM - \frac{2+1}{2}}{\frac{2-1}{2}} = \frac{RM - 1,5}{0,5}$$

$$0,5 + 1,5 = RM$$

$$RM = 1:1:2$$

5.2 CARACTERIZAÇÃO CRISTALOQUÍMICA E QUANTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Para uma análise com maior acurácia das fases da estruvita a partir da caracterização cristaloquímica e quantificação mineralógica, foi realizado um procedimento de síntese e caracterização entre duas condições de síntese estudadas, foi estabelecida a condição mais propícia para a precipitação de estruvita entre a condição 01 (A, B, C e D) com pH = 10 e concentração de fósforo igual a 300 mg L⁻¹, e a condição 02 (A, B, C e D) com pH = 12 e concentração de fósforo equivalente a 100 mg L⁻¹, ambas à temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) e com razão molar Mg: P: N igual a 1:1:2.

5.2.1 Caracterização dos produtos de síntese: DRX-Rietveld e FRX

Os resultados do DRX revelaram uma síntese bem-sucedida de estruvita na condição 01 e material amorfo na condição 02, para todas as repetições (A, B, C e D) (Figura 5.30). A região de 24 a 24,50° 2θ CoKα foi destacada na Figura 5.30 para enfatizar a diminuição gradual dos valores de *d* de NH₄⁺ por K⁺ na condição 01, sugerindo uma contração da cela unitária devido à substituição entre NH₄⁺ (1,40 Å) e o K⁺ (1,33 Å).

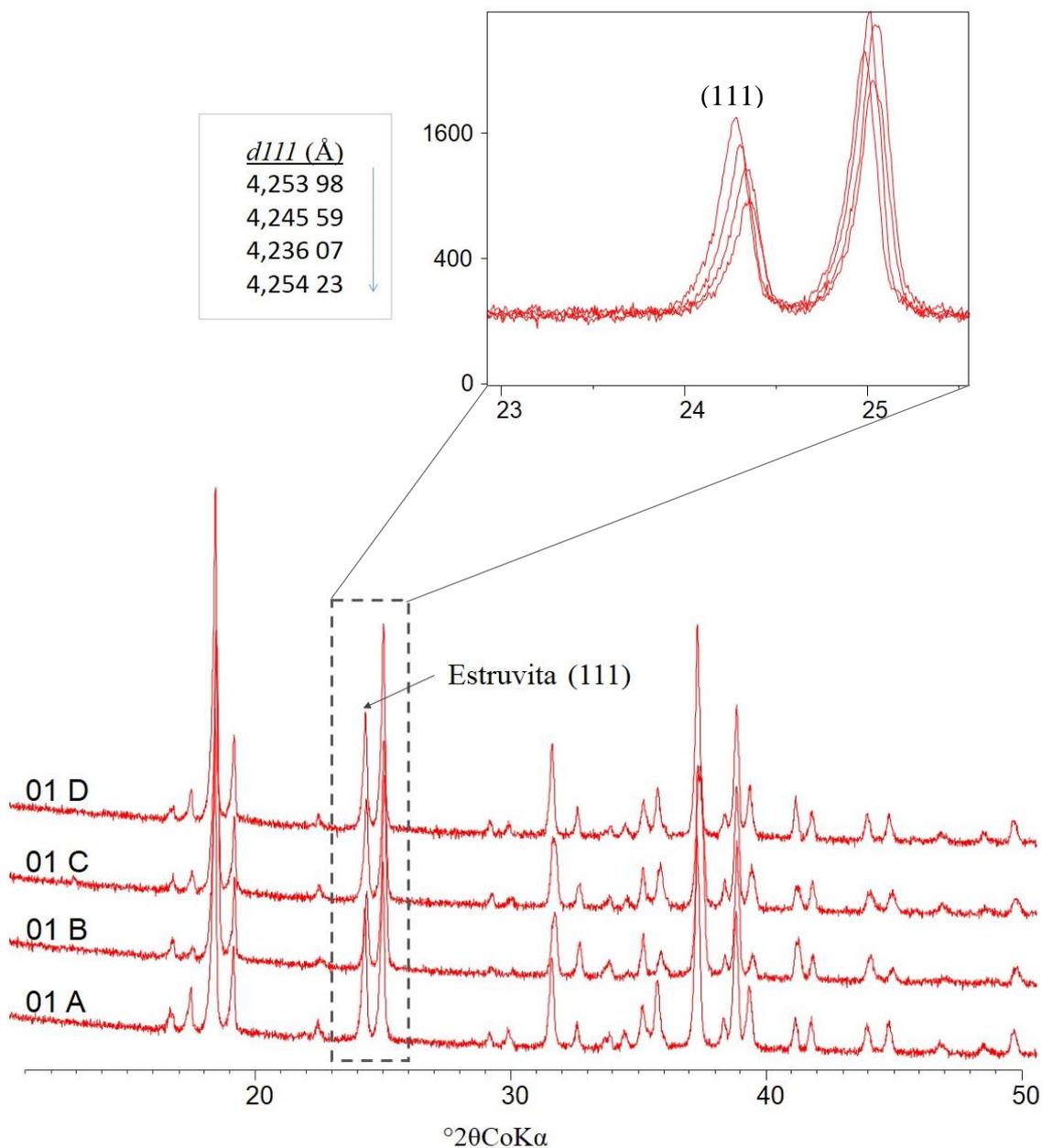


Figura 5.30 – Comparação dos padrões de DRX da condição 01. A região destacada 23-25,5 ° 2θ CoKα mostra uma diminuição no d_{111} provocada pelo aumento na substituição de NH_4^+ por K^+ na condição 01 (A, B, C e D).

Os resultados de XRF (Tabela 5.16) sugerem a mesma tendência de substituição de NH_4^+ por K^+ , conforme observado nos resultados de DRX. O produto da condição 01 contém um teor mais alto de P_2O_5 (50,35%) e K_2O (9,13%) em comparação com o produto da condição 02, P_2O_5 (27,52%) e K_2O (0,66%).

Tabela 5.16 - Composição química dos produtos da síntese por FRX (% em massa).

Componente	Condição 01					Condição 02				
	A	B	C	D	Média e DP	A	B	C	D	Média e DP
LOI	11,65	10,65	10,79	9,59	10,67 ± 0,84	10,86	8,75	11,21	10,6	10,36 ± 0,95
MgO	28,89	28,24	29,82	30,52	29,37 ± 1,01	54,2	52,7	50,83	52,09	52,46 ± 1,21
P ₂ O ₅	46,91	48,53	52,1	53,85	50,35 ± 3,19	27,04	33,81	25,08	24,13	27,52 ± 3,78
Na ₂ O	0,24	0,18	-	-	0,11 ± 0,12	3,59	2,33	3,15	2,44	2,88 ± 0,52
Cl	-	-	-	-	-	1,28	0,58	1,21	0,8	0,97 ± 0,29
CaO	0,37	0,32	0,25	0,31	0,31 ± 0,05	1,08	0,99	0,96	0,8	0,96 ± 0,10
SiO ₂	-	-	-	-	-	0,91	0,19	0,21	0,19	0,38 ± 0,31
K ₂ O	11,94	12,09	6,9	5,58	9,13 ± 3,38	0,88	0,65	0,65	0,47	0,66 ± 0,15
MnO	-	-	-	-	-	-	-	6,72	8,49	3,80 ± 3,85
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	-	0,14	-	-	-	0,04 ± 0,06
ZnO	-	-	0,15	0,14	0,07 ± 0,08	-	-	-	-	-

M: média; DP: desvio padrão; LOI: perda por ignição; -: abaixo do limite de detecção.

5.2.2 Refinamento Rietveld

Todos os difratogramas da condição 01 foram refinados e os resultados estão de acordo com o modelo de estruvita bifásico, com ~ 75% de análogo de estruvita e ~25% de estruvita. A qualidade do refinamento de Rietveld foi semelhante em todas as amostras, conforme mostrado na Tabela 5.18 (R_{Brag} <7% e χ^2 <2).

Duas fases foram inseridas no refinamento, estruvita (fase 1) e análogo de estruvita (fase 2). Os parâmetros refinados comuns para as duas fases em todas as réplicas da condição 01 foram os seguintes: fator de escala; deslocamento da amostra; ajuste de fundo de interpolação linear, com a inserção manual de 13 pontos em posições livres; função pseudo-Voigt com dois coeficientes de assimetria adicionais; parâmetros da cela unitária. A Tabela 5.17 resume os resultados do refinamento de Rietveld para posições atômicas permitidas.

Para a fase 1, uma direção de orientação preferida foi refinada no plano do eixo 'c' (001) e fator de temperatura global de 3,20. Para a fase 2, duas direções de orientação preferidas foram refinadas com fator de temperatura global de 0,27: 1ª) direção de hkl (001), e 2ª) direção do plano do eixo " b-z " (011). A Tabela 5.18 resume os resultados do refinamento de Rietveld para os seguintes parâmetros: porcentagem de estruvita e análogo de estruvita; fator de ocupação; dimensões da cela unitária; e índices de erro.

Tabela 5.17 - Posições atômicas permitidas.

Fases	Posições Atômicas Permitidas	M*
	y(P ₁). z (P ₁). y(Mg ₁). z (Mg ₁). y(O ₁). z(O ₁). y(O ₂).	
Estruvita	z(O ₂). y(O ₃). z(O ₃). y(O ₄). z(O ₄). y(O ₅). z(O ₅). y(O ₆). z(O ₆). y(O ₇). z(O ₇). y(N₁). z(N₁)	NH ₄ ⁺
Estruvita	y(P ₁). z (P ₁). y(Mg ₁). z (Mg ₁). y(O ₁). z(O ₁). y(O ₂)	
Análoga	z(O ₂). y(O ₃). z(O ₃). y(O ₄). z(O ₄). y(O ₅). z(O ₅). y(O ₆). z(O ₆). y(O ₇). z(O ₇). y(M). z(M)	NH ₄ ⁺ , K ⁺

*Sítio de ocupação, onde M(NH₄.K) foi usado constrained (soma igual a 1).

Tabela 5.18 - Resultados do refinamento Rietveld para a Condição 01.

Parâmetros	Condição 01			
	A	B	C	D
% massa				
Estruvita	18,3	20,3	30,7	26
Estruvita Análoga	81,7	79,7	69,3	74
Sítio de ocupação				
Estruvita	37	44	28	26
Análoga	63	56	72	74
Dimensões da cela unitária (Å)				
	6,91	6,91	7,00	6,99
Estruvita	6,16	6,16	6,14	6,14
	11,17	11,17	11,19	11,20
Estruvita	6,94	6,94	6,94	6,94
Análoga	6,94	6,94	6,14	6,14
	11,18	11,18	11,19	11,19
Índice de erro da fase (%)				
Estruvita	6,28	6,28	5,56	8,51
Estruvita	6,55	6,55	7,37	7,70
Análoga				
Índice Global de erro (%)				
R_{wp}	18,3	19,1	20,9	21,3
R_{exp}	15,5	14,8	15,9	15,9
χ^2	1,44	1,69	1,69	1,69

O índice de refinamento (critérios numéricos de qualidade) foi aprimorado e uma plotagem típica é exibida na Figura 5.31 que mostra que os difratogramas calculados e observados concordam e que o modelo exibe um bom ajuste no difratograma completo, como destacada na região destacada na Figura 5.31.

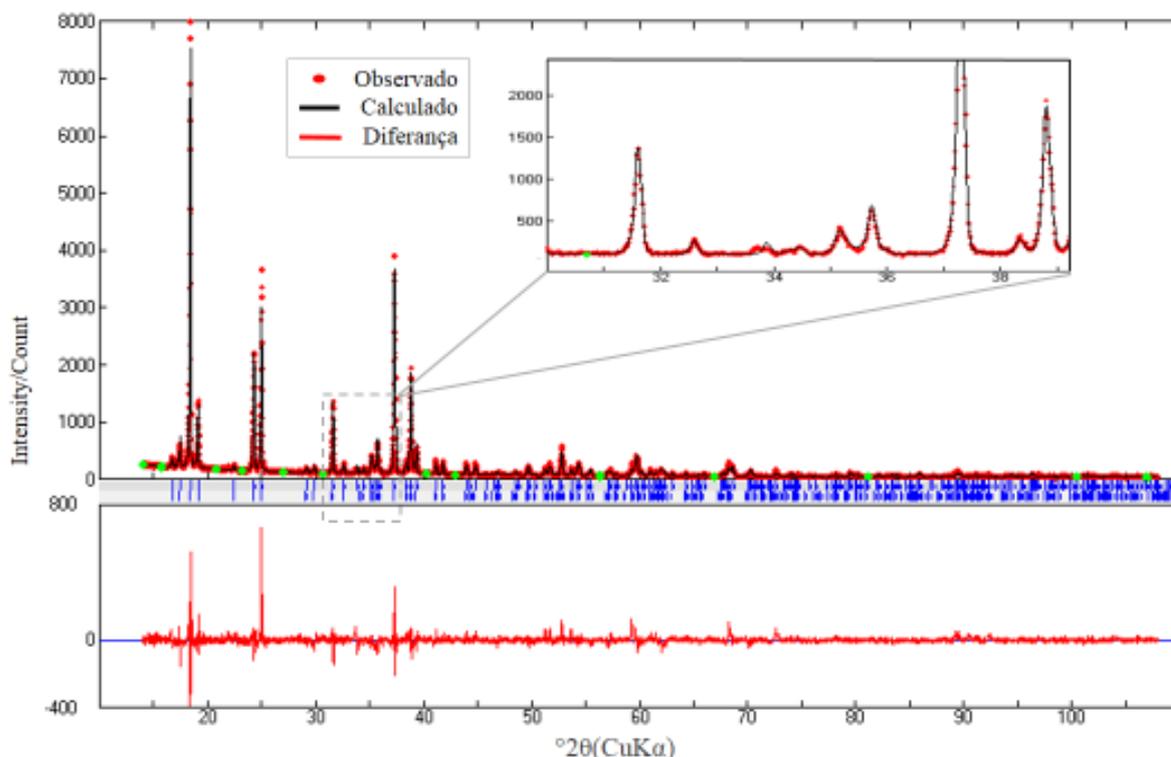


Figura 5.31 - Gráfico de refinamento de Rietveld da condição 01B e residual (curva de diferença entre as intensidades observadas e calculadas), com 79,66 % de estruvita análoga e 20,34 % de estruvita.

5.2.3 Caracterização dos produtos de síntese: MEV-EDS e DSC-TG

5.2.3.1 MEV-EDS

Os resultados MEV e seus padrões EDS associados aos produtos de síntese são mostrados na Figura 5.32 e na Tabela 5.19. Em geral, as imagens MEV, (Figuras 5.32 A e B e Figuras 5.32 A e B), revelam a forma bem definida dos cristais de estruvita e maior concentração de P na análise química pontual EDS.

Nas amostras amorfas (Figuras 5.32 C e D e 5.33 C e D) observadas, as superfícies estavam cobertas com pequenas partículas, provavelmente por causa da co-precipitação com

MgO não reagido. Essa observação também foi relatada por Darwish *et al.* (2017), Hövelmann *et al.* (2019), Hutnik *et al.* (2013) e Matynia *et al.* (2013). A Tabela 5.19, apresenta os resultados da análise pontual por EDS entre as condições 1 e 2 onde é possível observar maior concentração de P e K e ausência de Na na condição 01 e grande concentração de Mg e a presença de Na na condição 02.

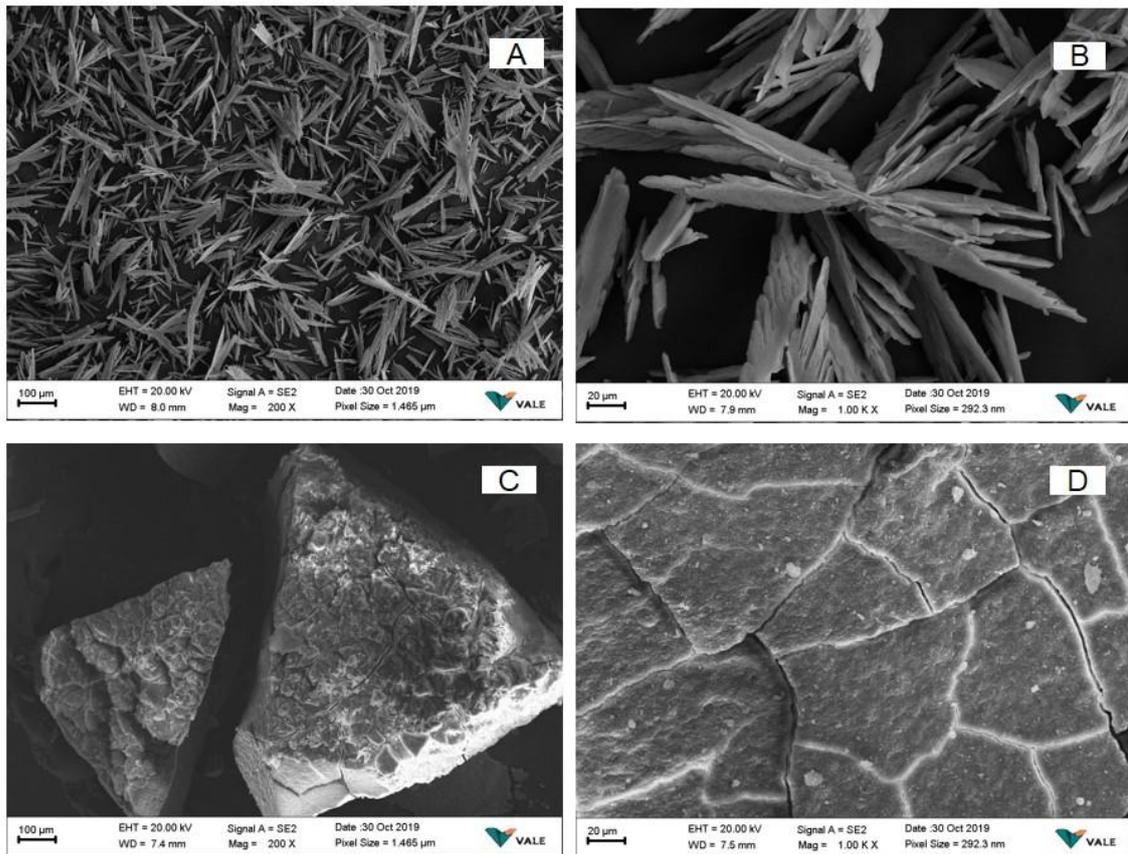
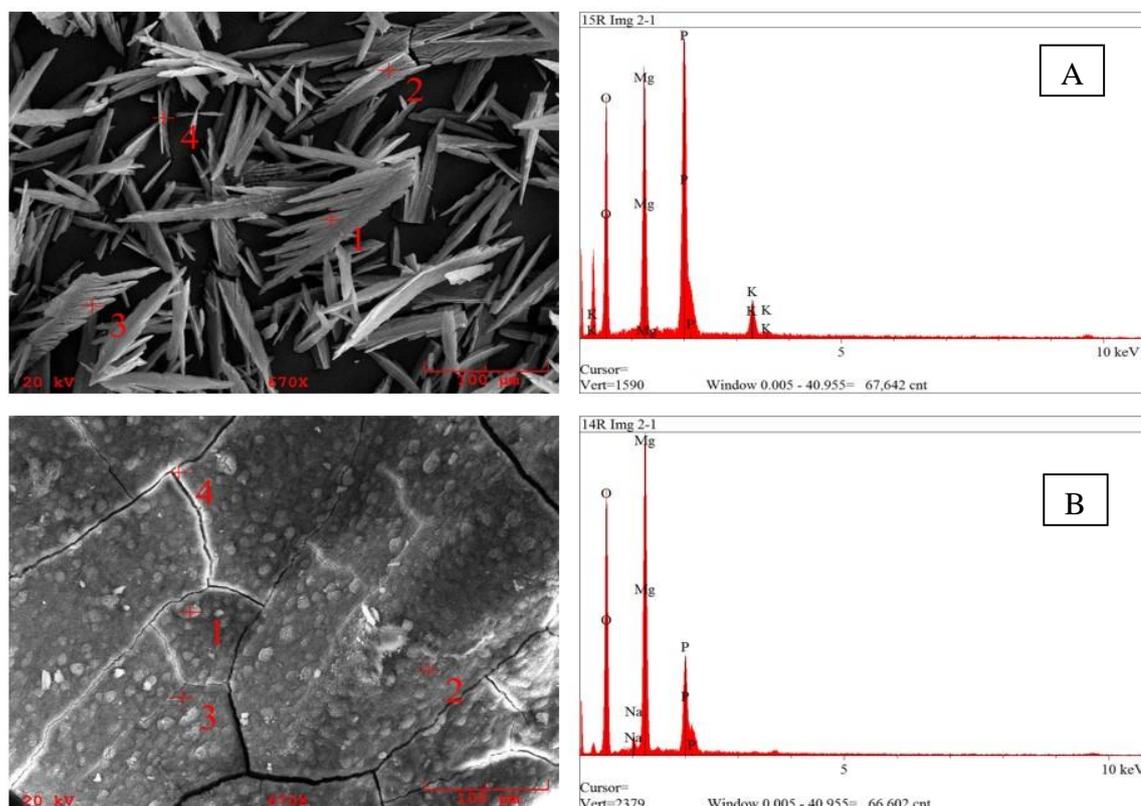


Figura 5.32 - Morfologia dos cristais: (A e B) Estruvita na condição 01 e (C e D) amorfos na condição 02.

Tabela 5.19 - Composição química pontual dos produtos de síntese por ED FRX (% em massa).

Elemento	Condição 01				Valor Médio	Condição 02				Valor Médio
	A	B	C	D		A	B	C	D	
O	42,5	44,59	43,32	48,9	44,83	53,53	45,61	47,95	48,1	48,8
Na	-	-	-	-	0	3,25	1,72	8,59	1,46	3,76
Mg	19,94	19,35	20,78	20,04	20,03	32,42	34,14	30,32	36,28	33,29
P	28,62	27,3	30,2	26,98	28,28	10,39	17,96	8,82	14,16	12,83
K	8,95	8,77	5,7	4,08	6,88	0,42	0,57	1,08	-	0,52
Cl	-	-	-	-	-	-	-	1,08	-	0,27

- : não detectado.

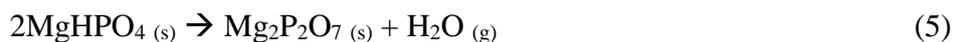
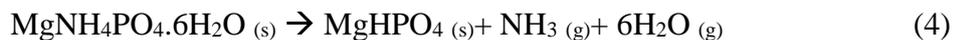
**Figura 5.33** - MEV-EDS, (A) na condição 01 e (B) na condição 02.

5.2.3.2 DSC – TG

O comportamento térmico das réplicas é mostrado nas Figuras 5.34 e 5.35. A curva DSC mostra um pico endotérmico a 101-106 °C e um pico exotérmico a 700-670 °C para a estruvita na condição 01 (A, B, C e D), respectivamente. O primeiro evento corresponde ao colapso da estrutura de estruvita (Reação 4) e o segundo evento pode ser atribuído ao pirofosfato de

magnésio ($\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$) relacionado à transição da forma amorfa para a cristalina (Luo et al., 2018). Na condição 02 (A, B, C e D), dois eventos endotérmicos são observados em torno de 91-94 °C e 430-484 °C. De acordo com Chen *et al.* (2017) esses picos podem estar associados a decomposição de alguns minerais provenientes dos reagentes com formações de transição que resultaram em uma fase amorfa, uma vez que a estruvita é metaestável, e à desidratação do MgHPO_4 (Reação 5).

A curva TG mostra uma perda de massa significativa desde a temperatura ambiente até aproximadamente 300 °C na condição 02. A perda é causada principalmente pela eliminação de moléculas de água cristalina da amônia. A perda a ~100 °C correspondente à liberação de moléculas de água e molécula de amônia simultaneamente, conforme relatado Heraldry *et al.* (2017).



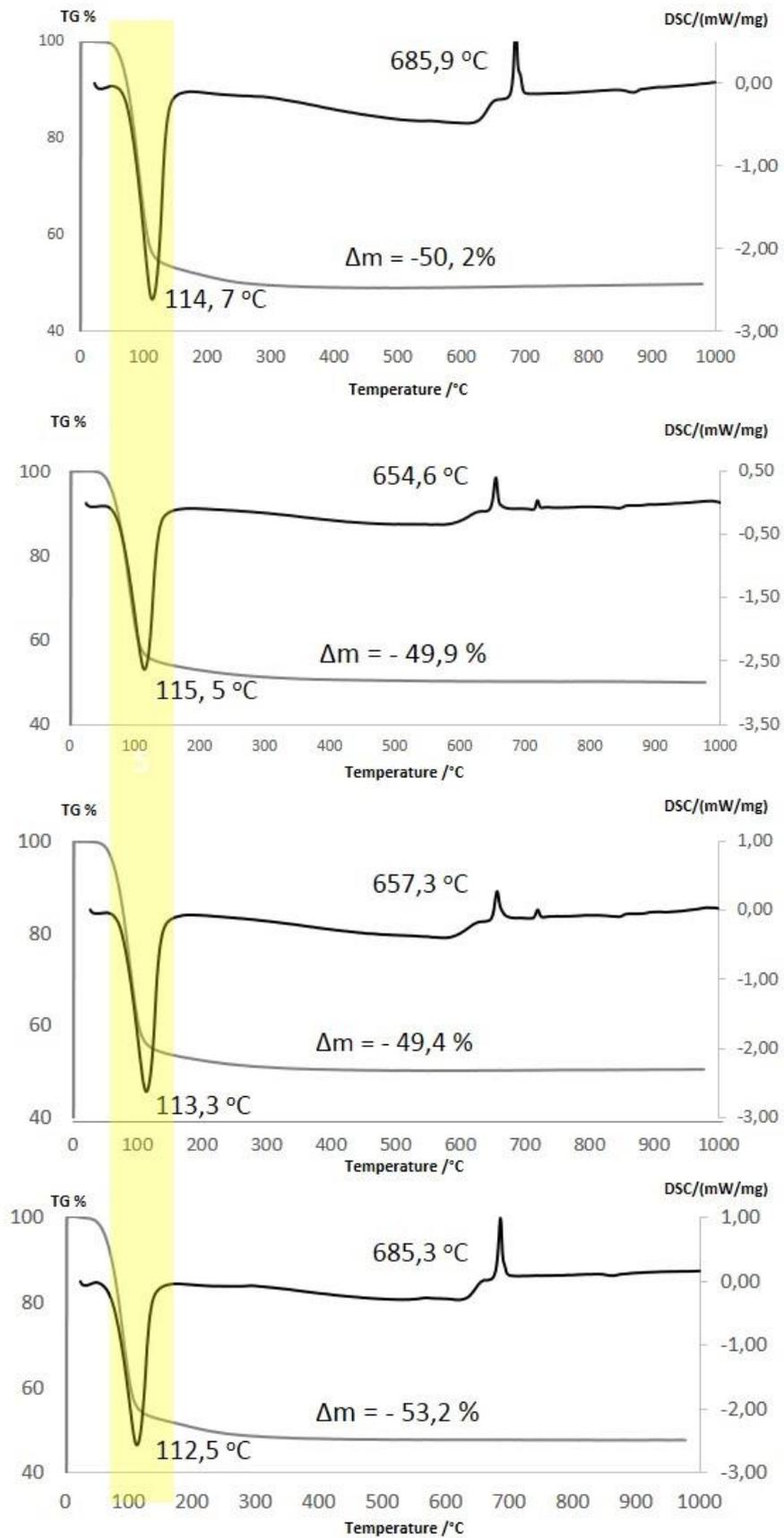


Figura 5.34 - Curvas DSC–TG da condição 01 (A, B, C e D).

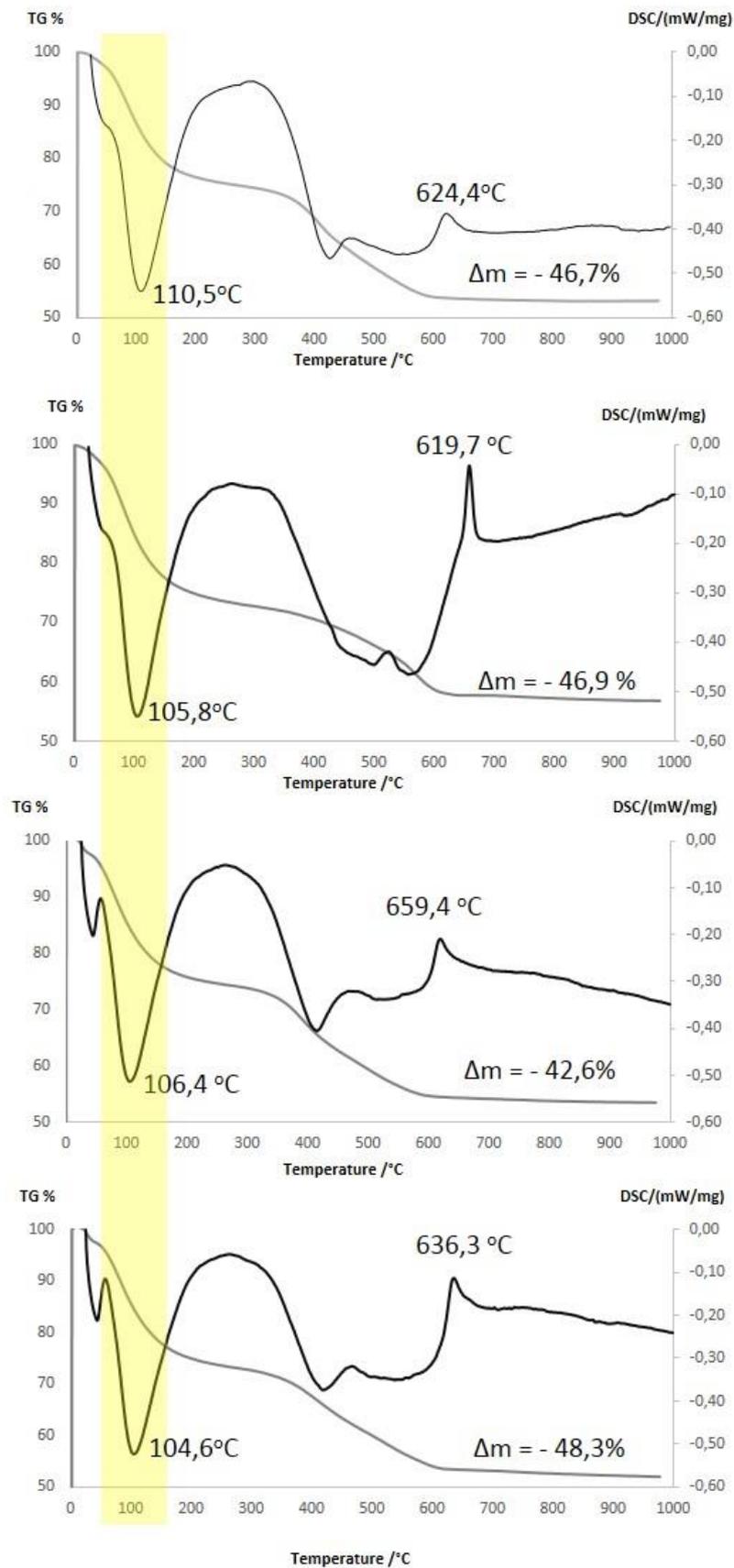


Figura 5.35 - Curvas DSC–TG da condição 02 (A, B, C e D).

5.2.4 Caracterização dos produtos de síntese: FTIR e SSA_{BET}

5.2.4.1 FTIR

A diferença nos modos de vibração e rotação dos grupos funcionais das amostras pode ser observada nos espectros de infravermelho, Figuras 5.36.e 5.37. Observa-se na Figura 5.36 um espectro muito próximo ao dos cristais de estruvita bem descritos em trabalhos anteriores de Kurtulus & Tas (2011) e Wei *et al.* (2018). Os espectros mostraram bandas largas de 3.600 a 2.500 cm^{-1} , características das vibrações de estiramento do grupo hidroxila e vibrações de estiramento simétricas e assimétricas de N-H no grupo NH_4^+ , destacada em cinza Figura. As absorções entre 2.360 e 2.334 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento H-O-H do grupo das moléculas de água na cristalização (Suryawanshi & Chaudhari, 2014). Enquanto as bandas de 1.700 a 1.600 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração de dobra H-O-H (Heraldly *et al.* 2017, Cahil *et al.* 2007) que são mais largas na condição 01 (A, B, C e D). As vibrações assimétricas de flexão de N-H no NH_4^+ , em torno de 1.450 a 1.436 cm^{-1} , são mais amplas na condição 02 (A, B, C e D) (Figura 5.37).

As bandas em 1.436 cm^{-1} , 1.438 cm^{-1} , 999 cm^{-1} e 571 cm^{-1} (Figura 5.36) na condição 01 (A, B, C e D) são atribuídos à vibração de NH_4^+ , forte estiramento anti-simétrico de fosfato, ligando H-amônio-água, H-água - ligação hídrica fraca e curva PO, respectivamente, estão de acordo com (Wei *et al.* 2018). Vibrações de íons fosfato (PO_4^{3-}), estendendo-se a 1.060 e 999 cm^{-1} e dobrando-se em 584 e 571 cm^{-1} , foram observadas em todas as amostras e estão de acordo com a literatura (citada neste item 5.3.4). Segundo Legeros (1991), a resolução dessas bandas está relacionada ao grau de cristalinidade do mineral, na Figura 5.37 verifica-se distorção nas bandas espectrais, ocasionando deslocamento e desaparecimento (ou sobreposição) de algumas bandas, como mostrado nas bandas na região entre 1680 e 1609 cm^{-1} (Figura 5.36) bem definidas na condição 01 e sobrepostas na condição 2 (Figura 5.37) e a banda de fosfato em 462 presente apenas na condição 01.

Na condição 02 há uma banda de 860 cm^{-1} associada à ligação água-amônio-hidrogênio (Luo *et al.*, 2018), enquanto na condição 01 mostra 764 cm^{-1} (Figura 8), que corresponde à HO (P) ligação para $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Yu 2016) ou a ligação água-água e hidrogênio (Luo *et al.*, 2018) e 460 cm^{-1} , que podem ser atribuídos a componentes de modo (PO_4^{3-}), ou vibrações de estiramento metal-oxigênio (Mg-O) (Heraldly *et al.* 2017, Cahil *et al.* 2007).

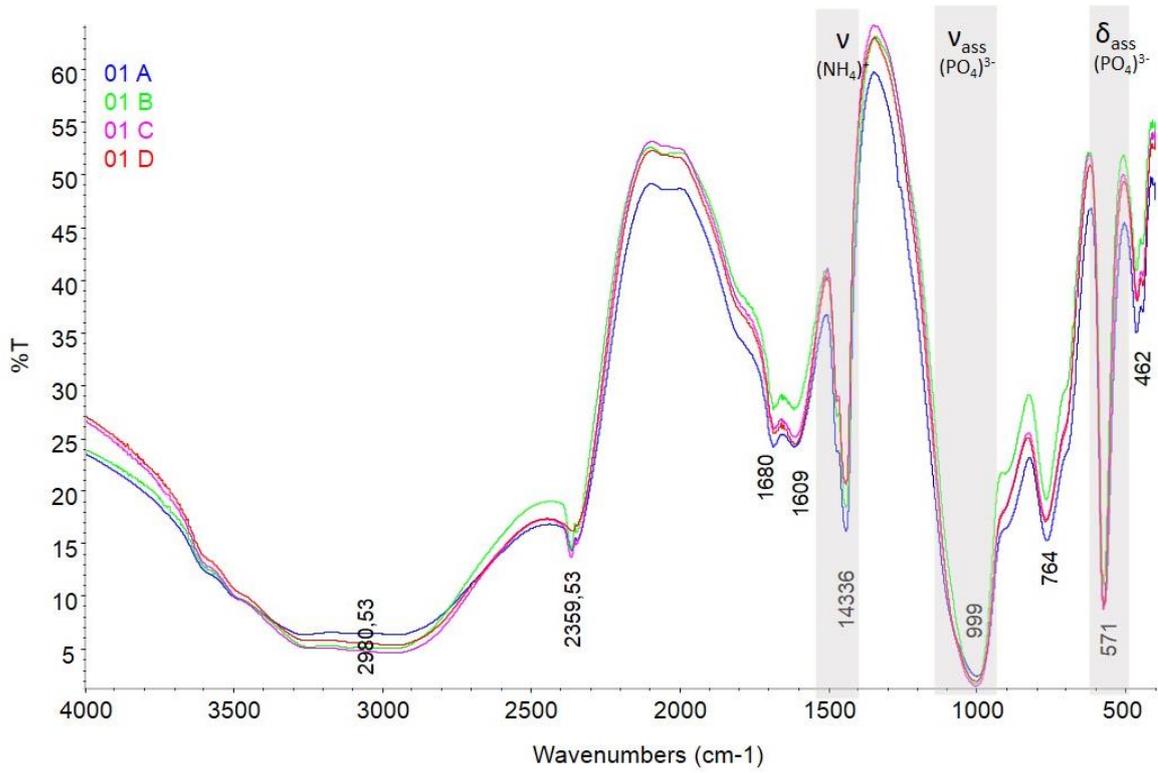


Figura 5.36 - Espectro de FTIR das amostras condição 01 (A, B, C e D).

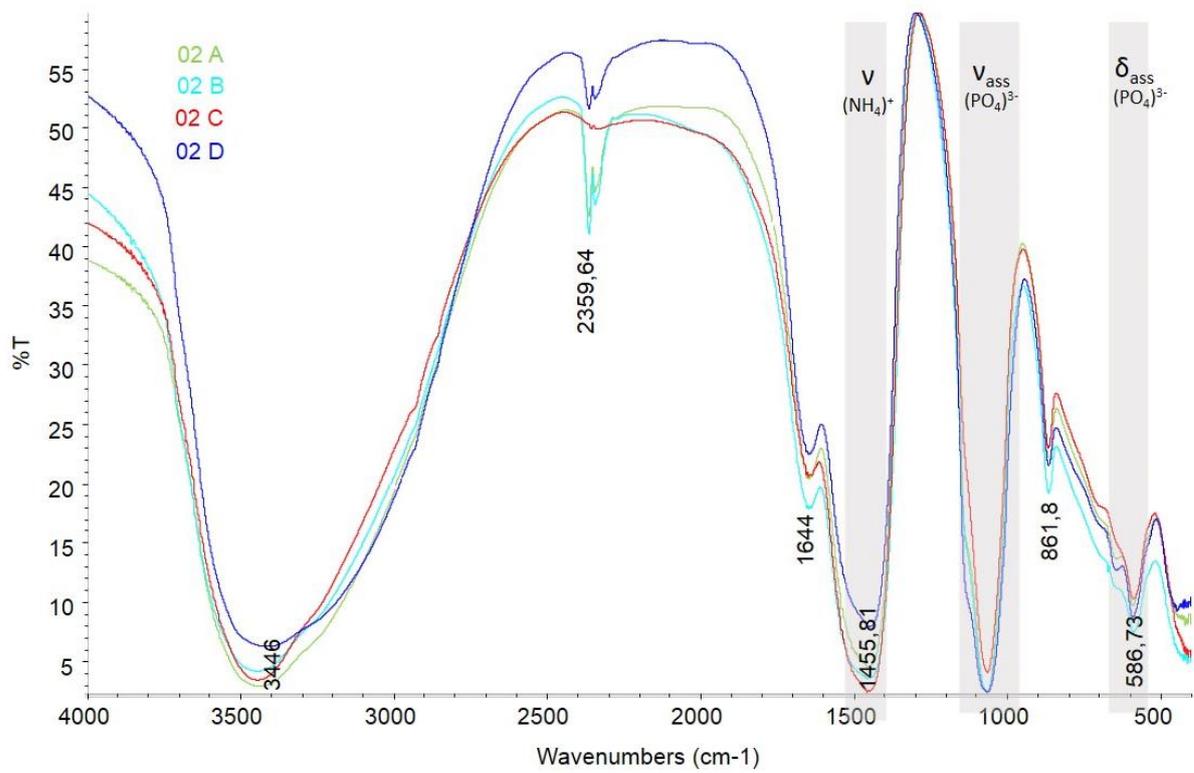


Figura 5.37 - Espectro de FTIR das amostras condição 02 (A, B, C e D).

5.2.4.2 SSA_{BET}

As isotermas de adsorção-dessorção para a condição 01, estruvita, são mostradas na Figura 5.38. O valor médio SSA_{BET} de $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para a estruvita é semelhante ao observado por Wei *et al.* (2018) e Hövelmann *et al.* (2019). As isotermas de adsorção-dessorção para a condição 02, amorfa, são mostradas na Figura 5.39. O valor médio de SSA_{BET} para amorfo foi de $50 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

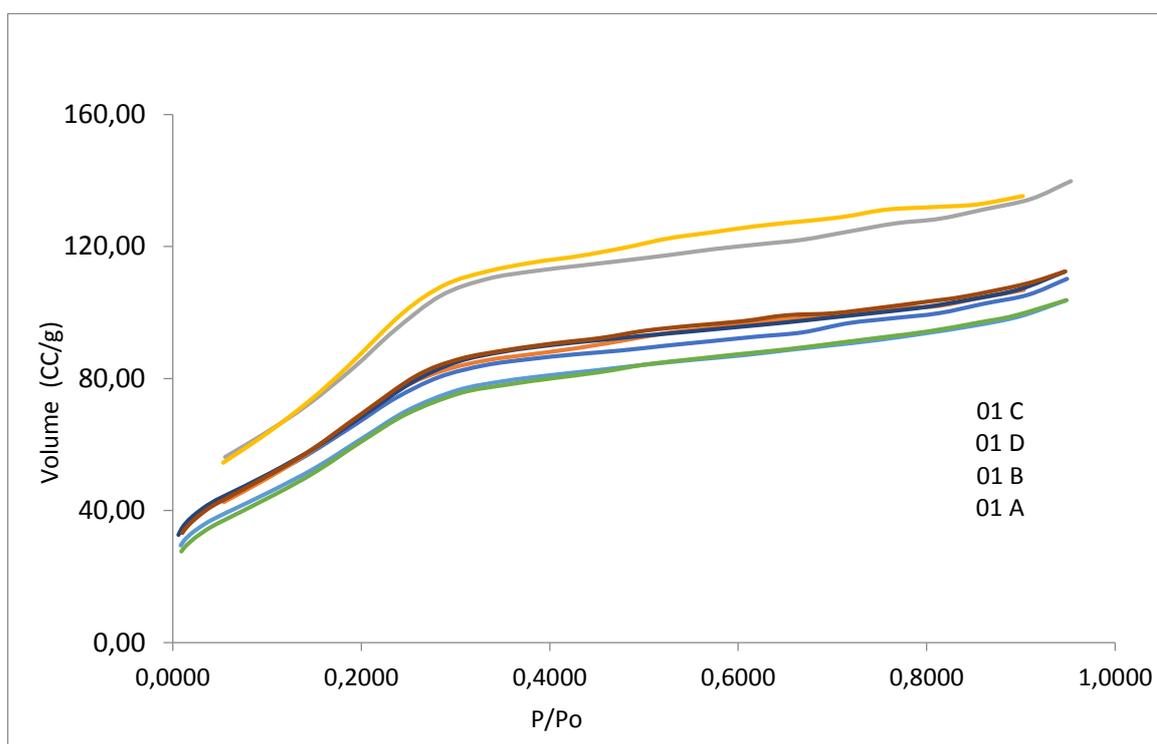


Figura 5.38 – Isoterma de dessorção por adsorção de N_2 de cristais na condição 01 (A, B, C e D).

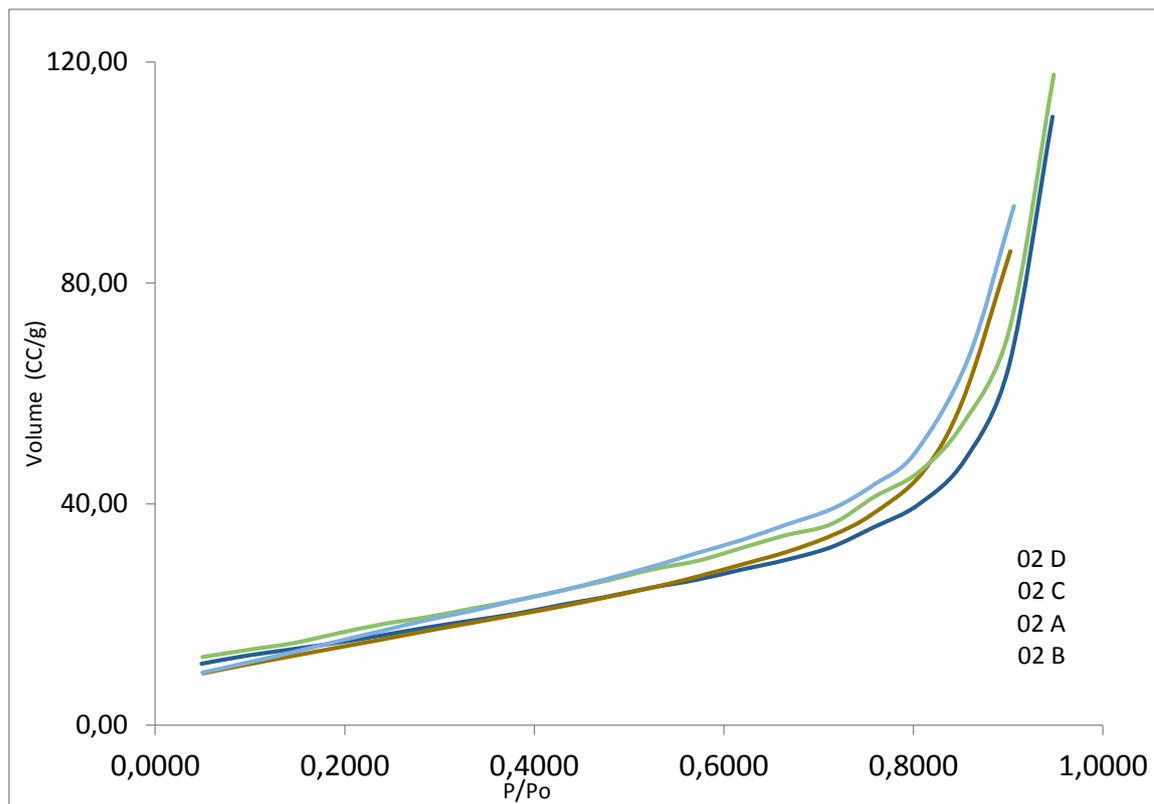


Figura 5.39 - Isoterma de dessorção por adsorção de N₂ de amorfo na condição 01 (A, B, C e D).

Tabela 5.20 - Concentração em amostras e duplicatas médias

Amostra	Área de superfície		
	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Método de Dessorção BJH	
		Raio do poro Dv(r) (Å)	Volume do poro (cc g ⁻¹)
01 A	247,23	15,4	0,06
01 B	272,17	15,44	0,05
02 A	50,12	15,42	0,12
02 B	43,77	15,38	0,07

3.2.5 Quantificação pelo método combinado Rietveld e padrão interno

Baseado nos índices estatísticos de refinamento, o ajuste gráfico e a estabilidade do refinamento, a função de perfil Pseudo-Voigth foi usada para as fases de estruvita análoga e estruvita. Enquanto que para a fluorita foi usada a função de perfil Thompson-Cox-Hasting (TCH). A melhor sequência do refinamento foi iniciar pelo fator de escala para as três fases simultaneamente. Logo, foi refinado o deslocamento da amostra. Antes de iniciar o refinamento

das fases, os fatores de relaxação para os parâmetros atômicos, globais e do ajuste do perfil foram diminuídos de 0,99 para 0,2.

Posteriormente, o *background* foi refinado pela função polinomial com 3 coeficientes. Em seguida, a função polinomial foi alterada para pontos ajustáveis com a inserção manual de 13 pontos em posições livres que não haviam sido refinados no primeiro momento. A primeira fase refinada foi a estruvita análoga, que apresentou diferenças sutis na posição dos picos, sendo os parâmetros da cela unitária (a , b e c) os primeiros a serem refinados. A estruvita análoga apresenta um forte efeito de orientação preferencial nas reflexões $00l$ e $0ll$, assim, o segundo parâmetro a ser refinado foi a orientação preferencial sendo os valores obtidos 0,43 e 0,48, respectivamente.

O parâmetro W da função de perfil Pseudo-Voight foi o terceiro parâmetro refinado e outros parâmetros do perfil foram refinados na segunda rodada. Assim, foram refinados os pontos ajustáveis do *background*, deixando fixos o primeiro e o último ponto. Depois, foram refinadas todas as posições atômicas permitidas, descritas na Tabela 5.21, finalizando a primeira rodada.

A segunda rodada foi iniciada pelos parâmetros da cela unitária (a , b e c) da fase da estruvita. Em seguida continuou-se com o refinamento da estruvita análoga, refinando dos coeficientes de assimetria e os parâmetros V , U , η e x do perfil. Depois foi refinado o parâmetro W do perfil para a estruvita. Em seguida, todas as posições atômicas permitidas foram refinadas e são apresentadas na Tabela 5.21.

A Tabela 5.22 resume os resultados do refinamento dos métodos combinados Rietveld e padrão interno para os seguintes parâmetros: porcentagem de estruvita e análogo de estruvita; fator de ocupação; dimensões da cela unitária; e índices de erro.

Tabela 5.21 - Posições atômicas permitidas.

Fase	Posições atômicas permitidas	M
Estruvita análoga	$y(P_1)$, $z(P_1)$, $y(Mg_1)$, $z(Mg_1)$, $x(O_1)$, $y(O_1)$, $z(O_1)$, $y(O_2)$, $z(O_2)$, $y(O_3)$, $z(O_3)$, $x(O_4)$, $y(O_4)$, $z(O_4)$, $y(O_5)$, $z(O_5)$, $x(O_6)$, $y(O_6)$, $z(O_6)$, $y(O_7)$, $z(O_7)$, $y(\mathbf{M})$, $z(\mathbf{M})$	NH ₄ K
Estruvita	$y(P_1)$, $z(P_1)$, $y(Mg_1)$, $z(Mg_1)$, $x(O_1)$, $y(O_1)$, $z(O_1)$, $y(O_2)$, $z(O_2)$, $y(O_3)$, $z(O_3)$, $x(O_4)$, $y(O_4)$, $z(O_4)$, $y(O_5)$, $z(O_5)$, $x(O_6)$, $y(O_6)$, $z(O_6)$, $y(O_7)$, $z(O_7)$, $y(N_1)$, $z(N_1)$	NH ₄

M: fator de ocupação, onde M(NH₄K) foram refinados restritamente a soma igual a 1.

Logo, para a estruvita foram refinados dois coeficientes de assimetria, e os parâmetros V e U do perfil. Posteriormente, o fator de ocupação para os átomos N e K foi refinado restritamente (*constrained*) por encontrarem-se na mesma posição.

A fluorita foi a última fase a ser refinada, não foram observadas discrepâncias significativas entre o seu perfil difratométrico e o modelo usado ICSD-28730. No entanto, uma característica particular desse mineral é o alargamento de seus picos provocado pela microdeformação (Paz *et al.* 2018). Assim, a melhor sequência para seu refinamento foi iniciar pelo parâmetro da cela unitária (a), seguido pelos parâmetros X e U da função de perfil TCH que ajustam esse defeito de alargamento dos picos e dois coeficientes de assimetria. Finalmente, foram refinados os fatores de deslocamento isotrópico globais para as três fases. A Tabela 5.22 apresenta a quantificação mineralógica da amostra de estruvita e fluorita e a Figura 5.40 apresenta o gráfico resultante do refinamento Rietveld e padrão interno da mistura Estruvita-Fluorita e amorfo.

Tabela 5.22 - Resultados quantitativos e índices de erro do refinamento Rietveld e padrão interno.

Componentes	(wt%)	Índices de erro			
		de fase (%)	Índices Globais de erro (%)		
		R_{Bragg}	R_{wp}	R_{exp}	X^2
Estruvita análoga	74,3	8,4			
Estruvita	16,6	17,4	22,9	19,7	1,35
Fluorita	-	3,41			
Amorfo	9,1				

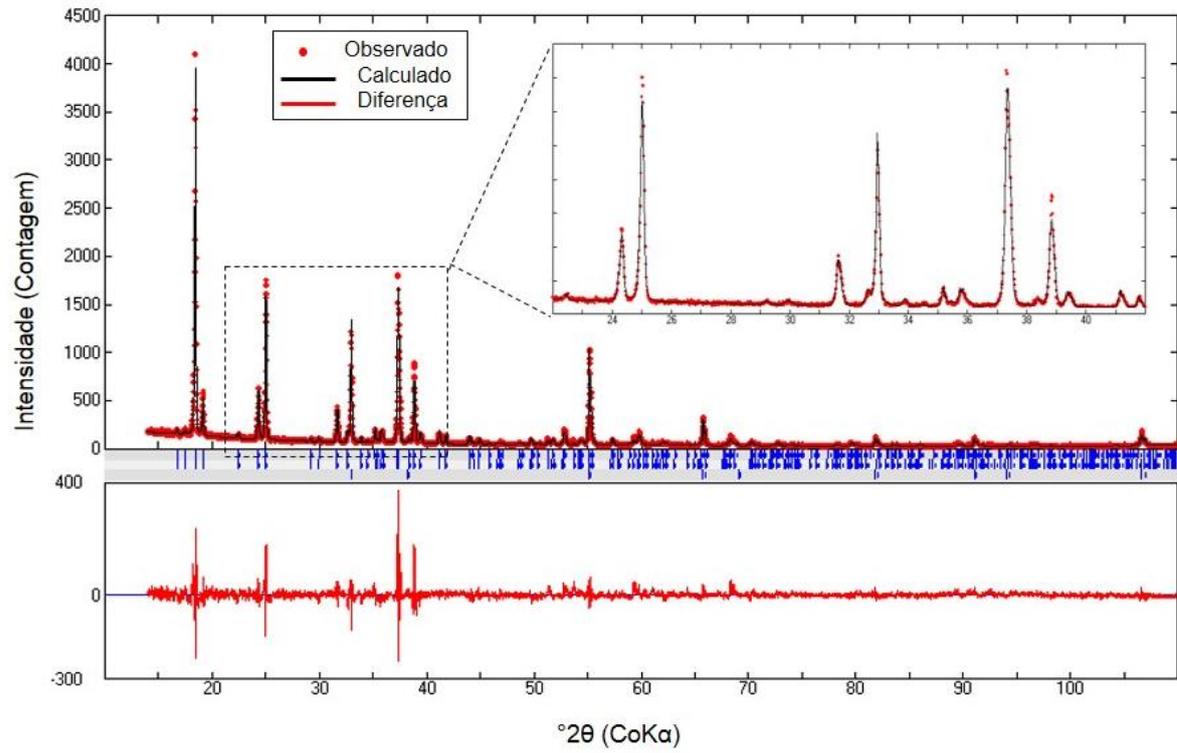


Figura 5.40 - Gráfico resultante do refinamento Rietveld e padrão interno da mistura Estruvita-Fluorita e amorfo

6 CONCLUSÕES

A estruvita é um fosfato metaestável de fácil troca iônica e formação de análogos. Por esse motivo é importante a identificação das fases formadas e das condições ótimas de síntese para especificação e quantificação mineralógica presente nas fases de estruvita, tanto do ponto de vista da eficiência do produto como fertilizantes, quanto pela questão econômica das condições de operação. Logo, a partir deste trabalho foi possível concluir que:

- **Otimização do rendimento de estruvitas**

Os modelos estatísticos propostos conseguiram prever com boa precisão as respostas de melhor rendimento para a fase estruvita no intervalo de variação das condições experimentais, permitindo uma melhor compreensão dos efeitos causados pelas variáveis de entrada pH, concentração de fósforo e razão molar Mg:P:N nas repostas variação de entalpia (ΔH), percentual de transmitância do infravermelho (% T – IR) e variação de perda de massa total (Δm %)

O planejamento fatorial 2^3 duplicado com quatro pontos centrais foi eficiente não apenas para a identificação da melhor condição de rendimento, como também possibilitou o estudo das 9 condições testadas e suas replicabilidades. O uso de diferentes técnicas de análise (DRX, FRX, MEV/EDS, FTIR e DSC-TG) corroborou na observação das influências preditivas dos fatores nas respostas.

Em relação ao nível de significância estatística dos fatores, o pH seguido da concentração de P foram os fatores mais significantes tanto individualmente quanto em combinadas entre si. Todas as respostas foram significativas ($p > 0,05$), para a resposta ΔH foi possível avaliar que todas os fatores foram significantes, tanto individualmente, quanto entre si ($R^2 = 99,02\%$). Para a resposta de % T – IR o R^2 foi equivalente a 73%, os fatores pH e conc. de P foram significantes individualmente e também todos os fatores entre si. Para resposta Δm % o R^2 foi de 56%, apenas o fator RM foi significativo individualmente.

A partir da análise dos gráficos gerados na superfície resposta e de contorno, observou-se que os fatores pH = 10 e conc. de P = 300 mg L⁻¹ foram mais significantes para a rendimento da estruvita para a resposta ΔH , que apresentou máxima igual a -1024 J g⁻¹ (valor real).

O valor calculado para a função desejabilidade global (0,9999) é considerado aceitável e excelente proporcionando a correta estimativa das condições ótimas de síntese de estruvita para as variáveis de entrada pH = 10, conc. de P = 300 mg L⁻¹ e RM = 1:1:2; obtendo-se neste

ponto as respostas: ΔH do pico endotérmico de colapso da estruvita igual a -1128 J g^{-1} , intensidade da transmitância de uma banda de fosfato presente em todas as amostras equivalente a $0,41 \% T - IR$ e $\Delta m = 52,31\%$ (o mais próximo à perda de massa teórica da estruvita que é de 50%).

- **Caracterização cristaloquímica e quantificação mineralógica**

A partir da comparação dos produtos obtidos pelas duas condições de síntese propostas sob mesmas condições de temperatura (ambiente) e $RM = 1:1:2$: (01) conc. de $P = 300 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 10$; e (02) conc. de $P = 100 \text{ mg L}^{-1}$ e $pH = 12$, conclui-se que:

A estruvita é obtida com sucesso a temperatura ambiente e pH alcalino moderado ($pH = 10$) na presença de P , Mg e NH_4^+ a partir de soluções concentradas de P , estando esse em teor duas vezes maior do que os teores de Mg e NH_4^+ . Não houve precipitação de estruvita sob mesma condição de temperatura (ambiente) e $RM = 1:1:2$ quando se partiu de uma solução diluída de fósforo ($100 \text{ mg de P L}^{-1}$) e com pH altamente alcalino ($pH = 12$).

Sob a melhor condição de síntese (temperatura ambiente, concentração de $P = 300 \text{ mg L}^{-1}$, $RM = 1:1:2$ e $pH = 10$), obteve-se um produto com duas fases: 80% de estruvita análoga (K-estruvita) e 20% de estruvita.

O método de XRD-Rietveld foi muito útil e adequado na comprovação da presença de diferentes fases de estruvita, quando ao contrário só se menciona que precipitou “estruvita” (sem distinção). Além disso, somente com a realização do refinamento Rietveld foi possível quantificar a mistura de fases, estimativa que condiz com a caracterização química e física detalhada obtida por XRF, SEM-EDS, FTIR, DSC-TG e SSA_{BET} .

O uso do método de refinamento Rietveld combinado com método do Padrão Interno possibilitou acurácia na quantificação das fases presentes no produto da síntese, inclusive do conteúdo amorfo, em: $74,3\%$ de estruvita análoga, $16,6\%$ de estruvita e $9,1\%$ de amorfo. Assim, é importante investigar a influência dos principais fatores operacionais da síntese para alcançar efetivamente as composições de fase otimizadas afim de recuperar produtos de qualidade.

Finalmente, a ferramenta Rietveld será muito útil no acompanhamento da produção de estruvita a partir de águas residuais, pois a classificação química e proporção entre as fases formadas nesse processo ajudará na classificação do produto fertilizante (teor químico dos nutrientes).

REFERÊNCIAS

- Aage H.K., Andersen B.L., Blom A., Jensen I. 1997. The solubility of struvite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **223**(1-2):213-215. DOI: 10.1007/BF02223387
- Aidar F.N. 2012. Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 137 p.
- Ali I. & Schneider P.A. 2005. Crystallization of struvite from metastable region with different types of seed crystal. *Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics*, **30**(2):95-111. DOI: 10.1515/jnetdy.2005.007
- Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. 2005. *Handbook of mineralogy*. Chantilly, USA, Mineralogical Society of America. Disponível em: www.handbookofmineralogy.org/pdfs/struvite.pdf. Acesso em: 04 jan 2020.
- E. Banks, R. Chianelli and R. Korenstein, Crystal Chemistry of Struvite Analogs of the Type $MgMPO_4 \cdot 6H_2O$ ($M^+ = K^+, Rb^+, Cs^+, Ti^+, NH_4^+$), *Inorg. Chem.*, 1975, 14(7), 1634–1639.
- Bhuyian M.I.H., Mavinic D.S., Beckie R.D. 2008. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor. *Journal of Crystal Growth*, **310**(6):1187-1194. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2007.12.054
- Bleken M.A., Bakken L.R. 1997. The nitrogen cost of food production: Norwegian society. *Ambio*, **26**(3):134–142.
- Booker N.A., Priestley A.J., Fraser I.H. 1999. Struvite formation in wastewater treatment plants: opportunities for nutrient recovery. *Environmental Technology*, **20**:777–82. DOI: 10.1080/09593332008616874
- Bouropoulos N.C & Koutsoukos P.G. 2000. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. *Journal of Crystal Growth*, **213**:381-388. DOI: 10.1016/S0022-0248(00)00351-1
- Box G.E.P., Hunter W.G., Hunter J.S. 2005. *Statistics for experimenters: design, innovation, and discovery*. 2. ed. New Jersey, Wiley, 662P.
- Brasil. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: *24º Diagnóstico dos serviços de água e esgotos* – 2018. Brasília: SNS/MDR, 2019. 180 p.: il.. Disponível: www.snis.gov.br/diagnostico-anual-agua-e-esgotos/diagnostico-dos-servicos-de-agua-e-esgotos-2018 Acesso em: 01 jan 2020.
- Brasil. Conselho Nacional Do Meio Ambiente (CONAMA). 2011 *Resolução nº 357*, de 13 de maio de 2005. Ministério do meio ambiente. Disponível: www.mma.gov.br/conama. Acesso em: 04 jan 2018.
- Brasil. Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). 2011. *Resolução nº 430*, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do CONAMA. Ministério do meio ambiente. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 01 mai 2015.

- Cahil A., Najdoski M.; Stefov V. 2007. Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. IV. FTIR spectra of protiated and partially deuterated nickel ammonium phosphate hexahydrate and nickel potassium phosphate hexahydrate. *Journal of Molecular Structure*, **834-836**:408–413. DOI:10.1016/j.molstruc.2006.11.049
- Camilleri J. Characterization of hydration products of mineral trioxide aggregate. *Int. Endod. J.*, **41** (2008), pp. 408-417.
- Carballa M., Moerman W., De Windt W., Grootaerd H., Verstraete W. 2009. Strategies to optimize phosphate removal from industrial anaerobic effluents by magnesium ammonium phosphate (MAP) production. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **84**(1):63–68. DOI: 10.1002/jctb.2006
- Cardinali C.R., Zancheta P.G., Blanck P.L., Rebouças T.C., Gonçalves R.F. 2009. Estudo da precipitação da estruvita na urina humana visando sua utilização como um fertilizante natural. In: 49º Congresso Brasileiro de Química. Porto Alegre, RS.
- Castro S.R. 2014. Precipitação de Estruvita: Recuperação de Nitrogênio e Fósforo Utilizando Fontes Alternativas de Reagentes. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 175 p.
- Chatterjee, P., Chakraborty A., Mukherjee A.K. 2018. Phase composition and morphological characterization of human kidney stones using IR spectroscopy, scanning electron microscopy and X-ray Rietveld analysis. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **200**:33–42. DOI: 10.1016/j.saa.2018.04.005
- Chen L., Zhou C.H., Zhang H., Tong D.S., Yu W.H., Yang H.M., Chu M.Q. 2017. Capture and recycling of ammonium by dolomite-aided struvite precipitation and thermolysis. *Chemosphere*, **187**:302-310. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.08.065
- Corcoran E., Nellemann C., Baker E., Bos R., Osborn D., Savelli H. (Eds). 2010. *Sick Water? The central role of wastewater management in sustainable development*. Norway: United Nations Environment Programme (UNEP), 85 p.
- Cordell D., Jan-Olof Drangert D., White S. 2009. The story of phosphorus: global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, **19**(2):292-305. DOI: 10.1016/j.gloenvcha.2008.10.009
- Cordell D., Rosemarin A., Schröder J.J., Smit A.L. 2011. Towards global phosphorus security: A systems framework for phosphorus recovery and reuse options. *Chemosphere*, **84**:747–758. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.02.032
- Darwish M., Aris A., Puteh M.H., Jusoh M.N.H., Kadir A. A. 2017. Waste bones ash as an alternative source of P for struvite precipitation. *Journal of Environmental Management*. **203**: 861-866. DOI: 10.1016/j.jenvman.2016.02.033
- Dias V.P. & Fernandes E. 2006. *Fertilizantes: uma visão global sintética*. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 24, p. 97-138.
- DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral . 2017. *Sumário mineral de 2017*. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/paginas/anuario-mineral/anuario-mineral-brasileiro-2017>. Acesso em: 10 ago 2019.

- Doyle J.D. & Parsons S.A. 2002. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, **36**:3925–3940. doi:10.1016/s0043-1354(02)00126-4
- Doyle M.W., Stanley E.H., Harbor J.M. 2003. Channel adjustments following two dam removals in Wisconsin. *Water Research*, **39**(1):2-15, DOI: 10.1029/2002WR001714
- Eliseev, A. A.; Efremmov, v. A. Kuzmicheva, G. M.; Konovalova, E.S.; Lazorenko, V.I.; Paderno, Y.B.; Khlyustova, S.Y. X-ray structural investigation of single crystals of lanthanum, cerium, and samarium hexaborides. *Kristallografiya*, v. **31**, p. 803-805, 1986.
- Forrest A.L., Fattah K.P., Mavinic D.S., Koch F.A. 2008. Optimizing struvite production for phosphate recovery in WWTP. *Journal of Environmental Engineering*, **134**(5):395-402. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2008)134:5(395)
- Franci T.K. 2018. *Análise das condições para desenvolvimento do mercado de estruvita recuperada a partir de águas residuárias no Brasil*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Espírito Santo, Centro Tecnológico, Vitória, 157 p.
- Fytily, d. & Zabaniotou, A. Utilization sewage sludge in EU application of old and new methods – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v.**12**, p.116-140, 2008.
- García L. E. 2006. Water quality issues in Latin America. *In: Water quality management in the americas*, 2006. **Proceedings...** Berlim, Springer, p. 1-15.
- Ghosh G.K., Mohan K.S., Sarkar A.K. 1996. Characterisation of soil fertilizer P reaction products and their evaluation assources of P for gram (*Cicer arietinum* L.). *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, **46**:71–9.
- Graeser S., Postl W., Bojar H., Berlepsch P., Armbruster T., Raber T., Ettinger K., Walter F. 2008. Struvite-(K), $\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, the potassium equivalent of struvite – a new mineral. *European Journal of Mineralogy*, **20**:629–633. DOI: 10.1127/0935-1221/2008/0020-1810
- Hanhoun M., Montastruc L., Azzaro-Pantel C., Biscans B., Freche M., Pibouleau L. 2011. Temperature impact assessment on struvite solubility product: a thermodynamic modeling approach. *Chemical Engineering Journal*, **167**(1):50-58. DOI: 10.1016/j.cej.2010.12.001.
- Hao X.D., Wang C., Lan L., Van Loosdrecht M.C.M. 2008. Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} . *Water Science and Technology*, **58**(8):1687-1692. DOI: 10.2166/wst.2008.557.
- Herald E., Rahmawati F., Heryanto, Putra D.P. 2017a. Preparation of struvite from desalination waste. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5**(2):1666–1675. DOI: 10.1016/j.jece.2017.03.005.
- Herald E., Rahmawati F., Heryanto, Putra D.P. 2017b. Application of quantitative XRD on the precipitation of struvite from Brine Water. *Materials Science and Engineering*, **172**:012015. DOI:10.1088/1757-899X/172/1/012015.
- Hillier, Stephen. (2000). Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: Comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation. *Clay Minerals*. **35**. 291-302. 10.1180/000985500546666.

- Hövelmann, J., Stawski, T. M., Besselink, R., Freeman, H. M., Dietmann, K. M., Mayanna, S., Benning, L. G. (2019). A template-free and low temperature method for the synthesis of mesoporous magnesium phosphate with uniform pore structure and high surface area. *Nanoscale*. doi:10.1039/c8nr09205b
- Huang, H., Xiao, D., Liu, J. et al. Recovery and removal of nutrients from swine wastewater by using a novel integrated reactor for struvite decomposition and recycling. *Sci Rep* **5**, 10183 (2015). <https://doi.org/10.1038/srep10183>
- Hukari S., Hermann L, Nättorp A. From wastewater to fertilisers - technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling. *Sci. Total Environ.*, **542** (2016), pp. 1127-1135
- Hund F. & Lieck K. 1952. Das quinaere Fluorid NaCaCdYF8. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, **271**:17-28.
- Hutnik N., Kozik A., Mazienczuk A., Piotrowski K., Wierzbowska, B., Matynia A. 2013. Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water Research*, **47**(11):3635–3643. DOI: 10.1016/j.watres.2013.04.026
- Jordão E.P. & Pessôa C.A. 2011. *Tratamento de esgotos domésticos*. 4^a ed. Rio de Janeiro, ABESRJ, 932 p.
- KABDASLI, I., PARSONS, S. A., TÜNAY, O. Affect of major ions on struvite crystallization. International conference on struvite: its role in phosphorus recovery and reuse. Cranfield. 2004.
- Kelessidis, Alexandros & Stasinakis, Athanasios. (2012). Comparative Study of the Methods Used for Treatment and Final Disposal of Sewage Sludge in European Countries. *Waste management* (New York, N.Y.). **32**. 1186-95. 10.1016/j.wasman.2012.01.012.
- Kruk D.J., Elektorowicz M., Oleszkiewicz J.A. 2014. Struvite precipitation and phosphorus removal using magnesium sacrificial anode. *Chemosphere*, **101**:28-33. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.12.036
- Kurtulus G. & Tas A.C. 2011. Transformations of neat and heated struvite (MgNH₄PO₄·6H₂O). *Materials Letters*, **65**(19-20):2883-2886. DOI: 10.1016/j.matlet.2011.06.086
- Lazic Z.R. 2004. *Design of experiments in chemical engineering: a practical guide*. Weinheim, Wiley-VCH, 620 p.
- Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A. 2005. Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. *Journal of Crystal Growth*, **283**(3-4):514-522. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.06.012
- Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A. 2006. Phosphorus removal and recovery from wastewater effluents by struvite crystallisation: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **39**(6):433-477. DOI: 10.1080/10643380701640573
- Le Corre K.S., Valsami-Jones E., Hobbs P., Parsons S.A. 2009. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **39**:433–477. DOI: 10.1080/10643380701640573

LeGeros R.Z. 1991. Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine *In*: Myers H. (Ed.) Monographs in Oral Sciences 15. Karger: Basel, 1–201 pp.

Li, B., Li, P., Cai Zeng, X., Yu, W., Fei Huang, Y., Qian Wang, G., & Young, B. R. (2019). Assessing the sustainability of phosphorus use in China: flow patterns from 1980 to 2015. *Science of the total environment*, 135305. doi:10.1016/j.scitotenv.2019.135305

Li, B., Boiarkina, I., Yu, W., Huang, H. M., Munir, T., Wang, G. Q., & Young, B. R. (2019). Phosphorous recovery through struvite Crystallization: challenges for future design. *Science of the total environment*. doi:10.1016/j.scitotenv.2018.07.166

Li, B., Boiarkina, I., Young, B., Yu, W., Singhal, N., 2018. Prediction of future phosphate rock: a demand based model. *J. Environ. Inf.* **1**, 41–53.

Liu W.W., Zhao E., Kuo Y.M., Cheng-Shin J. 2017. Identifying the relationships between trophic states and their driving factors in the Shihmen reservoir, Taiwan. *Limnologia*, **64**:38–45. DOI: 10.1016/j.limno.2017.04.004

Luo Y., Han L., Huang Y., Zhao T., Yao Q.; Fu S.; Zhou G. 2018. Bacterial mineralization of struvite using MgO as magnesium source and its potential for nutrient recovery. *Chemical Engineering Journal*, **351**:195–202. DOI: 10.1016/j.cej.2018.06.106

MacAdam J. & Jarvis P. 2015. Water-Formed Scales and Deposits. *Mineral Scales and Deposits*, **1**:3-23. DOI:10.1016/b978-0-444-63228-9.00001-2

Mathew M. & Schroeder L.W. 1979. Crystal structure of a struvite analogue. MgKPO₄·6H₂O. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, **35**(1):11–13. DOI: 10.1107/s0567740879002429.

Matynia, A., Wierzbowska, B., Hutnik, N., Mazienczuk, A., Kozik, A., & Piotrowski, K. (2013). Separation of struvite from mineral fertilizer industry wastewater. *Procedia Environmental Sciences*, **18**, 766–775. doi:10.1016/j.proenv.2013.04.103

Mehta C.M., Batstone D.J. 2013. Nucleation and growth kinetics of struvite crystallization. *Water Research*, **47**(8):2890–2900. DOI: 10.1016/j.watres.2013.03.007

Metcalf E. & Tchobanoglous G. 1991. *Wastewater Engineering: Treatment, Disposal, and Reuse*. New York, McGraw-Hill, 920 p.

Moreira, F.A. 2009. Remoção de amônia em lixiviado de aterro sanitário como estruvita. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Saneamento, Belo Horizonte, 74p.

Morita, D.M., Avila R.L., Aida FN. 2019. Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. *Revista de Engenharia Sanitária e Ambiental*, **24**(4):637-654. DOI: 10.1590/S1413-41522019113711

Mota S. & Von Sperling M. 2009. *Nutrientes de esgoto sanitário: utilização e remoção*. vol. 1. Rio de Janeiro, PROSAB/FINEP, 430 p.

Mulder A. 2003. The quest for sustainable nitrogen removal technologies. *Water Science and Technology*, **48**(1):67–75. DOI: 10.2166/wst.2003.0018

- Ohlinger K.N., Young T.M., Schroeder E.D. 1998. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, **32**(12):3607-3614. DOI: 10.1016/S0043-1354(98)00123-7
- Ohlinger K.N., Young T.M., Schroeder E.D. 1999. Kinetics effects on preferential struvite accumulation in wastewater. *Journal of Environmental Engineering*, **125**(8):730-737. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1999)125:8(730)
- Ortiz I.A.S. & Américo-Pinheiro, J.H.P. 2016. *Águas residuárias: fontes, constituição e tecnologias de tratamento*. Tupã, ANAP, 97 p.
- Ouchah L., Mandi L., Berrekhis F., Ouazzani N. 2014. Essays of phosphorus recovery into struvite from fertilizer industry effluents. *Desalination and Water Treatment*, **52**(13-15):2886-2892. DOI: 10.1080/19443994.2013.807080
- Paerl H.W., Xu H., McCarthy M.J. *et al.* 2011. Controlling harmful cyanobacterial blooms in a hyper-eutrophic lake (lake Taihu, China): the need for a dual nutrient (N & P) management strategy. *Water Research*. **45**(5): 1973–1983. DOI: 10.1016/j.watres.2010.09.018
- Palosaari S., Louhi-Kultanen M., Zuoliang S. 2007. Industrial Crystallization *In: Mujumdar A.S. Handbook of industrial drying*. 3^a ed. Boca Raton, CRC Press, p. 1203-1223.
- Paz S.P.A., Angélica, R.S., Scheller T. 2012. International committee for study of bauxite, alumina & aluminium – ICSOBA 2012, Annals Belém: Papers, Bauxite Program, BX 16 –T.
- Pi T., Lozano-García1 S., Caballero-Miranda M., Ortega-Guerrero B., Roy P. 2010. Discovery and characterization of a struvite layer in the Chalco paleolake, Mexico. *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas*, **27**(3):573-580.
- Pourghahramani, Parviz & Altin, Ergün & Mallembakam, Madhusudhan & Peukert, Wolfgang & Forssberg, Eric. (2008). Microstructural characterization of hematite during wet and dry millings using rietveld and xrd line profile analyses. *Powder Technology - POWDER TECHNOLOGY*. 186. 9-21. 10.1016/j.powtec.2007.10.027.
- Prywer J., Kasprowicz D., Runka T. 2016. Temperature-dependent μ -Raman investigation of struvite crystals. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **158**:18–23. DOI: 10.1016/j.saa.2016.01.005
- Rahaman M.S., Ellis N., Mavinic D.S. 2008. Effects of various process parameters on struvite precipitation kinetics and subsequeute determination of rate constants. *Water Science and Technology*, **57**(5):647-654. DOI: 10.2166/wst.2008.022
- Rahman M.M., Salleh M.A.M., Rashid U., Ahsan A., Hossain M.M., Ra C.S. 2014. Production of slow release crystal fertilizer from wastewaters through struvite crystallization – A review. *Arabian Journal of Chemistry*, **7**(1):139–155. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.10.007
- Ravikumar R.V., Chandrasekhar V., Krishna C.R., Reddy. Y.P. 2010. X-ray powder diffraction, thermal analysis and IR studies of zinc ammonium phosphate hexahydrate. *Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications*, **4**(2):215-219.
- Regy S., Mangin D., Klein J.P., Lieto J., Thornton, C. 2002. *Phosphate recovery by struvite precipitation in a stirred reactor*. Lagep (Laboratoire d'Automatique et de Génie des Procédés) internal report/CEEP (Centre Européen d'Etude des Polyphosphates), 1-65 p.

- Rawn A.M., Banta A.P., Pomeroy R. 1937. Multiple-stage sewage sludge digestion. *Proceedings of American Society Civil Engineers*, **63**(9):1673-1700.
- Rietveld H.M. 1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**:65-71. DOI: 10.1107/S0021889869006558
- Rodriguez-Carvajal J. & Physica B. 1993. *The full prof suite*. Disponível em: www.ill.eu/sites/fullprof. Acesso em: 10 jan 2020
- Roeleveld P., Loeffen P., Temmink H., Klapwijk B. 2004. Dutch analysis for Preccovery from municipal wastewater. *Water Science and Technology* 49(10):191–199. DOI: 10.2166/wst.2004.0642
- Ronteltap M. 2009. Phosphorus recovery from source-separated urine through the precipitation of struvite. Tese de Doutorado, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, 111p.
- Ronteltap M., Maurer M., Gujer W. 2007. Struvite precipitation thermodynamics in source-separated urine. *Water Research*, 41(5):977-984. DOI: 10.1016/j.watres.2006.11.046
- Scarlett N. & Madsen I. 2006. Quantification of phases with partial or no known crystal structures. *Powder Diffraction*, **21**(4):278-284. DOI:10.1154/1.2362855
- Schindler, D. W., Carpenter, S. R., Chapra, S. C., Hecky, R. E., & Orihel, D. M. (2016). Reducing Phosphorus to Curb Lake Eutrophication is a Success. *Environmental Science & Technology*, **50**(17), 8923–8929. doi:10.1021/acs.est.6b02204
- Shi H. 2014. Industrial Wastewater-types, amounts and effects. In: Yi Q. (ed.). *Point sources of pollution: local effects and their control. Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS)*. Paris, UNESCO, Eolss Publishers, v.1, p. 191-203.
- Shu L., Schneider P., Jegatheesan V., Johnson J. 2006. An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. *Bioresource Technology*, **97** (17):2211- 2216. DOI: 10.1016/j.biortech.2005.11.005
- Silva L.A.A. & Franci T.K. 2013. Análise das condições para desenvolvimento do mercado de estruvita recuperada a partir de águas residuárias no Brasil. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Natal, 57p.
- Smith, William F.; Hashemi, Javad. *Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais*. AMGH Editora, 2013.
- Song Y., Yuan P., Zheng B., Peng J., Yuan F., Gao Y. 2007. Nutrients removal and recovery by crystallization of magnesium ammonium phosphate from synthetic swine wastewater. *Chemosphere*, **69**(2):319-324. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2007.06.001
- Stefov V., Soptrajanov B., Kuzmanovski I., Lutz H.D., Engelen B. 2005. Infrared and Raman spectra of magnesium ammonium phosphate hexahydrate (struvite) and its isomorphous analogues. III. Spectra of protiated and partially deuterated magnesium ammonium phosphate hexahydrate. *Journal of Molecular Structure*, **752**:60-67. DOI: doi.org/10.1016/j.molstruc.2005.05.040

- Suryawanshi V.B., Chaudhari R.T. 2014. Synthesis and characterization of struvite-k crystals by agar gel. *Journal of Crystallization Process and Technology*, **4**:12-224. DOI: 10.4236/jcpt.2014.44026
- Tansel B., Lunn G., Monje O. 2018. Struvite formation and decomposition characteristics for ammonia and phosphorus recovery: A review of magnesium-ammonium-phosphate interactions. *Chemosphere*, **194**:504-514. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.004.
- Tansman G.F., Kindstedt P.S., Hughes J.M. 2017. Crystallization and demineralization phenomena in washed-rind cheese. *Journal of Dairy Science*, **100**(11):8694–8704. DOI: 10.3168/jds.2017-13067.
- Tier Aniele Zolin. 2017. Estrutura supramolecular de cristais multicomponentes derivados do ácido salicílico e do ibuprofeno. PhD Thesis, Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, RS. 00p.
- Uludag-Demirer S., Demirer G.N., Chen S. 2005. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. *Process Biochemistry*, **40**(12):3667-3674.
- U.S. National Library of Medicine. Data Struvite. Disponível: <https://www.nlm.nih.gov/> Acesso em: 20 jan 2020.
- Van Haandel A.C.E, Lettinga G. 1994. *Tratamento Anaeróbio de Esgotos: Um Manual para Regiões de Clima Quente*. Campina Grande, Epgraf, 240 p.
- Van Haandel A.C., Marais G. 1999. *O comportamento do sistema de lodo ativado: teoria e aplicações para projetos e operações*. Campina Grande, Epgraf, 472 p.
- Verstraete W., Caveye P.V., Diamantis V. 2009. Maximum use of resources present in domestic “used water”. *Bioresource Technology*, **100**:5537–5545. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.05.047
- Von Sperling M. 2005. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3ª ed, Belo Horizonte, UFMG, v. 1, 470 p.
- Von Sperling M. 2012. *Introducción a la calidad del agua y al tratamiento de aguas residuales - Principios del tratamiento biológico de aguas residuales*. Vol 1, San Juan de Pasto, Editorial Universitaria de la Universidad de Nariño, 468 p.
- Wang C.C., Hao X.D., Guo G.S., Van Loosdrecht M.C.M. 2010. Formation of pure struvite at neutral pH by electrochemical deposition. *Chemical Engineering Journal*, **159**:280–283. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.026
- Wang J., Burken J.G., Zhand X.J., Surampalli, R. 2005. Engineering struvite precipitation: impact of component-ion molar ratios and pH. *Journal of Environmental Engineering*, **131**:1433-1440. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:10(1433)
- Wang X., Selvam A., Chan M., Wong J.W.C. 2013. Nitrogen conservation and acidity control during food wastes composting through struvite formation. *Bioresource Technology*, **147**:17-22.
- Wei L., Hong T., Hu Z., Luo L., Zhang Q., Chen T. 2018. Modeling surface acid-base properties of struvite crystals synthesized in aqueous solution. *Colloids and Surfaces A*:

Physicochemical and Engineering Aspects. **553**:237–243. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2018.05.035

Wilson G.A., Reddenkopp S., Slaney P., Wightman C.J. 2009. *The role of recovered struvite (magnesium ammonium phosphate) in trout and salmon population conservation*. In: International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams, Vancouver, *Oral presentation*, Canada, p. 10–13.

Xing, W., Wu, H.P., Hao, B.B., et al., 2013. Stoichiometric characteristics and responses of submerged macrophytes to eutrophication in lakes along the middle and lower reaches of the Yangtze River. *Ecological Engineering*, **54**:16–21. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2013.01.026

Ye X., Gao Y., Cheng J., Chu D., Ye Z.L., Chen S. 2018. Numerical simulation of struvite crystallization in fluidized bed reactor. *Chemical Engineering Science*, **176**:242-253. DOI:10.1016/j.ces.2017.10.048

Yu R., Ma, X., Hong Y., Xie Z., Wang C. 2016. Phosphate liquid-phase adsorption removal by calcination dolomite and multi-variables interaction effects. *2nd International Conference on Machinery, Materials Engineering, Chemical Engineering and Biotechnology (MMECEB 2015)* DOI: 10.2991/mmeceb-15.2016.153.

Yu C., Li Z., Xu Z., Yang Z. 2020. Lake recovery from eutrophication: Quantitative response of trophic states to anthropogenic influences. *Ecological Engineering*, **143**:105697. DOI: 10.1016/j.ecoleng.2019.105697

Zhang Y., Zhou Y., Shi K., Boqiang Q., Xiaolong Y., Yibo Zhang. 2018. Optical properties and composition changes in chromophoric dissolved organic matter along trophic gradients: implications for monitoring and assessing lake eutrophication. *Water Research*, **131**:255–263. DOI: 10.1016/j.watres.2017.12.051

Zhang X., Hu J., Spanjers H., Lier J.B. 2016. Struvite crystallization under a marine/brackish aquaculture condition. *Bioresource Technology*, **218**:1151–1156. DOI:10.1016/j.biortech.2016.07.088

Zhang T., He X., Deng Y., Tsang D.C.W., Jiang R., Becker G.C., Kruse A. 2020. Phosphorus recovered from digestate by hydrothermal processes with struvite crystallization and its potential as a fertilizer. *Science of the Total Environment*, **698**:134240. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.134240

APÊNDICE A - CÁLCULO DA RAZÃO MOLAR Mg:P:N

Para se atingir as proporções molares específicas de magnésio (Mg^{2+}), fósforo/fosfato (PO_4^{3-}) e nitrogênio/amônio (NH_4^+) nas condições de síntese estudadas, foi necessário transformar as concentrações comuns ($g L^{-1}$) iniciais e finais das amostras em concentração molar ($mol L^{-1}$ ou M):

$$m (mol L^{-1}) = \frac{\text{concentração comum } (g L^{-1})}{\text{massa molar}(g mol^{-1})}$$

Em seguida, calcular a concentração que precipitou:

$$\text{Precipitado (M)} = \text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}$$

Cálculo e Preparação das Soluções

Solução base de fósforo (P)

A massa necessária de fosfato dipotássico (K_2HPO_4 , massa molecular = 174,18 g) para o preparo de uma solução estoque com 0,5 L, objetivando um amostra de síntese com concentração de P = 200 $mg L^{-1}$ e volume = 2 L, foi calculada da seguinte maneira:

$$C_1 \times V = C_2 \times V_s$$

$$C_1 \times 0,5 = 0,2 \times 2$$

$$C_1 = 0,8 \text{ g } L^{-1} \text{ ou } C_1 = 0,02580645 \text{ mol } L^{-1}$$

$$174,18 \text{ g de } K_2HPO_4 \dots\dots\dots 31 \text{ g de P}$$

$$X \text{ g de } K_2HPO_4 \dots\dots\dots 0,8 \text{ g } L^{-1} \text{ de P}$$

$$X = 4,495 \text{ g de } K_2HPO_4 L^{-1}$$

Onde:

C_1 = conc. de P da solução estoque
 C_2 = conc. de P da amostra de síntese
 V = vol. da solução estoque
 V_s = vol. da amostra de síntese
 X = massa de K_2HPO_4 a ser utilizada no preparo da solução estoque.

Assim, para se obter um amostra de síntese com concentração de $P = 100 \text{ mg L}^{-1}$, deve ser utilizado 0,25 L da solução estoque. Considerando que a concentração molar de $P = 0,02580651 \text{ mol L}^{-1}$ na solução estoque (0,5 L), a concentração molar de P em 2 L (amostra de síntese) é igual a:

$$M_1 \times V = M_2 \times V_s$$

$$0,02580645 \times 0,5 = M_2 \times 2$$

$$M_2 = 0,2 \text{ g L}^{-1} \text{ ou } M_2 = 0,0064516 \text{ mol L}^{-1}$$

Onde:

M_1 = conc. molar de P na solução estoque
 M_2 = conc. molar de P na amostra de síntese
 V = vol. da solução estoque
 V_s = vol. da amostra de síntese

Solução Base de Magnésio (Mg)

A razão molar $Mg:P$, em todas as condições estudadas, foi igual 1:1. Assim, 2 L de amostra de síntese (concentração = 200 mg L^{-1} de P) corresponde à concentração molar de $P = 0,0064516 \text{ mol L}^{-1}$, logo a concentração molar de Mg para este mesmo volume e a respectiva massa de cloreto de magnésio ($MgCl_2$, massa molar = $200,3 \text{ g}$) a ser utilizada serão:

$$M_3 \times V = M_2 \times V_s$$

$$M_3 \times 0,5 = 0,0064516 \times 2$$

$$M_3 = 0,0258064 \text{ mol L}^{-1} \text{ ou } M_3 = 0,627 \text{ g L}^{-1}$$

$$200,3 \text{ g de } MgCl_2 \text{ } 24,3 \text{ g de } Mg$$

$$Y \text{ g de } MgCl_2 \text{ } 0,627 \text{ g L}^{-1} \text{ de } Mg$$

$$Y = 5,168 \text{ g de } MgCl_2 \text{ L}^{-1}$$

Onde:

M_2 = conc. molar de P na amostra de síntese
 M_3 = conc. molar de Mg na solução estoque
 V = vol. da solução estoque
 V_s = vol. da amostra de síntese
 Y = massa de $MgCl_2$ a ser utilizada no preparo da solução estoque.

Vale ressaltar que esses valores são específicos para a concentração inicial de $P = 200 \text{ mg L}^{-1}$. Logo, quando utilizada a concentração inicial de $P = 100 \text{ mg L}^{-1}$, em vez de 0,5 L da solução estoque de Mg com concentração igual a $3,0128 \text{ g L}^{-1}$, deve-se retirar 0,25 L para uma amostra de síntese de 2 L.

Solução Base de Amônio (NH₄⁺)

Para solução estoque de N serão calculadas 3 concentrações para as razões molares de Mg:P:N iguais a 1:1:1; 1:1:1,5 e 1:1:2. Assim, considerando a concentração molar de P = 0,0064516 mol L⁻¹ (equivalente a 200 mg L⁻¹) e razão molar de 1:1:2, tem-se:

$$M_4 \times V = 2 \times M_2 \times V_s$$

$$M_4 \times 0,5 \text{ L} = 2 \times 0,0064516 \times 2 \text{ L}$$

$$M_4 = \mathbf{0,0516128 \text{ mol L}^{-1} \text{ ou } 0,722 \text{ g L}^{-1}}$$

Onde:

M₂ = conc. molar de P na amostra de síntese

M₄ = conc. molar de N na solução estoque

V = vol. da solução estoque

V_s = vol. da amostra de síntese

No caso de realizar uma mesma solução estoque de N para ambas as relações molares, pode-se adotar a maior relação (Mg:P:N = 1:1:2) como padrão. Assim, para a relação molar de 1:1:1 com concentração molar de Mg = 0,0516128 mol L⁻¹ (equivalente a 0,722 g L⁻¹) pode-se calcular o volume de solução estoque a ser utilizado para atingir na solução de síntese (2 L) a concentração molar de P = 0,0064516 mol L⁻¹.

Para razão molar de 1:1:1:

$$M_4 \times V = M_2 \times V_s$$

$$0,0516128 \times V = 0,0064516 \times 2$$

$$\mathbf{V = 0,25 \text{ L}}$$

Para razão molar de 1:1:1,5:

$$M_4 \times V = 1,5 \times M_2 \times V_s$$

$$0,0516128 \times V = 1,5 \times 0,0064516 \times 2$$

$$\mathbf{V = 0,375 \text{ L}}$$

Para razão molar de 1:1:2:

$$M_4 \times V = 2 \times M_2 \times V_s$$

$$0,0516128 \times V = 2 \times 0,0064516 \times 2$$

$$V = 0,5 \text{ L}$$

Onde:

M_2 = conc. molar de P na amostra de síntese

M_4 = conc. molar de N na solução estoque

V = vol. da solução estoque

V_s = vol. da amostra de síntese

Portanto, para a relação molar = 1:1:1,5 e concentração de P = 200 mg L⁻¹ devem ser usados 0,5 L da solução estoque, já para relação molar = 1:1:1 e concentração de P de 100 mg L⁻¹ devem ser utilizados 0,25 L. Pode-se adotar 0,805 g de Mg L⁻¹ (o maior valor) como concentração da solução estoque de Mg. Assim, a massa de cloreto de magnésio (NH₄Cl, massa molar = 53,49 g) que se deve pesar para preparar 1 L de solução de síntese será:

$$53,49 \text{ g de NH}_4\text{Cl} \dots\dots 14 \text{ g de N}$$

$$Z \text{ g de NH}_4\text{Cl} \dots\dots\dots 0,722 \text{ g L}^{-1} \text{ de N}$$

$$Z = 2,78 \text{ g de NH}_4\text{Cl L}^{-1}$$

Onde:

Z = massa de NH₄Cl a ser utilizada no preparo da solução estoque.



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA

PARECER

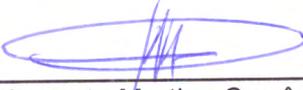
Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de ROSE CALDAS DE SOUZA MEIRA

A banca examinadora da Tese de Doutorado de **ROSE CALDAS DE SOUZA MEIRA** orientando do Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (UFPA), composta pelos professores doutores Luiza Carla Girard Mendes Teixeira (UFPA), Samuel Rodrigues Castro (UFJF), Roberto de Freitas Neves (UFPA) e Rômulo Simões Angélica (UFPA), após apresentação da sua tese intitulada “**OTIMIZAÇÃO DA SÍNTESE DE ESTRUVITA E SEUS ANÁLOGOS VISANDO A RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO, MAGNÉSIO, NITROGÊNIO E POTÁSSIO DE ÁGUAS RESIDUAIS**”, emite o seguinte parecer:

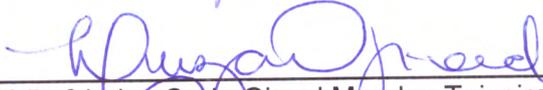
O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho traz contribuição em relação a metodologia do processo de síntese, otimização e caracterização da estruvita. Destaca-se o uso de técnicas instrumentais analíticas diversas para o trabalho de caracterização, assim como de ferramentas estatísticas avançadas, com a geração de muitos resultados de qualidade, para a publicação científica. O documento escrito foi apresentado na forma tradicional e atende as exigências básicas para uma tese de doutorado.

Finalmente, a banca examinadora decidiu por unanimidade aprovar a tese de doutorado.

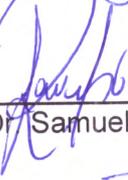
Belém, 13 de março de 2020.



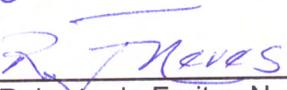
Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (Orientador – UFPA)



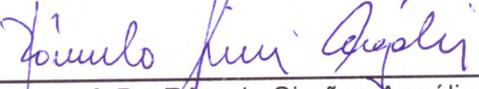
Prof.ª Dr.ª Luiza Carla Girard Mendes Teixeira (UFPA)



Prof. Dr. Samuel Rodrigues Castro (UFJF)



Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)



Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)