

622 – TRATAMENTO ELETROQUÍMICO DE EFLUENTES PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E REUTILIZAÇÃO DO EFLUENTE TRATADO

Carlos Y. Sousa⁽¹⁾

Técnico em Química pelo Instituto Federal do Ceará (IFCE). Licenciado em Química Industrial pela Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior. Aluno de Doutoramento em Química na Universidade da Beira Interior.

Inês Gomes⁽¹⁾

Licenciada e Mestre em Química Industrial pela Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior. Aluna de Doutoramento em Química pela Universidade da Beira Interior.

Lurdes Ciríaco⁽¹⁾

Licenciada em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. Doutora em Química pela Universidade da Beira Interior. Professora Associada na Universidade da Beira Interior.

Annabel Fernandes⁽¹⁾

Licenciada em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade do Porto. Mestre em Química Industrial pela Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior. Doutora em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior. Investigadora Auxiliar na FibEnTech-UBI (Materiais Fibrosos e Tecnologias Ambientais).

Ana Lopes⁽¹⁾

Licenciada em Engenharia Química pelo Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa. Doutora em Química pela Faculdade de Ciências da Universidade da Beira Interior. Professora Associada na Universidade da Beira Interior.

Endereço⁽¹⁾: FibEnTech-UBI, Departamento de Química, Universidade da Beira Interior – Rua Marquês de Ávila e Bolama, 6201-001 Covilhã, Portugal. Tel.: +351 275319700, ext. 1489 – e-mail: carlos.vieira.sousa@ubi.pt

RESUMO

A crescente demanda por produtos agrícolas tem impulsionado a produção de fertilizantes, causando um desequilíbrio tanto na obtenção de fósforo, pela mineração de fosforite, como no excesso de fósforo presente em efluentes, que induz a eutrofização dos corpos d'água. Nesse sentido, a procura por fontes alternativas de fósforo é cada vez mais importante. De forma a alinhar a obtenção de fósforo por fontes alternativas com os princípios da economia circular, propõe-se um tratamento eletroquímico para recuperar o fósforo de efluentes (lixiviado de aterro sanitário e efluente agropecuário), impedindo que atinja os corpos d'água e evitando a necessidade de minerar fosforite. Utilizando ânodos consumíveis de magnésio (AZ31), verificou-se a influência da corrente aplicada e do tempo de tratamento. A produção de estruvite, confirmada por DRX, foi observada apenas sob condições de circuito aberto (OCP). Verificou-se, ainda, que a recuperação de fósforo é significativamente mais rápida para o lixiviado de aterro sanitário, provavelmente devido à alta concentração de cloretos. A aplicação de um pré-tratamento para solubilizar o fósforo suspenso no efluente inicial foi útil para maximizar a recuperação do fósforo, produzindo maior quantidade de fertilizantes. Por fim, avaliou-se a remoção de carga orgânica do efluente agropecuário após a recuperação de fósforo, obtendo-se uma remoção superior a 95% após 4 horas de tratamento.

PALAVRAS-CHAVE: Recuperação eletroquímica de fósforo, Fertilizantes, Economia Circular, Tratamento de efluentes.

Introdução

O crescimento da população mundial nos últimos anos esteve fortemente relacionado com a produção de fertilizantes sintéticos [1]. Consequentemente, o excesso de fósforo aplicado ao solo aumentou a incidência da eutrofização, com consequências ambientais e económicas [2,3]. Outro inconveniente é que a obtenção de fósforo tem sido realizada por mineração da fosforite, minério cujas reservas diminuirão consideravelmente sem o desenvolvimento de tecnologias de recuperação de fósforo [4]. Além dos efeitos já mencionados, a

mineração de fosforite também tem sido relacionada com a contaminação do ambiente por metais pesados e/ou radioativos [5–7].

Dentre as tecnologias de recuperação de fósforo, a recuperação eletroquímica de fósforo (PER) tem-se destacado por superar várias das limitações dos tratamentos biológicos, como o elevado tempo de retenção hidráulico [2]. Contudo, durante a PER pode não haver remoção da carga orgânica, pelo que o processo terá de ser combinado com outro, como a oxidação anódica, para projetos de larga escala [8–10].

Diversos efluentes podem ser submetidos à PER. Em Portugal, os efluentes agropecuários são especialmente importantes, devido à grande participação do setor primário na economia: em 2019, a área destinada à produção agropecuária aproximou-se de 40.000 km², produzindo um volume de efluentes superior a 20 milhões de metros cúbicos [11,12]. Por outro lado, os lixiviados de aterro sanitário são um tipo de efluente cujo tratamento, dada a sua complexa composição, é um dos maiores desafios na área do tratamento de efluentes [13,14]. Nestes efluentes, pode aplicar-se a PER focada na obtenção de estruvite, com resultados promissores já publicados [10]. Para se obter estruvite, a fonte de magnésio é um parâmetro crucial, sendo o cloreto de magnésio a mais comum. Entretanto, devido ao seu alto custo, têm sido estudadas fontes alternativas de magnésio, como elétrodos consumíveis, água do mar e subprodutos de salinas [15–17].

Objetivo do Trabalho

Avaliar a recuperação eletroquímica de fósforo em efluentes agropecuários e lixiviados de aterro sanitário por PER, combinado, quando necessário, com oxidação anódica para a remoção de carga orgânica, para produzir fertilizantes e obter um efluente tratado, passível de ser reutilizado.

Metodologia Utilizada

Os ensaios eletroquímicos que utilizaram ânodos consumíveis de magnésio (Evek GmbH, Mülheim an der Ruhr, Alemanha) foram conduzidos usando como fonte de energia um potenciostato (VoltaLab PGZ-301), utilizando-se uma célula convencional de 3 elétrodos. Como eletrodo de referência, utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl, 197 mV vs. EPH (VWR International, Amadora, Portugal). Os ensaios que utilizaram ânodos de BDD (Neocoat, La Chaux-de-Fonds, Suíça) foram realizados recorrendo-se a uma fonte de corrente contínua GW Instek GPS-3030D (ILC, Lisboa, Portugal). Em ambos os casos, usou-se aço inoxidável como cátodo. Exceto onde referido, todos os ensaios foram realizados com um volume de 200 mL e numa célula de câmara única.

O fósforo total foi determinado pelo método do ácido vanadomolibdofosfórico [18], sendo a digestão realizada com persulfato de amónia. Os demais íões foram determinados por cromatografia iónica num cromatógrafo Shimadzu 20 A Prominence (Izasa Scientific, Carnaxide, Portugal).

As medidas de condutividade elétrica e pH foram realizadas em sensores adequados.

Os sólidos produzidos foram analisados por difração de raios-X (DRX) num difratómetro Rigaku DMAX III/C, equipado com radiação monocromática Cu α , comprimento de onda de 1,5406 Å, (Dias de Sousa S.A., Alcochete, Portugal) e por espectroscopia de raios-X por dispersão de energia (EDX) num microscópio eletrónico de varrimento Hitachi S-3400N (Monocomp Instrumentación S.A., Madrid, Espanha). A carência química de oxigénio (CQO) foi determinada pelo método do refluxo fechado, seguido de titulação [18].

Resultados Obtidos

Resultados anteriores mostraram que os elétrodos de magnésio são altamente eficazes na remoção de fósforo de lixiviado de aterro sanitário, embora, como mostra a Fig. 1, exista um aumento significativo da concentração de magnésio em solução, nas condições experimentais estudadas [10].

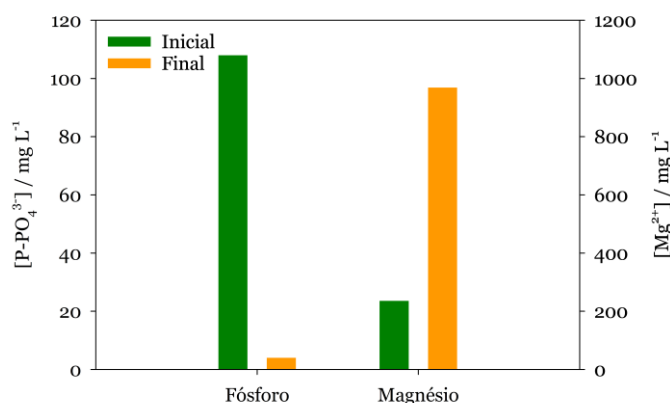


Figura 1: Variação das concentrações de fósforo e magnésio num lixiviado de aterro sanitário após tratamento de 60 minutos a 400 mV com um ânodo consumível de magnésio (AZ31) e um cátodo de aço inoxidável (sistema Mg/SS) (adaptado de [10]).

Com base nestes resultados, foi avaliada a eficácia do processo a três condições distintas de intensidade de corrente aplicada, incluindo em OCP (*Open Circuit Potential*, i.e., sem imposição de corrente), obtendo-se os resultados da Fig. 2. Os sólidos obtidos no ensaio sem imposição de corrente foram caracterizados por EDX, obtendo-se 13% de fósforo em massa.

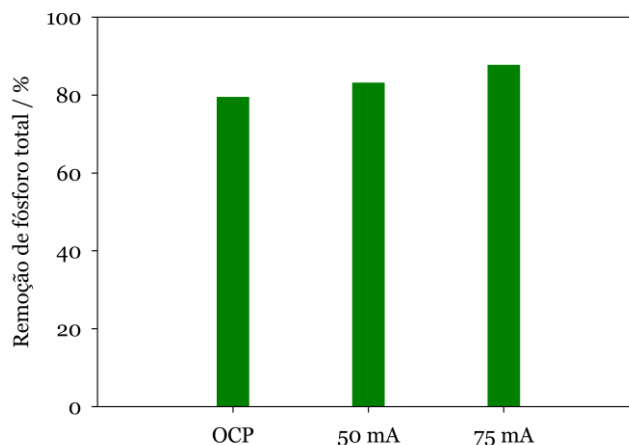


Figura 2: Remoção de fósforo de um lixiviado de aterro sanitário sob diferentes intensidades de corrente aplicada, usando o sistema Mg/SS, por 60 minutos.

A influência da intensidade de corrente aplicada no sistema Mg/SS também foi investigada para o efluente agropecuário, conforme apresentado na Fig. 3.

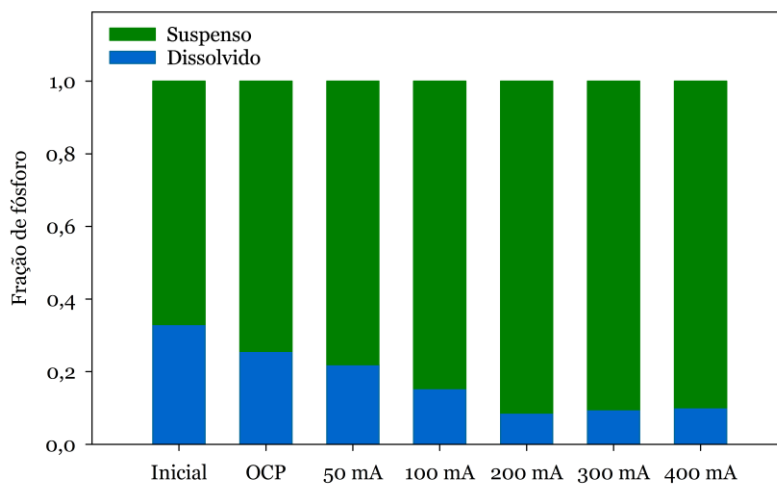


Figura 3: Influência da corrente aplicada na remoção de fósforo de um efluente agropecuário com o sistema Mg/SS (tempo de tratamento: 2 h)

Para a intensidade de corrente de 200 mA, avaliou-se também a influência do tempo de tratamento. Os resultados são apresentados na Fig. 4.

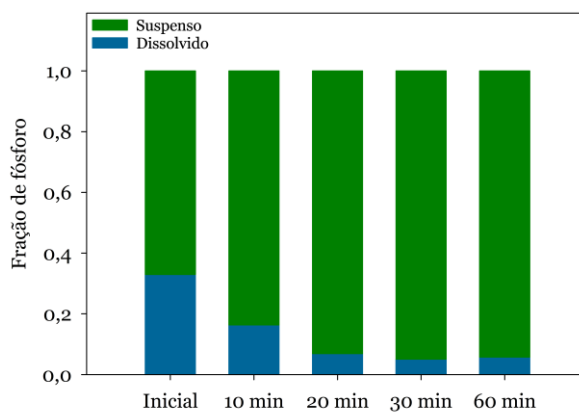


Figura 4: Influência do tempo de tratamento na remoção de fósforo de um efluente agropecuário com o sistema Mg/SS, a 200 mA.

Os sólidos obtidos foram caracterizados por DRX, obtendo-se os resultados apresentados na Fig. 5.

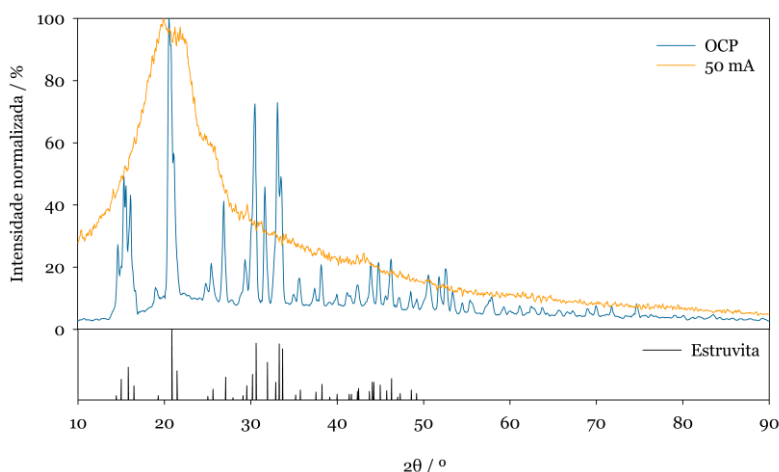


Figura 5: Difratograma para os sólidos obtidos sob OCP e sob 50 mA

Após o tratamento com o sistema Mg/SS, foi avaliada a eficácia da oxidação eletroquímica para a remoção da carga orgânica. Os resultados são apresentados na Fig. 6.

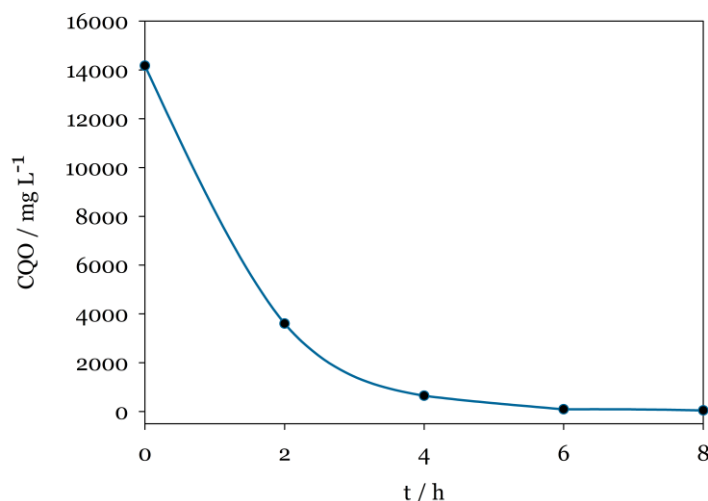


Figura 6: Remoção de carga orgânica (CQO) do efluente por oxidação eletroquímica com o sistema BDD/SS a 50 mA cm⁻².

Análise e Discussão dos resultados

Os resultados da Fig. 1 indicam que, apesar da elevada remoção de fósforo, as condições aplicadas não foram as ideais, devido à elevada perda de magnésio para a solução. Ao testar condições energéticas mais suaves (Fig. 2), verificou-se que a remoção do fósforo ocorreu mesmo sem imposição de corrente, com variação pouco significativa em relação aos ensaios com imposição de corrente. Nestas condições, a concentração de magnésio introduzida na solução foi significativamente menor do que nas condições da Fig. 1, onde houve uma intensidade de corrente média de 630 mA, muito superior ao valor máximo utilizado nos ensaios subsequentes (75 mA). Já havia sido demonstrada por Kékedy-Nagy *et al.* (2020) a possibilidade de recuperar fósforo com ânodos de magnésio sem imposição de corrente a partir de um efluente simulado [19], mas não há registo na literatura para o tratamento de efluentes reais. Este facto não se verificou ao tratar o efluente agropecuário, que mostrou uma baixa remoção sob condições de OCP (Fig. 3). Na verdade, constatou-se um aumento significativo na remoção até 200 mA, não havendo variação para correntes superiores. O ensaio a 200 mA foi, por isso, escolhido para avaliar a influência do tempo do tratamento (Fig. 4), onde se verificou que 20 minutos já eram suficientes para atingir a remoção pretendida.



Entretanto, na análise de DRX (Fig. 5), apenas o ensaio sob OCP mostrou a formação de estruvite. Para todos os outros ensaios, obtiveram-se difratogramas similares ao apresentado para o ensaio a 50 mA. Dessa forma, apesar da baixa remoção, os ensaios sem imposição de corrente mostram-se mais adequados para a obtenção de estruvite.

Há duas principais diferenças entre o lixiviado de aterro sanitário e o efluente agropecuário: (1) enquanto no primeiro o fósforo está completamente dissolvido, no segundo a maior parte do fósforo está em suspensão; e (2) o lixiviado de aterro sanitário contém uma concentração de íons dissolvidos significativamente superior, especialmente em relação aos cloretos, cujo conteúdo no efluente agropecuário é pouco significativo. Abbasi *et al.* (2017) verificaram que a velocidade de corrosão do magnésio é sensível à concentração de cloretos em solução [20]. Como a remoção do fósforo é dependente da concentração de magnésio, o mais provável motivo para a lenta remoção observada no efluente agropecuário em relação ao lixiviado é a baixa concentração de cloretos. Nesse sentido, será investigado, em trabalho futuro, a viabilidade da adição de cloretos ao efluente para acelerar a recuperação de fósforo, bem como estratégias alternativas para o efeito.

A remoção de carga orgânica do efluente foi avaliada por oxidação eletroquímica, obtendo-se uma rápida e significativa remoção a 50 mA cm⁻², conforme se vê na Fig. 6. A diminuição da taxa de remoção, medida pelo declive da curva, indica uma maior participação do controlo difusivo nas últimas horas do processo, pelo que estas condições devem ser otimizadas, de forma a evitar o desperdício energético. Esta otimização será avaliada em trabalho futuro.

Conclusões

A recuperação eletroquímica de fósforo em circuito aberto, através de um processo com ânodos consumíveis de magnésio, previamente verificada para efluentes simulados, é viável e efetiva para efluentes reais, embora a sua velocidade possa variar consoante a composição do efluente. Formas de acelerar o processo (e.g., adição de cloretos) devem ser avaliadas em trabalho futuro, de forma a permitir a recuperação de fósforo com menores tempos de tratamento. A remoção de carga orgânica, após o tratamento com ânodos de magnésio, é rápida e elevada, devendo ser otimizada em trabalho futuro para evitar o desperdício energético. Assim, a reutilização do efluente após o tratamento conjunto parece ser viável, embora a análise de outros parâmetros ainda seja necessária para validar essa possibilidade.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Erisman, J.W. *et al. Nat. Geosci.* **2008**, *1*, 636–639, doi:10.1038/ngeo325.
2. Ren, Y. *et al. Environ. Funct. Mat.* **2022**, *1*, 10–20, doi:10.1016/j.efmat.2022.04.003.
3. Pretty, J.N. *et al. Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 201–208, doi:10.1021/es020793k.
4. Li, B. *et al. J. Environ. Inform.* **2018**, *31*, 41–53, doi:10.3808/jei.201700364.
5. Aoun, M. *et al. Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22*, 14940–14949, doi:10.1007/s11356-015-4691-4.
6. Boumaza, B. *et al. Appl. Geochemistry* **2021**, *127*, 104910, doi:10.1016/j.apgeochem.2021.104910.
7. Louw, I. *J. Environ. Radioact.* **2020**, *217*, 106214, doi:10.1016/j.jenvrad.2020.106214.
8. Vinayagam, V. *et al. Environ. Res.* **2024**, *240*, 117500, doi:10.1016/j.envres.2023.117500.
9. Martínez-Cruz, A. *et al. Water* **2020**, *12*, 3546, doi:10.3390/w12123546.
10. Sousa, C.Y. *et al. Sustainability* **2023**, *15*, 16556, doi:10.3390/su152416556.
11. Superfície: total e por tipo de utilização. Disponível em: <<https://www.pordata.pt/Portugal/Superf%C3%ADcie+total+e+por+tipo+de+utiliza%C3%A7%C3%A3o-3382>> (acesso em: 4 de janeiro de 2024).
12. ENEAPAI 2030 – Estratégia Nacional para os Efluentes Agropecuários e Agroindustriais. Disponível em: <https://apambiente.pt/sites/default/files/Agua/DRH/ParticipacaoPublica/ENEAPAI/ENEAPAI_2030_TomOI.pdf> (acesso em: 4 de janeiro de 2024).
13. Costa, A.M. *et al. J. Environ. Manage.* **2019**, *232*, 110–116, doi:10.1016/j.jenvman.2018.11.006.
14. Gomes, A.I. *et al. Sci. Total Environ.* **2019**, *673*, 470–479, doi:10.1016/j.scitotenv.2019.04.027.
15. Bagastyo, A.Y. *et al. Sep. Purif. Technol.* **2022**, *288*, 120653, doi:10.1016/j.seppur.2022.120653.
16. Siciliano, A. *et al. Sustainability* **2020**, *12*, 7538, doi:10.3390/su12187538.
17. Devatha, C.P.; Rashmi, H.R. Recovery of Phosphorus as Struvite from the Dewatered Liquor through Crystallization Using Seawater as Magnesium Source. In *Resource Recovery in Municipal Waste Waters*; Sillanpää, M., Khadir, A., Gurung, K., Eds.; Elsevier, 2023; pp. 261–289.



18. American Public Health Association; American Water Works Association; Water Environment Federation *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*; Lipps, W.C., Braun-Howland, E.B., Baxter, T.E., Eds.; 24th ed.; APHA Press: Washington, D.C., 2023.
19. Kékedy-Nagy, L. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 18844-18858, doi:10.1021/jacs.0c07916.