

II-130 – COMPARAÇÃO ENTRE SEDIMENTAÇÃO E FAD NA SEPARAÇÃO DE ESTRUVITA PRODUZIDA COM PERCOLADO DE LODO

Lorena Albuquerque Adriano da Silva⁽¹⁾

Tecnóloga em Gestão Ambiental (IFRN), Mestre em Engenharia Sanitária (UFRN) e Doutoranda em Engenharia Civil (UFC).

André Luis Calado Araújo⁽²⁾

Engenheiro Civil (UFPA), Mestre em Engenharia Sanitária (UFCG), Doutor em Engenharia Civil (University of Leeds), Professor Associado do IFRN.

Hélio Rodrigues dos Santos⁽³⁾

Engenheiro Civil (UFRN), Mestre e Doutor em Hidráulica e Saneamento (USP), Professor Adjunto da UFRN.

Endereço⁽³⁾: UFRN – C.P. 1524 - Campus Universitário Lagoa Nova, CEP 59078-970 - Natal/RN – Brasil.

RESUMO

Estações de Tratamento de Esgoto (ETE) com remoção biológica de fósforo produzem percolados de lodo ricos em fósforo, nitrogênio, magnésio e outros elementos. Este percolado pode retornar ao início do tratamento sobrecarregando o sistema com o acréscimo da concentração de fósforo. Assim, a recuperação do fósforo a partir do percolado de lodo de ETEs – p.ex., como estruvita – possibilita a reutilização de um subproduto antes prejudicial à planta de tratamento. Por outro lado, pesquisas sobre precipitação de estruvita têm encontrado obstáculos na etapa de separação de cristais do meio líquido, em virtude do reduzido tamanho dos cristais formados em determinadas condições. Assim, o presente trabalho investigou a Flotação por Ar Dissolvido (FAD) como alternativa à sedimentação de partículas de estruvita, constatando que nas condições testadas foi possível obter elevadas eficiências de precipitação e recuperação de fósforo. Os ensaios demonstraram ainda que a recuperação de fósforo foi estatisticamente semelhante na sedimentação e flotação, apontando para o potencial emprego da FAD na separação de cristais de estruvita.

PALAVRAS-CHAVE: Estruvita, Percolado, Flotação por ar dissolvido.

INTRODUÇÃO

No processo de digestão anaeróbia de lodos de esgoto de sistemas de tratamento com remoção biológica de fósforo (RBF), o percolado lodo, enriquecido com fósforo e outros elementos, normalmente retorna para o início da planta de tratamento. Isto resulta no aumento da concentração de fósforo no sistema, o que pode ocasionar na redução de sua eficiência, além de possibilitar a 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 de um sistema de tratamento era proveniente da recirculação do percolado de lodo da digestão anaeróbia.

Para evitar a recirculação do fósforo nesse tipo de tratamento, tem-se realizado a remoção do fósforo no percolado do lodo digerido através da precipitação química com sais metálicos ou pela precipitação de estruvita. A precipitação de estruvita destaca-se, pois 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 consequentemente 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 ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$), com densidade de $1,7 \text{ kg/m}^3$ e com uma estrutura cristalina ortorrômbica (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).

A dificuldade em atingir as condições ideais de precipitação pode prejudicar o crescimento dos cristais, resultando em dificuldade para sua sedimentação. Os problemas mais recorrentes estão relacionados às condições de cristalização, que podem interferir no tamanho dos cristais. Le Corre *et al.* (2007) 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 ou menores. 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.*, 2008).

OBJETIVO

Este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicabilidade da flotação por ar dissolvido na separação de cristais de estruvita, produzidos a partir de percolados de lodo de esgoto.

METODOLOGIA

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, sob condições operacionais semelhantes.

Os ensaios tanto de sedimentação quanto de flotação foram realizados com o percolado do lodo de uma ETE em escala real (ETE do Baldo, descrita abaixo), com adição de magnésio e nitrogênio, em doses correspondentes à relação molar indicada na Tabela 1.

Os ensaios tanto de sedimentação quanto de flotação foram realizados seguindo um planejamento do tipo fatorial completo de 2^4 (quatro variáveis testadas em dois níveis cada, em todas as combinações possíveis, resultando em 16 condições operacionais), realizados em duplicata (32 ensaios) e em ordem aleatória (ver Tabela 1).

Tabela 1: Planejamento experimental para os ensaios de precipitação de estruvita.

Fatores testados	Nível dos fatores	
	Nível 1	Nível 2
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

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. Com a ETE não era do tipo RBF, o seguinte procedimento foi adotado para enriquecer o percolado com fósforo: o lodo era 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 ($PO_4\text{-P}$) no sobrenadante do lodo e as bombonas fechadas eram deixadas em repouso no período de 7 a 14 dias, com a finalidade de permitir a digestão anaeróbia do lodo e, consequentemente, a liberação do fósforo presente no interior das células dos microrganismos, promovendo um aumento na concentração de fósforo no sobrenadante (percolado). No decorrer desse período eram 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), era 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.

A eficiência dos métodos de separação de partículas (sedimentação e flotação) foi avaliada por meio da análise de fósforo (Ortofosfato – Método colorimétrico do ácido ascórbico) no efluente bruto e no efluente clarificado, conforme as prescrições do Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water (APHA *et al.*, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 2 podemos observar que a remoção de fósforo nos ensaios de sedimentação e flotação atingiu até 97,4%, para pH 10, tempo de agitação de 30 minutos, gradiente de 74 s^{-1} e relação molar de Mg:P:N de 1,3:1:1 (ensaio 8 da sedimentação). A flotação por ar dissolvido também apresentou uma alta remoção de fósforo, atingindo 90,6%, nas mesmas condições. Resultados semelhantes foram encontrados por outros autores, como 99% em pH 9 (WILSENACH; SCHUURBIERS; VAN LOOSDRECHT, 2007), 93%, em concentração inicial de 60 mg/L de fósforo (RAHMAN *et al.*, 2011) e 95% em pH 9 e relação de Mg:P de 1,5 (UYSAI; YILMAZEL; DEMIRER, 2010).

Tabela 2: Eficiência de remoção de $\text{PO}_4\text{-P}$ com 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

Na Figura 1 a interseção entre os intervalos de confiança dos ensaios de sedimentação e flotação indica que a média de remoção de fósforo é estatisticamente semelhante ($p=0,36$) entre flotação e sedimentação, para as condições apresentadas na Tabela 2.

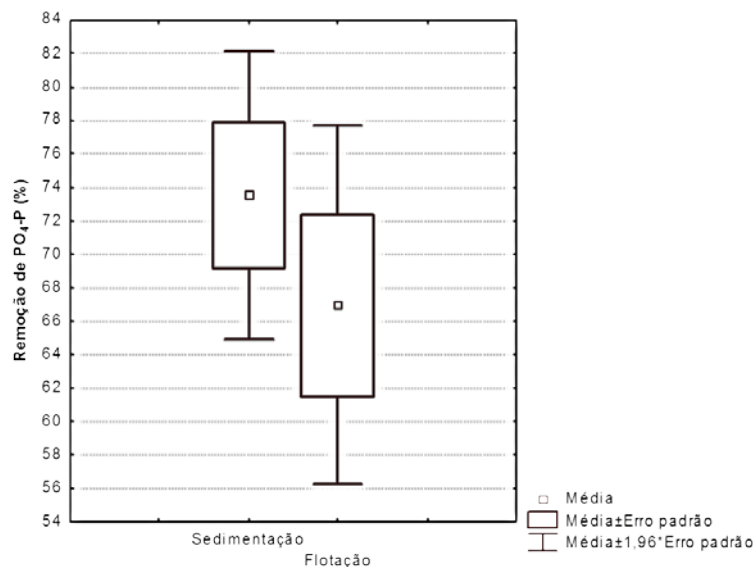


Figura 1: Intervalos de confiança das médias, com nível de confiança de 95%, para remoção de fósforo, em ensaios de sedimentação e flotação.

Nos ensaios o pH se destacou como o fator mais importante, tanto na sedimentação quanto na flotação (ver Figura 2). Logo, quanto maior o valor do pH testado, maior foi a remoção de fósforo. No entanto, deve-se considerar que altos valores de pH (superiores aos testados) 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).

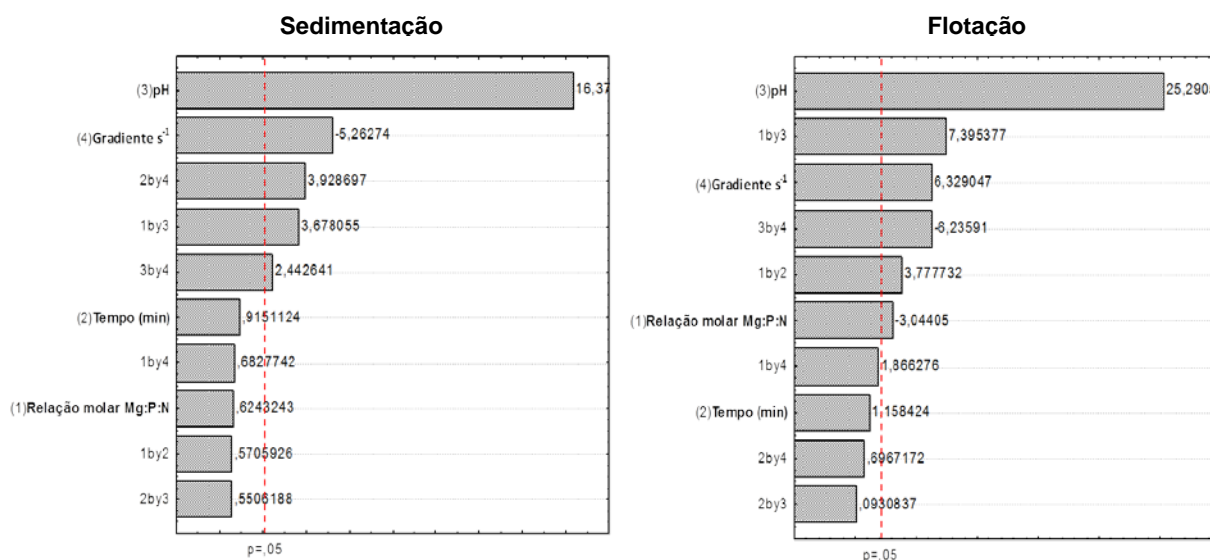


Figura 2: Diagrama de Pareto de Efeitos Padronizados para a remoção de fósforo

CONCLUSÕES

Em termos práticos a sedimentação é mais vantajosa na separação de cristais de estruvita, em virtude dos custos agregados à FAD. Porém, os resultados indicam que a FAD teve desempenho estatisticamente similar à sedimentação (nível de confiança de 95%), o que sugere a necessidade de estudos subsequentes para otimizar as condições de separação de cristais.

Além disso, o pH foi o fator mais significativo na separação de cristais de estruvita na sedimentação e na FAD, ressaltando a necessidade de mais estudos referente ao controle operacional deste fator.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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.* 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.
3. 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.
4. 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.
5. DOYLE, J. D.; PARSONS, S. A. Struvite formation, control and recovery. *Water Research*, v. 36, n. 16, p. 3925–3940, 2002.
6. JAFFER, Y. *et al.* Potential phosphorus recovery by struvite formation. *Water Research*, v. 36, n. 7, p. 1834–1842, abr. 2002.
7. JONES, A.G. *Crystallization Process Systems*. Elsevier, 2002.
8. 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, 2007.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. 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.
17. 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.