



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

TESE DE DOUTORADO Nº 147

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

Tese apresentada por:

ROSE CALDAS DE SOUZA MEIRA

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

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

**BELÉM - PARÁ
2020**

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

M479o Meira, Rose Caldas de Souza

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

129 f. : il. color.

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

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

CDD 549.18



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

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

TESE APRESENTADA POR:

ROSE CALDAS DE SOUZA MEIRA

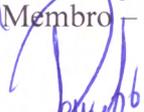
Como requisito parcial à obtenção do Grau de Doutora em Ciências na Área de GEOQUÍMICA e Linha de Pesquisa de MINERALOGIA e GEOQUÍMICA.

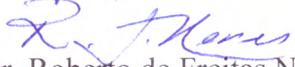
Data de Aprovação: 13 / 03 / 2020

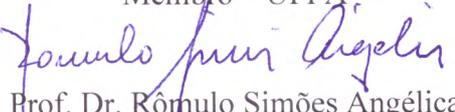
Banca Examinadora:


Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa
Orientador – UFPA


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


Prof. Dr. Samuel Rodrigues Castro
Membro – UFJF


Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves
Membro – UFPA


Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica
Membro – UFPA

ב"ה

Baruch HaShem

Bendito seja o Criador!

AGRADECIMENTOS

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

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

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

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

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

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

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

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

Ao professor Lênio Faria pelo auxilio com os planejamentos experimentais.

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

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

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

RESUMO

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

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

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

ABSTRACT

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

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

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



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

PARECER

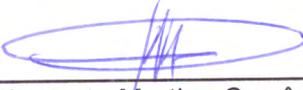
Sobre a Defesa Pública da Tese de Doutorado de ROSE CALDAS DE SOUZA MEIRA

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

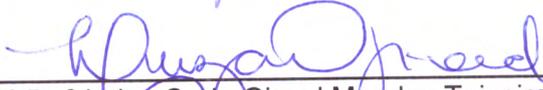
O candidato realizou sua apresentação de forma clara, bem organizada e segura no tempo estipulado. Na arguição mostrou domínio da temática abordada e respondeu às perguntas formuladas pela banca. O trabalho traz contribuição em relação a metodologia do processo de síntese, otimização e caracterização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

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

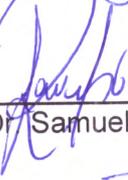
Belém, 13 de março de 2020.



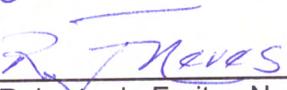
Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa (Orientador – UFPA)



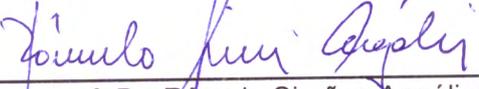
Prof.ª Dr.ª Luiza Carla Girard Mendes Teixeira (UFPA)



Prof. Dr. Samuel Rodrigues Castro (UFJF)



Prof. Dr. Roberto de Freitas Neves (UFPA)



Prof. Dr. Rômulo Simões Angélica (UFPA)