



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL

Mislainy Mayana Moura Araújo Silva

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DO PERCOLADO DE
LODO SINTÉTICO POR PRECIPITAÇÃO DE
ESTRUVITA EM REATOR DE LEITO FLUIDIFICADO**

NATAL/RN,

2016

Mislainy Mayana Moura Araújo Silva

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DO PERCOLADO DE
LODO SINTÉTICO POR PRECIPITAÇÃO DE
ESTRUVITA EM REATOR DE LEITO FLUIDIFICADO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal do Rio Grande do Norte
requisito para a obtenção do título de Engenheira
Ambiental.

Orientador: *Prof. Dr. Hélio Rodrigues dos Santos*

NATAL, RN,

2016

Mislainy Mayana Moura Araújo Silva

**REMOÇÃO DE FÓSFORO DO PERCOLADO DE
LODO SINTÉTICO POR PRECIPITAÇÃO DE
ESTRUVITA EM REATOR DE LEITO FLUIDIFICADO**

Trabalho de Conclusão de Curso da Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito para a obtenção da nota da referida disciplina.

BANCA EXAMINADORA

Dr. Hélio Rodrigues dos Santos – Orientador

Dr. André Luís Calado Araújo

Dr. Paulo Eduardo Vieira Cunha

NATAL, RN

2016

RESUMO

A recuperação e reciclagem do fósforo dos esgotos é uma medida de grande importância, tanto para evitar a poluição dos corpos hídricos quanto para reduzir a necessidade de mineração das jazidas de fósforo. A remoção de fósforo de esgotos sanitários pode ocorrer por meio de processos biológicos, físico-químicos ou ambos, destacando-se os sistemas de lodo ativado com remoção biológica de fósforo (RBF) e a precipitação com sais metálicos ou na forma de estruvita. Esta última oferece como vantagens a possibilidade de reutilização do fósforo como fertilizante ou em outras aplicações, embora seja um processo delicado, requerendo o ajuste adequado de diversas condições operacionais como o pH, o grau de mistura e a relação molar entre os constituintes (Mg:P:N). Assim, neste trabalho objetiva-se avaliar a aplicabilidade em diferentes condições operacionais em um reator de leito fluidificado com recirculação interna de sementes, para precipitação de estruvita a partir do percolado do lodo de esgoto. Para esta finalidade, foram realizados experimentos em duplicata do tipo fatorial completo fazendo uso de esgoto sintético, mantendo-se fixos os parâmetros de pH e a temperatura, e variando-se a concentração inicial de fósforo (50 e 100 mg/L), a forma de aeração (principal e secundária) e a relação molar Mg:P:N (1:1:1 e 1,3:1:1). O reator mostrou-se eficiente na remoção de fósforo, sendo os melhores resultados alcançados para as condições que fizeram uso de maior concentração inicial de fósforo (100 mg/L), chegando a obter uma remoção de 89,5%. Os fatores concentração inicial de fósforo e relação molar foram os que tiveram maior influência na remoção, enquanto a aeração não se mostrou um fator significativo.

Palavras-chave: Esgoto sintético; Reator de leito fluidificado; condições operacionais; formação de cristais de Estruvita.

ABSTRACT

The recovery and recycling of phosphorus from sewage is a measure of great importance, both to avoid pollution of water bodies and to reduce the need for mining of phosphorus deposits. Phosphorus removal from sanitary sewage can occur through biological, physico-chemical or both processes, with emphasis on activated sludge systems with biological phosphorus removal (RBF) and precipitation with metal salts or in the form of struvite. The latter offers advantages as the possibility of reuse of phosphorus as fertilizer or in other applications, although it is a delicate process, requiring the proper adjustment of several operating conditions such as pH, degree of mixing and the molar relationship between the constituents (Mg: P: N). The aim of this study was to evaluate the applicability in different operating conditions in a fluidized bed reactor with internal recirculation of seeds for precipitation of struvite from percolated sewage sludge. For this purpose, experiments were carried out in duplicate of the complete factorial type using synthetic sewage, keeping the pH and temperature parameters fixed, and varying the initial phosphorus concentration (50 and 100 mg/L), the aeration (Primary and secondary) and the molar ratio Mg: P: N (1:1:1 and 1.3:1:1). The reactor was efficient in the removal of phosphorus, and the best results were obtained for conditions that made use of the highest initial concentration of phosphorus (100 mg/L), obtaining a removal of 89.5%. The initial concentration of phosphorus and molar ratio were those that had the greatest influence on removal, while aeration was not a significant factor.

Keywords: Synthetic sewage; Fluidized bed reactor; Operational conditions; Formation of Struvite crystals.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	6
2. MATERIAL E MÉTODOS	8
2.1 Reator de leito fluidificado	8
2.2 Delineamento experimental	9
2.3 Parâmetros operacionais	10
2.4 Amostras de esgoto sintético	12
2.5 Métodos analíticos	13
2.6 Análise dos dados	13
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	13
3.1. Análise dos efeitos	15
3.2. Formação de estruvita	17
4. CONCLUSÕES	18
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	19

1. INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento muitas vezes presente em altas concentrações em efluentes domésticos e industriais. Ambos, ao serem lançados em corpos hídricos superficiais, contribuem para o processo de eutrofização, que frequentemente resulta em intensas florações de algas e cianobactérias, podendo acarretar um problema de grandes proporções tanto para a biota aquática quanto para o abastecimento de água potável (Pastor *et al.*, 2008).

Por outro lado, o fósforo é um nutriente de suma importância para as plantações, mas presente em baixas quantidades no solo, de modo que o uso de fertilizantes à base de fosfato é praticado amplamente, a fim de obter maior produtividade das culturas. Isto acaba desencadeando outro problema, pois devido ao fato dos ciclos de reposição do fosfato na natureza serem muito lentos, nos próximos 50 a 100 anos haverá dificuldades relacionadas à escassez de reservas desse mineral (Steen, 1998). Assim, a recuperação e reciclagem do fósforo dos esgotos é uma medida de grande importância tanto para evitar a poluição dos corpos hídricos quanto para reduzir a necessidade de mineração das jazidas de fósforo.

A remoção de fósforo de esgotos sanitários pode ocorrer por meio de processos biológicos, físico-químicos ou ambos, destacando-se os sistemas de lodo ativado com remoção biológica de fósforo (RBF) e a precipitação com sais metálicos ou na forma de estruvita.

No que tange à remoção biológica de fósforo, esta é realizada envolvendo a ação de organismos acumuladores de fosfato (OAP) em etapas anaeróbia e aeróbia. Na anaeróbia, esses organismos se desenvolvem absorvendo e armazenando substratos facilmente assimiláveis, bem como liberam no meio líquido o fósforo presente em seu tecido celular. Posteriormente, na presença de oxigênio, os OAP obtêm energia pela oxidação dos produtos armazenados na etapa anaeróbia e armazenam fósforo no interior de suas células, em quantidade muito superior a suas necessidades metabólicas. Dessa forma, ao se remover o lodo excedente, no qual se encontram esses organismos “sobrecarregados” do nutriente, conseqüentemente remove-se também o fósforo do sistema (Von Sperling, 2012).

Um problema nos sistemas com RBF, contudo, é que o lodo removido geralmente precisa ser digerido em reatores anaeróbios (digestores de lodo) antes de sua destinação final. Nesta etapa, parte do fósforo retido no interior das células é novamente liberado na fase líquida e recirculado para o sistema de tratamento, o que reduz a

eficiência de remoção de fósforo no sistema como um todo. Para evitar isso, uma solução adotada tem sido a precipitação do fósforo presente no sobrenadante do digestor, antes que este seja retornado ao sistema de lodo ativado, o que pode ser feito por precipitação com sais metálicos (de Fe, Al ou Ca) ou na forma de estruvita. Dentre estas opções, a precipitação de estruvita oferece como vantagens a possibilidade de reutilização do fósforo como fertilizante ou em outras aplicações.

A estruvita (fosfato de amônia e magnésio hexahidratado, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) é um cristal com estrutura ortorrômbica, baixa solubilidade em água (0,018 g/ 100 mL a 25°C), com presença de nitrogênio amoniacal, fósforo na forma de fosfato e magnésio, possibilitando a captura dos referidos nutrientes no meio e, em consequência disso, tendo grande aplicação na indústria de fertilizantes (Castro, 2014; Silva, 2013).

Entretanto, a precipitação de estruvita, é um processo delicado, requerendo o ajuste adequado de diversas condições operacionais (Lira, 2012), como o pH, o grau de mistura, a relação molar entre os constituintes (Mg:N:P), etc.

Em virtude do crescente interesse no aperfeiçoamento das tecnologias para recuperação de estruvita, reatores em escala de laboratório, piloto e em escala plena vêm sendo desenvolvidos e apresentado grande potencial de recuperação de fósforo por meio da precipitação de estruvita (Le Corre *et al.*, 2009). Alguns autores destacam que, quando bem dimensionados e instalados, os reatores favorecem a recuperação de nutrientes e redução de problemas operacionais ligados ao processo, mostrando-se potencialmente econômicos (Iqbal; Bhuiyan; Mavic, 2008).

Dentre os diversos tipos de reatores existentes, o estudo direcionado aos de leito fluidificado vêm crescendo, devido ao fato destes poderem ser inseridos na linha de tratamento de efluentes como etapa adicional, operando continuamente, além de favorecerem o crescimento dos cristais de estruvita, uma vez que submetem as partículas a uma força cisalhante menor se comparado a outros sistemas (Castro, 2015).

Uma importante contribuição a respeito dos reatores de leito fluidificado e que serviu de base para a realização dessa pesquisa foi realizado por Liu *et al.* (2008), os quais desenvolveram um reator com recirculação interna de sementes, a qual pode contribuir para melhorar a remoção de estruvita quando se tem menores concentrações de fósforo, ao servir de semente para a formação de novos cristais. No referido estudo, utilizou-se percolado sintético, devido a possibilidade de variação das concentrações, obtendo-se elevadas taxas de remoção de P até em baixas concentrações.

Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi determinar as melhores condições operacionais para precipitação de estruvita em um reator de leito fluidificado com recirculação interna de sementes baseado no proposto por Liu *et al.* (2008), a partir de percolado sintético, visando a posterior aplicação da condição ótima obtida em ensaios com percolado de lodo.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Reator de leito fluidificado

Os ensaios para avaliar a precipitação de estruvita foram realizados em um reator de leito fluidificado com recirculação interna de sementes, construído em acrílico com base no modelo proposto por Liu *et al.* (2008), esquematizado abaixo (figura 1).

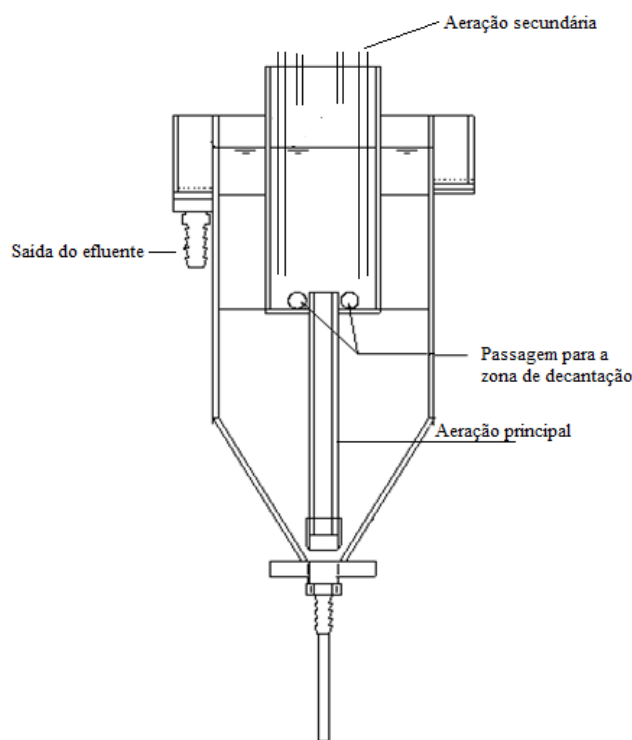


Figura 1: Esquema de reator de leito fluidificado com recirculação interna de sementes.

O reator possui uma zona de cristalização (na parte inferior) e duas seções quadradas, sendo a interna correspondente à zona de reação e a externa, de maior volume efetivo, correspondente à zona de sedimentação.

Na parte superior, a zona de reação conta com um sistema de aeração constituído por quatro tubos de ar na parte interna, responsáveis por aerá-la, e um na parte inferior (entrada principal de ar), responsável por recircular as sementes advindas da zona de sedimentação.

Na zona de sedimentação, por sua vez, ocorre a acumulação dos cristais de estruvita formados, que então seguem para a zona de cristalização, de onde poderão ser reconduzidos para a zona de reação, a depender da aeração na entrada principal de ar. Ao serem conduzidos, os cristais poderão crescer ou servir como semente para a formação de novos.

2.2. Delineamento experimental

Para avaliar a aplicabilidade do reator de leito fluidificado com recirculação interna de sementes para precipitação de estruvita, foram realizados experimentos em duplicata utilizando-se esgoto sintético (ver Tabela 1).

Tabela 1: Delineamento experimental para os ensaios de precipitação de estruvita

Parâmetros testados	Níveis	
	Limite inferior (-)	Limite superior (+)
Concentração inicial de fósforo (mg/L)	50	100
Relação Mg:P:N (mg/L)	1:1:1	1,3:1:1
Aeração Principal (L/min)	0	2 a 4

Os ensaios planejados foram do tipo fatorial completo, representado por 2^k , sendo k o número de variáveis ou fatores do processo e 2 o número de níveis. Nesta pesquisa optou-se por utilizar o ensaio 2^3 , ou seja, três variáveis testadas (concentração inicial de fósforo (P_{inicial}), relação molar Mg:P:N (RM) e aeração (AER)) em dois níveis cada, em todas as combinações possíveis, obtendo-se um total de 8 experimentos (ver Tabela 2). A fim de evitar resultados tendenciosos decorrentes de erros experimentais, esses ensaios foram realizados em ordem aleatória (Calado & Montgomery, 2003).

Tabela 2: Ensaios realizados.

Experimento	Aeração Principal (L/min)	Concentração inicial de fósforo (mg/L)	Relação molar Mg:P:N (mg/L)
1	0	50	1:1:1
2	2 a 4	50	1:1:1
3	0	100	1:1:1
4	2 a 4	100	1:1:1
5	0	50	1,3:1:1
6	2 a 4	50	1,3:1:1
7	0	100	1,3:1:1
8	2 a 4	100	1,3:1:1

Os ensaios realizados em laboratório tiveram duração de 4 horas cada um, consistindo no bombeamento do percolado sintético para o reator por meio da utilização de duas bombas peristálticas calibradas previamente (uma bombeando a solução de K_2HPO_4 e a outra a mistura das soluções de NH_4Cl e $MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Inicialmente encheu-se o reator com 1 L de cada solução, corrigindo-se o pH posteriormente. Após isso, as bombas eram ligadas e operavam continuamente.

Para manter o pH estável na faixa de 9,7 a 10, fez-se uso da solução de hidróxido de sódio 1 N, que era adicionada manualmente ao reator, sempre que necessário, durante todo o ensaio. Tendo essas condições de operação definidas, a cada 1 h realizou-se a coleta das amostras na mangueira de saída do reator.

Posteriormente, as amostras recolhidas foram levadas para laboratório para realização de análises de ortofosfato, dureza total e nitrogênio amoniacal, possibilitando estimar a remoção dos nutrientes.

2.3 Parâmetros operacionais

Estudos realizados anteriormente (Lira, 2012; Silva, 2013; Castro, 2015) indicam que o pH, concentrações iniciais de fósforo, relação Mg:P:N e a temperatura estão entre os principais parâmetros que interferem na precipitação de estruvita. Com base nos resultados obtidos nessas pesquisas, neste trabalho foram fixados os parâmetros pH, tempo de reação, tempo de detenção hidráulica e temperatura, enquanto

para as concentrações iniciais de fósforo, relação molar e aeração foram testadas diferentes condições.

- **pH, tempo de reação, tempo de detenção hidráulica e temperatura**

A precipitação de estruvita é usualmente realizada em pHs mais alcalinos, os quais também contribuem para redução do tempo de reação. Entretanto, não há um consenso sobre o valor ótimo de pH, variando na literatura numa ampla faixa, desde 7,5 (Hao *et al.*, 2008) até valores próximos a 10,5 (Le Corre *et al.*, 2007). Nesse contexto, com base em outros estudos bem sucedidos foi adotado um valor de pH entre 9,7 e 10, além de tempo de reação de 11 minutos.

Com relação ao tempo de detenção hidráulica (TDH), de acordo com Liu *et al.* (2008), este deve ser maior que 1,14h para a ocorrência da precipitação de estruvita. Deste modo, foi adotado um TDH de 1,5 h nos ensaios.

A temperatura tem um efeito menor se comparado aos demais fatores, podendo influenciar no aumento da solubilidade da estruvita até cerca de 30°C (Bhuiyan *et al.*, 2007; Hanhoun, 2011). Ao ser submetida a maiores temperaturas, a estruvita sofre decréscimo de sua solubilidade devido a mudanças que ocorrem em sua estrutura (Aage *et al.*, 1997). Nesta pesquisa, a temperatura foi monitorada na faixa entre 26 e 28° C.

- **Concentração inicial de fósforo**

Diversos autores apontam a concentração inicial de fósforo como um fator interveniente na precipitação de estruvita, afirmando que esta ocorre melhor em concentrações acima de 100 mg/L. Contudo, em estudo realizado por Liu *et al.* (2008), foram obtidas boas eficiências com doses de 50 mg/L. Dessa forma, foram adotados os valores de 50 e 100 mg/L, afim de observar as eficiências de precipitação em diferentes concentrações.

- **Relação molar**

Muitas vezes as concentrações molares dos constituintes não são suficientes para ocorrência da formação de cristais de estruvita, fazendo-se necessária a adição dos mesmos, principalmente de magnésio, cujo excesso pode aumentar a porcentagem de fósforo a ser removido (Matsumiya *et al.*, 2000; Stratful, 2001) sendo a relação molar mais frequentemente utilizada a relação Mg:P:N=1,3:1:1. Assim, foram testadas a relação 1:1:1 e 1,3:1:1.

- **Aeração**

A aeração promove mistura no reator, induzindo a ocorrência de condições hidrodinâmicas que favorecem a formação de cristais de estruvita e seu crescimento até uma faixa de tamanho que permita sua separação (Metcalf & Eddy, 2015).

Estudos realizados por Battistoni *et al.* (1997) em reator de leito fluidificado verificaram a possibilidade de expansão das sementes ao se injetar ar dissolvido na parte inferior do reator e por meio da movimentação ascensional do afluente.

Tendo em vista a influência desse fator em outras pesquisas, foram avaliadas a aeração apenas na zona de reação (fixada entre 6 e 8 L/min) e a associação desta com a aeração principal na zona de cristalização.

2.4. Amostras de percolado sintético

As amostras de percolado sintético foram obtidas em laboratório a partir da combinação de três soluções preparadas individualmente, resultantes da diluição, em água destilada, dos reagentes fosfato de potássio monobásico (K_2HPO_4), cloreto de amônio (NH_4Cl) e cloreto de magnésio hexahidratado ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$).

Estes reagentes foram pesados previamente, de modo a garantir a concentração e a relação molar desejadas (tabela 3), sendo preparados 4 litros de cada solução para cada ensaio.

Tabela 3: Dosagem dos reagentes em mg/L para diferentes concentrações iniciais de fósforo e razões Mg:P:N

Concentração inicial de fósforo (mg/l)	Relação molar	Dosagem de reagente (mg/L)		
		$MgCl_2$	NH_4Cl	K_2HPO_4
50	1:1:1	983,71		
	1,3:1:1	1278,82	258,82	842,81
100	1:1:1	1967,42		
	1,3:1:1	2557,65	517,65	1685,61

Em termos molares, as concentrações dos reagentes Mg, P e N para a razão molar Mg:P:N=1:1:1 foram 1,61 e 3,23 mmol/L para [P_{inicial}]=50 mg/L e 100 mg/L, respectivamente. Já para a razão Mg:P:N=1,3:1:1, apenas o Mg sofreu alterações, passando a ter 2,10 e 4,19 mmol/L para [P_{inicial}]=50 mg/L e 100 mg/L, respectivamente.

2.5. Métodos analíticos

A fim de se verificar a precipitação de fósforo na forma de estruvita, foram realizadas análises físico-químicas, utilizando-se os métodos analítico estabelecidos por APHA *et al.* (2005), conforme exposto na tabela 4.

Tabela 4: Métodos aplicados para análise das amostras

Parâmetro	Método
PH	Potenciométrico
Fósforo total	Método colorimétrico do ácido ascórbico e digestão com persulfato
Ortofosfato	Método colorimétrico do ácido ascórbico
Nitrogênio Amoniacal	Método Kjeldahl
Dureza de cálcio e magnésio	Método titulométrico do EDTA

2.6. Análise de dados

As análises estatísticas se pautaram no emprego do teste-t Student com nível de 95% de confiança para avaliar os efeitos das variáveis concentração inicial de fósforo, relação molar e aeração e das interações entre elas na remoção de P, N e Mg. Além disso, fez-se uso da estatística descritiva, auxiliada por gráficos e tabelas, com o intuito de facilitar a interpretação dos resultados e entender as condições que levaram à melhor precipitação de estruvita.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos 1, 2 e 3 apresentam as remoções médias de P, N e Mg obtidas por ensaio realizado. A partir de sua análise, nota-se o favorecimento de remoção dos nutrientes ao se utilizar a concentração inicial de fosfato de 100 mg/L.

A relação molar Mg:P:N também influencia no aumento da remoção de P, tanto em baixas quanto em altas concentrações, sendo favorecida na razão Mg:P:N=1,3:1:1.

Gráfico 1: Médias de remoção de Fósforo por ensaio. Legenda: Rm=razão molar, Pr=Aeração principal e Sec=Aeração secundária.

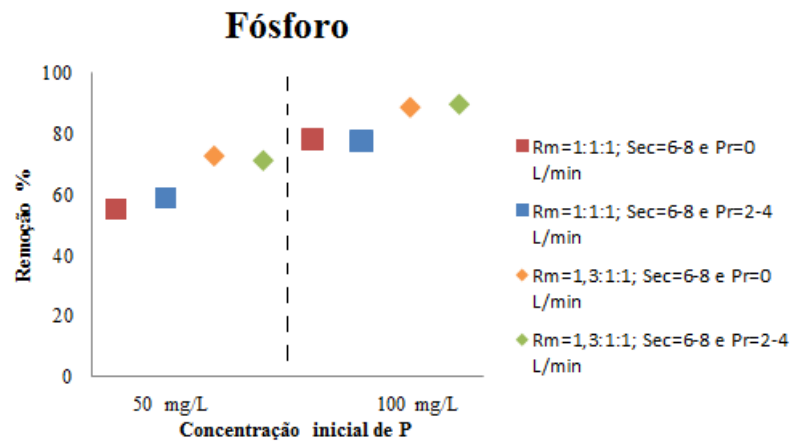


Gráfico 2: Médias de remoção de Nitrogênio por ensaio. Legenda: Rm=razão molar, Pr=Aeração principal e Sec=Aeração secundária.

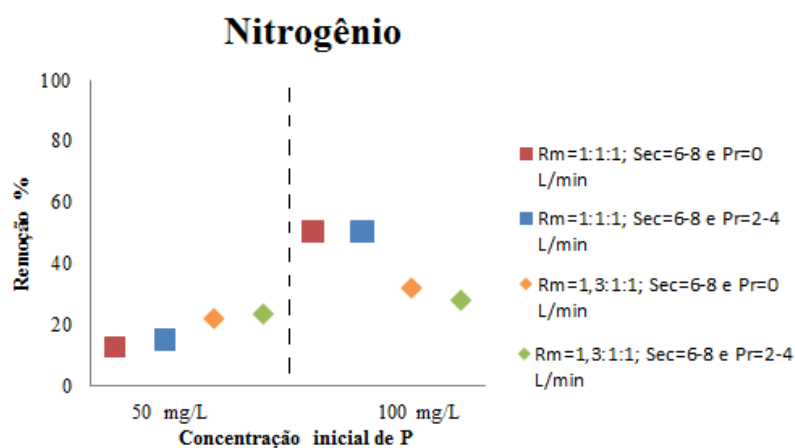
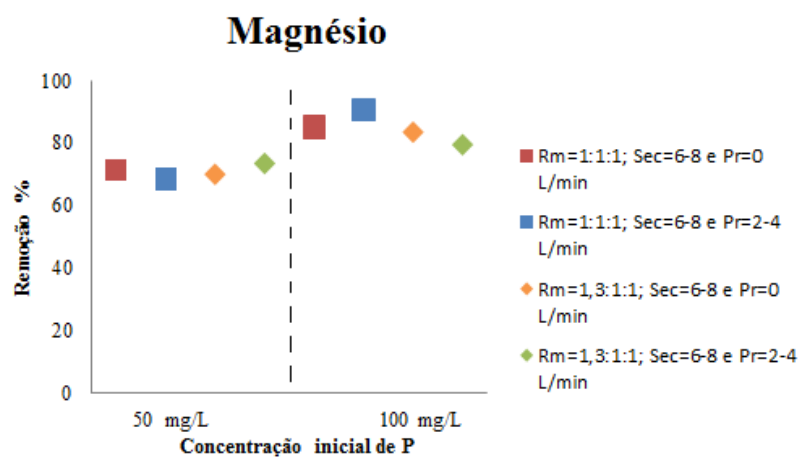


Gráfico 3: Médias de remoção de Magnésio por ensaio. Legenda: Rm=razão molar, Pr=Aeração principal e Sec=Aeração secundária.



Os percentuais de fósforo e magnésio removidos foram significativamente maiores que os de nitrogênio (figura 2), sugerindo a formação de estruvita e outros fosfatos de magnésio, tendo em vista que a formação de estruvita se dá quando a relação molar Mg:P:N é próxima de 1:1:1, de modo que o desequilíbrio dessa relação propicia a formação de outros compostos. Além disso, é evidenciada a necessidade de adição de nitrogênio, uma vez que uma alta razão estequiométrica $\text{NH}_4^+:\text{PO}_4^{3-}$ promove a precipitação preferencial de cristais de estruvita, além de inibir a precipitação de fosfatos amorfos de cálcio e magnésio (Crutchik & Garrido, 2011). Isso corrobora com o estudo realizado por Capdevielle *et al.* (2013), que enfatiza que aumentar a relação N:P favorece a precipitação de fósforo na forma de estruvita, aumentando a supersaturação da solução e taxa de nucleação.

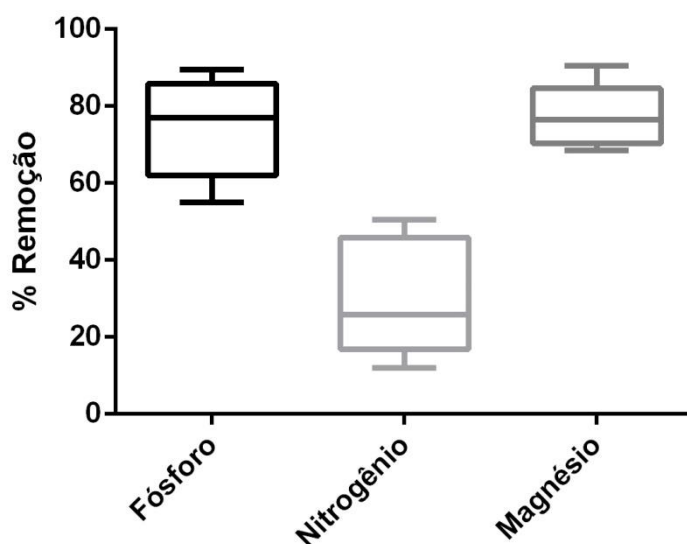


Figura 2: Médias totais de remoção de P, N e Mg e erros-padrão associados. Onde: I corresponde ao erro padrão.

3.1. Análise dos efeitos

Para estimar a influência dos parâmetros de aeração, concentração inicial de fósforo e razão molar na remoção de nutrientes, calcularam-se com base no planejamento fatorial os efeitos destes fatores, os erros-padrão associados a eles e aplicou-se o teste t para avaliar se os efeitos calculados foram significativos.

Os valores dos efeitos expostos na tabela 5 foram obtidos por meio da relação entre os coeficientes de contraste e a média de remoção de cada um dos nutrientes.

Os erros-padrão foram calculados a partir da variância média dos ensaios em duplicada, correspondendo à raiz quadrada desta, sendo obtidos os valores de erros 2,3, 2,29 e 1,89, para o fósforo, nitrogênio e magnésio, respectivamente.

Os resultados do test-t foram obtidos considerando-se o valor de t para 8 graus de liberdade (devido o emprego do experimento fatorial 2³) no nível de confiança 95% (t=2,036). Os efeitos só são considerados significativos quando seu valor absoluto é superior ao produto da multiplicação de t pelo valor do erro-padrão (Barros Neto, 2010), de modo nesta análise, para um nível de confiança de 95% apenas são considerados significativos os valores acima de 5,3 (Fósforo), 5,28 (Nitrogênio) e 4,3 (Magnésio), sendo estes tomados como base para análise dos dados gerados na tabela de efeitos (tabela 5).

Tabela 5: Efeitos dos fatores aeração, concentração inicial de fósforo e relação molar, interações e erros-padrão associados a eles (%).

Efeito	% Remoção \pm erro experimental		
	P	N	Mg
<i>Efeitos principais</i>			
Aeração	2 \pm 2,3	0 \pm 2,29	0,5 \pm 1,89
Concentração	17,75 \pm 2,3	22 \pm 2,29	13,75 \pm 1,89
Razão molar	14,5 \pm 2,3	-5,75 \pm 2,29	-2,25 \pm 1,89
<i>Interações entre 2 fatores</i>			
Aeração e concentração	-1,75 \pm 2,3	-2 \pm 2,29	0,25 \pm 1,89
Aeração e razão molar	0,5 \pm 2,3	-1,25 \pm 2,29	-0,75 \pm 1,89
Concentração e razão molar	-3,25 \pm 2,3	-14,75 \pm 2,29	-4 \pm 1,89
<i>Interação entre 3 fatores e razão molar</i>			
Aeração, concentração e razão molar	0,25 \pm 2,3	-0,75 \pm 2,29	-4 \pm 1,89

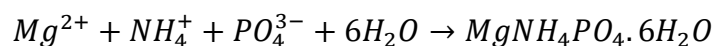
A partir da análise dos efeitos, pode-se inferir que a variação na forma de aeração, ou seja, a presença ou ausência da recirculação dos cristais formados, não teve efeito significativo para nenhum dos nutrientes.

A concentração inicial de fósforo, por sua vez, apresenta efeito significativo (17,75, 22 e 13,75% para P, N e Mg, respectivamente), podendo sua influência estar associada ao fato de que ao se aumentar a concentração de fósforo, maiores serão os cristais formados, favorecendo sua sedimentação, conforme observado por Barros *et al.* (2012).

No caso do P e N, estes são ainda afetados pela razão molar. Entretanto, embora os efeitos da concentração e relação molar tenham sido significativos isoladamente (efeitos principais correspondentes a 14,5% para o P e -5,75% para o N), apenas no caso do nitrogênio é que a interação entre esses fatores produziu um efeito expressivo (-14,75%), ou seja, aumentando-se a concentração tem-se uma maior remoção de nitrogênio.

3.2. Formação de estruvita

A estruvita apresenta em sua estrutura 1 mol de NH_4^+ , 1 mol de PO_4^{3-} e 1 mol de Mg^{2+} sendo formada conforme a equação descrita por:



Desse modo, realizando uma análise em termos estequiométricos, a provável formação de maior quantidade de estruvita ocorreu nos ensaios com Concentração inicial de fósforo=100 mg/L e razão molar Mg:P:N=1:1:1 (ensaios 4 e 5), uma vez que estes apresentaram razão molar N:P e Mg:P mais próximas a 1 (Buchanan *et al.*, 1994) (tabela 6). Entretanto, a remoção de fósforo foi mais favorecida nas condições de Concentração inicial de fósforo=100 mg/L e razão molar Mg:P:N=1,3:1:1 (ensaios 7 e 8), sendo, na prática, essa remoção global de fósforo mais importante.

Tabela 6. Médias de remoção em mmol/L e razão molar de remoção. Legenda: Aer: aeração principal, Rm: razão molar, Ci=concentração inicial de P.

Ensaio	Condições operacionais			Média de remoção em mmol/L			Relação Molar	
	Aer	Ci	Rm	P	N	Mg	N:P	Mg:P
1	0	50	1:1:1	0,89	0,20	1,15	4,40	1,30
2	2 a 4	50	1:1:1	0,94	0,24	1,10	3,90	1,17
3	0	100	1:1:1	2,52	1,63	2,75	1,54	1,09
4	2 a 4	100	1:1:1	2,50	1,63	2,92	1,53	1,17
5	0	50	1,3:1:1	1,17	0,35	1,47	3,30	1,26
6	2 a 4	50	1,3:1:1	1,23	0,38	1,54	3,26	1,25
7	0	100	1,3:1:1	2,86	1,03	3,50	2,77	1,22
8	2 a 4	100	1,3:1:1	2,89	0,90	3,33	3,20	1,15

4. CONCLUSÕES

- O reator de leito fluidificado mostra-se eficiente na precipitação de estruvita, sendo o melhor desempenho para este fim, provavelmente alcançado na concentração inicial de fósforo de 100 mg/L e relação molar Mg:P:N=1:1:1 (76,5%), quando a relação molar de remoção de N:P e Mg:P é mais próxima a 1. Entretanto, essa não é a melhor condição para remoção de fósforo, que é favorecida principalmente nas condições de maior concentração inicial de fósforo (100 mg/L) e relação molar Mg:P:N=1,3:1:1 (89,5%).
- A recirculação de sementes não afetou significativamente o processo de precipitação de estruvita quando combinada com a aeração da zona de reação, de modo que utilizar apenas aeração nesta já se mostra suficiente.
- Os fatores que tiveram efeito mais significativo no que tange à remoção de fósforo foram a concentração inicial de P (17,75%) e a razão molar (14,5%).

5. REFERÊNCIAS

AAGE, H. K. et al. The solubility of struvite. **Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry**, [s.l.], v. 223, n. 1-2, p.213-215, set. 1997.

ADAIR, F. N. **Fatores intervenientes na cristalização da estruvita para a recuperação do fósforo de esgoto**. 2012. 137 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**. 21 ed. Washington: APHA, 2005.

BARROS, L. H. V. *et al.* **Recuperação de fósforo de efluentes através da precipitação de estruvita – MAP**. In: VII CONGRESSO NORTE NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO. Tocantins, 2012.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. Campinas: 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2010. 414 p.

BATTISTONI, P. *et al.* Phosphate removal in anaerobic liquors by struvite crystallization without addition of chemicals: Preliminary results. **Water Research**, [s.l.], v. 31, n. 11, p.2925-2929, nov. 1997.

BHUIYAN, M. I. H.; MAVINIC, D. S.; KOCH, F. A.. Phosphorus recovery from wastewater through struvite formation in fluidized bed reactors: a sustainable approach. **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 57, n. 2, p.175-181, jan. 2008.

BUCHANAN, J. R.; MOTE, C. R.; ROBINSON, R. B.. Thermodynamics of Struvite Formation. **Transactions Of The Asae**, [s.l.], v. 37, n. 2, p.617-621, 1994.

CALADO, V; MONTGOMERY, D C. **Planejamento Fatorial Empregando o Statistica**. Rio de Janeiro, E-papers Serviços Editoriais Ltda, 2003. 260p.

CASTRO, S. R. **Precipitação de estruvita: Recuperação de Nitrogênio e Fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes**. 2014. 157 f. p. 11-31. Tese (Doutorado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Minas Gerais.

CASTRO, S. M. *et al.* Precipitação química de estruvita: Recuperação de nutrientes em reator cônico de leito fluidizado utilizando magnésia industrial de baixo custo. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, [s.l.], v. 20, n. 2, p.259-268, jun. 2015.

CAPDEVIELLE, Aurélie *et al.* Optimization of struvite precipitation in synthetic biologically treated swine wastewater—Determination of the optimal process parameters. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 244-245, p.357-369, jan. 2013.

CRUTCHIK, D.; GARRIDO, J.M. Struvite crystallization versus amorphous magnesium and calcium phosphate precipitation during the treatment of a saline

industrial wastewater. **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 64, n. 12, p. 2460-2467, dez. 2011.

HANHOUN, M. *et al.* Temperature impact assessment on struvite solubility product: A thermodynamic modeling approach. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 167, n.1, p. 50-58, 2011.

HAO, X. D. *et al.* Struvite formation, analytical methods and effects of pH and Ca^{2+} . **Water Science & Technology**, [s.l.], v. 58, n. 8, p.1687-1692, out. 2008.

IQBAL, M.; BHUIYAN, M.I.H; MAVINIC, D. S. Assessing struvite precipitation in a pilot-scale fluidized bed crystallizer. **Environmental Technology**, [s.l.], v. 29, n. 11, p. 1157-1167, 2008.

LE CORRE, K. S. *et al.* Agglomeration of struvite crystals. **Water Research**, [s.l.] v. 41, n.2, p. 419–425, jan. 2007.

LE CORRE, K.S. *et al.* Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, [s.l.], v. 39, n. 6, p. 433-477, 2009.

LIRA, L. F. G. **Recuperação de fósforo por cristalização de estruvita**. 2012. 44 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LIU, Z. *et al.* Enhancing phosphorus recovery by a new internal recycle seeding MAP reactor. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 14, p. 6488–6493, set. 2008.

MATSUMIYA, Y.; YAMASITA, T.; NAWAMURA, Y.. Phosphorus Removal from Side streams by Crystallisation of Magnesium-Ammonium-Phosphate Using Seawater. **Water And Environment Journal**, [s.l.], v. 14, n. 4, p.291-296, ago. 2000.

METCALF, Leonard; EDDY, Harrison P.. **Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos**. 5. ed. Porto Alegre: Mcgraw Hill Brasil, 2015. 2008 p.

PASTOR, L. *et al.* A pilot-scale study of struvite precipitation in a stirred tank reactor: Conditions influencing the process. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 99, n. 14, p.6285-6291, set. 2008. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0960852407010097?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 20 set. 2016.

STEEN, Ingrid. Management of a non-renewable resource. **Phosphorus and potassium**, n. 217, p. 25-31, 1998.

STRATFUL, I; SCRIMSHAW, M. D.; LESTER, J. N. Conditions influencing the precipitation of magnesium ammonium phosphate. **Water Research**, [s.l.], v. 35, n. 17, p.4191-4199, dez. 2001. Disponível em: <<http://api.elsevier.com/content/article/PII:S0043135401001439?httpAccept=text/xml>>. Acesso em: 5 out. 2016.

SILVA, L. A. A. da. **Separação de cristais de estruvita de percolado de lodo por flotação por ar dissolvido**. 2013. 57 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária) – Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

VON SPERLING, Marcos. **Princípios do tratamento biológico de águas residuárias: Lodos ativados**. 3. ed. Belo Horizonte: UFMG, 2012. 428 p.