

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS  
MESTRADO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO AMBIENTAL

**APLICAÇÃO DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA NA RECUPERAÇÃO  
DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE ESTRUVITA**

Rafaela Camargo Cazanova

Porto Alegre  
2024

Rafaela Camargo Cazanova

Engenheira Ambiental

**APLICAÇÃO DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA NA RECUPERAÇÃO  
DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE ESTRUVITA**

Defesa de Dissertação apresentado como requisito para a obtenção do título de mestre em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental pelo Programa de Pós-graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental do Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth Da Silva

Coorientador: Dr. Alexandre Giacobbo

Porto Alegre

2024

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

Reitora: Marcia Barbosa

Vice-Reitor: Pedro Costa

INSTITUTO DE PESQUISAS HIDRÁULICAS

Diretor: Joel Avruch Goldenfum

Vice-Diretor: Alfonso Risso

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM RECURSOS HÍDRICOS E SANEAMENTO  
AMBIENTAL

Coordenador: David da Motta Marques

Coordenador substituto: Salatiel Wohlmuth da Silva

### CIP - Catalogação na Publicação

Cazanova, Rafaela

APLICAÇÃO DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA NA  
RECUPERAÇÃO DE MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE  
ESTRUVITA / Rafaela Cazanova. -- 2024.

121 f.

Orientador: Salatiel Wohlmuth Da Silva.

Coorientador: Alexandre Giacobbo.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Pesquisas Hidráulicas,  
Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e  
Saneamento Ambiental, Porto Alegre, BR-RS, 2024.

1. Esgoto. 2. Efluente de ETE. 3. Nanofiltração. 4.  
Osmose Reversa. 5. Estruvita. I. Wohlmuth Da Silva,  
Salatiel, orient. II. Giacobbo, Alexandre, coorient.  
III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

RAFAELA CAMARGO CAZANOVA

APLICAÇÃO DE NANOFILTRAÇÃO E OSMOSE REVERSA NA RECUPERAÇÃO DE  
MATÉRIAS-PRIMAS PARA PRODUÇÃO DE ESTRUVITA

Esta Dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pela Orientadora e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador: Prof. Dr. Salatiel Wohlmuth da Silva

Coorientador: Dr. Alexandre Giacobbo

Banca examinadora:

Profa. Dra. Andréa Moura Bernardes – LACOR/UFRGS

Prof. Dr. Marco Antônio Siqueira Rodrigues – FEEVALE

Prof. Dr. Antônio Domingues Benetti – IPH/UFRGS

Prof. Dr. David da Motta Marques  
Coordenador PPGRHSA-IPH/UFRGS

Porto Alegre, 2024.

*Dedico este trabalho aos meus pais, irmãos, ao meu namorado Guilherme e todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.*

## **Agradecimentos**

Agradeço aos meus pais, Alcino e Marisete, pelo apoio que sempre me deram ao longo de minha trajetória, carinho, amor e educação sem a qual não seria metade do que sou como pessoa.

Agradeço aos meus irmãos, Giani e Ricardo, pelo apoio que sempre me deram ao longo de minha trajetória, pelo carinho, amor e conselhos.

Agradeço ao meu namorado, Guilherme, pelo apoio, paciência, carinho, compreensão e pelo conforto em momentos difíceis, mesmo à distância. Que a nossa trajetória seja cada vez mais linda e cheia de conquistas.

Agradeço aos meus orientadores, Salatiel Wohlmuth da Silva e Alexandre Giacobbo pela atenção dedicada em todos os momentos em que precisei e pelas orientações valiosas, sem as quais o desenvolvimento deste trabalho não seria possível.

Agradeço aos professores Marco Antônio Siqueira Rodrigues e Antônio Domingues Benetti, e à professora Andréa Moura Bernardes, pelas instruções fornecidas para o aprimoramento deste trabalho.

Agradeço aos colegas Luis Lapazin e Carolina Gonçalves do LACOR, Louidi Albornoz do NES/IPH e Gelsa Edith Hidalgo do LAPROM, pela ajuda nas análises necessárias para este trabalho.

Agradeço aos colegas Martin Bischoff e Natália Isabel Malüe Vieira do LACOR, pelo suporte técnico realizado na etapa prática da pesquisa.

Agradeço aos professores, colegas e amigos que fiz ao longo do curso de pós-graduação, pelos momentos de troca de conhecimentos, experiência e confraternização.

Agradeço à CAPES, pelo fomento a esta pesquisa.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho é avaliar a viabilidade da recuperação de estruvita a partir do esgoto secundário de estações de tratamento de esgoto (ETEs) usando técnicas de separação por membranas e precipitação química. Para isso, foram analisados dados da literatura e informações disponibilizadas por seis ETEs no Rio Grande do Sul para então desenvolver um esgoto secundário sintético. Foram avaliados processos de separação por membranas conduzidos por pressão (nanofiltração e osmose reversa) em termos de fluxo de permeado, permeabilidade e rejeição a sais, com as membranas NF90, NF270 e BW30, sendo esta última a escolhida como a mais adequada. Após a seleção da membrana e testes iniciais, 240 litros de esgoto sintético foram submetidos ao ensaio de concentração com a membrana BW30 a 25 bar e 480 L/h por 39 horas, resultando em um volume concentrado de 2,2 litros com 148,8 mg/L de P. Esse concentrado foi tratado com  $Mg(OH)_2$ , filtrado e seco a 40°C por 24 horas, produzindo 1,25 g de material sólido contendo 80-84% de estruvita e K-estruvita. Como permeado da BW30, foi possível recuperar 90,44% de água passível de reúso. Os resultados indicam que a osmose reversa é uma alternativa viável para produzir água de qualidade e recuperar insumos de esgotos secundários, reduzindo os impactos ambientais associados ao despejo de nutrientes nos corpos d'água.

Palavras-chave: Esgoto. Efluente de ETE. Nanofiltração. Osmose Reversa. Estruvita.

## **ABSTRACT**

This research aims to evaluate the viability of recovering struvite from secondary sewage effluent generated by wastewater treatment plants (WWTPs) through the application of membrane separation and chemical precipitation techniques. To this end, data from the existing literature and information provided by six WWTPs in Rio Grande do Sul were analyzed, after which a synthetic secondary sewage was developed. Pressure-driven membrane separation processes (nanofiltration and reverse osmosis) were evaluated in terms of permeate flux, permeability, and salt rejection. The NF90, NF270, and BW30 membranes were assessed, and the latter was selected as the most suitable. Following the selection of the BW30 membrane and the initial tests, 240 liters of synthetic sewage were subjected to a concentration test. This was conducted using the BW30 membrane at 25 bar and 480 L/h for 39 hours, resulting in a concentrated volume of 2.2 liters with 148.8 mg/L of P. This concentrate was then treated with  $Mg(OH)_2$ , filtered, and dried at 40°C for 24 hours. This process produced 1.25 g of solid material containing 80-84% struvite and K-struvite. It was possible to recover 90.44% of water suitable for reuse as permeate from the BW30. The findings suggest that reverse osmosis represents a viable approach for the production of high-quality water reuse and the recovery of inputs from secondary sewage, thereby reducing the environmental impacts associated with nutrient discharge into water bodies.

**Keywords:** Sewage. WWTP effluent. Nanofiltration. Reverse Osmosis. Struvite.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Volumes de esgotos (coletado e tratado) e de água consumida, em milhões de m <sup>3</sup> /ano, considerando o ano de 2021 (SNIS - Série Histórica, 2022).....	22
Figura 2: Classificação das membranas quanto ao tamanho de poro .....	32
Figura 3: Constituintes sólidos do esgoto, métodos de quantificação de partículas e limites operacionais de tratamento.....	33
Figura 4: Filtração frontal (convencional) e tangencial .....	34
Figura 5: Classificação das membranas quanto à constituição .....	35
Figura 6: Classificação das membranas quanto à simetria.....	35
Figura 7: Força motriz por membrana .....	37
Figura 8: Relação gráfica do fluxo com propriedades do líquido e da membrana.....	38
Figura 9: Classificação de artigos relacionados ao tratamento do concentrado de membranas .....	43
Figura 10. Aspectos básicos para a formação dos cristais .....	46
Figura 11. Fluxograma das etapas do estudo .....	55
Figura 12: Equipamento 1 .....	58
Figura 13. Vista geral do equipamento LabStak® M20 .....	59
Figura 14: Ensaio de concentração volumétrica por PSM (Equipamento 2) .....	61
Figura 15: Sistema utilizado para precipitação (cone de Imhoff e filtro de papel qualitativo) .....	63
Figura 16: Ensaio e análises desde a concentração do esgoto secundário no Equipamento 2 até a obtenção do fertilizante mineral .....	64
Figura 17: Esgoto secundário .....	70
Figura 18: Permeabilidade hidráulica das diferentes membranas (NF90, NF270, BW30) usadas no Equipamento 1. ....	71
Figura 19: Permeabilidade das membranas (NF90, NF270, BW30) determinada no Equipamento 1 a 200 L/h, com água DI e efluente sintético a diferentes concentrações. ....	76
Figura 20: Membranas retiradas do primeiro ensaio de recirculação (Equipamento 1) .....	77
Figura 21: Permeabilidade hidráulica da BW30 determinada no Equipamento 2. ....	78
Figura 22: Fator de concentração volumétrico (FCV) <i>versus</i> Fluxo de permeado (Jp).....	79
Figura 23: Taxa de recuperação (%) por meio do permeado em função do fluxo de permeado .....	80

Figura 24: Cone de Imhoff contendo o precipitado e o efluente da precipitação após 20 min de decantação <b>com</b> adição de hidróxido de magnésio (a) e de decantação <b>sem</b> adição de hidróxido de magnésio (b). .....	82
Figura 25: Precipitado com Mg(OH) <sub>2</sub> e precipitado sem adição de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	86
Figura 26: MEV em 1000x para (a) estruvita, (b) precipitado com hidróxido de magnésio e (c) precipitado sem adição de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	88
Figura 27: EDS acoplado ao MEV em 1000x, referente à estruvita de alta pureza cristalizada sob as condições elencadas no APÊNDICE 9.4, utilizando Mg(OH) <sub>2</sub> como fonte de Magnésio. ....	89
Figura 28: EDS acoplado ao MEV em 1000x, referente ao precipitado obtido pós ensaio de concentração por membranas e adição do reagente Mg(OH) <sub>2</sub> . seguido de decantação no cone de imhoff. ....	89
Figura 29: Gráfico cristalográfico obtido por DRX para (a) o precipitado elaborado no APÊNDICE 9.4 com adição de Mg(OH) <sub>2</sub> , para (b) o precipitado oriundo da precipitação química do concentrado da OR pela adição de Mg(OH) <sub>2</sub> e (c) do precipitado do concentrado da OR via decantação sem adição de Mg(OH) <sub>2</sub> .....	91
Figura 30: Planilha comparativa de dados, fator de multiplicação utilizado e valores ajustados. ....	111
Figura 31: Permeabilidade Hidráulica do sanduíche de membrana 1 .....	114
Figura 32: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 2.....	114
Figura 33: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 3.....	115
Figura 34: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 4.....	115
Figura 35: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 5.....	116
Figura 36: Variação do pH com a adição de reagentes.....	118
Figura 37: Final do ensaio de precipitação (400mg/L P), após decorridos 10 minutos de repouso. ....	119
Figura 38: Gráfico cristalográfico obtido do DRX para o precipitado da solução com adição de MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O com identificação dos picos utilizando o método de Rachinger para o “Strip K-Alpha2”. ....	120
Figura 39: Gráfico cristalográfico obtido do DRX para o precipitado da solução com adição de MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O com identificação dos picos utilizando o método de Rachinger para o “Strip K-Alpha2”. ....	120

Figura 40: Gráfico cristalográfico obtido do DRX para o precipitado da solução com adição de  $Mg(OH)_2$  com identificação dos picos utilizando o método de Rachinger para o “Strip K-Alpha2”. ..... 121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Máximas concentrações de N e P permitidos em um corpo hídrico pela CONAMA 357/2005.....	23
Tabela 2: Características dos esgotos sanitários.....	26
Tabela 3: Faixa típica de incremento de constituintes minerais.....	27
Tabela 4: Diversos parâmetros analisados no afluente e efluente do reator biológico aerado.....	28
Tabela 5: Média e Mediana de valores de nitrogênio medidos no esgoto secundário da ETE São João Navegantes .....	28
Tabela 6: Concentração dos íons presentes no esgoto secundário. ....	29
Tabela 7: Sais dominantes e sais traços para a realização de um efluente sintético de águas residuárias.....	30
Tabela 8: Algumas das reações envolvidas na química da estruvita .....	48
Tabela 9: Características das membranas segundo o fabricante .....	57
Tabela 10: Compilação de dados de ETES gaúchas nos pontos de Afluente (A) e Efluente (E) .....	67
Tabela 11: Quantidade de íons média estimada com base na literatura e em dados de ETES locais.....	68
Tabela 12: Concentração molar de cada reagente utilizada como referência para a formulação dos 240 litros de esgoto secundário sintético .....	69
Tabela 13. Rejeição a NaCl, 10 bar, 25°C, 200L/h, ensaio em duplicata (Equipamento 1)....	72
Tabela 14. Rejeição a Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 10 bar, 25°C, 200L/h, ensaio em triplicata (Equipamento 1) .	72
Tabela 15. Rejeição a Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 10 bar, 25°C, 480L/h, ensaio em duplicata (Equipamento 2)	72
Tabela 16: Ensaio no modo de recirculação – 5 litros de EFLUENTE SINTÉTICO 1X (esgoto secundário sintético não concentrado), ensaios em triplicata a quadruplicata realizados no Equipamento 1.....	73
Tabela 17: Ensaio no modo de recirculação – 5 litros de EFLUENTE SINTÉTICO 15X (esgoto secundário sintético concentrado 15 vezes), 25°C, 200L/h, ensaios em triplicata a quadruplicata realizados no Equipamento 1.....	73
Tabela 18: Ensaio no modo de recirculação – 5 litros de EFLUENTE SINTÉTICO 30X (esgoto secundário sintético concentrado 30 vezes), 25°C, 200L/h, ensaios em triplicata a quadruplicata realizados no Equipamento 1.....	74
Tabela 19: Turbidez, pH e condutividade.....	83
Tabela 20: Cromatografia Iônica (IC) dos íons, em mg/L .....	84

Tabela 21: Espectrometria de emissão ótica (ICP-OES) de elementos químicos, em ppm ....	84
Tabela 22: FRX do precipitado com $Mg(OH)_2$ e do sem adição de $Mg(OH)_2$ , ambos fornecendo concentrações em ppm, seguida dos valores de prevenção disponibilizados no CONAMA 420/2009 em mg/kg de peso seco de solo.....	87
Tabela 23: Dados compilados por ETE.....	109
Tabela 24: Compilado total das ETES.....	109
Tabela 25: Organização dos ensaios de membranas conforme a posição de cada membrana nos módulos do equipamento 1 .....	113
Tabela 26: Fluxo de permeado e desvio padrão de cada sanduíche de membrana .....	116
Tabela 27. Concentrações de P na mistura $K_2HPO_4 + NH_4Cl$ , e possíveis reagentes de Mg. ....	117

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Fluxo do líquido conforme a porosidade ( $\epsilon$ ), pressão ( $P_f$ ), espessura ( $\delta_m$ ), permeabilidade hidráulica ( $L_v$ ) e resistência da membrana ( $R_m$ ).....	37
Equação 2. Fluxo de permeado .....	39
Equação 3. Fator de Concentração Volumétrico .....	39
Equação 4. Taxa de recuperação de água ( $Y\%$ ).....	39
Equação 5. Fator de concentração .....	40
Equação 6. Eficiência de rejeição.....	40
Equação 7. Reação de formação da estruvita. ....	48
Equação 8. Produto de solubilidade.....	49
Equação 9. Constante de solubilidade.....	49
Equação 10. Fração de ionização .....	50
Equação 11. Força iônica .....	50
Equação 12. Condutividade elétrica e força iônica .....	50
Equação 13. Reação de equilíbrio do fosfato.....	51
Equação 14. Correção do fluxo para a temperatura de 25°C.....	60
Equação 15. Balanço de massa .....	62

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

DRX –Difração de Raio X

ETE – Estação de Tratamento de Esgotos

FRX – Fluorescência de Raio X

IC – Cromatografia Iônica

ICP-OES – Espectrômetro de Emissão Ótica

MEV-EDS – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com Espectrômetro por energia dispersiva (EDS) acoplado

MF – Microfiltração

NF – Nanofiltração

NPK – Nitrogênio, Fósforo e Potássio

OR – Osmose Reversa

P – Fósforo elementar

PSM – Processo de Separação por Membranas

UF – Ultrafiltração

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>18</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1	OBJETIVOS GERAL .....	20
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	20
<b>3</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>21</b>
3.1	ESGOTOS DOMÉSTICOS E SANITÁRIOS .....	21
3.2	MEMBRANAS .....	31
<b>3.2.1</b>	<b>Aspectos básicos do tratamento por membranas</b> .....	<b>31</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Uso de membranas para a recuperação de nutrientes</b> .....	<b>42</b>
3.3	ESTRUVITA .....	45
<b>3.3.1</b>	<b>Aspectos básicos da cristalização de precipitados de esgoto</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Precipitados de esgoto</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.3</b>	<b>A química da estruvita</b> .....	<b>48</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>55</b>
4.1	ESGOTO SECUNDÁRIO SINTÉTICO.....	55
4.2	MEMBRANAS E SISTEMAS UTILIZADOS NOS ENSAIOS COM PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	56
<b>4.2.1</b>	<b>Membranas</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.2</b>	<b>Equipamento 1</b> .....	<b>57</b>
<b>4.2.3</b>	<b>Equipamento 2</b> .....	<b>58</b>
4.3	ENSAIOS COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS .....	59
<b>4.3.1</b>	<b>Ensaio no modo de recirculação total</b> .....	<b>59</b>
<b>4.3.2</b>	<b>Ensaio no modo de concentração</b> .....	<b>60</b>
4.4	SISTEMA PARA PRECIPITAÇÃO .....	62
4.5	ANÁLISES .....	63
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>66</b>
5.1	ESGOTO SECUNDÁRIO SINTÉTICO.....	66
5.2	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS: MODO DE RECIRCULAÇÃO TOTAL .....	70
5.3	PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS: MODO DE CONCENTRAÇÃO .....	79
5.4	ENSAIO DE PRECIPITAÇÃO E DEMAIS DISCUSSÕES .....	82



<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO .....</b>	<b>95</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES DE PESQUISA FUTURA .....</b>	<b>98</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>99</b>
<b>9</b>	<b>APÊNDICES .....</b>	<b>108</b>
9.1	PROCEDIMENTO DE ESTIMATIVA PARA ELABORAÇÃO DO ESGOTO SECUNDÁRIO SINTÉTICO .....	108
<b>9.1.1</b>	<b>Compilação dos dados das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) gaúchas, os quais continham dados de Nitrogênio e Fósforo.....</b>	<b>108</b>
<b>9.1.2</b>	<b>Compilação de dados na literatura, comparação com os dados das 6 ETEs e elaboração de um fator de correção, seguida de ajuste dos valores.....</b>	<b>110</b>
9.2	ORGANIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE MEMBRANAS NO EQUIPAMENTO 1 .....	113
9.3	PERMEABILIDADES E FATORES DE CONCENTRAÇÃO VOLUMÉTRICOS POR SANDUÍCHE DE MEMBRANA BW30 (EQUIPAMENTO 2) .....	114
9.4	PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA SINTÉTICA DE ALTA PUREZA .....	117

## 1 INTRODUÇÃO

Segundo a NBR 9648 (ABNT, 1986), esgotos sanitários são caracterizados como a mistura de despejos líquidos oriundos de esgotos domésticos (resultantes dos usos de higiene e necessidades fisiológicas humanas), industriais, águas de infiltração e contribuição pluvial parasitária. Tal massa líquida traz consigo uma série de impactos ambientais, sociais e econômicos relacionados ao seu não tratamento adequado (VON SPERLING, 2018): presença de diversos poluentes de preocupação emergente; ocorrência de eutrofização; redução do oxigênio dissolvido na água; danos ecossistêmicos; odores desagradáveis; más condições de habitabilidade; doenças; perda do potencial turístico em regiões urbanizadas; e elevação nos custos de tratamento de água. Com o crescimento populacional, a tendência de aumento desses riscos se acentua, caso não sejam tomadas as estratégias adequadas para o tratamento e disposição desses esgotos.

Frente a esses diversos problemas envolvidos na questão dos esgotos, uma série de mecanismos legislativos foram elaborados pelos órgãos reguladores, visando definir critérios para destinação de resíduos sólidos oriundos do tratamento do esgoto sanitário, bem como controlar a qualidade da água, sob diversos vieses, tais como liberação de efluentes nos corpos hídricos ou monitoramento da qualidade fluvial. Sob esse aspecto, tem-se normas como CONAMA 498/2020 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2020), que estabelece procedimentos para gestão de biossólidos de esgotos sanitários, CONAMA 357 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005), que dispõe sobre o enquadramento dos corpos hídricos, CONAMA 430/2011 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011), que dispõe sobre padrões de lançamento de efluentes, PORTARIA 888/21 (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021), que dispõe sobre procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano.

Apesar de haver mecanismos de controle relacionados direta ou indiretamente à questão do esgoto, sua problemática ainda carece de solução. A exemplo disso, tem-se que apenas duas das cinco macrorregiões brasileiras obtiveram índices de coleta de esgotos acima de 50% em 2020 (SNIS, 2022a). Tal dado tende a ser mais preocupante ao longo do tempo, tendo em vista a tendência de crescimento populacional – podendo chegar a 10,4 bilhões de habitantes em 2100 (ONU, [s. d.]) – e conseqüente aumento futuro na geração de esgotos. Dessa forma, soluções alternativas vêm sendo desenvolvidas como forma de auxiliar no controle e garantia

da qualidade da água no país. Ademais, devido ao esgoto conter nutrientes interessantes para culturas agrícolas, muitas dessas soluções buscam recuperar tais recursos, angariando às Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) conceitos relacionados à economia circular (LEYVA-DÍAZ *et al.*, 2020) e, por consequência, difundindo o termo “ETEs Sustentáveis” (AISSE, 2019), o qual implementa às ETEs tanto os conceitos de Desenvolvimento Sustentável, quanto as necessidades delineadas pelos Objetivos de Desenvolvimento do Milênio (MENDONÇA, 2017; ODM Brasil, [s. d.]) e pelos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável da Agenda de 2030 (ONU, [s. d.]).

Paralelamente a isso, há a demanda por fontes alternativas de fertilizantes vindas do próprio mercado agrícola brasileiro. Boa parte dos fertilizantes convencionais são produzidos a partir da mineração (IFA, 2021, 2022), ou seja, são oriundos de fontes não renováveis. Além disso, o setor agrícola brasileiro representa mais de 20% do PIB nacional e 33% da geração de empregos (VIEIRA *et al.*, 2019). Apesar da representatividade desse setor, cerca de 80% dos fertilizantes consumidos no país provêm de importação (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA, 2022) devido à escassez de reservas minerais brasileiras. Neste aspecto, minérios como os de fosfato e de potássio estão listados pelo MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2021), juntamente com Enxofre e Molibdênio, como bens minerais dos quais o País depende de importação em alto percentual para o suprimento de setores vitais na economia.

Essa alta dependência do mercado externo por fertilizantes gerou a necessidade criar um Grupo de Trabalho Interministerial, firmado pelo DECRETO Nº 10.605/2021, com a finalidade de desenvolver o Plano Nacional de Fertilizantes (SECRETARIA GERAL DA UNIÃO, 2021), bem como a ascensão de ações e temáticas para o horizonte de 2030 no que dizem respeito aos fertilizantes agrícolas, tais como a criação de rotas alternativas para a produção de fertilizantes a partir de, por exemplo, atividades urbanas e tratamento de efluentes (POLIDORO, 2022). Frente a isso, é imperativo o desenvolvimento de soluções alternativas à produção convencional de fertilizantes, cujo mercado brasileiro carece de matéria prima.

Discutir sobre extração de fertilizante mineral oriundo de esgoto sanitário – sendo a estruvita ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) uma das possibilidades mais comuns – justifica-se pela alta necessidade de busca por fontes alternativas de fertilizantes minerais, bem como a grande demanda para tratar esgotos de forma mais eficiente sob os conceitos de economia circular. Sendo assim, a recuperação de fertilizantes como a estruvita não apenas contribuiria como alternativa à alta demanda por novas fontes de fertilizantes do mercado brasileiro como também incentivaria na questão do tratamento de esgotos a longo prazo, tonando as ETEs mais eficientes e sustentáveis.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVOS GERAL**

Avaliar processos de separação por membranas conduzidos por pressão (nanofiltração e osmose reversa) aliados à precipitação química para a recuperação de estruvita de esgoto secundário.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar qual membrana (NF 90, NF 270 ou BW 30) e que condições de operação serão capazes de produzir o melhor concentrado de interesse.
- Determinar o fator de concentração volumétrico necessário no ensaio de concentração por membranas, de modo que seja possível a precipitação da estruvita.
- Recuperar sais de estruvita por meio de precipitação química.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 ESGOTOS DOMÉSTICOS E SANITÁRIOS

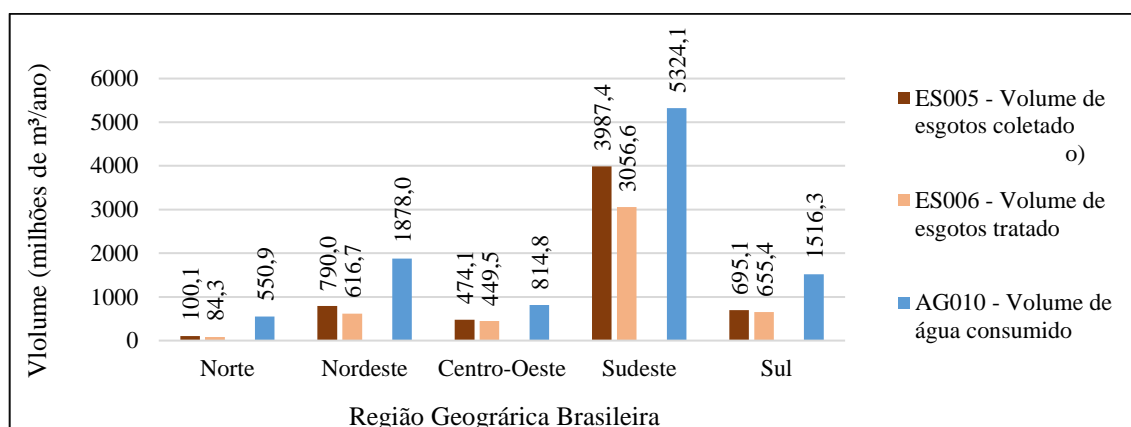
Os esgotos sanitários são despejos líquidos oriundos de atividades domésticas, industriais, águas de infiltração e contribuição pluvial parasitária (ABNT, 1986). Eles possuem uma série de questões de atenção no que diz respeito à saúde, pois caso não tratados da forma adequada, podem ocasionar uma série de doenças parasitárias, bem como problemas relacionados a contaminantes de preocupação emergente e metais tóxicos (DA SILVA *et al.*, 2021; METCALF; EDDY, 2016; VON SPERLING, 2018; WHO, 2016). Além das questões de saúde, também há questões ambientais e econômicas, como o caso dos desbalanços ecossistêmicos ocasionados pela entrada de nutrientes nos corpos hídricos, o que gera problemas como eutrofização, liberação de gases fétidos, redução de oxigênio dissolvido, mortandade de espécies aquáticas, maior despesas com operações de dragagem, dificuldades e aumento dos custos de tratamento de água, e perda do potencial turístico da região (VON SPERLING, 2018).

Esses problemas atrelados ao esgoto têm gerado uma série de leis e normas mais restritivas de tratamento, tais com NBRs, CONAMAs, a Lei do Marco Regulatório do Saneamento Básico, dentre outros aparatos legais (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2021; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005, 2011, 2020; PLANALTO, 1981, 2000, 2020). Mesmo assim, apesar de tais aparatos legais auxiliarem na garantia de tratamento e manutenção da qualidade da água, a problemática dos esgotos ainda é uma temática crítica a ser solucionada.

A Figura 1 ilustra os dados de volume (em milhões de metros cúbicos por ano) de esgoto tratado, esgoto coletado e água consumida, tomando como base de dados o ano de 2021. Os dados foram coletados da Plataforma SNIS-Série Histórica, por meio do “Agrupamento dinâmico de indicadores e informações agregados por ano de referência” (SNIS, 2022b). Os dados mostrados na Figura 1 revelam que os volumes de esgotos, tanto tratados quanto coletados, estão muito aquém do que deveriam. Segundo o índice de coleta de esgotos – IN015(SNIS, 2022a) –, apenas 2 das 5 macrorregiões brasileiras coletam acima de 50% dos esgotos: Sudeste (73,6%), Centro-Oeste (61,9%), Sul (48,8%), Nordeste (38,0%) e Norte (22,8%). Esses dados também podem ser conferidos na Figura 1, uma vez que o índice de esgotos coletado é calculado com relação ao volume de água consumida. Vale ressaltar também que, por ser calculado tendo como base o volume de água, o índice de esgotos coletados – IN015 –, nunca será 100%, devido às perdas ocorridas na distribuição e demais usos que não

retornam à rede, como irrigação de jardins (SOBRINHO; TSUTIYA; TOMOYUKI, 2000). Em geral, calcula-se a quantia de esgotos gerados em uma edificação como sendo 80% (ABNT, 1993; SNIS, 2020) ou 85% do volume de água consumida (SNIS, 2020), contudo, o coeficiente de retorno pode variar entre 0,5 a 0,9 a depender das condições locais – em áreas com muitos jardins tal coeficiente é menor, já em áreas densamente povoadas este valor tende a ser maior (SOBRINHO; TSUTIYA, TOMOYUKI, 2000, p. 52).

Figura 1: Volumes de esgotos (coletado e tratado) e de água consumida, em milhões de m<sup>3</sup>/ano, considerando o ano de 2021 (SNIS - Série Histórica, 2022)



Fonte: Elaboração própria com dados de (SNIS, 2022b)

Frente ao que foi exposto, observa-se que ainda há demandas a serem realizadas na área da coleta e tratamento de esgotos no território nacional. Além disso, apesar da tendência de desaceleração populacional ocorrida principalmente a partir da atual década, a população ainda está em crescimento, podendo chegar a 10,4 bilhões de habitantes em 2100 (ONU, [s. d.]). Levando em consideração que o aumento populacional gera uma demanda ainda maior por coleta e tratamento adequado de esgoto, faz-se necessário o desenvolvimento de metodologias alternativas de cuidados com a questão dos esgotos, de forma a garantir que o tratamento dos esgotos e abrangência deste tratamento seja também crescente ao longo do tempo.

Um dos parâmetros de relevância na qualidade da água é o fósforo, que deve ser controlado especialmente em lagos com registro histórico de floração de cianobactérias (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011), visto que tal nutriente é um dos principais limitantes do processo de eutrofização (VON SPERLING, 2018, p. 226). Além do fósforo, o nitrogênio também é um componente importante, com suas formas (NH<sub>3</sub> ou NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) influenciadas pelo pH. Em pHs baixos, predomina o íon amônio (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>); em pHs mais altos, a amônia livre (NH<sub>3</sub>), sendo esta tóxica para peixes quando acima de 0,2 mg/L. O consumo de

oxigênio pelos microrganismos em corpos hídricos gera formas oxidadas como nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) (METCALF; EDDY, 2016), sendo o excesso de  $\text{NO}_3^-$  um risco para crianças – metahemoglobinemia (FEWTRELL, 2004). Além disso, águas com amônia indicam poluição recente, enquanto formas oxidadas podem sinalizar poluição mais antiga (VON SPERLING, 2014, p. 457).

Dada a problemática envolvendo a liberação de nutrientes, há aparatos legislativos para regular suas emissões e a qualidade do corpo hídrico. No que diz respeito aos aparatos legislativos envolvendo a liberação de nutrientes em corpos hídricos, embora o padrão de lançamento de efluentes definido pelo CONAMA 430/2011 seja de no máximo 20 mg/L para o Nitrogênio amoniacal total (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011), há que se atentar também para os limites máximos que um corpo hídrico suporta quanto a cada parâmetro (CONAMA 357/2005). Para corpos hídricos de água doce classe 2, o máximo suportado é 3,7 mg/L Ntot em condições de  $\text{pH} \leq 7,5$  (Tabela 1). Contudo, quando o nitrogênio for um fator limitante da eutrofização, esta condição não deve superar 1,27 mg/L (ambientes lênticos) ou 2,18 mg/L, na vazão de referência (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2005).

Tabela 1: Máximas concentrações de N e P permitidos em um corpo hídrico pela CONAMA 357/2005

		ÁGUAS DOCES			ÁGUAS SALOBRAS			ÁGUAS SALINAS		
		Nitrato	Nitrito	N amoniacal total	Nitrato	Nitrito	N amoniacal total	Nitrato	Nitrito	N amoniacal total
Nitrogênio (mg/L)	CLASSE 1	10	1	( $\text{pH} \leq 7,5$ ): 3,7 mg/L	0,4	0,07	0,4	0,4	0,07	0,4
	CLASSE 1	10	1	( $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$ ): 2 mg/L	0,4	0,07	0,4	0,4	0,07	0,4
	CLASSE 1	10	1	( $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$ ): 1 mg/L	0,4	0,07	0,4	0,4	0,07	0,4
	CLASSE 1	10	1	( $\text{pH} > 8,5$ ): 0,5 mg/L	0,4	0,07	0,4	0,4	0,07	0,4
	CLASSE 2	10	1	( $\text{pH} \leq 7,5$ ): 3,7 mg/L	0,7	0,2	0,7	0,7	0,2	0,7
	CLASSE 2	10	1	( $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$ ): 2 mg/L	0,7	0,2	0,7	0,7	0,2	0,7
	CLASSE 2	10	1	( $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$ ): 1 mg/L	0,7	0,2	0,7	0,7	0,2	0,7
	CLASSE 2	10	1	( $\text{pH} > 8,5$ ): 0,5 mg/L	0,7	0,2	0,7	0,7	0,2	0,7
	CLASSE 3	10	1	( $\text{pH} \leq 7,5$ ): 13,3 mg/L	-	-	-	-	-	-
	CLASSE 3	10	1	( $7,5 < \text{pH} \leq 8,0$ ): 5,6 mg/L	-	-	-	-	-	-
	CLASSE 3	10	1	( $8,0 < \text{pH} \leq 8,5$ ): 2,2 mg/L	-	-	-	-	-	-
	CLASSE 3	10	1	( $\text{pH} > 8,5$ ): 1 mg/L	-	-	-	-	-	-
		ÁGUAS DOCES			ÁGUAS SALOBRAS		ÁGUAS SALINAS			
		Lêntico*	Intermediário*	Lótico*	P tot*	Polifosfatos (mg/L)	P tot*	Polifosfatos (mg/L)		
Fósforo (mg/L)	CLASSE 1	0,02	0,025	0,1	0,124	0,062	0,062	0,031		
	CLASSE 2	0,03	0,05	0,1	0,186	0,093	0,093	0,0465		
	CLASSE 3	0,05	0,075	0,15	-	-	-	-		

Fonte: Adaptado de CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2005)

\* mg/L de fósforo total (P tot)

Tendo em vista a problemática envolvendo a liberação de nutrientes de esgotos, seja tratados ou não, bem como o fato de as ETEs serem potenciais recuperadoras de recursos valiosos (LEYVA-DÍAZ *et al.*, 2020), este trabalho optou por dar enfoque à questão dos nutrientes do esgoto, dos quais destaca-se a possibilidade de reaproveitamento para outros setores da economia, tais como produção de fertilizantes (CHRISPIM; SCHOLZ; NOLASCO, 2019; MEHTA *et al.*, 2015; SMOL, 2021; SMOL; ADAM; KRÜGER, 2020) ou ração animal (CHOJNACKA *et al.*, 2022; MEHTA *et al.*, 2015; VINGERHOETS *et al.*, 2023) a depender da qualidade do efluente e do tipo de tecnologia de saneamento adotada.

Considerando que a tecnologia de membranas é uma possível forma de recuperar insumos de interesse de um efluente, PSMs podem ser utilizados como método complementar de tratamento de efluentes sanitários, pois garantem maior qualidade ao tratado, sendo este um dos fatores pelo qual os PSMs estão em ascensão. Assim, devido ao grande potencial desta técnica na recuperação de insumos e no tratamento eficaz da água, no capítulo 3.2 será melhor abordado a questão do tratamento de esgotos utilizando membranas.

Outra forma de recuperar nutrientes pode ocorrer por sua precipitação, seja do esgoto bruto submetido a tratamento preliminar (MARQUES, 2017), primário, secundário, ou da massa líquida oriunda do deságue do lodo (COLÓN *et al.*, 2017; COSTANZO *et al.*, 2021). Tal precipitação de nutrientes apresenta-se como uma alternativa interessante de extração de insumos comerciais oriundos do esgoto sanitário, devido a fatores como a alta demanda brasileira por fontes alternativas de fertilizantes minerais: cerca de 80% dos fertilizantes minerais consumidos no Brasil são oriundos de importação (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA, 2022).

Os fertilizantes minerais tradicionais são produzidos a partir da mineração e, portanto, de fonte não renovável. Embora estudos apontem que este tratamento (produção de fertilizantes minerais de esgoto via precipitação) ainda seja mais custoso em relação às formas tradicionais de extração de fertilizantes minerais – motivo este pelo qual há estudos que buscam fontes alternativas de reagentes a fim de tornar o processo menos custoso (CASTRO, 2014) –, há locais que já adotam estas técnicas de extração em escala real (METCALF; EDDY, 2016).

Esta forma de extração de fertilizantes de esgotos também tem sido cada vez mais estudada na literatura, visto que o fósforo é um elemento considerado crítico em várias partes do globo devido a sua escassez locacional, motivo este de tal nutriente ter sido colocado na lista das matérias-primas críticas da UNIÃO EUROPEIA (2024).



Em geral, os precipitados mais abordados para recuperação de insumos na literatura são Fosfato de magnésio amoniacal (estruvita), Fosfato de cálcio (hidroxiapatita), Sulfato de amônio e Nitrato de amônio (METCALF; EDDY, 2016, p. 1660). Destes, o mais abordado em literatura costuma ser a estruvita. Uma busca realizada em 23 de junho de 2023 no *Web of Science* sob os termos “(AB= (“*struvite*”) or (“*hydroxyapatite*”) or (“*Ammonium sulfate*”) or (“*Ammonium nitrate*”))) and (AB= (“*sewage*”) or (“*wastewater*”) or (“*WWTP*”) or (“*STP*”)))” com filtro nos anos de 2019 até 2023 retornou 879 resultados. Destes, **473** abordavam o termo “estruvita” em seus resumos, 265 abordavam a hidroxiapatita, 75 o sulfato de amônia e 82 abordavam o termo “*Ammonium nitrate*”, dos quais apenas 17 se referiam à obtenção do nitrato de amônia como fertilizante. A questão dos precipitados de esgoto será melhor abordada no capítulo 3.3, com especial foco na estruvita, um dos insumos de esgoto mais retratados na literatura.

Como o foco da presente pesquisa é a recuperação de nutrientes, faz-se necessário entender também a constituição destes no esgoto. Embora a constituição dos esgotos seja bastante variável, valores típicos de alguns parâmetros são apresentados na Tabela 2, a qual apresenta um compilado dos dados fornecidos por VON SPERLING (2018, p. 110) e METCALF; EDDY (2016, p. 214) para esgotos sanitários e esgotos domésticos, respectivamente. Dos itens apresentados na Tabela 2, este trabalho enfocará apenas na parte inorgânica, em especial nos parâmetros de nitrogênio e fósforo.

Tabela 2: Características dos esgotos sanitários.

Parâmetro	Unidade	VON	SPERLING	METCALF; EDDY (2016, p. 214)	
		(2018, p. 110)		Concentração	
		Concentração	Típico	Faixa	Média
<b>Sólidos totais (ST)</b>	<b>mg/L</b>	<b>700 – 1350</b>	<b>1100</b>	<b>537–1612</b>	<b>806</b>
• Em suspensão (SST)	mg/L	200 – 450	350	130–389	195
○ Fixos	mg/L	40 – 100	80	29–86	43
○ Voláteis	mg/L	165 – 350	320	101–304	152
• Dissolvidos (SDT)	mg/L	500 – 900	700	374–1121	560
○ Fixos	mg/L	300 – 550	400	224–672	336
○ Voláteis	mg/L	200 – 350	300	150–449	225
• Sedimentáveis	mL/L	10 – 20	15	8 – 23	12
<b>Matéria orgânica</b>					
Demanda bioquímica de oxigênio 5-d, 20°C (DBO <sub>5</sub> )	mg/L	250 – 400	300	133–400	200
Demanda química de oxigênio (DQO)	mg/L	450 – 800	600	339–1016	508
DBO <sub>última</sub>	mg/L	350 – 600	450		
Carbono Orgânico Total (COT)	mg/L			109 – 328	164
<b>Nitrogênio total</b>	<b>mgN/L</b>	<b>35 – 60</b>	<b>45</b>	<b>23-69</b>	<b>35</b>
N orgânico	mgN/L	15 – 25	20	10 – 29	14
Amônia	mgNH <sub>3</sub> -N/L	20 – 35	25	14-41	20
Nitrito	mgNO <sub>2</sub> --N/L	≈ 0	≈ 0	0	0
Nitrato	mgNO <sub>3</sub> --N/L	0 – 1	≈ 0	0	0
<b>Fósforo</b>	<b>mgP/L</b>	<b>4 – 15</b>	<b>7</b>	<b>3,7-11</b>	<b>5,6</b>
P orgânico	mgP/L	1 – 6	2	2,1-6,3	3,2
P inorgânico	mgP/L	3 – 9	5	1,6-4,7	2,4
<b>Potássio</b>	<b>mg/L</b>			<b>11 – 32</b>	<b>16</b>
Cloreto *	mg/L			39–118	59
Sulfato *	mg/L			24–72	36
Óleos e graxas	mg/L			51–153	76
Compostos orgânicos voláteis totais (COVs)	µg/L			<100 - >400	100-400
Coliformes totais	No/100mL			10 <sup>6</sup> – 10 <sup>10</sup>	10 <sup>7</sup> – 10 <sup>9</sup>
Coliformes fecais	No/100mL			10 <sup>3</sup> – 10 <sup>8</sup>	10 <sup>4</sup> – 10 <sup>6</sup>
Oocistos de Cryptosporidium	No/100mL			10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>3</sup>	10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>2</sup>
Cistos de Giardia lamblia	No/100mL			10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>4</sup>	10 <sup>-1</sup> – 10 <sup>3</sup>
<b>pH</b>	<b>-</b>	<b>6,7 – 8,0</b>	<b>7</b>		
Alcalinidade	mgCaCO <sub>3</sub> /L	100 – 250	200	74 – 145	
Metais tóxicos	mg/L	Traços	Traços		
Compostos orgân. Tóxicos	mg/L	Traços	Traços		

\* os valores devem ser aumentados pela quantidade de constituintes presentes nas águas de abastecimento.

Fonte: Adaptado de VON SPERLING (2014, p. 110) e METCALF; EDDY (2016, p. 213–214)

Além dos constituintes de esgoto apontados por METCALF; EDDY, 2016 (p. 214) presentes na Tabela 2, este autor também elencou faixas possíveis de concentrações de incremento constituintes minerais em esgotos domésticos (Tabela 3). Vale lembrar que tais

incrementos variam conforme as características dos contribuintes ao sistema de coleta de esgotos. Como padrão, as concentrações (em mg/L) presentes na Tabela 3 foram baseados em 380 L/capita.dia.

Tabela 3: Faixa típica de incremento de constituintes minerais

Constituinte	Massa, g/capita.dia	Concentração, mg/L
Bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ )	23 - 46	60-121
Carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ )	0 - 5	0-13
Cloreto ( $\text{Cl}^-$ )	9 - 23	24-60
Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ )	7 - 14	18-37
Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ )	3-7	8 -18
Magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ )	2 - 5	4 -13
Sódio ( $\text{Na}^+$ )	18 - 32	47-84
Alumínio ( $\text{Al}^{3+}$ )	0,04 - 0,09	0,11-0,24
Boro (B)	0,04 - 0,09	0,11-0,24
Fluoreto ( $\text{F}^-$ )	0,09 - 0,2	0,24-0,53
Manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ )	0,09 - 0,2	0,24-0,53
Sílica ( $\text{SiO}_2$ )	0,9 - 5	2,4 - 13
Alcalinidade total (como $\text{CaCO}_3$ )	28 - 55	74-145
Sólidos dissolvidos totais (SDT)	69 - 175	182-460

Fonte: METCALF; EDDY (2016, p. 213)

As concentrações das espécies carbonáticas inorgânicas ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ) variam em função do pH do meio. Elas também influem na alcalinidade total (Albornoz, 2017), visto que esta última medida indica a capacidade de neutralizar ácidos por meio de íons com carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ) e hidroxila ( $\text{OH}^-$ ). Em termos ambientais, os constituintes do carbono inorgânico total também estão comumente relacionados aos processos de interação biótica e abiótica, os quais provocam a alteração do pH ambiente e consequente disponibilidade ou não de nutrientes no meio para os seres vivos (COLE; PRAIRIE, 2024; DELVAUX; LI, 2023; DODDS; WHILES, 2020; NIMMO, 2005).

Apesar de o carbonato relacionar-se fortemente a outras medidas, como pH e alcalinidade, no enfoque da extração de nutrientes, também é interessante analisar estas espécies em termos quantitativos de concentração. Sob este aspecto, além dos constituintes de esgotos já apresentados, tem-se também a Tabela 4, com dados compilados e adaptados de BEZERRA *et al.* (2021), referentes a uma estação de tratamento de esgotos localizada no semiárido brasileiro, a qual utilizou o tratamento biológico aerado. Na Tabela 4, “Afluente” se refere ao esgoto bruto que entra na ETE, enquanto “Efluente” é o esgoto tratado pela ETE (esgoto secundário).

Tabela 4: Diversos parâmetros analisados no afluente e efluente do reator biológico aerado

Parâmetro	Unidade	Afluente		Efluente	
		Média	Desvio Padrão	Média	Desvio Padrão
Temperatura	°C	26,4	0,7	24,23	1,51
pH	-	7,59	0,27	7,38	0,17
Condutividade	dSm <sup>-1</sup>	1,28	0,31	1,06	0,31
Turbidez	NTU	203,13	170,87	3,59	3,13
Sólidos Totais	mg/L	1042	275,12	797,5	41,1
Sólidos Suspensos	mg/L	117,33	77,05	43,5	40,64
Sólidos Dissolvidos	mg/L	623,5	348,28	754	74,26
DBO	mg/L	319,25	73,71	3	0,82
DQO	mg/L	758,25	151,58	25,75	4,99
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N</b>	<b>mg/L</b>	<b>23,24</b>	<b>5,65</b>	<b>29,16</b>	<b>3,5</b>
<b>Fósforo Total</b>	<b>mg/L</b>	<b>8,25</b>	<b>2,38</b>	<b>7,85</b>	<b>4,27</b>
Cl <sup>-</sup>	mmol/L	3,49	0,31	4,45	0,53
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	mmol/L	0	0	0	0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mmol/L	8,82	1,34	3,81	2,54
Na <sup>+</sup>	mmol/L	5,68	1,26	5,02	0,65
Ca <sup>2+</sup>	mmol/L	2,85	0,69	2,92	0,91
Mg <sup>2+</sup>	mmol/L	1,33	0,69	1,33	0,6
K <sup>+</sup>	mmol/L	1,11	0,14	1,09	0,14
Óleos e Graxas	mg/L	78,18	66,73	8,68	5,8
Coliformes Totais	NMP/100 mL	1,43x10 <sup>8</sup>	1,31	2,49x10 <sup>6</sup>	1,88
E. coli	NMP/100 mL	2,07x10 <sup>7</sup>	1,41	2,68x10 <sup>5</sup>	2,3
Ovos de helmintos	ovo/L	0	0	0	0

Fonte: Adaptado de BEZERRA *et al.* (2021)

SOUZA (2021) também apresentou dados de esgoto secundário para outra ETE localizada no Rio Grande do Sul: ETE São João Navegantes. Os dados apresentados no seu trabalho foram medidos em três estações do ano (inverno, primavera, verão) de 2020, estando presentes na Tabela 5.

Tabela 5: Média e Mediana de valores de nitrogênio medidos no esgoto secundário da ETE São João Navegantes

	Média	Mediana
<b>N total</b>	22,32	24,12
<b>N amoniacal (NH<sub>3</sub> - N)</b>	24,71	17,94
<b>Nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> - N)</b>	0,01	0,01
<b>Nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup> - N)</b>	3,29	0,22
<b>NTK</b>	217,53	43,04

Fonte: Adaptado de SOUZA (2021)

Além dos dados já apresentados, no trabalho desenvolvido por ALBORNOZ *et al.* (2019), foi realizado o tratamento por eletrodialise em um efluente de ETE compacta tratada por lodos ativados, localizada em Tramandaí (litoral do Estado do Rio Grande do Sul). Os íons encontrados no esgoto secundário previamente ao tratamento por eletrodialise estão presentes na Tabela 6.

Tabela 6: Concentração dos íons presentes no esgoto secundário.

		Concentração (mg/L)	Desvio Padrão
<b>Ânions</b>	Fluoreto	0,9	0,03
	Cloreto	114,72	0,01
	Nitrito	21,66	0,01
	Nitrato	171,89	0,03
	Fosfato	33,49	0,01
	Sulfato	36,07	0,02
<b>Cátions</b>	Sódio	108,06	0,01
	Amônia	37,04	0,02
	Potássio	31,59	0,01
	Magnésio	5,61	0,02
	Cálcio	20,16	0,01

Fonte: Adaptado de ALBORNOZ *et al.* (2019)

Neste trabalho optou-se por produzir um esgoto secundário sintético para avaliar os processos de recuperação de estruvita, pois não se percebe na literatura uma padronização a respeito das concentrações ideais de reagentes para produção de efluente sintético que simule um esgoto secundário real de ETE. Tal padronização, obtida no esgoto secundário sintético, é interessante do ponto de vista de se avaliar um efluente de ETE que abarque o maior número possível de realidades de ETES, com relação à constituição iônica do efluente. Dessa forma, foi preferido um esgoto sintético que abarcasse o maior número de realidades possíveis em detrimento de um esgoto real.

Alguns autores, como MEIRA (2020), focam apenas na proporção estequiométrica Mg:P:N de 1:1:1 para se realizar os testes de precipitação da estruvita. Para isso, o autor utilizou os reagentes “fosfato monobásico de potássio ( $K_2HPO_4$ ), cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ), cloreto de hexa-hidrato de magnésio ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ) e hidróxido de sódio ( $NaOH$ )” (MEIRA, 2020, p. 28). Os reagentes  $NH_4Cl$  e  $KH_2PO_4$  também foram utilizados por CASTRO (2014) ao tentar simular efluentes da digestão anaeróbia de uma ETE localizada na Espanha com a finalidade de precipitar estruvita. CASTRO *et al.* (2015) analisaram amostras de efluente em triplicata por colorimetria (*Standard Methods* 4.500-P e 4.500-NH<sub>3</sub> descrito na APHA; AWWA; WEF, 2005)

destes mesmos íons, com a finalidade de entender a eficiência do processo de precipitação de estruvita do efluente em questão, obtendo uma remoção considerável de 93,5% de P-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>.

Fora isso, LÓPEZ *et al.* (2022, p. 2) desenvolveram combinações de efluente sintético envolvendo um sal principal, de maior concentração (NaCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 0,1 mol/L), combinado a um outro de menor concentração, denominado pelo autor de sal “traço” (Tabela 7). O objetivo do autor foi trazer um pouco mais de complexidade para o sistema de caracterização de rejeições por membranas a sais simples (NaCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), sem, contudo, complicar muito os processos.

Tabela 7: Sais dominantes e sais traços para a realização de um efluente sintético de águas residuárias.

Sal principal	Traço	pH
0,1 mol/L NaCl	2 mmol/L K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	8,93
0,1 mol/L NaCl	0,8 mmol/L MgHPO <sub>4</sub>	8,18
0,1 mol/L NaCl	2 mmol/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,9
0,1 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 mmol/L K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,19
0,1 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 mmol/L MgHPO <sub>4</sub>	8,64
0,1 mol/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5 mmol/L (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	7,55

Fonte: LÓPEZ *et al.* (2022, p. 2)

Ademais, o estudo de LÓPEZ *et al.* (2022) corrobora com o de ZHANG *et al.* (2022), visto que ambos apontam que a concentração de fosfato em efluentes residuais pode ser facilmente aumentada por meio da nanofiltração (NF), devido às suas altas rejeições de fosfato, a fim de recuperá-lo como matéria-prima para a indústria de fertilizantes.

No viés de produção de fertilizantes, quanto às fontes de magnésio para precipitação posterior de estruvita, além das fontes tradicionais de reagente à base de magnésio, uma fonte alternativa pode ocorrer por meio da concentração de águas salinas, como no trabalho de ZHANG *et al.* (2022), cujo concentrado do processo de nanofiltração contribuiu como fonte de magnésio para a de cristalização de estruvita.

KRAMER *et al.* (2020) também realizaram ensaios de membrana com um efluente sintético que se assemelhasse teoricamente ao esgoto doméstico em alguns aspectos. O foco do seu trabalho foi, contudo, a observação da ocorrência de *fouling* em membranas de nanofiltração. O efluente que o autor desenvolveu continha 0,8 g/L de alginato de sódio (NaCHO), 1 mM NaCl como concentração de sal de fundo, 1 mM NaHCO<sub>3</sub>, e 3 mM CaCl<sub>2</sub> ajustado para pH de 7.

## 3.2 MEMBRANAS

### 3.2.1 Aspectos básicos do tratamento por membranas

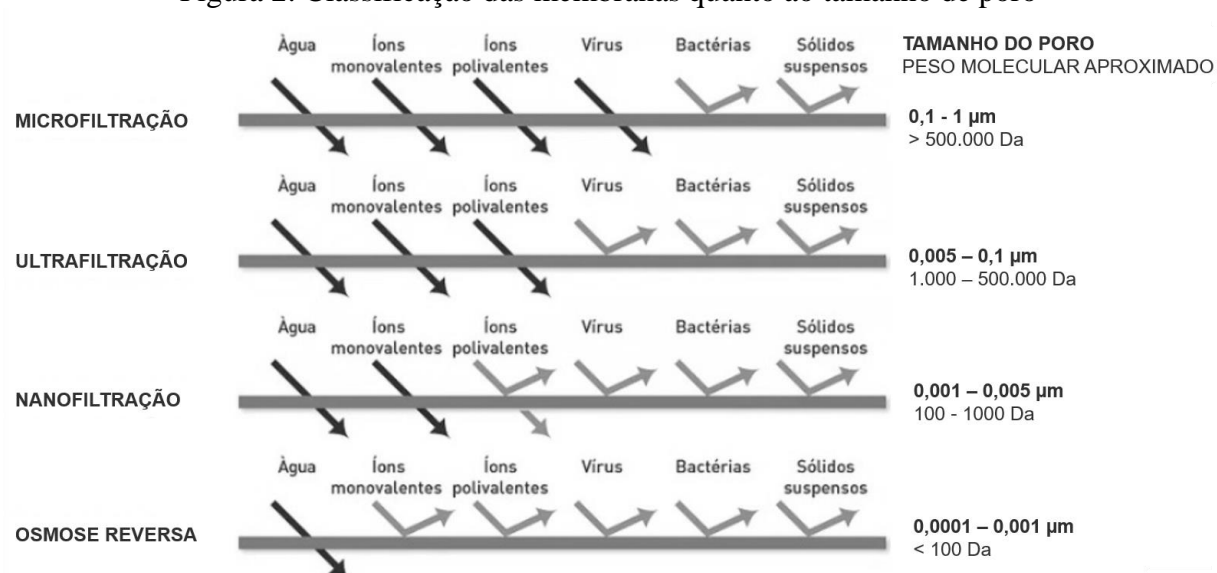
Membranas podem ser definidas como um filme fino e sólido que separa duas soluções (uma concentrada e uma diluída), funcionando como uma barreira seletiva ao transporte de componentes presentes em solução. Para promover a separação é necessária a utilização de forças externas tais como pressão, vácuo, ou gradientes de temperatura, concentração ou potencial elétrico (BERNARDES; RODRIGUES; FERREIRA, 2014; PEINEMANN; NUNES, 2010; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

Há diversas formas de classificar as membranas: densas ou porosas; isotrópicas ou anisotrópicas; sintéticas ou biológicas; por pressão ou potencial elétrico. Essas diversas classificações, e demais características, serão melhor abordadas nos subcapítulos a seguir (itens de 3.2.1.1 a 3.2.1.12).

#### 3.2.1.1 Tamanho de poro

No que se refere ao tamanho do poro, as membranas podem ser classificadas, de maior a menor, respectivamente, em Microfiltração (MF), Ultrafiltração (UF), Nanofiltração (NF) e Osmose Reversa (OR). Quanto menor tamanho de poro da membrana, menos compostos permeiam por ela (Figura 2).

Figura 2: Classificação das membranas quanto ao tamanho de poro

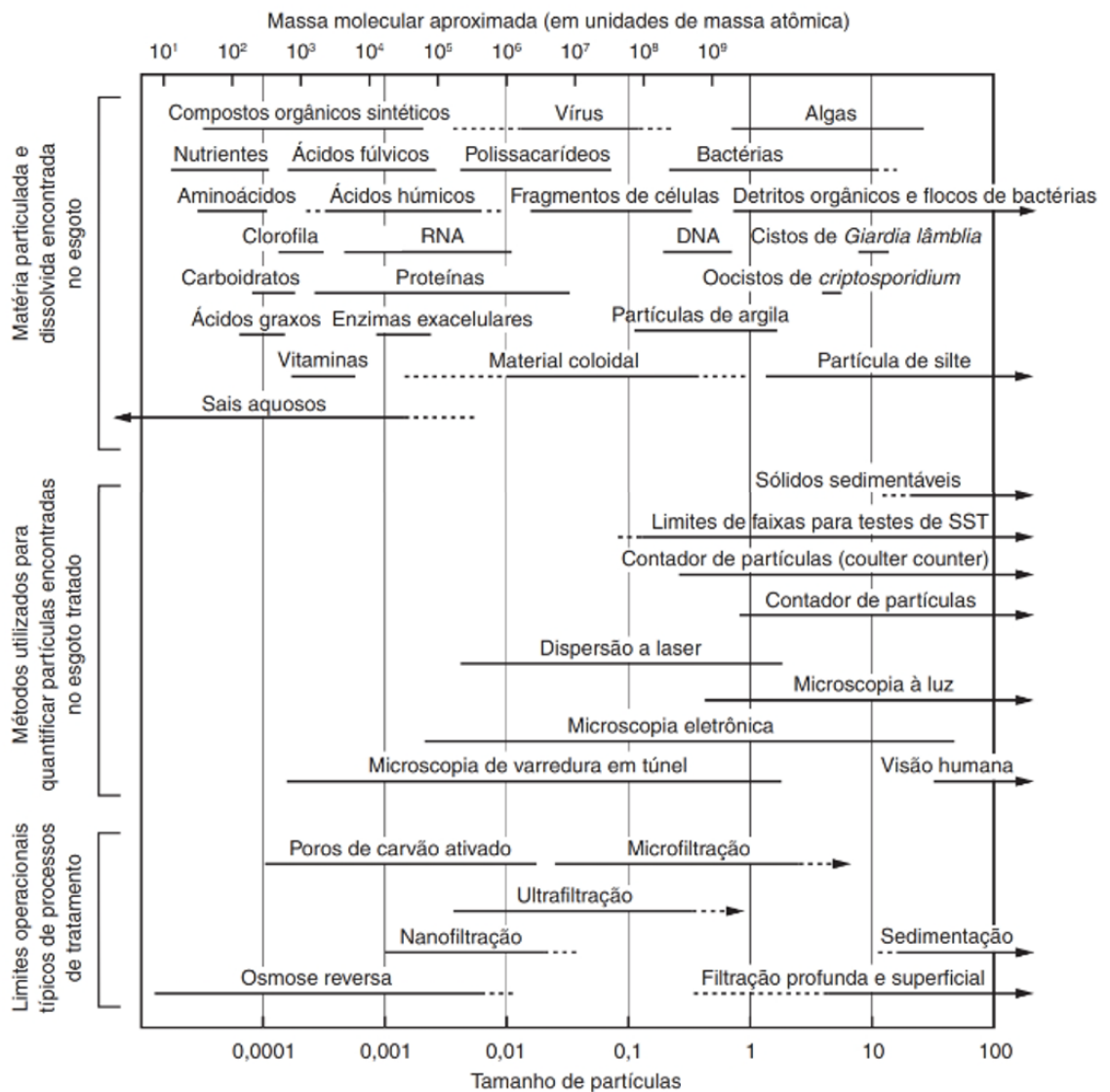


Fonte: Adaptado de GERBER (2012, p. 52) e NEOWATER (2022)

Conforme pode-se observar na Figura 2 e na Figura 3, o tamanho **dos poros** da membrana escolhida é um quesito importante no que diz respeito ao tratamento de esgotos por membranas, visto que dita o tamanho da substância que a membrana será capaz de remover. A Figura 3 apresenta os principais constituintes em um esgoto tratado, com os respectivos métodos comumente utilizados para identificação de seu tamanho e procedimentos para tratamento e remoção deles.



Figura 3: Constituintes sólidos do esgoto, métodos de quantificação de partículas e limites operacionais de tratamento.



Fonte: METCALF; EDDY (2016, p. 77)

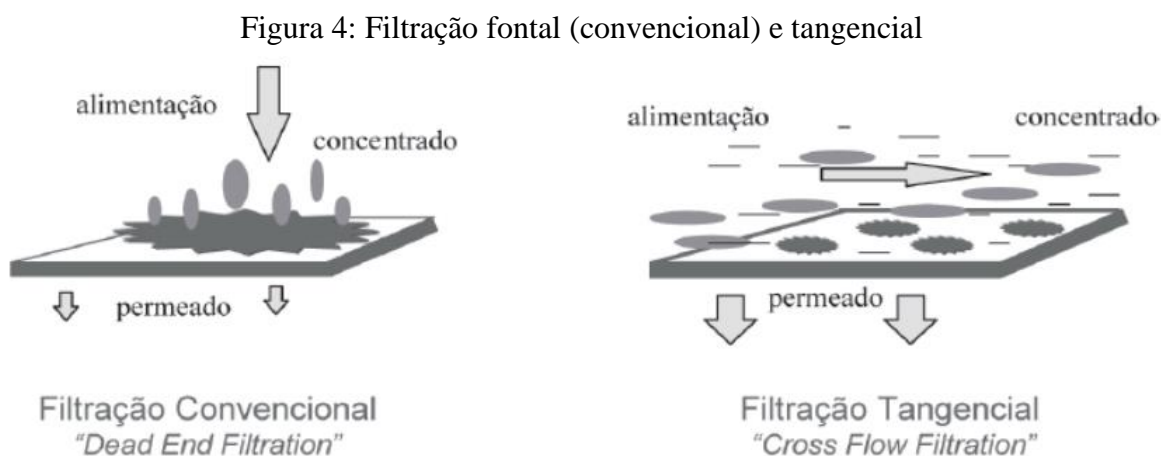
Tanto a OR quanto a NF podem ser utilizadas para a retenção de partículas menores, com a finalidade de recuperação de nutrientes, seja em águas salinas seja em águas residuárias (ANARI *et al.*, 2023; CROSSLEY *et al.*, 2020; LÓPEZ *et al.*, 2022; SHEIKH *et al.*, 2023; ZHANG *et al.*, 2022). No que se refere às águas residuárias, a OR e a NF podem concentrar nitrogênio (na forma amoniacal ou oxidada) e fósforo, enquanto produzem um permeado livre desses contaminantes.

Enquanto a OR necessita maior pressão para forçar a passagem da água através da membrana, a NF opera com uma membrana de poros maiores, permitindo a retenção de partículas e a remoção de nutrientes de maior tamanho molecular, como amônio e fósforo. Ambas podem ser úteis no processo de dessalinização e no tratamento de efluentes, de forma a recuperar íons para utilização em insumos agrícolas. Ambas também enfrentam desafios como

o *fouling* das membranas e apresentam vantagens distintas em termos de eficiência e consumo de energia. Desta forma, de modo geral, o tamanho do poro está relacionado diretamente a outras características da membrana, como a pressão de operação e o teor e tipo de partículas retidas. Há, contudo, diferentes tamanhos de poro mesmo dentro de membranas classificadas como de nanofiltração. A NF90 possui poros menores comparado à NF270, possibilitando um fluxo de permeado menor comparado à NF270, como se observa no trabalho de SOUZA (2023).

### 3.2.1.2 Tipos de Filtração

A corrente de líquido que percorre as membranas pode ocorrer de forma frontal (também chamado de “convencional” ou “*Dead-end*”) ou tangencial (também chamado de “*Cross-flow*”) à sua superfície (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006; SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001), conforme pode ser observado na Figura 4. Essa corrente gera, de um lado, um concentrado (não passante pela membrana) e, de outro, um fluxo de permeado (passante pela membrana).



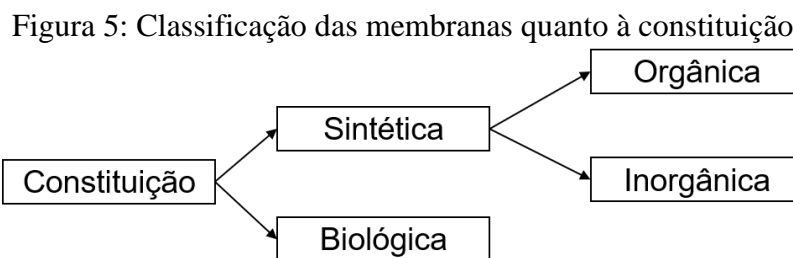
Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006, p. 116)

O fluxo é diretamente proporcional à porosidade e ao tamanho dos poros da membrana (ou seja, quanto maior o tamanho e quantidade de poros, maior será a passagem de água) bem como à pressão de operação (DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO, 2019; MULDER, 1996). Neste último aspecto, a depender da pressão aceitável pela membrana, é possível obter menores áreas utilizando maiores pressões para um mesmo fluxo, otimizando assim o espaço da planta de tratamento.

### 3.2.1.3 Estrutura

Quanto à estrutura, as membranas podem ser sólidas ou líquidas, biológicas ou sintéticas, isotrópicas ou anisotrópicas, homogêneas ou heterogêneas (DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO, 2019, p. VII).

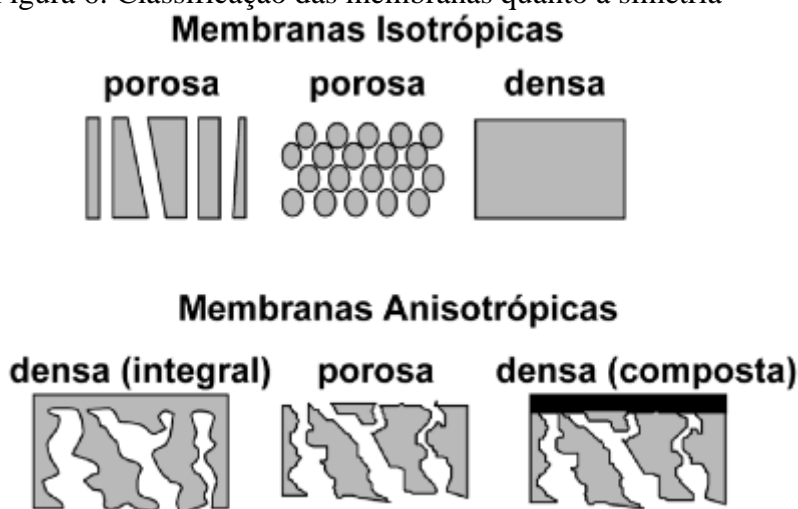
No que se refere aos materiais constituintes (sintéticos ou biológicos - Figura 5), as membranas sintéticas se subdividem em orgânica – tais como polímeros diversos – e inorgânica – como metais, vidros ou cerâmicos (PEINEMANN; NUNES, 2010, p. 103).



Fonte: elaboração própria

Quanto à isotropia (ou simetria), essa se refere à manutenção das mesmas propriedades físicas e mecânicas em qualquer direção (Figura 6). Em termos práticos, no caso das membranas, a isotropia se refere à não variação do diâmetro dos poros (PIAIA, 2017, p. 32). Enquanto as membranas porosas facilitam o fluxo de permeado, as densas, por sua vez, geram maior dificuldade de fluxo transmembrana comparadas às porosas.

Figura 6: Classificação das membranas quanto à simetria



Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006, p. 27)

Homogeneidade, por sua vez, se refere à uniformidade deste material – mesmo padrão de repetição ao longo da superfície, tornando portanto o objeto idêntico em qualquer ponto

(FERREIRA; HANAI, 2007). Ambos os conceitos estão relacionados. Quando um material homogêneo é comprimido, por exemplo, a distância intermolecular se torna menor naquela região. Dessa forma, a deformabilidade interfere tanto na isotropia quanto na homogeneidade do material (JENKINS; KHANNA, 2005, p. 75).

#### 3.2.1.4 Resistência

A resistência das membranas pode ser hidráulica, mecânica, química, elétrica ou térmica (HILAL *et al.*; 2017), e varia conforme a constituição do material. As membranas inorgânicas apresentam melhor resistência térmica e mecânica, além de tolerância a pH e materiais oxidantes. No entanto, as membranas inorgânicas têm uma faixa mais restrita de aplicações e um custo mais elevado (PEINEMANN; NUNES, 2010), dificultando sua fabricação em tamanhos de poro adequados para NF e OR. Isso contribui para o crescente sucesso das membranas orgânicas em relação às inorgânicas.

Quanto maior a resistência hidráulica da própria membrana à passagem do líquido através de seu material, menor é o fluxo. Além disso, outros fatores podem aumentar a resistência hidráulica, tais como bloqueio interno dos poros, acúmulo de material na superfície, polarização por concentração e taxa de difusão dos solutos, composição da água bruta, compactação da membrana, entre outros. Quanto maior a pressão aplicada, mais o fator compactação influi (BAKER, 2004; DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO, 2019).

#### 3.2.1.5 Seletividade

A seletividade das membranas varia conforme o tamanho dos poros (GIACOBBO, 2010) e as propriedades físico-químicas dos polímeros constituintes da membrana, em especial os polímeros constituintes de sua superfície (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

A seletividade interfere na polarização por concentração, sendo esta uma consequência natural daquela (PEINEMANN; NUNES, 2010). Em outras palavras, a seletividade interfere na passagem de compostos pela membrana. Assim, o que é rejeitado pela membrana forma um gradiente de concentração desde o seio da solução de alimentação até a superfície da membrana, formando a polarização por concentração. À medida que a polarização por concentração aumenta pode acarretar a ocorrência de incrustações e até mesmo a formação de uma torta depositada sobre a membrana.

### 3.2.1.6 Força motrizes

As forças motrizes mais comuns são pressão e potencial elétrico. Nas forças de pressão aplica-se uma diferença de pressão para forçar a água a passar através dos poros da membrana. A Figura 7 apresenta a força motriz de determinados tipos de processos de separação por membranas (PSM) conduzidos por pressão. Observa-se que, quanto menor o tamanho de poro, maior será a pressão aplicada.

Figura 7: Força motriz por membrana

<b>Membrana</b>	<b>Força Motriz</b>
Microfiltração (MF)	0,5 – 2 atm
Ultrafiltração (UF)	1 – 7 atm
Nanofiltração (NF)	5 – 25 atm
Osmose Reversa (OR)	15 – 80 atm

Fonte: HABERT; BORGES; NOBREGA (2006)

### 3.2.1.7 Porosidade, Permeabilidade, Fluxo, Pressão

O fluxo de água que passa por uma membrana é proporcional ao quadrado da porosidade da membrana, expresso por  $\epsilon$  na Equação 1 (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001, p. 28 e 38). Esta equação também relaciona outros diversos parâmetros, tais como a pressão de filtração ou pressão transmembrana ( $P_f$ ) e a resistência da membrana ( $R_m$ ).

Equação 1: Fluxo do líquido conforme a porosidade ( $\epsilon$ ), pressão ( $P_f$ ), espessura ( $\delta_m$ ), permeabilidade hidráulica ( $L_V$ ) e resistência da membrana ( $R_m$ )

$$J = \frac{\epsilon^2 \cdot P_f}{8 \cdot \mu \cdot \Theta \cdot \delta_m} = L_V \cdot P_f = \frac{P_f}{\mu \cdot R_m}$$

Onde:

J: fluxo do líquido

$\mu$ : viscosidade do solvente

$\Theta$ : fator de tortuosidade do poro

$\delta_m$ : espessura efetiva da membrana

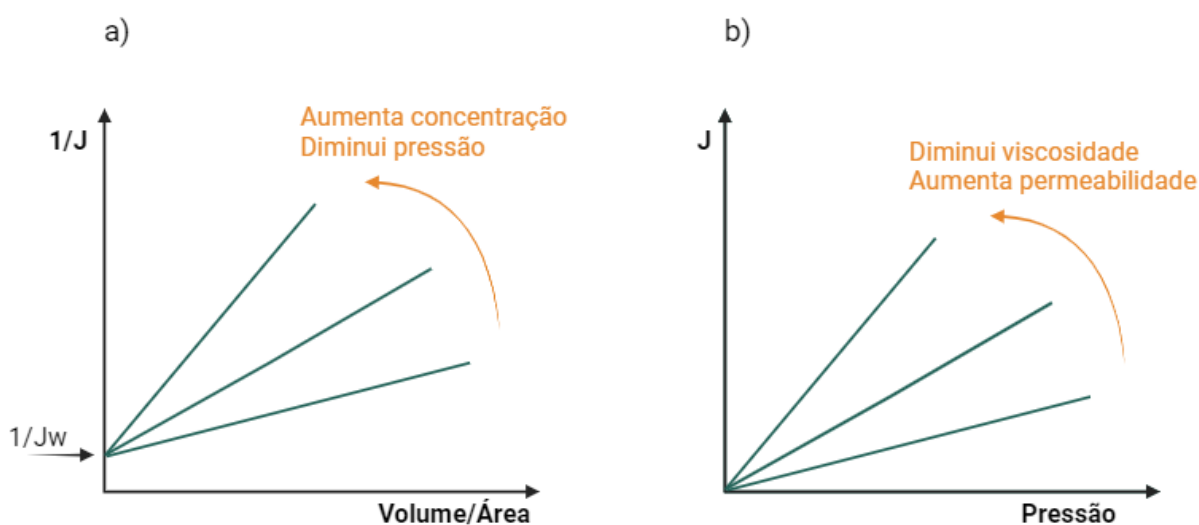
Na Equação 1 destaca-se a permeabilidade hidráulica ( $L_V$ ) como sendo uma constante relacionada ao fluxo e à pressão. Dessa forma, é possível encontrar a permeabilidade por testes de bancada, ao se conhecer o fluxo e a pressão de operação. Com este parâmetro, é possível

avaliar inclusive a eficiência de limpeza, química ou mecânica, realizada em uma membrana (DRIOLI; GIORNO; MACEDONIO, 2019).

Tal constante de proporcionalidade  $L_V$  depende de características que são tanto inerentes à membrana – porosidade, tortuosidade, espessura –, quanto ao fluido que permeia a membrana – viscosidade (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006, p. 113).

Na Figura 8 há a relação gráfica dos diferentes parâmetros de análise em processos de separação por membranas conduzidos por pressão. Nesta figura, “J” representa o fluxo de líquido passante pela membrana e “Jw”, o fluxo inicial (esquerda da imagem – letra a). No primeiro gráfico (Figura 8a), o volume de líquido permeado pela membrana dividido pela área da mesma produziu uma relação linear ao inverso do fluxo do líquido. Quanto maior a angulação deste gráfico, menor é a pressão aplicada e maior é a concentração de soluto no líquido.

Figura 8: Relação gráfica do fluxo com propriedades do líquido e da membrana



Fonte: Elaboração própria, a partir de HABERT; BORGES; NOBREGA (2006, p. 115) e MULDER (1996, p. 450)

Por sua vez, à direita da Figura 8 (letra b), está a presente a relação linear entre o fluxo de líquido passante pela membrana e a pressão aplicada. Neste último gráfico, quanto maior o coeficiente angular, maior será a permeabilidade da membrana e menor será a viscosidade do líquido. Neste gráfico, a permeabilidade hidráulica ( $L_V$ ) é expressa como o coeficiente angular da reta (HABERT; BORGES; NOBREGA, 2006, p. 114).

O fluxo de permeado também pode ser expresso de forma simples como função da vazão e da área de membrana (SILVA; MORAIS; ORTIZ, 2023), conforme a Equação 2.

Equação 2. Fluxo de permeado

$$Fluxo = \frac{Volume\ permeado}{Área\ de\ membrana.\ tempo}$$

No que diz respeito especificamente à porosidade, esta varia conforme o tamanho e distribuição dos poros. Além disso, uma membrana também pode ser caracterizada por sua capacidade de rejeição a solutos de referência, definida como massa molecular de corte (cuja sigla em inglês é MWCO) expressa em Dalton (Da). Neste caso, uma membrana com MWCO de 500 Da é considerada capaz de remover mais de 90% de solutos com massa molecular  $\geq 500$  Da.

3.2.1.8 Fator de Concentração e taxa de recuperação de água

O Fator de Concentração Volumétrico (FCV) é a razão entre o volume da alimentação e o volume retido pela membrana (LIN; RHEE; KOSEOGLU, 1997). Na Equação 3,  $V_{ai}$  é o volume inicial da alimentação e  $V_p$  é o volume de permeado passante pela membrana. Destas mesmas variáveis, também se pode obter a taxa de recuperação de água ( $Y\%$ ), caso o produto de interesse seja o permeado para fins de reuso. A Equação 4 expressa tal taxa, tendo sido obtida de SANTOS (2023, p. 63).

Equação 3. Fator de Concentração Volumétrico

$$FCV = \frac{V_{ai}}{V_{ai} - V_p}$$

Equação 4. Taxa de recuperação de água ( $Y\%$ )

$$Y (\%) = \left( \frac{V_p}{V_{ai}} \right) * 100$$

O fator de concentração também pode ser calculado em termos de concentrações inicial e final (Equação 5), conforme ANARI *et al.*(2023).

Equação 5. Fator de concentração

$$\text{Fator de concentração} = \frac{\text{Concentração inicial } (\frac{mg}{L})}{\text{Concentração final } (\frac{mg}{L})}$$

### 3.2.1.9 Eficiência de remoção, fluxo de permeado

Uma forma de calcular a eficiência de remoção é através da rejeição da membrana, a qual pode ser expressa pela Equação 6, obtida de ANARI *et al.* (2023).

Equação 6. Eficiência de rejeição

$$\text{Rejeição (\%)} = \frac{C_f - C_p}{C_f} \times 100$$

Cf: concentrações nas correntes de alimentação (mg/L)

Cp: concentrações nas correntes de permeado (mg/L)

A eficiência de remoção de um processo de separação por membranas depende de diversos fatores, como a tecnologia de membranas utilizada, as condições de operação e a qualidade do efluente a ser tratado (GIACOBBO, 2018; GIACOBBO *et al.* (2011, 2020); GIACOBBO; BERNARDES; DE PINHO (2013, 2017)).

### 3.2.1.10 Incrustação (*fouling*), limpeza e vida útil das membranas

Alguns compostos podem precipitar na superfície das membranas, reduzindo a eficiência do processo por incrustação. Quando a incrustação (*fouling*) começa a ocorrer, observa-se uma redução na força motriz da pressão transmembrana efetiva (TMP). A incrustação pode ser dar por adsorção, bloqueio de poros, deposição e formação de gel (PEINEMANN; NUNES, 2010, p. 1).

Segundo MULDER (1996, p. 448), “*fouling* pode ser definido como a deposição (ir)reversível de partículas retidas, coloides, emulsões, suspensões, macromoléculas, sais e outros sobre ou dentro da membrana”. Tal parâmetro é bastante importante em projetos com membranas, sendo um fator limitante em PSM.

Vale destacar também a polarização por concentração como um fator importante, visto que se relaciona ao caráter seletivo das membranas e ao declínio de fluxo, ocasionando incrustação na membrana e criando graves problemas relacionados à redução do desempenho



ao longo do tempo (GIACOBBO, 2018; GIACOBBO *et al.*, 2020). Como forma de avaliar a membrana e sua incrustação no tempo, coeficientes de transferência de massa podem ser obtidos através do ajuste de resultados experimentais pelo método da variação de pressão (GIACOBBO, 2018). Em geral, velocidades altas aumentam os coeficientes de transferência de massa e, conseqüentemente, reduzem a polarização por concentração. Conforme o trabalho desenvolvido por GIACOBBO *et al.* (2020), que utilizou nanofiltração para remover atenolol de um efluente, é possível relacionar os coeficientes de transferência de massa com a velocidade de circulação, a difusividade do soluto e a permeabilidade da membrana com significativa correlação entre si e auxiliando na previsão e controle da polarização por concentração utilizando parâmetros secundários auxiliares.

Como forma de aumentar a vida útil da membrana, é importante também garantir sua limpeza regular e adequada. Em geral o procedimento de lavagem (limpeza hidráulica) é rápido, não durando mais de 1 minuto. Contudo, dependendo da estratégia de limpeza adotada, pode chegar a 24 horas por ciclo (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001, P. 53–57). Em geral, as estratégias de limpeza envolvem, a depender do tipo de incrustação e da membrana, (i) limpeza mecânica (para membranas tubulares), (ii) limpeza com água (ou hidráulica), (iii) limpeza oxidante (por exemplo, cloração na alimentação) ou limpeza química (utilizando ácido ou base na alimentação), (iv) limpeza elétrica (MULDER, 1996). Vale ressaltar que o pH e a temperatura da solução de limpeza devem ser compatíveis com o tolerado pela membrana.

Para tratamentos com efluentes complexos, como esgotos sanitários, uma possível estratégia de limpeza da membrana é a seguinte: adição de surfactante alcalino e agente quelante com recirculação e imersão, seguida de limpeza com biocida não oxidante de amplo espectro com recirculação, e, por último, surfactante alcalino e quelante para remover microrganismos e resíduos com recirculação e imersão (PEINEMANN; NUNES, 2010).

Em termos da influência dos tipos incrustação na limpeza, quando ocorre *fouling* de forma reversível, em geral processos físicos de lavagem bastam. Já quando a incrustação na superfície é irreversível, deve-se recorrer aos métodos que utilizam reagentes químicos. Na hipótese de ambos os métodos (químico e físico) não funcionarem para restaurar as condições de fluxo desejadas, deve-se então substituir a membrana (MACIEL-CERDA, 2017).

Com a limpeza e os cuidados adequados, as membranas podem ter uma vida útil que varia de alguns meses a vários anos, dependendo de fatores como a qualidade da água tratada, a frequência de limpeza, temperatura e pressão de operação, entre outros.

### 3.2.1.11 Módulos e Disposição das Membranas

As membranas são acondicionadas em módulos, que podem ser dispostos em série ou paralelo, de forma superficial ou imersa no líquido. Os módulos das membranas podem ser classificados das seguintes maneiras: com placa-e-quadro (ou pratos planos); com fibras ocas; espirais; tubulares; com discos rotatórios (JAFFRIN, 2008; PEINEMANN; NUNES, 2010; RADJENOVIC *et al.*, 2008; BOLDMAN & LATZ, 2000 APUD SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001).

### 3.2.1.12 Escolha da membrana

Embora a escolha da membrana dependa da constituição do efluente que será tratado e da finalidade de uso pós-tratamento, podem ocorrer diferentes permeabilidades inclusive entre membranas de mesmo lote de fabricação (GIACOBBO *et al.*, 2011). De qualquer forma, a escolha da membrana para utilização em larga escala depende de parâmetros como o coeficiente de transferência de massa, o qual, por si só, já é uma variante para cada processo de separação por membranas. O coeficiente de transferência de massas pode ser determinado com base em valores experimentais, pelo método da variação da pressão (GIACOBBO, 2018).

A depender do composto, haverá maior ou menor rejeição em cada tipo de membrana. Nos trabalhos de GIACOBBO; BERNARDES; DE PINHO (2013, 2017), por exemplo, diferentes membranas foram utilizadas para separar e recuperar polifenóis e polissacarídeos. No trabalho desenvolvido por DE SOUZA *et al.* (2020) foi avaliada a eficiência de remoção do sulfametoxazol (antibiótico) entre 65 e 97% na NF 270 ao passo que a NF 90 produziu rejeições acima de 97%. Sendo assim, cada membrana pode ser adequada a um determinado uso específico. Além disso, comumente a integração entre diferentes processos de tratamento por membranas surge como uma alternativa válida para separação de diferentes compostos.

Dessa forma, evidencia-se a importância de realizar testes preliminares com cada membrana de interesse, a fim de se selecionar a mais adequada (ou o conjunto das mais adequadas) para a recuperação do composto pretendido (ou do grupo de compostos pretendidos), seja no retido, seja no permeado.

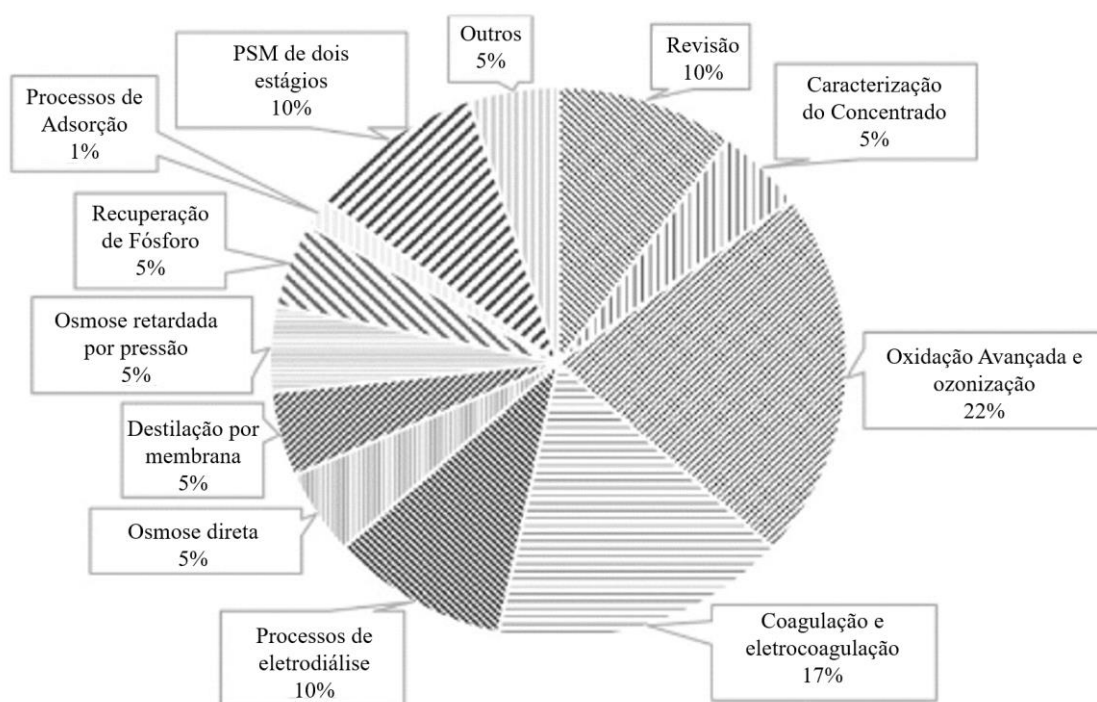
## 3.2.2 Uso de membranas para a recuperação de nutrientes

As membranas de NF/OR têm sido cada vez mais estudadas no que se refere à questão do tratamento de águas residuais, visto que produzem águas de excelente qualidade. Contudo,

a recuperação de fertilizantes minerais precipitados da massa líquida utilizando membranas ainda carece de abrangência.

Segundo AROLA *et al.* (2019), embora existam poucas tecnologias para recuperação dos nutrientes estudados, a eletrodialise e a nanofiltração aprimorada por cisalhamento (quando se utilizam formas de se provocar turbulência na superfície da membrana, dificultando a formação de uma camada de polarização por concentração na superfície da membrana e potencialmente reduzindo os efeitos da incrustação (*fouling*)) ou osmose reversa podem ser apontadas como as abordagens potencialmente promissoras para concentração e recuperação de nutrientes. Os autores utilizaram as bases de dados Elsevier (ScienceDirectVR), Emerald (Emerald Journals), EBSCO (Academic Search Elite and Business Source Complete) e SpringerLink (eJournals), e obtiveram que apenas 5% dos trabalhos pesquisados na temática de concentrados de membranas se relacionavam à recuperação de nutrientes.

Figura 9: Classificação de artigos relacionados ao tratamento do concentrado de membranas



Fonte: Adaptado de AROLA *et al.* (2019)

As tecnologias de OR, NF e eletrodialise são bastante úteis para a remoção de íons da água, os quais podem ser utilizados como nutrientes. Alguns dos íons comuns ao se tratar de remoção de nutrientes por OR/NF são potássio ( $K^+$ ), fósforo ( $PO_4^{3-}$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), magnésio ( $Mg^{2+}$ ) e nitrogênio ( $NH_3$ ,  $NH_4^+$ ). De forma geral, é comum encontrar estudos com rejeição de sais inorgânicos e íons de diversas valências superiores a 80% ou 90%, seja utilizando

membranas por pressão (NF/OR), seja por potencial elétrico via eletrodialise (FIGOLI; CRISCUOLI, 2017; RICHARDS; RICHARDS; SCHAFFER, 2010; VENZKE *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2011).

Além das boas eficiências de remoção frequentemente relatadas, a separação por membranas depende de diversos fatores, tais como o pH, as características da membrana e do efluente a ser tratado ou recuperado (FIGOLI; CRISCUOLI, 2017; IWA, 2013-; PEINEMANN; NUNES, 2010). Dessa forma, é possível obter eficiências menores de remoção, sendo este quesito algo bastante variável a depender do processo.

No que diz respeito especificamente à nanofiltração, além deste tipo de membrana causar menos problemas de incrustação e entupimento com relação as de OR (FIGOLI; CRISCUOLI, 2017; MASSE; MASSÉ; PELLERIN, 2007), o processo pode ser utilizado para rejeição de sais inorgânicos e íons de diversas valências, substituindo a OR sem maiores problemas na eficiência do processo e com consumo de energia consideravelmente menor (ANARI *et al.*, 2023).

Quanto às dificuldades, embora a questão da incrustação seja um problema de destaque que mereça atenção, há também a questão do desgaste do material, sendo a regeneração da membrana um dos principais problemas que dificultam seu escalonamento a nível comercial (SHEIKH *et al.*, 2023). Na separação iônica por NF, as rejeições de sais e íons multivalentes pode chegar a 95%, como é o caso dos íons  $\text{PO}_4^{3-}$  (fosfato),  $\text{Mg}^{2+}$  (magnésio) e  $\text{Ca}^{2+}$  (cálcio). Já no que diz respeito aos íons monovalentes, essa eficiência pode ser consideravelmente menor, podendo chegar a rejeições médias entre 50% e 80%, podendo ser maiores ou menores do que esta faixa, dependendo das propriedades da membrana e de sua camada ativa (Sheikh *et al.*, 2023). Em geral, as membranas de NF têm rejeições superiores a 90% para íons multivalentes e aproximadamente entre 40 e 90% para íons monovalentes.

As membranas de NF normalmente têm superfícies carregadas negativamente em condições neutras a alcalinas, e superfícies carregadas positivamente em ambientes ácidos (SHEIKH *et al.*, 2023). Somado a isso, tem-se que, para se evitar a precipitação na membrana, são necessários valores de pH mais ácidos (SCHNEIDER; TSUTIYA, 2001). Assim, considerando que algumas espécies inorgânicas variam conforme o pH, o formato preferencial destas espécies, nesta situação, é o presente em condições ácidas. Este é o caso do nitrogênio amoniacal, que, em condições ácidas, se encontra predominantemente sob a forma de  $\text{NH}_4^+$ . Dessa forma, como a maioria do nitrogênio se encontra na forma de  $\text{NH}_4^+$ , isto inviabilizaria a recuperação direta do nitrogênio como  $\text{NH}_3$ , uma vez que só seria obtida com posterior elevação do pH (SHEIKH *et al.*, 2023).

Além disso, no que diz respeito à incrustação na membrana com precipitados de esgoto, considerando que a precipitação de compostos do tipo estruvita pode ocorrer não apenas na superfície da membrana, mas também no interior da estrutura da membrana e causar danos permanentes à sua estrutura física (DOMAŃSKA *et al.*, 2020), questões como o pH devem ser fortemente observadas, a fim de se evitar a precipitação dos cristais durante o processo de concentração por membranas.

### 3.3 ESTRUVITA

A estruvita, cuja fórmula convencional é fosfato de amônio-magnésio hexahidratado ( $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), é um fertilizante conhecido há mais de 150 anos (METCALF; EDDY, 2016). Contudo, sua produção a partir de esgotos começou a ser estudada com mais afinco nas últimas décadas, visto a escassez locacional de fósforo em diversos países, como no Brasil ou países da União Europeia.

Fósforo e fosfatos são considerados críticos na União Europeia (UNIÃO EUROPEIA, 2024) e estratégicos no Brasil (Ministério de Minas e Energia, 2021), visto a alta dependência de importações deste fertilizante em ambas as regiões. Segundo a Globalfert (2023), os principais produtores de rocha fosfática são, respectivamente, China (com 38,3% de produção mundial), Marrocos (18%), Estados Unidos (9,5%) e Rússia (5,9%). Já as principais origens de fosfatos para o Brasil são Rússia (dominando 26,6% do total de importações de fosfatos ao Brasil), Marrocos (19,2%), Egito (17,1%), Arábia Saudita (11%), China (7,4%) e Israel (7,2%).

Como fertilizante, a baixa taxa de solubilização da estruvita no solo diminui a probabilidade de “queima” das raízes (METCALF; EDDY, 2016, p. 1660) ou overdose da planta por supersaturação (COSTANZO *et al.*, 2021), bem como também reduz as perdas do nutriente por escoamento superficial (METCALF; EDDY, 2016, p. 1660).

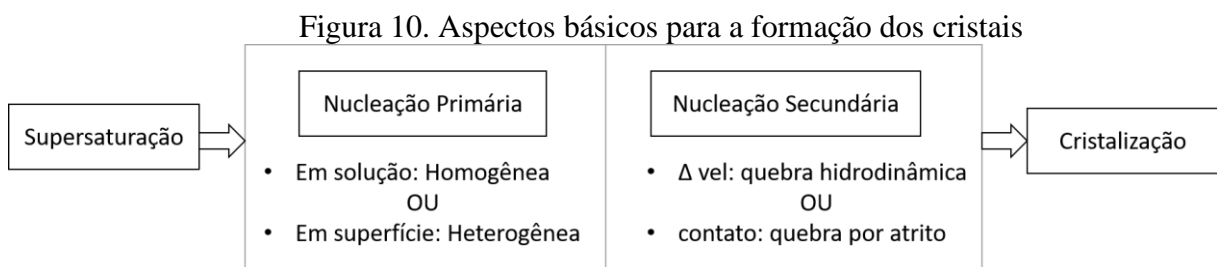
No que diz respeito ao tratamento de esgotos, este sal apresenta-se como um problema em ETEs com lodos ativados, pois, em determinadas concentrações, pode precipitar em canalizações e bombas, ocasionando incrustações (METCALF; EDDY, 2016, p. 477), prejudicando a vazão e deteriorando equipamentos.

Dessa forma, técnicas de remoção de estruvita de esgotos como fertilizante auxiliam tanto na obtenção de um produto interessante do ponto de vista da agricultura, como também evitam problemas decorrentes de sua precipitação em ETEs (STOWA, 2021, p. 13).

### 3.3.1 Aspectos básicos da cristalização de precipitados de esgoto

Segundo METCALF; EDDY (2016, p. 1642), a eficiência na remoção dos nutrientes, pureza do produto final e tamanho dos cristais são influenciados pela temperatura, pH, composição iônica e condições hidrodinâmicas (agitação ou repouso das partículas) presentes no interior do cristalizador. Ademais, para que ocorra a cristalização, as seguintes condições de ocorrência são fundamentais:

- Supersaturação da concentração dos íons: ocorre quando o produto das concentrações molares (ou atividades iônicas) superam a constante de solubilidade. Esta condição é a força motriz para o processo de nucleação, o qual deve ser observado com cuidado para se evitar a formação de partículas finas por meio de apenas nucleação primária (dado que essas partículas – amorfas – são preteridas em benefício das partículas maiores, estas últimas tendo cristais mais bem definidos e sendo indicadoras de maior pureza).
- Processos primários e secundários de nucleação: Sob supersaturação, os íons nucleiam (são agregados, formando sólidos) em função do pH, da solubilidade e da temperatura do meio. Este processo ocorre de forma alternada, com os íons se solubilizando e se agregando, até o aglomerado atingir tamanho estável para possibilitar o crescimento dos cristais na sua superfície.
- Crescimento dos cristais: nesta etapa, os íons se difundem na superfície de cristal, formando uma única estrutura coesa e bem delimitada, que tende a crescer até condições limites de quebra dos cristais (definidas na nucleação secundária - Figura 10). A velocidade de sedimentação aumenta quanto maior for o cristal.



Fonte: Elaboração Própria a partir de relatos de METCALF; EDDY (2016)

Na nucleação primária (Figura 10), os íons podem se aglomerar sob outros íons em solução (nucleação homogênea) ou sob superfícies como canalizações ou paredes do reator

(heterogênea), sendo este segundo o mais comum de ocorrer em escala real. À medida que o aglomerado cresce, o cristal pode se partir (nucleação secundária - Figura 10). Esta quebra do cristal pode ocorrer por gradiente de velocidade (sob condições hidrodinâmicas do fluido) ou por contato dos cristais entre si (quebra por atrito).

### 3.3.2 Precipitados de esgoto

As formas mais comuns de recuperação de nutrientes de esgoto via precipitação originam os seguintes sais (METCALF; EDDY, 2016):

- Fosfato de Magnésio Amoniacal (estruvita – fórmula  $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ ), denominada, em inglês de *Ammoniacal Magnesium Phosphate* (MAP, ou *struvite*);
- Fosfato de Cálcio (hidroxiapatita)
- Sulfato de Amônio
- Nitrato de Amônio

Embora nos artigos em inglês a estruvita possa ser referida como MAP, vale ressaltar que em portfólios brasileiros de fertilizantes comerciais, este termo normalmente se refere ao Fosfato Monoamônico, cuja fórmula química é  $NH_4H_2PO_4$  (MOSAIC Fertilizantes, 2020).

Além das formas mais comuns de precipitados relatados por METCALF; EDDY (2016), a depender de composições específicas do efluente, a precipitação pode gerar fórmulas análogas a estes produtos principais, tais como, como K-estruvita ( $MgKPO_4 \cdot 6H_2O$ ) e Na-estruvita ( $MgNaPO_4 \cdot 6H_2O$ ), vivianita ( $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ ), varicita ( $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ ), Newberita ( $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ ), Bobbrierita ( $Mg_3(PO_4)_2 \cdot H_2O$ ), Amorfo ( $MgHPO_4$ ) (CARMONA, 2017; MEIRA, 2020; METCALF; EDDY, 2016; ORTEGA, 2006; SOARES *et al.*, 2017), ou outros tipos de precipitados, como hazenita  $KNaMg_2(PO_4)_2 \cdot 14(H_2O)$  (DOMAŃSKA *et al.*, 2020), a depender da constituição do efluente em questão.

A estruvita e a hidroxiapatita são as cristalizações mais comuns em sistemas de tratamento de águas residuárias animais devido às altas concentrações de cálcio,  $NH_4^+$  e  $PO_4^{3-}$  (HOLLAS *et al.*, 2021). Na Holanda, diversas plantas já foram elaboradas com a finalidade de recuperar estruvita de lodo e águas residuárias (STOWA, 2021), sendo este um assunto que ainda há muito a ser explorado.

Além dos quatro precipitados principais relatados por METCALF; EDDY (2016) – em especial hidroxiapatita e estruvita –, outro precipitado que vem ganhando bastante atenção do público científico é a K-estruvita (HOLLAS *et al.*, 2021), devido às suas qualidades de ser um

excelente fertilizante. Seu processo de cristalização é semelhante à estruvita convencional, contudo, para que se forme, é necessário que o meio esteja sub-concentrado em amônia.

### 3.3.3 A química da estruvita

#### 3.3.3.1 Solubilidade e força iônica

Se as concentrações de magnésio ( $Mg^{2+}$ ), amônia ( $NH_4^+$ ) e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) excederem a solubilidade sob determinadas condições ambientais (de temperatura, pH e alcalinidade), os sais serão formados (METCALF; EDDY, 2016). A reação de formação da estruvita convencional é dada pela reação abaixo (Equação 7).

Equação 7. Reação de formação da estruvita.



Embora pareça simples, há uma série de possíveis reações envolvidas no processo, das quais a Tabela 8 cita algumas.

Tabela 8: Algumas das reações envolvidas na química da estruvita

Reação	pK	
	Faixa	Típico
$NH_4^+ \rightleftharpoons NH_{3(aq)} + H^+$	9,25–9,3	9,25
$H_3PO_4 \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H^+$	2,1	2,1
$H_2PO_4^- \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H^+$	7,2	7,2
$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons PO_4^{3-} + H^+$	12,3	12,3
$MgOH^+ \rightleftharpoons Mg^{2+} + OH^-$	2,56	2,56
$MgH_2PO_4^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^- + Mg^{2+}$	0,45	0,45
$MgHPO_4 \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + Mg^{2+}$	2,91	2,91
$MgPO_4^- \rightleftharpoons PO_4^{3-} + Mg^{2+}$	4,8	4,8
$MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O \rightleftharpoons Mg^{2+} + NH_4^+ + PO_4^{3-} + 6H_2O$	12,6–13,26	13,0
$AlPO_{4(s)} \rightleftharpoons Al^{3+} + PO_4^{3-}$	21	21
$FePO_{4(s)} \rightleftharpoons Fe^{3+} + PO_4^{3-}$	21,9–23	22,0
$C_{T,Mg} = [Mg^{2+}] + [MgOH^+] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-]$		
$C_{T,NH_3} = [NH_4^+] + [NH_3]$		
$C_{T,P} = [PO_4^{3-}] + [H_3PO_4] + [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [MgH_2PO_4^+] + [MgHPO_4] + [MgPO_4^-]$		

Fonte: METCALF; EDDY (2016, p. 478)



Na Tabela 8, “CT” representa a concentração analítica total dos íons individuais de  $Mg^{2+}$ ,  $NH_3$  e P, respectivamente. Dessa forma, para entender os mecanismos de precipitação antes que ocorram, é interessante analisar a concentração destes íons, conforme a fórmula estabelecida na Tabela 8.

A solubilidade dos íons em solução pode ser expressa pelo Produto de solubilidade condicional (Ps), que é o “produto das concentrações totais de cada elemento presente na solução” (MORITA; AVILA; AIDAR, 2019, p. 643). Ps está representado na Equação 8.

Equação 8. Produto de solubilidade

$$P_s = C_{T, Mg} C_{T, NH_3} C_{T, PO_4} = \frac{K_{so}}{\alpha_{Mg^{2+}} \alpha_{NH_4^+} \alpha_{PO_4^{3-}} \gamma_{Mg^{2+}} \gamma_{NH_4^+} \gamma_{PO_4^{3-}}}$$

Na Equação 8, os valores representados por “C” são as concentrações analíticas totais dos constituintes individuais ( $Mg^{2+}$ ,  $NH_3$  e  $PO_4$ , respectivamente), “ $K_{so}$ ” é a constante do produto de solubilidade, “ $\alpha$ ” representa a fração de ionização de cada constituinte individual e “ $\gamma$ ” é a força iônica de cada um dos constituintes (METCALF; EDDY, 2016).

Quando  $P_s > K_{so}$  na Equação 8, a solução encontra-se supersaturada. Dessa forma, a nucleação é espontânea, com a formação rápida de cristais de forma abundante, sem a necessidade de semente (adição de areia ou partículas de cristais). Quando  $P_s = K_{so}$  a solução encontra-se metaestável (saturada), nesta situação, o crescimento cristalino pode ser induzido por adição de semente (semeadura). Por sua vez, quando  $P_s < K_{so}$  a cristalização não ocorrerá, pois não está saturada e, portanto, os cristais permanecerão dissolvidos (Morita; Avila; Aidar, 2019).

A constante do produto de solubilidade ( $K_{so}$ ) é obtida, a rigor, pelo produto das atividades iônicas (Equação 9). A atividade iônica é um valor obtido pelo produto da concentração molar com o coeficiente de atividade. Tal coeficiente converte a concentração molar a um valor representativo do equilíbrio real. Em soluções diluídas, a atividade iônica possui o mesmo valor da concentração molar.

Equação 9. Constante de solubilidade

$$\{Mg^{2+}\} \{NH_4^+\} \{PO_4^{3-}\} = K_{so}$$

A fração de ionização ( $\alpha$ ) se refere à parcela de constituinte que se encontra livre em relação ao seu total na solução (MORITA; AVILA; AIDAR ; 2019), conforme a Equação 10.

Equação 10. Fração de ionização

$$\alpha_{Mg^{2+}} = \frac{[Mg^{2+}]}{C_{TMg}} \qquad \alpha_{NH_4^+} = \frac{NH_4^+}{C_{TNH_4}} \qquad \alpha_{Mg^{2+}} = \frac{PO_4^{3-}}{C_{POTPO_4}}$$

Já a força iônica ( $y$ ) descreve a intensidade do campo elétrico na solução, podendo ser representada pela Equação 11.

Equação 11. Força iônica

$$y = \frac{1}{2} \sum (C_i * Z_i^2)$$

Na Equação 11, “ $y$ ” é a força iônica,  $C_i$  é a concentração molar de cada íon presente na solução e “ $Z_i$ ” é a carga do íon em questão.

A força iônica, é outro fator de importância para cristalização da estruvita, tendo mais influência na pureza da estruvita do que na precipitação do fósforo em si, segundo os resultados obtidos no trabalho de ZHANG *et al.* (2022). O cálculo da força iônica também pode ser feito por meio da temperatura e da condutividade elétrica, conforme a Equação 12.

Equação 12. Condutividade elétrica e força iônica

$$EC_{25} = EC / [1 + 0,019 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} \times (T - 25^\circ\text{C})]$$

$$y = 1,6 \times 10^{-5} \times EC_{25}$$

Onde,

EC: condutividade elétrica ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

EC<sub>25</sub>: condutividade elétrica a 25°C ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )

T: temperatura (°C)

$y$ : força iônica da solução (mol/L)

Há também íons que interferem no processo de cristalização da estruvita, dos quais pode-se destacar o cálcio. Com o aumento do pH, íons de cálcio em excesso reagem com o fosfato (GARSS, 2019), concorrendo assim com a formação do produto de interesse.

Em pH acima de 8 predominam mecanismos de precipitação química da estruvita, enquanto em pH entre 7,3 e 7,8 predominam mecanismos biológicos (MORITA; AVILA; AIDAR, 2019). Em pH entre 7 e 9 normalmente espera-se as melhores condições de pureza da

estruvita, já valores acima de 9,5 podem reduzir drasticamente a pureza do produto (ANARI *et al.*, 2023).

A previsão de formação química dos cristais pode ser um processo bastante complexo na prática, a depender das diversas variáveis (atividade, solubilidade, pH, alcalinidade, temperatura, íons intervenientes, reações limitantes, entre outros). Sendo assim, há softwares que auxiliam na modelagem da precipitação dos sais, tais como PHREEQC (KINNIBURGH; COOPER, 2023; UTEXAS, [S. D.]; VANECKHAUTE *et al.*, 2018), OLI Systems – que inclui a ScaleChem, utilizada para prever simulações industriais tais como previsão de incrustações (OLI Systems, Inc., 2023), e Visual MINTEQ (GUSTAFSSON, 2011; SUN *et al.*, 2023).

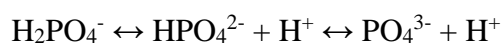
### 3.3.3.2 pH e Temperatura

De modo geral a solubilidade mínima da estruvita ocorre em pH alto, de 8 a 12 (AIDAR, 2012; CARMONA, 2017; LEDESMA, 2014; MEIRA, 2020; MORITA; AVILA; AIDAR, 2019; PASTOR *et al.*, 2008), sendo o pH ideal variável conforme o autor: 10,3 (METCALF; EDDY, 2016), 9,5 (LEDESMA, 2014). Contudo, a depender do processo físico-químico utilizado para recuperação de estruvita, nem sempre será necessário elevar o pH a valores tão altos, como foi o caso do trabalho desenvolvido por ROTTA *et al.* (2019), o qual obteve remoção dos cristais em pH 7,2 por meio de eletrodialise.

O pH se relaciona às demais variáveis intervenientes na cristalização da estruvita, sendo que pH mais altos (entre 8 e 11) possuem menores solubilidades. Estas, por sua vez, aumentam com a intensidade iônica, devido às interações eletrostáticas, que reduzem as atividades das espécies iônicas (MORITA; AVILA; AIDAR, 2019, p. 644). De qualquer forma, em geral, quanto menor o pH, maior a tendência de formação de cristais menores (METCALF; EDDY, 2016, p. 1646) e maior será o tempo de residência necessário da mistura no reator para que o processo de cristalização ocorra de forma satisfatória.

Para que ocorra a formação da estruvita, os íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  se transformam em  $\text{PO}_4^{3-}$ , liberando  $\text{H}^+$  e, portanto, tornando o meio mais ácido (Equação 13).

Equação 13. Reação de equilíbrio do fosfato



Quanto à temperatura, embora este parâmetro seja bastante importante para a cristalização da estruvita, influenciando fortemente no produto de solubilidade (PASTOR *et al.*, 2008) normalmente não é controlado no processo, pois haveria muitos custos envolvidos para

se aquecer ou resfriar um cristalizador com a finalidade de controle de temperatura (METCALF; EDDY, 2016).

### 3.3.3.3 Íons intervenientes

O principal íon interveniente na formação da estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) convencional é o Cálcio, pois compete com o Magnésio para captação do fósforo (METCALF; EDDY, 2016; PASTOR *et al.*, 2008), formando assim fosfatos de cálcio, tais como a hidroxiapatita [ $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ ]. Dessa forma, quanto menor a concentração de Cálcio, maiores as taxas de formação de estruvita. Relações de Ca:Mg de 1:1 geram material amorfo, enquanto 1:2 geram cristais de estruvita com um tempo de indução bastante lento (METCALF; EDDY, 2016, p. 1646). Na proporção Ca:Mg de 2:1 predomina precipitados de fósforo na forma de Fosfato de cálcio amorfo (PASTOR *et al.*, 2008). A relação Ca:Mg interfere não apenas no tipo de precipitado, mas também no tamanho dos cristais formados (PASTOR *et al.*, 2008). Fora este, outros intervenientes são ferro e alumínio (HOLLAS *et al.*, 2021), visto que tais elementos também tem a capacidade de se ligar ao fosfato, formando moléculas de menor solubilidade comparada à estruvita.

### 3.3.3.4 Sólidos suspensos totais

Cristalizadores de leite fluidizado de fluxo ascendente admitem concentrações de Sólidos Suspensos Totais entre 1500 e 500 mg/L (METCALF; EDDY, 2016, p. 1646), destacando-se a necessidade da alta velocidade para manter os sólidos em suspensão, evitando a formação de lodo no cristalizador.

### 3.3.3.5 Concentrações (molar de fósforo e razão molar)

Para que a estruvita seja formada, são necessárias altas concentrações de fósforo. Segundo MORITA; AVILA; AIDAR (2019), concentrações abaixo de 60 mg/L  $\text{PO}_4^-$  são bastante desfavoráveis para o processo, motivo este pelo qual muitos trabalhos abordam efluentes naturalmente ricos neste nutriente, tais como urina pura, correntes líquidas

provenientes do processo de digestão anaeróbia e de desaguamento do lodo de sistemas com remoção biológica de fósforo, ou das cinzas do lodo incinerado.

MEIRA (2020) considerou, em seu trabalho, que a concentração ideal de cristalização da estruvita se localiza próximo a 300 mg/L P. Contudo, estas concentrações podem ser variáveis, se relacionando também ao pH e à proporção de íons presentes na solução. Alguns trabalhos apontam as proporções Mg:P de 3:1 e 2:1 como sendo as mais adequadas (AIDAR, 2012; LEDESMA, 2014), enquanto outros utilizam  $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$  de 1,1 a 1,6 (METCALF; EDDY, 2016).

#### 3.3.3.6 Produtos químicos

Se a fonte de magnésio for  $MgCl_2$  (cloreto de magnésio), a acidez também aumentará devido aos íons cloreto em solução. Neste caso, como forma de controle de pH, pode-se utilizar NaOH (hidróxido de sódio), de forma a manter o ambiente mais alcalino. Por sua vez, se a fonte de Mg for óxido ou hidróxido de magnésio ( $MgO$  ou  $Mg(OH)_2$ , respectivamente) haverá maior auxílio para a manutenção do pH em condições mais alcalinas (METCALF; EDDY, 2016). Se for utilizado  $MgO$ , este reage com a água, formando  $Mg(OH)_2$ .

Quanto à fonte de magnésio,  $MgCl_2$  apresenta como vantagem sua rápida solubilização, auxiliando numa reação mais rápida para a formação dos cristais. Já o  $MgO$  e o  $Mg(OH)_2$ , por sua vez, são menos solúveis, podendo gerar o crescimento dos cristais (nucleação) em volta das partículas do reagente antes de ele ter se solubilizado na água e reduzindo, assim, o grau de pureza dos cristais. Outro problema da baixa solubilidade do material é a maior dificuldade de levar o sistema à supersaturação para a formação mais rápida e eficiente dos cristais (METCALF; EDDY, 2016).

Caso a relação  $Mg^{2+}:PO_4^{2-}$  seja muito alta, ocorrerá nucleação excessiva, com formação de cristais tão pequenos que poderão ser removidos com o sobrenadante. Segundo METCALF; EDDY (2016), em geral, utilizam-se relações de  $Mg^{2+}:PO_4^{2-}$  na faixa de 1,1 a 1,6, tendo 1,3 como valor típico para correntes secundárias de recirculação. Dos produtos químicos para controle de pH, normalmente o NaOH é o mais utilizado por facilidade de manuseio e armazenagem.

#### 3.3.3.7 Utilização de semente

A semente utilizada para auxiliar na velocidade do processo de cristalização pode ser areia ou cristais de estruvita já existentes. A partir do momento em que determinada quantidade

de cristais se forma no reator, o processo se torna autossustentável, não sendo mais necessária a semeadura (METCALF; EDDY, 2016, p. 1648).

#### 3.3.3.8 Condições hidráulicas e de mistura

As condições hidráulicas e de mistura podem ser obtidas de forma mecânica, por meio de pás, ou por outros fatores que também podem influenciar nas condições hidrodinâmicas do meio, tais como o formato do reator e a aeração. A aeração, além de movimentar a massa líquida, influi na retirada de CO<sub>2</sub> do meio líquido, elevando assim o pH (METCALF; EDDY, 2016).

Quanto ao formato, a geometria do reator é um fator que impacta nas características do produto obtido e permite que cristais menores sejam mantidos no sistema, o que auxilia na continuação do processo de cristalização de forma espontânea. Reatores de formato cônico auxiliam no adensamento e concentração dos cristais no sistema. Lembrando que, quanto maior a concentração dos cristais, maior a facilidade de novos cristais serem formados. Além da questão do adensamento, o formato cônico também auxilia na diferenciação de velocidades dentro do reator (METCALF; EDDY, 2016).

#### 3.3.3.9 Separação e purificação do produto

O diâmetro dos cristais é um fator de importância para a sedimentação e separação do produto, pois quanto maior o tamanho dos cristais, maior sua facilidade de remoção do sistema.

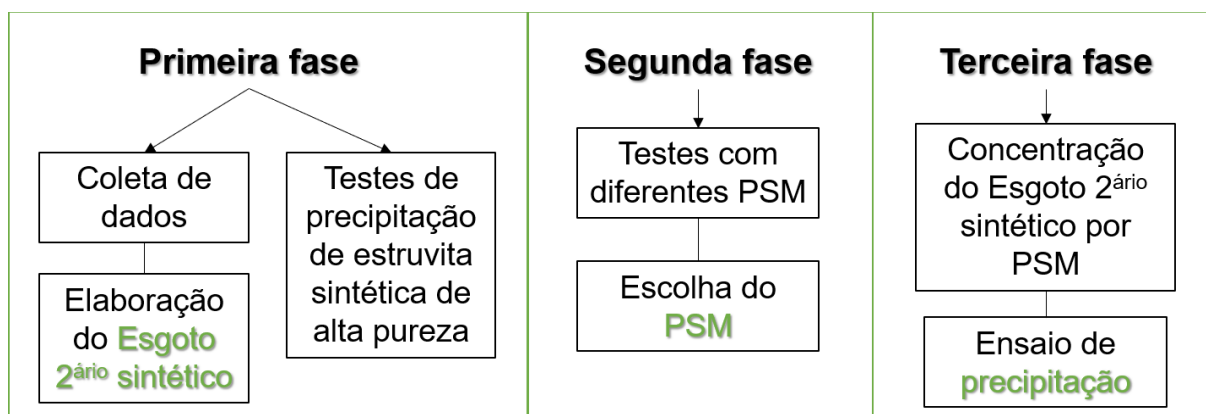
## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Primeiramente foi realizada a análise da literatura e de ETEs presentes no Rio Grande do Sul. Desta coleta, se elaborou a composição estimada para o esgoto secundário. Também foram feitos testes de precipitação iniciais, com a finalidade de testar reagentes e entender sobre a formação da estruvita.

Na sequência, diferentes membranas foram testadas (NF90, NF270 e BW30) sob diversas condições: água DI, sais simples e esgoto secundário sob diversas concentrações. Essas análises permitiram a escolha da membrana.

Por último, foi realizado o ensaio de filtração em modo de concentração com o esgoto secundário sintético e a membrana escolhida, seguida do ensaio de precipitação com o concentrado obtido do processo de separação por membrana.

Figura 11. Fluxograma das etapas do estudo



### 4.1 ESGOTO SECUNDÁRIO SINTÉTICO

Como esgoto secundário, foi delineado um efluente sintético com a finalidade de se aproximar de um efluente real de ETE em concentrações de íons (Figura 11). Sendo assim, para a elaboração deste esgoto secundário sintético foram utilizados reagentes já disponíveis nos laboratórios utilizados pelo grupo de pesquisa (NESA/IPH/UFRGS ou LACOR/IPH/UFRGS).

Tendo por base inicial os trabalhos desenvolvidos por MEIRA (2020) e CASTRO (2015), utilizou-se fosfato de potássio ( $K_2HPO_4$  ou  $KH_2PO_4$ ) e cloreto de amônio ( $NH_4Cl$ ) como principais fontes de NPK. Além de CASTRO *et al.* (2015) e MEIRA (2020), também foram utilizados dados compilados de ETEs gaúchas (Tabela 10) quanto aos parâmetros de amônia e

fósforo, bem como dados fornecidos por demais autores com relação a íons diversos presentes em esgotos domésticos ou sanitários (ALBORNOZ *et al.*, 2019; BEZERRA *et al.*, 2021; KRAMER *et al.*, 2020; METCALF; EDDY, 2016; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011; MIRANDA, 1995; SOUZA, 2021; VON SPERLING, 2018).

Dessa forma, dados sobre íons de interesse presentes no esgoto puderam ser compilados e recalculados para se obter uma quantidade de íons plausível para o efluente sintético em estudo. Para fazer isso, a seguinte metodologia de cálculo e análise foi adotada:

1. Compilação dos dados empíricos das ETEs gaúchas (os quais continham dados de Nitrogênio e Fósforo): Tabela 10.
2. Compilação de dados na literatura acerca de íons em esgoto: METCALF; EDDY, 2016 (Tabela 2 e Tabela 3); VON SPERLING, 2018 (Tabela 2); CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (2011); BEZERRA *et al.*, 2021 (Tabela 4); ALBORNOZ *et al.*, 2019 (Tabela 6); SOUZA, 2021 (Tabela 5); MIRANDA (1995); KRAMER *et al.* (2020).
3. Comparação dos dados obtidos para as ETEs (com relação a N e P) com os dados obtidos em literatura.
4. Como houve diferença significativa entre os valores das ETEs e os apresentados na literatura, foi elaborado um coeficiente de correção com base nesta comparação. O procedimento de elaboração deste coeficiente está presente no APÊNDICE 9.1 (página 108).
5. Este coeficiente de correção foi aplicado aos demais íons, para os quais não havia dados experimentais para as ETEs gaúchas (também explicado no APÊNDICE 9.1)

A composição obtida deste efluente está presente no item 5.1 dos Resultados.

## 4.2 MEMBRANAS E SISTEMAS UTILIZADOS NOS ENSAIOS COM PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

### 4.2.1 Membranas

Foram testadas duas membranas de nanofiltração (NF90 e NF270) e uma de osmose reversa (BW30). Na Tabela 9 estão especificadas as características de cada membrana, conforme o fabricante.



Tabela 9: Características das membranas segundo o fabricante

<b>Características da membrana</b>	<b>NF90</b>	<b>NF270</b>	<b>BW30</b>
Força motriz	Pressão	Pressão	Pressão
Tipo de membrana	Nanofiltração	Nanofiltração	Osmose Reversa
Composição	Poliamida	Polipiperazina	Poliamida
Faixa de pH (operação contínua)	2 – 11	3 - 10	2 - 11
Faixa de pH para limpeza (30 min)	1 – 12	1 - 12	1 - 13
Máxima temperatura de operação (°C)	45°C	45°C	45°C
Máxima pressão de operação (bar)	41 bar	41 bar	41 bar
Fonte	(DUPONT, 2021a)	(DUPONT, 2021b)	(DUPONT, 2022)

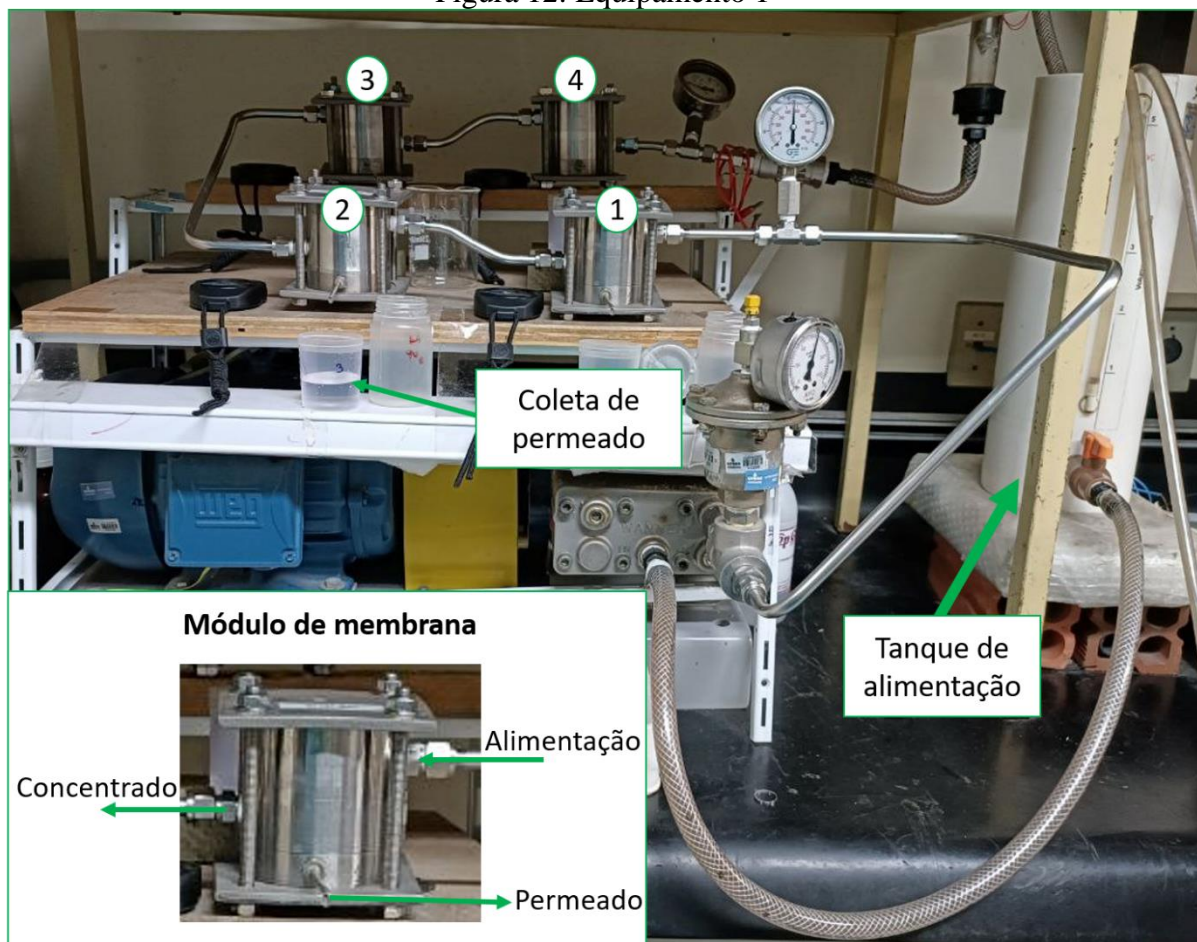
A NF90 e a BW30 são constituídas de um Filme Fino de Poliamida (DUPONT, 2021a, 2022), e a NF270 de um Filme Fino de Polipiperazina (DUPONT, 2021b). Elas são oriundas da empresa DUPONT, de origem norte americana.

As membranas são planas. As três membranas suportam temperaturas de até 45°C e 41 bar de pressão, valores estes que não foram atingidos ao longo dos experimentos. A faixa de pH tolerada para as membranas de nanofiltração varia de 1 a 12. Contudo, para pHs acima de 10, a máxima temperatura de operação é de 35°C. Para a membrana de osmose reversa, a faixa de pH suportada varia de 2 a 11 sob condições contínuas e de 1 a 13 para tempos curtos de limpeza química (30 minutos).

#### **4.2.2 Equipamento 1**

A caracterização de duas membranas de nanofiltração (NF90 e NF270) e uma de osmose reversa (BW30) foi realizada em um equipamento de bancada contendo 4 módulos de membranas planas de 14,5 cm<sup>2</sup> de área útil em cada módulo. Os módulos foram marcados conforme suas respectivas posições, de 1 a 4 (tais posições estão ilustradas na Figura 12, a qual contém o Equipamento 1). As membranas então foram alternadas em cada módulo conforme os ensaios e suas replicatas (o APÊNDICE 9.1 detalha essa organização). Dessa forma, foi possível obter, no mínimo, duplicatas a triplicatas para cada ensaio.

Figura 12: Equipamento 1



Fonte: Própria do autor

O tanque do Equipamento 1 tem uma capacidade de 5 litros, com controle da temperatura através uma serpentina de resfriamento e aquecimento, e seu monitoramento por meio de um termômetro de álcool. A pressão é monitorada em dois manômetros, localizados na entrada da alimentação e no retorno ao tanque. A vazão é medida pelo rotâmetro do equipamento. Os permeados são coletados continuamente e devolvidos ao tanque. A medição do fluxo é feita pela massa de água coletada periodicamente, com os tempos de coleta sendo registrados por cronômetros.

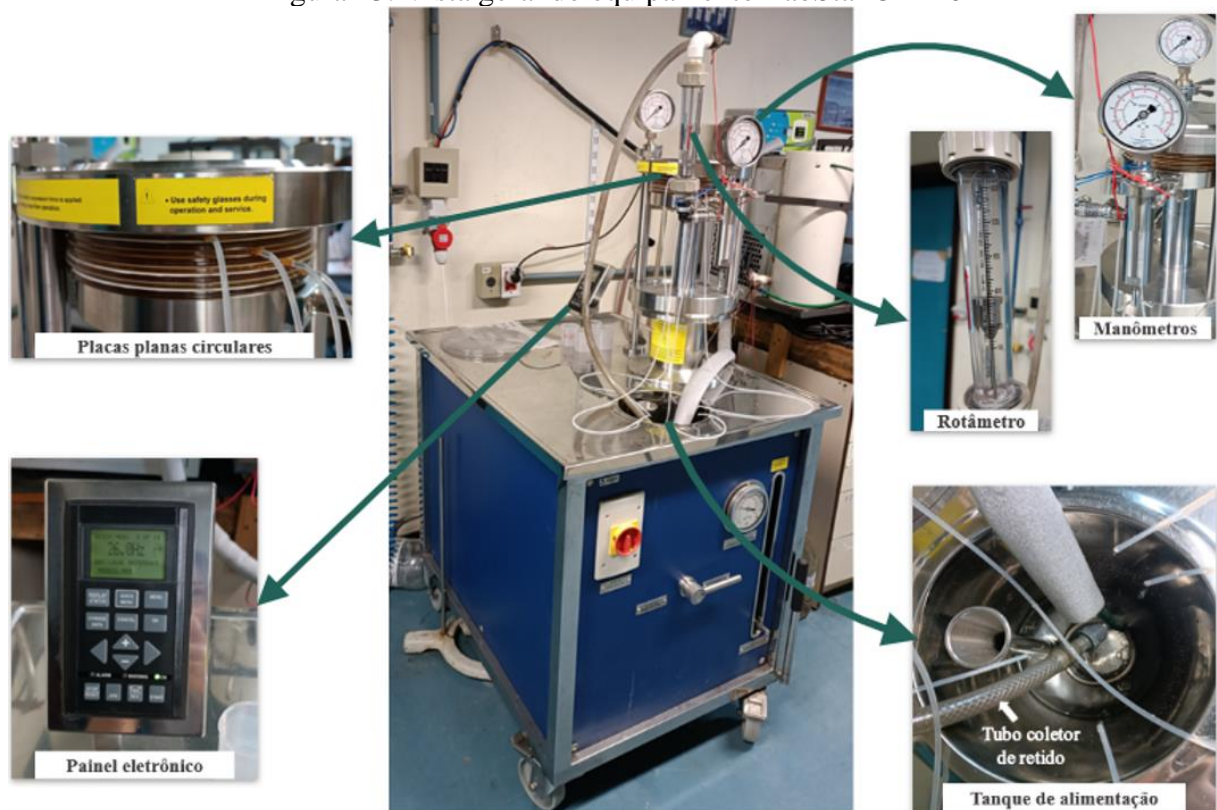
#### 4.2.3 Equipamento 2

No que se refere ao segundo Equipamento 2, seu modelo é LabStak® M20-0.72-PSO, produzido em 2012 na cidade de Nakskov (Dinamarca) e fornecido pela empresa Alfa Laval (Figura 13). Este equipamento permite a sobreposição de membranas de diferentes tipos (OR, NF, UF), em módulos de placas planas circulares. Cada módulo de placa possui um tubo coletor

de permeado, com espaçamento para permitir que tal fluxo ocorra uniformemente. Ao todo, este equipamento permite até 20 módulos sobrepostos de placas (SANTOS, 2023). As membranas são planas e foram cortadas em círculos de 20 cm de diâmetro aproximado.

Este equipamento tem tanque de capacidade máxima de 10 L, expansível por acoplamento externo, e permite a realização de ajustes de vazão e pressão na alimentação (cujo regime é *cross flow*) por meio de um rotâmetro de capacidade 0 - 1000 L/h (SANTOS, 2023), manômetros e um painel de controle eletrônico.

Figura 13. Vista geral do equipamento LabStak® M20



Fonte: Própria do autor

### 4.3 ENSAIOS COM PROCESSOS DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS

#### 4.3.1 Ensaios no modo de recirculação total

O modo de recirculação total consiste em não concentrar a alimentação, ou seja, o líquido coletado no permeado é devolvido para o tanque de alimentação. Assim, para a escolha da membrana a ser utilizada na recuperação de estruvita, foram realizados, no Equipamento 1, testes no modo de recirculação total. Neste modo, os ensaios realizados foram, respectivamente,

de compactação (2h, 30 bar, 25°C, 200 L/h), permeabilidade hidráulica (25°C, 200 L/h, pressões de 15, 20, 25 e 30 bar), rejeição a NaCl (25°C, 200 L/h, 10 bar, 5 L de NaCl a 2g /L), rejeição a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (25°C, 200 L/h, 10 bar, 5 L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 2g /L), rejeição ao efluente sintético produzido em diferentes concentrações (1x concentrado, 15x concentrado, 30x concentrado). Os experimentos com o efluente sintético foram feitos nas seguintes condições: 25°C, 200 L/h, nas pressões de 5, 10, 20 e 30 bar.

A determinação da permeabilidade hidráulica foi conduzida utilizando como alimentação água DI. Esse experimento consiste em medir o fluxo de permeado em diferentes pressões. Em cada pressão, registra-se a temperatura do líquido contido no tanque de alimentação, a massa de líquido permeada e seu tempo de coleta. Feito isso, calcula-se o fluxo de líquido passante pela membrana ajustado à temperatura de 25°C. Este dado, em conjunto com os valores de pressões, permite traçar o gráfico de Fluxo × Pressão (conforme já explicado no item 3.2.1.7 – Figura 8, Equação 1). Tal gráfico gera uma reta, cuja angulação é a permeabilidade hidráulica da referida membrana. O cálculo do fluxo corrigido à temperatura de 25°C foi realizado por meio da Equação 14.

Equação 14. Correção do fluxo para a temperatura de 25°C

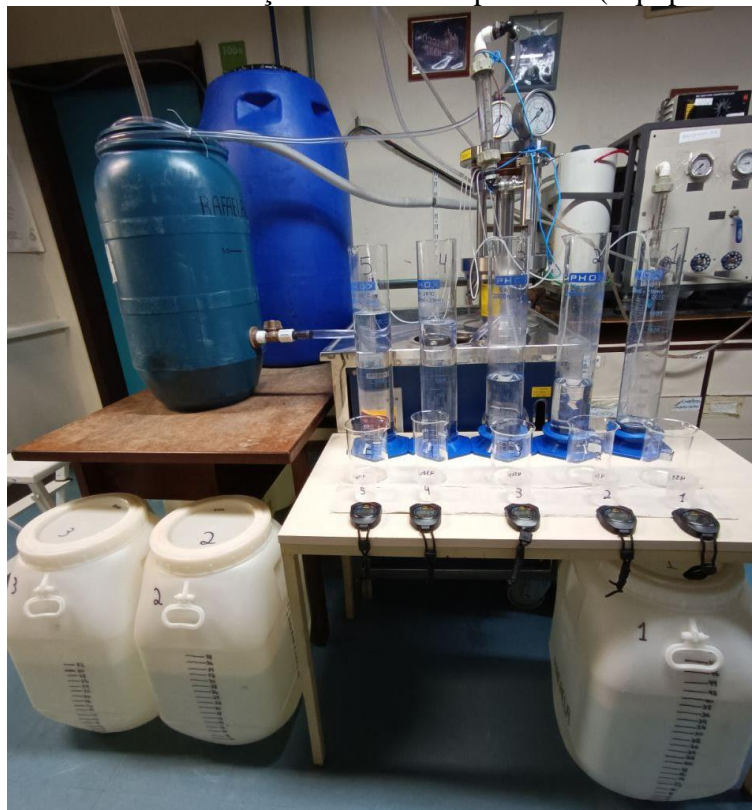
$$\text{Fluxo}_{25^{\circ}\text{C}} = \frac{\text{Fluxo}}{0,901} * \text{EXP}(-6,96 + 2044/(273,15 + \text{Temperatura}))$$

#### 4.3.2 Ensaios no modo de concentração

Feita a escolha da membrana de interesse (BW30) e da pressão de operação (25 bar), partiu-se para os ensaios subsequentes no Equipamento 2, que possui uma maior área de membrana. Nesta sequência de experimentos, utilizou-se 5 pares de membrana, com uma área 0,036 m<sup>2</sup> por par (ou sanduíche de membrana), totalizando 0,18 m<sup>2</sup>. As membranas foram submetidas a ensaios em modo de recirculação total para compactação das membranas (por 2h a 600L/h, 25°C, 30bar, 5L água DI), determinação da permeabilidade hidráulica (25°C, 600 L/h, pressões de 5, 10, 15, 20, 25 e 30 bar) e testes de rejeição a um sal (25°C, 480 L/h, 10 bar, 5 L de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 2 g/L). Posteriormente, foi realizado experimento em modo de concentração (25°C, 25 bar, 480 L/h), no qual efetuou-se o processamento de 240 litros de efluente sintético, obtendo-se 2,2 litros de concentrado ao final do experimento, o qual durou 39 h de operação do PSM. Devido ao alto volume a ser concentrado, utilizou-se como tanque uma bombona de 240 L (Figura 14). Quando este volume foi concentrado até aproximadamente 70 litros, este novo

volume foi então transferido para uma bombona de 80 L, de modo a possibilitar a continuação do processo sem entrada de ar no sistema.

Figura 14: Ensaio de concentração volumétrica por PSM (Equipamento 2)



Fonte: Própria do autor

O volume e fluxo de permeado foram medidos em cada sanduíche de membrana em intervalos de 30 minutos. A cada 2 litros completos na proveta, estes foram armazenados em bombonas de 50 litros (Figura 14). As bombonas e as provetas foram numeradas de 1 a 5. Ao final do ensaio, efetuou-se a mistura dos permeados, de forma proporcional ao volume permeado por cada sanduíche de membrana, para a realização da análise dos íons por cromatografia iônica (IC) e espectrometria de emissão ótica (ICP-OES).

Alguns cuidados operacionais adotados foram os seguintes: (1) Garantiu-se a refrigeração do equipamento por meio da abertura de uma torneira que resfria os pistões; (2) A manivela do equipamento de sucção foi mantida permanentemente em “*Suction from tank*”, para possibilitar o retorno do concentrado ao sistema; (3) Para iniciar a operação da máquina, ligou-se o painel eletrônico e se ajustou a frequência inicial para aproximadamente 26 Hz, se regulou a vazão no painel, e se configurou a pressão por meio da válvula reguladora de pressão situada logo abaixo do primeiro manômetro (próximo ao rotâmetro), observando sempre a



semelhança do valor com o segundo manômetro (fixado logo acima da pilha de placas planas). (4) O controle da temperatura para aproximadamente 25°C foi feito pelo resfriamento via serpentinas e, quando necessário, bolsas de gelo. (5) Findado o processo de uso das membranas, procede-se a limpeza hidráulica do equipamento com circulação de água deionizada (DI) e, no caso do efluente sintético, também limpeza química. A limpeza química é feita de forma alternada com a limpeza hidráulica. A limpeza química realizada inicialmente é ácida, com HCl, para remover íons metálicos. A depender da situação, pode-se também realizar a limpeza química básica com NaOH, para restaurar as condições de permeabilidade das membranas ou retirar resíduos orgânicos.

A estimativa do volume de esgoto secundário foi feita por balanço de massas, conforme a Equação 15.

Equação 15. Balanço de massa

$$C1 \cdot V1 = C2 \cdot V2$$

Onde,

C1: concentração de fósforo no esgoto secundário (mg/L)

C2: concentração de fósforo no ambiente de precipitação (mg/L)

V1: volume de esgoto secundário (L)

V2: volume de concentrado por PSM (L)

#### 4.4 SISTEMA PARA PRECIPITAÇÃO

No ensaio de precipitação, utilizou-se um cone de Imhoff (Figura 15). Nele, a solução concentrada por PSM foi agitada manualmente por bastão de vidro por 5 minutos, seguida de repouso por 24 horas em temperatura ambiente. A adição do reagente  $Mg(OH)_2$ , com finalidade de precipitar estruvita, foi feita na proporção molar Mg:P=1,6 considerando 150 mg/L de P.

Figura 15: Sistema utilizado para precipitação (cone de Imhoff e filtro de papel qualitativo)



#### 4.5 ANÁLISES

O pH, a condutividade e a rejeição iônica foram medidos tanto na alimentação quanto no permeado das membranas utilizadas no Equipamento 1 (NF90, NF270, BW30). Já no Equipamento 2, além dessas medições, a turbidez também foi avaliada. A Figura 16 representa as análises realizadas na etapa de concentração da alimentação (realizada no Equipamento 2), seguida das etapas consecutivas relacionadas ao ensaio de precipitação.

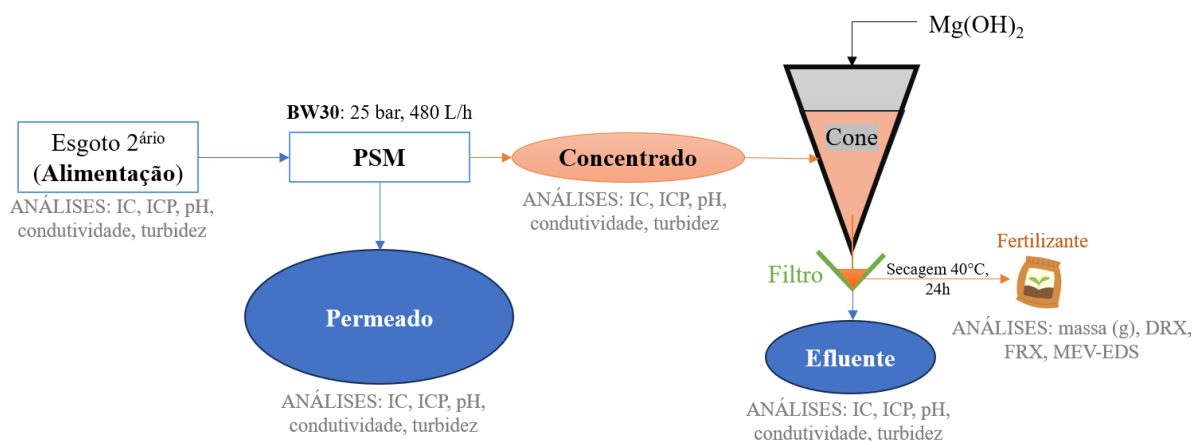
As rejeições aos solutos de referência (cloreto de sódio ou sulfato de sódio) foram avaliadas pelas condutividades no tanque de alimentação e no permeado utilizando o medidor de condutividade mCA-150 LAB1000. A rejeição iônica, por sua vez, foi avaliada por meio de análises de Cromatografia Iônica (IC), utilizando o equipamento Dionex, ICS-3000 DC, acoplado a um detector de condutividade. As colunas utilizadas são da marca IonPac®, com os modelos AS23 para cátions e CS12A para ânions, conforme realizado por MACHADO (2022). Por vezes, de forma complementar para análise dos íons, também foi utilizada a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES), utilizando o equipamento da marca Agilent Technologies, modelo 5110 disponível no laboratório LACOR.

Enquanto a análise IC produz os resultados em concentrações de íons (cátions e ânions), os resultados de ICP-OES são gerados em termos elementares, sendo analisados, neste último caso, apenas constituintes metálicos presentes na amostra e alguns ametais reativos, como

fósforo e enxofre. Para a análise IC é necessário que a condutividade da amostra esteja abaixo de 200  $\mu\text{S}/\text{cm}$  a 25°C. Caso esteja acima deste valor, é necessária a diluição da amostra em água Mili-Q. Já pra a técnica ICP-OES faz-se a exigência de que as amostras não sejam excessivamente ácidas, caso este que não ocorreu no presente estudo. Em alguns casos, para auxílio na montagem do esgoto secundário sintético, também foram executadas análises colorimétricas de fosfato e nitrogênio amoniacal utilizando o equipamento UV-1600 SPECTROPHOTOMER.

A Figura 16 ilustra os processos e principais análises realizados na etapa de concentração do esgoto secundário no Equipamento 2, de PSM, bem como os processos subsequentes.

Figura 16: Ensaio e análises desde a concentração do esgoto secundário no Equipamento 2 até a obtenção do fertilizante mineral



Quanto aos cristais formados na precipitação, para o preparo destas amostras sólidas, o pó foi macerado em almofariz com o objetivo de homogeneizar as partículas. A caracterização foi então realizada utilizando raios-X (DRX), com intervalo de ângulo de 10° a 90° e tamanho de passo de 0,02 (FILHO, 2019) utilizando o equipamento AERIS PANalytical, disponível no laboratório LACOR. Também foram realizadas análises por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando o equipamento da marca Tescan modelo ©3 disponível no Laboratório de Processamento Mineral da UFRGS (LAPROM). A este equipamento, foi acoplado o Espectrômetro de Energia Dispersiva (EDS) da marca Oxford. Para a análise do MEV-EDS não foi necessária a metalização da amostra. De forma auxiliar, análises por fluorescência de raios-X (FRX) foram realizadas no LACOR. Esta última análise mede a



concentração dos elementos metálicos presentes na amostra sólida em temperatura ambiente, e foi realizada utilizando o equipamento Niton XRF Analyzer, marca Thermo Scientific.

Ambas as análises (DRX, MEV/EDS e FRX) são complementares, pois enquanto o DRX permite, pelo método dos passos, a elaboração de um diagrama cristalográfico, o MEV-EDS permite a comparação da imagem (MEV) tridimensional em alta resolução (com ampliação de até 300.000 vezes) do material de forma conjunta com a análise dos elementos químicos mais representativos da amostra (EDS). O FRX, por sua vez, apresenta uma forma alternativa ao EDS quanto à medição dos constituintes metálicos. Dessa forma, ambos os resultados (FRX e MEV-EDS) podem ser comparados para entender se muitos dos principais elementos apontados por cada técnica são coincidentes. Gerando a coincidência, se pode ter maior precisão na interpretação do diagrama cristalográfico resultante do DRX.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1 ESGOTO SECUNDÁRIO SINTÉTICO**

Como forma de se obter mais dados comparativos aos obtidos em literatura, também fez-se a compilação de dados de seis Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) localizadas no Estado do Rio Grande do Sul. Os dados abarcam diferentes períodos temporais, variando entre os anos de 2017 e 2023. Os resultados desta compilação estão presentes na Tabela 10.

Tabela 10: Compilação de dados de ETES gaúchas nos pontos de Afluente (A) e Efluente (E)

Nome da ETE	ETE Esteio-Sapucaia		ETE Freeway - Cachoeirinha		ETE Granja Esperança - Cachoeirinha		ETE Guaíba - Guaíba		ETE Mato Grande - Canoas		ETE Parque dos Anjos - Gravataí	
	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
<b>Período de Monitoramento</b>	Jan/2018 a Dez/2022		Jan/2018 a Dez/2022		Jan/2017 a Dez/2020		Jan/2018 a Dez/2022		Jan/2018 a Dez/2023		Jan/18 a Dez/23	
<b>Tipo de tratamento</b>	Aeróbio (AGESAN-RS; CORSAN, 2019)		Anaeróbio facultativo (Filho, 2019)		Aeróbio (Martins, 2016)		Anaeróbio e aeróbio (Amauri, 2023)		Aeróbio prolongado (Fritsch; Silva, 2023)		Anaeróbio e facultativo (BARBOSA, 2012)	
<b>Ponto de Monitoramento</b>	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E
Temperatura (°C)	22	21	23	22	23	23	22	20	23	23	22	22
pH	6,9	7,0	7,3	8,3	7,0	7,3	6,9	6,9	7,4	7,2	7,0	7,7
Sólidos Sedimentáveis (ml/L)	2,07	0,10	0,66	<0,1	75,29	31,02	0,80	0,10	1,47	2,59	0,46	<0,1
DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	839	63	178	131	139	66	136	35	295	36	250	192
DBO5 (mg/LO <sub>2</sub> )	164,2	6,3	79,0	11,0	29,6	7,0	60,0	<0,7	134,2	<2,0	91,7	13,8
OD	-	-	-	5,4	-	-	-	-	-	4,9	-	6,7
Escherichia coli (Mil NMP/100 mL)	4.088	17	4.404	2	4.964	177	778	0.115	5.849	87	5.299	3
Sólidos Suspensos Totais (mg/L)	594	<23	77	66	75	32	52	<13	142	14	78	59
<b>Nitrogênio Amoniacal (mg/L N / NH<sub>3</sub>)</b>	<b>34,59</b>	<b>15,61</b>	<b>22,22</b>	<b>8,43</b>	<b>19,00</b>	<b>18,17</b>	<b>19,57</b>	<b>&lt;1,5</b>	<b>41,37</b>	<b>5,56</b>	<b>27,19</b>	<b>9,97</b>
média	34,59	15,61	22,22	8,43	19,00	18,17	19,57	1,46	41,37	5,56	27,19	9,97
mediana	28,00	15,00	23,00	6,10	19,00	19,00	19,00	1,40	38,00	3,40	26,00	8,70
desvio padrão amostral	20,19	14,74	7,81	6,28	5,90	5,03	9,17	0,15	29,91	5,33	6,55	5,30
<b>Fósforo Total (mg/L P)</b>	<b>6,11</b>	<b>1,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,73</b>	<b>2,56</b>	<b>1,85</b>	<b>2,26</b>	<b>&lt;0,03</b>	<b>4,58</b>	<b>0,76</b>	<b>11,24</b>	<b>8,03</b>
média	6,11	1,50	2,60	2,73	2,56	1,85	2,26	0,03	4,58	0,76	11,24	8,03
mediana	3,30	1,60	2,85	2,40	2,40	1,90	2,10	0,02	4,60	0,66	8,15	7,85
desvio padrão amostral	9,34	1,06	0,77	0,86	0,98	0,64	0,94	0,02	2,23	0,58	9,65	1,79
Óleos e Graxas (mg/L)	36,31	<10	12,75	<10	-	-	-	-	24,55	<10	15,00	<10

Este trabalho apresentou um compilado de dados comparativos, seja da literatura, seja de ETES locais presentes no Rio Grande do Sul. A partir desta compilação, se gerou um esgoto

secundário sintético com constituições iônicas teóricas. Boa parte das ETEs analisadas (seja da literatura, seja das seis ETEs locais) apresentam prioritariamente tratamento aeróbio, dos quais se destaca o processo de lodos ativados. Há também variações no processo. Algumas adicionam ao processo aeróbio um sistema de lagoas facultativas ou tanques anaeróbios.

Algumas ETEs (“ETE Freeway – Cachoeirinha” e “ETE Parque dos Anjos - Gravataí”, na Tabela 10) optaram pelo tratamento anaeróbio concatenado ao facultativo. Este tipo de tratamento mostrou-se como o menos eficiente em termos de remoção de fósforo, comparado aos demais processos, visto que apresentaram pouco ou nenhuma redução de fósforo em comparação com o seu afluente (esgoto sanitário bruto submetido ao tratamento preliminar). Deste modo, esses métodos parecem ser os mais adequados para preceder a implementação do processo estudado nesta dissertação: OR aliada à precipitação química para recuperação de fertilizantes minerais.

A Tabela 11 apresenta as concentrações iônicas estimadas em um esgoto secundário, com base na compilação de dados de literatura e das ETEs locais. A Tabela 12, por sua vez, apresenta as quantidades molares de reagentes adicionados para a formulação dos 240 litros de esgoto secundário utilizados no teste de concentração volumétrica. Neste trabalho, não foi considerada a matéria orgânica.

Tabela 11: Quantidade de íons média estimada com base na literatura e em dados de ETEs locais

Íon	mg/L	mol/L
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	8,27	4,60 x 10 <sup>-4</sup>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	6,71	1,08 x 10 <sup>-4</sup>
P	3,07	9,91 x 10 <sup>-5</sup>
K <sup>+</sup>	6,62	1,70 x 10 <sup>-4</sup>
Cl <sup>-</sup>	56,32	1,59 x 10 <sup>-3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2+</sup>	14,91	1,55 x 10 <sup>-4</sup>
F <sup>-</sup>	0,22	1,15 x 10 <sup>-5</sup>
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	1,79	2,99 x 10 <sup>-5</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	49,07	8,04 x 10 <sup>-4</sup>
Ca <sup>2+</sup>	7,89	1,97 x 10 <sup>-4</sup>
Mg <sup>2+</sup>	5,68	2,34 x 10 <sup>-4</sup>
Na <sup>+</sup>	36,67	1,59 x 10 <sup>-3</sup>
Fe <sup>2+</sup>	6,21	1,11 x 10 <sup>-4</sup>
Mn <sup>2+</sup>	0,22	3,99 x 10 <sup>-6</sup>
Zn <sup>2+</sup>	1,05	1,61 x 10 <sup>-5</sup>
Cu <sup>2+</sup>	0,30	4,79 x 10 <sup>-6</sup>
Ni <sup>2+</sup>	0,83	1,41 x 10 <sup>-5</sup>
Al <sup>3+</sup>	0,07	2,68 x 10 <sup>-6</sup>

A Tabela 11 foi utilizada de base para a elaboração do esgoto secundário sintético não concentrado (ou seja, “efluente sintético 1x”) que foi aplicado nos testes em modo de recirculação total com as diferentes membranas (NF 90, NF270 e BW30). O esgoto secundário sintético foi submetido a testes com PSMs em várias concentrações (efluente sintético não concentrado, efluente sintético 15 vezes concentrado, efluente sintético 30 vezes concentrado) no Equipamento 1.

Um novo ajuste do fósforo foi feito a partir de testes preliminares envolvendo a mistura de reagentes a base de fósforo e amônia ( $K_2HPO_4$  ou  $KH_2PO_4$  e  $NH_4Cl$  ou  $NH_4HCO_3$ ), visto que estes nutrientes eram a base principal do esgoto secundário sintético e, portanto, uma forma simplificada do mesmo. As medições destes testes foram feitas por colorimetria (utilizando o equipamento UV-1600 SPECTROPHOTOMER) disponível no NESA/IPH. A concentração de fósforo foi ajustada substituindo  $K_2HPO_4$  por  $KH_2PO_4$  na busca de se atingir 6 mg/L de fósforo (valor este coerente com algumas ETEs).

Dessa forma, a elaboração do esgoto secundário sintético aplicado no ensaio do modo de concentração volumétrico com volume inicial de 240 litros utilizou como referência os dados da Tabela 12.

Tabela 12: Concentração molar de cada reagente utilizada como referência para a formulação dos 240 litros de esgoto secundário sintético

<b>Reagente</b>	<b>mol/L</b>
$NH_4HCO_3$ (s)	$4,60 \times 10^{-4}$
$H_2SO_4$ (l)	$6,25 \times 10^{-10}$
$KH_2PO_4$ (s)	$2,33 \times 10^{-4}$
$KNO_3$ (s)	$1,08 \times 10^{-4}$
$CaCO_3$ (s)	$2,99 \times 10^{-5}$
$Ca(OH)_2$ (s)	$5,58 \times 10^{-5}$
$FeSO_4$ (s)	$3,71 \times 10^{-5}$
$Al(OH)_3$ (s)	$1,34 \times 10^{-6}$
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (s)	$1,17 \times 10^{-4}$
$MnSO_4 \cdot H_2O$ (s)	$2,00 \times 10^{-6}$
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ (s)	$8,05 \times 10^{-6}$
$NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (s)	$7,05 \times 10^{-6}$
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (s)	$2,39 \times 10^{-6}$
$NH_4F$ (s)	$6,19 \times 10^{-6}$
$NaHCO_3$ (s)	$3,45 \times 10^{-4}$
$NaCl$ (s)	$1,12 \times 10^{-3}$

A composição inicial do esgoto secundário sintético produziu um líquido de aparência translúcida a levemente turva em ambas as situações (Tabela 11 e Tabela 12). A turbidez da primeira versão, embora o líquido fosse bastante translúcido, possuía tons levemente amarelados. Na segunda versão, os tons de turbidez foram levemente mais esbranquiçados, resultado provável da redução na concentração de ferro na solução. A Figura 17 ilustra a segunda versão do esgoto secundário. Contudo, a primeira versão é extremamente similar à esta figura.

Figura 17: Esgoto secundário

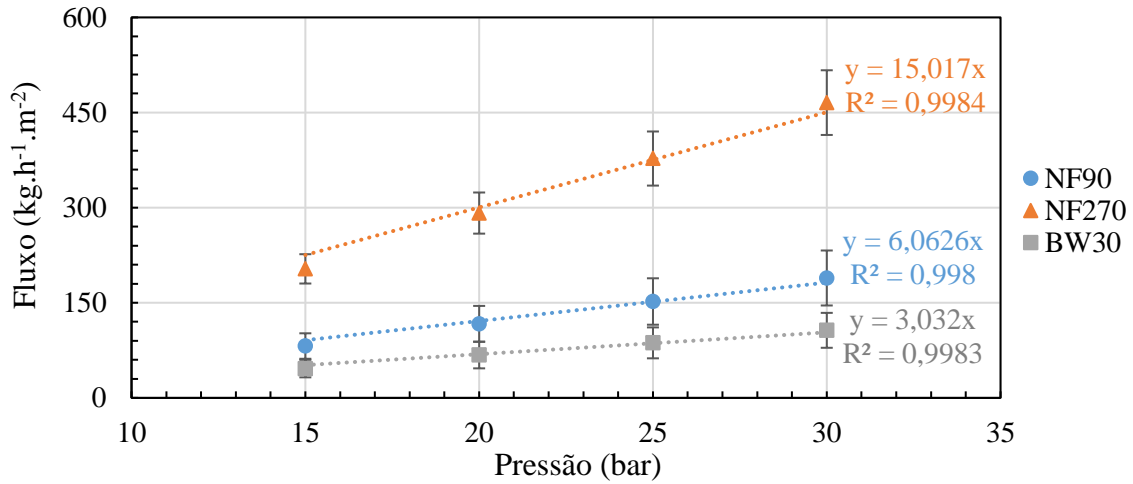


Além do supracitado, tendo em vista as peculiaridades de cada tratamento, a diferenciação das ETEs a partir de mais dados relacionados a cada tipo de tratamento se faz bastante interessante, de forma a refinar as estimativas para cada efluente. Os dados apresentados são, portanto, um ponto de partida para pesquisas futuras. Portanto, o esgoto secundário sintético produzido não se relaciona a uma ETE específica, mas busca abarcar a maior variabilidade possível de realidades de ETEs, com foco na região do Rio Grande do Sul. Ao abarcar a maior variabilidade de dados possíveis, os valores selecionados são valores médios teóricos.

## 5.2 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS: MODO DE RECIRCULAÇÃO TOTAL

Como era de se esperar, a NF270 apresentou a maior permeabilidade hidráulica (Figura 18), seguida da NF 90. A permeabilidade da BW30 sob água DI foi de cerca de 5 vezes menor comparada à NF270 e 2,5 vezes menor comparada à NF90.

Figura 18: Permeabilidade hidráulica das diferentes membranas (NF90, NF270, BW30) usadas no Equipamento 1.



Comparando estas permeabilidades com o trabalho desenvolvido por SANTOS (2023), o qual apresenta caracterizações para NF90 e NF270, percebem-se valores coerentes de permeabilidade. SANTOS (2023) obteve  $5,17 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  para a NF90 e  $11,28 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  para a NF270. Já as permeabilidades deste estudo, segundo a Figura 18, são de aproximadamente  $6 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  para a NF90 e  $15 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$  para a NF270.

A rejeição a solutos de referência ( $\text{NaCl}$  e  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) foi feita para todas as membranas (NF90, NF270 e BW30). Fez-se também uma caracterização adicional utilizando apenas a BW30 com  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Para estes ensaios de rejeição a solutos de referência ( $\text{NaCl}$  ou  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), foi medida a condutividade e fluxo mássico, na coleta após 30 minutos na pressão de 10 bar. As rejeições, nestes casos, são oriundas das diferenças de condutividade entre o tanque de alimentação e o permeado. O que se avalia, neste caso, é, portanto, a rejeição a sais de modo geral, ao invés de íons específicos. Os resultados destas rejeições estão disponíveis na Tabela 13, Tabela 14 e Tabela 15. De modo geral, a rejeição da BW30, assim como as demais membranas, foi maior para o sulfato de sódio em detrimento do cloreto de sódio. Isto é previsível, visto que o sulfato tem maior tamanho comparado ao cloreto, tendendo a ser retido com mais facilidade nas membranas de nanofiltração e osmose reversa. Além disso, o sulfato é um íon divalente enquanto o cloreto é monovalente. A vazão também não apresentou interferência significativa na rejeição aos sais, visto que a membrana BW30 a 480L/h (Tabela 15) apresentou valores similares aos valores desta mesma membrana para 200 L/h (Tabela 14).

Tabela 13. Rejeição a NaCl, 10 bar, 25°C, 200L/h, ensaio em duplicata (Equipamento 1)

SAL NaCl	Fluxo 25°C (kg/h/m <sup>2</sup> )			REJEIÇÃO		
	MÉDIA	MEDIANA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	MEDIANA	DESVIO PADRÃO
1_NF90	46,37	46,37	3,78	92,54%	92,54%	1,62%
2_BW30	34,17	34,17	1,19	85,82%	85,82%	0,84%
3_NF270	121,57	121,57	1,73	61,05%	61,05%	3,26%
4_BW30	31,77	31,77	0,99	88,82%	88,82%	0,96%

Tabela 14. Rejeição a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 bar, 25°C, 200L/h, ensaio em triplicata (Equipamento 1)

SAL Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluxo 25°C (kg/h/m <sup>2</sup> )			REJEIÇÃO		
	MÉDIA	MEDIANA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	MEDIANA	DESVIO PADRÃO
1_NF90	31,26	31,06	0,44	98,85%	98,84%	0,07%
2_BW30	23,75	23,97	0,43	93,80%	93,77%	0,30%
3_NF270	77,23	77,50	0,49	98,50%	98,52%	0,15%
4_BW30	23,27	23,45	0,45	96,44%	96,47%	0,15%

Tabela 15. Rejeição a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10 bar, 25°C, 480L/h, ensaio em duplicata (Equipamento 2)

SAL Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Fluxo 25°C (kg/h/m <sup>2</sup> )			REJEIÇÃO		
	MÉDIA	MEDIANA	DESVIO PADRÃO	MÉDIA	MEDIANA	DESVIO PADRÃO
1_BW30	3,83	3,83	0,02	95,14%	95,14%	0,08%
2_BW30	3,73	3,73	0,02	94,51%	94,51%	0,32%
3_BW30	3,78	3,78	0,04	94,43%	94,43%	0,28%
4_BW30	3,30	3,30	0,02	94,95%	94,95%	0,18%
5_BW30	3,34	3,34	0,08	95,25%	95,25%	0,13%

Ambas as tecnologias (NF ou OR), são válidas para a retenção de íons. Nos ensaios realizados no modo de recirculação no Equipamento 1, utilizando o esgoto secundário sintético em diferentes concentrações, a eficiência das membranas variou entre 2-98% (NF90), 0-90% (NF270), 31-98% (BW30) para diferentes íons, conforme consta na Tabela 16, na Tabela 17 e na Tabela 18. A eficiência de retenção das membranas varia sob diversas circunstâncias, tais como massa molecular ou diâmetro do íon analisado, pressão transmembrana aplicada, constituição da membrana e sua interação com cada íon específico. Tantas possibilidades e variação de eficiência justificaram o teste com diferentes tipos de membranas sob diversas condições de pressão (5, 10, 15, 20, 25, 30 bar) e tipo de água de alimentação (água DI, soluções padrões com solutos de referência – NaCl ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> –, efluente sintético em diversas concentrações).



Tabela 16: Ensaio no modo de recirculação – 5 litros de EFLUENTE SINTÉTICO 1X (esgoto secundário sintético não concentrado), ensaios em triplicata a quadruplicata realizados no Equipamento 1.

<b>EFLUENTE SINTÉTICO 1X (esgoto secundário sintético não concentrado)</b>										
Membrana	Pressão	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
NF 90	5 bar	92%	72%	73%	93%	86%	82%	77%	94%	85%
NF 90	10 bar	94%	87%	83%	94%	90%	87%	83%	95%	89%
NF 90	20 bar	84%	90%	87%	97%	92%	92%	58%	96%	85%
NF 90	30 bar	87%	79%	83%	95%	92%	91%	2%	94%	88%
NF 270	5 bar	61%	34%	17%	85%	47%	54%	87%	67%	69%
NF 270	10 bar	78%	58%	36%	88%	59%	62%	52%	75%	76%
NF 270	20 bar	81%	56%	38%	90%	58%	64%	60%	74%	76%
NF 270	30 bar	85%	44%	33%	90%	53%	57%	68%	66%	71%
BW 30	5 bar	87%	68%	83%	87%	81%	75%	73%	89%	83%
BW 30	10 bar	77%	74%	57%	81%	79%	71%	95%	80%	67%
BW 30	20 bar	88%	85%	78%	87%	83%	79%	63%	84%	82%
BW 30	30 bar	84%	85%	83%	92%	88%	81%	43%	89%	85%
<b>Concentração iônica no tanque (mg/L)</b>		0,31	56,48	6,23	18,65	32,21	8,88	16,29	4,89	8,72

Tabela 17: Ensaio no modo de recirculação – 5 litros de EFLUENTE SINTÉTICO 15X (esgoto secundário sintético concentrado 15 vezes), 25°C, 200L/h, ensaios em triplicata a quadruplicata realizados no Equipamento 1.

<b>EFLUENTE SINTÉTICO 15X (esgoto secundário sintético concentrado 15 vezes)</b>										
Membrana	Pressão	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
NF 90	5 bar	94%	70%	18%	94%	70%	62%	69%	92%	89%
NF 90	10 bar	98%	91%	56%	94%	89%	80%	87%	96%	89%
NF 90	20 bar	89%	92%	73%	94%	90%	80%	89%	92%	94%
NF 90	30 bar	97%	91%	73%	91%	89%	78%	88%	89%	90%
NF 270	5 bar	38%	11%	0%	84%	19%	21%	18%	43%	52%
NF 270	10 bar	44%	22%	1%	81%	30%	30%	31%	47%	60%
NF 270	20 bar	39%	21%	2%	73%	26%	27%	21%	35%	56%
NF 270	30 bar	27%	28%	0%	66%	24%	23%	33%	33%	42%
BW 30	5 bar	78%	65%	31%	86%	67%	56%	62%	86%	86%
BW 30	10 bar	92%	88%	65%	91%	88%	73%	80%	93%	90%
BW 30	20 bar	97%	93%	81%	95%	92%	79%	90%	94%	96%
BW 30	30 bar	98%	94%	81%	95%	94%	81%	88%	96%	92%
<b>Concentração iônica no tanque (mg/L)</b>		2,1	801	86	261	497	120	104	77	105

Tabela 18: Ensaio no modo de recirculação – 5 litros de EFLUENTE SINTÉTICO 30X (esgoto secundário sintético concentrado 30 vezes), 25°C, 200L/h, ensaios em triplicata a quadruplicata realizados no Equipamento 1.

EFLUENTE SINTÉTICO 30X (esgoto secundário sintético concentrado 30 vezes)										
Membrana	Pressão	Fluoreto	Cloreto	Nitrato	Sulfato	Sódio	Amônio	Potássio	Magnésio	Cálcio
NF 90	5 bar	79%	50%	13%	91%	50%	50%	42%	79%	71%
NF 90	10 bar	92%	84%	49%	96%	78%	74%	76%	95%	92%
NF 90	20 bar	92%	91%	70%	96%	89%	77%	87%	95%	93%
NF 90	30 bar	91%	91%	74%	95%	90%	76%	88%	93%	94%
NF 270	5 bar	46%	7%	1%	84%	11%	11%	3%	26%	51%
NF 270	10 bar	50%	13%	2%	85%	17%	32%	17%	41%	61%
NF 270	20 bar	70%	25%	6%	87%	25%	39%	32%	42%	58%
NF 270	30 bar	54%	23%	10%	85%	20%	21%	24%	36%	60%
BW 30	5 bar	84%	65%	41%	90%	67%	63%	41%	85%	82%
BW 30	10 bar	92%	84%	65%	95%	83%	72%	80%	93%	94%
BW 30	20 bar	96%	94%	87%	97%	94%	84%	88%	96%	96%
BW 30	30 bar	96%	95%	89%	97%	95%	81%	91%	95%	95%
Concentração iônica no tanque (mg/L)		4,1	1574	176	533	816	232	185	121	74

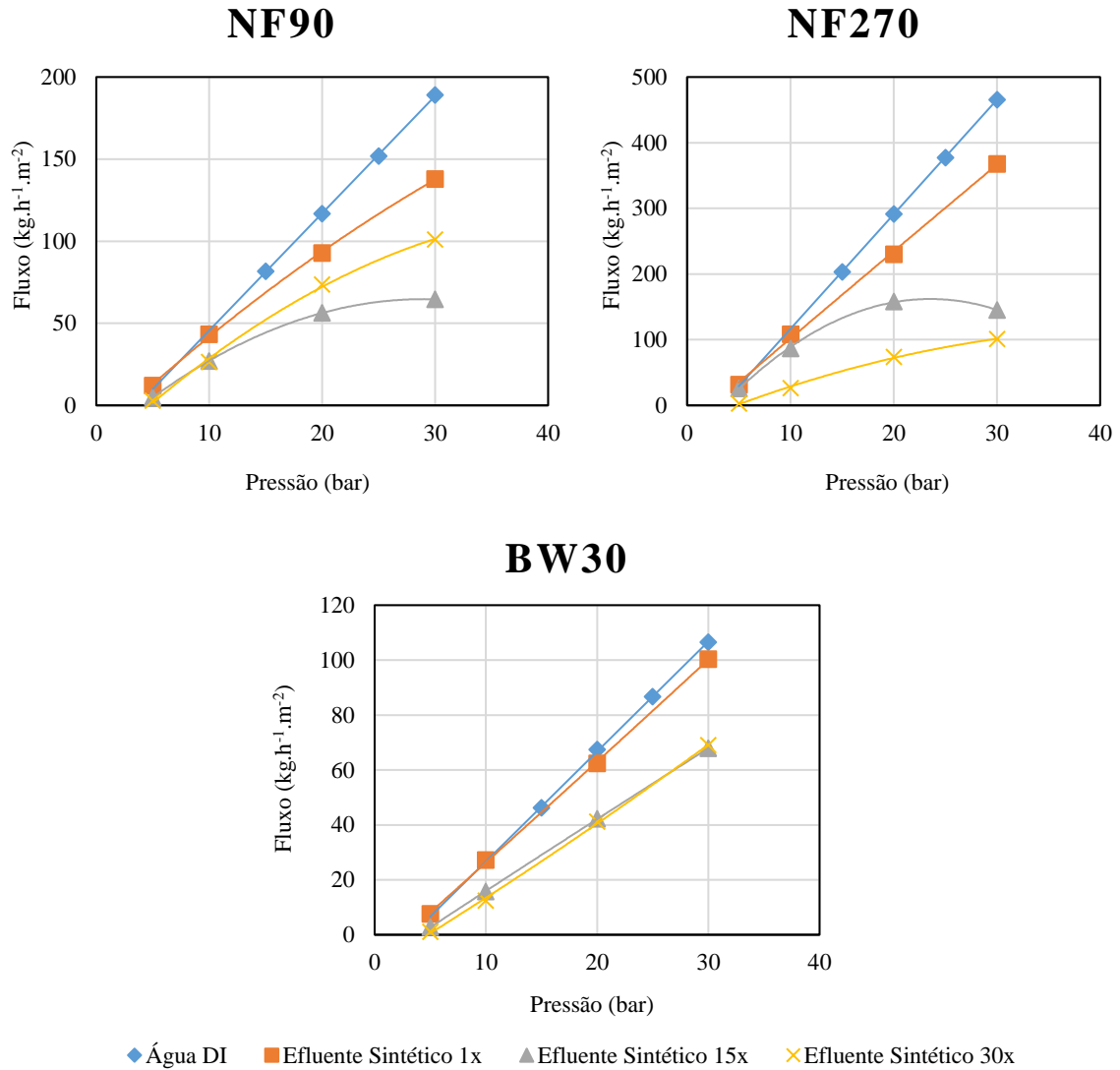
A análise por cromatografia iônica apontou a rejeição das membranas a diversos íons (Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18). Da análise das rejeições iônicas de diversos íons, percebe-se que a NF270 possui a menor rejeição geral a íons. Isso motivou a exclusão dessa membrana como possível escolha subsequente, visto que o objetivo deste trabalho é concentrar íons para então precipitar um fertilizante.

Observou-se que íons monovalentes apresentaram menores retenções para NF270 (todas as pressões) e NF90 a 5 bar. Quanto aos íons divalentes ou maiores, estes apresentaram as menores retenções em NF270 em todas as pressões. Por vezes, os resultados para  $NH_4^+$  foram insuficientes (abaixo de 65% de rejeição) também para BW30 em 5 e 10 bar, e NF90 a 5 bar. Sendo assim, maiores pressões se mostraram mais adequadas para a concentração de íons de interesse para posterior realização dos ensaios de precipitação.

As maiores rejeições iônicas foram na faixa de 20 a 30 bar para BW30 e NF90. Destas, apesar do menor fluxo, a BW30 a 20 bar (Tabela 16) tem se mostrado a mais adequada em termos de menor retenção de  $\text{Ca}^{2+}$ , interveniente na cristalização de fertilizantes amoniacais.

Ao se avaliar também o comportamento das membranas em termos de concentração do efluente sintético (Figura 19), observou-se que a membrana que menos apresentou indícios de *fouling* e polarização por concentração foi a BW30. Isso pode ser observado no seu gráfico, o qual produziu linhas mais retas. Este fenômeno ocorre pois, no primeiro momento, quando não há incrustação da membrana (ou seja, interferência de *fouling* e polarização por concentração), a permeabilidade da membrana se mantém constante, com o fluxo aumentando linearmente com o aumento da pressão. Contudo, à medida que a membrana começa a incrustar, a passagem de água é reduzida, ocasionando em redução da permeabilidade transmembrana. Dessa forma, à medida que ocorre a incrustação, a permeabilidade, que num primeiro momento se manteria constante, se reduz, o que acarreta em queda do fluxo com aumento da pressão e, por sua vez, produz o encurvamento da reta na direção de redução da permeabilidade, a qual é o coeficiente angular da reta de fluxo *versus* pressão.

Figura 19: Permeabilidade das membranas (NF90, NF270, BW30) determinada no Equipamento 1 a 200 L/h, com água DI e efluente sintético a diferentes concentrações.

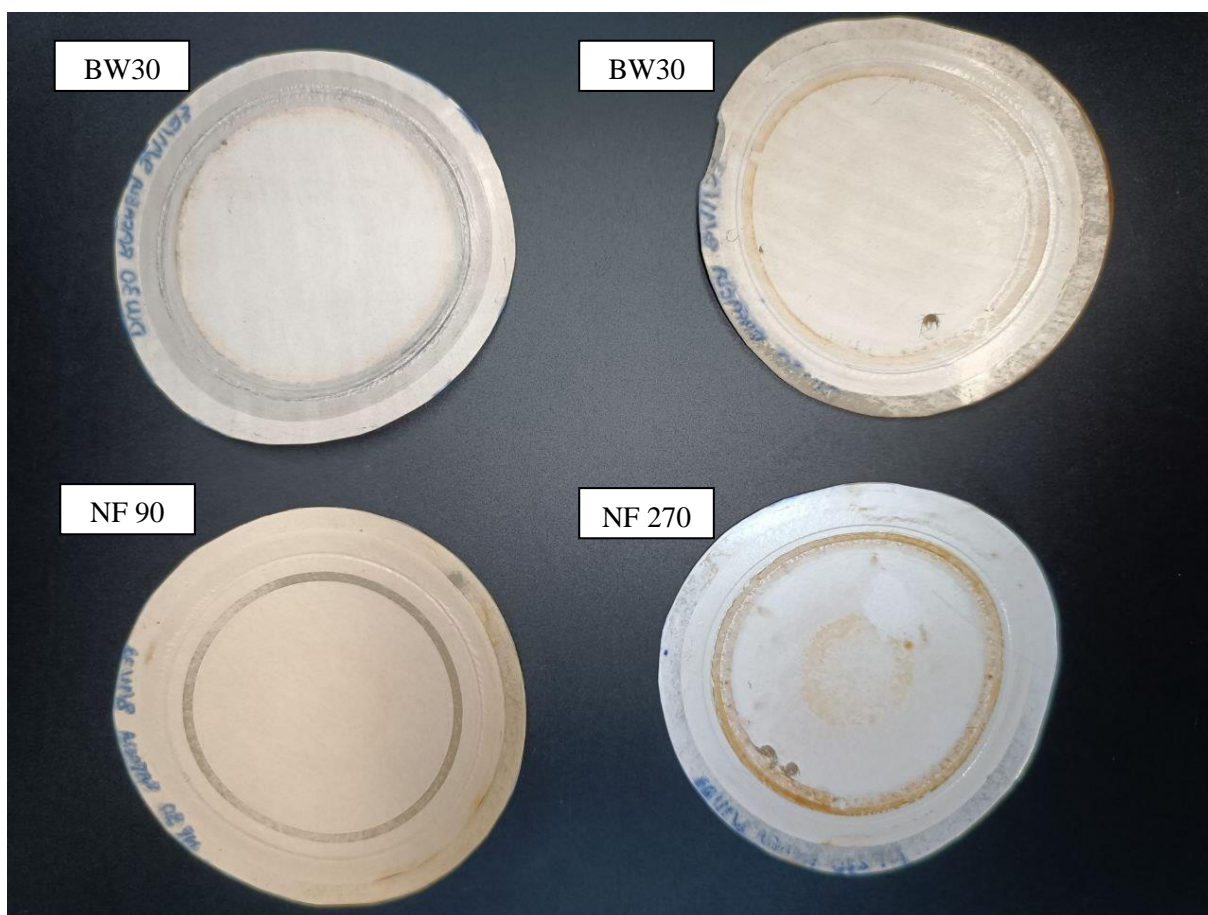


Dessa forma, considerando as rejeições iônicas (Tabela 16, Tabela 17 e Tabela 18) e as permeabilidades (Figura 19) de forma conjunta sob as diferentes pressões, cujos melhores resultados foram entre 20 e 30 bar, optou-se pela utilização da BW30 a 25 bar. Essa escolha, por tanto, foi feita não apenas se pensando em vazão de recuperação de água, mas também na qualidade do concentrado para o processo subsequente de precipitação de insumos minerais de interesse agrícola e na manutenção da integridade das membranas. Esta última sendo avaliada por meio da Figura 19, a qual apresenta o comportamento das membranas sob diferentes concentrações de efluente, bem como ocorrência ou não de incrustação.

A utilização da BW30 tanto no “Efluente sintético 30x” (Figura 19) produziu fluxos mássicos de permeado de aproximadamente  $50 \text{ kg.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$  a 25 bar no Equipamento 1. Este fluxo foi utilizado como referência para o dimensionamento de tempo de projeto e de sanduíches de membrana necessários no Equipamento 2.

A Figura 20 ilustra o aspecto de membranas retiradas do primeiro ensaio de recirculação com efluente sintético 1x, feito no Equipamento 1. A retirada foi feita em 6/12/23, dia em que novas membranas foram colocadas. Nota-se a ocorrência de precipitados depositados no centro da NF270. Isso possivelmente se deve ao fato de essa membrana possibilitar maior fluxo transmembrana. Com isso, maior também será a quantidade de sólidos retidos.

Figura 20: Membranas retiradas do primeiro ensaio de recirculação (Equipamento 1)

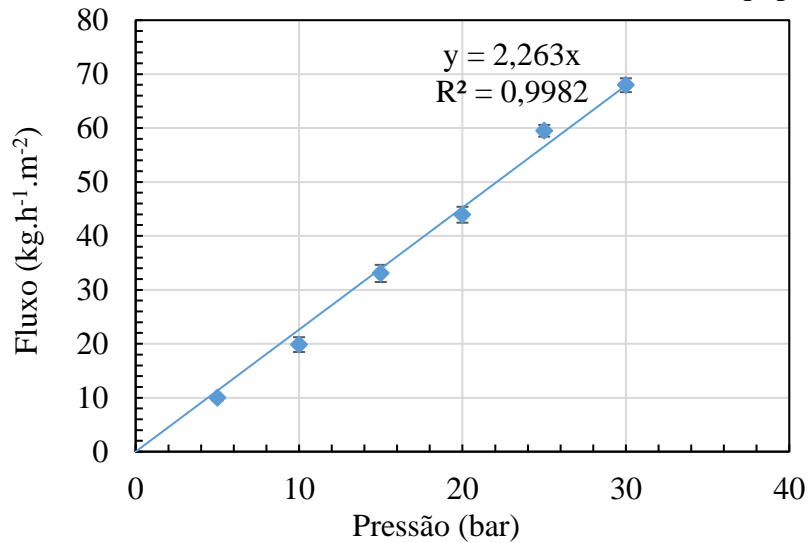


Com cinco sanduíches de membrana (área de cada sanduíche de membrana =  $0,036 \text{ m}^2$ ) montados no Equipamento 2, produziu-se uma vazão estimada de 9 L/h. Assim, para se permear a máxima quantidade possível dentro dos 240 litros iniciais, seriam necessários a princípio 26,7 horas de operação, valor este ainda subestimado, conforme será visto na sequência (item 5.3).

Com os cinco sanduíches de membrana devidamente montados, fez-se então a compactação, seguida da determinação da permeabilidade hidráulica. O ensaio de compactação tem a finalidade de preparar as membranas para os ensaios subsequentes, submetendo-as a uma pressão transmembrana superior à de trabalho. Essa pressão superior auxilia na deformação inicial das membranas e acomodação das camadas. Para este ensaio, a BW30 foi submetida a 30 bar de pressão, em uma vazão de alimentação de 600L/h a 25°C por 2 horas.

O resultado da medição da permeabilidade hidráulica da membrana BW30 no Equipamento 2 foi levemente menor que aquela determinada no Equipamento 1. De fato, ao se analisar os trabalhos de GIACOBBO (2018); GIACOBBO *et al.* (2011, 2020); GIACOBBO; BERNARDES; PINHO (2013, 2017), percebe-se que as permeabilidades de uma membrana podem ser distintas inclusive dentro de um mesmo lote de fabricação. Assim sendo, dada a variabilidade de permeabilidades possíveis para uma mesma membrana, a permeabilidade hidráulica da Figura 21 pode ser considerada mais precisa que a Figura 18, pois abarcou uma maior área de membrana.

Figura 21: Permeabilidade hidráulica da BW30 determinada no Equipamento 2.

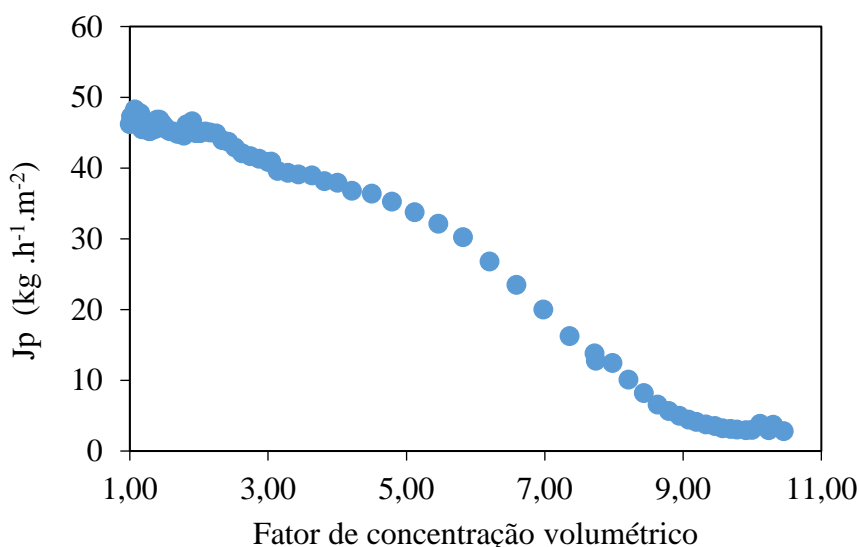


As permeabilidades foram também calculadas individualmente para cada sanduíche de membrana, e estão disponíveis no APÊNDICE 9.3. A análise comparativa entre as permeabilidades dos sanduíches de membrana corrobora com a literatura ao apresentar que membranas, embora do mesmo lote, podem apresentar permeabilidades levemente distintas entre si.

### 5.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO POR MEMBRANAS: MODO DE CONCENTRAÇÃO

Feito o ensaio de rejeição a um soluto de referência ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) e a limpeza das membranas com água DI, iniciou-se o teste em modo de concentração. À medida que ocorre a concentração do líquido no tanque, tem-se como consequência a diminuição do fluxo de permeado, bem como aumento no fator de concentração volumétrico (Figura 22). O fator de concentração volumétrico obtido ao final do processo foi de 10,5. Contudo, considerando as perdas significativas em decorrência do processo de operação e da evaporação natural da água no tanque, o volume final possível de se obter foi de 2,2 litros.

Figura 22: Fator de concentração volumétrico (FCV) *versus* Fluxo de permeado ( $J_p$ )



Com a concentração da alimentação, o fluxo tende a cair. Dessa forma, o dimensionamento do projeto deve levar em consideração não apenas a permeabilidade da membrana à água DI ou à alimentação na condição inicial, mas também a redução do fluxo de permeado à medida que aumenta a taxa de recuperação de água ou o FCV. No estudo em questão, o tempo de operação da OR foi cerca de 46% maior comparado ao tempo considerado no projeto (Figura 19, membrana BW30). Inicialmente estimou-se aproximadamente 26,7 horas de processo, o qual durou 39 horas de operação. Se fosse considerado a permeabilidade da membrana (Figura 21, página 78) ao invés do fluxo de  $50 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  estimado no projeto, o tempo seria 65% maior, pois resultaria em 23,6 horas ao invés de 26,7.

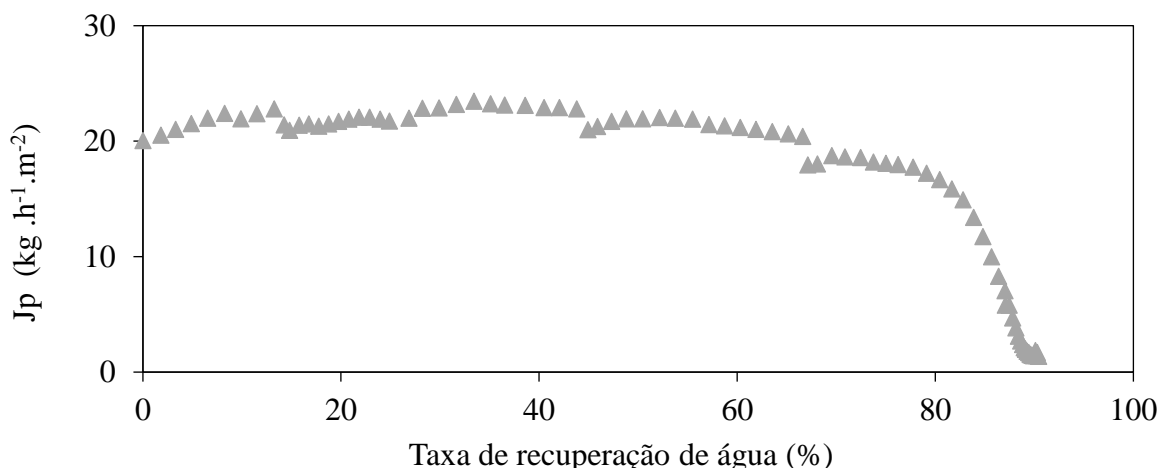
Quanto ao volume de permeado produzido por cada sanduíche de membrana, ao final do processo de concentração dos 240 L por 39 horas, 45.918 mL, 44.203 mL, 44.268 mL, 41.204 mL, 41.453 mL foram permeados, respectivamente, nos sanduíches de membrana 1, 2,

3, 4 e 5 de BW30. Sendo assim, de todo o líquido recuperado nos permeados (217.046 mL), cerca de 21,2% foi resultado do permeado do primeiro sanduíche de membrana, os sanduíches de membrana 2 e 3 representam, cada um, 20,4% do permeado total. Já os sanduíches de membrana 4 e 5 representam, cada um, 19%. Embora a recuperação do sanduíche de membrana 1 tenha sido a maior dentre os cinco, a maior permeabilidade hidráulica é a do sanduíche de membrana 3 (APÊNDICE 9.3). Sendo assim, o valor maior de permeado no sanduíche de membrana 1 (45.918 mL) pode indicar uma dinâmica de escoamento do fluido diferente entre os sanduíches de membrana, não estando relacionado apenas à permeabilidade resultante da variabilidade normal da composição de cada membrana.

Ao todo, recuperou-se 90,44% do líquido presente no tanque por meio do permeado das membranas. Conforme se observa na Figura 23, o fluxo de permeado tende a diminuir com o aumento da taxa de recuperação, à medida que o FCV aumenta.

O gráfico da Figura 23 apresenta tendência de declínio de fluxo acelerada em especial após cerca de 80% de taxa de recuperação. Nota-se também descontinuidades no gráfico, as quais condizem com os momentos em que o equipamento foi desligado e na sequência, religado para a continuidade do processo de concentração por membranas. Caso a máquina fosse operada em fluxo contínuo, possivelmente o tempo total de operação seria menor comparado à soma dos tempos parciais de operação. Isso provavelmente ocorreria devido à menor ocorrência de incrustação, em decorrência da atividade constante de circulação de líquido, o qual auxiliaria na redução da deposição de sais na superfície da membrana.

Figura 23: Taxa de recuperação (%) por meio do permeado em função do fluxo de permeado



Os procedimentos finais ao ensaio de concentração volumétrico envolveram a limpeza hidráulica das membranas, inicialmente por *Flush* (com a finalidade de remover o excesso de sujeiras presentes na membrana e no interior do equipamento). O procedimento de *Flush*



consiste na injeção de água DI ao tanque de alimentação. O equipamento é então ligado e, ao invés de se permitir a recirculação e água DI no sistema, a água DI circula uma única vez pelo sistema, sendo descartada em um balde de coleta. O Flush tem o intuito de realizar uma limpeza prévia, para retirada da sujeira grosseira, antes da limpeza hidráulica propriamente dita.

A limpeza hidráulica foi feita na sequência. Ela consiste na recirculação de água DI no sistema, de modo que o equipamento e as membranas sejam limpos. A limpeza das membranas na limpeza hidráulica, diferentemente do Flush, ocorre também intramembrana. Ou seja, água DI permeia lentamente os poros da membrana, de forma a buscar remover e dissolver possíveis íons que se incrustaram na membrana.

Por vezes, também é necessário intercalar a limpeza hidráulica com a química, de forma a recuperar a membrana. Dessa forma, a limpeza hidráulica foi intercalada com limpeza química, de forma a tentar recuperar a membrana dos danos causados por *fouling* e polarização por concentração. Como o esgoto secundário montado continha apenas constituintes inorgânicos, fez-se a limpeza ácida (HCl, pH 2,5 por 30 minutos) seguida de limpeza hidráulica. A intercalação entre limpeza ácida e hidráulica foi realizada 3 vezes. A limpeza ácida tem o intuito de remover íons do sistema, mesmo os incrustados na membrana, mas deve ser realizada por tempos menores, como 30 minutos, de forma a evitar que a membrana seja danificada neste processo.

Por fim, também foi feita a limpeza básica (NaOH, pH 9,5 por 30 min) seguida de limpeza hidráulica com a finalidade de recuperar as características da membrana. Essa intercalação (básica e hidráulica) também foi realizada 3 vezes. Após esse processo (3 limpezas ácidas e 3 básicas), conseguiu-se recuperar 82% da permeabilidade hidráulica original (última permeabilidade medida =  $1,85 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{bar}^{-1}$ ). Normalmente a limpeza básica é utilizada para remover material orgânico. Contudo, embora não haja matéria orgânica para ser removida pela limpeza básica no presente estudo, este procedimento foi útil para recuperar as condições físico-químicas da membrana, de forma a aumentar sua permeabilidade. Ao final de todos estes procedimentos e a medição da última permeabilidade, novos testes de limpeza hidráulica ainda foram realizados, sem, contudo, serem registrados.

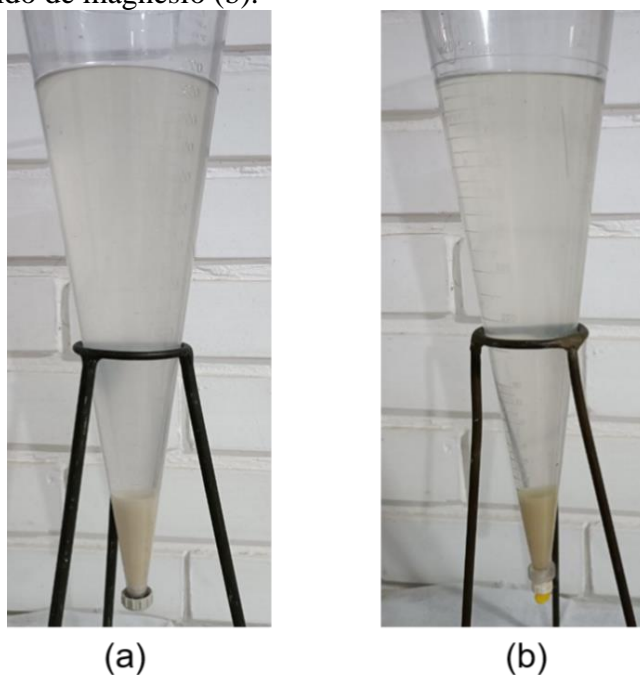
Fora questões típicas de limpeza, os PSMs avaliados (NF e OR) têm se mostrado eficazes não apenas para tratamento de esgotos secundários sob o viés de recuperação de água, mas também sob a perspectiva de recuperação de insumos minerais de interesse. No que se refere à BW30 a 25 bar e 480L/h no modo de concentração (Tabela 20, página 84), o seu retido representa 99-100% da totalidade íons mantidos em solução (íons no permeado + íons no

concentrado). Assim, foi possível produzir 90,44% de água passível de reaproveitamento (considerando o volume inicial de 240 litros).

#### 5.4 ENSAIO DE PRECIPITAÇÃO E DEMAIS DISCUSSÕES

Findado o ensaio com a OR no modo de concentração, o concentrado foi separado em dois cones de Imhoff de capacidade de 1 litro cada (Figura 24). Em um dos cones (Figura 24a), foi acrescentado  $Mg(OH)_2$ , enquanto no outro (Figura 24b) apenas se manteve o processo natural de decantação, sem adição de  $Mg(OH)_2$  como reagente de precipitação. O processo de decantação durou ao todo, 24h em temperatura ambiente.

Figura 24: Cone de Imhoff contendo o precipitado e o efluente da precipitação após 20 min de decantação **com** adição de hidróxido de magnésio (a) e de decantação **sem** adição de hidróxido de magnésio (b).



Ao longo do processo, notou-se a formação de flocos de maior tamanho na decantação sem adição de  $Mg(OH)_2$ , produzindo, como consequência, uma decantação mais acelerada. A análise da turbidez, pH e condutividade também possibilitaram algumas conclusões preliminares (Tabela 19).

Tabela 19: Turbidez, pH e condutividade

	Turbidez (NTU)	pH	Condutividade ( $\mu\text{S/cm}$ a 25°C)
<b>Esgoto secundário sintético (Alimentação)</b>	3,3	6,38	314,2
<b>Concentrado</b>	108	7,73	4700
<b>Permeado total BW30</b>	0,226	7,39	35,36
<b>Efluente da precipitação com <math>\text{Mg(OH)}_2</math> – Figura 24 (a)</b>	3,51	9,3	4480
<b>Efluente da precipitação sem <math>\text{Mg(OH)}_2</math> – Figura 24 (b)</b>	4,44	8,13	4600

Conforme se observa na Tabela 19, a concentração do esgoto secundário sintético produziu um concentrado 33 vezes mais turvo que o esgoto secundário sintético, visto que a turbidez do primeiro foi de 3,3 NTU enquanto a do segundo foi de 108 NTU. Isso, por si só, mostra que o aumento da concentração dos íons na solução influi para queda da solubilidade de íons presentes no líquido, formando-se assim, precipitados diversos passíveis de decantação mesmo sem adição de reagente. A condutividade também se elevou substancialmente, indicando que, apesar da formação dos precipitados, os íons em solução produziram mais carga entre si. Como a carga iônica interfere na condutividade, este é um indicativo de que também se elevou bastante a concentração de íons em solução.

Comparando-se ainda a turbidez resultado do permeado total da BW30 com a turbidez inicial do efluente sintético (alimentação), nota-se uma redução de 93,2% da turbidez em relação à alimentação após passagem do líquido pelas membranas: Enquanto o primeiro apresentou 3,3 NTU, o segundo apresentou 0,226 NTU (Tabela 19). Vale destacar que o esgoto secundário sintético não contabilizou a matéria orgânica. Dessa forma, em condições reais, tal percentual poderia ser ainda maior, considerando a remoção adicional dos constituintes orgânicos presentes em um esgoto secundário real. Em termos de condutividade, o permeado total de BW30 também aponta indicadores preliminares interessantes, visto que sua condutividade representa apenas 11,3% da condutividade do esgoto secundário sintético (alimentação), o que leva a inferir quantidades expressivamente menores de íons no permeado e eficiências adequadas de membrana. Vale lembrar que, conforme comprovado no item 5.2, as rejeições das membranas não são valores constantes, tendendo a aumentar à medida que ocorre a concentração do efluente. A turbidez também decaiu comparando o concentrado com os efluentes de precipitação, visto que as partículas inorgânicas decantaram, produzindo um clarificado, o qual foi denominado de “efluente da precipitação”. Esse clarificado foi filtrado antes de ser realizado as medições analíticas, para retirada adicional de possíveis partículas em suspensão.

No que se refere ao pH (Tabela 19), este tendeu a aumentar no concentrado em relação ao esgoto secundário. O maior pH ocorreu especialmente com a adição do reagente básico  $Mg(OH)_2$ , o que pode ser visto no efluente da precipitação com  $Mg(OH)_2$  da Tabela 19. Essa adição tende a subir o pH; contudo, não de forma expressiva, visto que tal reagente precipita sais a base de magnésio, reduzindo assim levemente o pH do meio ao longo da precipitação.

Os efluentes relatados na Tabela 19, juntamente com a última amostra de permeado coletada no teste em modo de concentração, também foram analisados quanto aos seus constituintes iônicos e elementares. Por meio destas análises, é possível entender que houve um aumento na concentração dos íons que permeavam a membrana no decorrer do processo de concentração do efluente. Enquanto os íons individuais no permeado total da BW30 representam valores de até 1% em relação ao concentrado, a última coleta de permeado apontou valores até 29% para  $NH_4^+$  (Tabela 20) e entre 10 e 13% para íons como  $K^+$ ,  $Na^+$  e  $Cl^-$  (Tabela 20 e Tabela 21). No que se refere ao fósforo, o ensaio no modo de concentração permitiu concentrar este elemento em cerca de 15,5 vezes em relação ao seu valor inicial (Tabela 21). O amônio, por sua vez, foi concentrado em 10,2 vezes (Tabela 20) e o magnésio, entre 13,3 (Tabela 21) e 15,7 vezes (Tabela 20).

Tabela 20: Cromatografia Iônica (IC) dos íons, em mg/L

Ponto de coleta	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Última coleta de permeado	0,17	122	11,54	-	2,93	71,42	17,99	34,25	1,92	5,07
Esgoto secundário sintético (Alimentação)	0,36	49,18	3,28	-	6,15	35,41	6,08	19,37	3,41	6,64
Concentrado	3,36	1016	-	-	147	719	61,50	272	53,63	76,89
Permeado total BW30	0,02	4,26	-	-	-	3,36	-	1,48	0,16	0,56
Efluente da precipitação com $Mg(OH)_2$ Figura 24 (a)	2,53	831	13,48	60,01	-	532	90,18	223	37,59	64,57
Efluente da precipitação sem $Mg(OH)_2$ Figura 24 (b)	2,74	882	11,52	67,17	-	5661	113	252	36,97	67,29

Tabela 21: Espectrometria de emissão ótica (ICP-OES) de elementos químicos, em ppm

Ponto de coleta	Al	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Zn	S
Última coleta de permeado	-	0,12	-	52,71	0,35	-	107,21	0,03	2,76	-	NA
Esgoto secundário sintético (Alimentação)	-	3,59	0,04	30,20	3,14	0,07	52,28	0,25	9,57	0,06	NA
Concentrado	-	32,87	3,32	458	41,79	0,24	1106	1,64	149	0,42	NA
Permeado total BW30	-	0,10	-	2,69	0,14	-	4,86	0,01	0,24	-	NA
Efluente Figura 24 (a)	NA	17,74	0,17	473	27,59	-	1124	0,23	13,34	-	76,05
Efluente Figura 24 (b)	NA	27,41	0,03	478	22,47	0,02	1103	0,26	109	-	74,30

\*NA: não analisado

Os resultados apontados na Tabela 20 e na Tabela 21 quanto ao permeado total de membrana (“Permeado total BW30”) findo o ensaio de concentração revelam valores ótimos de retenção dos íons em um pH final de 7,39 (Tabela 19). No que se refere ao nitrogênio, não foram detectados  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_2^-$  ou  $\text{NO}_3^-$  no permeado (Tabela 20), o que satisfaria até os critérios mais rígidos da CONAMA 357/2005 (Tabela 1 da REVISÃO DE LITERATURA, na página 23). No que se refere ao fósforo, os valores médios detectados foram de 0,24 ppm em termos de fósforo elementar (Tabela 21). Tal concentração não enquadraria o fósforo em nenhuma das categorias de classe da água do CONAMA 357/2005 (Tabela 1). De todo o modo, em termos de reúso, ao se avaliar pH,  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NO}_3^-$ , o permeado da BW30 mostra-se válido para diversos fins, inclusive de piscicultura. Ainda caberia para esse fim, contudo, a análise de Oxigênio Dissolvido, o qual deve ser acima de 3 mg  $\text{O}_2/\text{L}$  (ALBORNOZ, 2017), bem como demais análises pertinentes ao aprofundamento deste tema.

A precipitação química **com** adição de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  produziu um material sólido de coloração mais esbranquiçada em comparação com a precipitação **sem** adição de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , de coloração levemente marrom-amarelada (Figura 25). Para a coleta deste material, procedeu-se a filtração em papel qualitativo, seguido de secagem a  $40^\circ\text{C}$  por 24h. A aparência distinta entre si de ambos materiais secos também indica possíveis composições ou arranjos estruturais diferentes para cada material. Ao todo, foram recolhidos 1,25 g de precipitado do concentrado com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e 0,55 g de precipitado sem adição de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Dessa forma, houve um ganho de 127,3% de fertilizante, em termos mássicos, do precipitado **com**  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  em relação ao precipitado **sem** adição de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Figura 25: Precipitado com  $Mg(OH)_2$  e precipitado sem adição de  $Mg(OH)_2$



A composição do material foi avaliada por FRX, DRX e MEV-EDS. Os resultados do FRX comparativamente ao MEV-EDS permitiram entender sobre os principais elementos químicos presentes nos precipitados com  $Mg(OH)_2$  e sem adição de  $Mg(OH)_2$  (Tabela 22). Notou-se a presença de diversas impurezas oriundas dos próprios reagentes utilizados na montagem do efluente sintético. Além disso, a presença de sílica destoou do esperado, sendo oriunda principalmente de contaminação do ambiente. Fora isso, o elemento de maior concentração em ambos os precipitados foi o fósforo. No caso do precipitado utilizando  $Mg(OH)_2$ , os principais elementos de destaque, após o fósforo, foram, respectivamente, magnésio, cálcio, potássio e ferro. No caso do precipitado sem adição de  $Mg(OH)_2$ , a ordem foi a seguinte:  $Ca > Fe > Mg > K$ . Dessa forma, independente da ordem de concentração, destaca-se tais elementos (P, Mg, Ca, K e Fe) como os principais constituintes possíveis de materiais cristalinos de interesse. Na Tabela 22 também estão presentes os valores de prevenção, ou seja,

valores limites para que o solo possa sustentar suas funções principais, presentes no CONAMA 420/2009 (CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2009).

Tabela 22: FRX do precipitado com Mg(OH)<sub>2</sub> e do sem adição de Mg(OH)<sub>2</sub>, ambos fornecendo concentrações em ppm, seguida dos valores de prevenção disponibilizados no CONAMA 420/2009 em mg/kg de peso seco de solo..

Elemento	Com Mg(OH) <sub>2</sub>	Sem Mg(OH) <sub>2</sub>	Valor de Prevenção (CONAMA 420/2009)
<b>P</b>	111143	90031	ND
<b>Si</b>	92739	221539	ND
<b>Mg</b>	48884	15747	ND
<b>Ca</b>	16646	17464	ND
<b>K</b>	11069	7449	ND
<b>Fe</b>	7302	16611	ND
<b>Ni</b>	1662	4583	30
<b>Zn</b>	1539	3726	300
<b>S</b>	637	670	ND
<b>Cl</b>	609	1633	ND
<b>Cu</b>	476	1137	60
<b>Mn</b>	135	455	ND
<b>Cr</b>	128	274	75
<b>Ti</b>	67,0	n.d.	ND
<b>Cd</b>	19,9	19,5	1,3
<b>Sb</b>	18,9	n.d.	2
<b>Sr</b>	17,8	18,2	ND
<b>Sn</b>	16,5	25,5	ND
<b>Mo</b>	11,9	12,3	30
<b>Ag</b>	10,1	10,0	2
<b>Nb</b>	9,1	9,6	ND
<b>Pd</b>	8,5	7,7	ND
<b>Zr</b>	7,9	5,9	ND
<b>Pb</b>	5,7	9,5	72
<b>U</b>	4,3	5,0	ND
<b>Al</b>	n.d.	1306	ND

\*n.d.: não detectado; ND: não disponível.

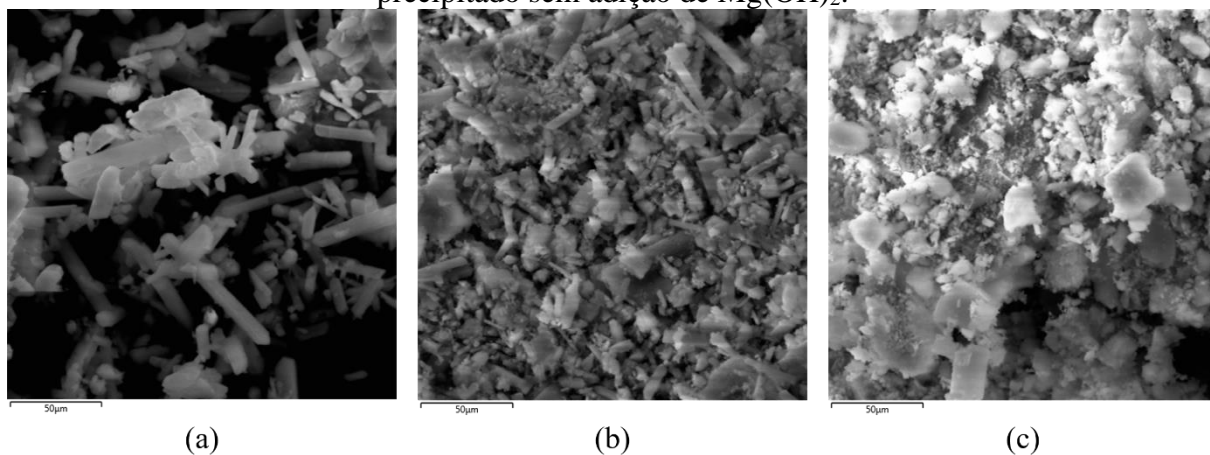
Embora se perceba que os valores presentes no fertilizante são superiores ao que se indica nos valores de prevenção de solos, há que se fazer a ressalva de que o fertilizante não é o solo em si, dessa forma, pequenas quantidades do material seriam aplicadas no solo. Para se atingir a concentração máxima estimada para níquel, caso o solo nada o contivesse, seriam necessários 18g de material para cada kg de solo seco, valor este excessivo para se aplicar em culturas vegetais. Uma pesquisa desenvolvida por Korndörfer; Faria; Martins (1998), por exemplo, apontou que, para uma cultura de cana de açúcar cultivada no cerrado, as doses ótimas de fertilizante considerando custo e produtividade de lavoura foram de 120 kg/ha de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>., o que corresponde a 60 mg/dm<sup>3</sup> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ou 26,20 mg/L de P. Dessa forma, como o fertilizante em questão apresenta um valor 4242 vezes maior que o recomendado por Korndörfer; Faria; Martins (1998) para aplicação no solo, isso significa que, a cada kg de solo seco seriam

necessários apenas 23,6 mg do fertilizante precipitado com  $Mg(OH)_2$  presente na Tabela 22, quantia esta ínfima comparada ao máximo para se considerar o solo como contaminado por níquel ou demais metais considerados por vezes tóxicos à saúde humana.

Os reagentes utilizados em todos os ensaios de precipitação, bem como os demais utilizados para montagem do esgoto secundário sintético, são PA, ou seja, de alta pureza. Mesmo assim, notou-se a presença de contaminantes em percentuais mínimos em cada reagente, tais como chumbo (Pb) e prata (Ag), apresentados no FRX (Tabela 22).

A Figura 24 apresenta o MEV da estruvita (a) cristalizada sob as condições elencadas no APÊNDICE 0 (página 117) utilizando  $Mg(OH)_2$  como fonte de Magnésio. A imagem (b), por sua vez, apresenta o precipitado obtido do processo de concentração por OR seguida da adição de  $Mg(OH)_2$  enquanto a imagem (c) apresenta o precipitado sem adição de  $Mg(OH)_2$  do concentrado obtido da OR. As imagens da Figura 24 estão ampliadas em 1000x.

Figura 26: MEV em 1000x para (a) estruvita, (b) precipitado com hidróxido de magnésio e (c) precipitado sem adição de  $Mg(OH)_2$ .



A Figura 27 e a Figura 28 representam, respectivamente, os EDS obtidos do MEV-EDS para a estruvita de alta pureza produzida sinteticamente (Figura 27a) e para o precipitado com adição de hidróxido de magnésio oriundo da etapa onde se utilizou o cone de Imhoff (Figura 27b).



Figura 27: EDS acoplado ao MEV em 1000x, referente à estruvita de alta pureza cristalizada sob as condições elencadas no APÊNDICE 0, utilizando  $Mg(OH)_2$  como fonte de Magnésio.

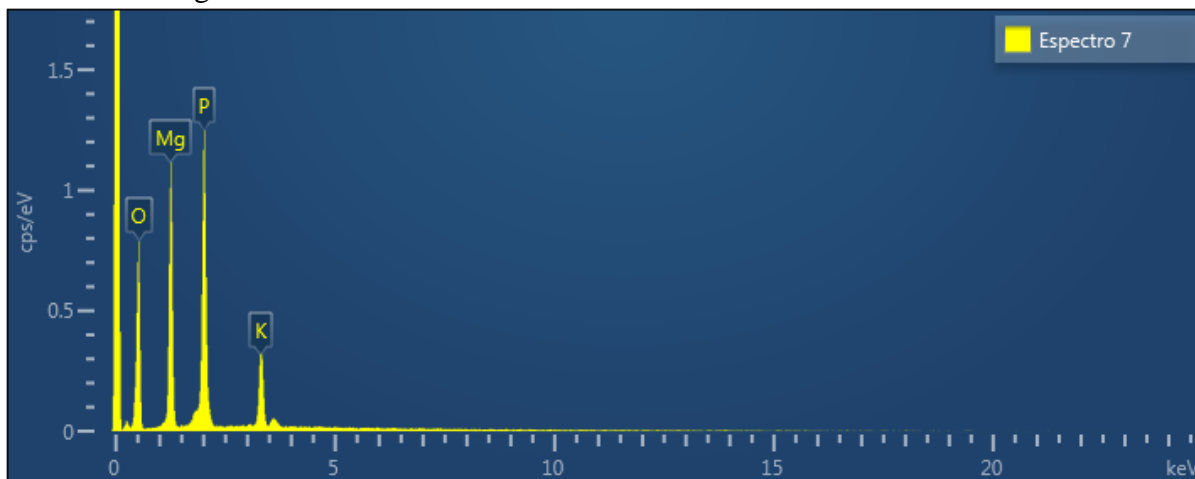
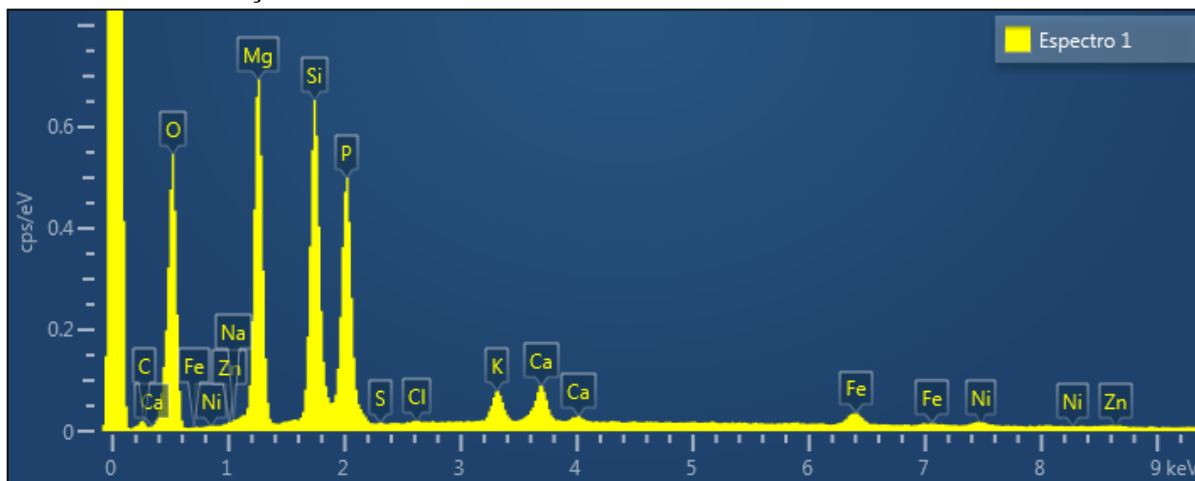


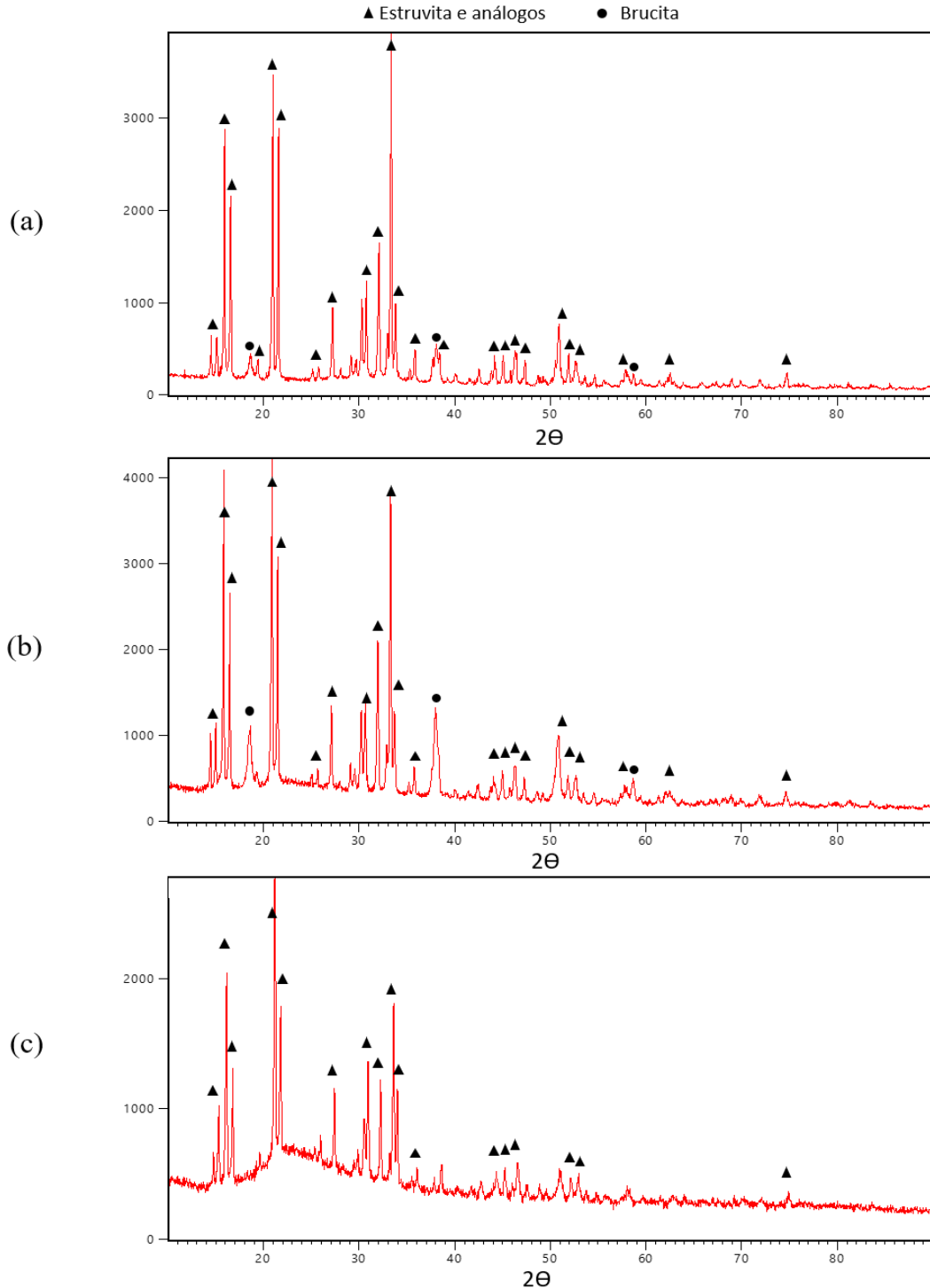
Figura 28: EDS acoplado ao MEV em 1000x, referente ao precipitado obtido pós ensaio de concentração por membranas e adição do reagente  $Mg(OH)_2$ . seguido de decantação no cone de imhoff.



No MEV-EDS obtido para o precipitado com  $\text{Mg(OH)}_2$  no cone de Imhoff, observa-se que os principais constituintes elementares são Magnésio (Mg), Sílica (observada como Si), Fósforo (P) e Oxigênio (O), conforme apresentado na Figura 28. O FRX não registra Oxigênio. Contudo, os demais elementos principais apresentados pelo FRX (Mg, Si, P) entram em consonância com os apresentados no MEV-EDS (Tabela 22). Nota-se também a presença de formas análogas à estruvita convencional, como a K-estruvita ( $\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), o que pode ser inferido pela presença de Potássio (K) na estruvita sintética de alta pureza produzida como referencial para esta pesquisa (Figura 27) e no precipitado com  $\text{Mg(OH)}_2$  pós ensaio de concentração por membranas (Figura 28). Nota-se também a presença, embora em menor quantidade comparada aos já citados (Mg, Si, P), de Ferro (Fe) e Cálcio (Ca) no precipitado com  $\text{Mg(OH)}_2$  pós ensaio de concentração por membranas, o que pode ser averiguado tanto no MEV-EDS (Figura 28 ) quanto no FRX (Tabela 22).

O FRX, assim como o MEV-EDS, não avalia o nitrogênio. Este elemento, contudo, foi também concentrado por OR, segundo analisado anteriormente por IC (Tabela 20, página 84). Quanto à caracterização cristalográfica, os materiais presentes na Figura 26 estão presentes no difratograma apresentado na Figura 29.

Figura 29: Gráfico cristalográfico obtido por DRX para (a) o precipitado elaborado no APÊNDICE 0 com adição de  $Mg(OH)_2$ , para (b) o precipitado oriundo da precipitação química do concentrado da OR pela adição de  $Mg(OH)_2$  e (c) do precipitado do concentrado da OR via decantação sem adição de  $Mg(OH)_2$ .



Na Figura 29, o difratograma (a) apresenta os principais picos cristalográficos da estruvita. Estes picos se repetem nos difratogramas (b) e (c), indicando a presença deste cristal tanto no precipitado oriundo da adição de  $Mg(OH)_2$  quanto do precipitado sem adição de

Mg(OH)<sub>2</sub>. O precipitado sem adição de Mg(OH)<sub>2</sub> (c), contudo, apresenta fase amorfa consideravelmente mais expressiva comparada ao outro precipitado (b). O material amorfo está bastante marcado pelo “abaloamento” presente no difratograma (c). Tal curva na linha base, marca característica de amorfos, dificultou a caracterização de demais fases cristalinas possíveis de interesse.

As formas amorfas presentes no difratograma (Figura 29) podem ser oriundas de estruturas cujos átomos não tiveram tempo ou energia suficientes para se arranjar em forma cristalina. Estruturas inorgânicas, como óxidos de silício, podem produzir formas amorfas, as quais, para se arranjam em estruturas cristalinas, seria necessário a adição de energia térmica e nova análise a fim de se averiguar a formação de estruturas cristalinas, como silicatos passíveis de serem observados por DRX. Neste aspecto, uma análise de TGA (termogravimétrica) também seria interessante posteriormente, com a finalidade de avaliar o comportamento das estruturas do material com a adição de energia térmica.

Quanto às fases cristalinas presentes na Figura 29b, cerca de 72-76% corresponde à estruvita. Formas análogas, como K-estruvita, também estão presentes, constituindo cerca de 8%. Esses dois, somados, totalizam, portanto, 80-84% dos cristais identificados por DRX. A brucita – Mg(OH)<sub>2</sub> – também está presente em aproximadamente 20% dos cristais identificados em (b). Isso se deve ao excedente Mg(OH)<sub>2</sub> adicionado ao cone de Imhoff antes da precipitação. Além destas, formas com silício, cálcio e ferro foram identificados em picos menores, próximos à linha de ruído, formando possivelmente cristais que representam até 3,2% do material cristalino total identificado.

A adição de Mg(OH)<sub>2</sub> ao cone de Imhoff auxiliou no processo de formação da estruvita, produzindo assim menor quantidade de material amorfo em comparação ao total amostral. Além disso, esse mecanismo auxiliou na retirada de 91% do fósforo presente no concentrado da OR, segundo a análise por ICP (Tabela 21, página 84) realizada no concentrado da OR, comparativamente ao efluente do cone. Os níveis de magnésio, por sua vez, mantiveram-se constantes no efluente do respectivo cone. Ou seja, parte do magnésio foi precipitado, seja na forma de estruvita ou então brucita, e outra parte se manteve no efluente.

A utilização de Mg(OH)<sub>2</sub> possui pontos positivos e negativos. Quando comparado com outros reagentes em testes de precipitação (MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O e MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O), conforme APÊNDICE 0, como seria de se esperar, o Mg(OH)<sub>2</sub> obteve menor solubilidade, demorando

um tempo consideravelmente maior para decantar comparado às situações de utilização dos outros dois reagentes (Figura 37 do APÊNDICE 0 – página 117). Por outro lado, tem como pontos positivos a manutenção do pH em faixas acima de 8, mesmo após o processo de formação de estruvita, não sendo, portanto, necessário a adição de demais reagentes para manutenção do pH básico.

Embora a menor solubilidade auxilie na sementeira – visto que o  $Mg(OH)_2$ , ao estar na forma de partícula sólida no líquido, possa servir de superfície para sais de estruvita começarem a se formar – isso provavelmente não foi fator decisivo na decantação mais acelerada do ensaio utilizando o concentrado do esgoto secundário sintético. A decantação do concentrado de esgoto em ambas as situações (com hidróxido de magnésio e sem adição de  $Mg(OH)_2$  – conforme Figura 24, página 82) decantou rapidamente de forma grosseira. Contudo, no cone de Imhoff onde foi posto  $Mg(OH)_2$ , notou-se também flocos menores, os quais ficaram em suspensão no líquido mesmo após 24h de repouso. Isso provavelmente pode representar uma dificuldade no escalonamento do projeto ao se utilizar  $Mg(OH)_2$ .

Por MEV-EDS e por FRX notou-se a presença de silício. Esse elemento pode ter contribuído para a sementeira do processo, tanto no cone de Imhoff com decantação sem adição de  $Mg(OH)_2$ , quanto no cone com adição de  $Mg(OH)_2$ . Apesar de silicatos serem relativamente interessantes no processo de sementeira em reatores de cristalização, não são interessantes do ponto de vista de PSMs, visto que o silício é um dos constituintes que interfere no processo, ocasionando *fouling* e redução do fluxo transmembrana. Elementos como o silício, cálcio, ferro e magnésio provavelmente foram os principais interferentes no processo de redução de fluxo, visto que estão entre os principais constituintes apontados na análise de FRX (Tabela 22, página 87) do material sólido precipitado sem adição de  $Mg(OH)_2$ . Isso entra em consonância também com o que a literatura afirma sobre esses elementos.

De todo o modo, o formato do ambiente de precipitação também pareceu interferir no processo de decantação do precipitado. A utilização de um bécker de 1 L (APÊNDICE 0) gerou um tempo consideravelmente maior do que o cone de Imhoff (item 5.2) para que fosse possível coletar uma pequena parcela de material decantado. De fato, o próprio formato cônico influi na dinâmica do líquido, concentrando o precipitado em um único ponto e auxiliando em seu adensamento.

Quanto à análise das questões iniciais de projeto, anteriormente ao ensaio em modo de concentração foi realizado um balanço de massa. Nesta estimativa, considerou-se uma concentração teórica de fósforo de 3,07 mg/L no esgoto secundário (APÊNDICE 9.1.2, página

110), uma concentração desejada de 150 mg/L de fósforo no concentrado do PSM (mínima para garantir a viabilidade de precipitado para as análises, conforme observado no APÊNDICE 0), uma eficiência de membranas teórica conservadora de 80% e um volume final de 4 litros de concentrado do PSM. A partir destes valores, se obteve 244 litros de esgoto secundário. Como resultado, 240 litros foram concentrados em um tanque desta mesma capacidade. Essas estimativas iniciais permitiram concentrar o fósforo de forma adequada a se ter condições mínimas para os testes de precipitação química e análises do precipitado. Embora o concentrado possível de se recuperar tenha sido de 2,2 litros ao invés de 4 litros, a estimativa conservadora de 80% para a eficiência da OR possibilitou se chegar a valores adequados de projeto, visto que a eficiência real de retenção de fósforo pelo PSM escolhido foi acima de 97% (segundo a Tabela 21, página 84). As pequenas alterações realizadas na primeira versão do esgoto sintético também auxiliaram no processo, visto que aumentaram em 2,35 vezes a quantidade mássica de reagente de fosfato de potássio utilizada como base para a formulação do esgoto secundário. Ao final, o ensaio em modo de concentração gerou um concentrado com 148,8 mg/L P, valor próximo ao desejado inicialmente na fase de projeto, mesmo com as perdas relatadas no item 5.3. Além disso, o fluxo mássico de permeado de  $50 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ , apesar de decair ao longo do ensaio de concentração, também foi bastante útil para o dimensionamento inicial do projeto, sendo utilizado para a estimativa do número de sanduíches de membranas empregadas no Equipamento 2.

## 6 CONCLUSÃO

Considerando que tanto a utilização de processos de separação por membranas (PSMs) conduzidos por pressão (nanofiltração e osmose reversa) quanto a recuperação de estruvita de efluentes secundários são técnicas inovadoras e emergentes, este trabalho teve como objetivo integrá-las para promover a sustentabilidade das Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) por meio da recuperação de água e insumos agrícolas. A premissa central foi a de que a nanofiltração e a osmose reversa podem ser empregadas na recuperação de insumos valiosos e que a estruvita é um produto de interesse agrícola. A questão investigada foi: “É possível precipitar estruvita de efluente secundário de esgotos sanitários utilizando nanofiltração ou osmose reversa aliado à precipitação química?”.

Durante esta investigação, se observou as permeabilidades e rejeições iônicas das membranas NF90, NF270 e BW30 a pressões de até 30 bar. Os resultados destas análises permitiram concluir que a BW30 a 25 bar seria, respectivamente, a membrana e pressão mais adequadas, visto que nestas condições ocorreu menor incrustação de membrana (o qual se observa nos gráficos de permeabilidade das membranas), bem como uma das melhores rejeições. As rejeições da NF90 também foram satisfatórias, contudo, houve maior incrustação a pressões acima de 20 bar. Dessa forma, escolheu-se a BW30.

Os resultados confirmaram que através de OR é possível concentrar diversos nutrientes de interesse agrícola. A adição de reagente ao concentrado da osmose reversa melhorou o processo, resultando em um produto mais cristalino, com menor quantidade de material amorfo e contendo 72-76% de estruvita e 8% de K-estruvita. Embora o processo de concentração do esgoto secundário permita a precipitação de alguns sais devido à saturação do meio, a adição de reagentes otimizou ainda mais esse processo. As condições de projeto foram suficientes para observar esse fenômeno, e a necessidade do volume mínimo estimado de esgoto secundário não seria um problema em um trabalho escalonado, já que grandes volumes são continuamente produzidos em ETEs.

A utilização de  $Mg(OH)_2$  não permitiu a redução do pH durante a precipitação da estruvita devido ao acréscimo de alcalinidade, ou seja, embora a formação de estruvita envolva a liberação de  $H^+$ , a hidroxila ( $OH^-$ ) adicionada impediu a redução do pH. Do fósforo que foi concentrado por OR, 91% foi precipitado na forma de estruvita e análogos ao se acrescentar  $Mg(OH)_2$ . Carbonatos e bicarbonatos também influenciam o tamponamento da solução, neutralizando ácidos até certo ponto, e devem ser considerados em etapas futuras da pesquisa para otimizar o uso do reagente. O formato cônico do ambiente de precipitação também se

mostrou eficiente para a sedimentação e cristalização, o que pode ser útil em escalonamentos futuros.

O fator de concentração volumétrico (FCV) foi de 10,5. Contudo, devido às perdas significativas de água ao longo do processo – seja em razão da evaporação, seja do volume morto do equipamento, dos 240 litros iniciais, obteve-se apenas 2,2 litros de concentrado disponível para o processo subsequente no cone de Imhoff. Mesmo assim, a concentração de fósforo no concentrado foi satisfatória, com um aumento de 15,5 vezes, alcançando aproximadamente 150 mg/L, conforme estimado previamente. Desta forma, observa-se que o volume de 240L estimado para a alimentação no ensaio de concentração volumétrica foi satisfatório para obtenção do fertilizante no ensaio de precipitação.

Evidencia-se a importância de testar os fluxos com água DI e efluente sintético em diferentes concentrações, a fim de delinear as questões de projeto para ensaios em modo de concentração, como escolha da membrana, pressão e fluxo transmembrana estimado. O fluxo mássico de permeado de  $50 \text{ kg}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$  foi útil para o dimensionamento inicial do projeto, embora tenha diminuído ao longo do ensaio. O balanço de massa inicial foi crucial para estimar o volume necessário de esgoto secundário e o fluxo mássico ajudou a dimensionar o tempo e a área da membrana, garantindo a viabilidade do processo. No entanto, é importante considerar a redução do fluxo de permeado com a concentração do efluente. No estudo, o tempo de operação da osmose reversa foi 46% maior do que o estimado, com o processo durando 39 horas em vez de 26,7 horas.

A osmose reversa mostrou-se eficaz tanto para o tratamento de esgotos secundários quanto para a recuperação de insumos minerais. Ao final do ensaio de concentração da BW30, a 25 bar e 480 L/h, cerca de 99-100% de cada íon analisado por IC estava presente em seu concentrado, ao se comparar o permeado total com o concentrado. No que se refere ao fósforo elementar, tal membrana teve eficiência de retenção acima de 97% conforme análise via ICP. Além disso, foi possível produzir cerca de 90,44% de água reaproveitável a partir dos 240 litros iniciais.

Este trabalho demonstrou a viabilidade de obter um concentrado que possibilita, por meio da precipitação química, a produção de um fertilizante mineral a partir de esgoto secundário sintético. Espera-se que esses resultados incentivem melhorias no saneamento e tratamento de esgotos, transformando-os em matérias-primas valiosas. Futuras pesquisas devem incluir uma análise mais ampla do material produzido, para avaliar seu potencial como



fertilizante, além da coleta de mais dados de ETEs para refinar o esgoto secundário sintético, bem como realizar testes com esgoto secundário real.

Vale lembrar também que os dados presentes neste trabalho não apresentam matéria orgânica, a qual, caso estivesse presente, também seria rejeitada pelas membranas e concentrada na alimentação. Dessa forma, em um concentrado de esgoto secundário real, haveria a parcela orgânica que possivelmente sedimentaria no cone de imhoff, estando presente também, por consequência, no fertilizante obtido após a filtração e secagem do produto.

De qualquer forma, embora este trabalho tenha realizado testes com esgoto secundário sintético utilizando apenas a parcela inorgânica, os dados obtidos neste estudo englobam uma série de realidades de ETEs, com foco na região sul. Dessa forma, o esgoto sintético produzido tende a ser, em termos iônicos, um valor médio do que se encontraria em diferentes ETEs do Rio Grande do Sul. A partir destes dados médios, buscou-se abarcar a maior variabilidade de possíveis concentrações, de forma a condizer com a realidade local de diversas ETEs. Sendo assim, ao invés de coletar os dados da ETE de uma região específica em dada condição climática, estes dados buscam ser mais representativos da totalidade das ETEs locais.

Como limitações possíveis ao trabalho, destaca-se a operação do PSM, o qual não foi realizado em fluxo contínuo, visto a limitação diária de tempo em que a máquina poderia ficar ligada com medições de fluxo manuais frequentes a cada 30 minutos. Caso a máquina operasse em modo contínuo, possivelmente a taxa de recuperação seria maior, e o declínio do fluxo observado após 80% de taxa de recuperação provavelmente ocorreria de forma menos acentuada.

Por fim, este trabalho destaca a viabilidade da aplicação de osmose reversa na recuperação de matérias-primas para produção de estruvita e seus análogos. Tais fertilizantes são de grande interesse para economias como o Brasil ou mesmo diversos países europeus, os quais têm carência de reservas fosfáticas disponíveis, e, por consequência, do nutriente à base de fosfato. A alta necessidade de importação deste nutriente o torna crítico para muitas economias mundiais. Neste aspecto, trabalhos como este apresentam uma alternativa de fertilizante mineral aos fertilizantes minerais convencionais. Visto que os preços de importação dos fertilizantes tradicionais são sempre variáveis conforme questões econômicas e geopolíticas globais, ter uma fonte alternativa de fertilizantes auxilia o país na garantia de sua segurança alimentar, bem como, no caso do presente estudo, também promove a sustentabilidade e circularidade de ETEs.

## **7 SUGESTÕES DE PESQUISA FUTURA**

- Testar a alcalinidade e concentração das espécies carbonáticas inorgânicas no esgoto secundário inicial e concentrado, de forma a otimizar o uso de reagente a base de magnésio em ensaios futuros.
- Separar os tipos de esgotos secundários conforme os tratamentos abordados por cada ETE, para constituição de um banco de dados específico para cada tratamento.
- Testar a OR utilizando um esgoto secundário real.
- Fazer testes de potencial agronômico no fertilizante gerado.
- Testar outros PSMs, como eletrodialise, com a finalidade de comparação.
- Avaliar mais possibilidades de reuso do permeado do PSM.
- Tornar o método desenvolvido de correção de íons desenvolvido neste trabalho mais abrangente para outras localidades (abordar do fator de correção utilizado neste trabalho poderia ser aplicado também a outras regiões).

## 8 REFERÊNCIAS

- ABNT. **NBR 7229: Projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos**. Esta Norma fixa as condições exigíveis para projeto, construção e operação de sistemas de tanques sépticos, incluindo tratamento e disposição de efluentes e lodo sedimentado. Tem por objetivo preservar a saúde pública e ambiental, a higiene, o conforto e a segurança dos habitantes de áreas servidas por estes sistemas. 1993. Disponível em: [http://aquasana.com.br/legislacao/nbr\\_7229.pdf](http://aquasana.com.br/legislacao/nbr_7229.pdf).
- ABNT. **NBR 9648: Estudo de concepção de sistemas de esgoto sanitário**. 1986.
- AIDAR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. PhD Thesis - Universidade de São Paulo. 2012.
- AISSE, MIGUEL MANSUR. **Sustentabilidade no tratamento de esgoto – desafios e avanços**. ABES. 2019. Disponível em: [http://www.abes-rs.org.br/novo/\\_materiais/materiais\\_hckcchahhkb3.pdf](http://www.abes-rs.org.br/novo/_materiais/materiais_hckcchahhkb3.pdf).
- ALBORNOZ, L. L. *et al.* Electrolysis applied to the treatment of an university sewage for water recovery. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 7, n. 2, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343719301058#tbl0005>.
- ALBORNOZ, L. L. **Eletrodiálise como tratamento terciário em uma estação de tratamento de efluentes de um campus universitário visando o reúso de água**. 2017. - Universidade Federal do Rio Grande Do Sul. 2017.
- ANARI, Z. *et al.* Pressure-driven membrane nutrient preconcentration for down-stream electrochemical struvite recovery. **Separation and Purification Technology**. v. 309, p. 122907, 2023.
- AROLA, K. *et al.* Treatment options for nanofiltration and reverse osmosis concentrates from municipal wastewater treatment: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 49, n. 22, p. 2049–2116, 2019.
- BAKER, R. W. **Membrane Technology and Applications**. 1. ed. Wiley, 2004. *E-book*. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0470020393>. Acesso em: 31 out. 2023.
- BENEDETTI, S. **Avaliação do teor de carbono orgânico total na qualidade da água: aplicação na radiofarmácia**. 2012. Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85131/tde-12022014-104943/>. Acesso em: 27 jun. 2023.
- BERNARDES, A. M.; RODRIGUES, M. A. S.; FERREIRA, J. Z. **Electrodialysis and water reuse: Novel approaches**. Springer, 2014.
- BEZERRA, V. G. D. S. *et al.* Desempenho de estação de tratamento de esgoto doméstico no semiárido brasileiro e potencial de seu efluente para fins de irrigação / Performance of domestic sewage treatment plant in the Brazilian semiarid region and potential of its effluent for irrigation purposes. **Brazilian Journal of Development**. v. 7, n. 4, p. 36159–36174, 2021.
- CARMONA, J. C. L. **Recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de estruvita a partir de lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto**. 2017. PhD Thesis - Universidade de São Paulo. 2017.

- CASAL. Cromatografia de íons e água ultrapura: investimentos da Casal garantem qualidade do produto. *Em: CASAL*. 9 jul. 2021. Disponível em: <https://www.casal.al.gov.br/2021/07/cromatografia-de-ions-e-agua-ultrapura-investimentos-da-casal-garantem-qualidade-do-produto/>. Acesso em: 30 jul. 2023.
- CASTRO, S. R. **Precipitação de Estruvita: Recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes**. 2014. - Universidade Federal de Minas Gerais. 2014.
- CASTRO, S. R. *et al.* Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. v. 20, p. 259–268, 2015.
- CHOJNACKA, K. *et al.* Practical aspects of biowastes conversion to fertilizers. **Biomass Conversion and Biorefinery**. 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s13399-022-02477-2>. Acesso em: 24 jun. 2023.
- CHRISPIM, M. C.; SCHOLZ, M.; NOLASCO, M. A. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. **Journal of Environmental Management**. v. 248, 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479719309703>.
- COLÓN, J. *et al.* Producing sludge for agricultural applications. *Em: Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies*. IWA Publishing, 2017.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Atos Normativos. Resolução CONAMA Nº 357/2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. 2005. Disponível em: [http://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=450](http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=450). Acesso em: 2 fev. 2023.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Atos Normativos. Resolução nº 420, de 28 de dezembro de 2009**. 2009. Disponível em: [https://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=601](https://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=601). Acesso em: 26 nov. 2024.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Atos Normativos. Resolução CONAMA Nº 430/2011**. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente-CONAMA. 2011. Disponível em: [http://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=627](http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=627). Acesso em: 15 fev. 2023.
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. **Atos Normativos. Resolução CONAMA Nº 498/2020**. Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos, e dá outras providências. 2020. Disponível em: [http://conama.mma.gov.br/?option=com\\_sisconama&task=arquivo.download&id=797](http://conama.mma.gov.br/?option=com_sisconama&task=arquivo.download&id=797).
- COSTANZO, N. D. *et al.* Exploiting the nutrient potential of anaerobically digested sewage sludge: A review. **Energies**. v. 14, n. 23, 2021. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1996-1073/14/23/8149/pdf>.
- CROSSLEY, O. P. *et al.* Phosphorus recovery from process waste water made by the hydrothermal carbonisation of spent coffee grounds. **Bioresource Technology**. v. 301, p. 122664, 2020.
- DA SILVA, S. W. *et al.* Advanced Electrochemical Oxidation Processes in the Treatment of Pharmaceutical Containing Water and Wastewater: a Review. **Current Pollution Reports**. v. 7, n. 2, p. 146–159, 2021.

- DE SOUZA, D. I. *et al.* Experimental Design as a Tool for Optimizing and Predicting the Nanofiltration Performance by Treating Antibiotic-Containing Wastewater. **Membranes**. v. 10, n. 7, p. 156, 2020.
- DOMAŃSKA, M. *et al.* Membrane fouling due to concentrating leachate after methane fermentation and nitrification. **Desalination and Water Treatment**. v. 203, p. 1–10, 2020.
- DRIOLI, E.; GIORNO, L.; MACEDONIO, F. **Membrane engineering**. Berlin Boston: de Gruyter, 2019. (de Gruyter STEM).
- DUPONT. **Product Data Sheet. FilmTec™ Membranes: FilmTec™ NF90 Nanofiltration Elements for Commercial Systems..2021a.** Disponível em: <https://www.dupont.com/products/filmtecnf904040.html>.
- DUPONT. **Product Data Sheet. FilmTec™ Membranes: FilmTec™ NF270 Nanofiltration Elements for Commercial Systems..2021b.** Disponível em: <https://www.dupont.com/products/filmtecnf2704040.html>.
- DUPONT. **Product Data Sheet. FilmTec™ Reverse Osmosis Membranes. FilmTec™ BW30 PRO-400.** 2022. Disponível em: <https://www.dupont.com/content/dam/dupont/amer/us/en/water-solutions/public/documents/en/RO-FilmTec-BW30-PRO-400-PDS-45-D03742-en.pdf>.
- EVOQUA. **Ostara's Pearl® System by Evoqua.** 2023. Disponível em: <https://www.evoqua.com/en/evoqua/products--services/anaerobic-wastewater-treatment/digester-components/pearl-system/>. Acesso em: 7 jul. 2023.
- EVOQUA. **OSTARA'S PEARL®SYSTEM BY EVOQUA.** 2022. Disponível em: <https://www.evoqua.com/siteassets/documents/products/anaerobic/mu-ostarapearl-br-0222-lores.pdf>. Acesso em: 8 jul. 2023.
- FERREIRA, L. E. T.; HANAI, J. B. de. 9. Mecânica da Fratura. *Em: Materiais De Construção Civil E Princípios De Ciência E Engenharia Dos Materiais*. São Paulo: Instituto Brasileiro do Concreto, IBRACON, 2007. *E-book*. Disponível em: <http://www.teixeirafferreira.com.br/artigos%20publicados/LIVROCAPITULO9MecanicaFraturaIBRACON.pdf>. Acesso em: 20 jul. 2023.
- FIGOLI, A.; CRISCUOLI, A. **Sustainable Membrane Technology for Water and Wastewater Treatment**. Springer, 2017.
- FILHO, N. B. B. Estruvita: identificação de potenciais perigos e eventos perigosos no processo de produção, percepção e aceitabilidade de agricultores quanto ao seu uso agrícola. 2019.
- GALVÃO, D. F.; GOMES, E. R. D. S. Os processos de separação por membranas e sua utilização no tratamento de efluentes industriais da indústria de laticínios: revisão bibliográfica. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**. v. 70, n. 6, p. 349, 2015.
- GARSS, C. F. A. **Estudo de viabilidade econômica para atendimento do parâmetro fósforo na estação de tratamento de esgoto são joão - navegantes - DMAE.** 2019. - UFRGS, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/212969/001116127.pdf?sequence=1>.
- GERBER, M. D. **Tratamento Avançado de Efluentes**. Universidade Aberta do Brasil. Instituto Federal Sul-rio-grandense. Ministério da Educação., 2012.
- GIACOBBO, A. *et al.* Atenolol removal by nanofiltration: a case-specific mass transfer correlation. **Water Science & Technology**. v. 81, n. 2, p. 210–216, 2020.

- GIACOBBO, A. **Biorreator à membrana aplicado ao tratamento de efluentes**. 2010. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- GIACOBBO, A. Concentration polarization in ultrafiltration / nanofiltration for the recovery of polyphenols from winery wastewaters. **Membranes**. v. 8, n. 3, p. 46, 2018.
- GIACOBBO, A. *et al.* Utilização de biorreator à membrana para tratamento de efluentes. **Rede de Revistas Científicas da América Latina**. v. 1, p. 13–29, 2011.
- GIACOBBO, A.; BERNARDES, A. M.; DE PINHO, M. N. Nanofiltration for the recovery of low molecular weight polysaccharides and polyphenols from winery effluents. **Separation Science and Technology**. v. 48, n. 17, 2013. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01496395.2013.809762>.
- GIACOBBO, A.; BERNARDES, A. M.; DE PINHO, M. N. Sequential pressure-driven membrane operations to recover and fractionate polyphenols and polysaccharides from second racking wine lees. **Separation and Purification Technology**. v. 173, p. 49–54, 2017.
- GIENAU, T. *et al.* Nutrient Recovery from Biogas Digestate by Optimised Membrane Treatment. **Waste and Biomass Valorization**. v. 9, n. 12, p. 2337–2347, 2018.
- GUSTAFSSON, J. P. **Visual MINTEQ 3.0 user guide**. KTH, Department of Land and Water Resources. Stockholm. Sweden. 2011. Disponível em: [https://www.researchgate.net/profile/Ayman-Alrehailli/post/Is\\_it\\_possible\\_to\\_insert\\_a\\_spreadsheet\\_into\\_Visual\\_Minteq\\_so\\_that\\_I\\_do\\_not\\_have\\_to\\_enter\\_50\\_samples\\_individually/attachment/5a43396f4cde266d587df2b7/AS%3A576061010178048%401514355055302/download/VM\\_UserGuide.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Ayman-Alrehailli/post/Is_it_possible_to_insert_a_spreadsheet_into_Visual_Minteq_so_that_I_do_not_have_to_enter_50_samples_individually/attachment/5a43396f4cde266d587df2b7/AS%3A576061010178048%401514355055302/download/VM_UserGuide.pdf).
- HABERT, A. C.; BORGES, C. P.; NOBREGA, R. **Processos de Separação por Membranas**. Editora E-papers, 2006.
- HAZEN. **Nutrient Recovery Using OSTARA with WASSTRIP and Multiform Harvest**. 2023. Disponível em: <https://www.hazenandsawyer.com/projects/nutrient-recovery-using-ostara-with-wasstrip-multiform-harvest>. Acesso em: 8 jul. 2023.
- HILAL, N. *et al.* (org.). **Membrane characterization**. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2017.
- HOLLAS, C. E. *et al.* Second-Generation Phosphorus: Recovery from Wastes towards the Sustainability of Production Chains. **Sustainability**. v. 13, n. 11, p. 5919, 2021.
- IFA. **Five fertilizer market dynamics that tell the story of 2022**. 2022. Disponível em: [https://www.fertilizer.org/Public/News\\_\\_\\_Events/IFA\\_Blog/2022\\_12\\_21\\_Five\\_Fertilizer\\_Market\\_Dynamics\\_in\\_2022.aspx?WebsiteKey=08523834-accd-495f-b00b-f79e2820ae9d](https://www.fertilizer.org/Public/News___Events/IFA_Blog/2022_12_21_Five_Fertilizer_Market_Dynamics_in_2022.aspx?WebsiteKey=08523834-accd-495f-b00b-f79e2820ae9d). Acesso em: 14 mar. 2023.
- IFA. **Public Summary - Short-Term Fertilizer Outlook 2021-2022 - Chinese**. 2021. Disponível em: [https://www.fertilizer.org/Public/Stewardship/Publication\\_Detail.aspx?SEQN=6190&PUBKEY=2AB6C240-6C56-4D52-B22E-D1F8CBC7568C](https://www.fertilizer.org/Public/Stewardship/Publication_Detail.aspx?SEQN=6190&PUBKEY=2AB6C240-6C56-4D52-B22E-D1F8CBC7568C).
- IWA. **Source separation and decentralization for wastewater management**. IWA Publishing, 2013-. ISSN 1476-1777.
- JAFFRIN, M. Y. Dynamic shear-enhanced membrane filtration: A review of rotating disks, rotating membranes and vibrating systems. **Journal of Membrane Science**. v. 324, n. 1–2, p. 7–25, 2008.
- JENKINS, C. H.; KHANNA, S. K. **Mechanics of materials: a modern integration of mechanics and materials in structural design**. Amsterdam; Boston: Elsevier Academic Press, 2005.

- KINNIBURGH, D. G.; COOPER, D. M. **PhreePlot: Creating graphical output with PHREEQC**. 2023. *E-book*. Disponível em: <https://phreeplot.org/PhreePlot.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2023.
- KORNDÖRFER, G. H.; FARIA, R. J. D.; MARTINS, M. Pesquisa Agropecuária Brasileira. **Notas científicas. Efeito do fósforo na produção da cana-de-ano e cana-soca em solo de cerrado**, v. 33, n. 10, 1998. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/45609/1/EFEITO-DO-FOSFORO-NA-PRODUCAO.pdf>.
- KRAMER, F. C. *et al.* Fouling control in ceramic nanofiltration membranes during municipal sewage treatment. **Separation and Purification Technology**. v. 237, p. 116373, 2020.
- LAKSHMINARAYANAIAH, N. Transport Phenomena in Artificial Membranes. **Chemical Reviews**. v. 65, n. 5, p. 491–565, 1965.
- LEDESMA, L. M. S. **Produção de estruvita a partir de esgoto doméstico**. 2014. - USP. 2014. Disponível em: [https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-14082015-144656/publico/DISSERTACAO\\_LINA.pdf](https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-14082015-144656/publico/DISSERTACAO_LINA.pdf).
- LENG, Y.; SOARES, A. Microbial phosphorus removal and recovery by struvite biomineralisation in comparison to chemical struvite precipitation in municipal wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 11, n. 2, p. 109208, 2023.
- LEYVA-DÍAZ, J. C. *et al.* Moving bed biofilm reactor as an alternative wastewater treatment process for nutrient removal and recovery in the circular economy model. **Bioresource Technology**. v. 299, p. 122631, 2020.
- LIN, L.; RHEE, K. C.; KOSEOGLU, S. S. Bench-scale membrane degumming of crude vegetable oil: Process optimization. **Journal of Membrane Science**. v. 134, n. 1, p. 101–108, 1997.
- LÓPEZ, J. *et al.* Evaluating the integration of nanofiltration membranes in advanced water reclamation schemes using synthetic solutions: From phosphorous removal to phosphorous circularity. **Separation and Purification Technology**. v. 290, p. 120914, 2022.
- MACHADO, R. M. **Técnicas de oxidação fotoquímica e eletroquímica aplicadas na degradação do fungicida carbendazim**. 2022. Porto Alegre. RS, 2022. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/254451/001161451.pdf?sequence=1>.
- MACIEL-CERDA, A. (org.). **Membranes**. Cham: Springer International Publishing, 2017. *E-book*. Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-3-319-45315-6>. Acesso em: 31 out. 2023.
- MARQUES, M. V. A. **Dinâmica e distribuição dos nutrientes do efluente do tratamento preliminar de esgoto doméstico no solo quando aplicado em sulcos na fertirrigação do capim-elefante**. UFMG. 2017. Disponível em: <http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/1237M.PDF>.
- MASSE, L.; MASSÉ, D. I.; PELLERIN, Y. The use of membranes for the treatment of manure: a critical literature review. **Biosystems Engineering**. v. 98, n. 4, p. 371–380, 2007.
- MEDUSA-HYDRA CHEMICAL EQUILIBRIUM SOFTWARE. **Chemical Equilibrium Diagrams**. Disponível em: <https://sites.google.com/site/chemdiagr/home>. Acesso em: 27 jun. 2023.
- MEHTA, C. M. *et al.* Technologies to Recover Nutrients from Waste Streams: A Critical Review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**. v. 45, n. 4, p. 385–427, 2015.
- MEIRA, R. C. D. S. **Otimização da síntese de estruvita e seus análogos visando a recuperação de fósforo, magnésio, nitrogênio e potássio de águas residuais**. 2020. - UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ. 2020. Disponível em:

- [http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/13381/1/Tese\\_OtimizacaoSinteseEstruvita.pdf](http://repositorio.ufpa.br/jspui/bitstream/2011/13381/1/Tese_OtimizacaoSinteseEstruvita.pdf).
- MENDONÇA, SÉRGIO ROLIM. **Sistemas sustentáveis de esgoto**. Blucher, 2017. *E-book*. Disponível em: <https://sabi.ufrgs.br>.
- METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. Tradução: Ivanildo Hespanhol; José Carlos Mierzwa. 5. ed. Porto Alegre. AMGH: McGraw Hill Brasil, 2016.
- MINISTÉRIO DA AGRICULTURA E PECUÁRIA. **O Plano Nacional de Fertilizantes**. 2022. Disponível em: <https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/insumos-agropecuarios/insumos-agricolas/fertilizantes/plano-nacional-de-fertilizantes/o-plano-nacional-de-fertilizantes/o-plano-nacional-de-fertilizantes>. Acesso em: 2 mar. 2023.
- MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Portaria GM/MS Nº 888, de 4 de Maio de 2021. Diário Oficial da União**. 2021. Disponível em: <https://www.in.gov.br/en/web/dou/-/portaria-gm/ms-n-888-de-4-de-maio-de-2021-318461562>. Acesso em: 15 fev. 2023.
- MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Resolução 2, de 18 de junho de 2021**. Define a relação de minerais estratégicos para o País, de acordo com os critérios de que trata o art. 2º do Decreto nº 10.657, de 24 de março de 2021. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/mme/pt-br/assuntos/noticias/mme-lanca-relatorio-anual-do-comite-interministerial-de-analise-de-projetos-de-minerais-estrategicos/resolucao2CTAPME.pdf>. Acesso em: 30 out. 2024.
- MIRANDA, T. L. G. D. **Reuso de efluente de esgotos domésticos na irrigação de alface (Lactuca sativa)**. 1995. Dissertação de Mestrado - UFRGS, Porto Alegre, 1995. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/238358/000202066.pdf?sequence=1>. Acesso em: 22 ago. 2023.
- MORITA, D. M.; AVILA, R. D. L.; AIDAR, F. N. Nucleação na formação de estruvita: estado da arte. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**. v. 24, n. 4, p. 637–654, 2019.
- MOSAIC FERTILIZANTES. MAP - Fosfato Monoamônico (NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>). *Em*: Ficha De Informações de Segurança de Produtos Químicos - FISPQ. [S. l.: s. n.], 2020. *E-book*. Disponível em: [https://mosaicco.com.br/fileLibrary/publicFiles/0-FISPQ\\_MAP\\_Fosfato\\_Monoam\\_nico\\_Rev.02.pdf](https://mosaicco.com.br/fileLibrary/publicFiles/0-FISPQ_MAP_Fosfato_Monoam_nico_Rev.02.pdf). Acesso em: 10 jul. 2023.
- MULDER, M. H. **Basic principles of membrane technology**. 2. eded. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ, 1996. *E-book*. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-94-009-1766-8>. Acesso em: 21 jul. 2023.
- NEOWATER. **Filtração da água por membrana: o que é como funciona**. 2022. Disponível em: <https://www.neowater.com.br/post/filtracao-membrana>. Acesso em: 19 jul. 2023.
- ODM BRASIL. **Os Objetivos de Desenvolvimento do Milênio — ODM Brasil**. Disponível em: <http://www.odmbrasil.gov.br/os-objetivos-de-desenvolvimento-do-milenio>. Acesso em: 23 jun. 2023.
- OLI SYSTEMS, INC. **OLI Studio**. 2023. Disponível em: <https://www.olisystems.com/software/oli-studio/>. Acesso em: 14 jul. 2023.
- ONU. **Data Portal: Population Division. The world's population continues to grow, but the pace of growth is slowing**. Disponível em: <https://population.un.org/dataportal/home>. Acesso em: 14 mar. 2023 a.
- ONU. **Objetivos de Desenvolvimento Sustentável | As Nações Unidas no Brasil**. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 23 jun. 2023 b.
- ORTEGA, N. M. **Phosphorus precipitation in anaerobic digestion process**. Universal-Publishers, 2006.



- OSTARA. **Nutrient Recovery Solutions**. [s. d.]. Disponível em: [http://ostara.com/wp-content/uploads/2017/03/Ostara\\_NRS\\_BROCHURE\\_170328.pdf](http://ostara.com/wp-content/uploads/2017/03/Ostara_NRS_BROCHURE_170328.pdf). Acesso em: 8 jul. 2023 a.
- OSTARA. **The Only Nutrient Recovery Solution That Prevents Digester Struvite Build-Up**. [s. d.]. Disponível em: [http://ostara.com/wp-content/uploads/2018/08/Ostara\\_WASSTRIP\\_Handout\\_170411.pdf](http://ostara.com/wp-content/uploads/2018/08/Ostara_WASSTRIP_Handout_170411.pdf). Acesso em: 8 jul. 2023 b.
- PAQUES. **PHOSPAQ TM: Recuperação Sustentável de Fósforo**. Disponível em: <https://tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2020/02/PAQUES-PHOSPAQ.pdf>. Acesso em: 7 jul. 2023.
- PASTOR, L. *et al.* A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. **Bioresource Technology**. v. 99, n. 14, p. 6285–6291, 2008.
- PEINEMANN, K. V.; NUNES, S. P. (org.). **Membranes for water treatment**. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. (Membrane technology, v. 4).
- PELEGRIN, D. C. **Microfiltração tangencial de efluente sanitário após tratamento biológico**. 2004. - UFSC, Florianópolis - SC, 2004.
- PIAIA, A. **Síntese e caracterização de membrana condutiva para tratamento de água e efluentes**. 2017. Mestrado em Engenharia Hidráulica - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3147/tde-07112017-075049/>. Acesso em: 20 jul. 2023.
- PLANALTO. **LEI nº 6.938, DE 31 DE AGOSTO DE 1981**. 1981. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/leis/L6938compilada.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L6938compilada.htm).
- PLANALTO. **LEI No 9.984, DE 17 DE JULHO DE 2000**. 2000. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/Leis/L9984compilado.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/Leis/L9984compilado.htm).
- PLANALTO. **LEI Nº 14.026, DE 15 DE JULHO DE 2020**. 2020. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm#view](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2020/lei/114026.htm#view).
- POLIDORO, J. C. **Nutrientes para a agricultura: condicionantes e tendências do uso de fertilizantes no Brasil**. EMBRAPA. 2022. Disponível em: <https://www.embrapa.br/en/visao-de-futuro/intensificacao-tecnologica-e-concentracao-da-producao/sinal-e-tendencia/nutrientes-para-agricultura-condicionantes-e-tendencias-do-uso-de-fertilizantes-no-brasil>.
- RADJENOVIĆ, J. *et al.* Membrane Bioreactor (MBR) as an Advanced Wastewater Treatment Technology. *Em: BARCELÓ, D.; PETROVIC, M. (org.). Emerging Contaminants from Industrial and Municipal Waste*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008. v. 5S/2, p. 37–101. *E-book*. Disponível em: [http://link.springer.com/10.1007/698\\_5\\_093](http://link.springer.com/10.1007/698_5_093). Acesso em: 21 jul. 2023.
- RICHARDS, L. A.; RICHARDS, B. S.; SCHAFFER, A. I. Salt and inorganic contaminant removal by renewable energy powered nanofiltration / reverse osmosis. **Journal of membrane science**. 2010.
- ROTTA, E. H. *et al.* Phosphorus recovery from low phosphate-containing solution by electrodialysis. **Journal of Membrane Science**. v. 573, p. 293–300, 2019.
- SANTOS, A. P. D. **Avaliação de tecnologias para tratamento e reúso não potável de efluentes**. 2023. Dissertação de Mestrado - UFRGS, Porto Alegre, 2023.
- SCHNEIDER, R. P.; TSUTIYA, M. T. **Membranas filtrantes para o tratamento de água, esgoto e água de reúso**. São Paulo: ABES, 2001.
- SECO, A. *et al.* Plant-wide modelling in wastewater treatment: showcasing experiences using the Biological Nutrient Removal Model. **Water Science and Technology**. v. 81, n. 8, p. 1700–1714, 2020.

- SECRETARIA GERAL DA UNIÃO. **DECRETO Nº 10.605, DE 22 DE JANEIRO DE 2021.** 2021. Disponível em: [https://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2019-2022/2021/decreto/d10605.htm](https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2019-2022/2021/decreto/d10605.htm). Acesso em: 2 mar. 2023.
- SHEIKH, M. *et al.* Efficient NH<sub>3</sub>-N recovery from municipal wastewaters via membrane hybrid systems: Nutrient-Energy-Water (NEW) nexus in circular economy. **Chemical Engineering Journal**. v. 465, 2023.
- SIMOES, F. *et al.* The role of pH on the biological struvite production in digested sludge dewatering liquors. **Scientific Reports**. v. 8, n. 1, p. 7225, 2018.
- SKOOG *et al.* **Fundamentos de química analítica**. 8. ed. THOMSON, 2006. *E-book*. Disponível em: [https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA\\_ANALITICA\\_SKOOG.pdf](https://www.inesul.edu.br/site/documentos/QUIMICA_ANALITICA_SKOOG.pdf). Acesso em: 25 jul. 2023.
- SMOL, M. Transition to Circular Economy in the Fertilizer Sector—Analysis of Recommended Directions and End-Users’ Perception of Waste-Based Products in Poland. **Energies**. v. 14, n. 14, p. 4312, 2021.
- SMOL, M.; ADAM, C.; KRÜGER, O. Use of nutrients from wastewater for the fertilizer industry - approaches towards the implementation of the circular economy (CE). **Desalination and Water Treatment**. v. 186, p. 1–9, 2020.
- SNIS. **Diagnóstico anual de Água e Esgoto 2021 (ano de referência 2020)**. Ministério do Desenvolvimento Regional; Secretaria Nacional de Saneamento, 2022a. Disponível em: <http://antigo.snis.gov.br/diagnostico-anual-agua-e-esgotos>.
- SNIS. **Glossário de informações - água e esgotos**. 2020. Disponível em: [http://antigo.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2020/Glossario\\_Informacoes\\_AE2020.pdf](http://antigo.snis.gov.br/downloads/diagnosticos/ae/2020/Glossario_Informacoes_AE2020.pdf).
- SNIS. **SNIS - Série Histórica**. 2022b. Disponível em: <http://app4.mdr.gov.br/serieHistorica/#>.
- SOARES, A. *et al.* Nutrients recovery from wastewater streams. *Em*: LEMA, J. M.; SUAREZ, S. (org.). **Innovative Wastewater Treatment & Resource Recovery Technologies : Impacts on Energy, Economy and Environment**. IWAed. IWA Publishing, 2017. p. 369–398.
- SOBRINHO, PEDRO ALEM; TSUTIYA, MILTON TOMOYUKI. **Coleta e Tratamento de Esgoto Sanitário**. São Paulo: Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária. Escola Politécnica. USP, 2000. *E-book*. Disponível em: <https://dokumen.tips/documents/livro-coleta-e-tratamento-de-esgoto-sanitario.html>. Acesso em: 24 jun. 2023.
- SOUZA, C. C. de. **Simulação da operação de uma estação de tratamento de esgotos por lodos ativados com o modelo IWA-ASM3 (Activated Sludge Model n. 3) a partir de dados de monitoramento**. 2021. Dissertação de Mestrado - UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DOS SINOS - UNISINOS, São Leopoldo - RS, 2021. Disponível em: <http://www.repositorio.jesuita.org.br/handle/UNISINOS/9738>. Acesso em: 29 jun. 2023.
- STOWA. **SPODOFOS: WITTE FOSFOR PRODUCTIE UIT SLIBVERBRANDINGSASSEN**. 2021. Disponível em: <https://www.stowa.nl/sites/default/files/2022-07/STOWA%202021%2057%20WEB.pdf>.
- SUN, L. *et al.* Struvite purity prediction by response surface methodology and chemical equilibrium modeling combination. **Environmental Technology & Innovation**. v. 29, p. 103016, 2023.
- TORRE, A. **Selección de alternativas de tratamiento para EDARs de gran escala en megaciudades del Sur Global: Un marco decisional que engloba herramientas de**

- simulación, metodologías de ciclo de vida y análisis multicriterio.** 2022. - Universitat Politècnica de València, Espanha, 2022. Disponível em: <http://polipapers.upv.es/index.php/IA/article/view/3293>. Acesso em: 10 jul. 2023.
- UNIÃO EUROPEIA. **Regulamento (UE) 2024/1252 do Parlamento Europeu e do Conselho de 11 de abril de 2024.** Estabelece um regime para garantir um aprovisionamento seguro e sustentável de matérias-primas críticas e que altera os Regulamentos (UE) n.o 168/2013, (UE) 2018/858, (UE) 2018/1724 e (UE) 2019/1020. 2024. Disponível em: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=OJ%3AL\\_202401252](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/HTML/?uri=OJ%3AL_202401252). Acesso em: 30 out. 2024.
- UTEXAS. **Hydrogeochemical Modeling with PHREEQC.** Disponível em: [http://www.geo.utexas.edu/courses/376m/PHREEQC%20Files/get\\_goin.pdf](http://www.geo.utexas.edu/courses/376m/PHREEQC%20Files/get_goin.pdf). Acesso em: 14 jul. 2023.
- VANEECKHAUTE, C. *et al.* Development, implementation, and validation of a generic nutrient recovery model (NRM) library. **Environmental Modelling & Software.** v. 99, p. 170–209, 2018.
- VENZKE, C. D. *et al.* Avaliação das tecnologias osmose reversa e eletrodialise reversa em uma estação de tratamento de água. **XIII Congresso Nacional de Meio Ambiente.** n. 1, 2016. Disponível em: [http://www.meioambientepocos.com.br/anais-2016/430.AVALIAÇÃO DAS TECNOLOGIAS OSMOSE REVERSA E ELETRODIÁLISE REVERSA EM UMA ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ÁGUA.pdf](http://www.meioambientepocos.com.br/anais-2016/430.AVALIAÇÃO%20DAS%20TECNOLOGIAS%20OSMOSE%20REVERSA%20E%20ELETRODIÁLISE%20REVERSA%20EM%20UMA%20ESTAÇÃO%20DE%20TRATAMENTO%20DE%20ÁGUA.pdf).
- VIEIRA, P. A. *et al.* **Geopolítica do alimento: o brasil como fonte estratégica de alimentos para a humanidade.** 2019. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1114767/geopolitica-do-alimento-o-brasil-como-fonte-estrategica-de-alimentos-para-a-humanidade>.
- VINGERHOETS, R. *et al.* Detailed nitrogen and phosphorus flow analysis, nutrient use efficiency and circularity in the agri-food system of a livestock-intensive region. **Journal of Cleaner Production.** v. 410, p. 137278, 2023.
- VON SPERLING, M. **Estudos e modelagem da qualidade da água de rios.** 2. ed. ufmg, 2014. v. 7
- VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos.** 4. ed. ufmg, 2018. p. 472
- WANG, L. K. *et al.* (org.). **Membrane and Desalination Technologies.** Totowa, NJ: Humana Press, 2011. *E-book.* Disponível em: <http://link.springer.com/10.1007/978-1-59745-278-6>. Acesso em: 25 jul. 2023.
- WANG, J. *et al.* Selection of cost-effective magnesium sources for fluidized struvite crystallization. **Journal of Environmental Sciences.** v. 70, p. 144–153, 2018.
- WHO. **Planeamento da segurança do saneamento.** 2016. Disponível em: <https://apps.who.int/iris/bitstream/handle/10665/171753/9789248549243-por.pdf?sequence=5>.
- WU, H.; VANEECKHAUTE, C. Nutrient recovery from wastewater: A review on the integrated Physicochemical technologies of ammonia stripping, adsorption and struvite precipitation. **Chemical Engineering Journal.** v. 433, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894721052384>.
- ZHANG, Z. *et al.* Effect of saline water ionic strength on phosphorus recovery from synthetic swine wastewater. **Journal of Environmental Sciences.** v. 113, p. 81–91, 2022.

## 9 APÊNDICES

### 9.1 PROCEDIMENTO DE ESTIMATIVA PARA ELABORAÇÃO DO ESGOTO SECUNDÁRIO SINTÉTICO

#### 9.1.1 Compilação dos dados das Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs) gaúchas, os quais continham dados de Nitrogênio e Fósforo.

Foram registradas as médias dos seguintes dados das seguintes ETEs presentes no Rio Grande do Sul: (1) ETE Esteio-Sapucaia, (2) ETE Freeway – Cachoeirinha; (3) ETE Granja Esperança - Cachoeirinha; (4) ETE Guaíba - Guaíba; (5) ETE Mato Grande - Canoas; (6) ETE Parque dos Anjos – Gravataí. Os períodos temporais de registro abarcaram no mínimo 1 ano, entre janeiro de 2018 e dezembro de 2023.

Dos dados obtidos para cada ETE, fez-se então, conforme apresentado na Tabela 23, o registro médio de cada parâmetro disponibilizado: Temperatura (°C), pH, Sólidos Sedimentáveis (mg/L), DQO (mg/L O<sub>2</sub>), DBO<sub>5</sub> (mg/L), OD, Escherichia coli (NMP/100 mL), Sólidos Suspensos Totais - SST (mg/L), "Nitrogênio Amoniacal, (mg/L N / NH<sub>3</sub>)", Fósforo Total (mg/L P), "Óleos e Graxas - OG (mg/L)". Na Tabela 23, "Afluente" significa o esgoto bruto que entra na Estação de Tratamento de Esgotos (ETE) para ser tratada, enquanto "Efluente" é o esgoto secundário, ou seja, o esgoto já tratado pela ETE e pronto para ser descartado ao meio ambiente.

Destes dados, os de interesse para a pesquisa são "Nitrogênio Amoniacal, (mg/L N / NH<sub>3</sub>)" e "Fósforo Total (mg/L P)". Desta forma, além da média, para estes parâmetros também se fez a média, a mediana e o desvio padrão.

Tabela 23: Dados compilados por ETE

Nome da ETE	ETE Esteio-Sapucaia		ETE Freeway – Cachoeirinha		ETE Granja Esperança - Cachoei.		ETE Guaíba - Guaíba		ETE Mato Grande - Canoas		ETE Parque dos Anjos - Gravataí	
Período de Monitoramento	Jan/2018 a Dez/2022		Jan/2018 a Dez/2022		Jan/2017 a Dez/2020		Jan/2018 a Dez/2022		Jan/2018 a Dez/2023		Jan/18 a Dez/23	
Ponto de Monitoramento	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente	Afluente	Efluente
Temperatura (°C)	22	21	23	22	23	23	22	20	23	23	22	22
PH	6,9	7,0	7,3	8,3	7,0	7,3	6,9	6,9	7,4	7,2	7,0	7,7
Sólidos Sedimentáveis (mL/L)	2,07	0,10	0,66	<0,1	75,29	31,02	0,80	0,10	1,47	2,59	0,46	<0,1
DQO (mg/L O <sub>2</sub> )	839	63	178	131	139	66	136	35	295	36	250	192
DBO5 (mg/L O <sub>2</sub> )	164,2	6,3	79,0	11,0	29,6	7,0	60,0	<0,7	134,2	<2,0	91,7	13,8
OD	-	-	-	5,4	-	-	-	-	-	4,9	-	6,7
Escherichia coli (NMP/100 mL)	4.087.728	16.780	4.403.689	1.626	4.964.328	177.518	777.758	115	5.849.091	87.110	5.299.549	2.859
Sólidos Suspensos Totais - SST (mg/L)	594	<23	77	66	75	32	52	<13	142	14	78	59
<b>Nitrogênio Amoniacal (mg/L N / NH<sub>3</sub>)</b>	<b>34,59</b>	<b>15,61</b>	<b>22,22</b>	<b>8,43</b>	<b>19,00</b>	<b>18,17</b>	<b>19,57</b>	<b>&lt;1,5</b>	<b>41,37</b>	<b>5,56</b>	<b>27,19</b>	<b>9,97</b>
Média	34,59	15,61	22,22	8,43	19,00	18,17	19,57	1,46	41,37	5,56	27,19	9,97
Mediana	28,00	15,00	23,00	6,10	19,00	19,00	19,00	1,40	38,00	3,40	26,00	8,70
desvio padrão amostral	20,19	14,74	7,81	6,28	5,90	5,03	9,17	0,15	29,91	5,33	6,55	5,30
<b>Fósforo Total (mg/L P)</b>	<b>6,11</b>	<b>1,50</b>	<b>2,60</b>	<b>2,73</b>	<b>2,56</b>	<b>1,85</b>	<b>2,26</b>	<b>&lt;0,03</b>	<b>4,58</b>	<b>0,76</b>	<b>11,24</b>	<b>8,03</b>
Média	6,11	1,50	2,60	2,73	2,56	1,85	2,26	0,03	4,58	0,76	11,24	8,03
Mediana	3,30	1,60	2,85	2,40	2,40	1,90	2,10	0,02	4,60	0,66	8,15	7,85
desvio padrão amostral	9,34	1,06	0,77	0,86	0,98	0,64	0,94	0,02	2,23	0,58	9,65	1,79
<b>Óleos e Graxas OG (mg/L)</b>	<b>36,31</b>	<b>&lt;10</b>	<b>12,75</b>	<b>&lt;10</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>-</b>	<b>24,55</b>	<b>&lt;10</b>	<b>15,00</b>	<b>&lt;10</b>

Feito este compilado por ETE, procedeu-se então para um compilado geral das ETEs, anotando-se o menor e o maior valor da compilação de cada ETE para cada um dos parâmetros de interesse, conforme mostra a Tabela 24. Desta forma, obteve-se o valor médio de referência de 9,87 mg/L para Nitrogênio amoniacal e 2,5 mg/L para o fósforo.

Tabela 24: Compilado total das ETEs

Parâmetro	Menor valor	Média	Maior valor
N <sub>amoniacal</sub>	<1,5	<b>9,87</b>	41,37
P <sub>tot</sub>	<0,03	<b>2,5</b>	11,2
pH	6,9	7,4	8,3

### 9.1.2 Compilação de dados na literatura, comparação com os dados das 6 ETEs e elaboração de um fator de correção, seguida de ajuste dos valores

Fez-se então a busca por demais possíveis íons na literatura, e se elaborou uma planilha comparativa destes dados com os de referência para N e P obtidos pelas seis ETEs (Figura 30). A CONAMA 430 foi utilizada principalmente quando não foram encontrados dados na literatura. Fora isso, a CONAMA 430 também foi considerada em casos onde a literatura apontava limites máximos e mínimos dentro dos limites estabelecidos por Metcalf e Von Sperling. As referências de literatura utilizadas nos cálculos são as seguintes: (Albornoz *et al.*, 2019; Bezerra *et al.*, 2021; CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, 2011; Kramer *et al.*, 2020; Metcalf; Eddy, 2016; MIRANDA, 1995; Souza, 2021; Von Sperling, 2018)

A obtenção dos valores médios de cada parâmetro presente na planilha da Figura 30 foi feita utilizando os valores selecionados nas células preenchidas da cor verde. As células preenchidas de laranja são as células utilizadas como referencial para a elaboração do fator de correção. O coeficiente de correção é uma média dos fatores de multiplicação, conforme descrito no procedimento abaixo, para sua elaboração:

1. *Fator de multiplicação N* =  $\frac{\text{Média 6 ETEs locais (parâmetro: Amônia)}}{\text{Valores médios (parâmetro: Amônia)}}$
2. *Fator de multiplicação P* =  $\frac{\text{Média 6 ETEs locais (parâmetro: Ptot)}}{\text{Valores médios (parâmetro: Ptot)}}$
3. *Coeficiente de correção* =  $\frac{(\text{Fator de multiplicação N})+(\text{Fator de multiplicação P})}{2}$

O ajuste dos valores finais foi feito pela multiplicação individual dos “valores médios” com o “coeficiente de correção”.

Figura 30: Planilha comparativa de dados, fator de multiplicação utilizado e valores ajustados.

		ETES locais			Literatura								
Fonte		Seis ETEs (mg/L) locais			Metcalf (mg/L)		Von Sperling		CONAMA 430	Artigo - Bezerra 2021			
Origem do Efluente 2°		Diversas			Diversas		Diversas		*n.a.	ETE em Mossoró-RN			
Tramento		aeróbio e/ou anaeróbio			preliminar apenas		preliminar apenas			aeróbio			
Tipo de dado		Menor valor	Média	Maior valor	Faixa	Típico	Faixa	Típico		Unidade	Média	Desvio Padrão	
NPK	N	Ntot	-	-	-	23-69	35	35 – 60	45	-			
		Amônia	<1,5	9,87	41,37	10 – 29	14	20 – 35	25	20			
		Nitrito	-	-	-	0	0	≈ 0	≈ 0	-			
		Nitrato	-	-	-	0	0	0 – 1	≈ 0	-	mg/L	29,16	3,5
	P	NTK	-	-	-	-	-	-	-	-			
		fosfato	-	-	-	-	-	-	-	-			
		P tot	<0,03	2,48	11,24	3,7-11	5,6	4 – 15	7	-	mg/L	7,85	4,27
		P org	-	-	-	2,1-6,3	3,2	1 – 6	2	-			
	K	P inorg	-	-	-	1,6-4,7	2,4	3 – 9	5	-			
K+		-	-	-	11 – 32	16	-	-	-	mmol/L	1,09	0,14	
		-	-	-	-	-	-	-	-				
ÂNIONS	cloreto	-	-	-	39-118	59	-	-	-	mmol/L	4,45	0,53	
	Sulfato	-	-	-	24-72	36	-	-	-				
	Sulfeto	-	-	-	-	-	-	-	1				
	Fluoreto	-	-	-	0,24-0,53	-	-	-	10				
	Selênio	-	-	-	-	-	-	-	0,3				
	Iodo	-	-	-	-	-	-	-	-				
	Carbonatos	-	-	-	0-13	-	-	-	-	mmol/L	0	0	
	Bicarbonatos	-	-	-	60-121	-	-	-	-	mmol/L	3,81	2,54	
	Aldeído	-	-	-	-	-	-	-	-				
CÁTIONS	Ca2+	-	-	-	8 -18	-	-	-	-	mmol/L	2,92	0,91	
	Mg2+	-	-	-	4 -13	-	-	-	-	mmol/L	1,33	0,6	
	Na+	-	-	-	47-84	-	-	-	-	mmol/L	5,02	0,65	
	Fe	-	-	-	-	-	-	-	15				
	Mn	-	-	-	0,24-0,53	-	-	-	1				
	Zn	-	-	-	-	-	-	-	5				
	Cobre	-	-	-	-	-	-	-	1				
	Molibdênio	-	-	-	-	-	-	-	-				
	Níquel	-	-	-	-	-	-	-	2				
	Cobalto	-	-	-	-	-	-	-	-				
	Boro	-	-	-	0,11-0,24	-	-	-	5				
	Alumínio	-	-	-	0,11-0,24	-	-	-	-				
	Cromo	-	-	-	-	-	-	-	1				
	OUTROS	Silício ou Sílica (SiO2)				2,4 - 13							
H2O													
OH													
C													
O													
H													
Alcalinidade (mgCaCO3/L)				74-145		100 – 250	200						
pH	6,88	7,39	8,27			6,7 – 8,0	7						

Literatura										Fator de multiplicação NH <sub>3</sub>		0,49	
										Fator de multiplicação P		0,33	
Fonte	Albornoz 2019			Souza 2021			Miranda 1995	KRAMER et al. (2020)	Média fatores			0,41	
Origem do Efluente 2°	ETE tramandai/RS			ETE São João Navegantes/RS			ETE/IAPI - RS	Efluente sintético	Valores médios			Valores ajustados	RESULTADO
Tramento	aeróbio			aeróbio			anaeróbio						
Tipo de dado	Concentração (mg/L)	Desvio Padrão	Média	Mediana	Desvio Padrão		Composição do Efluente Sintético						
NPK	N	Ntot		22,32	24,12	14,70		0,8 g·L <sup>-1</sup> de alg	34,71	14,36			
		Amônia	37,04	0,02	24,72	17,94	49,19	1 mM NaCl	20,00	8,27	8,27		
		Nitrito	21,66	0,01	0,01	0,01	0,00	1 mM NaHCO <sub>3</sub>	0,01	0,00			
		Nitrato	171,89	0,03	3,29	0,22	4,92	3 mM CaCl <sub>2</sub>	16,23	6,71	6,71		
	P	NTK		217,53	43,04	766,70			43,04				
		fosfato	33,49	0,01					-				
		P tot							7,43	3,07	3,07		
K	P org							-					
	P inorg							-					
	K+	31,59	0,01					16	6,62	6,62			
ANÍOS	cloreto	114,72	0,01				Cl (mg/L)	247,8	136,13	56,32	56,32		
	Sulfato	36,07	0,02					36,04	14,91	14,91			
	Sulfeto							1	0,41				
	Fluoreto	0,9	0,03					0,53	0,22	0,22			
	Selênio							0,3	0,12	0,12			
	Iodo												
	Carbonatos							4,33	1,79	1,79			
	Bicarbonatos						HCO <sub>3</sub> (mg/L)	61	118,60	49,07	49,07		
Aldeído						HCO (mg/L)	800	800	330,98				
CÁTIONS	Ca <sup>2+</sup>	20,16	0,01				Ca (mg/L)	Ca (mg/L)	19,08	7,89	7,89		
	Mg <sup>2+</sup>	5,61	0,02					13,73	5,68	5,68			
	Na <sup>+</sup>	108,06	0,01				Na (mg/L)	846	88,63	36,67	36,67		
	Fe							15	6,21	6,21			
	Mn							0,53	0,22	0,22			
	Zn					0,088		2,544	1,05	1,05			
	Cobre					0,47		0,735	0,30	0,30			
	Molibdênio							-					
	Níquel							2	0,83	0,83			
	Cobalto							-					
	Boro							0,175	0,07				
	Alumínio							0,175	0,07	0,07			
	Cromo					1,38		1,19	0,49	0,49			
OUTROS	Silício ou Sílica (SiO <sub>2</sub> )							7,7	3,19				
	H <sub>2</sub> O												
	OH												
	C												
	O												
H													
Alcalinidade								200	82,74				
e (mCaCO <sub>3</sub> )													
pH								7,20	7,20	7,20			

LEGENDAS: Valores selecionados para ajuste MÉDIA MEDIANA IGUAL A UM DOS VALORES DA TABELA

Valores considerados no cálculo da coluna "Valores médios", após ser calculado o fator multiplicador.

\*n.a. = não se aplica



## 9.2 ORGANIZAÇÃO DOS ENSAIOS DE MEMBRANAS NO EQUIPAMENTO 1

Tabela 25: Organização dos ensaios de membranas conforme a posição de cada membrana nos módulos do Equipamento 1

Efluente sintético 1x concentrado (ou seja, não concentrado)							
Data em que as membranas foram colocadas	08/11/2023	1° Ensaio		06/12/2023	2° Ensaio (duplicata)		
		Posição no aparelho	Membrana		Posição no aparelho	Membrana	
			1	NF90		1	NF90
			2	BW30		2	NF90
			3	NF270		3	NF270
			4	BW30		4	BW30
Efluente sintético 15x concentrado							
	08/12/2023	1° Ensaio		12/12/2023	2° Ensaio (duplicata)		
		Posição no aparelho	Membrana		Posição no aparelho	Membrana	
			1	NF90		1	NF90
			2	NF270		2	BW30
			3	NF270		3	NF270
			4	BW30		4	BW30
Efluente sintético 30x concentrado							
	19/12/2023	1° Ensaio		20/12/2023	2° Ensaio (duplicata)		
		Posição no aparelho	Membrana		Posição no aparelho	Membrana	
			1	NF90		1	NF90
			2	NF90		2	BW30
			3	NF270		3	NF270
			4	BW30		4	BW30

**Quantidade de membranas: NF90 = 11; NF270=10; BW30=11.**

Ao longo dos ensaios no Equipamento 1, conforme a Tabela 25, membrana NF90 e a BW30 foi utilizada 11 vezes, enquanto a NF270 foi utilizada 10 vezes. Considerando as duplicatas e as posições diversas na qual cada tipo de membrana foi posta em cada um dos ensaios (efluente não concentrado, 15x concentrado e 30x concentrado), houve no mínimo duplicatas para cada membrana em cada tipo de efluente.

### 9.3 PERMEABILIDADES E FATORES DE CONCENTRAÇÃO VOLUMÉTRICOS POR SANDUÍCHE DE MEMBRANA BW30 (EQUIPAMENTO 2)

Figura 31: Permeabilidade Hidráulica do sanduíche de membrana 1

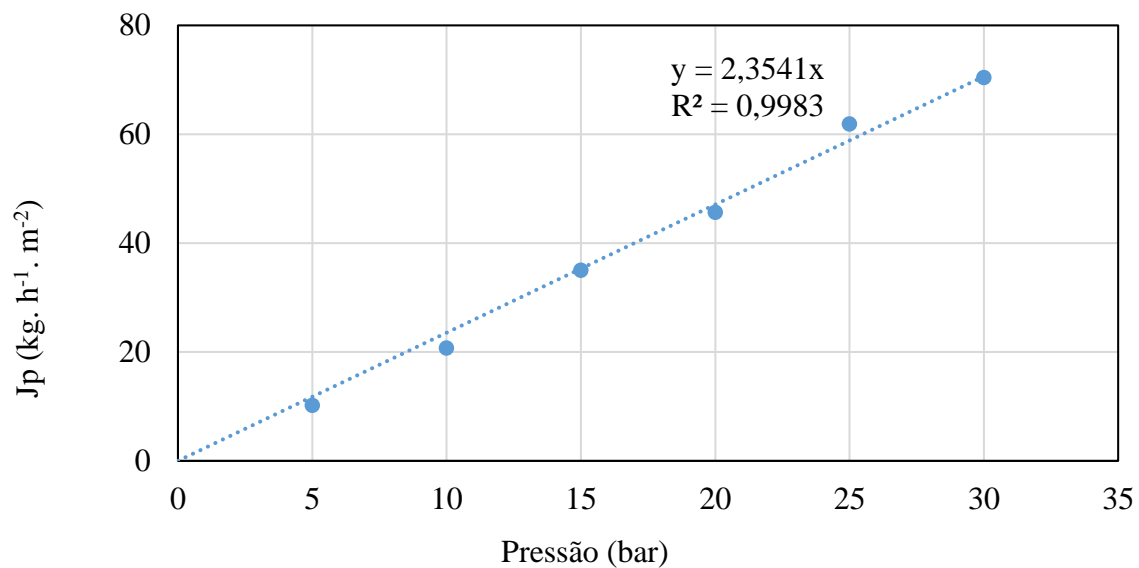


Figura 32: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 2

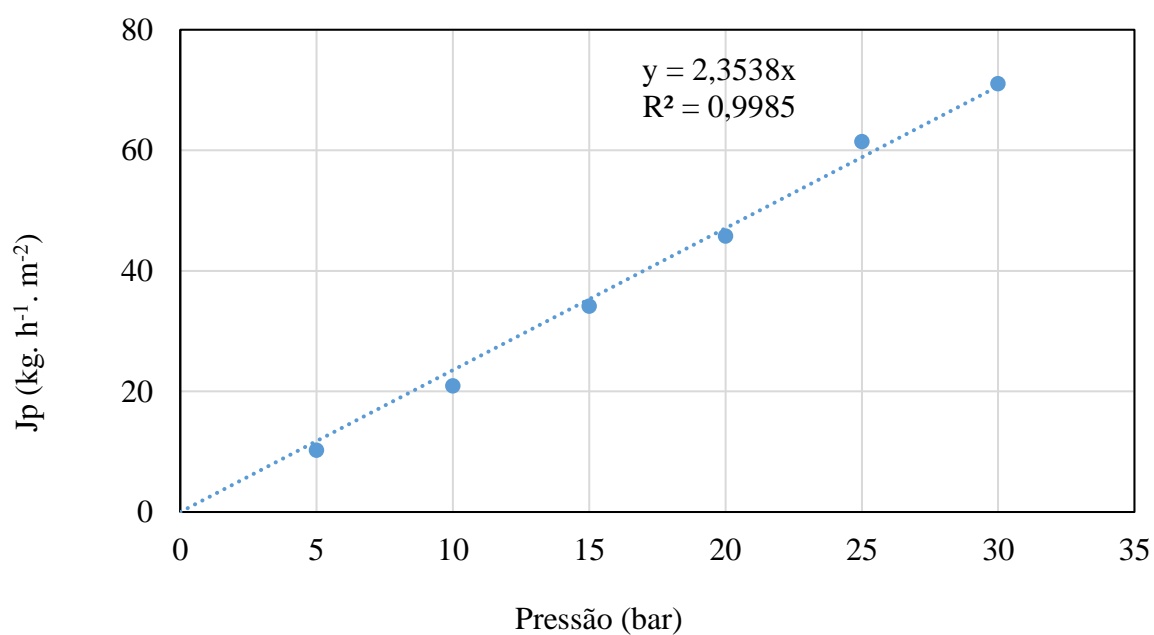


Figura 33: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 3

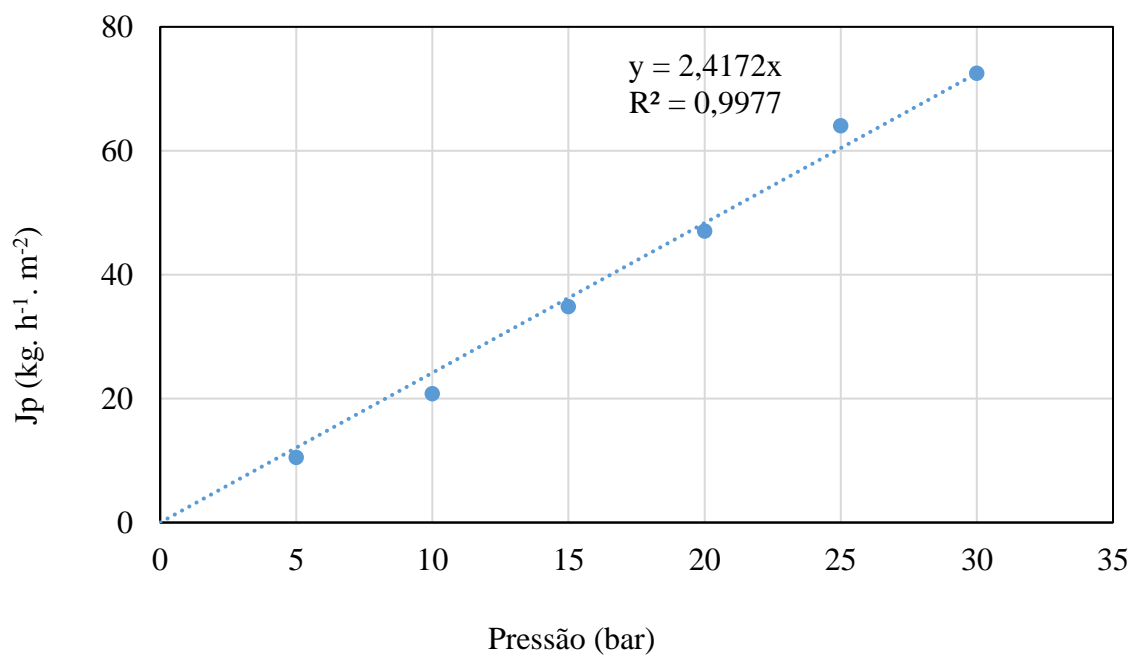


Figura 34: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 4

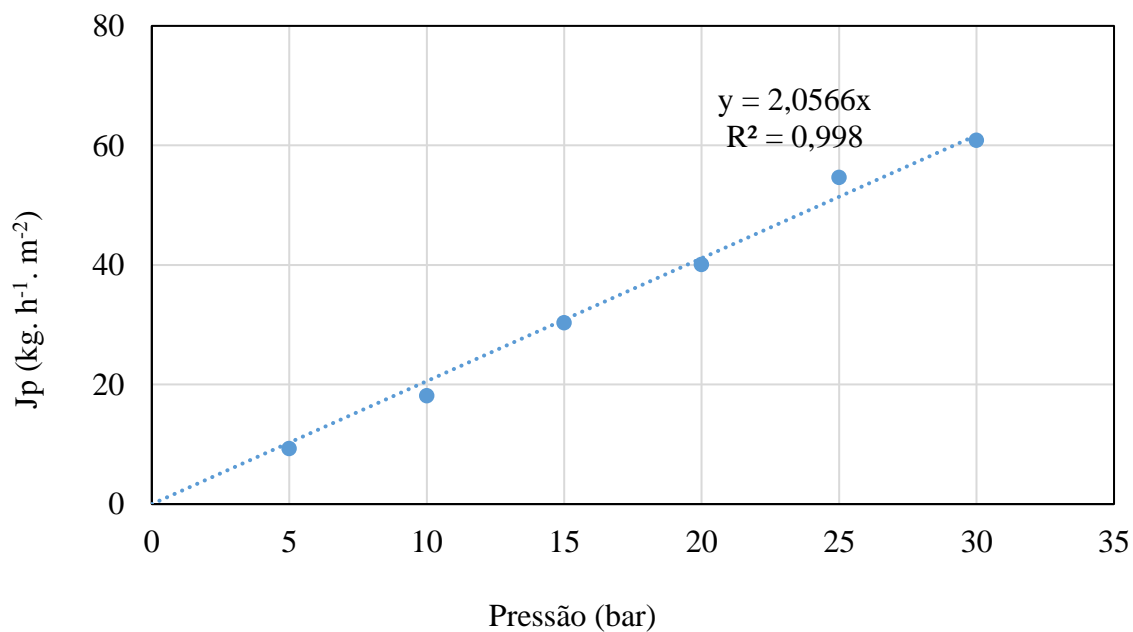


Figura 35: Permeabilidade hidráulica do sanduíche de membrana 5

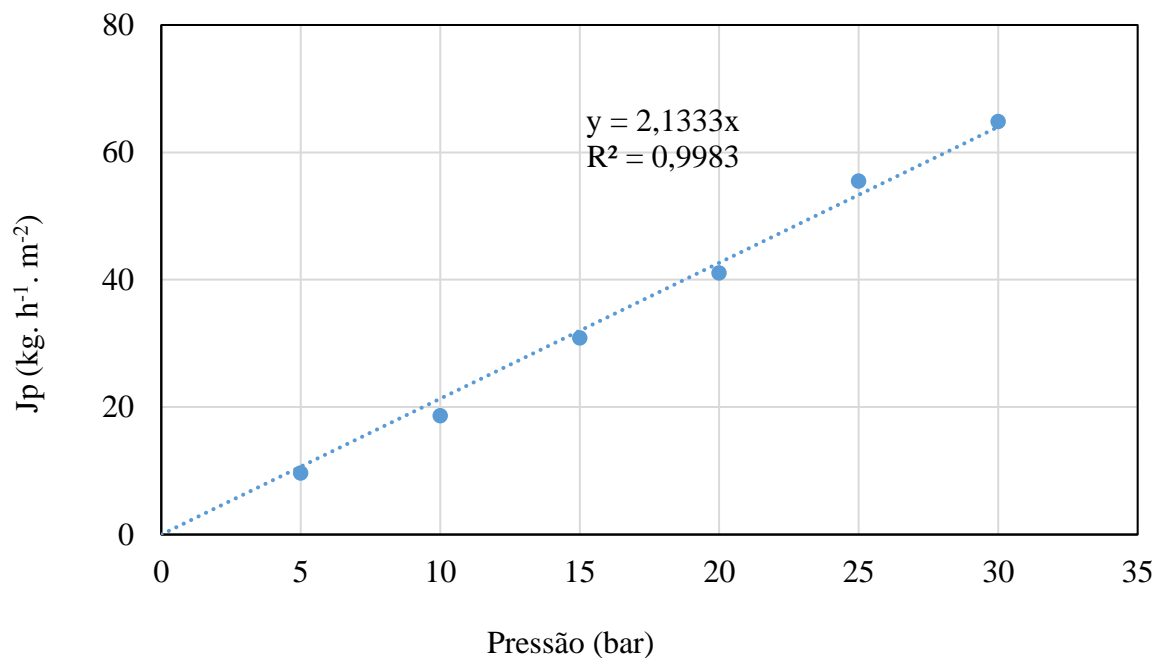


Tabela 26: Fluxo de permeado e desvio padrão de cada sanduíche de membrana

SANDUÍCHE DE MEMBRANA	Pressão (bar)	30	25	20	15	10	5
1	Fluxo médio (kg/h/m <sup>2</sup> )	70,4	61,9	45,6	35,0	20,7	10,2
	Desvio	1,4	1,3	1,9	1,6	1,2	0,4
2	Fluxo médio (kg/h/m <sup>2</sup> )	71,1	61,4	45,8	34,1	20,9	10,2
	Desvio	1,5	1,9	1,1	1,6	1,7	0,5
3	Fluxo médio (kg/h/m <sup>2</sup> )	72,5	64,0	47,0	34,8	20,8	10,5
	Desvio	0,4	0,4	1,6	1,5	1,3	0,5
4	Fluxo médio (kg/h/m <sup>2</sup> )	60,9	54,7	40,1	30,4	18,2	9,3
	Desvio	1,2	1,2	1,3	1,6	1,2	0,4
5	Fluxo médio (kg/h/m <sup>2</sup> )	64,9	55,5	41,1	30,9	18,7	9,7
	Desvio	2,4	0,7	1,5	1,6	1,2	0,5

#### 9.4 PRECIPITAÇÃO DE ESTRUVITA SINTÉTICA DE ALTA PUREZA

A solução para este ensaio foi elaborada tendo por base a proporção estequiométrica dos constituintes da estruvita ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de Mg:P:N igual a 1:1:1 e meio alcalino ajustado por meio do hidróxido de sódio (NaOH), em temperatura ambiente de aproximadamente 25°C.

Considerando que os macronutrientes, ou seja, os nutrientes mais demandados em uma cultura agrícola são nitrogênio, fósforo e potássio (NPK), optou-se por elaborar uma mistura que utilizasse tais nutrientes, mantendo, contudo, a proporção estequiométrica P:N = 1:1.

Dessa forma, seguindo os trabalhos de MEIRA (2020) e CASTRO (2015), os quais utilizaram fosfato de potássio ( $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ) e cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) como principais fontes de NPK, utilizou-se tais reagentes para a elaboração do efluente. Estes reagentes também foram escolhidos por se observar que as proporções de potássio estipuladas como valor típico por METCALF; EDDY (2016, p. 213) são maiores que as de fósforo total para um esgoto sanitário.

Sendo assim, foi calculado as concentrações de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e de diferentes reagentes a base de magnésio: cloreto de magnésio hexahidratado ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), sulfato de magnésio heptahidratado ( $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) e hidróxido de magnésio ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ). As concentrações de  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e do reagente a base de magnésio foram calculadas para 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350 e 400 mg/L de fósforo.

A Tabela 27 apresenta as concentrações, em mg/L, utilizando diferentes possibilidades de reagentes a base de magnésio:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , ou  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Tabela 27. Concentrações de P na mistura  $\text{K}_2\text{HPO}_4 + \text{NH}_4\text{Cl}$ , e possíveis reagentes de Mg.

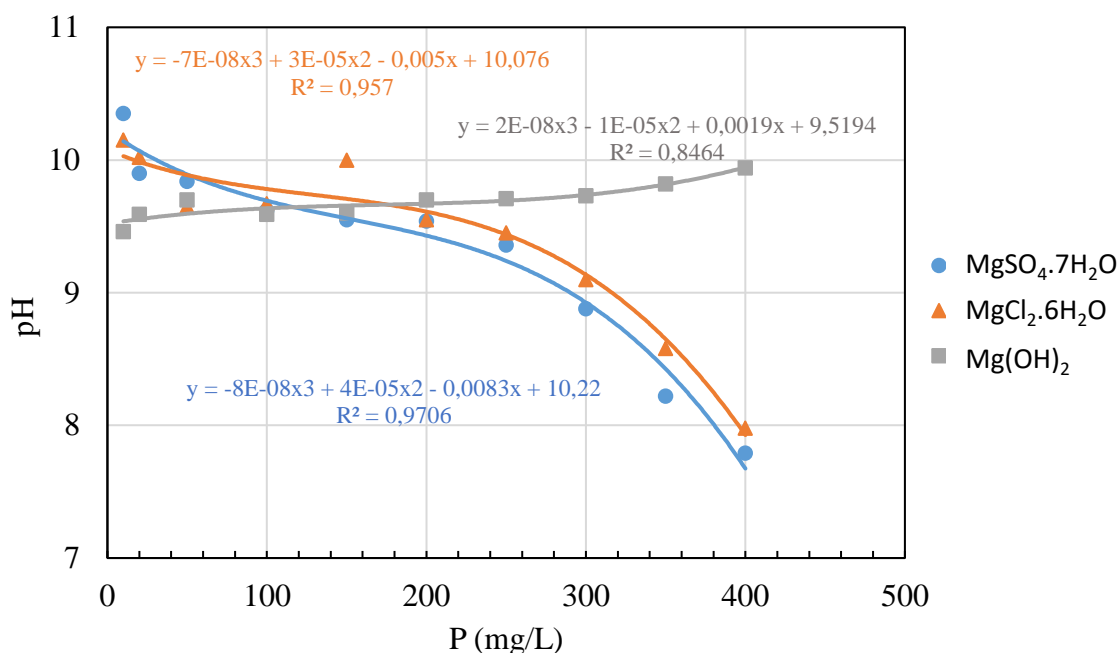
<b>mg P (mg/L)</b>	<b><math>\text{K}_2\text{HPO}_4</math> (mg/L)</b>	<b><math>\text{NH}_4\text{Cl}</math> (mg/L)</b>	<b><math>\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math> (mg/L)</b>	<b><math>\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}</math> (mg/L)</b>	<b><math>\text{Mg}(\text{OH})_2</math> (mg/L)</b>
<b>10</b>	56,10	17,10	65,13	79,31	19,34
<b>20</b>	113	34,20	131	159	38,83
<b>50</b>	281	85,48	326	397	96,77
<b>100</b>	561	171	652	794	194
<b>150</b>	841	256	977	1190	290
<b>200</b>	1123	342	1303	1587	387
<b>250</b>	1103	427	1629	1984	484
<b>300</b>	1684	513	1955	2381	581
<b>350</b>	1964	598	2281	2777	677
<b>400</b>	2245	684	2606	3174	774

A Tabela 27 foi utilizada como base, para elaboração dos ensaios de precipitação utilizando diferentes fontes de magnésio e variadas concentrações de fósforo no efluente. O pH

foi medido do início ao fim do experimento e os resultados destes ensaios estão presentes na Figura 36.

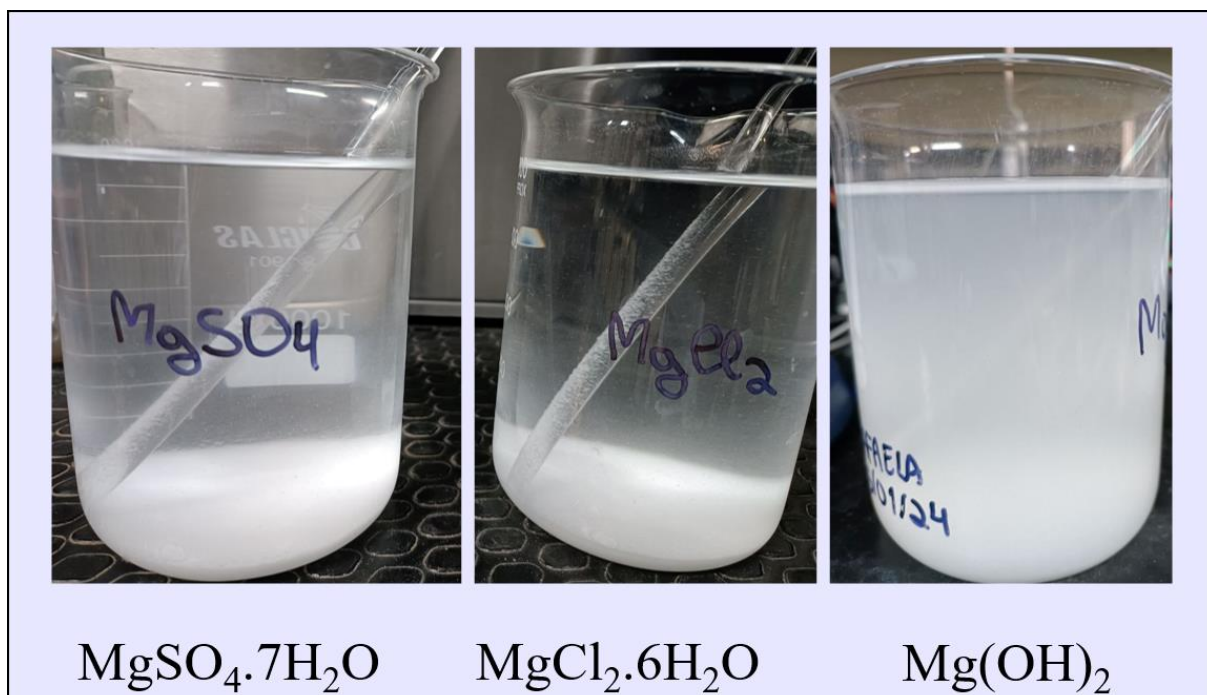
Por meio da Figura 36 é possível observar que o pH tende a subir levemente com a adição de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . O mesmo não ocorre no caso dos outros dois reagentes a base de magnésio elencados ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Figura 36: Variação do pH com a adição de reagentes



Esse teste também possibilitou a análise empírica do processo de formação dos flocos. A partir desta análise, estimou-se que uma concentração mínima de fósforo a qual gerasse quantidades viáveis de precipitado para análise seria de 150 mg/L de P. Na Figura 36, este momento marca também o ponto de inflexão das curvas de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , onde ocorre a queda mais acentuada do pH e relaciona também ao aumento do processo de precipitação. Os diferentes reagentes influíram também no aspecto da reação de precipitação após 10 min de repouso (Figura 40), sendo que os reagentes  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  produziram resultados similares entre si e o  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , destoante. O tempo necessário para a decantação da solução com  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  foi maior que as duas anteriores, sendo portanto deixado por 24h em repouso antes de se realizar a filtração e secagem.

Figura 37: Final do ensaio de precipitação (400mg/L P), após decorridos 10 minutos de repouso.



O cristalograma de todos os precipitados apresentou amostras cristalinas (Figura 38 a Figura 40), com pureza de 99% de estruvita ou maior. Apesar do maior tempo necessário para decantação, o precipitado de  $Mg(OH)_2$  foi o selecionado para a continuidade desta pesquisa em detrimento dos demais ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$  e  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) devido à sua característica adicional de regulação do pH.

Uma massa de 500g de  $Mg(OH)_2$  foi adquirido por R\$ 58,00 no ano de 2023, não contabilizando o frete. Quando se pensa em escalonamento de projeto, há que se ponderar, portanto, questões de custo. Dessa forma, haveria que se averiguar a possibilidade de redução dessa despesa por meio de negociações com fornecedores. Em geral, em processos escalonados, onde envolve a compra de maiores quantidades de produto, é possível que haja redução de custo unitário. Nada impede, contudo, de serem utilizados reagentes a base de magnésio alternativos aos tradicionais com o intuito de reduzir tal pecúnia.

Figura 38: Gráfico cristalográfico obtido do DRX para o precipitado da solução com adição de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  com identificação dos picos utilizando o método de Rachinger para o “Strip K-Alpha2”.

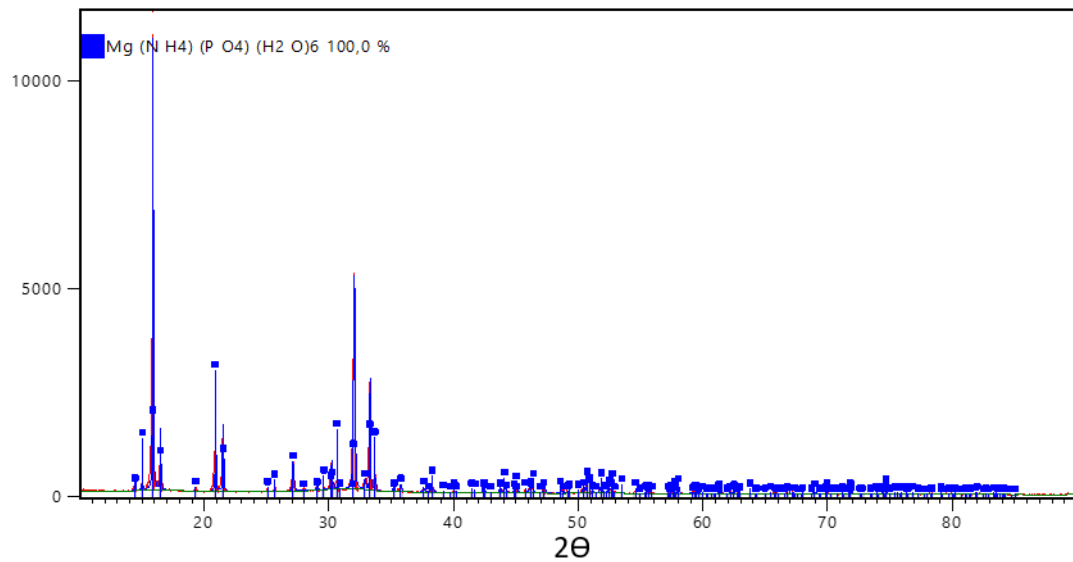


Figura 39: Gráfico cristalográfico obtido do DRX para o precipitado da solução com adição de  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  com identificação dos picos utilizando o método de Rachinger para o “Strip K-Alpha2”.

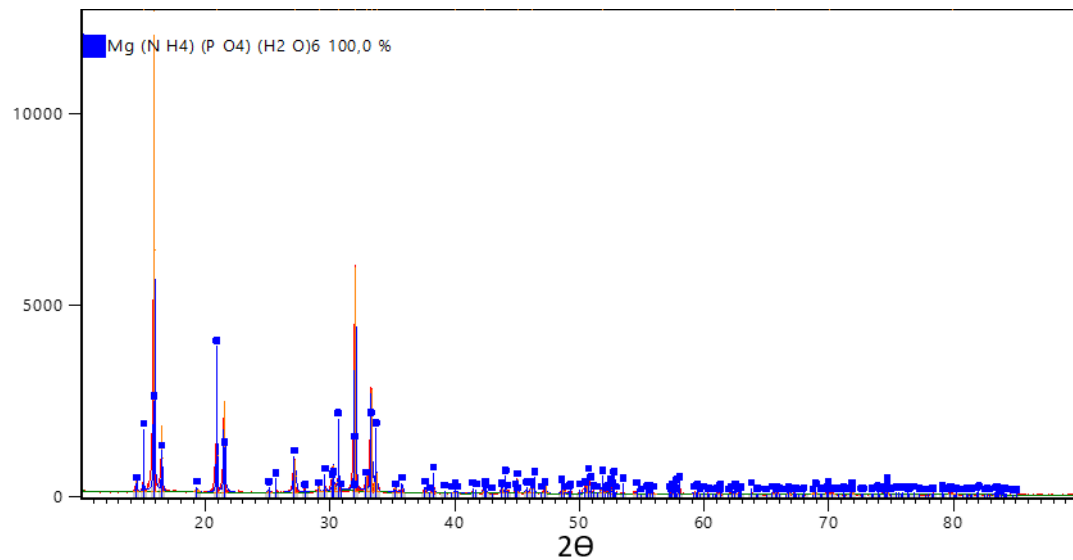




Figura 40: Gráfico cristalográfico obtido do DRX para o precipitado da solução com adição de  $Mg(OH)_2$  com identificação dos picos utilizando o método de Rachinger para o “Strip K-Alpha2”.

