



Asociación de Universidades  
GRUPO MONTEVIDEO



25 SET  
al  
27 2019  
Montevideo  
II CONGRESO DE AGUA  
AMBIENTE Y ENERGÍA  
AUGM



UNIVERSIDAD  
DE LA REPUBLICA  
URUGUAY

# Tecnologias de Remoção e Recuperação de Fósforo

Rafael Renato Fritzen<sup>a</sup>, Antônio Domingues Benetti<sup>b</sup>

<sup>a</sup> *Instituto de Pesquisas Hidráulicas IPH/UFRGS, Brasil, rrfritzen@gmail.com*

<sup>b</sup> *Instituto de Pesquisas Hidráulicas IPH/UFRGS, Brasil, benetti@iph.ufrgs.br*

**RESUMO:** O descarte de águas residuárias contendo fósforo contribui para a eutrofização de corpos hídricos, favorecendo a ocorrência de florações de algas e cianobactérias tóxicas. Fósforo é um recurso não renovável extraído de rochas de fosfato ( $PO_4^{3-}$ ). As águas residuárias são uma fonte potencial de fósforo e sua recuperação pode diminuir a extração deste nutriente essencial para a produção de alimentos. Neste sentido, este artigo objetiva descrever e analisar as tecnologias de recuperação de fósforo presente em esgotos domésticos. As tecnologias consideradas incluem processos químicos (precipitação química, cristalização e adsorção) e biológicos (remoção biológica melhorada de fósforo). Além disso, são apresentados resultados de uma pesquisa que utiliza cascas de ovos calcinadas para a adsorção de fósforo. Este trabalho serve como base para futuras pesquisas de recuperação de P e respostas aos problemas cada vez mais complexos de eutrofização e esgotamento das reservas de fósforo.

**PALAVRAS-CHAVES:** Fósforo; adsorção; casca de ovo; recuperação de fósforo

## 1 INTRODUÇÃO

Fósforo (P) é um nutriente essencial para a produção de alimentos [1] estando presente na maioria dos fertilizantes usados. A principal fonte de fósforo são as rochas fosfatadas, um recurso natural não renovável. A duração das reservas é razão de divergência, variando de décadas a centenas de anos. Há concordância geral de que as reservas estão piorando, tanto em termos de conteúdo como em qualidade [2]. A extração de fósforo é cada vez mais complexa e onerosa, refletindo-se no custo do minério. A produção de rochas fosfatadas em 2018 foi de 270 milhões de toneladas [3], com reservas estimadas em 70 bilhões de toneladas. O aumento da população mundial e consumo de alimentos exercem demandas cada vez maiores sobre as reservas limitadas de fósforo.

Com base na excreção média de 2 g de fósforo per capita por dia [4], esgotos sanitários possuem concentrações de fósforo que variam entre 3,7 a 11,0 mg.L<sup>-1</sup>. Estes valores estão distribuídos nas suas diferentes especiações do fósforo, que inclui espécies reativas, ácido-hidrolisáveis e orgânicas, tanto na forma dissolvida quanto particulada [5]. A descarga de águas residuárias no meio aquático contribui para a eutrofização artificial dos cursos de água, favorecendo as florações de algas e cianobactérias tóxicas, com consequências negativas para a vida aquática e ao abastecimento de água para fins domésticos e industriais [2].

As águas residuárias municipais são uma fonte de fósforo, estimando-se que a sua recuperação possa satisfazer de 15% a 20% da demanda mundial [6]. No entanto, os custos para recuperação de fósforo, quando presente em baixas concentrações (menores a 50 mg P.L<sup>-1</sup>), limitam sua aplicação [7]. Assim, o desenvolvimento de tecnologias para remoção e recuperação de fósforo de efluentes domésticos apresenta-se como um desafio, mas oferece a oportunidade para a mitigação da depleção de fósforo [8] na Terra.

Várias tecnologias estão disponíveis para controlar a poluição por fósforo. Esses processos podem ser classificados como métodos químicos, biológicos e físicos [2]. No entanto, cada



Asociación de Universidades  
GRUPO MONTEVIDEO



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

método apresenta suas próprias desvantagens. Os métodos físicos são caros ou ineficientes. A precipitação química gera altos volumes de lodo, elevados custos com reagentes, exigência de neutralização de efluentes e eficiência inadequada para soluções diluídas de fósforo. Da mesma forma, as principais preocupações com tecnologias de remoção biológica são suas complexas operações e alto consumo de energia [1].

Outra alternativa que pode ser avaliada para a recuperação de fósforo em estações de tratamento de águas residuárias e lodos é através de sua adsorção a um sólido. Entre as vantagens estão a facilidade de operação e eficiência de remoção, independente da concentração de fósforo no efluente [9]. Estudos citam eficiências superiores a 90% de remoção do fósforo da fase líquida [10]. No entanto, uma desvantagem na tecnologia são os altos custos operacionais dos adsorventes, estudos são necessários sobre adsorventes alternativos para minimizar este entrave.

O objetivo deste trabalho é apresentar e discutir técnicas de remoção e recuperação de fósforo em esgotos domésticos através da precipitação química, remoção biológica, cristalização e adsorção.

## 2 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO E RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

O desenvolvimento de tecnologias para remoção de fósforo começou na década de 1950 em resposta à questão da eutrofização e a necessidade de reduzir os níveis de fósforo que entram nas águas superficiais [1]. A remoção foi inicialmente obtida por precipitação química, o que continua sendo a tecnologia mais aplicada atualmente.

Os sais metálicos de ferro e alumínio são os mais usados atualmente para a precipitação do fosfato. Os compostos mais utilizados são  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeSO}_4$  e  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  [5].

Entre as vantagens que podem ser citadas então a agilidade do processo, a facilidade de controle operacional, tolerância a compostos tóxicos e independência com a temperatura. Remoções de até 95% do fósforo são comumente relatadas [1].

Independente destes elevados desempenhos, o lodo produzido é de difícil reuso, pois os sais de fosfato formados não são disponíveis para plantas em condições normais de pH [2], sendo dispostos como resíduo sólido industrial em aterros sanitários. Grandes quantidades de sais metálicos são necessárias para se ter uma remoção eficiente, conseqüentemente gerando grandes volumes de lodo. Também, há uma elevação no teor de sais na água, o que pode limitar as aplicações de reuso dos efluentes tratados.

Os produtos químicos podem ser adicionados em diversos pontos da planta de tratamento de esgotos, por exemplo, antes do tratamento primário, durante tratamento secundário ou como parte de um processo de tratamento terciário [5].

Nas últimas décadas do século 20, desenvolveu-se o processo denominado Remoção Biológica Melhorada de Fósforo (Enhanced Biological Phosphorus Removal - EBPR) que vêm se estabelecendo como uma solução mais econômica ao tratamento, principalmente de efluentes domésticos [5].

Os sistemas EBPR se baseiam no uso de um grupo específico de bactérias, chamados de organismos acumuladores de fosfato (PAO), que assimilam o fosfato total dissolvido presente nas águas residuárias sob condições alternadas de anaerobiose e aerobiose [1]. Como a quantidade de fósforo absorvido pelos PAOs na aerobiose é superior à quantidade liberada anaerobiamente, o processo resulta na bioconversão do fósforo diluído no efluente para uma forma mais concentrada nos agregados microbianos.

As configurações de biorreatores EBPR usualmente empregadas consistem em um sistema de lodos ativados sequencial composto por uma fase anaeróbia e uma fase aeróbia, seguido de um decantador com reciclo do lodo [5]. Esses sistemas têm sido empregados eficientemente em



Asociación de Universidades  
GRUPO MONTEVIDEO



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

escala industrial no tratamento de esgotos domésticos além de diversas águas residuárias industriais, com eficiências de remoção altas em uma faixa de carga ampla.

Nesta conversão, há a produção de elevados volumes de lodo, rico em fósforo, que necessita de gerenciamento como um resíduo sólido. As principais disposições incluem a aplicação direta dos biossólidos como fertilizante [11], liberação do fósforo do lodo por métodos biológicos seguido de métodos químicos ou por métodos termoquímicos, seguido por utilização dos resíduos ou ainda passando por um tratamento adicional para a recuperação. No entanto, a recuperação do fósforo destes lodos apresenta ainda desafios técnicos e econômicos que limitam o seu reuso [7].

A precipitação de fósforo utilizando cálcio e magnésio são alternativas aos sais metálicos de ferro e alumínio. O baixo custo dos insumos, associado à facilidade de manuseio são consideradas as principais vantagens desta técnica. A tecnologia, também denominada cristalização, é uma abordagem extensivamente pesquisada com uma taxa de recuperação relativamente alta e eficiente, além de formar produtos valiosos com poucos recursos e riscos ambientais [12].

Na forma de cálcio, o hidróxido é adicionado ao efluente contendo fósforo, reagindo com a alcalinidade natural do bicarbonato para precipitar  $\text{CaCO}_3$ . À medida que o valor do pH aumenta, os íons de cálcio em excesso reagem com o fosfato precipitam um composto chamado de hidroxiapatita (HAP)  $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2]$  [6]. Além da remoção de fósforo, o cálcio pode atuar na clarificação do efluente, se este possuir material particulado e condições de pH e alcalinidade adequadas [12].

Reações com magnésio ocorrem sob condições alcalinas, formando um precipitado denominado de estruvita  $[\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ , que é capaz de remover simultaneamente  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  dos efluentes [1]. Devido à sua baixa solubilidade em soluções de pH neutro, a estruvita é considerada um fertilizante de liberação lenta, com excelente desempenho agrícola [13].

O uso de sais de cálcio e magnésio apresentam desempenho inferior ao ferro e alumínio, além de necessitar de condições específicas para a ocorrência da reação já que a proporção molar de Mg:N:P deve estar em torno de 1:1:1 [12], exigência que limita, em alguns casos, sua aplicação industrial. No entanto, plantas de estações de tratamento utilizando esta técnica já estão em escala operacional na Europa (como na Holanda e Alemanha), América do Norte e Ásia (Japão), o que indica a viabilidade técnica da recuperação de fósforo [2].

## 2.1 Adsorção

A tecnologia de adsorção é uma possibilidade para o gerenciamento do fósforo [14]. A tecnologia pode ser aplicada em efluentes com baixos níveis de fosfato [11]. Acredita-se que a eficiência da adsorção esteja relacionada a elevada seletividade do fósforo ao meio adsorvente.

Neste sentido, o esforço de pesquisa e desenvolvimento tem sido direcionado a consolidação de adsorventes de baixo custo. Adsorventes alternativos podem ser preparados a partir de uma ampla variedade de matérias-primas com abundância na natureza, estabilidade natural, falta de toxicidade e boa biodegradabilidade [12]. Biossorventes baseados em resíduos ou subprodutos agrícolas (RSA) surgem como uma possibilidade na tentativa de buscar uma alternativa viável [9,10,14,16].

Grandes quantidades destes RSA são produzidos anualmente em todo o mundo, representando um desafio para a disposição final. Assim, a reciclagem dos RSA como biossorventes de fósforo proporciona uma solução viável para reduzir a quantidade de resíduos, ao mesmo tempo agregando valores a eles [1,12].

Entre os RSA estudados estão a casca de ovo [14,16], casca de arroz [11], resíduo de suco de fruta [10], concha de caracóis, concha de mexilhão e osso de vaca.



Asociación de Universidades  
GRUPO MONTEVIDEO



RSA brutos exibem capacidades de sorção muito baixas em comparação com adsorventes comerciais. A falta de eficiência na remoção de fósforo em RSA bruto pode ser explicada pela disponibilidade abundante de grupos funcionais carregados (por exemplo -OH, -COOH), enquanto há a ausência de grupos funcionais carregados positivamente (por exemplo, -NH<sub>2</sub>) [17]. Por esses motivos, os RSA precisam ser modificados para melhorar suas habilidades de sorção de fosfato [10, 16]. Uma das formas é a transformação termal do RSA.

### 2.1.1 Adsorção em casca de ovo

As propriedades da casca de ovo são relatadas como potencialmente aceitáveis para suprir as necessidades do solo em termos de cálcio devido às altas concentrações de CaCO<sub>3</sub> [14]. Além disso, possui a vantagem, em comparação a outras fontes de cálcio, do baixo nível de substâncias tóxicas presentes. Seu conteúdo de carbonato favorece o ajuste do pH do solo ácido. Em particular, quando a acidez do solo é alta (pH <4,5), sua concentração de cálcio é baixa e a bioacessibilidade é prejudicada, afetando o desenvolvimento normal das plantas [18]. Além da forma comentada, a casca de ovo pode ser utilizada como ingrediente em uma mistura para a produção de um composto para alteração e melhoria do solo (fertilizante) [16].

Um estudo de adsorção do fósforo à cascas de ovos reportou uma capacidade de adsorção máxima de 23,02 mg.g<sup>-1</sup> [14]. Hidróxido e cloreto de sódio foram usados para avaliar a dessorção de fosfato do meio suporte obtendo-se desorbilidade de 37,6% e 0,7%, respectivamente. Isso mostra que, embora a casca do ovo calcinada tenha uma alta capacidade de adsorção de fósforo, a dessorção não é completamente reversível, sendo difícil de obter o fósforo na forma natural. No entanto, ao invés de recapturar fósforo de forma isolada, outra alternativa é utilizar o material resultante como fertilizante. O composto formado quando fósforo liga-se a cascas de ovos calcinadas é o fosfato bicálcico (CaHPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O). A síntese deste composto pode ser de interesse devido a sua alta solubilidade (logK<sub>so</sub> = 6,59) e alta relação Ca / P, o que o torna um fertilizante em potencial [16].

Estudos utilizando cascas de ovos calcinadas a diferentes temperaturas, como material adsorvente de fósforo, estão sendo realizados no Instituto de Pesquisas Hidráulicas da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As cascas de ovo são calcinadas em uma mufla a 600°C por 4 horas e a 800°C por 2 horas, resultante adsorventes denominados COC600 e COC800. Para o estudo da dosagem eficiente de adsorvente, transferiu-se a erlenmeyers 100 mL de soluções sintéticas, formadas por água destilada e deionizada acrescida de fosfato monopotássico (KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>), com concentração igual a 15 mg.L<sup>-1</sup> PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> - P. Aos erlenmeyers foram adicionados resíduos de casca de ovos calcinadas a 600°C (COC600) com massas variando entre 0,5 e 5 g. Para os resíduos de cascas de ovos calcinadas a 800°C (COC800), as massas adicionadas variaram entre 0,01 a 0,2 g. Estas concentrações foram definidas a partir de testes preliminares já feitos. As massas definidas nestas faixas para os testes foram 0,5 g, 1 g, 2 g, 3 g, 4 g e 50 g e 0,01 g, 0,02 g, 0,03 g, 0,04 g, 0,05 g, 0,1 g, 0,2 g, respectivamente.

Os frascos foram colocados em mesa agitadora operando a 150 rpm e temperatura de 20°C. Após 30 minutos de agitação, alíquotas foram tomadas dos frascos e filtradas em filtro de 0,45 µm analisando a concentração restante. A concentração de fósforo para todas as experiências será determinada através do método de cloreto estanso.

A eficiência de remoção de fósforo foi calculada pela Equação 1:

$$Eficiência(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (01)$$

Onde  $C_o$  e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) são as concentrações de fósforo inicial e equilíbrio, respectivamente.

Para os mesmos ensaios também foram determinadas as isotermas de adsorção, onde a quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (em  $\text{mg.g}^{-1}$ ) será calculada usando a equação de balanço de massa. A quantidade de fósforo adsorvido ( $q_e$ ) será calculada como a diferença entre a concentração inicial e a concentração de equilíbrio na solução ( $C_e$ ). Modelos de Langmuir e Freundlich em seus modelos não lineares foram utilizadas para descrever o comportamento de adsorção de fósforo.

Resultados preliminares, apresentaram eficiências superiores a 79 % de remoção da concentração inicial (FIGURA 1). Notou-se que a capacidade de adsorção aumentou com o incremento da temperatura de calcinação. É possível que a melhor capacidade de adsorção se deva ao aumento da área superficial específica. Isto está sendo verificado em análises para determinar as áreas superficiais dos adsorventes COC600 e COC800.

As isotermas de Freundlich apresentaram as melhores correlações com os dados experimentais, corroborando com outros estudos [14]. Ensaio iniciais mostram significativo potencial deste resíduo para a aplicação em tratamento de efluentes.

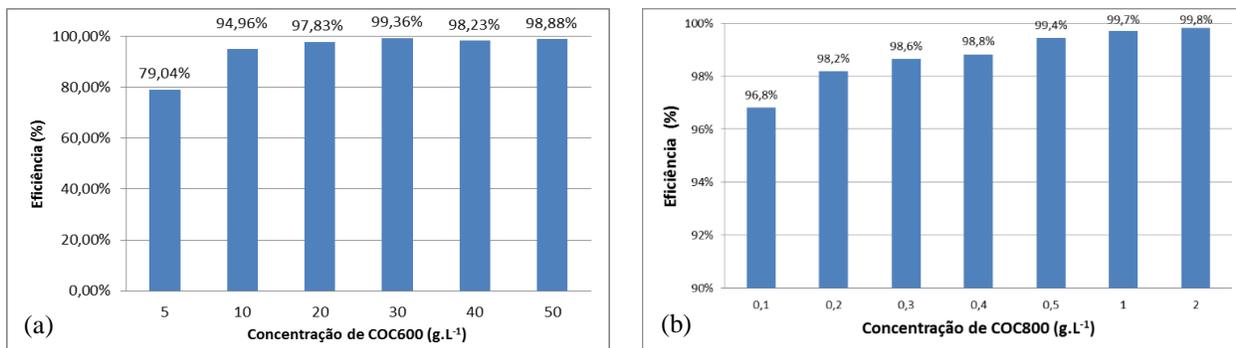


Figura 1 - Eficiência na remoção de P com diferentes concentrações de adsorvente, em agitação por 30 minutos (a) COC600 (b) COC800

### 3 CONCLUSÃO

Adsorventes obtidos a partir de resíduos pode ser uma boa opção para a recuperação de fósforo de águas residuárias. Particularmente interessante são as cascas de ovos calcinadas, uma vez que é formado um composto rico em cálcio e fósforo, que pode ser usado como adubo e neutralização de solos ácidos. Além do uso como fertilizante, a recuperação de fósforo reduz a formação de lodos e precipitados em estações de tratamento de esgotos, além de diminuir a pressão sobre as reservas limitadas de fósforo na Terra. No entanto, há necessidade de mais pesquisas que mostrem a viabilidade da recuperação de fósforo em meios diluídos, como é o caso de esgotos domésticos.

Outro benefício ambiental da recuperação de fósforo é a prevenção da eutrofização em ambientes aquáticos. Portanto, se os incentivos econômicos para a recuperação de fósforo forem insuficientes, os benefícios ambientais poderão ser o incentivo necessário para recuperar este nutriente.



Asociación de Universidades  
GRUPO MONTEVIDEO



25 SET  
al  
27 2019  
Montevideo  
II CONGRESO DE AGUA  
AMBIENTE Y ENERGÍA  
AUGM



UNIVERSIDAD  
DE LA REPÚBLICA  
URUGUAY

#### 4 REFERÊNCIAS

- [1] Perera, M. K., Englehardt, J. D., & Dvorak, A. C. (2019). Technologies for Recovering Nutrients from Wastewater: A Critical Review. *Environmental Engineering Science*, 36(5), 511–529. <https://doi.org/10.1089/ees.2018.0436>
- [2] Desmidt, E., Ghyselbrecht, K., Zhang, Y., Pinoy, L., Van Der Bruggen, B., Verstraete, W., Rabaey, K., & Meesschaert, B. (2014). Global phosphorus scarcity and full-scale P-recovery techniques: A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45(4), 336–384. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.866531>
- [3] U.S. GEOLOGICAL SURVEY (2018). *Mineral Commodity Summaries 2019, Phosphate Rock*. Recuperado em 10 maio, 2019, [https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019\\_all.pdf](https://prd-wret.s3-us-west-2.amazonaws.com/assets/palladium/production/atoms/files/mcs2019_all.pdf)
- [4] Verstraete, W., Van de Caveye, P., & Diamantis, V. (2009). Maximum use of resources present in domestic “used water”. *Bioresource Technology*, 100(23), 5537–5545.
- [5] Metcalf & Eddy (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. Nova York: McGraw-Hill Education.
- [6] Yuan, Z., Pratt, S., & Batstone, D. J. (2012). Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes. *Current Opinion in Biotechnology*, 23(6), 878–883.
- [7] Cornel, P., & Schaum, C. (2009). Phosphorus recovery from wastewater: needs, techniques and costs. *Water Science and Technology*, 59, 1069–1076.
- [8] Acevedo, B., Camiña, C., Corona, J.E., Borrás, L., & Barat, R. (2015). The metabolic versatility of PAOS as an opportunity to obtain a highly P-enriched stream for further P-recovery. *Chemical Engineer Journal*, 270, 459–467.
- [9] Yadav, D., Kapur, M., Kumar, P., & Mondal, M. K. (2015). Adsorptive removal of phosphate from aqueous solution using rice husk and fruit juice residue. *Process Safety and Environmental Protection*, 94, 402–409. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2014.09.005>
- [10] Hamzah, S., Razali, N. A., Yatim, N. I., Alias, M., Ali, A., Zaini, N. S., & Abuhabib, A. A. M. (2018). Characterisation and performance of thermally treated rice husk as efficient adsorbent for phosphate removal. *Journal of Water Supply: Research and Technology-Aqua*, 67(8), 766–778. <https://doi.org/10.2166/aqua.2018.087>
- [11] Jowett, C., Solntseva, I., Wu, L., James, C., & Glasauer, S. Removal of sewage phosphorus by adsorption and mineral precipitation, with recovery as a fertilizing soil amendment. *Water Science and Technology*, 77(8), 1967–1978.
- [12] Peng, L., Dai, H., Wu, Y., Peng, Y., & Lu, X (2018). A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes. *Chemosphere*, 197, 768–781.
- [13] Hutnik, N., Kozik, A., Mazieniczuk, A., Piotrowski, K., Wierzbowska, B., & Matynia, A. (2013). Phosphates (V) recovery from phosphorus mineral fertilizers industry wastewater by continuous struvite reaction crystallization process. *Water Research*, 47(11), 3635–3643.
- [14] Köse, T. E., & Kivanç, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178, 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.09.129>
- [15] Loganathan, P., Vigneswaran, S., Kandasamy, J., & Bolan, N. S. (2014). Removal and recovery of phosphate from water using sorption. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(8), 847–907. <https://doi.org/10.1080/10643389.2012.741311>
- [16] Panagiotou, E., Kafa, N., Koutsokeras, L., Kouis, P., Nikolaou, P., Constantinides, G., & Vyrides, I. (2018). Turning calcined waste egg shells and wastewater to Brushite: Phosphorus adsorption from aqua media and anaerobic sludge leach water. *Journal of Cleaner Production*, 178, 419–428. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.014>
- [17] Nguyen, T. A. H., Ngo, H. H., Guo, W. S., Zhang, J., Liang, S., Lee, D. J., Nguyen, P. D., Bui, X. T. (2014). Modification of agricultural waste/by-products for enhanced phosphate removal and recovery: Potential and obstacles. *Bioresource Technology*, 169, 750–762. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.07.047>
- [18] Quina, M. J., Soares, M. A. R., & Quinta-Ferreira, R. (2017). Applications of industrial eggshell as a valuable anthropogenic resource. *Resources, Conservation & Recycling*, 123, 176–186. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.09.027>