

## RECUPERAÇÃO DE FOSFATOS DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR ELETROFLOTAÇÃO

CRUZ, S.G.<sup>1</sup>, SANTOS, I.D.<sup>2</sup>, DUTRA, A.J.B.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal Do Rio de Janeiro. samanthagrisol@metalmat.ufrj.br

<sup>2</sup>Universidade Federal Do Rio de Janeiro. Iranildes@gmail.com

<sup>3</sup>Universidade Federal Do Rio de Janeiro. adutra@metalmat.ufrj.br

### RESUMO

O Brasil é o sexto maior produtor mundial e o quarto maior consumidor de minério de fosfato, porém sua produção de rocha fosfática atende apenas a 80% da demanda interna para produção de fertilizantes. Os efluentes urbanos e os industriais, tais como os gerados durante o processo de parbolilização, geram efluentes com quantidades significativas de fosfato, que podem ser recuperados e utilizados como matéria prima para a produção de fertilizantes e de ácido fosfórico. A flotação é uma das etapas do beneficiamento de minérios fosfáticos, desta forma, este trabalho teve por objetivo estudar a viabilidade da recuperação de fosfato de soluções aquosas, com concentrações de fosfato semelhantes às encontradas em efluentes, usando a eletroflotação que apresenta boa eficiência na recuperação de partículas finas. Utilizando uma célula de eletroflotação (confeccionada em acrílico e com capacidade para 1L de solução) eletrodos de aço inoxidável (AISI 316) e de titânio revestido com óxido de rutênio como catodo e anodo, respectivamente, foi obtida uma recuperação de 80% de fósforo após 16 min de eletroflotação usando 50 mg.L<sup>-1</sup> de Flotigan EDA como coletor, 50 mg.L<sup>-1</sup> de Ca(OH)<sub>2</sub> como agente precipitante e NaCl como eletrólito, a partir de uma solução sintética de 20 mg.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> mantendo o pH em 11 e a tensão de 3,5 V.

**PALAVRAS-CHAVE:** efluentes; recuperação de fosfato; eletroflotação.

### ABSTRACT

Brazil is the sixth largest producer and fourth largest consumer of phosphate ore, but its phosphate rock production meets only 80% of domestic demand for fertilizer production. Anthropogenic sources, such as wastewater effluents and effluent from parboiling process significant amounts of phosphate, which could be recovered from the effluent and used as feedstock for the production of fertilizers and phosphoric acid. Flotation is one of the stages of processing of phosphate ores used industrially. Thus, this paper aims to study the feasibility of recovering phosphate from aqueous solutions with phosphate concentrations similar to those found in wastewater using electroflotation. In this study we used an acrylic electroflotation cell with a capacity of 1 L of solution. Electrodes stainless steel (AISI 316) and titanium coated with ruthenium oxide were used as cathode and anode, respectively. In the tests a synthetic solution with 20 mg.L<sup>-1</sup> phosphate was used, Flotigan EDA as a collector, Ca (OH)<sub>2</sub> as precipitating agent and NaCl as an electrolyte. The best results were obtained using 50 mg.L<sup>-1</sup> Flotigan EDA, 50 mg.L<sup>-1</sup> Ca(OH)<sub>2</sub>, pH = 11, voltage of 3.5 V within 15 minutes of flotation. Under these conditions a 80% recovery of phosphorous was reached.

**KEYWORDS:** effluents; recovering phosphate; electroflotation.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é o sexto maior produtor mundial e o quarto maior consumidor de minério de fosfato, porém sua produção de rocha fosfática atende apenas a 80% da demanda interna para produção de fertilizantes. Os efluentes urbanos e os industriais, tais como os gerados durante o processo de parbolilização, geram efluentes com quantidades significativas de fosfato, que podem ser recuperados e utilizados como matéria prima para a produção de fertilizantes e de ácido fosfórico.

A água é um recurso necessário a todos os aspectos da vida e o lançamento de efluentes *in natura* nos recursos hídricos resulta, além de vários problemas socioambientais, em impactos significativos sobre a vida aquática e o meio ambiente como um todo, portanto, os efluentes precisam ser tratados de forma adequada antes de serem descartados nos recursos hídricos.

De acordo com a resolução Nº 357/2005 do CONAMA valores acima de 0,025mg/L de fósforo em águas, que podem ser destinadas ao consumo humano, pode causar eutrofização. Este fenômeno é caracterizado pelo crescimento de organismos e plantas aquáticas que causam redução da concentração de oxigênio dissolvido dificultando a penetração de luz, conseqüentemente reduz o processo de fotossíntese, que é um dos meios de entrada de oxigênio no meio aquático. Muitos efeitos ecológicos podem surgir da eutrofização, sendo os três principais: a perda de biodiversidade, as alterações na composição das espécies (invasão de outras espécies) e a alteração da qualidade da água.

O fósforo é um importante elemento para a agricultura e desenvolvimento industrial o que leva a necessidade do desenvolvimento de tecnologias para recuperação de fósforo presentes em efluentes visando sua reutilização. Existem vários processos para remover fósforo de águas residuárias, dentre os quais, podemos citar a precipitação química, que continua sendo a principal tecnologia utilizada até o momento, os processos biológicos e mais recentemente tem sido testado os métodos eletroquímicos que apresenta como vantagem, baixa geração de lodo quando comparado com os processos anteriormente citados.

A flotação é uma das etapas do beneficiamento de minérios fosfáticos e a eletroflotação é um processo eletroquímico simples no qual o material particulado/poluinte é flotado através das microbolhas de hidrogênio e oxigênio geradas durante a eletrólise da água devido à diferença de potencial aplicada entre os eletrodos.

VLYSSIDES e colaboradores (2002) utilizaram a tecnologia eletroquímica para tratamento de efluente doméstico e observaram que após 60 min de eletrólise usando anodo de Ti/Pt e catodo de aço inox 304 a uma densidade de 0,075Acm<sup>2</sup> e pH 9, a DQO (demanda química de oxigênio) foi reduzida em 89%, enquanto que a concentração de sólidos suspensos foi reduzida em 90% e de fósforo total em 98%.

O objetivo deste trabalho foi estudar a viabilidade da recuperação de fosfato de soluções aquosas, com concentrações de fosfato semelhantes às encontradas em efluentes, usando a eletroflotação visando contribuir para o desenvolvimento de tecnologia para o tratamento de efluentes contendo concentração de fósforo acima do limite exigido pela legislação.

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Materiais e reagentes

Célula em acrílico com capacidade para 1L de solução, conforme Figura 1, e eletrodos de aço inoxidável (AISI 316) e de titânio revestido com óxido de rutênio, utilizados como catodo e anodo,

respectivamente foram usados nos ensaios de eletroflotação em escala de bancada. Os testes de precipitação química dos íons fosfato foram realizados em *jar test*. Esses testes foram realizados utilizando soluções sintéticas de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  e concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  variando de 20 a  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ . Este foi usado como agente precipitante cuja finalidade foi determinar a concentração ótima deste reagente para os ensaios de eletroflotação. Nestes ensaios, a concentração de Flotigan EDA, utilizado como coletor, variou de 0 a  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . Soluções aquosas de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NaOH}$  e de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{HCl}$  foram usadas para controle do pH das soluções e água destilada foi utilizada em todos os ensaios. As análises quantitativas de fósforo foram realizadas em fotômetro de bancada da HANNA instruments, modelo HI 83099.

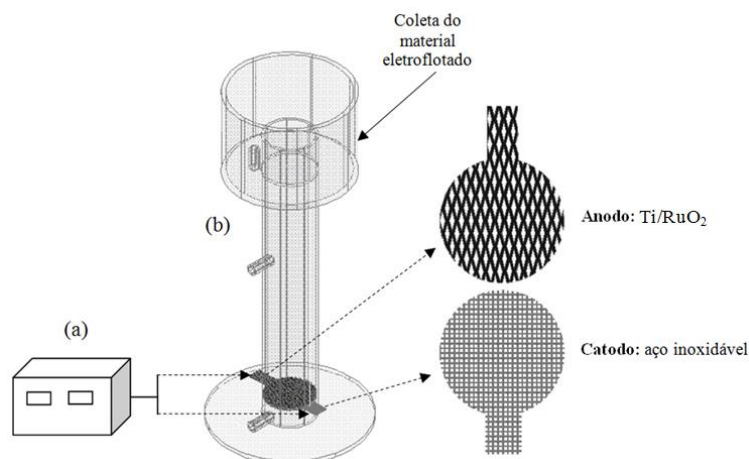


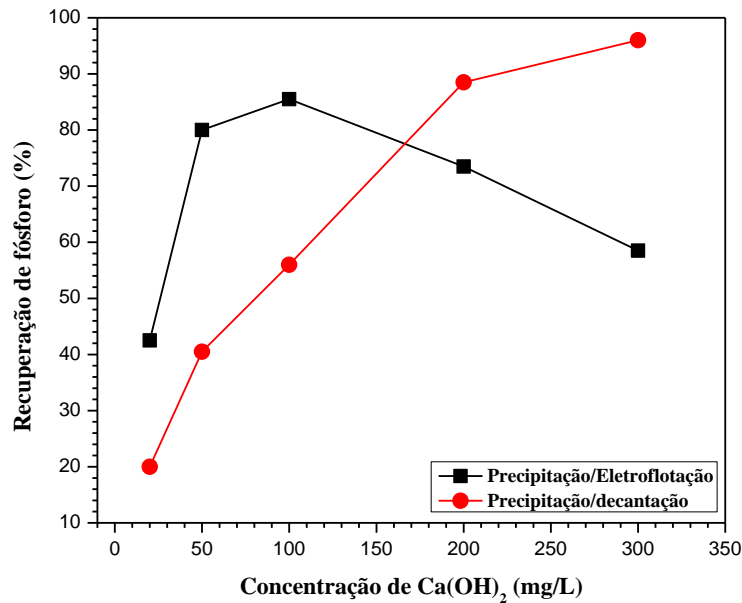
Figura 1. Esquema simplificado do sistema de eletroflotação. Fonte de corrente contínua (a), célula de eletroflotação (b) e materiais de eletrodo (c) utilizados nos ensaios.

## 2.2 Ensaios de Eletroflotação em bancada

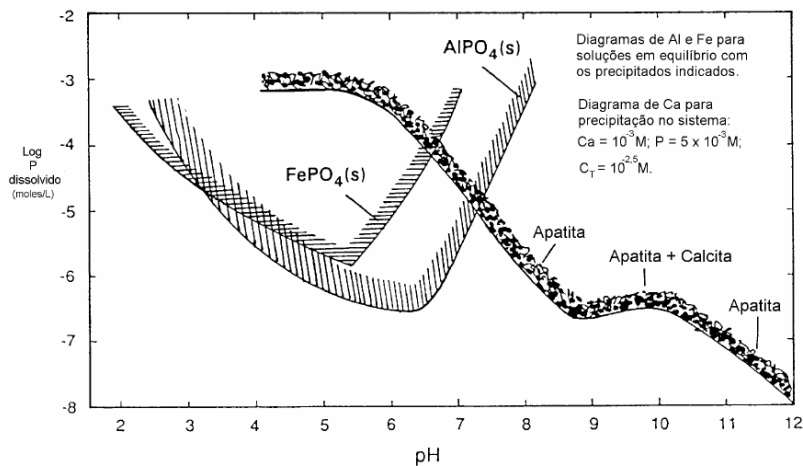
Nos estudos do *Jar teste* foram utilizados soluções de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Nestas soluções foram analisadas a melhor dosagem de  $\text{Ca(OH)}_2$ . 20, 50, 100, 200 e  $300 \text{ mg.L}^{-1}$  foram as concentrações testadas com ajustes de pH em 4, 6, 8, 11 e 13. Nos estudos de eletroflotação de precipitados de fósforo foram utilizadas soluções sintéticas com concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  de flotigan EDA e  $4,6 \text{ g/L}$  de  $\text{NaCl}$  como eletrólito. Parâmetros como concentração do coletor, pH, tensão aplicada a célula e tempo foram analisados para viabilizar o máximo de recuperação possível de fósforo.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A recuperação de fósforo de solução aquosa foi realizada com o auxílio da adição de hidróxido de cálcio à solução de hidrogenofosfato de sódio cujo produto final foi à formação de precipitados insolúveis, que posteriormente foram removidos da solução por eletroflotação. A recuperação de fósforo por precipitação seguida de eletroflotação e por precipitação seguida de decantação em função da concentração do agente precipitante,  $\text{Ca(OH)}_2$  é apresentada na Figura 2. Observa-se que, na precipitação seguida de decantação, a recuperação do fósforo aumentou com o aumento da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$ . Este comportamento pode ser atribuído ao fato de que o aumento da concentração de  $\text{Ca(OH)}_2$  aumenta o pH da solução, condição que favorece a precipitação do fósforo a partir da adição de íons cálcio, conforme mostra a curva de solubilidade do fosfato de cálcio mostrada na Figura 3 (JENKINS e HERMANOWICZ, 1991), onde observa-se que para alcançar baixas concentrações de fósforo solúvel, o pH da solução deve ser maior que 10.



**Figura 2.** Recuperação de fósforo por precipitação seguida de eletroflotação e por precipitação seguida de decantação em função da concentração do agente precipitante, Ca(OH)<sub>2</sub>. Concentração do coletor (Flotigan EDA): 50 mg.L<sup>-1</sup>, tempo de condicionamento: 20 min, tensão: 3,5 V, 4,6 g.L<sup>-1</sup> de NaCl.



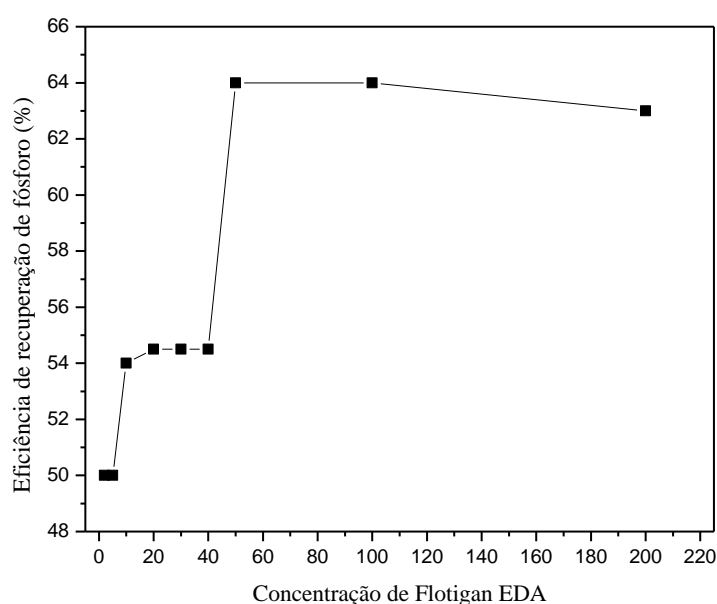
**Figura 3.** Diagramas de solubilidade para fosfatos de Fe, Al e Ca (JENKINS & HERMANOWICZ, 1991).

Observa-se ainda na Figura 2 que, para concentrações de Ca(OH)<sub>2</sub> inferiores a 175 mg.L<sup>-1</sup>, a recuperação de fósforo por precipitação seguida por eletroflotação foi superior a obtida por precipitação seguida de decantação. Com adição de 50 mg.L<sup>-1</sup> de Flotigan EDA e após 20 min de condicionamento, 80% de fósforo foram recuperados da solução usando precipitação seguida por eletroflotação, enquanto que, apenas 41% do fósforo foi removido por precipitação seguida de decantação. A eficiência da precipitação seguida por eletroflotação pode ser atribuída à presença do coletor, que altera as características de hidrofobicidade do precipitado formado e também à variação do tamanho de bolhas geradas na eletroflotação, condição que possibilita o arraste de precipitados de diversos tamanhos.

Segundo VENKATACHALAM *et al.*, (1992) e BURNS *et al.*, (1997) na eletroflotação, o diâmetro das bolhas formadas pode variar, dependendo das condições experimentais, de 20 a 50 µm. Para ODEGAARD (1979) a coagulação gera partículas com tamanhos entre 0,5 mm e 5 mm e na segunda etapa (floculação) deste processo, elas se agregam formando flocos maiores, na faixa entre 100 µm e 5000 µm.

Durante os ensaios, foi observado, visualmente, que em concentrações superiores a 100 mg.L<sup>-1</sup> de Ca(OH)<sub>2</sub> o diâmetro do precipitado formado aumentou de tal forma a dificultar a colisão e adesão às bolhas geradas pela eletroflotação. Estudo realizado por LINS e ADAMIAN, 1991, mostrou que, o tamanho máximo de flotabilidade de um mineral depende, dentre outros fatores, da estabilidade partícula-bolha, devido ao peso da partícula, e da limitada capacidade da bolha de carrear partículas grandes para a superfície da polpa. Entretanto, se a seletividade é elevada, partículas maiores (300 µm ou mais) podem ser recuperadas (TRAHAR,1981).

A influência da concentração do coletor (Flotigan EDA) na recuperação de fósforo, sem adição de agente precipitante, é apresentada na figura 4. Observa-se que em pH 7, na presença de 50 mg.L<sup>-1</sup> de Flotigan EDA e após 20 min de condicionamento a uma tensão de 3,5 V foi recuperado 64% de fósforo, ou seja, uma recuperação inferior a obtida quando a eletroflotação foi realizada na presença de 20 mg.L<sup>-1</sup> de Ca(OH)<sub>2</sub>.

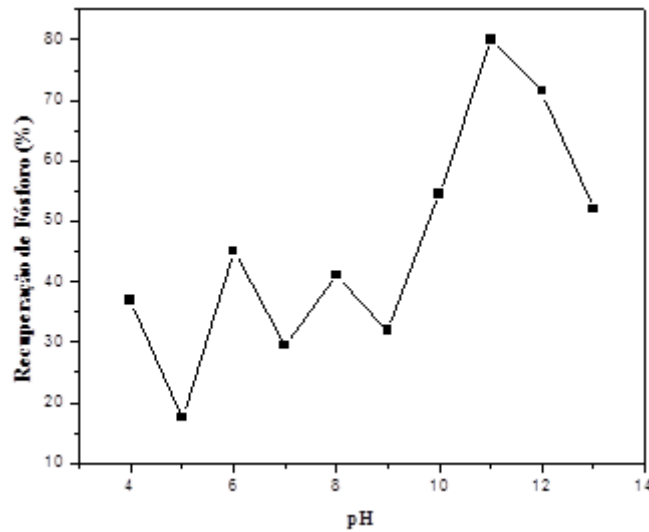


**Figura 4. Efeito da concentração do coletor, Flotigan EDA, na recuperação do fósforo por eletroflotação sem adição de agente precipitante. pH: 7, eletrólito: 4,6 g.L<sup>-1</sup> de NaCl tempo de condicionamento: 20 min, tensão: 3,5 V.**

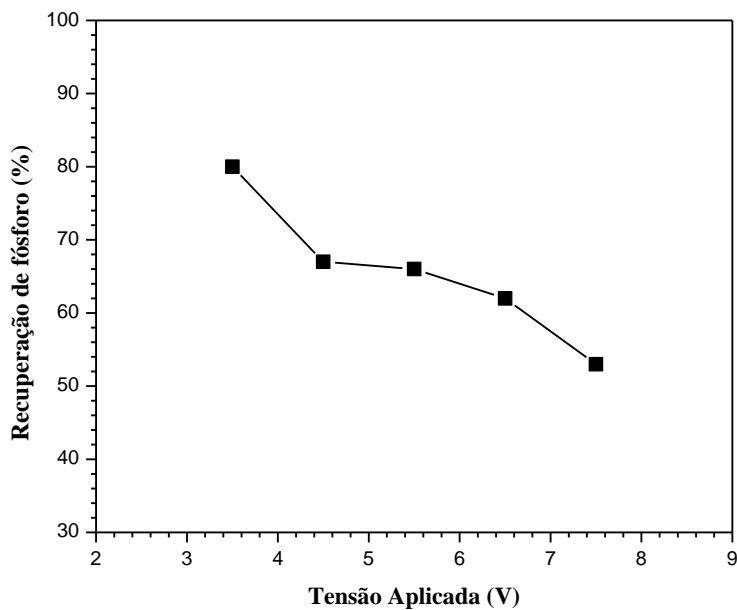
A influência do pH na recuperação de fósforo por precipitação seguida por eletroflotação é apresentada na Figura 5. Observa-se que a recuperação de fósforo é fortemente influenciada pelo pH da solução. Para valores de pH inferiores a 8, a recuperação do fósforo foi inferior a 42%, enquanto que em pH 11 a recuperação foi de 79,5%. Observa-se ainda que, em pH acima de 11 houve queda na recuperação de fósforo que pode ser atribuída aos precipitados grandes, visualmente observados.

A influência da tensão aplicada na recuperação de fósforo por precipitação seguida por eletroflotação é apresentada na Figura 6. Observa-se que a recuperação do fósforo diminuiu com o aumento da tensão aplicada. Este comportamento pode ser atribuído a redução do tamanho das bolhas com o aumento da tensão aplicada, uma vez que nestas condições, visualmente, foi observado precipitados relativamente grande o que ocasionou uma diminuição da probabilidade de colisão e adesão entre partícula e bolha. Venkatachalam *et al.*, (1992) observaram que o aumento da densidade de corrente causa diminuição do tamanho das bolhas. Estudos realizados por Ketkar *et al.*

(1991), utilizando diferentes materiais de eletrodo, também observaram que o diâmetro das bolhas de hidrogênio e oxigênio diminuíram com o aumento da densidade da corrente.



**Figura 5.** Efeito do pH na recuperação de fósforo por eletroflotação com adição de agente precipitante. Flotigam EDA: 50 mg.L<sup>-1</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub>: 50 mg.L<sup>-1</sup>, eletrólito: 4,6 g.L<sup>-1</sup> de NaCl, tensão: 3,5 V.



**Figura 6.** Efeito da tensão aplicada na recuperação de fósforo por eletroflotação com adição de agente precipitante. pH: 11, Flotigam EDA: 50 mg.L<sup>-1</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub>: 50 mg.L<sup>-1</sup>, eletrólito: 4,6 g.L<sup>-1</sup> de NaCl, tensão: 3,5 V.

A influência do tempo na recuperação de fósforo por precipitação seguida por eletroflotação é apresentada na Figura 7. Observa-se que para tempos inferiores a 45 min, a recuperação de fosfato permaneceu praticamente constante. Uma recuperação de aproximadamente 85% foi obtida após 60 min de condicionamento, entretanto se observa que com 15 min de condicionamento foi obtida uma recuperação de aproximadamente 82%, indicando que o tempo tem pouca influência na recuperação de fósforo por eletroflotação nas condições estudadas.

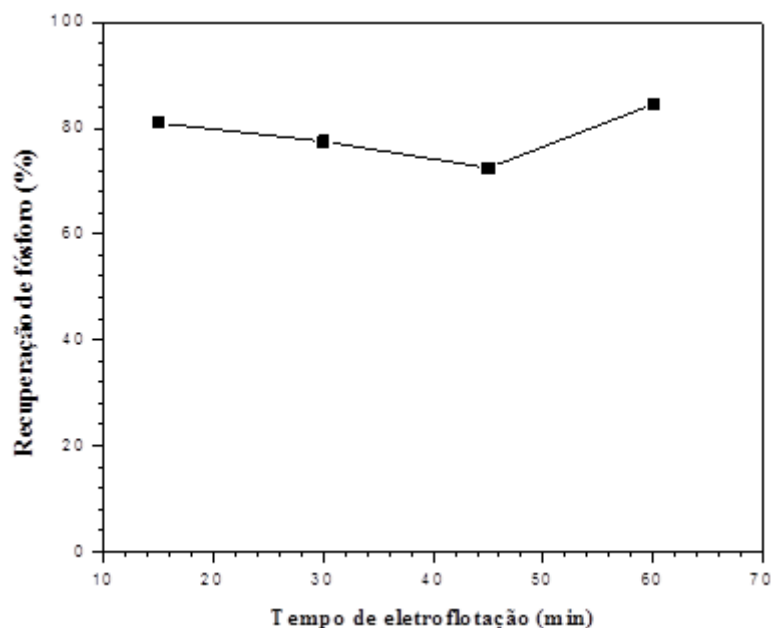


Figura 7. Efeito do tempo na recuperação de fósforo por eletroflotação com adição de agente precipitante. pH: 11, Flotigam EDA: 50 mg.L<sup>-1</sup>, Ca(OH)<sub>2</sub>: 50 mg.L<sup>-1</sup>, eletrólito: 4,6 g.L<sup>-1</sup> de NaCl, tensão: 3,5 V.

#### 4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostram que o sistema conjugado de precipitação seguido por eletroflotação pode ser uma alternativa mais eficiente, quando comparado com o sistema de precipitação seguido por decantação, para a remoção de baixas concentrações de fósforo de soluções aquosas. Com adição de 50 mg.L<sup>-1</sup> de Ca(OH)<sub>2</sub>, 50 mg.L<sup>-1</sup> de Flotigan EDA e após 20 min de condicionamento, partindo de uma concentração inicial de 20 mg.L<sup>-1</sup> de Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 80% de fósforo foram removidos da solução usando precipitação seguida por eletroflotação, enquanto que, apenas 41% do fósforo foi removido por precipitação seguida de decantação.

Estes resultados indicam que eletroflotação também pode ser usado para a recuperação de fósforo, de efluentes aquosos que apresentam concentrações de fósforo acima do exigido por legislação e o fósforo recuperado pode ser utilizado como matéria prima para a fabricação de fertilizante e ácido fosfórico.

#### 5. REFERÊNCIAS

ALVES, P. D. P. *et al.* Investigation of the influence of the anode composition of DSA-type electrodes on the electrocatalytic oxidation of phenol in neutral medium. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 15, (5), pp. 626-634, 2004

BURNS, S. E., YIACOUMI, S., TSOURIS, C. Microbubble generation for environmental and industrial separations. *Separation and Purification Technology*, v.11, n.3, p.221-232, 1997.

DROSTE, R.L. *Theory and practice of water and wastewater treatment*. USA, John Wiley & Sons, Inc., 1997.

JENKINS, D. & HERMANOWICZ, S.W. "Principles of chemical phosphate removal", in *Phosphorus and nitrogen removal from municipal wastewater*, 2nd ed., R.I. Sedlak, ed., Chelsea, MI, Lewis Publishers, 1991.

KETKAR, D.R., MALLIKARJUNAN, R., VENKATACHALAM, S. Electroflotation of quartz fines. *International Journal of Mineral Processing*, v.31, n.1-2, p.127-138, 1991.

LINS, F.F., ADAMIAN, R. Influência de algumas variáveis físicas na flotação de partículas de ouro. *Rio de Janeiro, CETEM, Série Tecnologia Mineral*, 47,p. 8, 1991.

ODEGAARD, H. Chemical Flocc Formation in Wastewater Treatment - An Introduction. *Prog. Wat. Tech., Supl. 1*, p. 103-110, Pergamon Press, 1979.

TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *Int. J. Miner. Process.*, v. 8, n. 4, p. 289- 327, 1981.

VENKATACHALAM, S. Electrogenerated Gas Bubbles in Flotation. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v.8, p.47-55, 1992.

VLYSSIDES, A.G.; KARLIS, P.K.; RORI, N.; ZORPAS, A.A. Electrochemical treatment in relation to pH of domestic wastewater using Ti/Pt electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, 2002.

WALSH, F.C., HERRON, M.H., Electrocrystallization and electrochemical control of crystal growth: fundamental considerations and electrodeposition of metals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v.24, n.2, p.217-229, 1991.