

# Capítulo VII

## TRATAMENTO DO DIGESTATO Remoção de Fósforo

*Fabiane Goldschmidt Antes*

*Marcelo Bortoli*

*Airton Kunz*

---

### Introdução

Apesar dos problemas ambientais decorrentes da presença de elevadas concentrações de fósforo, este elemento é um dos principais constituintes dos fertilizantes usados na agricultura. A maior parte do fósforo utilizado é proveniente de depósitos naturais em minas de rochas fosfáticas. Porém, estes depósitos estão localizados apenas em algumas regiões do planeta. No caso do Brasil, devido ao grande aumento de áreas agrícolas nas últimas décadas, a demanda por fertilizantes fosforados aumentou bastante e atualmente cerca de 60% do P inorgânico utilizado é importado (Associação Nacional para Difusão de Adubos, 2018).

A aplicação direta de digestato no solo pode ser feita para aproveitar o potencial fertilizante desta fração, rica em nitrogênio, fósforo e potássio. Em relação ao fósforo, Bachmann e colaboradores (2016) compararam o uso de digestato com efluente não tratado e fertilizante comercial e observaram que houve uma maior absorção de P pelas plantas avaliadas (milho, amaranto e sorgo) a partir do digestato do que dos

demais fertilizantes. Entretanto, o custo envolvido com o transporte do digestato até a lavoura dificulta o seu uso direto. Por isso, a conversão deste nutriente em uma forma sólida seguida da separação do digestato pode ser vantajosa, pois reduz significativamente o volume a ser transportado. Sendo assim, a remoção de fósforo do digestato para posterior utilização como fertilizante, chamado de fertilizante de segunda geração, apresenta-se como uma solução sustentável (Withers et al., 2018).

Os processos para remoção de fósforo podem ser classificados em químicos, físicos e biológicos. Em quase todos os processos, o fósforo removido é convertido em uma fração sólida, cuja pureza em teor de P depende do processo utilizado e também da composição do efluente que é tratado.

Os principais processos utilizados para a remoção de fósforo de digestato estão resumidos na Tabela 1, onde são comparadas as principais características de cada um.

**Tabela 1.** Comparação entre os principais processos utilizados para a remoção de fósforo de digestato.

| Tratamento               | pH ótimo  | Vantagens   | Desvantagens   |
|--------------------------|-----------|---|--|
| <b>Cristalização</b>     |           |   |  |
| Cal                      | > 9,0     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Relativamente barato</li> <li>• Permite recuperação de P para uso como fertilizante ou na indústria</li> <li>• Permite inativação de patógenos (Viancelli et al., 2015)</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer pH elevado</li> <li>• Pode ser necessária etapa adicional de neutralização</li> <li>• Volume de lodo gerado relativamente elevado</li> </ul> |
| Estruvita                | 7,5 – 9,0 | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Remoção simultânea de N e P</li> </ul>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Adição de Mg normalmente é necessária</li> </ul>  |
| Fe                       | > 7,0     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Relativamente barato</li> <li>• Efetivo na precipitação de P</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Precipitado inadequado para uso como fertilizante</li> </ul>  |
| Al                       | > 6,3     | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Efetivo na precipitação de P</li> <li>• Em pH 6, processo biológico pode ser combinado com precipitação com Al</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Processo caro</li> <li>• Precipitado inadequado para uso como fertilizante</li> </ul>   |
| <b>Processos físicos</b> |           |   |  |
|                          |           | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Boa eficiência de remoção de P</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Uso como fertilizante pouco estudado</li> <li>• Processo caro</li> </ul>  |

Continua...

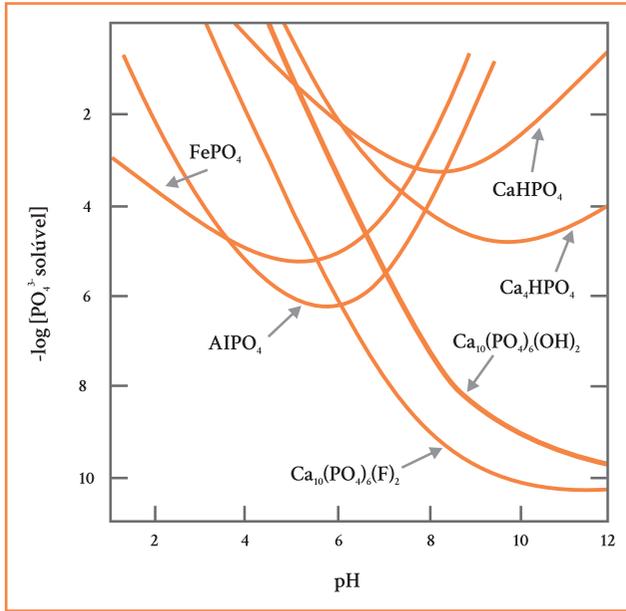
**Tabela 1.** Continuação...

| Tratamento   | pH ótimo | Vantagens  | Desvantagens  |
|--|----------|--|---|
| <b>EBPR</b>  |          |  |   |
| do inglês<br><i>Enhanced<br/>Biological<br/>Phosphorus<br/>Removal</i> |          | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Pode ser usado em combinação com processos de cristalização (estruvita e cal)</li> <li>• Processo sustentável</li> <li>• Requer pouca ou nenhuma adição de produtos químicos</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Requer maior controle das condições operacionais em comparação aos demais processos</li> <li>• Complexidade das instalações</li> <li>• Requer maior espaço físico</li> </ul> |

Os processos químicos são os mais adequados para a remoção e recuperação de fósforo a partir do digestato devido ao baixo custo, facilidade de instalação e operação e alta eficiência (Peng et al., 2018). Os mais utilizados são os processos de precipitação na forma de fosfato de cálcio e estruvita. Alguns processos de precipitação utilizam sais de ferro e alumínio (Raptopoulou et al., 2016). Processos biológicos, também conhecidos como EBPR (do inglês *Enhanced Biological Phosphorus Removal*), são os mais adequados para a recuperação de fósforo do ponto de vista da sustentabilidade do processo, embora a maior complexidade e dificuldades operacionais dificultem a sua utilização (Enhanced..., 2005). Os processos físicos, em geral, apresentam boa eficiência de remoção de fósforo, embora os custos dos processos normalmente sejam elevados.

## Remoção de fósforo por processos químicos

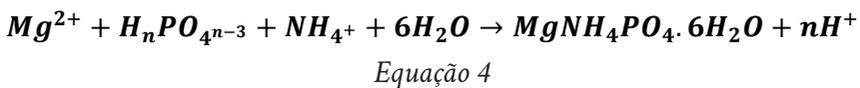
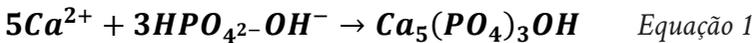
A maior parte do fósforo presente no digestato se encontra na forma química de ortofosfato solúvel. Os ortofosfatos formam compostos insolúveis com metais como cálcio, magnésio, ferro e alumínio, permitindo a ocorrência de reações de cristalização em água. Estas reações de cristalização são dependentes do pH, conforme pode ser observado na Figura 1 (Stumm and Morgan, 1996). Assim, o ajuste do pH do processo é fundamental para a obtenção de maiores eficiências de remoção de P.



Fonte: Stumm and Morgan (1996).

**Figura 1.** Diagrama de solubilidade dos fosfatos de Fe, Al e Ca em função do pH.

Os principais processos de cristalização utilizados para remoção de fósforo de digestato são a reação com cálcio em pH alcalino e a formação de estruvita, conforme as reações a seguir:



Onde:

n = 1, 2, 3, etc. corresponde ao pH da solução

## Remoção de fósforo através da precipitação com Ca

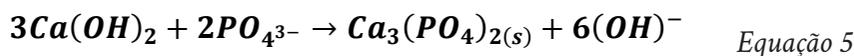
A remoção de fósforo com compostos de cálcio é um processo de custo relativamente baixo e pode ser implantado sem muitas dificuldades, utilizando cal hidratada como suprimento de cálcio. Além disso, o lodo gerado possui potencial utilização como fertilizante (Melia et al., 2017). Além da remoção de P, o uso da cal hidratada também atua na clarificação do efluente se este possuir material particulado passível de coagulação/floculação.

O tratamento com cal hidratada consiste na adição de um volume solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  necessário para a precipitação do P (ortofosfatos). De acordo com o trabalho de Fernandes (Fernandes et al., 2012), a eficiência de remoção de fósforo é superior a 90% com a adição de solução de  $\text{Ca(OH)}_2$  até pH 8,5 e superior a 96% em pH 9. Neste trabalho, o tratamento com cal hidratada foi aplicado ao efluente que passou por um processo de digestão anaeróbia em reator UASB, seguido de tratamento em reator de nitrificação. O tratamento com a adição de cal hidratada é vantajoso, pois permite a remoção satisfatória de fósforo e não é necessário o ajuste de pH do efluente final. Cabe destacar que este efluente possui características que permitem o seu uso para, por exemplo, limpeza de instalações e irrigação (água de reúso).

Outra vantagem do uso da precipitação com cal hidratada para remoção de fósforo é a inativação de patógenos, que ocorre devido à elevação do pH. Este efeito foi demonstrado por Viancelli et al (2015), que observaram a inativação total de *E. coli*, *Salmonella*, e *P. circovirus* tipo 2 em pH 10.

### Interferentes no processo de remoção de fósforo com cal hidratada

Considerando que o P se encontra na forma de ortofosfato e de acordo com a reação a seguir:

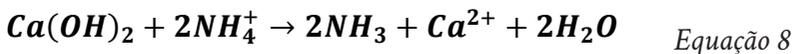


Percebe-se que são necessários 3 mols de  $\text{Ca}^{2+}$  para 2 mols de  $\text{PO}_4^{3-}$ , ou seja, uma razão Ca/P de 1,5. A reação do Ca com o  $\text{PO}_4^{3-}$  pode levar à formação de diversos compostos, entre os quais se pode citar em ordem crescente de solubilidade, a hidroxiapatita [ $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ], fosfato tricálcico [ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ], fosfato octacálcico [ $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ], fosfato dicálcico [ $\text{CaHPO}_4$ ] e hidrogeno fosfato de cálcio dihidratado [ $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ]. Além da formação destes compostos com estrutura cristalina, um composto amorfo pode ser formado, que é conhecido como fosfato de cálcio amorfo (de fórmula aproximada  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), similar ao fosfato tricálcico. Para todos estes compostos, a razão molar Ca/P varia de 1,3 a 2. Entretanto, o digestato normalmente possui elevada alcalinidade devido, principalmente, aos íons carbonato e bicarbonato. Estes íons também reagem com  $\text{Ca}^{2+}$  conforme demonstrado nas reações a seguir, causando um consumo maior de cal hidratada do que o calculado pela razão molar Ca/P:



A constante do produto de solubilidade ( $k_{\text{ps}}$ ) da reação de precipitação do  $\text{CaCO}_3$  ( $k_{\text{ps}} = 3,36 \times 10^{-9}$ ) é maior que o  $k_{\text{ps}}$  da reação de precipitação do  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $k_{\text{ps}} = 2,07 \times 10^{-33}$ ), ou seja, sob este aspecto, poderia se admitir que a precipitação do íon carbonato somente ocorreria após a precipitação total do  $\text{PO}_4^{3-}$ . Entretanto, sabe-se que a reação entre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e bicarbonato é completa acima de pH 9,5 enquanto que a reação entre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  inicia acima de pH 7 e é muito lenta abaixo de pH 9. Portanto, uma vez que em tratamentos que utilizam cal hidratada para remoção de P é necessária a adição de cal até pH superior a 9, ocorre concomitantemente a precipitação dos íons carbonato e bicarbonato.

A presença de amônia, que também ocorre no digestato, é outro fator que causa um aumento no consumo de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Os íons  $\text{NH}_4^+$  reagem com  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  conforme a reação:



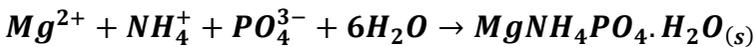
Com isso, quantidade maior de cal é necessária para elevar o pH até a completa reação de precipitação dos ortofosfatos (Szogi; Vanotti, 2009).

Além disso, elevada concentração de carbono no digestato causa a coprecipitação de parte da matéria orgânica, diminuindo a pureza do lodo e, conseqüentemente, o seu valor agregado para reúso como fertilizante ou outros.

Tendo em vista as interferências de alcalinidade, amônia e matéria orgânica, recomenda-se que o processo de remoção de fósforo do digestato utilizando precipitação com cal hidratada seja implantado após um processo de remoção de nitrogênio amoniacal, especialmente se neste processo também ocorrer o consumo de alcalinidade (Vanotti et al., 2003).

### Remoção de fósforo através de formação de estruvita

A precipitação de fósforo na forma de estruvita ocorre quando as concentrações das espécies químicas  $Mg^{2+}$ ,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$  existirem na razão molar 1:1:1 e excederem a constante do produto de solubilidade, respectivamente (Peng et al., 2018). A cristalização da estruvita apresenta baixo teor de impurezas, o que é importante para a recuperação e reúso do fósforo (Zhou et al., 2015). Este processo ocorre quando a concentração de  $PO_4^{3-}$  está entre 100 e 200  $mg L^{-1}$  e pH acima de 7,5. Como pode ser observado, neste caso ocorre a remoção simultânea de fósforo e amônia, o que pode ser vantajoso para alguns tipos de efluentes.



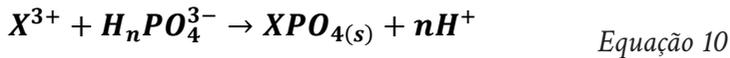
*Equação 9*

Na maioria dos efluentes, a concentração de  $Mg^{2+}$  é inferior ao necessário para a cristalização da estruvita e, por isso, é necessária a sua adição, o que normalmente é feito pela adição de cloreto de magnésio.

A estruvita pode também precipitar, de maneira indesejada, nas linhas que transportam o digestato, podendo levar até a sua obstrução conforme pode ser observado na Figura 12 do Capítulo III. Para evitar que isso aconteça, não é recomendável que o efluente permaneça parado na linha de transporte. Para sua remoção, uma lavagem em meio ácido (ex.: ácido muriático) contribuirá para sua solubilização e conseqüente desobstrução.

### Remoção de fósforo através de cristalização com íons Fe e Al

Os íons  $Fe^{3+}$  e  $Al^{3+}$  reagem com fosfato para formar  $FePO_4$  e  $AlPO_4$ , conforme mostrado na equação a seguir:



Onde:

$X = Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$

Compostos de ferro e alumínio são amplamente utilizados no tratamento de efluentes, por suas propriedades como floculantes para a remoção de material particulado por coagulação/floculação. No caso dos fosfatos, após a reação de precipitação, a separação das fases é feita depois floculação e sedimentação. A eficiência de remoção de fósforo obtida com o uso de Fe ou Al é considerada alta. Normalmente, são empregados sulfato ou cloreto de ferro ou alumínio. Outra vantagem do uso de Fe e Al na remoção de fósforo é a ampla faixa de aplicação, uma vez que a precipitação ocorre em qualquer faixa de concentração de fósforo, diferente do que ocorre no processo de formação de estruvita.

O  $Fe^{3+}$  tem sido mais utilizado devido ao menor custo. O pH ideal para o uso de íons  $Fe^{3+}$  é acima de 7. A característica coloidal do  $FePO_4$  requer um excesso de  $Fe^{3+}$  para a formação do precipitado coloidal que, por sua vez, irá agregar outros coloides de  $FePO_4$  e adsorver outras espécies químicas de P (Loehr et al., 1973).

No caso do uso de  $\text{Al}^{3+}$ , embora o pH ideal para a reação de formação do  $\text{AlPO}_4$  seja em torno de 6,3, resultados satisfatórios são reportados até pH 7,5, o que em muitos casos evita a necessidade de fazer a adequação do pH do digestato previamente ao tratamento.

A principal desvantagem da precipitação de fósforo com Fe ou Al está relacionada com a possibilidade de reúso do fósforo. Os compostos formados não são adequados para uso como fertilizante, pois impedem a solubilização do fósforo no solo, tornando-o indisponível para as plantas. O uso de tanino, um polímero natural, como auxiliar de coagulação, pode aumentar a velocidade de sedimentação dos precipitados e ainda possibilitar o reúso do lodo gerado como fertilizante (Zhou et al., 2008).

### **Tipos de reatores usados em processos de remoção de química de fósforo**

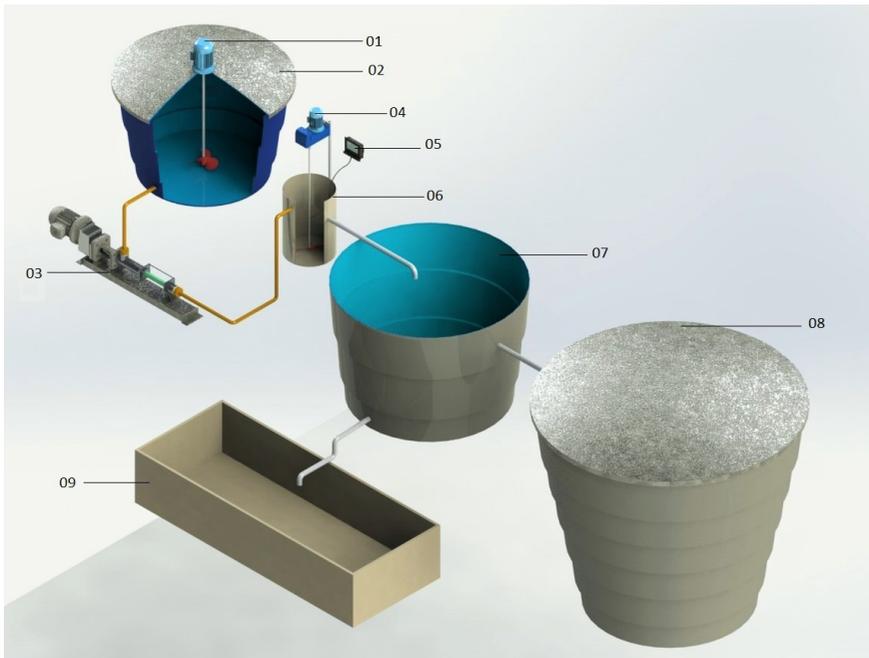
As reações de cristalização de ortofosfato com íons metálicos ocorrem rapidamente e, por isso, normalmente são utilizados reatores de mistura rápida, contínuos ou em batelada, equipados com sistema de agitação.

O tempo de mistura é bastante reduzido em função da velocidade de reação, no entanto, é importante assegurar que ocorra a homogeneização completa. Portanto, atribui-se que o tempo de retenção hidráulica de um minuto é suficiente para que a mistura entre o efluente a ser tratado e a solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  seja realizada.

Para cristalização com cal hidratada, o volume de reagente adicionado pode ser determinado através do controle do pH (Fernandes et al., 2012; Vanotti et al., 2009), ou seja, mantendo-se o pH acima de 9, ocorrerá a cristalização e conseqüentemente a precipitação.

Apesar do pH ser o principal parâmetro de controle, Suzin (2016), demonstrou que utilizando  $7,3 \text{ mL.L}^{-1}$  de solução de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a 10% (m/v), em efluente de um reator nitrificante com alcalinidade abaixo de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CaCO}_2$ , foi possível manter a remoção de fósforo acima de 90%. Portanto, com segurança, pode-se indicar para efluentes com baixa alcalinidade e amônia a injeção de 8 mL de solução por litro de efluente a ser tratado.

A separação das fases (lodo e sobrenadante) pode ser feita em uma unidade de mistura lenta, ou ainda, um decantador, que pode ser instalado após a unidade de mistura rápida, como mostrado na Figura 2. Estudos apontam que três horas de tempo de retenção hidráulica nessa etapa são suficientes para a precipitação do fósforo e eliminação de diversos patógenos que porventura possam estar presentes no efluente (Viancelli et al., 2015; Suzin, 2016).



Fonte: Adaptado de Suzin (2016).

**Figura 2.** Representação esquemática de um sistema para remoção de fósforo. 1 e 4: agitador mecânico; 2: tanque de preparo de solução de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 3: bomba dosadora de  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 5: controlador de pH; 6: unidade de mistura rápida; 7: decantador; 8: reservatório de água de reúso; 9: leito de secagem do lodo.

### Estudo de caso: dimensionamento de um sistema de remoção de fósforo por precipitação química

Um biodigestor do tipo lagoa coberta (BLC) é alimentado com vazão de  $220 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$  sendo descartados  $8 \text{ m}^3 \text{ lodo} \cdot \text{d}^{-1}$ . O digestato é tratado pelo processo de nitrificação/desnitrificação, de onde são descartados  $6 \text{ m}^3 \text{ lodo} \cdot \text{d}^{-1}$ . O efluente do processo de remoção de nitrogênio deverá ser encaminhado para um sistema de remoção de fósforo por precipitação química, através da adição de hidróxido de cálcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Admitindo-se que o BLC tenha eficiência de 86% de remoção de fósforo total e a nitrificação/desnitrificação tenha eficiência de remoção de fósforo de 75%, dimensione um sistema de remoção de fósforo como o apresentado na Figura 3. Considere que na alimentação do BLC a concentração de fósforo total seja de  $1,33 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  e a concentração de alcalinidade e nitrogênio amoniacal na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação sejam desprezíveis, calcule a demanda de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (admitindo-se 90% de pureza) em  $\text{kg} \cdot \text{d}^{-1}$ , para que a eficiência de remoção de fósforo seja de 90% no módulo de remoção de fósforo.

Inicialmente, é necessário determinar a concentração de fósforo total (P) na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação. Sendo assim, primeiramente, estima-se a concentração de fósforo na saída do biodigestor, considerando-se que 86% do P é naturalmente transferido para o lodo do BLC.

$$[P]_{\text{saída-bio}} = [P]_{\text{entrada-bio}} - ([P]_{\text{entrada-bio}} \cdot Ef_{\text{remoção P-bio}}) \quad \text{Equação 11}$$

$$[P]_{\text{saída-bio}} = 1,33 \frac{\text{g}}{\text{L}} - \left( 1,33 \frac{\text{g}}{\text{L}} \cdot 0,86 \right)$$

$$[P]_{\text{saída-bio}} = 0,186 \frac{\text{g}}{\text{L}} = 0,186 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Considerando-se que a concentração de fósforo total na saída do biodigestor é igual à concentração na entrada do sistema de nitrificação/desnitrificação.

$$[P]_{\text{saída-bio}} = [P]_{\text{entrada-nit-dent}} \quad \text{Equação 12}$$

$$[P]_{\text{entrada-nit-dent}} = 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3}$$

Considerando-se a eficiência de remoção de fósforo total de 75% no sistema de nitrificação/desnitrificação, calcula-se a concentração na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação.

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = [P]_{\text{entrada-nit-dent}} - ([P]_{\text{entrada-nit-desnit}} \cdot Ef_{\text{remoção P-nit-desnit}})$$

$$\text{Equação 13}$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} - \left( 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,75 \right)$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} - \left( 0,186 \frac{\text{Kg}}{\text{m}^3} \cdot 0,75 \right)$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 0,0466 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 1000$$

$$[P]_{\text{saída-nit-desnit}} = 46,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

A partir da concentração de fósforo total na saída do sistema de nitrificação/desnitrificação, baseando-se na eficiência de remoção de fósforo do sistema de remoção de 90%, podemos estimar a concentração final de fósforo total.

$$[P]_{\text{final}} = 46,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}} - \left( 46,6 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \cdot 0,90 \right)$$

$$[P]_{\text{final}} = 4,66 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Para o cálculo do volume da unidade de mistura rápida e do decantador, utiliza-se a vazão de saída do sistema de nitrificação/desnitrificação e o TRH de um minuto para a unidade de mistura rápida e de seis horas para o decantador. Para isso, necessita-se conhecer a vazão de saída do sistema de nitrificação/desnitrificação.

$$Q_{saída-bio} = Q_{entrada-bio} - Q_{descarte\ de\ lodo\ bio}$$

Equação 14

$$Q_{saída-bio} = 220 \frac{m^3}{d} - 8 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{saída-bio} = 212 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{entrada-nit-desnit} = Q_{saída-bio}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = Q_{entrada-nit-desnit} - Q_{descarte\ de\ lodo\ nit-desnit}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = 212 \frac{m^3}{d} - 6 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = 206 \frac{m^3}{d}$$

$$Q_{saída-nit-desnit} = Q_{entrada-remoção\ P}$$

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = Q_{entrada-remoção\ P} \cdot TRH_{mistura\ rápida}$$

Equação 15

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = 206 \frac{m^3}{d} \cdot 1\ min$$

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = 206 \frac{m^3}{d} \cdot \min \cdot \frac{1\ d}{1440\ min} \cdot \frac{1000\ L}{m^3}$$

$$Volume\ unidade\ de\ mistura\ rápida\ (m^3) = 143\ L$$

$$Volume\ decantador\ (m^3) = Q_{entrada-remoção\ P} \cdot TRH_{decantador}$$

Equação 16

$$\text{Volume decantador (m}^3\text{)} = 206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 6 \text{ h} \cdot \frac{1 \text{ d}}{24 \text{ h}}$$

$$\text{Volume decantador (m}^3\text{)} = 51,5 \text{ m}^3$$

A dosagem de cal hidratada é função da estequiometria da reação entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  para formação do  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Sendo assim, 3 mols de  $\text{Ca}^{2+}$  são necessários para precipitar 2 mols de  $\text{PO}_4^{3-}$ . Como estamos trabalhando com a concentração de P e não do íon ortofosfato, levando-se em consideração as massas atômicas destas espécies químicas, temos que 3 mols  $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 222 \text{ g}$  e 2 mols P = 62 g. Pode-se calcular a dosagem de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a 10% (m/v) (equivalente a  $100 \text{ g L}^{-1}$ ):

$$\text{Dosagem de Ca(OH)}_2 \left( \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = \left( \frac{\text{massa 3 mols Ca(OH)}_2 \cdot [\text{P efluente}]}{\frac{\text{massa 2 mols P}}{100 \frac{\text{g}}{\text{L}}}} \right) \cdot 1000 \text{ L}$$

Equação 17

$$\text{Dosagem de Ca(OH)}_2 \left( \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = \left( \frac{222 \text{ g} \cdot 0,0466 \text{ g}}{62 \text{ g}} \right) \cdot 1000 \text{ L}$$

$$\text{Dosagem de Ca(OH)}_2 \left( \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \right) = 1,7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}$$

Conhecendo-se a dosagem de cal, é possível calcular a necessidade diária de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , considerando-se a pureza do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de 90%.

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left( \frac{\text{Kg}}{\text{d}} \right) = \frac{Q_{\text{entrada-remoção P}} \cdot [\text{solução}] \cdot \text{dosagem}}{\text{pureza}}$$

Equação 18

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left( \frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 10\% \cdot 1,7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3}}{0,9}$$

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left( \frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = \frac{206 \frac{\text{m}^3}{\text{d}} \cdot 100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 1,7 \frac{\text{L}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}^3}{1000 \text{ L}}}{0,9}$$

$$\text{Necessidade diária Ca(OH)}_2 \left( \frac{\text{kg}}{\text{d}} \right) = 38,91 \frac{\text{kg}}{\text{d}}$$

## Remoção de fósforo por processos físicos

Alguns processos físicos têm sido estudados para a remoção de fósforo. Os principais são uso de membranas (Bolzonella et al., 2018), eletrodialise e processos de adsorção (Kunaschk et al., 2015). Entretanto, apesar da boa eficiência na remoção de fósforo, o custo elevado destes processos ainda limita uma aplicação em escala real.

Captura e recuperação de fósforo com biochar também tem sido estudado (Shepherd et al., 2017). Neste caso, a adsorção de fósforo se dá pela interação com Fe ou Mg. Embora a possibilidade de reúso do material adsorvido seja sugerida, não se tem informação sobre a biodisponibilidade do fósforo.

Bolzonella e colaboradores (Bolzonella et al., 2018) comparam diferentes sistemas de recuperação de nutrientes (P e N) utilizados em escala comercial no norte da Itália, os quais combinam processos físicos e químicos: secagem seguida de recuperação ácida, *stripping* seguido de recuperação ácida e separação por membrana. Neste estudo, observaram que o uso de membranas permite a obtenção de um efluente líquido de alta pureza (água de reúso), embora seja o tratamento de maior custo entre os estudados. Tanto no tratamento com membranas como no *stripping*, o digestato passa inicialmente por um processo de centrifugação e a maior parte do fósforo permanece na fração sólida nesta etapa. Nos processos de secagem e *stripping*, o resíduo sólido passa por um tratamento ácido para recuperação de nitrogênio na forma de sulfato de amônio. Na secagem, o digestato é submetido por um processo de evaporação de água.

## Remoção de fósforo por processos biológicos

A remoção biológica de fósforo é feita por microrganismos ou alguns tipos de plantas aquáticas. O processo conhecido como EBP, vem sendo utilizado para a recuperação de fósforo, principalmente em efluentes de esgoto sanitário. Este processo consiste da bioacumulação intracelular de polifosfatos por organismos acumuladores de fosfato (processos de assimilação e desassimilação) em condições aeróbias e anaeróbias. Na fase anaeróbia, as bactérias assimilam ácidos graxos voláteis, os quais são armazenados como polihydroxialcanoatos e em seguida metabolizados na fase aeróbia para fornecer a energia necessária para o processo de acumulação de fosfato. Além de bactérias, microalgas também tem sido investigadas pela capacidade de assimilação de fosfato (Melia et al., 2017). O processo EBPR também têm sido utilizado para concentrar o fósforo no lodo para posterior tratamento químico para cristalização de estruvita, no caso de efluentes com concentrações mais baixas de fósforo. Sabe-se que para a cristalização de estruvita, a concentração de P deve ser entre 100 e 200 mg.L<sup>-1</sup>.

Os microrganismos acumuladores de fosfato são heterotróficos, por isso, para o sucesso operacional de um sistema de tratamento que utiliza o processo EBPR, é necessária uma quantidade suficiente de carbono biodisponível. A disponibilidade de um aceptor de elétrons, que pode ser nitrato ou oxigênio, é outro fator determinante para o processo. Além disso, também é importante a presença de cátions como magnésio e potássio para facilitar a assimilação e desassimilação do fosfato pelos microrganismos. Na fase anaeróbia ocorre a liberação de fósforo, juntamente com cátions magnésio e potássio, enquanto que na fase aeróbia ocorre a assimilação destas espécies químicas.

## Referências

ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. Estatísticas. macroindicadores. São Paulo, SP, 2018. Disponível em: [http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/Principais\\_Indicadores\\_2018.pdf](http://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/Principais_Indicadores_2018.pdf). Acesso em: 20 fev. 2019.

BACHMANN, S.; UPTMOOR, R.; EICHLER-LÖBERMANN, B. Phosphorus distribution and availability in untreated and mechanically separated biogas digestates. **Scientia Agricola**, v. 73, n. 1, p. 9–17, 2016. DOI: 10.1590/0103-9016-2015-0069.

BOLZONELLA, D., FATONE, F., GOTTARDO, M., FRISON, N., 2017. Nutrients recovery from anaerobic digestate of agro-waste: Techno-economic assessment of full scale applications. **Journal of Environmental Management**, v. 216, p. 111–119, jun. 2018. DOI: 10.1016/j.jenvman.2017.08.026.

ENHANCED biological phosphorus removal. In: WATER ENVIRONMENT FEDERATION. **Biological nutrient removal (bnr) operation in wastewater treatment plants**. New York: Mc Graw Hill, 2005. (WEF Manual of Practice, 30) p. 105–157.

FERNANDES, G. W.; KUNZ, A.; STEINMETZ, R. L. R.; SZOGI, A.; VANOTTI, M.; FLORES, E. A. de; DRESSLER, V. L. Chemical phosphorus removal: a clean strategy for piggery wastewater management in Brazil. **Environmental Technology**, v. 33, n. 14, p. 1-7, 2012. DOI: 10.1080/09593330.2011.642896.

KUNASCHK, M., SCHMALZ, V., DIETRICH, N., DITTMAR, T., WORCH, E., 2015. Novel regeneration method for phosphate loaded granular ferric (hydr)oxide - A contribution to phosphorus recycling. **Water Research**. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.01.001>.

LOEHR, R. C.; PRAKASAM, T. B. S.; SRINATH, E. G.; YOO, Y. D. 1973. **Development and demonstration nutrient removal from animal wastes**. Washington, DC: Environmental Protection Agency, 1973.

MELIA, P. M.; CUNDY, A. B.; SOHI, S. P.; HOODA, P. S.; BUSQUETS, R. Trends in the recovery of phosphorus in bioavailable forms from wastewater. **Chemosphere**, v. 186, p. 381–395, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.07.089

PENG, L.; DAI, H.; WU, Y.; PENG, Y.; LU, X. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. **Chemosphere**, v. 197, p. 768–781, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2018.01.098.

RAPTOPOULOU, C.; KALAITZIDOU, K.; TOLKOU, A.; PALASANTZA, P. A.; MITRAKAS, M.; ZOUBOULIS, A. Phosphate removal from effluent of secondary wastewater treatment: characterization of recovered precipitates and potential re-use as fertilizer. **Waste and Biomass Valorization**, v. 7, n. 4, p. 851,860, 2016. DOI: 10.1007/s12649-016-9516-2.

SHEPHERD, J. G.; JOSEPH, S.; SOHI, S. P.; HEAL, K. V. Biochar and enhanced phosphate capture: mapping mechanisms to functional properties. **Chemosphere**, v. 179, p. 57–74, 2017. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2017.02.123.

STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters, 3rd ed. [s.l.]: Wiley Interscience, 1996.

SUZIN, L. **Remoção química de fósforo de efluente suinícola: implicações da qualidade do efluente sobre a eficiência do processo**. 2016. 51 f. Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Cascavel, 2016.

SZOGI, A. A.; VANOTTI, M. B. Removal of phosphorus from livestock effluents. **Journal of Environmental Quality**, v. 38, p. 576–586, 2009. DOI: 10.2134/jeq2007.0641.

VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A.; HUNT, P. G. Extraction of soluble phosphorus from swine wastewater. *Transactions of ASAE*, v. 46, p. 1665–1674, 2003.

VANOTTI, M. B.; SZOGI, A. A.; MILLNER, P. D.; LOUGHRIN, J. H. Development of a second-generation environmentally superior technology for treatment of swine manure in the USA. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5406–5416, 2009. DOI: 10.1016/j.biortech.2009.02.019.

VIANCELLI, A.; KUNZ, A.; FONGARO, G.; KICH, J. D.; BARARDI, C. R. M.; SUZIN, L. Pathogen inactivation and the chemical removal of phosphorus from swine wastewater. **Water, Air and Soil Pollution**, v. 226, p. 263-271, 2015. DOI: 10.1007/s11270-015-2476-5.

WITHERS, P. J. A.; RODRIGUES, M.; SOLTANGHEISI, A.; CARVALHO, T. S. de; GUILHERME, L. R. G.; BENITES, V. D. M.; GATIBONI, L. C.; DE SOUSA, D. M. G.; NUNES, R. D. S.; ROSOLEM, C. A.; ANDREOTE, F. D.; OLIVEIRA, A. DE; COUTINHO, E. L. M.; PAVINATO, P. S. Transitions to sustainable management of phosphorus in brazilian agriculture. **Scientific Reports**, v. 8, p. 1–13, 2018. DOI: 10.1038/s41598-018-20887-z.

ZHOU, Y.; XING, X. H.; LIU, Z.; CUI, L.; YU, A.; FENG, Q.; YANG, H. Enhanced coagulation of ferric chloride aided by tannic acid for phosphorus removal from wastewater. **Chemosphere**, v. 72, p. 290–298, 2018. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2008.02.028.

ZHOU, Z.; HU, D.; REN, W.; ZHAO, Y.; JIANG, L. M.; WANG, L. Effect of humic substances on phosphorus removal by struvite precipitation. **Chemosphere**, v. 141, p. 94–99, 2015. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2015.06.089.