

II-369 – A FLOTAÇÃO POR AR DISSOLVIDO PODE SER VIÁVEL NA SEPARAÇÃO DE CRISTAIS DE ESTRUVITA?

Lorena Albuquerque Adriano da Silva⁽¹⁾

Tecnóloga em Gestão Ambiental pelo IFRN. Mestranda do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária – PPgES/IFRN.

Liana de Holanda Viana Barros

Graduanda em Tecnologia em Gestão Ambiental (IFRN). Bolsista PIBITI do CNPq.

André Luiz Calado Araújo

PhD em Engenharia Sanitária pela University of Leeds, Mestre em Engenharia Sanitária pela UFPB, Engenheiro Civil pela UFPA, Professor da Área de Recursos Naturais do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte - IFRN e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – PPgES/IFRN.

Hélio Rodrigues dos Santos

Engenheiro Civil pela UFRN. Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento pela EESC/USP. Professor Adjunto da UFRN, com atuação no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária – PPgES/IFRN.

Endereço⁽¹⁾: Campus UFRN, Lagoa Nova - Natal - RN - CEP: 59078-970 - Brasil - Tel: (84) 3215-3775 - e-mail: lorenaalbuquerqueasilva@gmail.com

RESUMO

Os cristais de estruvita precipitados em percolados de lodos provenientes de sistemas de tratamento de esgoto com remoção biológica de fósforo são geralmente separados do efluente por sedimentação. No entanto, para recuperar cristais de estruvita por sedimentação são necessárias condições específicas que proporcionem a precipitação de cristais de grandes dimensões. Como os percolados apresentam características muito variáveis e em virtude da dificuldade em se obter condições ideais de cristalização, o presente trabalho propõe o emprego da flotação por ar dissolvido como alternativa à sedimentação para a recuperação de cristais de estruvita. Para tanto, foram realizados ensaios em escala de bancada (utilizando jar test e flotatestes), com o uso de um “percolado sintético”, por meio de um planejamento experimental de 32 ensaios em duplicata variando cinco condições operacionais (pH, tempo, rotação, concentração inicial de fósforo e relação molar de Mg:P:N). A flotação por ar dissolvido apresentou elevada remoção de fósforo, supostamente na forma de estruvita, sob diversas condições operacionais, demonstrando haver afinidade química entre as microbolhas formadas no flotor e as partículas de estruvita. As eficiências médias de remoção de fósforo foram estatisticamente semelhantes nos ensaios de sedimentação e flotação, indicando a potencialidade do emprego da flotação na separação de cristais de estruvita, o que constitui um novo e promissor campo de pesquisa.

PALAVRAS-CHAVE: Estruvita, Precipitação, Flotação por Ar Dissolvido, Recuperação de Fósforo.

INTRODUÇÃO

A estruvita é uma substância branca, cristalina, cuja fórmula química é $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$. Os líquidos percolados do desaguamento de lodos de sistemas de tratamento de esgoto com remoção biológica de fósforo contêm altas concentrações de fósforo, nitrogênio e magnésio, o que possibilita, em determinadas condições, a precipitação de estruvita.

Na literatura especializada são encontradas duas formas de separação dos cristais de estruvita, após a cristalização: filtração (HANHOUN *et al.*, 2011; KIM, D. *et al.*, 2009; SAIDOU *et al.*, 2009) e sedimentação (ETTER *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011; MARTÍ *et al.*, 2010). Na prática, a sedimentação é a técnica mais empregada para a coleta de cristais, devido a sua maior simplicidade e menor custo.

No entanto, valores inadequados de fatores como pH da solução, saturação dos formadores da estruvita, gradiente de mistura, temperatura, presença de cálcio (CORRE *et al.*, 2005) e de sólidos em suspensão (UYSAL *et al.*, 2010) podem prejudicar o crescimento dos cristais de estruvita, dificultando a separação das partículas por sedimentação. Como, em geral, as condições operacionais para cristalização de estruvita a partir

de desaguados de lodos não ocorrem nos níveis ideais dos diversos fatores operacionais, frequentemente as partículas de estruvita obtidas são pouco sedimentáveis, reduzindo a eficiência do sistema.

Uma alternativa à sedimentação na separação de partículas de estruvita é o emprego da flotação por ar dissolvido (FAD), que permite a remoção de partículas de pequena dimensão, caso as condições para cristalização não sejam as mais adequadas.

Assim, este trabalho tem o objetivo de avaliar a aplicabilidade da flotação por ar dissolvido na separação de cristais de estruvita e comparar sua eficiência com a sedimentação.

MATERIAIS E MÉTODOS

Foram realizados ensaios de cristalização de estruvita em escala de bancada, seguidos de separação das partículas por sedimentação (ensaios em jar test) ou por FAD (ensaios em flotatestes). Ambos os ensaios foram realizados a partir do mesmo planejamento experimental do tipo fatorial completo de 2^5 (32 ensaios), realizado em duplicata, totalizando 64 ensaios para a sedimentação e 64 ensaios para a flotação. Na Tabela 1 estão as condições operacionais testadas.

Tabela 1: Fatores operacionais testados nos ensaios de sedimentação e flotação por ar dissolvido.

Fatores	Nível 1	Nível 2
pH	9,5	10
Rotação do agitador (rpm)	85	120
Tempo de agitação (minutos)	5	10
Concentração inicial de fósforo (mg/L)	100	200
Relação molar Mg:P:N	1:1:1	1,3:1:1

Os experimentos foram executados utilizando água destilada com adição de fosfato de potássio monobásico (K_2HPO_4), cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$), simulando concentrações próximas às encontradas em percolados de lodos de esgoto adequadas para precipitação de estruvita.

Nos ensaios de sedimentação colocavam-se 2 litros de água preparada em cada jarro do *jar test* e corrigia-se o pH, pela adição de hidróxido de sódio 1 N. A amostra ficava sob mistura (120 rpm) durante vinte segundos para a completa homogeneização do hidróxido de sódio. Em seguida, ajustava-se a rotação (85 ou 120 rpm) e deixava-se a amostra sob agitação (5 ou 10 min), proporcionando a precipitação e crescimento dos cristais. Após o tempo previsto, as paletas de agitação eram desligadas, possibilitando a sedimentação das partículas por 10 min. Após a sedimentação do precipitado, eram coletados 200 mL de amostra clarificada, para análise.

Nos ensaios de flotação, seguiram-se as seguintes etapas: colocavam-se 2 litros de amostra nas colunas de flotação e efetuava-se a correção de pH pela adição de hidróxido de sódio 1 N, por 20 segundos na rotação de 120 rpm para a completa homogeneização do hidróxido de sódio. A seguir, em rotação de 85 ou 120 rpm, mantinha-se a agitação pelo tempo previsto no ensaio (5 ou 10 min). As paletas de agitação eram desligadas e ocorria a introdução de água saturada, sob pressão de 5 atm, na parte inferior das colunas de flotação. Esta água era proveniente da câmara de saturação e o volume introduzido correspondia a 20% do volume total das amostras. Após a introdução da água saturada, o reator era deixado em repouso por dez minutos, com a finalidade de que todo material precipitado fosse flotado. Após os dez minutos de flotação do precipitado, eram coletados 200 mL de amostra clarificada para análise de ortofosfato (método colorimétrico do ácido ascórbico), nitrogênio amoniacal (método Kjeldahl) e magnésio (método de dureza total), segundo os métodos descritos em APHA *et al.* (2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os experimentos foram realizados com a finalidade de comparar as eficiências de precipitação de estruvita na sedimentação e na flotação, sob diversas condições operacionais. Para tanto, foram avaliadas as eficiências de remoção de fósforo (PO_4-P) tanto nos ensaios de sedimentação quanto nos de flotação.

Na Tabela 2 são apresentadas as eficiências médias das duas réplicas de cada ensaio na remoção de fósforo na sedimentação e na flotação, sob as diversas condições testadas.

Tabela 2: Eficiências de remoção de PO₄-P em ensaios de sedimentação e de flotação.

ENSAIO	pH	Rotação (rpm)	Tempo (min)	Conc. Inicial P (mg/L)	Relação molar Mg:P:N	Eficiência de remoção de PO ₄ -P (%)	
						Sedimentação	Flotação
1	9,5	60	5	100	1:1:1	40	26
2	10	60	5	100	1:1:1	53	46
3	9,5	120	5	100	1:1:1	56	38
4	10	120	5	100	1:1:1	59	54
5	9,5	60	10	100	1:1:1	66	35
6	10	60	10	100	1:1:1	67	61
7	9,5	120	10	100	1:1:1	58	45
8	10	120	10	100	1:1:1	65	69
9	9,5	60	5	200	1:1:1	60	59
10	10	60	5	200	1:1:1	69	73
11	9,5	120	5	200	1:1:1	83	61
12	10	120	5	200	1:1:1	88	60
13	9,5	60	10	200	1:1:1	73	63
14	10	60	10	200	1:1:1	80	70
15	9,5	120	10	200	1:1:1	75	58
16	10	120	10	200	1:1:1	78	69
17	9,5	60	5	100	1,3:1:1	36	43
18	10	60	5	100	1,3:1:1	70	63
19	9,5	120	5	100	1,3:1:1	57	58
20	10	120	5	100	1,3:1:1	62	45
21	9,5	60	10	100	1,3:1:1	72	66
22	10	60	10	100	1,3:1:1	85	59
23	9,5	120	10	100	1,3:1:1	71	67
24	10	120	10	100	1,3:1:1	75	81
25	9,5	60	5	200	1,3:1:1	64	64
26	10	60	5	200	1,3:1:1	78	72
27	9,5	120	5	200	1,3:1:1	76	69
28	10	120	5	200	1,3:1:1	84	72
29	9,5	60	10	200	1,3:1:1	76	68
30	10	60	10	200	1,3:1:1	81	80
31	9,5	120	10	200	1,3:1:1	77	70
32	10	120	10	200	1,3:1:1	81	83

Na sedimentação, as eficiências de remoção de fósforo mínima e máxima foram de, respectivamente, 36 e 88%, com média de 69%. O erro padrão observado nos ensaios de sedimentação foi de 2,2%, resultando em uma média amostral variando entre 64,8% a 73,7%, para um intervalo de confiança de 95%. A flotação, por sua vez, apresentou eficiências de remoção de fósforo mínima e máxima de 26 e 84%, respectivamente, com média de 61%. O erro padrão nos ensaios de flotação foi de 2,4%, com uma média amostral variando de 56% a 65,8%, para um intervalo de confiança de 95%. Observa-se, portanto, as eficiências médias remoção de fósforo foram estatisticamente semelhantes entre os ensaios de sedimentação e flotação (ver Figura 1).

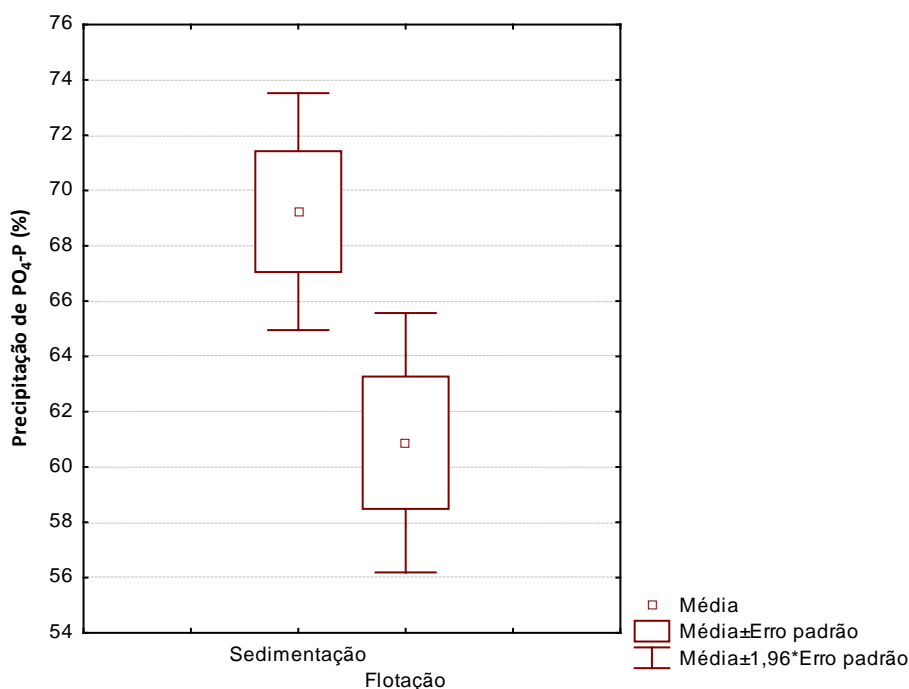


Figura 1: Médias, erros padrões e intervalores de confiança da remoção fósforo na forma de cristais de estruvita por sedimentação e flotação.

Nas Figuras 2 e 3 são apresentados os Diagramas de Pareto de Efeitos Padronizados nos ensaios de sedimentação e flotação, respectivamente. Nestes diagramas avaliamos 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. Assim, considerando um nível de confiança de 95%, todos os fatores foram significativos para a precipitação de fósforo na sedimentação e na flotação. Todos estes fatores tiveram efeito positivo sobre a precipitação de fósforo, logo, um aumento no nível do fator resulta em aumento na precipitação de fósforo.

A literatura afirma que um aumento na relação molar de Mg/P é necessária para a precipitação da estruvita porque apesar de a relação teórica para formar os cristais ser de 1:1 de Mg:P, boa parte do magnésio será consumido para formar outros precipitados, necessitando de uma concentração maior do que a teórica (SONG *et al.*, 2011). Além disso, altas concentrações de íons de Mg^{2+} inibem a formação de fosfatos de cálcio, que são concorrentes na formação da estruvita. No entanto, foi observado que esta relação foi a de menor influência sobre a precipitação de fósforo no esgoto sintético, possivelmente em virtude da ausência de íons concorrentes que poderiam prejudicar a formação de estruvita.

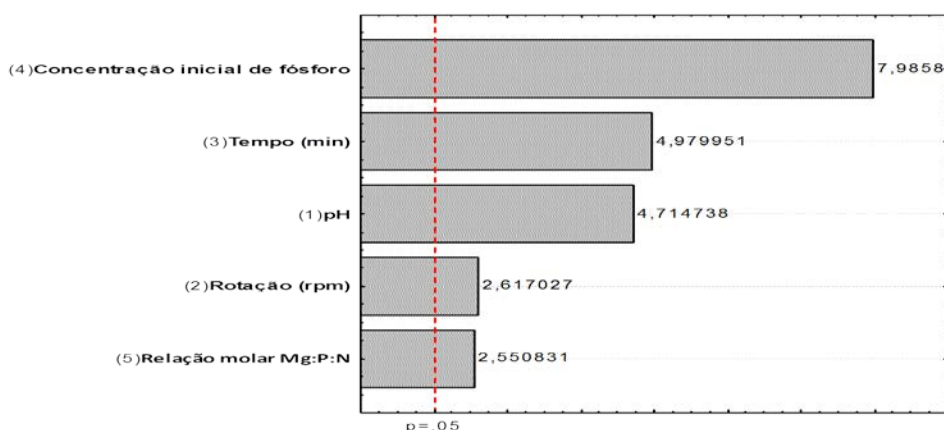


Figura 2: Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a precipitação de fósforo em reator de sedimentação.

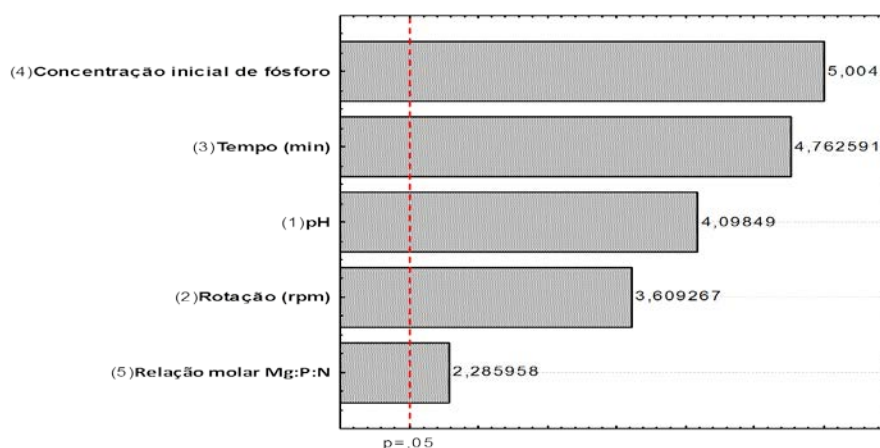


Figura 3: Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a precipitação de fósforo em reator de flotação por ar dissolvido.

Nas Tabelas 3 e 4 são apresentados os efeitos, erros-padrão, t , p -value e limites de confiança sobre as eficiências de remoção de fósforo nos ensaios de sedimentação e flotação, respectivamente. O efeito corresponde em quanto, em média, aumenta a precipitação de fósforo quando aumenta o nível do fator. O erro-padrão é uma medida da precisão da média amostral calculada. O valor de t indica o quão grande é o efeito com relação ao erro padrão. O p -value indica o nível de confiança de 95%, apresentando um valor máximo de 5% (0,05) para que o resultado seja significativo. Os limites de confiança (-95% e +95%) mostram que os efeitos são estatisticamente confiáveis quando os limites não passam pelo valor zero e são calculados pelo efeito \pm o valor de t tabelado na distribuição de probabilidade.

Tabela 3: Estimativa dos efeitos sobre a eficiência de remoção de fósforo em reator de sedimentação.

	Efeito	Erro padrão	t	p	-95, %	+95, %
Média	69,2	0,9	76,8	0,000000	67,4	71,0
(1)pH	8,5	1,8	4,7	0,000016	4,9	12,1
(2)Rotação (rpm)	4,7	1,8	2,6	0,011293	1,1	8,3
(3)Tempo (min)	9,0	1,8	5,0	0,000006	5,4	12,6
(4)Conc. inicial de PO₄-P (mg/L)	14,4	1,8	8,0	0,000000	10,8	18,0
(5)Relação molar Mg:P:N	4,6	1,8	2,6	0,013408	1,0	8,2

Tabela 4: Estimativa dos efeitos sobre a precipitação de fósforo em reator de flotação por ar dissolvido.

	Efeito	Erro padrão	t	p	-95,%	+95,%
Média	63,6	1,2	53,6	0,000000	61,2	66,0
(1)pH	9,7	2,4	4,1	0,000131	5,0	14,5
(2)Rotação (rpm)	8,6	2,4	3,6	0,000641	3,8	13,3
(3)Tempo (min)	11,3	2,4	4,8	0,000013	6,6	16,1
(4)Conc. inicial de PO₄-P (mg/L)	11,9	2,4	5,0	0,000006	7,1	16,6
(5)Relação molar Mg:P:N	5,4	2,4	2,3	0,025928	0,7	10,2

CONCLUSÕES

Concluimos que a FAD, sem adição de coagulantes ou floculantes, apresenta eficiências de recuperação dos cristais de estruvita estatisticamente semelhantes às obtidas pela sedimentação, sob condições operacionais semelhantes, em que são importantes, para eficiência do processo, os mesmos parâmetros operacionais.

Além disso, como os ensaios foram realizados com esgoto sintético, não havendo influência de outros fatores como os sólidos suspensos, que podem interferir no tamanho final dos cristais e conseqüentemente dificultar a remoção por meio de sedimentação, acreditamos que haja a potencialidade da FAD ser vantajosa em relação à sedimentação na cristalização de estruvita a partir de percolados de lodo de esgoto, o que encoraja novas pesquisas sobre o tema.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA et al. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21 ed. Washington D C: American Public Health Associations, 2005.
2. CORRE, K. S. LE; VALSAMI-JONES, E.; HOBBS, P.; PARSONS, S. A. 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.
3. ETTER, B.; TILLEY, E.; KHADKA, R.; UDERT, K. M. Low-cost struvite production using source-separated urine in Nepal. *Water Research*, v. 45, n. 2, p. 852-862, jan 2011.
4. HANHOUN, M.; MONTASTRUC, L.; AZZARO-PANTEL, C. *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.
5. KIM, D.; KIM, J.; RYU, H. D.; LEE, S. I. Effect of mixing on spontaneous struvite precipitation from semiconductor wastewater. *Bioresource technology*, v. 100, n. 1, p. 74-78, 2009.
6. LIU, Y. H.; KWAG, J. H.; KIM, J. H.; RA, C. S. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. *Desalination*, 2011.
7. MARTÍ, N.; PASTOR, L.; BOUZAS, A.; FERRER, J.; SECO, A. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water research*, v. 44, n. 7, p. 2371-2379, 2010a.
8. MARTÍ, N.; PASTOR, L.; BOUZAS, A.; FERRER, J.; SECO, A. Phosphorus recovery by struvite crystallization in WWTPs: Influence of the sludge treatment line operation. *Water Research*, v. 44, n. 7, p. 2371-2379, abr 2010b.
9. 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.
10. PASTOR, L.; MANGIN, D.; FERRER, J.; SECO, A. Struvite formation from the supernatants of an anaerobic digestion pilot plant. *Bioresource Technology*, v. 101, n. 1, p. 118-125, jan 2010.
11. SAIDOU, H.; KORCHEF, A.; BEN MOUSSA, S.; BEN AMOR, M. Struvite precipitation by the dissolved CO₂ degasification technique: Impact of the airflow rate and pH. *Chemosphere*, v. 74, n. 2, p. 338-343, 2009.
12. SONG, Y.-H.; QIU, G.-L.; YUAN, P. *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.
13. SUZUKI, K.; TANAKA, Y.; OSADA, T.; WAKI, M. Removal of phosphate, magnesium and calcium from swine wastewater through crystallization enhanced by aeration. *Water Research*, v. 36, n. 12, p. 2991-2998, 2002.

14. 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.