



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA SANITÁRIA

Lorena Albuquerque Adriano da Silva

**SEPARAÇÃO DE CRISTAIS DE ESTRUVITA DE PERCOLADO DE
LODO POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Natal

2013

Lorena Albuquerque Adriano da Silva

**SEPARAÇÃO DE CRISTAIS DE ESTRUVITA DE PERCOLADO DE
LODO POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação, em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Rodrigues dos Santos
Co-orientador: Prof. Dr. André Luís Calado Araújo

Natal
2013

UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede.
Catalogação da Publicação na Fonte.

Silva, Lorena Albuquerque Adriano da.

Separação de cristais de estruvita de percolado de lodo por flotação por ar dissolvido. / Lorena Albuquerque Adriano daSilva. – Natal, RN, 2013.

55 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. Hélio Rodrigues dos Santos.

Co-orientador: Prof. Dr. André Luis Calado Araújo.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária.

1. Tratamento de esgotos - Dissertação. 2. Estruvita - Dissertação. 3. Flotação por ar dissolvido - Dissertação. 4. Fósforo - Remoção biológica – Dissertação. 5. Percolado – Dissertação. I.Santos, Hélio Rodrigues dos. II. Araújo, André Luis Calado. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

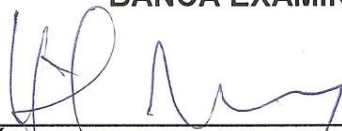
CDU 628.32/.35

LORENA ALBUQUERQUE ADRIANO DA SILVA

**SEPARAÇÃO DE CRISTAIS DE ESTRUTURA DE PERCOLADO
DE LODO POR FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação, em Engenharia Sanitária, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Sanitária.

BANCA EXAMINADORA



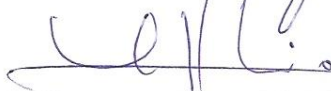
Dr. HÉLIO RODRIGUES DOS SANTOS – Orientador



Dr. ANDRÉ LUÍS CALADO ARAÚJO – Co-orientador



Dr. CÍCERO ONOFRE DE ANDRADE NETO – Examinador UFRN



Dra. MARIA DE LOURDES FLORENCIO DOS SANTOS – Examinador Externo UFPE

Natal, 06 de Setembro de 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, aos meus pais que me permitiram vivenciar todas as experiências acadêmicas que desejei, apoiando e incentivando cada conquista.

Aos meus irmãos Brenda e Jefferson pela paciência e ajuda, mesmo que indireta, na execução deste trabalho.

Ao meu namorado Taffarel pelo companheirismo, paciência e incentivo ao longo dos últimos anos, além de todo apoio na pesquisa.

A família do meu namorado por servir de inspiração na minha jornada acadêmica.

Ao meu orientador Dr. Hélio Rodrigues dos Santos, pela confiança ao me incumbir de levar o projeto adiante. Em especial, por todas as dicas, críticas e sugestões que levaram a aperfeiçoar o trabalho e enriqueceram minha experiência acadêmica e profissional.

Ao meu co-orientador Dr. André Luís Calado Araújo, por ceder bolsistas e a estrutura do IFRN, além de auxiliar as coletas e na própria realização dos experimentos e análises.

A Liliane que deu início ao projeto e, no período em que foi possível, me permitiu acompanhar os experimentos.

Aos professores e funcionários da pós-graduação que proporcionaram meu crescimento profissional.

Aos colegas de mestrado que ajudaram e sofreram junto comigo, em especial Kátia, Ceres, Layane e Moisés.

Ao IFRN e todos seus funcionários que tornaram o período de experimentos mais prazeroso, além de auxiliarem direta ou indiretamente na pesquisa, em especial as bolsistas Liana e Ynês por todo apoio e aos técnicos Dougliston e Ângela.

A todos os professores que participaram da minha formação, em especial o meu orientador de graduação Handson Pimenta, por acreditar no meu potencial e incentivar a continuidade de meus estudos.

A Companhia de Águas e Esgoto do Rio Grande do Norte (CAERN) por permitir a realização da pesquisa.

A CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

A precipitação de estruvita em Estações de Tratamento de Esgoto oferece como vantagem a obtenção de um produto economicamente viável, com fósforo, nitrogênio e magnésio em sua composição e biologicamente disponível para as plantas. Este processo necessita de condições ideais para que ocorra a precipitação, porém a dificuldade de atingir tais condições pode resultar em resistência na coleta de cristais durante o processo de sedimentação. Assim, em vez de buscar as melhores condições de precipitação, que em muitos casos não podem ser atingidas, propomos utilizar a flotação por ar dissolvido (FAD) como uma alternativa à sedimentação de partículas. A avaliação da aplicabilidade do processo de Flotação por Ar Dissolvido (FAD) na separação de cristais de estruvita em percolado de lodo foi realizada em reator de precipitação-flotação (flotateste) e comparada com ensaios de precipitação-sedimentação (jar teste). Por fim, foi observado que a flotação por ar dissolvido é viável na separação de cristais de estruvita tanto quanto a sedimentação, sendo o pH o fator que exerceu maior influência sobre a eficiência de separação.

Palavras-chave: Estruvita; Flotação por ar dissolvido; Remoção biológica de fósforo; Percolado.

ABSTRACT

The struvite precipitation in wastewater treatments plants offer advantages to obtaining a economically viable product, containing phosphorus, nitrogen and magnesium, in a bioavailable conditions to plants. The precipitation process requires ideal conditions, but all of these aspects are difficult to obtain and may result in resistance to collect crystals during the sedimentation process. Therefore, instead find the best conditions for precipitation, we propose the dissolved air flotation as another method to retrieve the crystals. The application of dissolved air flotation method to promote separation of struvite crystals from sewage supernatant, was evaluated in a precipitation-flotation reactor (flotatest) and were compared with the precipitation-sedimentation assays (jar test). Finally, were observed that the dissolved air flotation process was as feasible as sedimentation to promote struvite crystals separation, and the pH are the most influencer factor for an efficient separation.

Keywords: Biological phosphorus removal; Crystals; Dissolved Air Flotation; Struvite

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura cristalina ortorrômbica da estruvita (à esquerda) e estrutura molecular da estruvita (à direita), destacando as moléculas de PO_4 situadas mais externamente.....	13
Figura 2 – Desenho esquemático de aparelho Jar test em escala de bancada.	24
Figura 3 – Desenho esquemático de aparelho flotatestes em escala de bancada.....	25
Figura 4 – Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para remoção de fósforo em ES, em ensaios de sedimentação e flotação	28
Figura 5 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a remoção de fósforo em percolado sintético.....	29
Figura 6 – Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para remoção de fósforo em PL-Mg, em ensaios de sedimentação e flotação	31
Figura 7 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a remoção de fósforo em percolado com adição de magnésio	31
Figura 8 – Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para precipitação de fósforo em PL-MgN, em ensaios de sedimentação e flotação.	34
Figura 9 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para precipitação de fósforo em PL-MgN, considerando um nível de confiança de 95%	34
Figura 10 – Efeito da interação entre tempo e pH e entre gradiente e pH sobre a precipitação de fósforo	35
Figura 11 – Gráfico cúbico com o efeito das interações entre gradiente, pH e tempo sobre a precipitação de fósforo	36
Figura 12 – Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para perda de cristais de estruvita em PL-MgN, em ensaios de sedimentação e flotação....	37
Figura 13 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados com intervalo de confiança de 95% para a perda de cristais de estruvita, utilizando separação de cristais por meio de sedimentação (à esquerda) e flotação por ar dissolvido (à direita)	40
Figura 14 – Efeito da interação entre pH e gradiente sobre a perda de cristais na sedimentação	42
Figura 15 – Efeito das interações entre tempo e pH e entre pH e gradiente na flotação por ar dissolvido	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Planejamento experimental para os ensaios de precipitação de estruvita (condições utilizadas tanto em ensaios com separação do precipitado por sedimentação quanto por flotação por ar dissolvido).....	19
Tabela 2 – Volumes utilizados de cada solução estoque para atingir as condições de relação molar de Mg:P:N e concentração inicial de fósforo desejadas, resultando em uma amostra de 2 litros	22
Tabela 3 – Características do percolado bruto e após a adição de reagentes para atingiras relações molares desejadas.....	23
Tabela 4 – Parâmetros que foram estudados e metodologias aplicadas	25
Tabela 5 – Eficiência de remoção de $\text{PO}_4\text{-P}$ em ensaios com esgoto sintético.....	27
Tabela 6 – Média das concentrações de elementos precipitados em mMol/L.....	29
Tabela 7 – Eficiência de remoção de $\text{PO}_4\text{-P}$ em PL-Mg	30
Tabela 8 – Média das concentrações de elementos precipitados em mMol/L na sedimentação e na FAD	32
Tabela 9 – Eficiência de precipitação de fósforo em PL-MgN	33
Tabela 10 – Média de perda de cristais (P_{perdido}) na sedimentação e flotação por ar dissolvido, considerando o intervalo de confiança ao nível de 95%.....	38
Tabela 11 – Eficiências de precipitação de estruvita, eficiência de retenção dos cristais de estruvita e perda de cristais de estruvita quando empregada a separação de cristais por sedimentação	38
Tabela 12 – Eficiências de precipitação de estruvita, eficiência de retenção dos cristais de estruvita e perda de cristais de estruvita quando empregada a separação de cristais por flotação por ar dissolvido.....	39
Tabela 13 – Média das concentrações de elementos precipitados em mMol/L em diferentes condições testadas	43

LISTA DE ABREVIATÖES E SIGLAS

[P] – Concentraçãõ de fósforo

ANOVA – Análise de variância

atm – Atmosfera

Ca²⁺ – íon cálcio

CH₄ – gás metano

CO₂ – Dióxido de carbono

DAP – Fosfato de diamônio

DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio

DQO – Demanda Química de Oxigênio

ETE – Estação de Tratamento de Esgoto

FAD – Flotação por Ar Dissolvido

K₂HPO₄ – Fosfato de potássio monobásico

Mg²⁺ – íon magnésio

MgCl₂.6H₂O – Cloreto de magnésio hexahidratado

MgNH₄PO₄.6H₂O – Fosfato de amônio e magnésio

mMol/L – milimol por litro

N – Nitrogênio

NH₄Cl – Cloreto de amônio

NH₄-N – Nitrogênio amoniacal

OAF – Organismos Acumuladores de Fostato

P₂O₅–Pentóxido de fósforo

pH – Potencial Hidrogeniônico

PL-Mg – Percolado com adiçãõ de magnésio

PL-MgN – Percolado com adiçãõ de magnésio e nitrogênio

PO₄-P – Ortofosfato

P_{perdido} – Taxa de perda de cristais

P_{precipitado} – Eficiência de precipitaçãõ de fósforo

P_{removido} – Eficiência de remoção de fósforo

PS – Percolado sintético

rpm – rotação por minuto

TSP – Superfosfato triplo

UASB – Reator anaeróbio de manta de lodo

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 OBJETIVOS	18
2.1 OBJETIVO GERAL	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	18
2 MATERIAL E MÉTODOS	19
2.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL	19
2.1.1 Ensaios com percolado sintético (PS)	21
2.1.2 Ensaios com percolado com adição de magnésio (PL-Mg)	21
2.1.3 Ensaios com percolado com adição de magnésio e nitrogênio (PL-MgN)	21
2.2 AMOSTRAS.....	22
2.2.1 Percolado sintético	22
2.2.2 Percolado de lodo.....	23
2.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....	24
2.3.1 Ensaios de sedimentação.....	24
2.3.2 Ensaios de flotação	24
2.4 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS	25
2.5 METODOS ANALITICOS.....	26
2.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO	27
3 RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
3.1 ENSAIOS COM ESGOTO SINTÉTICO (ES).....	28
3.2 ENSAIOS COM PERCOLADO COM ADIÇÃO DE MAGNÉSIO (PL-Mg)	31
3.3 ENSAIOS COM PERCOLADO COM ADIÇÃO DE NITROGÊNIO E MAGNÉSIO (PL-MgN)	
.....	33
3.3.1 Precipitação de $\text{PO}_4\text{-P}$	33
3.3.2 Perda de cristais ($\text{P}_{\text{perdido}}$).....	37
3.3.3 Sólidos precipitados	44
4 CONCLUSÕES	45
REFERÊNCIAS.....	46
APÊNDICE.....	49
APÊNDICE A.....	50
APÊNDICE B.....	53
ANEXO.....	54
ANEXO A.....	55
ANEXO B.....	56

1 INTRODUÇÃO

As águas residuárias apresentam altas concentrações de fósforo e quando lançadas em mananciais superficiais possibilitam o desenvolvimento de eutrofização e floração de algas. Por outro lado, o fósforo é um elemento essencial para as atividades humanas, destacando-se na produção de alimentos. Além disso, há a possibilidade de esgotamento em médio prazo das reservas de rochas fosfatadas, que são a principal fonte de fósforo.

Nesse contexto, a remoção e recuperação de fósforo em Estações de Tratamento de Esgoto (ETEs) é uma alternativa para a redução do seu lançamento em corpos d'água, além de proporcionar a reutilização de possíveis subprodutos.

Normalmente, o fósforo é removido através da conversão do fósforo em uma fração sólida. Esta fração sólida pode ser um sal insolúvel, uma massa microbiana de lodos ativados ou biomassa em wetlands construídos. Estas alternativas não reciclam o fósforo como um produto sustentável, uma vez que ele é removido com vários outros produtos, alguns tóxicos (DE-BASHAN; BASHAN, 2004).

A remoção do fósforo em ETEs pode ocorrer através de processos químicos ou biológicos. A precipitação química do fósforo pode ser feita com o uso de sais metálicos (ferro, alumínio ou cálcio), uma vez que estes sais possuem elevada afinidade com os polifosfatos presentes no esgoto, sendo então removidos junto com o lodo. Entretanto, esta tecnologia torna o fósforo indisponível para as plantas, inviabilizando sua utilização na agricultura (BATTISTONI *et al.*, 2006; DE-BASHAN; BASHAN, 2004). Além disso, esta precipitação química de fósforo diminui a biodegradabilidade do lodo, aumenta o volume de lodo gerado e eleva os custos com disposição final (SHU *et al.*, 2006).

A remoção biológica de fósforo (RBF), por sua vez, destaca-se como o processo mais eficiente para remoção de fósforo do esgoto, uma vez que tem a vantagem de evitar o uso de produtos químicos e o excesso de produção de lodo, além de conduzir à formação de um material reciclável, o que é uma característica desejável (BATTISTONI *et al.*, 2002; DE-BASHAN; BASHAN, 2004; MORSE *et al.*, 1998).

Nesta tecnologia, o fósforo é removido e armazenado na forma de polifosfato por um grupo de microrganismos denominados Organismos Acumuladores de Fosfato (OAF) ou organismos Poli-p (OEHMEN *et al.*, 2007; WANG *et al.*, 2008). Estes organismos são retirados do sistema junto com os demais microrganismos presentes no lodo biológico. Este lodo é estabilizado através da digestão anaeróbia, em que a

matéria orgânica é transformada em CH_4 e CO_2 pela ação de diferentes grupos de bactérias. Durante a digestão anaeróbia a maior parte do fósforo armazenado como poli-P e do fósforo presente na matéria orgânica é liberado na fase líquida, que é recirculada para o sistema RBF, resultando em sobrecarga nas concentrações de fósforo, uma vez que se somam as concentrações normais de entrada com o fósforo recirculado (PASTOR *et al.*, 2008a). Além disso, a concentração de amônia na fase líquida aumenta consideravelmente à medida que as proteínas são degradadas e as concentrações de magnésio, cálcio e potássio também se elevam em virtude da lise celular (MARTÍ *et al.*, 2010; MARTI *et al.*, 2008).

Após a digestão anaeróbia o lodo é encaminhado para centrífugas ou filtros prensa onde ocorre a separação da parte sólida e líquida, esta última mais conhecida como percolato.

Uma peculiaridade deste formato de tratamento é que o percolato enriquecido com fósforo e outros elementos retorna para o início da planta de tratamento, elevando a concentração de fósforo, o que pode ocasionar em uma redução da eficiência do sistema, além da possibilidade de ocorrer precipitação de materiais indesejáveis nas tubulações, o que provoca incrustações (BATTISTONI *et al.*, 2006; DOYLE; PARSONS, 2002). Um estudo realizado por Jaffer *et al.* (2002) identificou que 26% do fósforo do sistema de tratamento era proveniente da recirculação do percolato de digestão anaeróbia.

Para evitar a recirculação do fósforo no sistema RBF, têm-se realizado a remoção do fósforo no percolato do lodo digerido através de precipitação química com sais metálicos ou pela precipitação de estruvita.

A precipitação com uso de sais metálicos apresenta as desvantagens já mencionadas, destacando-se o fato de deixar o fósforo precipitado indisponível para as plantas. A precipitação de estruvita, por sua vez, oferece a vantagem de obtenção de um produto economicamente viável, com fósforo, nitrogênio e magnésio em sua composição e biologicamente disponível para as plantas (BOUROPOULOS; KOUTSOUKOS, 2000). Em adição, a precipitação de fósforo na forma de estruvita reduz o volume de lodo gerado e conseqüentemente necessita de uma menor área para disposição final do lodo (SHU *et al.*, 2006).

A estruvita é um mineral constituído por amônia, magnésio e fósforo ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), com densidade de $1,7 \text{ kg/m}^3$ e com uma estrutura cristalina ortorrômbica que pode ser observada na Figura 1 (CAPDEVIELLE *et al.*, 2013; KIM *et*

al., 2009). A precipitação de estruvita em solução aquosa requer determinadas condições controladas por fatores físico-químicos, tais como pH da solução, saturação, energia de mistura, temperatura e presença de íons como cálcio e magnésio (LE CORRE *et al.*, 2005). O cálcio, particularmente, pode reagir com o fósforo formando fosfatos de cálcio, como é o caso da hidroxiapatita, além de interferir na precipitação de estruvita aumentando o tempo de indução (tempo que precede a formação do primeiro cristal) e afetando negativamente o crescimento do cristal ao se ligar aos sítios ativos de crescimento da estruvita (BOUROPOULOS; KOUTSOUKOS, 2000; JONES, 2002; LE CORRE *et al.*, 2005).

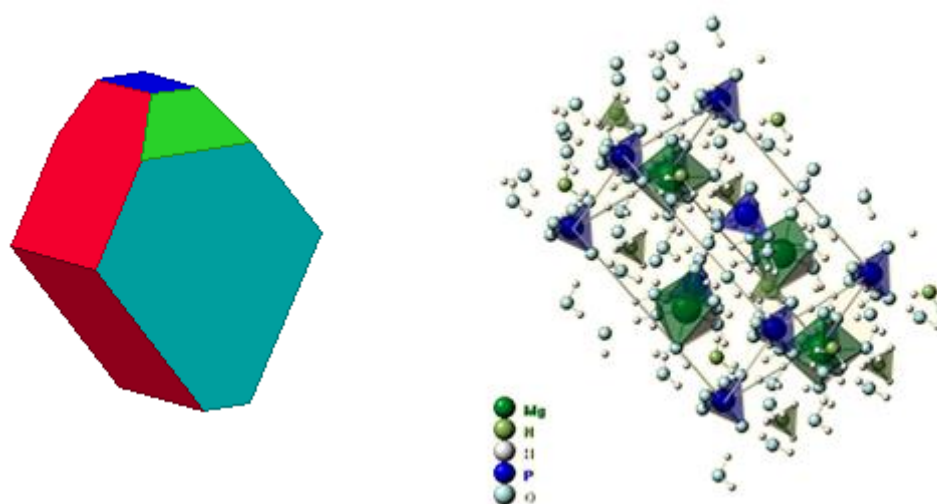


Figura 1: Estrutura cristalina ortorrômbica da estruvita (à esquerda) e estrutura molecular da estruvita (à direita), destacando as moléculas de PO_4 situadas mais externamente.
Fonte: Ferraris *et al.* (1986).

Para Battistoni *et al.* (2006) tanto a precipitação de estruvita como a de hidroxiapatita pode ser considerada vantajosa para aplicação na agricultura. No entanto, a estruvita apresenta moléculas de magnésio em sua estrutura, que apresentam alta resistência para serem retiradas do estado de hidratação, conferindo a capacidade de se dissolver mais lentamente em água (JAHNEN-DECHENT; KETTELER, 2012; MAGUIRE; COWAN, 2002). Este aspecto possibilita a aplicação de estruvita como fertilizante em dose única, uma vez que os nutrientes serão liberados lentamente acompanhando todo período de crescimento da planta (BHUIYAN; MAVINIC; KOCH, 2008b). Além disso, o ortofosfato, que é a forma disponível do fósforo, está localizado externamente, tornando o fósforo biodisponível para as plantas (Figura 1).

Comparando a estruvita com outros fertilizantes no mercado, Battistoni *et al.* (2005) identificou que o TSP (superfosfato triplo), possui 47% de P_2O_5 ; DAP (fosfato diamônio), possui 46% de P_2O_5 e 18% de N; e estruvita (fosfato de amônia e magnésio), possui 52% de P_2O_5 e 12% de N. Logo, fica claro o potencial econômico da estruvita aliado à possibilidade de recuperação do fósforo.

Para tanto, a recuperação de fósforo através de precipitação de estruvita tem sido extensamente investigada em efluentes ricos em fósforo, como efluentes de suínos (LIU *et al.*, 2011; SUZUKI *et al.*, 2005), urina humana (ETTER *et al.*, 2011; SAKTHIVEL; TILLEY; UDERT, 2012), efluentes farmacêuticos (QIU *et al.*, 2011) e percolado de digestão anaeróbia de RBF ou lagoas anaeróbias (PASTOR *et al.*, 2008a; ULUDAG-DEMIRER; DEMIRER; CHEN, 2005).

Diversos trabalhos têm estudado a precipitação de estruvita em escala de bancada, escala piloto e em grande escala buscando as melhores condições de precipitação dos cristais (KIM *et al.*, 2009; MOERMAN *et al.*, 2009; UENO; FUJII, 2001). No entanto, problemas relacionados ao tamanho e separação dos cristais têm causado redução de eficiência na recuperação de cristais de estruvita.

Na literatura especializada são encontradas duas formas de separação dos cristais de estruvita: filtração (HANHOUN *et al.*, 2011; KIM *et al.*, 2009; SAIDOU *et al.*, 2009) e sedimentação (LIU *et al.*, 2011; MARTÍ *et al.*, 2010). O emprego da filtração para separação de cristais não tem se mostrado eficiente (ETTER *et al.*, 2011). Já a sedimentação é empregada para a coleta de cristais em muitos dos reatores citados, sendo uma tecnologia que tem a ação da gravidade como força propulsora.

No entanto, a dificuldade em atingir as condições ideais de precipitação pode prejudicar o crescimento dos cristais, resultando em resistência na coleta de cristais através de sedimentação. Os problemas mais recorrentes estão relacionados às condições de cristalização que podem interferir no tamanho dos cristais. Le Corre *et al.* (2007a) relatam que um dos fatores que reduzem a eficiência de recuperação de estruvita através da sedimentação é a formação de cristais muito pequenos, da ordem de 100 micrometros de tamanho médio. Estas partículas podem ser expulsas do reator, junto do efluente final, reduzindo a eficiência do sistema, sendo este um problema também identificado em outros trabalhos (MARTÍ *et al.*, 2010; MÜNCH; BARR, 2001; PASTOR *et al.*, 2008b).

Alguns autores registraram perdas de cristais variando de 6% a 14% (SONG *et al.*, 2011; WILSENACH; SCHUURBIERS; VAN LOOSDRECHT, 2007). Outros autores

atribuíram a saída de cristais junto com o efluente final à formação de cristais de pequeno tamanho (MOERMAN *et al.*, 2009; PASTOR *et al.*, 2008b; RONTELTAP *et al.*, 2010). Houve ainda relação de longos tempos de aeração promovendo a quebra de cristais e mantendo estes em suspensão (PASTOR *et al.*, 2008b; SONG *et al.*, 2011).

Todos estes registros foram realizados em reatores que têm remoção de cristais através da sedimentação. Logo, para que a sedimentação ocorra com elevada eficiência é necessário que se formem cristais de grandes dimensões. Neste sentido, diversos autores (KOFINA *et al.*, 2009; RONTELTAP *et al.*, 2010) têm buscado atingir as condições ideais de cristalização, para assim obter cristais de grandes dimensões, facilitando a coleta por meio da sedimentação.

No trabalho de Ueno e Fujii (2001) a alternativa encontrada para evitar que os pequenos cristais em suspensão saíssem junto do efluente final foi utilizar um tanque de sub-reação para aumentar o tamanho médio dos cristais e posteriormente introduzi-los novamente no tanque principal de reação, para serem utilizados como sementes no processo de cristalização.

Le Corre *et al.* (2007a) e Suzuki *et al.* (2007) adicionaram sementes para obter cristais de maior tamanho e diminuir a perda de cristais junto com o efluente. Le Corre *et al.* (2007b) adicionaram coagulantes (sulfato férrico, cloreto férrico, carbonato de cálcio, polímero catiônico) para formar flocos com maior facilidade para sedimentar e reduzir a perda de cristais. Liu *et al.* (2008) utilizaram um reator de reciclagem interna de sementes e mesmo assim identificaram a perda de cristais.

Contudo, a grande diversidade de efluentes que podem ser empregados para a precipitação de estruvita, torna trabalhoso e quase impossível o estabelecimento de condições ideais de precipitação.

Assim, em vez de buscar as melhores condições de precipitação, que em muitos casos não podem ser atingidas, propomos utilizar a flotação por ar dissolvido (FAD) como uma alternativa à sedimentação de partículas. Uma das principais vantagens da flotação por ar dissolvido, comparada à sedimentação, é a possibilidade de remoção de partículas finamente suspensas, além da remoção de contaminantes, menor tempo de separação de partículas, menor espaço físico de instalação, flotado mais espesso, eficiência na remoção de outros parâmetros de interesse no tratamento de águas residuárias, como a demanda bioquímica de oxigênio (DBO), demanda química de oxigênio (DQO) e turbidez. Outro aspecto vantajoso da aplicação de FAD em águas residuárias é a capacidade de trabalhar com grandes variações de afluente sem que

ocorra a deterioração da qualidade final do efluente (LIU *et al.*, 2010; PALANIANDY *et al.*, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a aplicabilidade da flotação por ar dissolvido na separação de cristais de estruvita, produzidos a partir de percolados de lodo de esgoto.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Como objetivos específicos destacam-se:

- (i) Comparar o desempenho da FAD com a sedimentação na separação de cristais de estruvita, obtidos com percolado sintético e com percolados de lodo;
- (ii) Avaliar a possibilidade de obtenção de estruvita a partir de percolados de lodo de esgoto sem e com adição de sais minerais (sais de fósforo, magnésio e nitrogênio).

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL

Para avaliar a aplicabilidade da Flotação por Ar Dissolvido (FAD) na remoção de cristais de estruvita e compará-la à sedimentação foram realizados ensaios em reatores em escala de bancada, sendo os ensaios de precipitação-sedimentação realizados em reatores jar test e os de precipitação-flotação em flotatestes. Foram realizadas três séries de experimentos em duplicata com (a) “percolado sintético”, elaborado com água destilada e os minerais necessários à precipitação de estruvita (fosfato, magnésio e amônia); (b) percolado de lodo de esgoto, com adição de magnésio; e (c) percolado de lodo de esgoto, com adição de magnésio e amônia (ver Tabela 1).

Normalmente, a solubilidade da estruvita diminui com o aumento do pH, provocando sua precipitação (DOYLE; PARSONS, 2002). Neste sentido, é possível encontrar trabalhos de precipitação de estruvita com pH na faixa de 8 a 10 (LIU *et al.*, 2011; PASTOR *et al.*, 2010; RYU; LEE, 2010; SONG *et al.*, 2011). Assim, neste trabalho foram adotados valores de pH entre 8,5 e 10.

O tempo de reação varia bastante na literatura. Alguns trabalhos, utilizam tempo de reação entre 6 e 15 horas, e outros variam entre 15 minutos e 10 minutos (SONG *et al.*, 2011; ETTER *et al.*, 2011; HUANG; XU; ZHANG, 2011). Esta variação muito grande ocorre em virtude da forma adotada para aumentar o pH da solução. Logo, se o reator em questão faz uso de aeração para aumentar o pH, este aumento leva mais tempo para ocorrer, aumentando o tempo de reação. No entanto, em reatores em que o pH é elevado a partir da introdução de hidróxido de sódio, a alteração do pH é praticamente instantânea, reduzindo o tempo de reação.

Em alguns trabalhos as concentrações iniciais de sais não são suficientes para que ocorra a precipitação de estruvita. Normalmente, os autores adicionam sais de magnésio para que se estabeleçam condições adequadas (HUANG *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2011).

Tabela 1: Planejamento experimental para os ensaios de precipitação de estruvita (condições utilizadas tanto em ensaios com separação do precipitado por sedimentação quanto por flotação por ar dissolvido).

Etapa de ensaios	Objetivos específicos	Fatores testados	Níveis dos fatores	
			Nível 1	Nível 2
PS – Ensaios com percolado sintético	- Avaliar o efeito dos fatores na precipitação de estruvita (sem a influência de íons de Ca^{2+} , sólidos em suspensão, material orgânico, força iônica, etc.) - Determinar fatores mais importantes na precipitação de estruvita.	pH	9,5	10,0
		Gradiente (s^{-1})**	110/90*	300/171*
		Tempo de reação (minutos)	5	10
		Concentração inicial de fósforo (mg/L)	100	200
		Relação molar Mg:P:N	1:1:1	1,3:1:1
PL-Mg – Ensaios com percolado de lodo de esgoto, com adição de magnésio	- Avaliar o emprego da FAD e compará-la com a sedimentação sob condições reais de precipitação de estruvita.	pH	9	10
		Gradiente (s^{-1})	74	218
		Tempo de reação (minutos)	15	30
		Relação molar Mg:P:N	1:1:1	1,3:1:1
PL-MgN – Ensaios com percolado de lodo de esgoto, com adição de magnésio e nitrogênio	- Avaliar o emprego da FAD e compará-la com sedimentação sob condições reais de precipitação de estruvita.	pH	8,5	9,5
		Gradiente (s^{-1})	74	218
		Tempo de reação (minutos)	5	15

* Ensaios de sedimentação/ensaios de flotação

** Para o cálculo do gradiente, ver Anexo A

2.1.1 Ensaios com percolado sintético (PS)

Os ensaios planejados foram do tipo fatorial completo de 2^5 (cinco variáveis testadas em dois níveis cada, em todas as combinações possíveis, resultando em 32 experimentos). Todos os ensaios foram realizados em ordem aleatória para evitar um resultado tendencioso proveniente de erro experimental.

Para verificar quais fatores foram mais significativos foram calculadas as eficiências de remoção de fósforo, além de análises de nitrogênio amoniacal e magnésio.

2.1.2 Ensaios com percolado com adição de magnésio (PL-Mg)

Os ensaios planejados foram do tipo fatorial completo de 2^4 (quatro variáveis testadas em dois níveis cada, em todas as combinações possíveis, resultando em 16 experimentos), também realizado em ordem aleatória.

Neste grupo de ensaios foi excluído o fator de concentração inicial de fósforo, pois o percolado tinha a concentração de 100 mg/L de fósforo, o que se mostrou suficiente para atingir condições de precipitação de estruvita, evitando assim a introdução desnecessária de reagentes. Por outro lado, foi adicionado magnésio para atingir as relações molares de Mg:P de 1:1 e 1,3:1, fato comum na maioria dos trabalhos (HUANG *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2011).

Assim como nos ensaios anteriores foi calculada a eficiência de remoção de fósforo para verificar quais fatores foram mais significativos e análises de nitrogênio amoniacal, magnésio e cálcio como suporte para outras informações.

2.1.3 Ensaios com percolado com adição de magnésio e nitrogênio (PL-MgN)

Os ensaios planejados são do tipo fatorial completo de 2^3 (três variáveis testadas em dois níveis cada, em todas as combinações possíveis, resultando em 8 experimentos), executados em ordem aleatória.

Os fatores concentração inicial de fósforo e relação molar de Mg:P:N foram excluídos deste grupo de experimentos, visto que a concentração inicial de fósforo do percolado era de 90 mg/L, sendo suficiente para ocorrer a precipitação, e a relação molar de 1,3:1:1 foi estabelecida como mais adequada nos ensaios anteriores.

Nestes ensaios foram adicionados magnésio, visto que a concentração inicial era insuficiente, e nitrogênio amoniacal, em virtude de necessidade observada ao longo dos experimentos anteriores e na literatura que indica altas concentrações de nitrogênio amoniacal em percolados de sistema RBF (CAPDEVIELLE *et al.*, 2013; CRUTCHIK; GARRIDO, 2011; HUANG; XU; ZHANG, 2011; PASTOR *et al.*, 2008b).

Destaca-se ainda que uma diferença básica foi levada em consideração apenas neste grupo de ensaios, uma vez que os termos precipitação e remoção de fósforo têm significados diferentes (MARTÍ *et al.*, 2010; PASTOR *et al.*, 2008b; SONG *et al.*, 2011):

- a) *Eficiência de precipitação* ($P_{\text{precipitado}}$): se refere à eficiência de transformação de $\text{PO}_4\text{-P}$ em cristais, independente de ter sido removido do reator;
- b) *Eficiência de remoção* (P_{removido}): se refere à eficiência de todo fósforo na forma de $\text{PO}_4\text{-P}$ que foi precipitado e retirado do reator por sedimentação ou FAD;
- c) *Perda de cristais* (P_{perdido}): representa o fósforo na forma de $\text{PO}_4\text{-P}$ precipitado que não foi possível de ser removido por sedimentação ou FAD, saindo junto com o efluente final. Na prática, é o fósforo precipitado menos o fósforo removido.

Nos ensaios de PL-MgN foram realizadas análises adicionais que permitem verificar todo o fósforo remanescente na amostra (cristalizado e solúvel) após a sedimentação/FAD, resultando em duas novas informações: a) eficiência de remoção de fósforo (P_{removido}) e; b) taxa de perda de cristais (P_{perdido}). Para o cálculo detalhado das eficiências ver Anexo B.

Para verificar a concentração de fósforo remanescente solúvel e cristalizado, o pH da amostra foi corrigido para 2,0 utilizando ácido clorídrico, permitindo a solubilização dos cristais em suspensão, e em seguida foi realizada a leitura do ortofosfato pelo método colorimétrico do ácido ascórbico.

2.2 AMOSTRAS

2.2.1 Percolado sintético

As amostras de esgoto sintético utilizadas nos experimentos foram resultado da mistura de três soluções, resultando em uma amostra final de 2 litros. Estas soluções (ou soluções estoque), foram preparadas individualmente utilizando fosfato de potássio

monobásico (K_2HPO_4), cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), sendo diluídas em água destilada (ver Apêndice A).

A seguir, está a Tabela 2 com os volumes utilizados de cada solução estoque para atingir as relações molares de Mg:P:N de 1:1:1 e 1,3:1:1; e concentrações de 100 e 200 mg/L de fósforo.

Tabela 2: Volumes utilizados de cada solução estoque para atingir as condições de relação molar de Mg:P:N e concentração inicial de fósforo desejadas, resultando em uma amostra de 2 litros.

	Mg:P:N de 1:1:1		Mg:P:N de 1,3:1:1	
	100 mg/L	200 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
Solução estoque de fósforo (concentração de 0,8 g/L)	250 mL	500 mL	250 mL	500 mL
Solução estoque de nitrogênio (concentração de 3,61 g/L)	250 mL	500 mL	250 mL	500 mL
Solução estoque de magnésio (concentração de 0,805 g/L)	192,5 mL	385 mL	250 mL	500 mL
Água destilada	1307,5 mL	615 mL	1250 mL	500 mL

2.2.2 Percolado de lodo

Embora o interesse desta pesquisa tenha como foco a recuperação de estruvita a partir de percolados de lodo de sistemas RBF, em virtude da inexistência de tais sistemas em Natal e região, o percolado de lodo (PL-Mg e PL-MgN) foi obtido a partir do lodo de um sistema de lodo ativado empregado no pós-tratamento de reatores anaeróbios de fluxo ascendente e manto de lodo (UASB), sem RBF.

As coletas de lodo foram realizadas na ETE do Baldo, na cidade de Natal, Rio Grande do Norte. A ETE do Baldo consiste de quatro reatores UASB seguidos de sistema de lodo ativado com câmara anóxica, tanque de aeração e decantador secundário, projetado para promover a remoção biológica de 50% do nitrogênio.

O lodo foi coletado na tubulação de descarte do decantador secundário, em bombonas plásticas de 20 litros completamente preenchidas de modo a evitar aeração. Em laboratório, eram inicialmente realizadas análises da concentração de fósforo (PO_4 -P) no sobrenadante do lodo e as bombonas fechadas foram deixadas em repouso no período de 7 a 14 dias, com a finalidade de permitir a digestão anaeróbia do lodo e conseqüentemente a liberação de fósforo presente no interior das células dos microrganismos, promovendo um aumento na concentração de fósforo no sobrenadante (percolado). No decorrer desse período foram realizadas análises para verificar o acréscimo na concentração de fósforo e a possibilidade de realizar os ensaios. Estando este lodo com concentrações próximas de 100 mg/L de fósforo

(menor concentração utilizada no esgoto sintético), foi então encaminhado para a etapa de desaguamento.

Para desaguar o lodo, foi preparado um sistema de filtração que consistia de um tambor com capacidade aproximada para 100 litros, com uma tubulação na parte inferior para a saída do percolado, preenchido com brita e areia na parte superior. O lodo era despejado na parte superior e recolhido o percolado na parte inferior.

Na Tabela 3 estão as características dos percolados utilizados neste estudo.

Tabela 3: Características do percolado bruto e após a adição de reagentes para atingir as relações molares desejadas.

	PL-Mg		PL-MgN	
	Bruto (mg/L)	Depois da adição (mg/L)	Bruto (mg/L)	Depois da adição (mg/L)
PO₄-P	100	-	90	-
NH₄-N	46	-	45	210
Mg²⁺	36	72 e 102	40	87
Ca²⁺	24,5	-	25	-

2.3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.3.1 Ensaios de sedimentação

Os ensaios de sedimentação foram realizados em jar test. Inicialmente corrigia-se o pH da amostra (esgoto sintético ou percolado) com hidróxido de sódio 1 N enquanto ocorria a mistura da amostra. Ao término da mistura, a amostra foi deixada em repouso por 10 minutos, possibilitando a sedimentação dos cristais de estruvita. Após a separação do precipitado dentro do reator foram coletados 200 mL de amostra clarificada.

2.3.2 Ensaios de flotação

Os ensaios de flotação foram realizados em flotatestes. Inicialmente corrigia-se o pH da amostra (esgoto sintético ou percolado) com hidróxido de sódio 1 N enquanto ocorria a mistura da amostra. Ao término da mistura, foi introduzida água saturada, sob pressão de 5atm, na parte inferior das colunas de flotação. Esta água saturada era proveniente da câmara de saturação que recebia água da torneira. O volume de água saturada introduzido nas colunas de flotação correspondeu a 20% do volume total das

amostras, ou seja, 200 mL de água saturada para 1 litro de amostra de percolado e 400 mL de água saturada para 2 litros de amostra de esgoto sintético. Após a introdução de água saturada o reator foi deixado em repouso por 10 minutos com a finalidade de que todo material precipitado chegasse à superfície. Em seguida, foram coletados 200 mL de amostra clarificada. No final das análises os resultados foram corrigidos em virtude da diluição provocada pela água saturada.

2.4 INSTALAÇÕES EXPERIMENTAIS

Os equipamentos utilizados durante os ensaios foram o *jar test* e o flotatestes. O *jar test* tinha seis jarros com mistura simultânea, com as seguintes dimensões: comprimento e largura de 12 cm, altura de 18 cm e ponto de coleta a 6 cm do fundo do jarro. Este equipamento possuía a capacidade para 2 litros e um visor de controle que permitia a máxima rotação de 120 rpm (Figura 2).

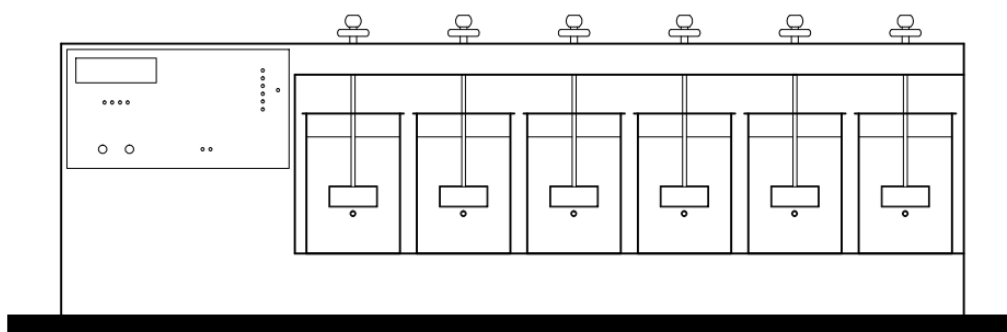


Figura 2: Desenho esquemático de aparelho *Jar test* em escala de bancada.

O flotatestes era composto por três colunas de flotação e uma câmara de saturação, todas em formato cilíndrico. As colunas de flotação possuíam a altura de um metro e diâmetro de dez centímetros, com uma capacidade aproximada de oito litros (Figura 3). O flotatestes possuía ainda uma câmara de saturação com altura de setenta centímetros e dez centímetros de diâmetro, com capacidade de 5,5 litros. A água contida na câmara de saturação era proveniente do sistema de abastecimento público. A pressão na câmara de saturação era mantida sob a pressão de 5atm, com controle manual.

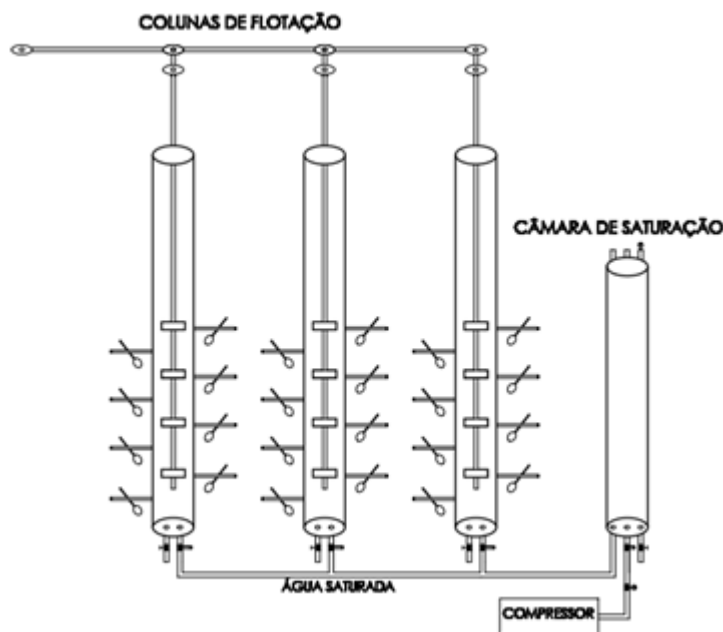


Figura 3: Desenho esquemático de aparelho flotatestes em escala de bancada.

2.5 METODOS ANALITICOS

As análises físico-químicas que foram realizadas no efluente bruto e no efluente clarificado e os respectivos métodos analíticos são apresentados na Tabela 4, sendo que todos os métodos seguem as prescrições do Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water (APHA *et al.*, 2005).

Tabela 4: Parâmetros que foram estudados e metodologias aplicadas.

Variáveis	Métodos	Protocolo (APHA <i>et al.</i> , 2005)
pH	Potenciométrico	
Ortofosfato	Método colorimétrico do ácido ascórbico	4500-P
Nitrogênio amoniacal	Método Kjeldahl	4500-NH3 A, B, C
Dureza de cálcio e magnésio	Método titulométrico do EDTA	2340-C
Dureza total	Método titulométrico do EDTA	3500-Ca B

As análises acima foram realizadas para comparar as eficiências de precipitação e recuperação de estruvita, uma vez que o fósforo ($\text{PO}_4\text{-P}$), nitrogênio ($\text{NH}_4\text{-N}$) e magnésio (Mg^{2+}) fazem parte de sua composição. Além disso, foram verificadas as concentrações de cálcio (Ca^{2+}), visto que este pode formar um precipitado concorrente para a formação de estruvita, a hidroxiapatita.

Análises de balanço de massa foram realizadas para verificar a possibilidade de formação de estruvita. Este tipo de análise foi utilizada em alguns trabalhos permitindo

fazer um estudo mais detalhado da possibilidade de formação de estruvita ou outros precipitados (LIU *et al.*, 2008; MARTÍ *et al.*, 2010; PASTOR *et al.*, 2008b, 2010). Logo, considerando que a proporção molar teórica da estruvita é de 1:1:1 de Mg:P:N, pode-se estimar a concentração de fósforo, nitrogênio e magnésio cristalizados na forma de estruvita (NELSON; MIKKELSEN; HESTERBERG, 2003; SUZUKI *et al.*, 2002). Assim, foram calculadas as médias de concentrações molares de entrada e saída de fósforo ($\text{PO}_4\text{-P}$), nitrogênio ($\text{NH}_4\text{-N}$), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) nos reatores, sendo que a diferença entre estas duas médias correspondia à concentração precipitada (ver Apêndice B).

2.6 TRATAMENTO ESTATÍSTICO

A análise dos dados foi realizada com base na estatística descritiva, com o auxílio de gráficos e tabelas para facilitar a interpretação.

Além disso, foram elaborados Diagramas de Pareto em um nível de confiança de 95% para as três séries de experimentos (ES, PL-Mg e PL-MgN) com a finalidade de verificar quais fatores (variáveis independentes) exerceram maior efeito sobre a precipitação de fósforo (variável dependente). Esta análise permitiu ainda estimar os efeitos de cada fator sobre a precipitação de fósforo.

Os fatores que apresentaram maior efeito sobre a precipitação de fósforo nos ensaios de PL-MgN tiveram seu comportamento analisado pelo teste de ANOVA, para constatar a ocorrência de diferenças significativas entre as médias de precipitação de fósforo e perda de cristais na sedimentação e flotação.

Nos ensaios de PL-MgN as interações entre fatores que apresentaram efeito significativo no Diagrama de Pareto, foram analisadas mais detalhadamente em gráficos de efeitos de interações entre dois fatores e gráficos cúbicos com efeito das interações entre três fatores para entender as condições que levaram à melhor precipitação e recuperação de estruvita.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ENSAIOS COM ESGOTO SINTÉTICO (ES)

O resultado da remoção de fósforo em esgoto sintético está na Tabela 5, em que é possível observar as eficiências médias das duplicatas, mínimo, máximo e desvio padrão. Destaca-se que as melhores eficiências de remoção de fósforo na sedimentação e flotação foram muito próximas e todas ocorreram na maior concentração inicial de fósforo com 200 mg/L, embora remoções semelhantes também tenham sido encontradas na concentração inicial de 100 mg/L de fósforo (ensaio 22 para sedimentação e ensaio 24 para flotação).

Tabela 5 – Eficiência de remoção de $\text{PO}_4\text{-P}$ em ensaios com esgoto sintético.

						Eficiência média de remoção de $\text{PO}_4\text{-P}$ (%)	
Ensaio	pH	Gradiente (s^{-1})	Tempo (min)	[P] inicial (mg/L)	Mg:P:N	Sedimentação	FAD
1	9,5	110/90*	5	100	1:1:1	39,5	26,3
2	10	110/90*	5	100	1:1:1	53,3	45,7
3	9,5	300/171*	5	100	1:1:1	55,5	38,1
4	10	300/171*	5	100	1:1:1	59,5	54,3
5	9,5	110/90*	10	100	1:1:1	65,7	35,0
6	10	110/90*	10	100	1:1:1	67,4	61,5
7	9,5	300/171*	10	100	1:1:1	58,5	45,0
8	10	300/171*	10	100	1:1:1	65,1	68,9
9	9,5	110/90*	5	200	1:1:1	59,6	59,4
10	10	110/90*	5	200	1:1:1	69,5	72,9
11	9,5	300/171*	5	200	1:1:1	83,4	60,6
12	10	300/171*	5	200	1:1:1	87,9	60,2
13	9,5	110/90*	10	200	1:1:1	73,2	63,2
14	10	110/90*	10	200	1:1:1	79,5	69,6
15	9,5	300/171*	10	200	1:1:1	74,9	57,5
16	10	300/171*	10	200	1:1:1	78,4	68,9
17	9,5	110/90*	5	100	1,3:1:1	36,5	42,9
18	10	110/90*	5	100	1,3:1:1	69,9	62,6
19	9,5	300/171*	5	100	1,3:1:1	56,9	58,0
20	10	300/171*	5	100	1,3:1:1	62,0	44,9
21	9,5	110/90*	10	100	1,3:1:1	71,8	66,0
22	10	110/90*	10	100	1,3:1:1	84,7	58,8
23	9,5	300/171*	10	100	1,3:1:1	71,1	67,4

24	10	300/171*	10	100	1,3:1:1	75,2	81,2
25	9,5	110/90*	5	200	1,3:1:1	64,4	64,4
26	10	110/90*	5	200	1,3:1:1	78,2	72,5
27	9,5	300/171*	5	200	1,3:1:1	76,1	69,3
28	10	300/171*	5	200	1,3:1:1	83,7	72,1
29	9,5	110/90*	10	200	1,3:1:1	75,9	68,2
30	10	110/90*	10	200	1,3:1:1	80,8	80,1
31	9,5	300/171*	10	200	1,3:1:1	76,6	69,6
32	10	300/171*	10	200	1,3:1:1	80,8	82,9
Mínimo						36,5	26,3
Máximo						87,9	82,9
Desvio padrão						12,4	13,5

*Ensaio de sedimentação/ensaio de flotação

Na Figura 4 estão as médias amostrais, erro padrão e intervalo de confiança, ao nível de confiança de 95% para os resultados de remoção de fósforo na sedimentação e na flotação. Observa-se que a média de remoção de fósforo é estatisticamente diferente ($p=0,012$) entre flotação e sedimentação.

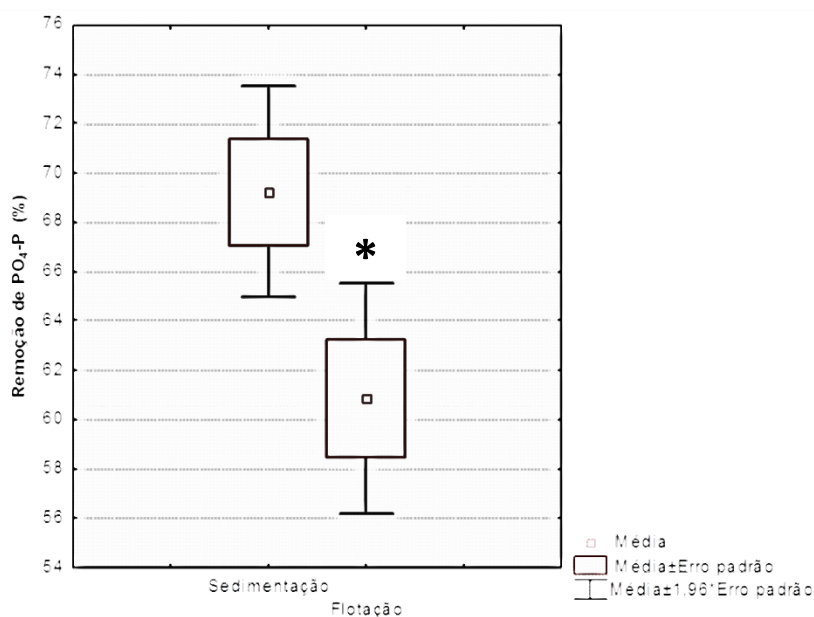


Figura 4 – Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para remoção de fósforo em ES, em ensaios de sedimentação e flotação. O asterisco (*) indica uma diferença significativa.

Na Figura 5 está o Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados, no qual foi analisada a significância dos fatores. A linha tracejada indica o valor da probabilidade ($p=0,05$), de modo que se o efeito for grande o suficiente para ultrapassar esta linha, é considerado significativo estatisticamente. O valor à direita da barra indica o quão

grande é o efeito (quanto, em média, aumenta a precipitação de fósforo quando aumenta o nível do fator) em relação ao erro padrão.

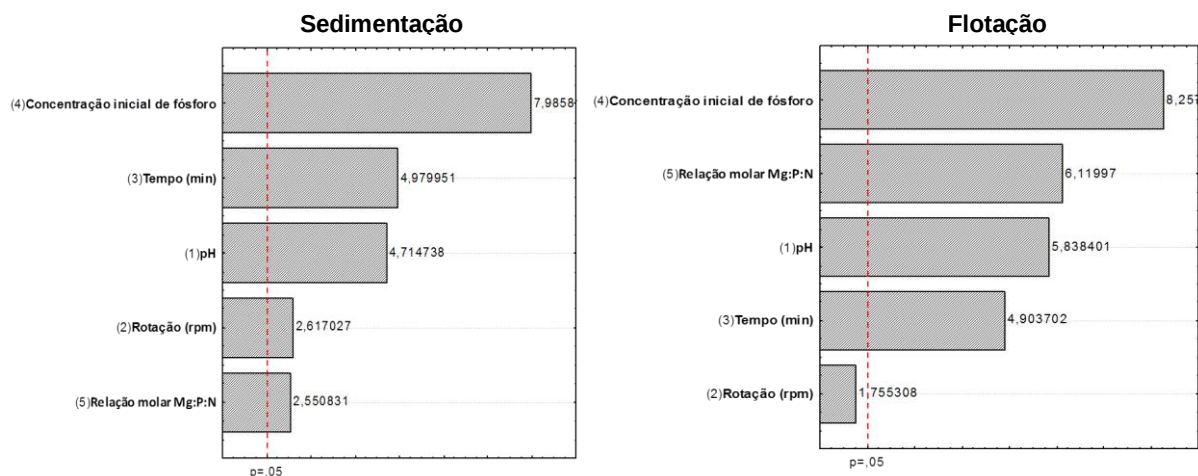


Figura 5 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a remoção de fósforo em percolado sintético.

Considerando um nível de confiança de 95%, todos os fatores foram indicados como significativos e com efeito positivo (quando aumenta o nível do fator, aumenta a eficiência de remoção) sobre a remoção de fósforo, com exceção do fator rotação nos ensaios de FAD.

A análise de balanço de massa (Tabela 6) indica a formação de estruvita nos ensaios com concentração inicial de fósforo de 100 mg/L, uma vez que a relação molar de Mg:P:N foi próxima de 1:1:1. Nos ensaios com concentração inicial de fósforo de 200 mg/L, observou-se que as concentrações de fósforo e magnésio que precipitaram foram cerca de duas vezes maiores que a de nitrogênio, sugerindo a formação de estruvita e outros fosfatos de magnésio. Deve-se ressaltar que o esgoto sintético é composto de água destilada e sais para formação de estruvita, sendo ausentes os íons concorrentes dessa reação.

Tabela 6: Média das concentrações de elementos precipitados em mMol/L.

		Sedimentação			FAD		
[P] inicial (mg/L)	Mg:P:N	PO ₄ -P (mMol/L)	NH ₄ -N (mMol/L)	Mg ²⁺ (mMol/L)	PO ₄ -P (mMol/L)	NH ₄ -N (mMol/L)	Mg ²⁺ (mMol/L)
100	1:1:1	1,87	1,83	2,02	1,51	1,64	1,33
100	1,3:1:	2,13	1,89	2,38	1,94	1,90	2,19
200	1:1:1	4,89	2,31	4,90	4,13	2,11	4,71
200	1,3:1:1	4,97	2,23	5,30	4,67	2,26	5,45

3.2 ENSAIOS COM PERCOLADO COM ADIÇÃO DE MAGNÉSIO (PL-Mg)

O resultado da remoção de fósforo em percolado com adição de magnésio está na Tabela 7, em que é possível observar as eficiências médias das duplicatas, mínimo, máximo e desvio padrão.

Tabela 7 – Eficiência de remoção de $\text{PO}_4\text{-P}$ em PL-Mg.

					Eficiência média de remoção de $\text{PO}_4\text{-P}$ (%)	
Ensaio	Mg:P:N	Tempo (min)	pH	Gradiente s^{-1}	Sedimentação	FAD
1	1:1:1	15	9	74	79,7	54,2
2	1,3:1:1	15	9	74	64,4	25,7
3	1:1:1	30	9	74	59,0	45,6
4	1,3:1:1	30	9	74	59,8	30,6
5	1:1:1	15	10	74	88,5	80,1
6	1,3:1:1	15	10	74	91,3	87,7
7	1:1:1	30	10	74	86,1	83,8
8	1,3:1:1	30	10	74	97,4	90,6
9	1:1:1	15	9	218	44,1	66,4
10	1,3:1:1	15	9	218	45,6	43,7
11	1:1:1	30	9	218	63,3	57,9
12	1,3:1:1	30	9	218	54,4	62,3
13	1:1:1	15	10	218	78,4	83,9
14	1,3:1:1	15	10	218	89,7	87,0
15	1:1:1	30	10	218	84,7	81,9
16	1,3:1:1	30	10	218	90,2	90,0
Mínimo					44,1	25,7
Máximo					97,4	90,6
Desvio padrão					17,5	21,9

A interseção entre os intervalos de confiança dos ensaios de sedimentação e flotação, diferentemente dos ensaios com esgoto sintético, indica que a média de remoção de fósforo é estatisticamente semelhante ($p=0,36$) entre flotação e sedimentação (Figura 6).

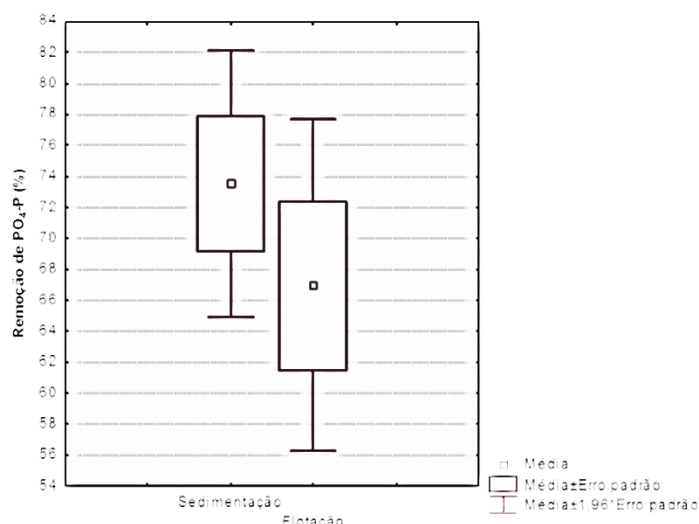


Figura 6—Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para remoção de fósforo em PL-Mg, em ensaios de sedimentação e flotação.

Nos ensaios de PL-Mg o pH se destacou como o fator mais importante, tanto na sedimentação quanto na flotação, diferentemente dos ensaios com PS em que o pH foi significativo estatisticamente, porém com efeito menor (Figura 7). É provável que esta diferença seja decorrente dos diferentes valores de pH testados, sendo o pH 9,5 mais eficiente, e das condições da amostra, de modo que o PS não continha outros íons na solução e o PL-Mg tinha a possibilidade de precipitar o fósforo de outras formas, além da estruvita. Este aspecto se reflete nas remoções máximas de fósforo que foram maiores do que nos ensaios com PS.

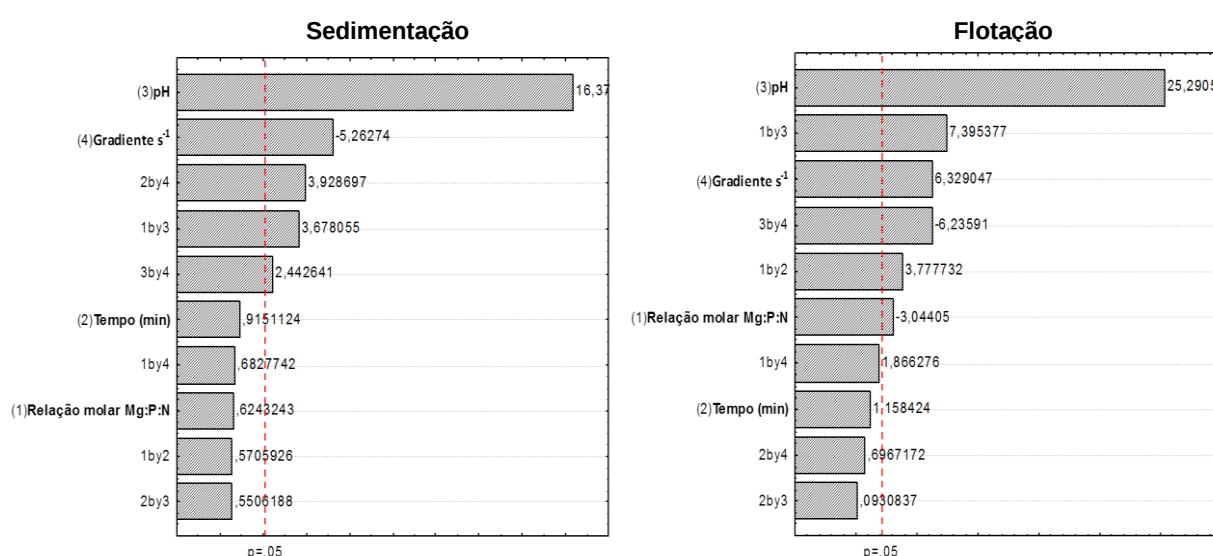


Figura 7 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a remoção de fósforo em percolado com adição de magnésio.

A análise de balanço de massa (Tabela 8) sugere que praticamente não houve formação de cristais de estruvita, uma vez que o percentual de nitrogênio amoniacal precipitado foi reduzido e muito distante do ideal que corresponde a uma proporção molar de Mg:P:N de 1:1:1 no cristal (CRUTCHIK; GARRIDO, 2011; NELSON; MIKKELSEN; HESTERBERG, 2003). Assim, os fatores considerados significativos no Diagrama de Pareto correspondem apenas à precipitação de fósforo, que não indica necessariamente a precipitação de estruvita.

Tabela 8: Média das concentrações de elementos precipitados em mMol/L na sedimentação e na FAD.

	SEDIMENTAÇÃO	FAD
PO ₄ -P (mMol/L)	2,37	2,16
NH ₄ -N (mMol/L)	0,62	0,46
Mg ²⁺ (mMol/L)	2,4	1,91
Ca ²⁺ (mMol/L)	0,32	0,30

A provável formação de pouca estruvita, acompanhada de alta precipitação de fósforo e magnésio indica que houve formação de fosfatos de magnésio. É possível que a não formação de estruvita seja atribuída à baixa relação molar de N:P que foi de 1:1. No trabalho de Capdevielle *et al.* (2013), por exemplo, um aumento de 1 para 3 na relação N:P provocou um acréscimo de fósforo precipitado como estruvita de 20% a 90%.

3.3 ENSAIOS COM PERCOLADO COM ADIÇÃO DE NITROGÊNIO E MAGNÉSIO (PL-MgN)

3.3.1 Precipitação de PO₄-P

Altas eficiências de precipitação foram observadas nestes ensaios, atingindo até 99,9% na flotação (Tabela 9). Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores, como 99% em pH 9 e relação N:P de aproximadamente 13 (WILSENACH; SCHUURBIERS; VAN LOOSDRECHT, 2007), 93%, em concentração inicial de 60 mg/L de fósforo e alta concentração de nitrogênio amoniacal (RAHMAN *et al.*, 2011) e 95% em pH 9 e relação de Mg:P de 1,5 (UYSSAL; YILMAZEL; DEMIRER, 2010).

As altas eficiências de precipitação encontradas se distinguem das eficiências encontradas, particularmente, em PL-Mg visto que houve uma adição considerável de nitrogênio amoniacal neste percolado. Capdevielle *et al.* (2013) enfatiza que um

aumento na relação N:P além de proporcionar aumento da precipitação de fósforo, melhora ainda a precipitação deste fósforo como estruvita, uma vez que aumenta a supersaturação da solução, aumenta a taxa de nucleação de estruvita e ainda melhora a capacidade tampão da amostra, de forma que a precipitação de estruvita ocorre em pH menor do que o necessário para a precipitação de fosfatos de cálcio.

Tabela 9 – Eficiência de precipitação de fósforo em PL-MgN.

				Eficiência média de precipitação de PO₄-P (%)	
Ensaio	Tempo (min)	pH	Gradiente (s⁻¹)	Sedimentação	FAD
1	5	8,5	74	82,9	85,3
2	5	8,5	218	85,2	83,9
3	5	9,5	74	95,6	93,1
4	5	9,5	218	94,0	99,9
5	15	8,5	74	90,3	83,4
6	15	8,5	218	81,9	83,7
7	15	9,5	74	87,0	90,7
8	15	9,5	218	89,9	93,5
Mínimo				81,9	83,4
Máximo				95,6	99,9
Desvio padrão				5,0	6,1

Assim como nos ensaios com PL-Mg, a média de precipitação de fósforo em PL-MgN é estatisticamente semelhante ($p=0,77$) entre flotação e sedimentação, destacando-se que em comparação com os resultados anteriores este foi o que apresentou maior semelhança entre as médias de sedimentação e flotação (Figura 8).

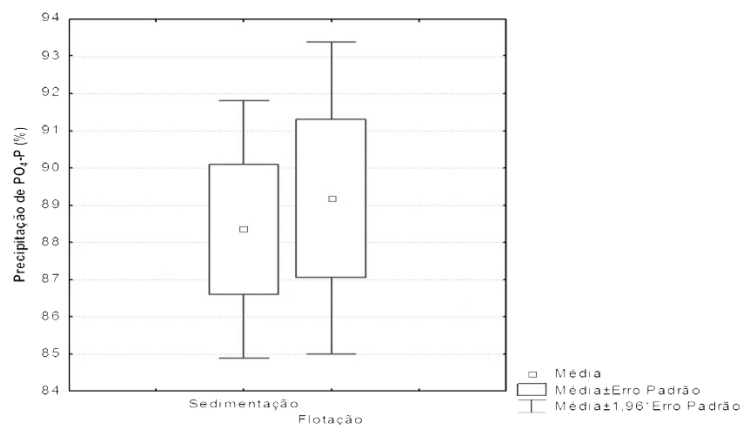


Figura 8 – Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para precipitação de fósforo em PL-MgN, em ensaios de sedimentação e flotação.

Tanto no reator de sedimentação quanto no de flotação o aumento do pH de 8,5 para 9,5 provocou uma melhora na eficiência de precipitação de fósforo. Na sedimentação este aumento foi, em média, de 6,6% e na flotação de 10,2% (Figura 9). É possível observar que o pH é fator mais significativo na sedimentação e FAD, provavelmente porque foram testados valores de pH muito diferentes, sendo o pH 8,5 responsável por uma redução significativa da eficiência do processo.

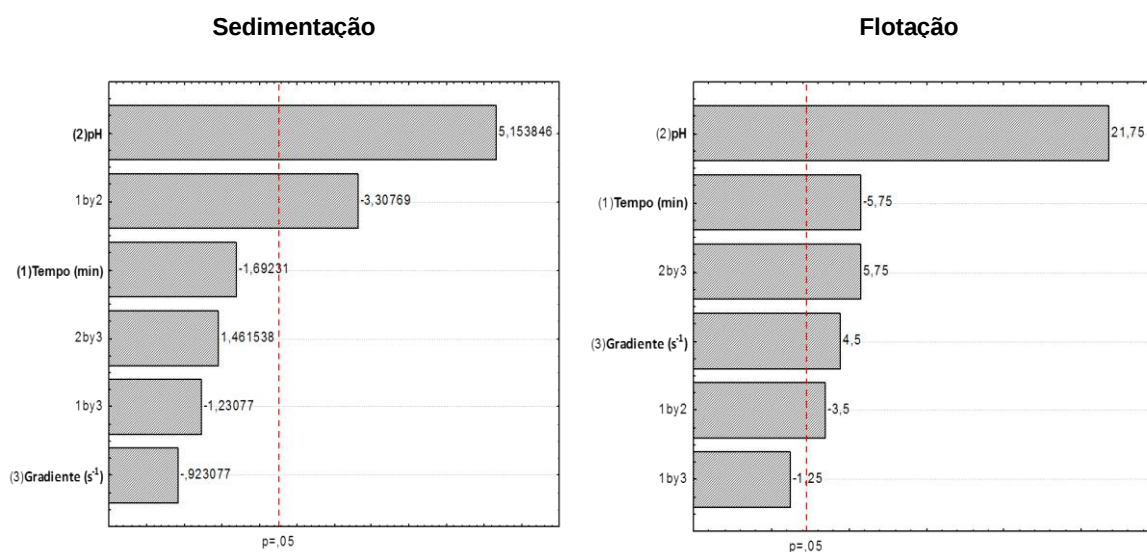


Figura 9 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para precipitação de fósforo em PL-MgN, considerando um nível de confiança de 95%.

Nos ensaios em reator de FAD o pH 9,5 e gradiente de 218 s^{-1} resultaram em maiores eficiências de precipitação de fósforo (Figura 10). Ressalta-se que apesar de, em determinadas condições, o pH 9,5 ter apresentado maior eficiência de precipitação de fósforo quando comparado com o pH 8,5, deve-se considerar que altos valores de

pH aumentam a possibilidade de o fósforo precipitar com outros elementos na solução, formando, por exemplo, fosfatos de cálcio que precipitam em pH acima de 9,0 (MARTÍ *et al.*, 2010; SONG *et al.*, 2011; YE *et al.*, 2010).

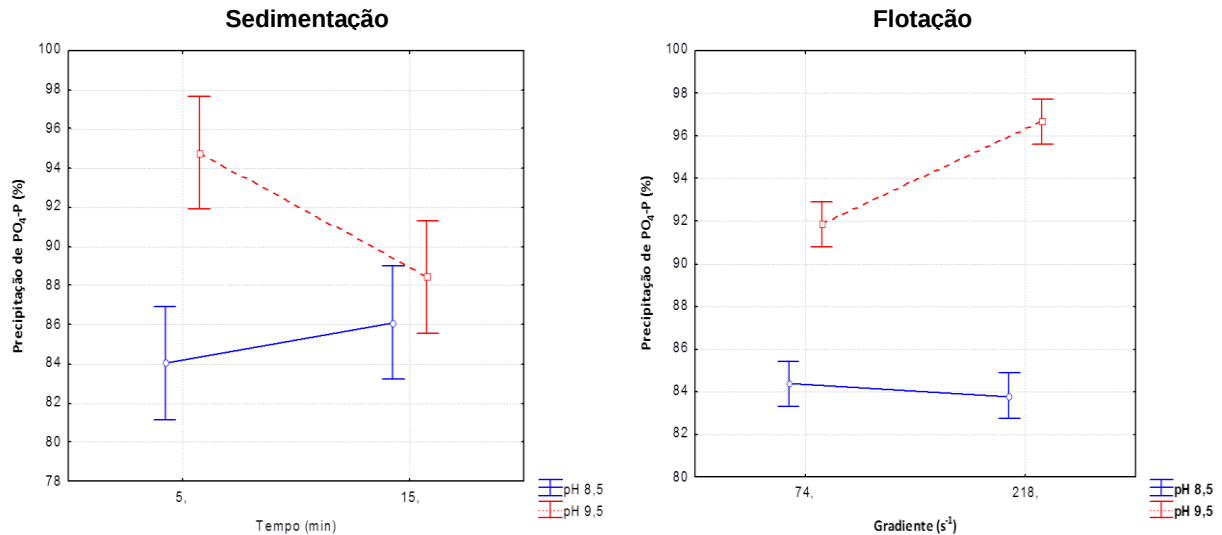


Figura 10 – Efeito da interação entre tempo e pH e entre gradiente e pH sobre a precipitação de fósforo.

Tanto nos ensaios de sedimentação quanto nos de FAD, foi possível observar que quando empregado o pH 9,5 o menor tempo de mistura (5 minutos) foi mais eficiente na precipitação de fósforo.

A Figura 11 reuniu os fatores gradiente, pH e tempo em um gráfico cúbico com os efeitos das interações, onde as melhores eficiências de precipitação de fósforo, tanto nos ensaios em reator de sedimentação quanto em reator de flotação, ocorreram no tempo de 5 minutos, pH 9,5 e gradiente de $218 s^{-1}$.

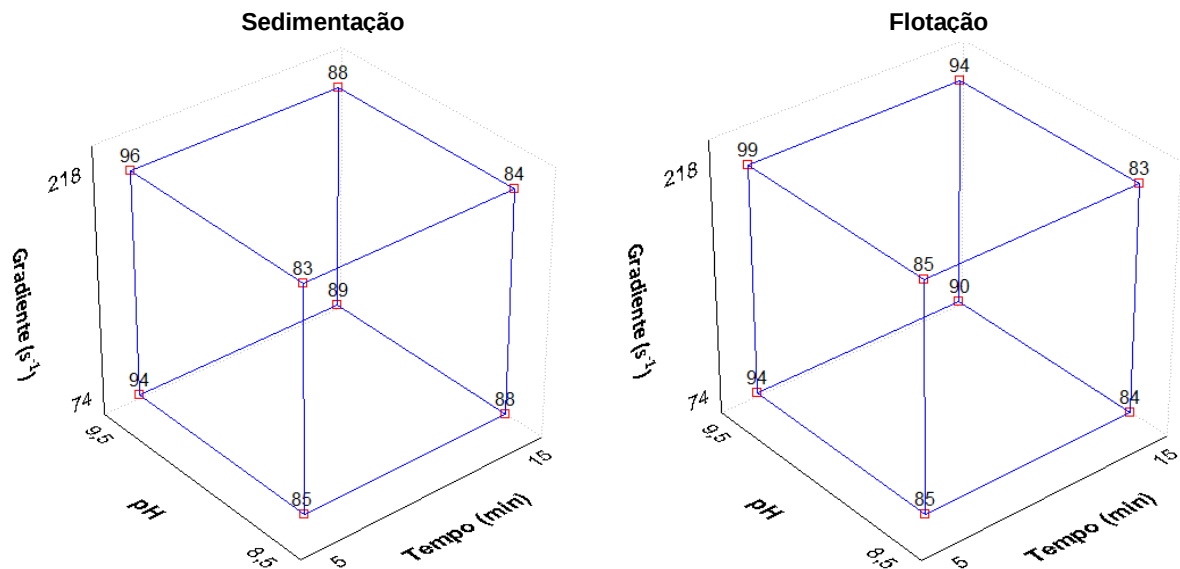


Figura 11 – Gráfico cúbico com o efeito das interações entre gradiente, pH e tempo sobre a precipitação de fósforo.

3.3.2 Perda de cristais ($P_{perdido}$)

As médias de perda de cristais foram ligeiramente diferentes ($p=0,059$) nos ensaios de sedimentação e flotação (Figura 12). Estes resultados são apresentados na Figura 12, e correspondem à média entre todos os ensaios realizados para cada técnica. No entanto, o ganho adicional obtido com o uso da FAD não justifica a substituição da sedimentação. Assim, considerando que foram testadas diferentes condições em cada ensaio, foi possível identificar situações em que houve uma diferença visível.

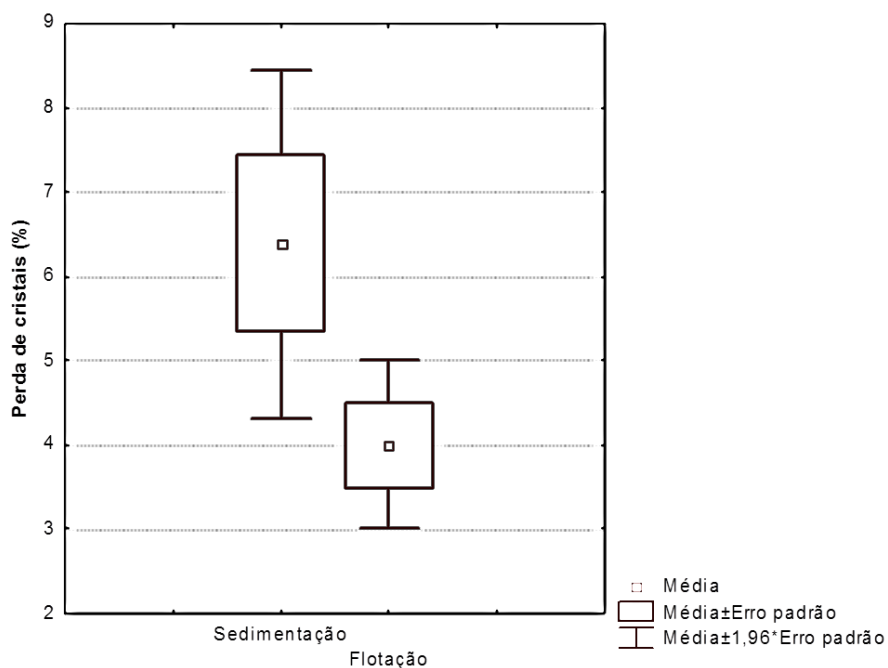


Figura 12 – Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para perda de cristais de estruvita em PL-MgN, em ensaios de sedimentação e flotação.

Na Tabela 10 estão os ensaios em reator de sedimentação e FAD com as eficiências de precipitação de fósforo e seus respectivos limites de confiança. Nos ensaios 1, 2 e 5 a perda de cristais na flotação é estatisticamente menor do que na sedimentação, logo, nestes ensaios a FAD foi mais eficiente na recuperação de cristais de estruvita.

Tabela 10– Médias de perda de cristais (P_{perdido}) na sedimentação e flotação por ar dissolvido, considerando o intervalo de confiança ao nível de 95%.

Ensaio	Sedimentação (%)	Limite inferior	Limite superior	FAD (%)	Limite inferior	Limite superior
1	12,84	10,78	14,90	3,03	2,03	4,03
2	4,69	2,63	6,75	1,62	0,62	2,62
3	4,20	2,14	6,25	4,91	3,91	5,91
4	4,26	2,20	6,32	5,86	4,86	6,86
5	8,69	6,63	10,75	4,41	3,41	5,41
6	6,07	4,01	8,13	5,08	4,08	6,08
7	5,36	3,31	7,42	2,56	1,57	3,56
8	5,04	2,98	7,10	4,51	3,51	5,51

Nos ensaios em reator de sedimentação, em média 6,4% dos cristais formados não foram removidos pela sedimentação e foram expulsos do reator junto do efluente final. Destacam-se os ensaios 1 e 5 que tiveram as maiores perdas de cristais (P_{perdido}), com 12,84% e 8,69%, respectivamente (Tabela 11). No que diz respeito à flotação por ar dissolvido a perda de cristais (P_{perdido}) foi em média de 4%, sendo o ensaio 4 responsável pela maior perda de cristais de 5,86% (Tabela 12). Destaca-se ainda que algumas das maiores perdas de cristais registradas na sedimentação tiveram suas perdas reduzidas em pelo menos metade quando utilizada a separação por FAD, como foi o caso dos ensaios 1, 2, 5 e 7.

Tabela 11 – Eficiências de precipitação de estruvita, eficiência de retenção dos cristais de estruvita e perda de cristais de estruvita quando empregada a separação de cristais por sedimentação.

Ensaio	Tempo (min)	pH	Gradiente (s^{-1})	Precipitação de $PO_4\text{-P}$ (%)	P_{removido} (%)	P_{perdido} (%)
1	5	8,5	74	82,88	70,02	12,84
2	5	8,5	218	85,22	80,52	4,69
3	5	9,5	74	95,58	91,38	4,20
4	5	9,5	218	94,02	89,75	4,26
5	15	8,5	74	90,30	81,60	8,69
6	15	8,5	218	81,90	75,81	6,07
7	15	9,5	74	86,98	81,60	5,36
8	15	9,5	218	89,91	84,86	5,04

Tabela 12 – Eficiências de precipitação de estruvita, eficiência de retenção dos cristais de estruvita e perda de cristais de estruvita quando empregada a separação de cristais por flotação por ar dissolvido.

Ensaio	Tempo (min)	pH	Gradiente (s^{-1})	Precipitação de $PO_4\text{-P}$ (%)	P_{removido} (%)	P_{perdido} (%)
1	5	8,5	74	85,32	82,27	3,03
2	5	8,5	218	83,91	82,27	1,62
3	5	9,5	74	93,06	88,14	4,91
4	5	9,5	218	99,86	94,00	5,86
5	15	8,5	74	83,44	79,01	4,41
6	15	8,5	218	83,67	78,58	5,08
7	15	9,5	74	90,71	88,14	2,56
8	15	9,5	218	93,53	89,01	4,51

Na sedimentação a baixa remoção de cristais (P_{removido}), quando comparada com a eficiência de precipitação de fósforo, indica a formação de cristais de pequenas dimensões e com maior dificuldade para sedimentar, resultando em uma maior perda de cristais (MARTÍ *et al.*, 2010; PASTOR *et al.*, 2010). Em contrapartida, na FAD a diferença entre recuperação e precipitação pode ser afetada pela formação de cristais maiores e com maior resistência à flotação, bem como dificuldades no processo de adesão bolha/cristal.

Na Figura 13, o Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados apresenta os fatores que tiveram influência sobre a perda de cristais na sedimentação e na FAD. Na sedimentação as variáveis independentes que exerceram maior influência foram pH, gradiente e interação entre pH e gradiente. Enquanto na flotação as principais variáveis foram interação entre tempo e pH, pH e interação entre pH e gradiente.

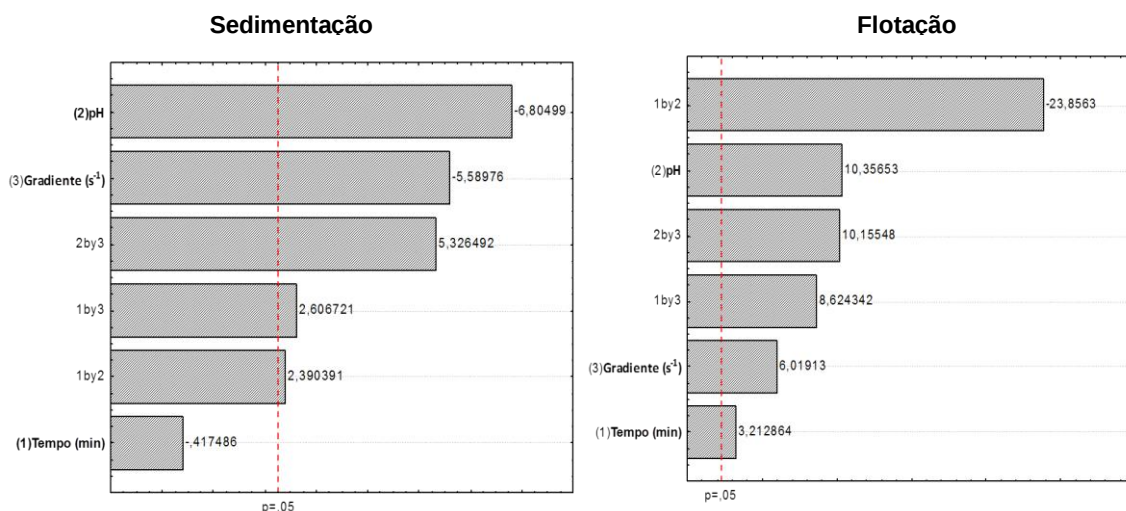


Figura 13 – Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados com intervalo de confiança de 95% para a perda de cristais de estruvita, utilizando separação de cristais por meio de sedimentação (à esquerda) e flotação por ar dissolvido (à direita).

A Figura 13 mostra que na sedimentação as condições que levaram à menor perda de cristais foram pH 9,5 e gradiente de $218 s^{-1}$. Na FAD, por sua vez, estas mesmas condições levaram à maior perda de cristais. Este resultado destaca uma diferença essencial entre os processos de sedimentação e FAD: na sedimentação a formação de cristais de grandes dimensões é requisito essencial para promover uma boa sedimentação e máxima recuperação de cristais, uma vez que quanto maior o tamanho dos cristais de estruvita, maior será a velocidade de sedimentação (BHUIYAN; MAVINIC; BECKIE, 2008a). Por outro lado a FAD tem a vantagem de conseguir remover cristais de menor tamanho e densidade, reduzindo a presença de pequenos cristais no efluente final.

Ainda de acordo com a Figura 13 é possível observar um contraste na interferência do pH sobre a perda de cristais de estruvita. Na sedimentação o pH exerce efeito negativo (pH 9,5 reduz a perda de cristais), enquanto na FAD o pH exerce efeito positivo (pH 9,5 aumenta a perda de cristais).

Uma possível explicação está relacionada com o potencial zeta dos cristais de estruvita que, segundo Le Corre *et al.* (2007b) e Warmadewanthi e Liu (2009) em pH alcalino apresenta uma alta carga negativa e conseqüentemente uma alta repulsão eletrostática. Esta repulsão dificulta a formação de flocos de estruvita, uma vez que os cristais têm a tendência a se repelir. No entanto, quando o pH varia especificamente entre 9 a 10, mesmo sendo alcalino, o potencial zeta aumenta tornando-se mais positivo. Isto ocorre, porque neste intervalo de pH ocorre a formação de outros

precipitados além da estruvita, como bobierita e brucita, resultando em diferentes potenciais zeta.

Assim, quando aplicado o pH 9,5 possivelmente o potencial zeta tornou-se mais positivo e diminuiu a repulsão eletrostática, permitindo a agregação de partículas em suspensão e conseqüentemente aumentando o tamanho do floco formado. Ao contrário, em pH 8,5 a repulsão eletrostática era maior e conseqüentemente os flocos formados podem ter sido menores, resultando em uma maior dificuldade para sedimentar. Este comportamento está de acordo com o observado por Bouropoulos e Koutsoukos (2000) em que pequenas variações no pH podem causar mudanças significativas no potencial zeta das partículas, conduzindo à desestabilização e agregação.

Destaca-se ainda que os ensaios de flotação por ar dissolvido foram realizados sem a adição de coagulantes. Logo, sendo as bolhas de ar formadas durante o processo negativas e os cristais de estruvita igualmente negativos, seria provável que houvesse uma resistência para a agregação bolha-cristal (EDZWALD, 2010). No entanto, a possibilidade de tornar o potencial zeta dos cristais um pouco mais positivo traz a vantagem de otimizar a adesão bolha-cristal ao diminuir a repulsão eletrostática.

A Figura 14 apresenta a interação entre os fatores pH e gradiente sobre a perda de cristais de estruvita na sedimentação. A maior perda de cristais ocorreu no pH 8,5 com gradiente de 74 s^{-1} , sendo que o menor gradiente pode ter contribuído para formar cristais de pequenas dimensões, uma vez que menores intensidades de agitação resultam em menor transporte de massa, além disso o gradiente interfere na eficiência de sedimentação (KIM *et al.*, 2009).

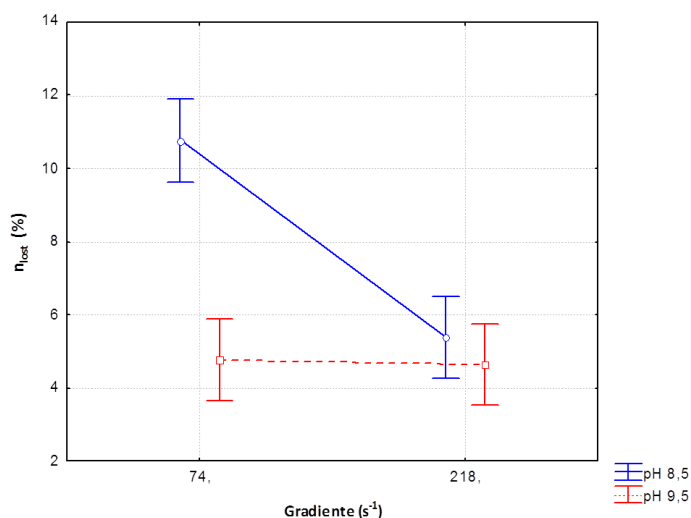


Figura 14 – Efeito da interação entre pH e gradiente sobre a perda de cristais na sedimentação.

O pH 8,5 se destacou como uma condição que provavelmente favorece a formação de cristais de dimensões reduzidas (Figura 15). Isto fica evidente quando o pH 8,5 é aplicado com o tempo de mistura de 5 minutos ou com qualquer um dos gradientes testados (74 s^{-1} e 218 s^{-1}), ocorrendo nestes casos as menores perdas de cristais na flotação. Este resultado fortalece a ideia de que condições que favorecem a formação de cristais menores permitem a melhor remoção através da flotação por ar dissolvido. No entanto, deve-se observar que apesar de o tempo de 5 minutos ter apresentado a melhor precipitação de fósforo, o maior tempo de 15 minutos pode permitir um maior crescimento dos cristais por permanecer mais tempo no reator (HUTINIK *et al.*, 2013). O gradiente de 218 s^{-1} , por sua vez, leva à maior perda de cristais em pH 9,5 na flotação, porque possivelmente formaram-se cristais maiores e com maior resistência à flotação.

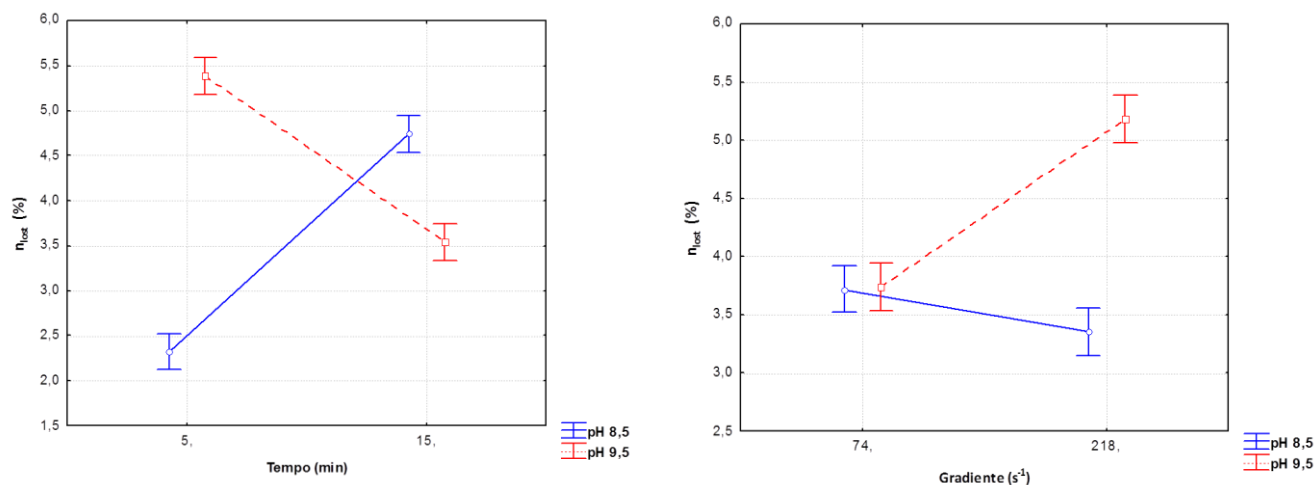


Figura 15 – Efeito das interações entre tempo e pH e entre pH e gradiente na flotação por ar dissolvido.

3.3.3 Sólidos precipitados

A análise de balanço de massa (Tabela 13) indica que provavelmente ocorreu a precipitação de estruvita, uma vez que as relações molares de Mg:P:N foram próximas de 1:1:1 tanto na sedimentação quanto na flotação por ar dissolvido. Este resultado reforça a necessidade de altas concentrações de nitrogênio amoniacal para que ocorra a precipitação de estruvita.

Tabela 13: Média das concentrações de elementos precipitados em mMol/L em diferentes condições testadas.

	SEDIMENTAÇÃO	FAD
PO ₄ -P (mMol/L)	2,57	2,59
NH ₄ -N (mMol/L)	2,71	2,10
Mg ²⁺ (mMol/L)	2,12	1,98
Ca ²⁺ (mMol/L)	0,35	0,33

4 CONCLUSÕES

- A FAD se mostrou potencial para aplicação na separação de cristais de estruvita, com remoção praticamente completa do fósforo presente no percolato de lodo, em condições operacionais adequadas. Contudo, em virtude da necessidade de energia e mecanização da flotação, a sedimentação ainda se mostra vantajosa para a maior parte das aplicações.
- A FAD teve desempenho estatisticamente similar à sedimentação (nível de confiança de 95%), em todas as condições operacionais testadas.
- O pH foi o fator mais significativo na separação de cristais de estruvita na sedimentação e na FAD.

REFERÊNCIAS

1. APHA *et al.* Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th Washington DC: **American Public Health Associations**, 2005.
2. BATTISTONI, P. *et al.* P removal from anaerobic supernatants by struvite crystallization: long term validation and process modelling. **Water research**, v. 36, n. 8, p. 1927–1938, 2002.
3. BATTISTONI, P. *et al.* Phosphorus Removal from Supernatants at Low Concentration Using Packed and Fluidized-Bed Reactors. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 17, p. 6701–6707, ago. 2005.
4. BATTISTONI, P. *et al.* Phosphorus Removal from Anaerobic Supernatants: Start-Up and Steady-State Conditions of a Fluidized Bed Reactor Full-Scale Plant. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 45, n. 2, p. 663–669, jan. 2006.
5. BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; BECKIE, R. D. Nucleation and growth kinetics of struvite in a fluidized bed reactor. **Journal of Crystal Growth**, v. 310, n. 6, p. 1187–1194, mar. 2008a.
6. BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A. Thermal decomposition of struvite and its phase transition. **Chemosphere**, v. 70, n. 8, p. 1347–1356, fev. 2008b.
7. BOUROPOULOS, N. C.; KOUTSOUKOS, P. G. Spontaneous precipitation of struvite from aqueous solutions. **Journal of Crystal Growth**, v. 213, n. 3, p. 381–388, 2000.
8. CAPDEVIELLE, A. *et al.* Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater—Determination of the optimal process parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 244-245, p. 357–369, jan. 2013.
9. CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J. M. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline industrial wastewater. **Water Science and Technology**, v. 64, n. 12, p. 2460, 2011.
10. DE-BASHAN, L. E.; BASHAN, Y. Recent advances in removing phosphorus from wastewater and its future use as fertilizer (1997–2003). **Water Research**, v. 38, n. 19, p. 4222–4246, nov. 2004.
11. DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. **Water Research**, v. 36, n. 16, p. 3925–3940, 2002.
12. EDZWALD, J. K. Dissolved air flotation and me. **Water Research**, v. 44, n. 7, p. 2077–2106, abr. 2010.
13. ETTER, B. *et al.* Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. **Water Research**, v. 45, n. 2, p. 852–862, jan. 2011.
14. FERRARIS G, FUESS H, JOSWIG W, *Acta Crystallographica*, Section B, 42 (1986) p.253-258, Neutron diffraction study of $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (struvite), and survey of water molecules donating short hydrogen bonds
15. HANHOON, M. *et al.* Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. **Chemical Engineering Journal**, v. 167, n. 1, p. 50–58, 15 fev. 2011.
16. HUANG, H. *et al.* Treatment of anaerobic digester effluents of nylon wastewater through chemical precipitation and a sequencing batch reactor process. **Journal of Environmental Management**, v. 101, p. 68–74, jun. 2012.
17. HUANG, H.; XU, C.; ZHANG, W. Removal of nutrients from piggery wastewater using struvite precipitation and pyrogenation technology. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 3, p. 2523–2528, fev. 2011.
18. HUTNIK, N. *et al.* Continuous reaction crystallization of struvite from phosphate(V) solutions containing calcium ions. *Crystal Research Technology*, v.46, n.5, p.443-449, 2011.
19. JAFFER, Y. *et al.* Potential phosphorus recovery by struvite formation. **Water Research**, v. 36, n. 7, p. 1834–1842, abr. 2002.

20. JAHNEN-DECHENT, W.; KETTELER, M. Magnesium basics. **Clinical Kidney Journal**, v. 5, n. Suppl 1, p. i3–i14, 2 mar. 2012.
21. JONES, A.G. Crystallization Process Systems. Elsevier, 2002.
22. KIM, D. *et al.* Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. **Bioresource technology**, v. 100, n. 1, p. 74–78, 2009.
23. KOFINA, A. N. *et al.* Controlled Precipitation of Sparingly Soluble Phosphate Salts Using Enzymes. II. Precipitation of Struvite. **Crystal Growth & Design**, v. 9, n. 11, p. 4642–4652, 4 nov. 2009.
24. LE CORRE, K. S. *et al.* Impact of calcium on struvite crystal size, shape and purity. **Journal of Crystal Growth**, v. 283, n. 3–4, p. 514–522, 1 out. 2005.
25. LE CORRE, K. S. *et al.* Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material. **Water research**, v. 41, n. 11, p. 2449–2456, 2007a.
26. LE CORRE, K. S. *et al.* Agglomeration of struvite crystals. **Water Research**, v. 41, n. 2, p. 419–425, jan. 2007b.
27. LIU, S. *et al.* Effect of micro-bubbles on coagulation flotation process of dyeing wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 71, n. 3, p. 337–346, 10 mar. 2010.
28. LIU, Y. H. *et al.* Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. **Desalination**, 2011.
29. LIU, Z. *et al.* Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 14, p. 6488–6493, set. 2008.
30. MAGUIRE, M. E.; COWAN, J. A. Magnesium chemistry and biochemistry. **Biomaterials**, v. 15, n. 3, p. 203–210, 2002.
31. MARTI, N. *et al.* Optimisation of sludge line management to enhance phosphorus recovery in WWTP. **Water Research**, v. 42, n. 18, p. 4609–4618, nov. 2008.
32. MARTÍ, N. *et al.* Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. **Water research**, v. 44, n. 7, p. 2371–2379, 2010.
33. MOERMAN, W. *et al.* Phosphate removal in agro-industry: Pilot- and full-scale operational considerations of struvite crystallization. **Water Research**, v. 43, n. 7, p. 1887–1892, abr. 2009.
34. MORSE, G. K. *et al.* Review: Phosphorus removal and recovery technologies. **Science of the total environment**, v. 212, n. 1, p. 69–81, 1998.
35. MÜNCH, E. V.; BARR, K. Controlled struvite crystallisation for removing phosphorus from anaerobic digester sidestreams. **Water research**, v. 35, n. 1, p. 151–159, 2001.
36. NELSON, N. O.; MIKKELSEN, R. L.; HESTERBERG, D. L. Struvite precipitation in anaerobic swine lagoon liquid: effect of pH and Mg:P ratio and determination of rate constant. **Bioresource Technology**, v. 89, n. 3, p. 229–236, set. 2003.
37. OEHMEN, A. *et al.* Advances in enhanced biological phosphorus removal: From micro to macro scale. **Water Research**, v. 41, n. 11, p. 2271–2300, jun. 2007.
38. PALANIANDY, P. *et al.* Application of dissolved air flotation (DAF) in semi-aerobic leachate treatment. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 2–3, p. 316–322, 1 mar. 2010.
39. PASTOR, L. *et al.* Sewage sludge management for phosphorus recovery as struvite in EBPR wastewater treatment plants. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 11, p. 4817–4824, jul. 2008a.
40. 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, set. 2008b.
41. PASTOR, L. *et al.* Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 1, p. 118–125, jan. 2010.
42. QIU, G. *et al.* Phosphorus recovery from fosfomycin pharmaceutical wastewater by wet air oxidation and phosphate crystallization. **Chemosphere**, v. 84, n. 2, p. 241–246, jun. 2011.

43. RAHMAN, M. M. *et al.* Recovery of struvite from animal wastewater and its nutrient leaching loss in soil. **Journal of Hazardous Materials**, v. 186, n. 2-3, p. 2026–2030, fev. 2011.
44. RONTALTAP, M. *et al.* Struvite precipitation from urine-Influencing factors on particle size. **Water research**, v. 44, n. 6, p. 2038–2046, 2010.
45. RYU, H.-D.; LEE, S.-I. Application of struvite precipitation as a pretreatment in treating swine wastewater. **Process Biochemistry**, v. 45, n. 4, p. 563–572, abr. 2010.
46. SAIDOU, H. *et al.* Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. **Chemosphere**, v. 74, n. 2, p. 338–343, 2009.
47. SAKTHIVEL, S. R.; TILLEY, E.; UDERT, K. M. Wood ash as a magnesium source for phosphorus recovery from source-separated urine. **Science of The Total Environment**, v. 419, p. 68–75, mar. 2012.
48. SHU, L. *et al.* An economic evaluation of phosphorus recovery as struvite from digester supernatant. **Bioresource Technology**, v. 97, n. 17, p. 2211–2216, nov. 2006.
49. SONG, Y.-H. *et al.* Nutrients removal and recovery from anaerobically digested swine wastewater by struvite crystallization without chemical additions. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1-3, p. 140–149, jun. 2011.
50. SUZUKI, K. *et al.* Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. **Water Research**, v. 36, n. 12, p. 2991–2998, 2002.
51. SUZUKI, K. *et al.* Recovery of phosphorous from swine wastewater through crystallization. **Bioresource Technology**, v. 96, n. 14, p. 1544–1550, set. 2005.
52. SUZUKI, K. *et al.* Removal and recovery of phosphorous from swine wastewater by demonstration crystallization reactor and struvite accumulation device. **Bioresource Technology**, v. 98, n. 8, p. 1573–1578, maio 2007.
53. UENO, Y.; FUJII, M. Three years experience of operating and selling recovered struvite from full-scale plant. **Environmental Technology**, v. 22, n. 11, p. 1373–1381, 2001.
54. ULUDAG-DEMIRER, S.; DEMIRER, G. N.; CHEN, S. Ammonia removal from anaerobically digested dairy manure by struvite precipitation. **Process Biochemistry**, v. 40, n. 12, p. 3667–3674, dez. 2005.
55. UYSAL, A.; YILMAZEL, Y. D.; DEMIRER, G. N. The determination of fertilizer quality of the formed struvite from effluent of a sewage sludge anaerobic digester. **Journal of Hazardous Materials**, v. 181, n. 1-3, p. 248–254, set. 2010.
56. WANG, D. *et al.* Biological phosphorus removal in sequencing batch reactor with single-stage oxic process. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 13, p. 5466–5473, set. 2008.
57. WARMADEWANTHI; LIU, J. C. Recovery of phosphate and ammonium as struvite from semiconductor wastewater. **Separation and Purification Technology**, v. 64, n. 3, p. 368–373, jan. 2009.
58. WILSENACH, J. A.; SCHUURBIERS, C. A. H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. **Water Research**, v. 41, n. 2, p. 458–466, jan. 2007.
59. YE, Z.-L. *et al.* Phosphorus recovery from synthetic swine wastewater by chemical precipitation using response surface methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 176, n. 1-3, p. 1083–1088, 15 abr. 2010.

APÊNDICE

APÊNDICE A

As amostras de esgoto sintético foram preparadas a partir da mistura de três soluções (solução estoque de fósforo, solução estoque de nitrogênio e solução estoque de magnésio). Estas soluções estoque foram preparadas objetivando atingir concentrações molares de Mg:P:N de 1,3:1:1 e 1:1:1 e concentrações de 200 e 100 mg/L. Para tanto, foi fixado o valor de 0,5 litros como o volume que deveria ser retirado de cada solução estoque para se obter uma solução de 2 litros nas condições desejadas.

Solução estoque de fósforo

Para a solução estoque de fósforo, utilizando K_2HPO_4 com peso molecular de 174,18 g, fixando a concentração final de fósforo como 200 mg/L (0,2 g/L), o volume a ser retirado da solução estoque como de 0,5 litros e o volume final da amostra de esgoto sintético sendo de 2 litros, tem-se:

$$C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2$$

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

$$C_1 = 0,8 \text{ g/L ou } 0,025806451 \text{ mol/L}$$

Pesar:

Em 174,18 g de K_2HPO_431 g de P

X g de K_2HPO_4para 0,8 g/L de P

$$X = 4,49 \text{ g/L de } K_2HPO_4$$

Assim, para atingir a concentração de 200 mg/L de fósforo em uma amostra de 2 litros devem ser retirados 0,5 litros da solução estoque (concentração de 0,8 g/L). Logo, para se obter a concentração de 100 mg/L de fósforo em uma amostra de 2 litros, devem ser retirados 0,25 litros desta mesma solução estoque.

Considerando que a relação molar de fósforo em 0,5 litros de solução é de 0,025806451 mol/L, a concentração molar em 2 litros de solução será:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,02580651 \times 0,5 = M_2 \times 2$$

$$M_2 = 0,0064516 \text{ mol/L}$$

Solução estoque de nitrogênio

A relação molar de nitrogênio, em todas as condições, deverá ser igual à concentração molar de fósforo. Assim, se em 2 litros de amostra final a concentração de 200 mg/L de fósforo corresponde à concentração molar de 0,0064516 mol/L e a relação molar de nitrogênio e fósforo devem ser de 1:1, pode-se dizer que a concentração molar final de nitrogênio em 2 litros de solução também deve ser 0,006451 mol/L.

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$M_1 \times 0,5 = 0,0064516 \times 2$$

$$M_2 = 0,0258064 \text{ mol/L ou } 0,361 \text{ g/L}$$

Pesar:

Em 53,49 g de NH_4Cl14 g de N

X g de NH_4Cl para 0,361 g/L de N

$$X = 1,38 \text{ g/L de } \text{NH}_4\text{Cl}$$

Lembrando que estes valores são específicos para a concentração inicial de fósforo de 200 mg/L. Logo, quando utilizada a concentração inicial de fósforo de 100 mg/L, em vez de se retirar 0,5 litros da solução estoque de nitrogênio com concentração de 1,38 g/L, devem ser retirados 0,25 litros para uma amostra final de 2 litros.

Solução estoque de magnésio

Para a solução estoque de magnésio serão calculadas duas concentrações molares de Mg:P:N de 1:1:1 e 1,3:1:1. Assim, considerando a concentração inicial de fósforo de 200 mg/L:

Para a relação molar de 1,3:1:1:

$$M_1 \times V_1 = 1,3 \times M_2 \times V_2$$

$$M_1 \times 0,5 = 1,3 \times 0,0064516 \times 2$$

$$M_2 = 0,03354832 \text{ mol/L ou } 0,805 \text{ g/L}$$

No caso de se realizar uma mesma solução estoque de magnésio para ambas as relações molares, pode-se adotar a maior relação de 1,3:1:1 como padrão. Assim, para a relação molar de 1:1:1 e adotando a concentração de 0,805 g/L (0,03354832 mol/L) de magnésio pode-se calcular o volume de solução estoque que deve ser retirado para atingir a concentração de 0,0064516 mol/L (concentração molar do fósforo) em 2 litros de solução.

Para a relação de 1:1:1:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$0,03354832 \times V_1 = 0,0064516 \times 2$$

$$M_2 = 0,385 \text{ L}$$

Portanto, para a relação molar de 1,3:1:1 e concentração de 200 mg/L devem ser retirados 0,5 litros, e para relação molar de 1:1:1 devem ser retirados 0,385 litros. No caso de concentrações de fósforo de 100 mg/L devem ser retirados a metade do volume acima citado da mesma solução estoque.

Pode-se adotar o maior valor de 0,805 g/L para ser a concentração da solução estoque de magnésio. Assim, deve-se pesar:

Pesar:

Em 200,3 g de MgCl_224 g de Mg

X g de MgCl_2 para 0,805 g/L de Mg

$$X = 6,72 \text{ g/L de } \text{MgCl}_2$$

APÊNDICE B

Para calcular a concentração molar de fósforo ($\text{PO}_4\text{-P}$), nitrogênio ($\text{NH}_4\text{-N}$), magnésio (Mg^{2+}) e cálcio (Ca^{2+}) que precipitaram deve-se transformar as concentrações comuns (g/L) iniciais e finais das amostras em concentração molar (mol/L ou mmol/L), seguindo a fórmula abaixo:

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

Em seguida, é só calcular a concentração que precipitou:

$$\text{Precipitado (mmol/L)} = \text{Concentração inicial} - \text{Concentração final}$$

ANEXO

ANEXO A

Para o cálculo do gradiente em s^{-1} foi utilizada a equação de Richter (2009):

$$G = 2,5 \times \sqrt{\frac{\rho \times g}{\mu \times V} \times [C_d \times (1 - K)^3 \times n^3 \times b \times (l_1^4 + l_2^4 + \dots)]}$$

$$C_d = 1,10 + 0,02 \times \left(\frac{b}{l} + \frac{l}{b} \right)$$

Sendo que:

ρ = densidade da água ($Kg.m^{-3}$)

g = aceleração da gravidade (m/s^2)

μ = coeficiente de viscosidade ($Kgf.m.s^{-1}$ ou $Pa = N.s.m^{-2}$)

V = volume da câmara em m^3

C_d = coeficiente de arrasto

K = relação entre a velocidade da água e das paletas, sendo 0,25 o valor normalmente adotado

n = velocidade de rotação em rps

l e b = dimensões das paletas em metros, sendo l a largura e b o comprimento

ANEXO B

Eficiências de precipitação, eficiência de remoção e perda de cristais segundo (SONG *et al.*, 2011):

1) Eficiência de precipitação:

$$P_{precipitado} = \frac{P_{orto,afl} - P_{orto,efl}}{P_{orto,afl}}$$

Onde:

$P_{orto,afl}$: concentração de PO_4 -P afluente

$P_{orto,efl}$: concentração de PO_4 -P efluente

2) Eficiência de remoção:

$$P_{removido} = \frac{P_{orto,afl} - P_{Cris+sol,efl}}{P_{orto,afl}}$$

Onde:

$P_{orto,afl}$: concentração de PO_4 -P afluente

$P_{orto,efl}$: concentração de PO_4 -P efluente

$P_{Cris+sol,efl}$: concentração de PO_4 -P cristalizado e solúvel no efluente

3) Perda de cristais:

$$P_{perdido} = P_{precipitado} - P_{removido}$$

Onde:

$P_{precipitado}$: eficiência de precipitação

$P_{removido}$: eficiência de remoção