

REMOÇÃO DE FÓSFORO E NITROGÊNIO DE LODO GERADO EM PROCESSO DE ELETROCOAGULAÇÃO POR MEIO DE PRECIPITAÇÃO NA FORMA DE ESTRUVITA

BRUNO LODOVICO MENEGHEL¹, ARIIVALDO JOSÉ DA SILVA²

¹ Graduando em Engenharia Agrícola pela Universidade Estadual de Campinas, bruno.meneghel@feagri.unicamp.br

² Eng. Civil, Prof. Doutor, Depto. de Pós-graduação em Engenharia Agrícola da UNICAMP, arijs@unicamp.br

Apresentado no

LII Congresso Brasileiro de Engenharia Agrícola - CONBEA 2023

18 a 21 de outubro de 2023 – Ribeirão Preto - SP, Brasil

RESUMO: Fósforo e Nitrogênio são macronutrientes essenciais para a manutenção da vida e muitas vezes, esses elementos são fatores limitantes para o crescimento de diversos tipos de organismos. Na agricultura, esses elementos possuem função primordial na composição de fertilizantes e são utilizados em larga escala por todo o mundo. Por serem sumariamente importantes para a manutenção da vida, esses elementos possuem, em corpos hídricos, alta capacidade de eutrofização, um grave problema ambiental, causado pela deposição excessiva de efluentes ricos em matéria orgânica, em especial compostos fosfatados e nitrogenados. Na piscicultura, há grande produção de efluentes ricos em matéria orgânica, onde os principais contaminantes da água são compostos provenientes do metabolismo de peixes. O lançamento desse efluente bruto sem tratamento é um problema, pois contribui com o processo de eutrofização, que acarreta em diversos outros problemas ambientais. A eletrocoagulação (EC) é um método de tratamento economicamente viável e muito eficiente na remoção de fósforo e nitrogênio de águas residuárias. Entretanto, a aplicação dessa técnica de tratamento gera um lodo sobrenadante onde estão concentrados os elementos removidos da água submetida ao tratamento. Tendo em vista que o subproduto da EC é um lodo enriquecido com compostos fosfatados e nitrogenados, a proposta deste projeto consiste em recuperar fósforo e nitrogênio diretamente do subproduto da EC, na forma de estruvita: $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (fosfato de amônio de magnésio hexahidratado, ou magnésio de fosfato de amônio, ou MAP), um mineral rico em Fósforo e Nitrogênio e com grande valor comercial para a produção de biofertilizantes.

PALAVRAS-CHAVE: Biofertilizantes, Eletrocoagulação, Estruvita

REMOVAL OF PHOSPHORUS AND NITROGEN FROM SLUDGE GENERATED IN ELECTROCOAGULATION PROCESS THROUGH PRECIPITATION IN THE FORM OF STRUVITE

ABSTRACT: Phosphorus and Nitrogen are essential macronutrients for the maintenance of life, and often these elements are limiting factors for the growth of various organisms. In agriculture, these elements play a fundamental role in the composition of fertilizers and are widely used worldwide. Due to their vital importance in sustaining life, these elements have a high capacity for eutrophication in water bodies, which is a serious environmental problem caused by the excessive deposition of effluents rich in organic matter, especially phosphorus and nitrogen compounds. In fish farming, there is a significant production of effluents rich in organic matter, where the main water contaminants are compounds derived from fish metabolism. The release of this untreated raw effluent is a problem as it contributes to the eutrophication process, leading to various other environmental issues. Electrocoagulation (EC) is an economically viable and highly efficient method for removing phosphorus and nitrogen from wastewater. However, the application of this treatment technique generates a supernatant sludge where the removed elements from the treated water are concentrated. Considering that the byproduct of EC is a sludge enriched with phosphorus and nitrogen compounds, the objective of this project is to recover phosphorus and nitrogen directly from the EC byproduct in the form of struvite: $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$ (magnesium ammonium phosphate hexahydrate or ammonium

magnesium phosphate or MAP), a mineral rich in phosphorus and nitrogen and with high commercial value for the production of biofertilizers.

KEYWORDS: Biofertilizers, Electrocoagulation, Struvite

INTRODUÇÃO: O Fósforo e o Nitrogênio são elementos da classe de macronutrientes essenciais à vida, tanto animal quanto vegetal. Eles possuem protagonismo ímpar na agricultura, justamente por serem fatores limitantes de crescimento em variados ecossistemas (SMIL, 2000; WEIKARD & SEYHAN, 2009).

Não é exclusividade da agricultura moderna o emprego de fertilizantes. A intensificação do uso de fertilizantes na agricultura, visando o aumento da produtividade agrícola, necessário para suprir a crescente demanda mundial por alimentos remonta a um período compreendido entre o século XVII e XVIII. (CORDELL et al., 2009).

De acordo com uma pesquisa publicada em 2010, a United States Geological Survey (USGS, 2010), são consumidos mais de 100 milhões de toneladas de fósforo anualmente, na forma de fertilizante agrícola e, ao contrário do nitrogênio, que pode ser fixado a partir da atmosfera, o fósforo só é encontrado em reservas minerais finitas de rochas fosfatadas. Na literatura especializada, há previsões de durabilidade de reservas de fósforo de 100 anos, caso não sejam implementadas formas de produção sustentável de fertilizantes. (CARMONA, 2017; SEYHAN et al., 2012; WEIKARD & SEYHAN, 2009).

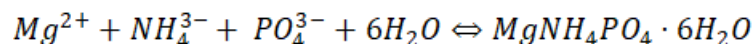
Por conta da grande importância nutricional para o desenvolvimento de organismos, esses elementos também possuem altos potenciais eutrofizantes, causando a formação excessiva de algas em meios aquosos (CASTRO, 2014).

À luz do desenvolvimento sustentável frente às metas da Agenda 2030, a questão de gestão eficiente de resíduos é de suma importância. Levando em conta a temática de preservação do meio ambiente, a gestão adequada e a conservação dos recursos hídricos mostram-se cruciais (FORNARI, 2008).

Dito isso, a remoção de nutrientes de efluentes agroindustriais, torna-se essencial para o atendimento às legislações ambientais, garantindo assim a qualidade das águas e, conseqüentemente, prevenindo danos ambientais (CARMONA, 2017).

Tendo em vista esses fatores, as tecnologias que visam a recuperação de fósforo e nitrogênio de efluentes passam a ter alto nível de destaque. Uma possibilidade para a recuperação de fósforo e nitrogênio é a precipitação de estruvita, um mineral com alto teor de fósforo, a partir do lodo gerado no tratamento de efluentes de aquicultura, uma vez que o sobrenadante residual possui altas concentrações de fósforo e nitrogênio. (BEN et al., 1994; COE et al., 2005).

No processo de digestão anaeróbia do lodo primário, são liberados íons de magnésio, amônia e fosfato e se as concentrações destes compostos forem maiores que os limites de solubilidade, haverá a formação e a precipitação de cristais de estruvita (METCALF & EDDY, 2016). A reação de formação de estruvita pode ser descrita pela seguinte equação:



A reação de obtenção da estruvita, apesar de simples, demanda de vários fatores complexos como: força iônica, alcalinidade, pH e temperatura, variáveis de importância primordial que serão analisadas nesta pesquisa. Parâmetros ótimos para definição da curva limite de solubilidade serão analisados a fim de determinar se a formação de estruvita poderá ocorrer de forma viável (OHLINGER et al., 1998).

As tecnologias de otimização de formação de estruvita se concentram em controlar e ajustar as condições limitantes para formação do mineral. Uma vez controlados, os fatores interferentes na formação de estruvita, é possível melhorar a remoção de amônia e fosfato.

MATERIAL E MÉTODOS: O lodo a ser estudado será gerado por um processo de eletrocoagulação (EC) aplicado para remoção de fósforo e nitrogênio de efluente de aquicultura sintético, cuja composição está explicitada na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição Química do Efluente de Aquicultura Sintético.

Reagente	Fórmula molecular	Componente	Concentração do componente (mg/L)
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	Na ⁺	246,4
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	NH ₄ ⁺	23,5
Cloreto de amônio	NH ₄ Cl	Cl ⁻	46,3
Cloreto de cálcio	CaCl ₂ .2H ₂ O	Ca ²⁺	57,1
Cloreto de cálcio	CaCl ₂ .2H ₂ O	Cl ⁻	101,2
Sulfato tripotássio	K ₃ PO ₄	K ⁺	19,9
Sulfato tripotássio	K ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻	16,1
Hidróxido de cálcio	Ca(OH) ₂	Ca ²⁺	68,3
Nitrato de potássio	KNO ₃	K ⁺	43,5
Nitrato de potássio	KNO ₃	NO ₃ ⁻	69
Sulfato de cálcio	CaSO ₄ .2H ₂ O	Ca ²⁺	43,5
Sulfato de cálcio	CaSO ₄ .2H ₂ O	SO ₄ ²⁻	104,3
Sulfato de magnésio	MgSO ₄ .7H ₂ O	Mg ²⁺	39,6
Sulfato de magnésio	MgSO ₄ .7H ₂ O	SO ₄ ²⁻	156,5
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	K ⁺	131,7
Sulfato de potássio	K ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻	159,8

Fonte: Adaptado de Lin et al. (2005); Fontenot et al. (2007); Sharrer et al. (2007); Sharrer, Rishel, Summerfelt (2010); Davidson et al. (2019); Tejido-Nuñez et al. (2019).

O tratamento do efluente sintético, por eletrocoagulação, será realizado utilizando um recipiente retangular de vidro e um par de eletrodos de alumínio (ânodo e cátodo). A distância entre o cátodo e o ânodo será de 4 cm. Os eletrodos serão alimentados por uma fonte de corrente contínua de 150W e será aplicada uma tensão de 30V e corrente contínua de 1A, durante 50 minutos (VISCONCIN, 2021). As dimensões do tanque do reator estão dispostas a seguir na Tabela 2.

Tabela 2 - Características dimensionais do recipiente.

DIMENSÕES DO TANQUE DE REAÇÃO	
Comprimento	15 cm
Largura	11 cm
Altura	16 cm
Volume	1,5 L

Fonte própria

Após finalizado o tratamento, o lodo gerado pela eletrocoagulação será separado da água tratada para então ser submetido ao processo de recuperação de fósforo e nitrogênio, aplicando a técnica de precipitação de estruvita.

A precipitação de estruvita será realizada em béqueres de 250 mL à temperatura ambiente 25 (± 2) °C onde as amostras de lodo serão depositadas e mantidas sob condição de agitação rápida (150 rpm) e acrescidas de hidróxido de magnésio (Mg(OH)₂), para alcalinizar a amostra e favorecer a cristalização de estruvita, (CASTRO, 2014).

Amostras serão coletadas de cada ensaio experimental para aferição dos parâmetros, tais como: pH, fósforo total, nitrogênio total, carbono total e carbono orgânico total. As análises serão realizadas em triplicatas, tendo como base principal das operações os procedimentos descritos no livro-texto referência *Standard Methods for Examination of Water and Wastewater* 21th ed (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2005).

RESULTADOS E DISCUSSÃO: Neste estágio de submissão do resumo para o congresso, é importante destacar que este projeto de pesquisa está em andamento e possui um cronograma definido. Embora já existam resultados preliminares, é necessário ressaltar que eles ainda não foram substancialmente confirmados devido à natureza contínua da pesquisa. Até a data do congresso, a equipe de pesquisa terá resultados mais robustos e embasados em análises experimentais. Esses

resultados serão submetidos a análises estatísticas univariadas e multivariadas, visando definir os níveis dos fatores de interesse (pH, razão estequiométrica e tempo de reação) e avaliar as interações entre eles. A análise multivariada proporcionará uma compreensão mais abrangente das condições ótimas de operação, permitindo discussões ricas e pertinentes sobre o tema.

CONCLUSÕES: Por ser uma área de estudos relativamente nova, ainda há escassez de dados publicados sobre a tecnologia em questão, principalmente no que se refere aos mecanismos indutores de precipitação de cristais de estruvita em condições controladas. Apesar da baixa quantidade de dados existentes sobre parâmetros operacionais utilizados em processos de recuperação de resíduos, foi possível encontrar informações que estão se mostrando de grande utilidade durante o desenvolvimento experimental da pesquisa, que está em andamento no presente momento e com previsão de conclusão em agosto de 2023, quota 2022/2023 do PIBITI.

AGRADECIMENTOS: À toda equipe do BIOMA – UNICAMP, em especial ao Oscar, Fabi e Maiki, ao meu orientador Ari, ao CNPq e à FEAGRI.

REFERÊNCIAS:

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION - APHA. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 th. ed. New York: APHA, AWWA, WPCR, 1.194 p., 2005.

BEN OMAR, N.; ENTRENA, M.; GONZÁLEZ-MUNOZ, M. T. Effects of pH and phosphate on the production of struvite by *Myxococcus xanthus*. *Geomicrobiology Journal*, v. 12, p. 81-90, 1994.

CARMONA, Juan Carlos. Recuperação de nitrogênio e fósforo na forma de estruvita a partir do lodo gerado em processo biológico de tratamento de esgoto. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo - v. 1, p. 125, 2017.

CASTRO, Samuel Rodrigues. Precipitação de estruvita: recuperação de nitrogênio e fósforo utilizando fontes alternativas de reagentes. Universidade Federal de Minas Gerais - Escola de Engenharia. v 1, p 157, 2014.

COE, F. L.; EVAN, A.; WORCESTER, E. Kidney stones diseases. *The Journal of Clinical Investigations*, v. 115, p. 2598-2608, 2005.

CORDELL, D.; DRANGERT, J. O.; WHITE, S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change*, v. 19, n. 2, p. 292–305, 2009.

FORNARI, M. M. T. Aplicação Técnica de Eletro-Floculação no Tratamento de Efluentes de Curtumes. Dissertação de Mestrado em Engenharia Química. Toledo-PR: Universidade Federal do Oeste do Paraná. 2008.

METCALF; EDDY. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5. ed. São Paulo: Aecom, 2016. 2008 p. Tradução de: Ivanildo Hespagnol e José Carlos Mierzwa.

OHLINGER, K. N.; YOUNG, T. M.; SCHROEDER, E. D. Predicting struvite formation in digestion. *Water Research*, v. 32, n. 12, p. 3607-3614, 1998.

SEYHAN, D.; WEIKARD, H. P.; VAN IERLAND, E. An economic model of long-term phosphorus extraction and recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 61, p. 103–108, 2012.

VISCONCIN, K. C. L. Eletrocoagulação: uma alternativa para remoção de nitrogênio e fósforo de águas residuárias de aquicultura v.1 p