



THAINARA DE SOUZA ANTÔNIO

**EFICIÊNCIA E REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO
POR PRECIPITAÇÃO COM SAIS DE MAGNÉSIO E CÁLCIO**

**LAVRAS – MG
2022**

THAINARA DE SOUZA ANTÔNIO

**EFICIÊNCIA E REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO POR PRECIPITAÇÃO
COM SAIS DE MAGNÉSIO E CÁLCIO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Bacharel.

Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

**LAVRAS – MG
2022**

THAINARA DE SOUZA ANTÔNIO

**EFICIÊNCIA E REMOÇÃO DE FÓSFORO EM SOLUÇÃO POR PRECIPITAÇÃO
COM SAIS DE MAGNÉSIO E CÁLCIO**

Monografia apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, para a obtenção do título de Bacharel.

APROVADA em 14 de setembro de 2022.

Prof. Dr. Ronaldo Fia	UFLA
Prof. Dr. Jacineumo Falcão de Oliveira	UFERSA
Prof. Dr. Mateus Pimentel de Matos	UFLA

Prof. Dr. Ronaldo Fia
Orientador

LAVRAS – MG

2022

A Deus por me conceder força e sabedoria.

A minha mãe Eliete e aos meus irmãos

Érica e Jamil.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, autor de minha vida e pela sabedoria e força ao longo destes anos de estudos.

A minha mãe Eliete, que não mediu esforços para a conclusão de todas as etapas de minha vida, me impulsionando a alcançar os meus objetivos. Ainda, agradeço pelas orações, palavras de fortalecimento e encorajamento ao longo destes anos. Ao meu pai Jorge, obrigada pelo carinho e torcida durante este tempo.

Aos meus irmãos Érica e Jamil, na posição de irmãos mais velhos, sempre apoiaram em minhas escolhas e foram exemplos de determinação.

A Universidade Federal de Lavras, por todo o conhecimento proporcionado por meio dos docentes.

Ao Prof. Dr. Ronaldo Fia, pelos conhecimentos transmitidos, o acolhimento desde o primeiro período nos projetos de iniciação científica, mostrando-se sempre à disposição para orientações, até a conclusão desta etapa.

Ao Programa de Bolsas de Iniciação Científica da Universidade Federal de Lavras – PIBIC/ UFLA e a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG, pela oportunidade de transformar a teoria em prática por meio da concessão de bolsas de iniciação.

Agradeço a todos os estudantes de pós-graduação, pela oportunidade de aprender de forma significativa em seus projetos, no qual me permitiu adquirir conhecimento e desenvolver habilidade práticas, contribuindo com o meu aprendizado.

RESUMO

O fósforo (P) desempenha papel fundamental nos processos produtivos de grandes setores produtivos. Águas enriquecidas deste elemento químico podem ser geradas de diversas atividades, sejam elas industriais, agroindustriais ou domésticas. Embora o fósforo apresente relevância em diversos usos, sua presença em quantidades excessivas em cursos d'água pode ser prejudicial ao meio ambiente, contribuindo para o fenômeno denominado eutrofização. Assim, aprimorar e desenvolver técnicas que possibilitem o tratamento e a recuperação do P torna-se fundamental. Dentre inúmeras possibilidades de aplicação, a precipitação química tem se destacado. Nesse sentido, o trabalho teve o objetivo de avaliar a eficiência e remoção de fósforo em solução por precipitação, com sais de magnésio e cálcio sob diferentes concentrações. Os ensaios consistiram na avaliação da remoção de fosfato em solução a partir da adição de diferentes dosagens de cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2). Foram propostos cinco tratamentos com concentrações crescentes de fosfato: 5 (P5), 25 (P25), 50 (P50), 75 (P75) e 100 mg L^{-1} (P100). As soluções com cálcio e magnésio foram utilizadas de forma independente no processo de precipitação de fosfato, e foram utilizadas nas concentrações de 25 (Ca25), 50 (Ca50), 75 (Ca75) e 100 mg L^{-1} de CaCl_2 (Ca100); e 25 (Mg25); 50 (Mg50); 75 (Mg75); 100 mg L^{-1} de MgCl_2 (Mg100). Os valores de pH das soluções foram corrigidos com NaOH 0,1 mol L^{-1} , para valor de $11 \pm 0,1$ no teste com cloreto de cálcio e para $11,5 \pm 0,1$ no teste com cloreto de magnésio. Tubos tipo Falcon com as soluções foram agitados a 70 rotações por minuto (rpm) por um período de 10 minutos. Depois, as amostras ficaram em repouso por uma hora. O sobrenadante foi retirado para avaliação do pH e quantificação do fosfato remanescente. Os valores médios de eficiência de remoção de foram comparados pelo teste de Tukey com significância de 5% utilizando o programa Sisvar. De maneira geral, o efeito da aplicação de cloreto de cálcio na solução de fósforo, demonstrou-se eficiente da remoção na remoção de fosfato. Notou-se que com o acréscimo da dose de CaCl_2 , dentro de cada tratamento (concentração de fosfato) proporcionou aumento nos valores de eficiência de remoção, exceto em P5 que apresentou a redução da eficiência ($p < 0,05$), pressupondo que o precipitado formado, necessitava-se de maior tempo de sedimentação para a concentração testada. O maior valor observado de eficiência de remoção foi para a maior dosagem de cálcio (Ca100) para a concentração de fosfato de 50 mg L^{-1} (P50). Ainda para a concentração de 25 mg L^{-1} de fosfato, as dosagens Ca75 e Ca100 foram equivalentes na eficiência de remoção, sendo superior a 85% ($p < 0,05$). Notou-se que com o acréscimo da dose de MgCl_2 , dentro de cada tratamento (concentração de fosfato), houve aumento nos valores de eficiência de remoção, exceto em P5 cuja eficiência máxima ocorreu com a adição de 75 mg L^{-1} de MgCl_2 (Mg75), porém estatisticamente igual ($p < 0,05$) a dosagem de 100 mg L^{-1} de MgCl_2 (Mg100). Para as concentrações intermediárias de fosfato 25, 50 e 75 mg L^{-1} (P25, P50 e P75), as maiores eficiências de remoção também ocorreram com as maiores dosagens de magnésio (Mg75 e Mg100), alcançando remoção média de 92,6% em P50 ($p < 0,05$). Conclui-se com o presente trabalho, que a aplicação de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio removem de forma eficiente o fósforo presente em solução.

Palavras-Chave: Tratamento Químico, Remoção de Nutrientes; Tratamento Terciário.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 – Variação dos valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).23
- Figura 2 - Variação dos valores finais de concentração de fosfato em solução, após o ensaio de precipitação, empregando as diferentes concentrações do nutriente (P5, P25, P50, P75, P100) e de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).....26
- Figura 3 – Variação dos valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).27
- Figura 4- Precipitado sedimentado, para a máxima concentração de fosfato P(100) variando-se as dosagens dos coagulantes.28
- Figura 5 – Variação dos valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100). 31
- Figura 6- Variação dos valores finais de concentração de fosfato em solução, após o ensaio de precipitação, empregando as diferentes concentrações do nutriente (P5, P25, P50, P75, P100) e de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100). 32
- Figura 7 - Variação dos valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100).....33

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1- Valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100). 22
- Tabela 2 – Valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100)..... 24
- Tabela 3- Valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100). 27
- Tabela 4 - Valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100). 30

LISTA DE ABREVIATURAS

Al	Alumínio
Ca	Cálcio
CaCl ₂	Cloreto de Cálcio
CaO	Óxido de Cálcio
DAM	Departamento de Engenharia Ambiental e Sanitária
ETE	Estação de Tratamento de Esgoto
Fe	Ferro
g	Gramas
L	Litro
MBR	Biorreatores de Membranas
MgCl ₂	Cloreto de Magnésio
Mg	Magnésio
N	Nitrogênio
NaOH	Hidróxido de Sódio
nm	Nanômetro
OAP	Organismos Acumuladores de Fosfato
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico
PKa	Constante de Acidez
RNA	Ácido Ribonucleico
RPM	Rotações Por Minuto
UASB	Upflow Anaerobic Sluge Blanket

LISTA DE SIGLAS

UFLA	Universidade Federal de Lavras
------	--------------------------------

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS.....	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.1	Fósforo	14
3.2	Fontes e formas do fósforo em águas residuárias	15
3.3	Formas de remoção biológica do fósforo.....	15
3.4	Formas de remoção química do fósforo.....	17
4	METODOLOGIA	20
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5.1	Ensaio de remoção de fósforo com cloreto de cálcio	21
5.2	Ensaio de remoção de fósforo com cloreto de magnésio	26
5.3	Comparação dos sais em termo de eficácia do processo	32
6	CONCLUSÃO	34

1 INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é disponibilizado no ambiente por meio de diversas fontes. Estas podem ser classificadas como fontes naturais ou antrópicas. Com a formação do solo, devido ao processo natural denominado intemperismo, o fósforo torna-se disponível no meio aquoso quando as águas entram em contato direto com as rochas. Considera-se a disponibilização de fósforo, mediante as fontes artificiais ou antrópicas, as ações advindas do homem. Neste caso estão inseridas as atividades industriais, agroindustriais e domésticas que apresentam importante contribuição, favorecendo a presença e o deslocamento do elemento químico no meio ambiente.

O fósforo, como um dos elementos presente nestas águas, pode ser encontrado de diferentes formas, uma delas é como fósforo inorgânico, caracterizado por polifosfatos e ortofosfatos. Geralmente, este tem como principal origem nos detergentes em demais produtos químicos, utilizados em meio doméstico e industrial. Ainda, pode ser representado por fosfato (PO_4^{3-}); hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}); dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-); e ácido fosfórico (H_3PO_4). Quando moléculas de P encontram-se associadas a compostos orgânicos, este pode ser descrito como fósforo orgânico, sendo proveniente dos despejos doméstico e dejetos animais, tendo em vista que é excretado pelos seres vivos (VON SPERLING, 2014).

Com o aumento populacional global e o crescente avanço do setor industrial, a fim de suprir as necessidades dos indivíduos com diferentes estilos de vida, a demanda por fósforo nos processos produtivos, tornou-se ainda mais importante. A cadeia produtiva gera, por sua vez, volumes significativos de diferentes resíduos sólidos e líquidos. Desta forma, as águas residuárias obtidas destas atividades possuem consideráveis concentrações de nutrientes como o P e o nitrogênio (N), carga orgânica elevada e outros compostos, a depender do tipo de efluente, com potencial poluidor. Assim, torna-se necessário que o efluente gerado, seja caracterizado e posteriormente tratado.

Normalmente, em Estações de Tratamento de Efluentes (ETEs), principalmente domésticos, não são aplicadas técnicas específicas de remoção de fósforo. Os processos biológicos de tratamento convencional de efluentes envolvem a fase secundária, com o objetivo de remover matéria orgânica, e essa não apresenta eficiência satisfatória de remoção de P. Em algumas estações é empregada a etapa terciária, com o propósito de remover matéria orgânica adicional e patógenos. E podem contribuir para a redução da concentração de P no efluente final, porém, as deficiências são ainda reduzidas (VON SPERLING, 2014).

Além disto, ressalta-se que na remoção de fósforo por tratamento biológico, deve ser levado em consideração alguns fatores de interferência, tais como pH, temperatura e potencial de oxirredução. O bom controle destes fatores, evita alterações bruscas ao sistema, fazendo com que o processo de remoção não seja afetado.

Em relação à remoção química do P, esta ocorre por meio da precipitação, caracterizada como uma das técnicas utilizadas para remoção e recuperação do nutriente, tornando-se uma alternativa de pós-tratamento do efluente. Os sais empregados no processo de precipitação são de fácil acesso e manuseio. Dentre os mais utilizados, encontram-se os sais de alumínio (Al), ferro (Fe), cálcio (Ca) e magnésio (Mg). Estes tendem a precipitar o fósforo e removê-lo quimicamente. Além disto, a técnica de precipitação, pode ocorrer em diferentes unidades de tratamento, apresentando flexibilidade na montagem do aparato experimental.

A remoção química de P tem como objetivo principal a geração de um efluente menos impactante para o ambiente, tendo em vista que o excesso de nutrientes no meio aquático causa eutrofização e suas indesejáveis consequências ambientais, econômicas e de saúde pública. Entretanto, com a lenta disponibilização de P para os próximos anos (NEDELCIU et al., 2020), torna-se importante não só o recuperar P mas ainda, utilizá-lo como recurso, ou seja, nutriente principalmente para culturas agrícolas. Sob este aspecto, a utilização de sais de Al e Fe para precipitação do nutriente pode contribuir para a formação de compostos que podem apresentar toxicidade às Plantas. Por outro lado, a utilização de Ca resulta em um composto, a hidroxiapatita, de baixa disponibilidade de P às plantas. Assim, a possibilidade de utilização do magnésio, que apesar de apresentar maior custo relativo aos demais elementos químicos citados, pode gerar um produto mais solúvel e disponível às plantas quanto utilizado como fertilizante.

Visto que o P apresenta tamanha importância nos processos ambientais e na produção de alimentos, e está fortemente presente em águas residuárias, aprimorar técnicas de remoção e recuperação do nutriente torna-se fundamental, pois permite com que o P recuperado, seja disposto de forma ambientalmente correta e utilizado como fonte de recurso, principalmente na agricultura.

2 OBJETIVOS

No presente trabalho, objetivou-se avaliar a eficiência e remoção de fósforo em solução por precipitação com sais de magnésio e cálcio.

Teve-se por objetivos específicos:

- Remover fósforo em solução com a aplicação de diferentes dosagens de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio;
- Obter a melhor eficiência de remoção de fósforo em solução com a aplicação de diferentes dosagens de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Fósforo

O P é considerado como um dos elementos mais comuns da terra e fundamental para todos os organismos vivos. Ainda, sua disponibilização no meio ambiente pode ocorrer de forma natural e em um processo extremamente lento podendo alcançar 1 milhão de anos (LIU et al., 2008). A ocorrência do elemento químico pode ser proveniente de rochas fosfatadas dos minerais: fosfato de cálcio, apatita, fluorapatita e cloroapatita (HOUSE; HOUSE, 2016).

De acordo com Bamiki et al. (2021), em comparação aos demais países, o Marrocos conta com quantidades expressivas de rochas sedimentares fosfatadas, e com demais conjuntos fosfáticos que são amplamente subexplorados no mundo. Entretanto, há uma preocupação acerca do momento atual e futuro, pois, a demanda pelo elemento tem gerado comprometimento das reservas naturais de P em função da forma acelerada de extração e pouco tempo para a reposição geológica (VENKITESHWARAN; MCNAMARA; MAYER, 2018).

O ciclo antropogênico ou fontes antropogênicas do P, envolve diversas fontes. Diante disto, cerca de 30% da transferência atmosférica do P é derivado de atividades humanas, no qual alteram o ciclo deste elemento na terra. Além disso, os processos que colaboram com esta alteração incluem, extração de fosfato, aplicação de fertilizantes e a perda de fósforo das áreas cultivadas (YUAN et al., 2018).

Os nutrientes P e nitrogênio (N) são extremamente importantes nas práticas modernas de agricultura extensiva (SHAKOOR; LONG YE; CHEN, 2021). Ainda, o P tem grande importância como macronutriente, desempenhando um papel significativo em fatores primordiais do plantio. A falta e a limitação do nutriente pode afetar o crescimento, desenvolvimento e produtividade das culturas (PINTO et al., 2020).

O P, na condição de polifosfato, possui potencial como fonte de energia para a formação de difosfato (ADP) e trifosfato de adenosina (ATP), essenciais para produção de energia celular e desenvolvimento do metabolismo (MULLER et al., 2017). Além disto, segundo Serna e Bergwitz (2020), o P desenvolve uma função criteriosa nos tecidos do corpo humano, e em casos que ocorra a diminuição de sua disponibilidade, ou perdas bruscas por canais urinários, o indivíduo tem como consequência o raquitismo e desenvolvimento de doença óssea.

Por ser um macronutriente essencial à vida, estar presente no metabolismo humano e animal, e em diferentes atividades industriais, o P está presente em diferentes águas residuárias domésticas, dejetos animais e efluentes industriais.

3.2 Fontes e formas do fósforo em águas residuárias

Tendo em vista a forte contribuição dos setores industrial, agroindustrial e doméstico na geração de águas residuárias, von Sperling (2014) considera que estas, juntamente com os detergentes e fertilizantes, são as principais fontes dos ortofosfatos dispostos no ambiente.

As fontes antropogênicas de P correlacionadas aos despejos sem tratamento e controle no ambiente, impactam negativamente o meio e o bem-estar social. Deste modo, em estudos realizados na Europa, buscou-se compreender sobre a gestão das águas. A partir da investigação, os cientistas foram capazes de observar e concluir que a ausência de sistemas de tratamento de águas residuárias era prejudicial à saúde populacional. Diante ao cenário, com inúmeras doenças propagando-se, estações de tratamento e sistema de coleta de esgoto foram implantados, a fim de minimizar os danos à saúde pública. (SALGOT; FOLCH, 2018).

O P pode ser encontrado de diversas formas em águas residuárias, principalmente como ortofosfato, polifosfato e fósforo orgânico. Os ortofosfatos encontram-se livre no meio, favorecendo o metabolismo biológico.

Além disto, a divisão dos ortofosfatos pode ser representada por fosfato (PO_4^{3-}); hidrogenofosfato (HPO_4^{2-}); dihidrogenofosfato (H_2PO_4^-); e ácido fosfórico (H_3PO_4). A disponibilidade das diferentes formas de ortofosfatos é fortemente dependente de pH. Os polifosfatos são representados por moléculas que possuem alta complexibilidade, visto que, junto a molécula encontram-se associados dois ou mais átomos de fósforo. O fósforo orgânico, proveniente de dejetos humanos e animais, quando encontrado em corpos d'água, sofre conversão a ortofosfatos (VON SPERLING, 2014; QUEVEDO; PAGANINI, 2017).

O fósforo é considerado como um recurso limitado, porém, em quantidades demasiadas, pode apresentar risco à qualidade dos corpos receptores a exemplo o fenômeno da eutrofização. Assim, recomenda-se a remoção deste poluente das águas residuárias antes da disposição no ambiente, e, preferencialmente, com a proposta de ser reutilizado (CHISTENSEN et al., 2021; WALI et al., 2021).

3.3 Formas de remoção biológica do fósforo

Mediante a complexidade para a recuperação do fósforo, para Rodzenska et al. (2021) não há uma única forma de remoção do elemento. Entre os métodos de remoção de P o processo biológico aprimorado, possui como vantagem o custo e a sustentabilidade (ROY et al., 2021), quando utiliza de organismos acumuladores de fosfato (OAP) que exercem a absorção de fosfato.

Dorofeev et al. (2020) afirmam que as condições do meio em que os OAP se encontram

pode variar de anaeróbio a aeróbio. O processo de remoção, seja na ausência ou presença de oxigênio, contribui com a absorção do P, armazenamento da energia e dos compostos orgânicos. Além disso, favorece para que estes organismos acumuladores de fosfato possam sintetizar os polifosfatos.

Dependendo do processo escolhido para a remoção do fósforo, o tratamento pode sofrer interferências decorrentes da variação da temperatura e potencial hidrogeniônico (XUE et al., 2019). Referindo-se à remoção biológica do P, as alterações bruscas de temperatura e pH afetam negativamente o desenvolvimento da comunidade microbiana (LI et al., 2018). Os fatores pH da água e temperatura, caso não monitorados e/ou ajustados, podem afetar o bom desempenho da unidade de tratamento (LIANG et al., 2017).

Não só as variáveis externas, mas também as unidades utilizadas no tratamento podem apresentar maiores ou menores eficiências de remoção, além da maior ou menor facilidade quanto ao controle operacional. As tecnologias de tratamento podem auxiliar na redução de nutrientes e sólidos suspensos em águas residuárias. Dentre estas, encontram-se, infiltração-percolação, wetlands construídos, osmose reversa, ultrafiltração, reversão de eletrodialise, e biorreatores de membrana (MBR). No entanto, adotar o tipo de tecnologia a ser aplicado para a recuperação de P, traz algumas implicações como custo elevado para implantação ou ainda manutenção do sistema de tratamento. No entanto, as unidades secundárias de tratamento não são o bastante suficientes para a remoção dos nutrientes, fazendo-se necessário aplicar técnicas conhecidas como terciárias ou de recuperação (SALGOT; FOLCH, 2018).

O uso de reatores do tipo UASB, por exemplo, amplamente utilizados na remoção de matéria orgânica, pode não demonstrar significativa eficiência quando utilizado na remoção de P, sendo fundamental acrescentar outros métodos, a fim de auxiliar na qualidade final da água residuária (KUHN et al., 2021).

As lagoas de estabilização, também amplamente utilizadas no tratamento de águas residuárias, principalmente pela menor exigência de mão de obra, e visto que, o Brasil possui clima favorável para implantação deste tipo de unidade de tratamento, possui menores eficiências de remoção de P. Além disso, como verificado por Fujioka et al. (2020) que buscaram avaliar e comparar a eficiência da remoção de fósforo total, foi constatado que o tratamento de lixiviado e esgoto sanitário tiveram recuperação média de P de 35% para o lixiviado e 45% para o esgoto.

Mazucato et al. (2020) constataram que a assimilação do fósforo disponível no esgoto doméstico a ser tratado pelas macrófitas presentes em wetlands construídos de fluxo vertical, contribuíram para a remoção de P, chegando a uma recuperação acima de 80% nos meses iniciais

de operação da unidade de tratamento. O aumento da eficiência relatada pelos autores inicialmente, pode ser explicada pela adsorção ao meio suporte, apresentando elevada retenção de sólidos ricos em P, no qual contribuiu para que as macrófitas apresentassem crescimento satisfatório, no sistema de tratamento. Já para wetlands de fluxo horizontal, no estudo de Lourenço et al. (2018) constataram que o sistema de tratamento, apresentou remoções de P total que variaram de 13,5% a 35,2%.

3.4 Formas de remoção química do fósforo

A remoção do fosfato pode ocorrer de formas distintas por tratamento biológico, precipitação química ou adsorção (LIU et al., 2020). No entanto, o emprego das tecnologias de remoção biológica de fósforo apresenta limitações. Desta forma, o tratamento químico como adsorção e precipitação tem ganhado destaque.

A técnica de adsorção conta com a utilização de biocarvão como materiais sorventes, caracterizados como ecologicamente adequados por utilizarem resíduos em sua confecção. Ainda, o método pode ser aplicado para a remoção tanto de poluentes orgânicos quanto de inorgânicos. (NOBAHARAN et al., 2021). Entretanto, deve-se avaliar o custo energético da produção (NEMATIAN; KESKE; NG'OMBE, 2021).

A precipitação de fosfato em águas residuárias, contando com a adição dos sais metálicos como cálcio (Ca), alumínio (Al) e ferro (Fe), constitui de técnica utilizada para a recuperação do fósforo. Pois, quando os sais entram em contato com a solução de fósforo, realizam a retenção do elemento em fase sólida (HUANG et al., 2018). Herrero et al (2009) testaram a variação da temperatura de 50 a 200 °C para a recuperação de P, na forma de fosfato de ferro e fosfato de alumínio, empregando a técnica da precipitação de fosfato em solução, verificaram a ocorrência de precipitados amorfos, e quando efetuado o aumento da temperatura, favoreceu para que os precipitados formados sofressem recristalização.

O processo de cristalização do fósforo é uma alternativa de fácil aplicação e operação, apresentando ainda eficiência satisfatória (PENG et al., 2018).

Na remoção de fosforo pela adição de sais, é formado o precipitado entre o P e o sal adicionado, fosfato de ferro, fosfato de alumínio, fosfato de cálcio e fosfato de magnésio, por exemplo. Se a remoção ocorrer em efluentes que contenham amônio, pode ainda ocorrer a precipitação da estruvita (fosfato de magnésio e amônio).

O precipitado consiste na separação de determinada substância de uma solução, apresentando-se na fase sólida. Sua característica pode ser variada, podendo apresentar-se de forma cristalina ou coloidal. A formação de um precipitado ocorre por meio da interação entre

íons ou moléculas presente em meio aquoso. Soluções que estejam na condição de supersaturação permite com que o haja a precipitação do soluto em excesso (VOGEL, 1981).

Pertencentes aos grupos de metais alcalinos terrosos, o cálcio e o magnésio demonstram facilidade para reagirem com uma variedade de elementos caracterizados como não-metais. O magnésio encontrado abundantemente na água do mar, representa o segundo maior elemento constituinte do meio, além de ser encontrado em rochas, como o calcário dolomítico. E o cálcio é comumente encontrado em rochas como o mármore e rochas calcáreas, representado na forma de CaCO_3 (MAHAN, 1995).

Além da facilidade de obtenção os sais de cálcio e magnésio a base de cloreto, apresentam elevada solubilidade, sendo para CaCl_2 74,5 e de 157 para MgCl_2 g por 100 mL a 20 °C (ROOP, 2013). Esta elevada solubilidade, favorece a utilização destes sais para remoção de P. Entre os sais, o emprego do cálcio, em condições alcalinas da solução, promove com efetividade a remoção do P em solução (JI et al., 2020).

Em um estudo de precipitação para a recuperação do fosfato realizado por Nassef (2012), verificou-se que houve remoção de 90% do fosfato utilizando o óxido de cálcio (CaO) mantendo-se a faixa de pH da solução entre 8,5 e 10. Além disto, o experimento foi testado com outros sais, e foram removidos 85% do fosfato ao aplicar sulfato de ferroso hidratado ($\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) e 80% com a aplicação de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$).

Para a remoção de fósforo por meio da precipitação da estruvita, um sal formado pela reação entre fósforo, magnésio e amônio, o estudo de Gerhardt, Reisdofe e Cardoso (2018) demonstrou que em pH igual a 10, no tratamento de efluente de suinocultura, foi verificada eficiência de remoção de P de 84,6%. Os autores ressaltaram que a eficiência obtida ocorreu na proporção de 1:1:1 dos sais de cálcio, magnésio e amônio empregados no experimento. No intuito de minimizar a interferência, algumas variáveis tais como pH, concentração iônica e intensidade de mistura, devem ser avaliadas durante o processo de remoção de P (PENG et al., 2018).

Em um experimento realizado por Liu et al. (2020), com a finalidade de recuperação do fosfato em águas residuárias de fabricação de concreto, foi observado que a interferência da temperatura, trouxe benefício na recuperação de fósforo. A uma concentração inicial 1.600 mg L^{-1} de fósforo, mantendo-se a concentração de Ca^{2+} em 200 mg L^{-1} e realizando a variação da temperatura de 10 °C para 40 °C, a remoção de fósforo apresentou valor abaixo de 400 mg L^{-1} .

A recuperação de fosfato com aplicação de magnésio foi demonstrada no estudo realizado por Warmadewanthi e Liu (2009). No experimento, testou-se o cloreto de magnésio como coagulante, para a precipitação de fosfato em águas residuárias da fabricação de semicondutores. Os autores testaram diferentes razões molares Mg: PO_4^{3-} e valores de pH para

a remoção de fosfato. Assim, constataram que na razão molar 3:2 em pH 10, a remoção de fosfato foi de 41,7%. Quando modificada a razão molar para 3:1 a eficiência de remoção do sistema aumentou para 66,2%. O êxito experimental ainda pôde ser constatado com a obtenção do precipitado, denominado bobierita ($Mg_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$). Deste modo, afirmaram que o $MgCl_2$ apresentou potencial significativo na precipitação de fosfato, em efluente da fabricação de semicondutores. Além disto, relataram que não houve a presença de flúor, sulfato e amônio que estavam presentes no efluente previamente ao tratamento.

Tendo em vista que a literatura apresenta limitada ocorrência de trabalhos voltados a aplicação de sais de magnésio, especificamente em solução de fosfato, notou-se que um número maior de pesquisas estão direcionadas à obtenção da estruvita. Como exemplo, o trabalho desenvolvido por Zhang et al. (2016) no qual avaliaram a cristalização de estruvita em água salobra artificial, e constataram que a remoção de fósforo por meio da técnica foi favorável para tratamento.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização experimental

O experimento foi conduzido no Laboratório de Análises de Águas Residuárias e Reúso de Água, do Departamento de Engenharia Ambiental (DAM) da Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais.

Os ensaios, realizados em triplicata, consistiram na avaliação da remoção de fosfato em solução a partir da adição de diferentes dosagens de cloreto de cálcio (CaCl_2) e cloreto de magnésio (MgCl_2).

A água sintética com fósforo foi produzida a partir do reagente fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4). Foram propostos cinco tratamentos com concentrações crescentes de fosfato: 5 mg L^{-1} (P5), 25 mg L^{-1} (P25), 50 mg L^{-1} (P50), 75 mg L^{-1} (P75) e 100 mg L^{-1} (P100).

As soluções com cálcio e magnésio foram utilizadas de forma independente no processo de precipitação de fosfato, e foram utilizadas nas concentrações de 25 (Ca25), 50 (Ca50), 75 (Ca75) e 100 mg L^{-1} de CaCl_2 (Ca100); e 25 (Mg25); 50 (Mg50); 75 (Mg75) e 100 mg L^{-1} de MgCl_2 (Mg100).

4.2 Procedimento experimental

Em tubos tipo Falcon, com capacidade de 50 mL, foram adicionados diferentes volumes de solução de fósforo e solução de CaCl_2 ou MgCl_2 , a partir de soluções concentradas, de forma que as concentrações propostas para os diferentes tratamentos e para as soluções de sais de magnésio fossem alcançadas no volume final de 50 mL. Para as concentrações testadas os volumes dos tratamentos mantiveram-se da seguinte forma, P5 (0,25 mL), P25 (1,25 mL), P50 (2,25 mL), P75 (3,75 mL), P100 (5 mL). As quatro dosagens estabelecidas para as concentrações de CaCl_2 e MgCl_2 foram de 25 mg L^{-1} (1,25 mL), 50 mg L^{-1} (2,5 mL), 75 mg L^{-1} (3,75 mL), 100 mg L^{-1} (5 mL).

O procedimento contou com a inserção da solução de fosfato nos tubos, seguido da adição das soluções dos sais de cálcio ou magnésio, sendo exemplificado por meio da concentração de 5 mg L^{-1} (0,25 mL), o mesmo processo foi realizado para os demais tratamentos de P25, P50, P75 e P100.

Para os ensaios em triplicata, separou-se os tubos, onde o primeiro recebeu a dosagem de 0,25 mL da solução de fosfato, em seguida, completou-se o volume com água deionizada. Esta amostra, foi classificada como amostra padrão, ou seja, sem a adição da dosagem dos sais. Para o segundo, terceiro, quarto e quinto tubo Falcon, receberam de maneira independente 0,25

mL da solução de fosfato, e posteriormente, variou-se a dosagem do coagulante sendo respectivamente, 25mgL^{-1} (1,25 mL), 50mgL^{-1} (2,5 mL), 75mgL^{-1} (3,75 mL), 100mgL^{-1} (5 mL) e completou-se o volume com água deionizada.

Baseando-se em testes prévios, onde o objetivo de remover e recuperar P em solução não foi alcançado, constatou-se que o sistema necessitava de condições ideais, a fim de favorecer a ocorrência da reação química entre as soluções empregadas nos testes. Deste modo, os valores de pH foram medidos por potenciometria e corrigidos com a solução de NaOH $0,1\text{ mol L}^{-1}$ para valor de $11 \pm 0,1$ para o teste com cloreto de cálcio (MOHAMMED; SHANSHOOL, 2009), e para $11,5 \pm 0,1$ para o teste com cloreto de magnésio (SEMERJIAN; AYOUB, 2003).

Os tubos foram acoplados ao equipamento agitador de Wagner, e foram agitados a 70 rotações por minuto (rpm), por um período de 10 minutos. Depois, as amostras ficaram em repouso por uma hora. O sobrenadante foi retirado para avaliação do pH por potenciometria e quantificação do fosfato remanescente pelo método colorimétrico do ácido ascórbico (MATOS et al., 2012).

Os valores médios de eficiência de remoção de fosfato submetidos às diferentes dosagens de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio foram comparados pelo teste de Tukey com significância de 5% utilizando o programa Sisvar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio de remoção de fósforo com cloreto de cálcio

Os valores de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100) podem ser observados na Tabela 1 e graficamente na Figura 1.

Tabela 1- Valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).

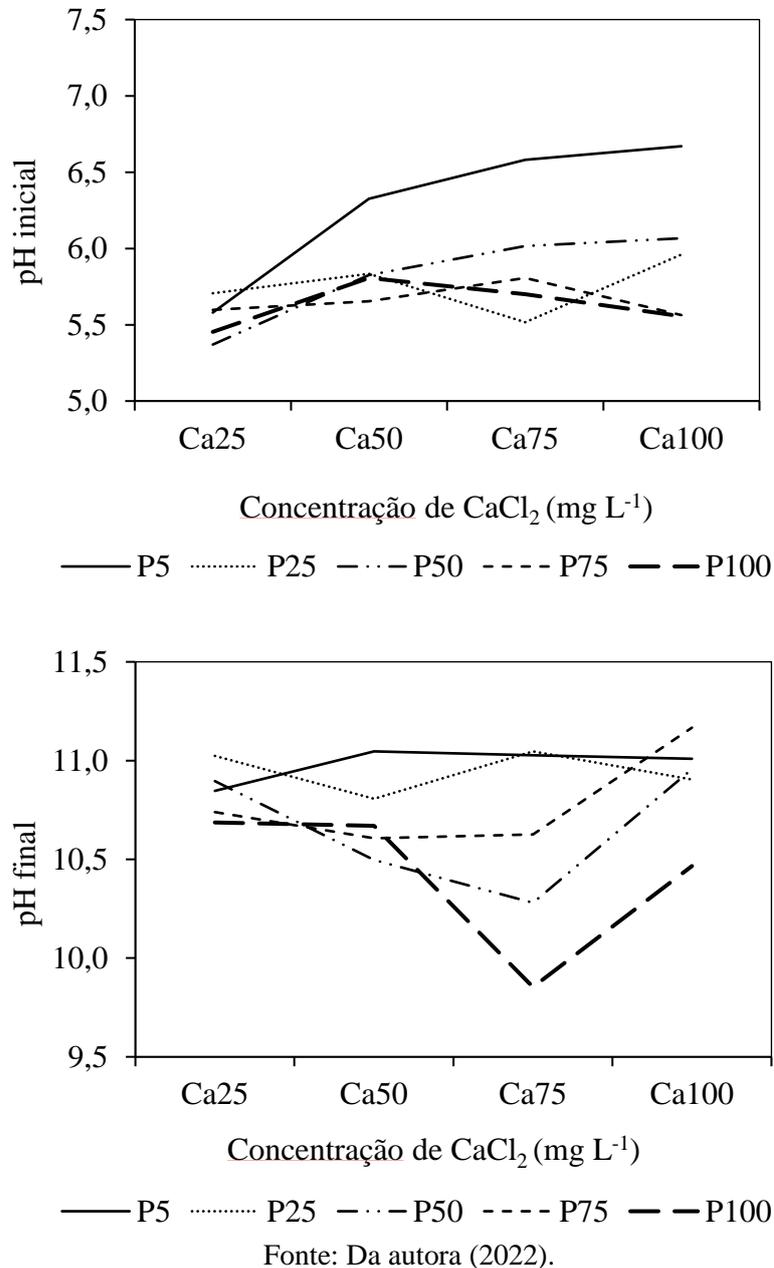
Tratamentos	pH	Dosagens de CaCl ₂			
		Ca25	Ca50	Ca75	Ca100
P5	Inicial	5,6	6,3	6,6	6,7
	Final	11,0	10,8	11,1	10,9
P25	Inicial	5,7	5,8	5,5	5,9
	Final	10,9	11,05	11,03	11,0
P50	Inicial	5,4	5,8	6,0	6,1
	Final	10,9	10,5	10,3	11,0
P75	Inicial	5,6	5,7	5,8	5,6
	Final	8,9	10,6	10,6	11,2
P100	Inicial	5,5	5,8	5,7	5,6
	Final	10,7	10,7	9,9	10,5

Fonte: Da autora (2022).

Verificou-se que os valores iniciais de pH variaram entre 5,4 e 6,7. A variabilidade foi notada pelo acréscimo de fosfato nos tratamentos. Assim, quanto maior a concentração e fosfato no meio, menores foram os valores de pH observados, para a mesma quantidade de cloreto de cálcio adicionado, isso se deve ao próprio pH da solução de fosfato feita com fosfato de potássio monobásico. Em contrapartida, o aumento da adição de cloreto de cálcio tendeu a elevar o pH inicial, quando avaliada as menores concentrações de fosfato. Isso se deve ao potencial alcalinizante do cálcio.

Para o pH final, analisado após o ensaio de precipitação, houve pequenos decréscimos em geral para todo o teste, mas os valores mantiveram-se próximo ao ajuste realizado inicialmente cujo valor foi de $11 \pm 0,1$.

Figura 1 – Variação dos valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).



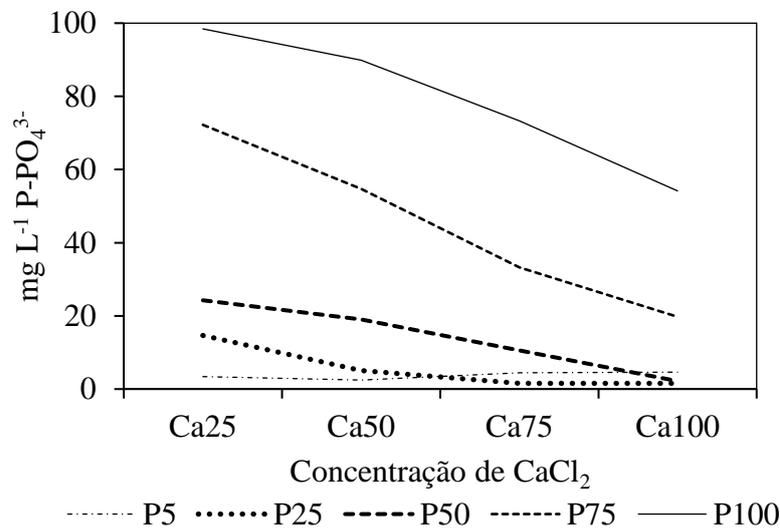
Os valores finais de pH observados para o ensaio com cloreto de cálcio foram adequados à proposta de precipitação de fosfato, por meio da formação de fosfato de cálcio, conforme verificado na literatura. O emprego de sais de cálcio em condições de solução alcalina, demonstra maior efetividade na recuperação do fósforo (JI et al., 2020).

Menegaz et al. (2011) avaliaram a remoção físico-química de fósforo em efluente de abatedouro, relataram que o ajuste do pH entre 9 e 10, com o uso de cloreto de cálcio, foi

necessário para melhor eficiência de remoção. Mohammed e Shanshool (2009) empregaram cloreto de cálcio na remoção de fósforo, e afirmaram que o pH possui forte influência, quando se almeja aumentar a eficiência de remoção do fósforo presente nas águas. Ainda, ressaltam que, o valor de pH igual a 11 demonstra melhor desempenho para o processo de remoção do nutriente.

Na Figura 2 está apresentado graficamente a variação dos valores finais de concentração de fosfato em solução, após o ensaio de precipitação, empregando as diferentes concentrações de cloreto de cálcio.

Figura 2 - Variação dos valores finais de concentração de fosfato em solução, após o ensaio de precipitação, empregando as diferentes concentrações do nutriente (P5, P25, P50, P75, P100) e de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).



Fonte: Da autora (2022).

Nota-se, na Figura 2, que quanto maior a dosagem de cloreto de cálcio, para uma mesma concentração de fosfato, maior foi a remoção do nutriente, com exceção da menor concentração de fosfato de 5 mg L⁻¹ (P5), na qual praticamente não houve variação na concentração final do fosfato em relação à dosagem de cloreto de cálcio. E para as concentrações de 25 (P25) e 50 mg L⁻¹ de fosfato (P50), a maior dosagem de cloreto de cálcio (Ca100) conduziu a concentração final de fosfato em solução para valores mínimos (1,6 e 2,2 mg L⁻¹ de fosfato).

Na Tabela 2 e Figura 3 estão apresentados os valores de eficiência de remoção de fosfato observados nos ensaios com cloreto de cálcio.

Tabela 2 – Valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).

Dosagens de cloreto de cálcio	Tratamentos				
	P5	P25	P50	P75	P100
Ca25	41,2a	22,7a	45,3a	10,0a	17,5a
Ca50	57,7a	56,2b	57,1b	26,1a	24,7ab
Ca75	23,7b	85,9c	76,3c	55,1b	38,4bc
Ca100	20,3b	86,9c	95,1d	73,5b	54,6c
CV (%)	17,8	23,8	4,0	20,5	19,8

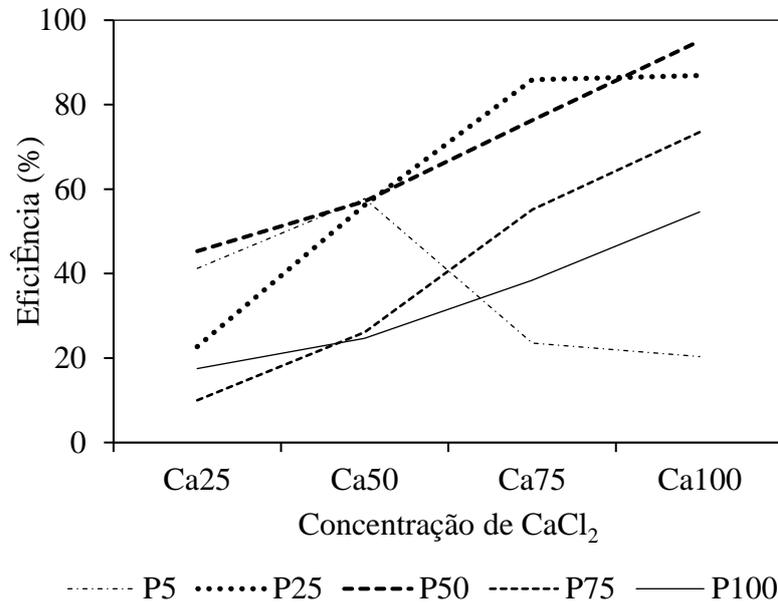
CV – Coeficiente de variação. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2022).

De maneira geral, o efeito da aplicação de cloreto de cálcio na solução de fósforo, demonstrou-se eficiente da remoção na remoção de fosfato. Notou-se que com o acréscimo da dose de CaCl_2 , dentro de cada tratamento (concentração de fosfato), houve aumento nos valores de eficiência de remoção, exceto em P5 que apresentou a redução da eficiência ($p < 0,05$) (Tabela 2). O maior valor observado de eficiência de remoção foi para a maior dosagem de cálcio (Ca100) para a concentração de fosfato de 50 mg L^{-1} (P50). Ainda para a concentração de 25 mg L^{-1} de fosfato, as dosagens Ca75 e Ca100 foram equivalentes na eficiência de remoção, sendo superior a 85% ($p < 0,05$).

Efetuando um comparativo do efeito das dosagens de cloreto de cálcio, em melhor rendimento, destaca-se a aplicação de 50 mg L^{-1} (Ca50), em que as eficiências variaram de 56 a 57%, para concentrações de fosfato até 50 mg L^{-1} (P25 e P50), seguida das eficiências demonstradas em Ca75, onde foram obtidos valores entre 76% e 85% para concentrações intermediárias de fosfato (P25 e P50).

Figura 3 – Variação dos valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100).

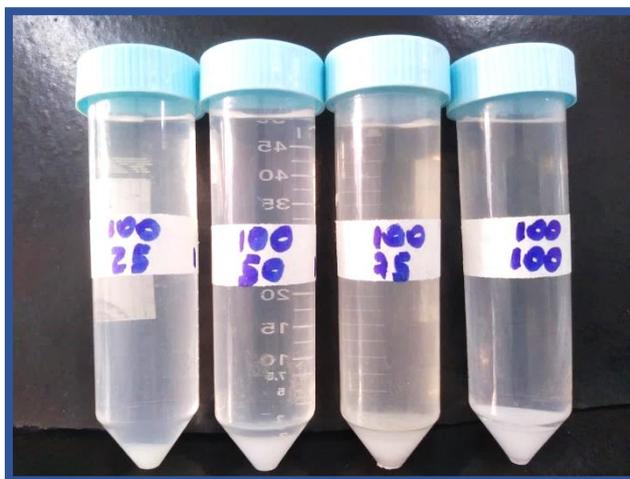


Fonte: Da autora (2022).

Na Figura 3 percebe-se que para as concentrações de fosfato testadas houve tendência de aumento nas eficiências de remoção, com exceção de P5. Um fator que pode ter contribuído para as menores eficiências em P5 pode ser a pequena concentração de fosfato (5 mg L^{-1}) e o maior tempo necessário de precipitação do material.

Durante os ensaios, notou-se a formação de um precipitado gelatinoso de coloração “leitosa” nos tubos tipo Falcon, e este precipitado era formado um tempo após o término da agitação (Figura 4). Assim, com as maiores concentrações de fosfato e dosagens de cálcio, mais rápido era a formação do precipitado. O que, após ensaios preliminares, levou à padronização do tempo de uma hora para análise do sobrenadante depois de terminada a agitação. Então, acredita-se que este tempo de uma hora não tenha sido suficiente para a total decantação do material gelatinoso, permanecendo este em suspensão por maior tempo, e resultando em menor eficiência de remoção para P5, comparado aos demais ensaios.

Figura 4- Precipitado sedimentado, para a máxima concentração de fosfato P(100) variando-se as dosagens dos coagulantes.



Fonte: Da autora (2022)

Assim, compreendeu-se que para este caso em específico (P5), o aumento de coagulante em baixas concentrações de fosfato em solução pode não ser tão vantajoso se outros fatores de condução do processo não forem observados.

De forma geral, observou-se que os testes realizados com as concentrações intermediárias de fosfato e maiores dosagens de cloreto de cálcio, possibilitaram a obtenção de eficiências relevantes de remoção do nutriente, comparadas à literatura.

Em um estudo realizado por Mohammed e Shanshool (2009) em que avaliaram a remoção de fósforo (5 mg L^{-1}) em águas residuárias por precipitação química com cloreto de cálcio nas concentrações de 40, 50, 60, 80 e 120 mg L^{-1} , foi verificada remoção de 40% com a concentração de 60 mg L^{-1} de CaCl_2 , e concluiu que esta foi a concentração mais apropriada para a remoção do P. No presente trabalho, a remoção de 41% da concentração de 5 mg L^{-1} de fosfato foi observada com a adição de 25 mg L^{-1} de cloreto de cálcio, e a máxima remoção (57,1%) foi com a aplicação de 50 mg L^{-1} de CaCl_2 . Mohammed e Shanshool (2009) realizaram o ensaio em valores de pH 11, mas depois da agitação rápida, a solução ficou em agitação lenta por 30 minutos, o que pode ter levado a menor eficiência de remoção por não ter havido tempo suficiente para a remoção por precipitação.

Baccarin et al. (2013) relatavam que na remoção de ortofosfatos solúveis e suspensos foram observadas eficiências entre 42% e 94% quando aplicado cloreto de cálcio (100 a 250 mg L^{-1}), em efluente sanitário de uma estação de tratamento de esgoto após tratamento em reator UASB, tanque de aeração e decantador secundário, com pH corrigido para 10.

Para a forma solúvel, equivalente ao presente trabalho, as eficiências aumentaram entre

as dosagens de 100 e 250 mg L⁻¹, porém com pouca intensidade. Os valores foram apresentados graficamente, e interpretado pela presente autora como valores entre 40 e 60%. Os autores do trabalho não apresentaram a concentração de ortofosfatos presente no efluente estudado.

Menegaz et al. (2011) avaliaram a remoção físico-química de fósforo por flocos-sedimentação, aplicada ao pós-tratamento de efluente de abatedouro avícola, e obtiveram remoções de 21 a 34% para ortofosfatos solúvel ao aplicarem 100 e 300 mg L⁻¹ de cloreto de cálcio. Estatisticamente, a concentração de 300 mg L⁻¹ obteve o melhor desempenho diferenciando-se da concentração de 100 mg L⁻¹.

Nestes casos, as menores eficiências podem estar relacionadas aos ensaios com águas residuárias com a presença de outros íons em solução bem como a presença de sólidos que podem interferir no processo de reação e remoção de fósforo, diferente do presente trabalho, no qual se utilizou solução pura de fósforo.

Destaca-se ainda que a remoção de fosfato com adição de sais de cálcio, promove a recuperação do nutriente na forma de fosfato de cálcio, podendo ser aplicado como fertilizante na agricultura (MANZOLA et al., 2013).

5.2 Ensaios de remoção de fósforo com cloreto de magnésio

Os valores de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100) podem ser observados na Tabela 3 e na Figura 4.

Tabela 3- Valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100).

Tratamentos	pH	Dosagens de MgCl ₂			
		Mg25	Mg50	Mg75	Mg100
P5	Inicial	6,0	7,1	6,7	7,2
	Final	11,1	11,0	10,9	11,3
P25	Inicial	5,6	6,1	6,3	6,3
	Final	11,4	11,3	11,2	11,2
P50	Inicial	5,6	5,9	5,9	5,6
	Final	11,4	10,9	10,9	11,2
P75	Inicial	5,2	5,3	5,3	5,4
	Final	11,5	11,5	11,5	11,4
P100	Inicial	5,5	5,6	5,4	5,4
	Final	11,5	11,4	11,4	11,3

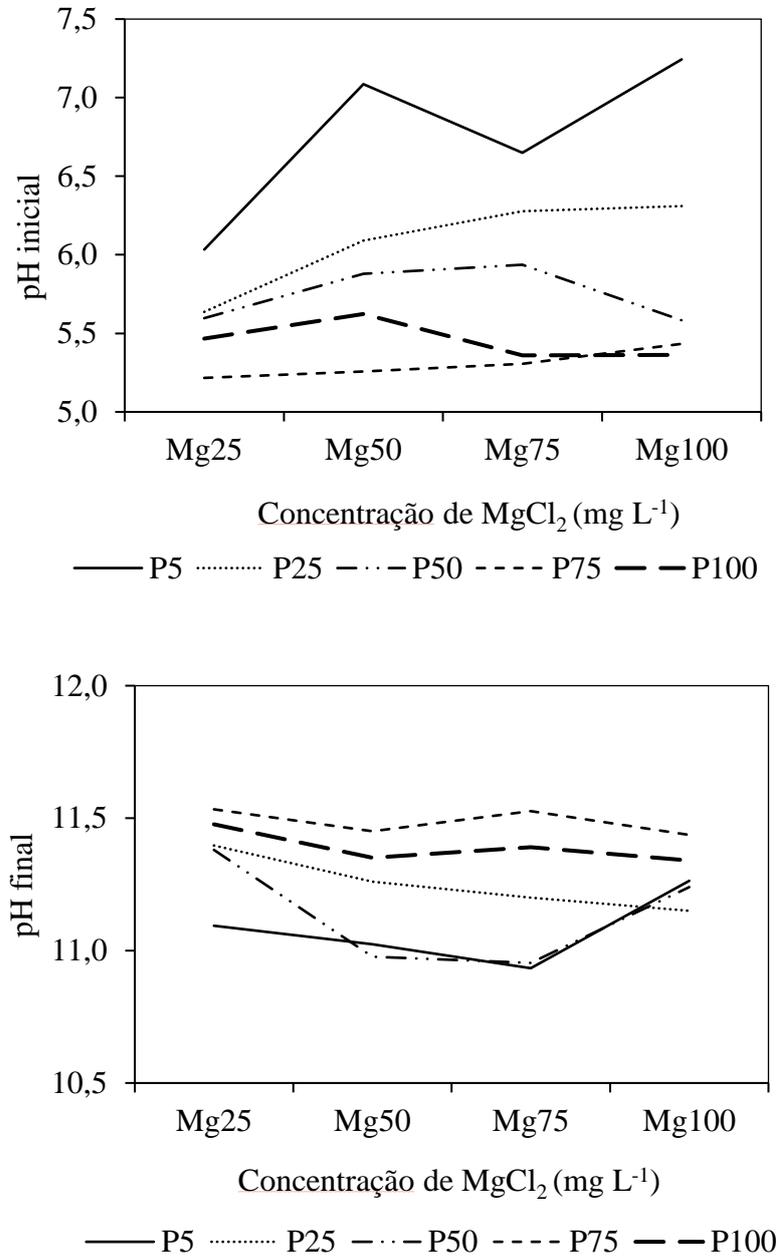
Fonte: Da autora (2022).

Os valores mínimo e máximo de pH observados nos diferentes tratamentos (P5, P25, P50, P75 e P100) antes da correção do pH foram de 5,2 e 7,2. Além disso, as condições de variação dos valores de pH entre ácido ou básico, ocorridas nos ensaios com cloreto de cálcio, foram percebidas também para os tratamentos com cloreto de magnésio.

Para as menores concentrações e fosfato em solução, quanto maior a dosagem de MgCl₂, maior foi a tendência de aumento do pH. Entretanto, com as maiores concentrações de fosfato em solução, mesmo com as maiores dosagens de MgCl₂, houve tendência de manutenção dos valores de pH devido ao caráter ácido do sal utilizado no preparo da solução (KH₂PO₄). A aplicação de cloreto de magnésio em água residuária, onde sais e íons encontram-se fortemente presentes, por competição entre estes, o sistema poder responder de maneira contrária ao teste avaliado no presente trabalho, ou seja, haveria redução no valor de pH. Ainda, caso verificado condições de alta alcalinidade, o pH permaneceria elevado.

Desta forma, não foi possível a realização dos ensaios sem a correção do pH para valores mais adequados à precipitação de fosfato de magnésio, como verificado por Semerjian e Ayoub (2003).

Figura 5 – Variação dos valores médios de pH inicial e final, após correção com hidróxido de sódio, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100).

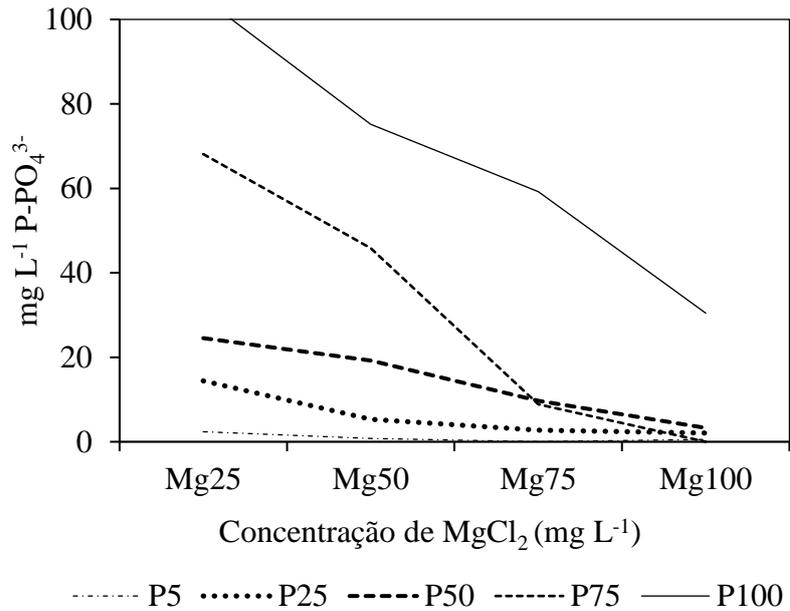


Fonte: Da autora (2022).

Após a correção do pH para valores próximos a 11,5 e realização dos ensaios, verificou-se nos valores finais de pH pequena tendência de decréscimo devido ao reagente utilizado no experimento (KH₂PO₄) que apresentou potencial para a acidificação do meio, com exceção de P5 (Figura 4). Porém, os valores médios mantiveram-se ainda próximos a 11, dentro da faixa considerada satisfatória para a remoção de fosfato. Assim, de forma geral, o ajuste realizado previamente ao teste, para cada tratamento, favoreceu o bom andamento do processo, na remoção do nutriente.

Na Figura 5 está apresentado graficamente a variação dos valores finais de concentração de fosfato em solução, após o ensaio de precipitação, empregando as diferentes concentrações de cloreto de magnésio.

Figura 6 - Variação dos valores finais de concentração de fosfato em solução, após o ensaio de precipitação, empregando as diferentes concentrações do nutriente (P5, P25, P50, P75, P100) e de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100).



Pode-se notar que a adição de diferentes dosagens de cloreto de magnésio, proporcionou a redução da concentração de fosfato em solução. Embora tenham sido constatadas pequenas oscilações, ainda assim, indicaram que com o procedimento realizado foi observada remoção de fosfato.

Na Tabela 4 e Figura 6 estão apresentados os valores de eficiência de remoção de fosfato observados nos ensaios com cloreto de magnésio.

Notou-se que com o acréscimo da dose de MgCl_2 , dentro de cada tratamento (concentração de fosfato), houve aumento nos valores de eficiência de remoção, exceto em P5 cuja eficiência máxima ocorreu com a adição de 75 mg L^{-1} de MgCl_2 (Mg75), porém estatisticamente igual ($p < 0,05$) a dosagem de 100 mg L^{-1} de MgCl_2 (Mg100). Para as concentrações intermediárias de fosfato 25, 50 e 75 mg L^{-1} (P25, P50 e P75), as maiores eficiências de remoção também ocorreram com as maiores dosagens de magnésio (Mg75 e Mg100), alcançando remoção média de 92,6% em P50 ($p < 0,05$).

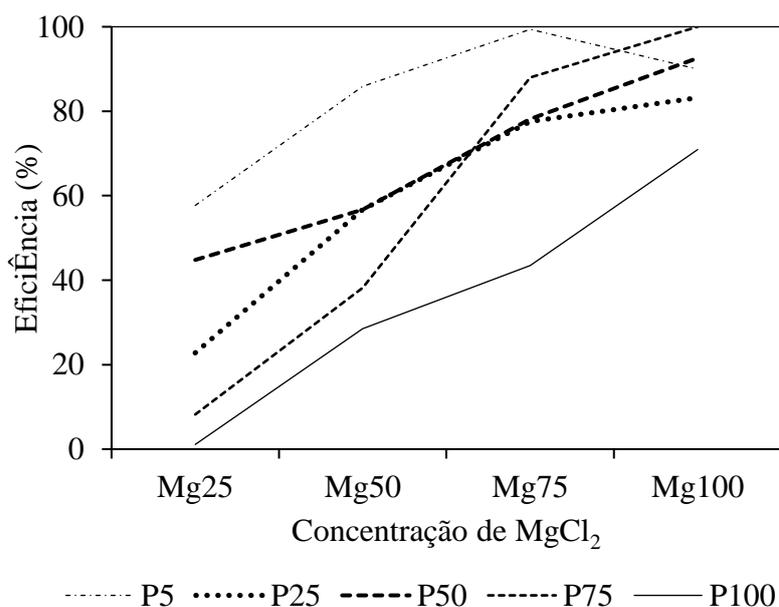
Tabela 4 - Valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100).

Dosagens de cloreto de magnésio	Tratamentos				
	P5	P25	P50	P75	P100
Mg25	57,7a	22,8a	44,8a	8,2a	1,1a
Mg50	85,9b	56,7b	56,7b	38,2b	28,5b
Mg75	99,4c	77,6c	78,2c	88,0c	43,5c
Mg100	90,0bc	83,2c	92,6d	100,0c	70,9d
CV (%)	5,9	14,7	4,6	10,3	15,8

C.V – Coeficiente de variação. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2022).

Figura 7 - Variação dos valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100).



Valores acima de 90% de remoção de fosfato puderam ser obtidos em P5, P50 e P75 na adição de Mg100. Deste modo, considerou-se que esta dosagem, proporcionou boa capacidade de recuperação do fósforo. Na concentração de P100 verificou-se que o melhor resultado, na recuperação do nutriente, ocorreu com a aplicação de Mg100.

Efetuando um comparativo do efeito das dosagens de cloreto de magnésio, em melhor rendimento, de forma geral, destaca-se a necessidade de maiores dosagens de Mg para se alcançar maiores eficiências.

Deste modo, avaliando a resposta do processo, confirma-se que o procedimento de aplicação de cloreto de magnésio, impacta positivamente na remoção de fosfato, em águas que apresente de 5 mg L⁻¹ a 100 mg L⁻¹ de fósforo.

Manzola et al. (2013) empregaram o fosfato como coagulante no amolecimento da água dura, caracterizada por sais de cálcio magnésio e ferro constataram que o precipitado, fosfato de magnésio, reduziu de maneira eficaz a dureza da água, e que o bom êxito experimental ocorreu quando a razão Mg/P (2,5) foi estabelecida. Corroborando com os resultados do presente trabalho, no qual se verificou maiores eficiências com maiores dosagens de magnésio aplicado em relação a concentração fósforo.

Iboroma, Cooke e Obunwo (2019) investigaram a velocidade de sedimentação do precipitado de magnésio realizando a variação da temperatura de 30°C para 50°C. Compreenderam, que a razão Mg:P tem forte influência para que a sedimentação ocorra. De forma geral, quando maior dosagem de magnésio é aplicada em baixo concentração de fosfato, e de forma vagarosa, mais rápida é a formação do precipitado, como observado no presente trabalho. Ainda, relataram que de forma visual, foi observada maior massa de precipitado quando a relação Mg:P foi equivalente. Mesmo obtendo-se bom êxito na recuperação de P aplicado a técnica de precipitação, para o presente experimento, não houve a quantificação e realização de análises do precipitado.

Young et al. (2021) utilizaram cloreto de magnésio hexahidratado, para efetuar o aumento da concentração de magnésio em águas residuárias. Como consequência da aplicação do coagulante, no intuito de promover a autofloculação de microalgas em lagoas de alta taxa, alguns parâmetros de qualidade sofreram redução, como o fósforo total (91,1%). Assim, o método aplicado, demonstrou ser efetivo quanto na colheita de microalga e também na remoção do nutriente.

Com o intuito de comparar os resultados alcançados com base na literatura, constatou-se que testes com aplicação de cloreto de magnésio, especificamente em solução de fósforo, encontra-se limitado. Por exemplo, Lee et al. (2013) verificaram que a aplicação de MgCl₂ removeu 58% da demanda química de oxigênio de águas residuárias. Gobinath et al. (2013) verificaram que a aplicação de cloreto de magnésio foi eficiente (90%) na remoção de corantes em efluente de uma instituição de educação. Ainda, foram observados muitos estudos realizados com o uso de cloreto de magnésio no intuito de recuperação de fósforo em águas residuárias, por meio da precipitação da estruvita.

Alguns autores, relatam que a técnica revela grande potencial na recuperação do fósforo, como o estudo realizado por Castro et al. (2015) em alcançou valor médio de 93,5% remoção de

fosfato, e Gerhardt, Reisdofe e Cardoso (2018) que obtiveram 84,6% de recuperação do nutriente. Entretanto, para precipitação da estruvita, além de condições ambientais adequadas, deve haver uma relação estequiométrica entre fósforo, amônio e magnésio. E no presente trabalho não houve a inserção de amônio nos ensaios, o que dificulta a comparação.

Assim, dentro do contexto encontrado das possíveis aplicações do cloreto de magnésio, pode-se constatar que os testes realizados no presente trabalho, empregando o sal em solução de fósforo, é tão eficiente quanto a técnica de precipitação de estruvita, realizada a partir de efluentes que contenha concentrações de fósforo, amônio e magnésio.

5.3 Comparação dos sais em termo de eficácia do processo

Para as concentrações de fosfato P25 e P50, observou-se similaridade entre as eficiências obtidas nas dosagens de Ca25 e Ca50, respectivamente às dosagens de Mg25 e Mg50 ($p < 0,05$). Em P25, nas dosagens Mg25 e Ca25 foram obtidas eficiências de 22,8% e 22,7%. Na mesma concentração de P25, quando utilizado Mg50 e Ca50 os valores obtidos foram semelhantes ($p < 0,05$) e de 56,7 % e 56,2% respectivamente (Tabela 5).

Tabela 5 - Valores médios de eficiência de remoção de fosfato, observados nos cinco tratamentos (P5, P25, P50, P75, P100) para as diferentes dosagens de cloreto de cálcio (Ca25, Ca50, Ca75 e Ca100) e de cloreto de magnésio (Mg25, Mg50, Mg75 e Mg100).

Dosagens de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio	Tratamentos				
	P5	P25	P50	P75	P100
Ca25	41,2a	22,7a	45,3a	10,0a	17,5ab
Mg25	57,7b	22,8a	44,9a	8,2a	1,1a
Ca50	57,7b	56,2b	57,1b	26,1b	24,7b
Mg50	85,9c	56,7b	56,7b	38,2bc	28,5b
Ca75	23,7a	85,9c	76,3c	55,1c	38,4c
Mg75	99,4c	77,6c	78,1c	88,0d	43,4c
Ca100	20,3a	86,9c	95,1d	73,5c	54,6d
Mg100	90,0c	83,2c	92,6d	100,0d	70,9d
C.V. (%)	9,6	14,6	9,9	12,5	11,5

C.V – Coeficiente de variação. Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5% de significância.

Fonte: Da autora (2022).

Na concentração de P50 com aplicação de Ca25 e Mg25, o valor de eficiência foram

semelhantes ($p < 0,05$) para os dois sais, indicando de 45,2% e 44,9%. O mesmo comportamento entre as eficiências pôde ser observado em P50 quando usado Mg50 (56,7%) e Ca50 (57,1%).

Deste modo, para as duas concentrações, P25 e P50, onde notou-se maior proximidade entre as eficiências obtidas nos testes, as melhores remoções de fosfato ocorreram quando utilizado, maior concentração dos sais, ou seja, em Ca100 e Mg100, com remoções superiores a 83%.

Verificou-se que as maiores eficiências de remoção de fosfato quando aplicado as diferentes dosagens de CaCl_2 parecem estar relacionadas à relação estequiométrica de 1:1, ou seja, valores equivalentes de fósforo e cálcio, ou próximo, levaram às maiores eficiências de remoção. Em Ca75 e Ca100 foram aplicados 27 e 36 mg L^{-1} de Ca em uma concentração de fósforo de 25 mg L^{-1} (P25), obtendo cerca de 86% de remoção. E para 50 mg L^{-1} de fósforo (P50) ao se aplicar 36 mg L^{-1} de Ca (Ca100) obteve-se 95,1% de remoção ($p < 0,05$).

Para as dosagens de MgCl_2 não foi verificada a influência direta da relação estequiométrica entre Mg e fósforo. Por exemplo, para P5, maior eficiência foi alcançada para a dosagem Mg75 e Mg100, ou seja, quando se aplicou 19,1 e 25,5 mg de Mg para 5 mg de P. Neste caso, o tempo estipulado para sedimentação do precipitado formado (1 hora) pode ter sido insuficiente, como discutido anteriormente para o cloreto de cálcio. Comprometendo a eficiência do sistema para menores dosagens de Mg.

Para concentrações de fosfato de 5 a 75 mg L^{-1} (P5, P25, P50 e P75) eficiências acima de 83% foram obtidas com a aplicação de 25,5 mg de Mg (Mg100), assim a variação da relação estequiométrica entre P e Mg foi de 0,2:1, 1:1, 2:1 e 3:1. Assim, parece que outros fatores ambientais, como melhor ajuste do pH, tempo de agitação e de sedimentação devem ser mais bem avaliados para definir a melhor dosagem de Mg em relação ao P.

De maneira geral, realizando-se uma comparação entre a utilização de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio na remoção de fosfato em solução, após verificados os valores de eficiência dos ensaios, para os diferentes tratamentos (P5, P25, P50, P75 e P100), verificou-se que a aplicação de cloreto de magnésio, demonstrou remoções superiores de fosfato, quando comparado às aplicações das mesmas dosagens de cloreto de cálcio.

Entende-se então que a remoção de fosfato das águas por precipitação química torna-se uma alternativa a ser considerada quando comparada ao tratamento biológico. Assim como diversas técnicas desenvolvidas para o tratamento de águas residuárias, deve-se levar em consideração a relação custo-benefício. Ao adotar o método da precipitação, utilizando-se de reagentes químicos como coagulantes no tratamento, o emprego do cloreto de magnésio embora tenha apresentado eficácia acima de 90% na recuperação de P, possui um custo elevado quando

comparado ao cloreto de cálcio. Em termos de aplicabilidade em grande escala, contribuiria para o encarecimento do processo, assim como também a aplicação de hidróxido de sódio para o ajuste do pH.

6 CONCLUSÃO

Conclui-se com o presente trabalho, que a aplicação de cloreto de cálcio e cloreto de magnésio removem de forma eficiente o fósforo presente em solução.

Assim, com eficiências superiores a 90% de remoção de fosfato nos testes, a técnica aplicada torna-se uma alternativa viável e de fácil manuseio, para retirada de fósforo em águas, demonstrando que o tratamento químico se apresenta como uma alternativa na produção de soluções com reduzidas concentrações de fósforo. Estudos da recuperação de P a exemplo a precipitação da estruvita, podem ser propostos a fim de exibir comparações em termos de eficiência do processo, como forma complementar ao experimento desenvolvido, utilizando-se a técnica de precipitação

REFERÊNCIAS

BAMIKI, R. E et al. Phosphate rocks: A review of sedimentary and igneous occurrences in Morocco. **Minerals**. v.11, n. 10, p. 1137, 2021.

BACCARIN, L.I.P et al. Pós-tratamento físico químico de efluente sanitário para remoção de fósforo com sais inorgânicos. **Revista de biologia e ciências da terra**. v. 13, n. 2, 2013.

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 Sanitária e Ambiental**, v. 20, n. 2, p. 259–268, 2015.

GERHARDT, R.; REISDORFER, R.; CARDOSO, M. G. Remoção de nitrogênio e fósforo de efluente industrial através da precipitação de estruvita. **Técno-Lógica**, Santa Cruz do Sul, v. 22, n. 1, p. 35-40, 2018.

CHISTENSEN, M. L. et. Precipitation and recovery of phosphorus from the wastewater hydrolysis tank. **Science of the Total Environment**, p. 151875, 23 nov. 2021.

DOROFEEV, A. G. et al. Role of phosphate-accumulating bacteria in biological phosphorus removal from wastewater. **Appl Biochem Microbiol**, v. 56, p. 1-14, 2020.

FUJIOKA, A. M. A. et al. Avaliação da eficiência da remoção de nitrogênio e fósforo em lagoas de estabilização no tratamento de lixiviado e esgoto sanitário. **Braz. J. of Develop**, Curitiba, v. 6, n. 3, p. 12049-12058, mar. 2020.

GOBINATH et al. Coagulation performance of magnesium chloride in education institutional waste water. **Sch. J. Eng. Tech**, v.1 n.3, p.140-148, 2013.

HERRERO. T.E et al. Precipitation of Iron and Aluminum Phosphates Directly from Aqueous Solution as a Function of Temperature from 50 to 200 °C. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 12, 2009

HOUSE, J. E.; HOUSE, K. A. **Descriptive Inorganic Chemistry**. 3. Ed. Elsevier, p. 215-234, 2016.

HUANG, R. et al. Transformations of Phosphorus Speciation during (Hydro) thermal Treatments of Animal Manures. **Environ. Sci. Technol**, v.52, n. 5, p. 3016–3026, 2018.

IBOROMA, S. D.; COOKEY, G. A.; OBUNWO, C. C. Sedimentation study of tribasic magnesium phosphate precipitate in aqueous medium. **International Journal of Applied Science and Research**, v.2, p. 2581-7876, 2019.

JI, L. et al. Hydrogen peroxide coordination-calcium salt precipitation for deep phosphorus removal from crude sodium tungstate solution. **Hydrometallurgy**, v.191, p. 105189, 2020.

KUHN, D. C. et al. Otimização da eficiência na remoção de fósforo em efluente de reator tipo UASB por meio a FAD e da sedimentação. **Revista AIDIS de Ingeniería y Ciencias Ambientales: Investigación, desarrollo y práctica**, v. 14, n. 3, p. 1034-1049, 2021.

LEE, H. C. Physicochemical Treatment of Waste Water Containing Organic Materials. **Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society**. v. 14, n. 1, p. 493-498, 2013.

LIANG, Y. et al. Constructed wetlands for saline wastewater treatment: A review. **Ecological Engineering**, v. 98, p. 275-285, jan. 2017.

LI, M. et al. Nutrients removal and substrate enzyme activities in vertical subsurface flow constructed wetlands for mariculture wastewater treatment: Effects of ammonia nitrogen loading rates and salinity levels. **Marine Pollution Bulletin**, v. 131, p. 142– 150, jun. 2018.

LIU, X. et al. Phosphorus removal from wastewater by waste concrete: influence of P concentration and temperature on the product. **Environ. Sci. Pollut. Res**, v. 27, 2020.

LIU, Y. et al. Global phosphorus flows and environmental impacts from a consumption perspective. **Journal of Industrial Ecology**, v. 12, n. 2, p. 229-247, 2008.

LOURENÇO, L. S. et al. Remoção de matéria orgânica e nutrientes de esgoto doméstico por wetland horizontal de fluxo subsuperficial na estação de tratamento de aparecida-Campos Novos – SC. **Revista Brasileira de Agropecuária Sustentável (RBAS)**, v.8, n.1, p.85-94, 2018.

MAHAN, B.M. **Química: um curso universitário**. 4 ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1995.

MANZOLA, A. S. et al. On precipitated calcium and magnesium phosphates during synthetic hard waters softening by monosodium phosphate. **Desalination and Water Treatment**, v. 52, n. 25-27, p. 4734-4744, 2013.

MENEGAZ, R.C. et al. Remoção Físico-química de Fósforo por Floco-sedimentação Aplicada ao Pós-tratamento de Efluente de Abatedouro Avícola. **Revista Ciências Exatas e Naturais**, v. 13, n. 2, p. 227-255, 2011.

MOHAMMED, S. A. M.; SHANSHOOL, H. A. Phosphorus Removal from Water and Waste Water by Chemical Precipitation Using Alum and Calcium Chloride. **Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering**, v.10 n. 2, 35-42. 2009.

MAZUCATO, V. S. H. et al. Comportamento de *wetland* construído de fluxo vertical com fundo parcialmente saturado na remoção de matéria orgânica nitrogenada e fósforo. **Braz. J. of Develop**, Curitiba, v. 6, n. 8, p. 56506-56520, 2020.

MULLER, W. E. G. et al. Polyphosphate as a donor of high-energy phosphate for the synthesis of ADP and ATP. **Journal of Cell Science**, v. 130, p. 2747-2756, 2017.

NASSEF, E. Removal of phosphates from industrial waste water by chemical precipitation. **Engineering Science and Technology: An International Journal**, v.2,n. 3, p. 2250-3498, 2012.

NEDELCIU, C.E. et al. Global phosphorus supply chain dynamics: Assessing regional impact to 2050. **Global Food Security**, n. 26, p. 100426, 2020.

NEMATIAN, M.; KESKE, C.; NG'OMBE, J. N. A techno-economic analysis of biochar production and the bioeconomy for orchard biomass. **Waste Management**, v. 135, p. 467 – 477, 2021.

NOBAHARAN, K. et al. Phosphorus Removal from Wastewater: The Potential Use of Biochar and the Key Controlling Factors. **Water**, 13, n. 4, p. 517, 2021.

PENG, L. et al. A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. **Chemosphere**, n.197, p. 768-781, 2018.

PINTO, L. A. S. R. et al. Extração e quantificação das frações de fósforo orgânico no solo. **Braz. J. of Develop**, Curitiba, v. 6, n. 6, p. 34260 – 34278, jun. 2020.

QUEVEDO, C. M. de G.; PAGANINI, W. S. A gestão do fósforo nas águas: estudo de caso do Rio Tietê, Brasil. **Rev. Ambient. Água** v. 12 n. 6, Taubaté, 2017.

RODZENSKA, A. J et al. Waste to phosphorus: A transdisciplinary solution to P recovery from wastewater based on the TRIZ approach. **Journal of Environmental Management**, v. 287, p. 112235, 2021.

ROOP, R.C. **Encyclopedia of the alkaline earth compounds**. Chapter 2 – Group 17 (H, F,CL,Br, I) Alkaline Earth Compounds. p. 25-104, 2013.

ROY, S. et al. Recent advances in understanding the ecophysiology of enhanced biological phosphorus removal. **Environmental biotechnology**. v. 67, p. 166 –174, 2021.

SALGOT, M.; FOLCH, M. Wastewater treatment and water reuse. **Environ. Sci. Health**, v. 2, p. 64–74, 2018.

SEMERJAM, L.; AYOUB, G.M. High-pH–magnesium coagulation–flocculation in wastewater treatment. **Advances in Environmental Research**. v. 7 p. 389–403, 2003.

SERNA, J.; BERGWITZ, C. Importance of dietary phosphorus for bone metabolism and healthy aging. **Nutrients**. v. 12, n.10, p. 3001, 2020

SHAKOOR, M. B.; YE, Z.L.; CHEN, S. Engineered biochars for recovering phosphate and ammonium from wastewater: A review. **The Science of the total environment**, v.779, p. 146240, 2021.

VENKITESHWARAN, K.; MCNAMARA, P. J.; MAYER, B. K. Meta-analysis of non-reactive phosphorus in water, wastewater, and sludge, and strategies to convert it for enhanced phosphorus removal and recovery. **The science of the total environment**, v. 644, p. 661–674, 2021.

VOGEL, A. I. **Química analítica qualitativa**. 5. ed. ver.por G. Svehla. São Paulo: Mestre Jou,1981.

VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgoto: Princípios do tratamento biológico de águas residuárias** v.1, 4 ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014.

WALI, M. E.; GOLROUDBARY, S. R.; KRASLAWSKI, A. Circular economy for phosphorus supply chain and its impact on social sustainable development goals. **Science of the Total Environment**, n.777, p. 146060, 2021.

WARMADEWANTHI.; LIU, J. U. Selective precipitation of phosphate from semiconductor wastewater. **Jornal of environmental engineering**. v. 135, p. 1063 – 1070, 2009.

XUE, Q. et al. The current phosphate recycling situation in China and Germany: a comparative review. **Front. Agr. Sci. Eng**, v.6, n. 4, p. 403–418, 2019.

YUAN, Z. et al. human perturbation of the global phosphorus cycle: Changes and Consequences. **Environmental Science & Technology**, v. 52, p. 2438–2450, 2018.

ZHANG et. al. Struvite crystallization under a marine/brackish aquaculture condition. **Bioresource Technolody**. n.218, p. 1151 – 1156, 2016.