

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

TRATAMENTO DE EFLUENTES LÍQUIDOS RICOS EM FOSFATO: UMA REVISÃO DAS TÉCNICAS EMPREGADAS

Raphael Prucoli Rody Wigand, Damaris Guimarães.

Universidade Federal do Espírito Santo/Departamento de Engenharia Rural, Alto Universitário, SN, Guararema - 29500-000 – Alegre-ES, Brasil, raphaelprucoli@gmail.com, damaris.guimaraes@ufes.br.

Resumo

O fósforo é um elemento químico indispensável a vida, porém o seu excesso pode se tornar fator causador de eutrofização em ambientes aquáticos, trazendo problemas ambientais e podendo até mesmo afetar a saúde humana. Nesse contexto, o CONAMA estabelece o limite máximo de 1 mg/L P em águas doces, o que limita a emissão de efluentes ricos em fosfatos. Assim, surge a necessidade de tratamento de águas residuais com altos teores desse componente. Dentro deste contexto, este artigo apresenta uma revisão bibliográfica acerca das principais técnicas empregadas no tratamento de efluentes líquidos ricos em fosfato, abordando técnicas químicas, físico-químicas e biológicas, discorrendo de forma crítica as vantagens e os problemas na implementação dessas tecnologias.

Palavras-chave: Fosfato/fósforo. Tratamento de efluente. Recuperação de nutrientes.

Área do Conhecimento: Engenharia Química.

Introdução

O fósforo (P) é um composto químico vital para os seres vivos, além de um recurso essencial e esgotável (JAMA-RODZEŃSKA *et al.*, 2021). Por ser um elemento altamente reativo, não é encontrado em sua forma livre na Terra. Em vez disso, é encontrado predominantemente como fosfato, existindo em algumas formas orgânicas e inorgânicas na natureza (CARRILLO *et al.*, 2020).

Com aumento da necessidade da produção agrícola, o P tornou-se extremamente relevante para a humanidade. Aproximadamente, 95% de sua extração na natureza é utilizado como fertilizante nas atividades agrícolas. Além disso, o fósforo também é encontrado em corpos d'água devido ao escoamento proveniente de fertilizantes agrícolas e águas residuais domésticas e industriais não tratadas (BHAT *et al.*, 2017).

O lançamento de efluentes de águas residuais com altos níveis de fosfato em corpos de água doce estimula o crescimento de algas, levando à eutrofização e ao esgotamento do oxigênio nos ecossistemas aquáticos (GRELA; ŁACH; MIKUŁA, 2020; ELTAWEL *et al.*, 2022). Tal fenômeno pode levar à morte e ao esgotamento das formas de vida e biomas aquáticos, além de estar associado a problemas de saúde coletiva e aumento nos gastos com tratamento de água potável (PENN *et al.*, 2016; LE MOAL *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2021).

Dessa forma, tomando como base o crescente aumento na geração de efluentes líquidos e as altas concentrações de fosfato encontradas nestes, os órgãos regulamentadores impõem restrições ao teor máximo de fosfato em meio aquoso permissível em ecossistemas de água doce para controlar a eutrofização (WU *et al.*, 2019). No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, estabelece limites e condições para o lançamento de efluentes, estabelece os limites de fósforo total para águas doces, variando de 0,020 mg/L para águas paradas ou com baixa circulação, 0,025 mg/L para águas com fluxo intermediário, a 0,1 mg/L para águas com alto fluxo (CONAMA, 2005).

Na evidente demanda da necessidade do tratamento de efluente ricos em fosfato, o presente trabalho busca, a partir de uma revisão da literatura, elucidar as principais técnicas envolvidas no processo, abordando as vantagens e limitações de cada uma das tecnologias.

Metodologia

Foi realizada uma busca organizada em artigos de revisão por pares para identificar a literatura científica sobre técnicas de remoção de fosfato aquoso. Os bancos de dados acadêmicos usados

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

incluíram Google Scholar®, Web of Science® e Science Direct®. Os termos de pesquisa foram 'remoção de fosfato/fósforo', 'remoção de nutrientes' e 'recuperação de fosfato/fósforo', tanto em inglês quanto em português. Foram analisados os resumos dos artigos encontrados e selecionados artigos acadêmicos relevantes para uma revisão. Além disso, foram consideradas as listas de referências dos artigos selecionados para garantir a inclusão de qualquer artigo relevante.

Resultados

A remoção de fosfato de águas residuais pode ser realizada por diversos processos químicos, físico-químicos e biológicos, incluindo, principalmente, precipitação química, tratamento microbiológicos, eletrocoagulação, osmose reversa e adsorção (PRIYA *et al.*, 2022).

A precipitação química é um método amplamente utilizado devido à sua simplicidade e capacidade de tratar o efluente até concentrações menores que 1 mg/L de P. Nesse processo, são adicionados produtos químicos contendo ferro (Fe), alumínio (Al) ou cálcio (Ca) ao efluente para formar um precipitado insolúvel de fosfato metálico, que podem ser facilmente separados da água usando separações por gravidade ou processos de filtração. No entanto, devido à adição substancial de produtos químicos, pode haver um alto gasto operacional e possíveis custos de tratamento secundários do lodo obtido (WANG *et al.*, 2006; MOHAN *et al.*, 2016; VARDHAN; KUMAR; PANDA, 2019; NOBAHARAN *et al.*, 2021).

O processo biológico de remoção de fosfato é controlado por um grupo específico de micro-organismos chamados organismos acumuladores de fosfato (PAOs). Esses micro-organismos têm a capacidade de absorver fosfato em condições aeróbicas quando expostos a ciclos alternados de condições aeróbicas e anaeróbicas. Os principais processos incluem valo de oxidação, reator de batelada sequencial e lodo ativado convencional (PRIYA *et al.*, 2022). Apesar de geralmente possuir melhores custo-benefício, podendo atingir quase 100% de remoção, o processo microbiológico tende a necessitar de uma grande área para implementação, requer condições operacionais estritamente controlada e possui baixa remoção em baixas concentrações de fósforo (GREENLEE, 2020).

Estudos recentes comprovam que a recuperação de fósforo pelo método combinado (químico e biológico) é altamente eficaz (YE *et al.*, 2017). A técnica combinada tem mostrado ser capaz de potencializar a transformação e a recuperação do nutriente, reduzindo a concentração de 2,77 para 0,054 mg/L em um efluente de uma Estação de Tratamento de Esgoto (BHAT *et al.*, 2017).

A Eletrocoagulação (EC) é uma tecnologia promissora para o tratamento de águas residuais, que combina coagulação, flotação, adsorção e processos eletroquímicos (ABDOLLAHI; MOGHADDAM; HABIBZADEH, 2023). Nesse método, os coagulantes são gerados por meio da eletro-oxidação in situ do ânodo de ferro ou alumínio (OMWENE; KOBAY, 2018). Durante o processo de EC, os íons Fe^{2+} ou Al^{3+} são liberados do ânodo de atingir, passando por hidrólise para formar espécies monoméricas e poliméricas, culminando na formação de compostos insolúveis (TEGLADZA *et al.*, 2021). Esses coagulantes amorfos têm uma grande área de superfície, o que é benéfico para adsorver rapidamente partículas suspensas, metais pesados e poluentes na água.

A EC é uma tecnologia confiável e econômica para o tratamento de águas residuais, com baixa produção de lodo, tempo de operação curto e coagulantes estáveis (MOUEDHEN *et al.*, 2008; BAKSHI; VERMA; DASH, 2020). Essa técnica tem sido amplamente aplicada no tratamento de águas residuais municipais, efluentes têxteis, água potável, efluentes de papel e celulose, efluentes farmacêuticos e efluentes de petróleo (HU *et al.*, 2023). O custo operacional da EC em baixa corrente geralmente é menor do que o da coagulação química, tornando-a atraente para o tratamento de águas residuais (LU; ZHANG; LI, 2021). No entanto, algumas limitações podem ocorrer durante a operação da EC, como a passivação do eletrodo, a ocorrência de reação secundárias e o alto consumo de energia elétrica na maioria dos casos (HU *et al.*, 2023).

De acordo com Hu *et al.* (2023), outras técnicas têm sido utilizadas em processos avançados de tratamento de fosfato, estão organizadas na Tabela 1 a fim de comparação entre os respectivos mecanismos, vantagens e desvantagens. Dessas técnicas, a adsorção tem sido identificada como uma técnica eficiente e acessível, comparada com os outros métodos descritos, para a remoção de fosfato aquoso (WU *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2020).

Como a adsorção é um fenômeno de superfície, o adsorvente e suas propriedades físico-químicas influenciam significativamente a remoção dos contaminantes. Dessa forma, a escolha do adsorvente

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

deve levar em consideração o caráter tanto do adsorvente quanto do adsorvato (substância retida). Assim, adsorventes diferem em termos de tamanho de poro, área de superfície ativa, grupo funcional de superfície (POURHAKKAK *et al.*, 2021). Na literatura, é possível encontrar diversos materiais empregados como adsorventes na remoção de fosfato, alguns foram organizados na Tabela 2.

Tabela 1- Comparação entre tecnologias para remoção de fosfato.

Método	Mecanismo	Vantagens	Limitações
Osmose reversa	Utiliza uma membrana semipermeável que requer uma força motriz para superar a barreira osmótica e transportar o fluido através da membrana	Remoção altamente eficiente	Alto custo de operação
Adsorção	Modo de separação em que os contaminantes se ligam às superfícies externa e interna de um material sólido	Eficaz mesmo em baixa concentração de P, processo simples e de fácil implementação	Baixa seletividade entre íons coexistentes
Cristalização	Precipitação e cristalização de fosfato de cálcio em leite fluidizado	Sem produção de lodo e o produto final pode ser aplicado como fertilizante	Processo complicado e aumento da salinidade da água
Nanofiltração	Processo de membrana acionado por pressão no qual a membrana atua como filtro para passagem de fosfato	Alta eficiência e sem produção de resíduos	Alto custo de operação

Fonte: Adaptado de Hu *et al.* (2023).

Tabela 2 - Eficiência de remoção de fosfato para diferentes adsorventes.

Adsorvente	Quantidade adsorvida	Concentração inicial	Referência
Zeólitas naturais modificadas com Mn-Zr-Fe	20,9 mg/g	10 mg/L	Feng <i>et al.</i> (2020)
Fe-Zeólita A	18,75 mg/g	4,725 mg/L	Saifuddin, Bae e Kim (2019)
Cinza de casca de arroz ativada	89%	10 mg/L	Mor, Chhoden e Ravindra (2016)
Ervas marinhas	3,3 mg/g	100 mg/L	Photiou <i>et al.</i> (2020)
Ca-biochar	197 mg/g	100 mg/L	Liu <i>et al.</i> (2019)
Nanopartículas de óxido/hidróxido de Fe ⁺³	70 mg/g	10 mg/L	Zelmanov e Semiat (2015)
Hidrogel de quitosana/lantânio	107,7 mg/g	50 mg/L	Koh <i>et al.</i> (2022)
Aerogel de nanofibras de celulose	98,18%	100 mg/L	Darabitabar <i>et al.</i> (2020)

Fonte: o autor.

Discussão

O uso da precipitação química é um dos métodos mais antigos e utilizados para o tratamento de águas residuais com fosfato. Todavia, vem se tornando defasado frente a novas técnicas e necessidades de reutilização do fósforo recuperado. Outrossim, o uso de grandes quantidades de produtos químicos gera riscos potenciais de poluição secundária (HU *et al.*, 2023).

Apesar de apresentar eficiência de quase 100% em efluentes com altas concentrações de fósforo, os métodos microbiológicos são muito demorados e apresenta restrição quanto ao espaço para

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

aplicação da técnica. Ademais, a metodologia ainda é pouco compreendida. Em função disso, Habyarimana *et al.* (2022) afirmam que mais trabalhos são necessários nesta área, particularmente na descoberta e sequenciamento de genes de PAOs, juntamente com a otimização operacional, de design e configuração.

Embora a EC seja considerada um método econômico e eficaz para o tratamento de fosfato, ainda há aspectos pouco compreendidos, como também pontuado por Hu *et al.* (2023), a maior parte das pesquisas se concentram apenas no tratamento sintético de águas residuais contendo fosfato, ignorando a complexa matriz hídrica e os efeitos de íons coexistentes, cátions metálicos e poluentes orgânicos emergentes. Além disso, é necessário otimizar os parâmetros do processo para obter maior eficiência de remoção de fosfato e menor consumo de energia.

A adsorção é uma técnica de alta eficiência e fácil implementação. No entanto, a seleção adequada do adsorvente para condições reais de efluentes é desafiadora e também existe a necessidade de maior entendimento do comportamento em sistemas de fluxo contínuo e águas residuais reais, bem como a interferência de outros íons e componentes de um efluente. Este fato também foi apontado por Priya *et al.* (2022), que levantam a importância de pesquisas em larga escala e a recuperação ambientalmente segura dos adsorventes.

Conclusão

Tratamento de águas residuais ricas em fosfato faz-se necessário não somente para atender as legislações vigentes, mas também para evitar uma série de problemas ambientais e de saúde coletiva devido à eutrofização dos ambientes aquáticos. Nesse contexto, a remoção química de fosfato é eficaz, mas complexa devido a múltiplas vias reacionais, a possibilidade de formação de complexos metálicos, além de gerar lodo e de ser necessário utilizar de tratamentos subsequentes. O controle adequado da dosagem de coagulante e agentes precipitantes é crucial para maximizar a remoção de fosfato. Já a remoção biológica de fósforo, apesar de efetiva em altas concentrações, apresenta restrição em baixas concentrações, podendo não atender às normas vigentes. Ademais, é importante controlar uma série de parâmetros, como pH e temperatura bem como uma grande área disponível para implementar a técnica. Nesse sentido, o uso combinado de tratamentos químicos e microbiológicos mostra-se eficaz na remoção de fosfato. Enquanto isso, apesar de alta eficiência, o uso de técnicas eletroquímicas, como eletrocoagulação, necessita de maiores estudos de otimização para reduzir os custos operacionais. Por último, a escolha adequada de materiais de sorção, juntamente com a consideração das características do adsorvente, e uma busca por adsorventes mais baratos é importante para otimizar a eficiência e aplicação da adsorção.

Referências

ABDOLLAHI, J.; MOGHADDAM, M. R. A.; HABIBZADEH, S. The role of the current waveform in mitigating passivation and enhancing electrocoagulation performance: A critical review. **Chemosphere**, p. 137212, 2022.

BAKSHI, A.; VERMA, A. K.; DASH, A. K. Electrocoagulation for removal of phosphate from aqueous solution: Statistical modeling and techno-economic study. **Journal of Cleaner Production**, v. 246, p. 118988, 2020.

BHAT, R. A. *et al.* Current status of nutrient load in Dal Lake of Kashmir Himalaya. **Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry**, v. 6, n. 6, p. 165-169, 2017.

CARRILLO, V.; FUENTES, B.; GÓMEZ, G.; VIDAL, Gladys. Characterization and recovery of phosphorus from wastewater by combined technologies. **Reviews In Environmental Science And Bio/Technology**, [S.L.], v. 19, n. 2, p. 389-418, 13 de maio de 2020. Springer Science and Business Media LLC.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE - CONAMA. **Resolução No 357, de 17 de março de 2005**. Publicada no DOU no 053. p. 58–63, 2005.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

DARABITABAR, F. *et al.* Novel cellulose nanofiber aerogel for aquaculture wastewater treatment. **Environmental Technology & Innovation**, v. 18, p. 100786, 2020.

ELTAWEL, A. S. *et al.* Recent developments in alginate-based adsorbents for removing phosphate ions from wastewater: a review. **RSC advances**, v. 12, n. 13, p. 8228-8248, 2022.

FENG, J. *et al.* Enhanced removal of aqueous phosphorus by Zr-Fe-, Mn-Fe-, and Mn-Zr-Fe-modified natural zeolites: Comparison studies and adsorption mechanism. **Environmental Engineering Science**, v. 37, n. 8, p. 572-584, 2020.

GREENLEE, L. F. Recycling fertilizer. **Nature Energy**, v. 5, n. 8, p. 557-558, 2020.

GRELA, A.; ŁACH, M.; MIKUŁA, J. An efficacy assessment of phosphate removal from drainage waters by modified reactive material. **Materials**, v. 13, n. 5, p. 1190, 2020.

HABYARIMANA, J. L. *et al.* Critical review on operation mechanisms to recover phosphorus from wastewater via microbial procedures amalgamated with phosphate-rich in side-stream to enhance biological phosphorus removal. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 45, p. 102484, 2022.

HU, Q. *et al.* Recent advances in phosphate removal from municipal wastewater by electrocoagulation process: A review. **Separation and Purification Technology**, p. 122944, 2023.

JAMA-RODZEŃSKA, A.; BIAŁOWIEC, A.; KOZIEL, J. A.; SOWINSKI, J. Waste to phosphorus: a transdisciplinary solution to P recovery from wastewater based on the TRIZ approach. **Journal Of Environmental Management**, [S.L.], v. 287, p. 112235, jun. 2021

KOH, K. Y. *et al.* Cost-effective phosphorus removal from aqueous solution by a chitosan/lanthanum hydrogel bead: Material development, characterization of uptake process and investigation of mechanisms. **Chemosphere**, v. 286, p. 131458, 2022.

LE MOAL, M. *et al.* Eutrophication: a new wine in an old bottle?. **Science of the total environment**, v. 651, p. 1-11, 2019.

LIN, S. S. *et al.* Assessment and management of lake eutrophication: A case study in Lake Erhai, China. **Science of the Total Environment**, v. 751, p. 141618, 2021.

LIU, X. *et al.* Black liquor-derived calcium-activated biochar for recovery of phosphate from aqueous solutions. **Bioresource technology**, v. 294, p. 122198, 2019.

LU, J.; ZHANG, P.; LI, J. Electrocoagulation technology for water purification: an update review on reactor design and some newly concerned pollutants removal. **Journal of environmental management**, v. 296, p. 113259, 2021.

MOHAN, S. V. *et al.* Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: critical review and future perspectives. **Bioresource technology**, v. 215, p. 2-12, 2016.

MOUEDHEN, G. *et al.* Behavior of aluminum electrodes in electrocoagulation process. **Journal of hazardous materials**, v. 150, n. 1, p. 124-135, 2008.

MOR, S.; CHHODEN, K.; RAVINDRA, K. Application of agro-waste rice husk ash for the removal of phosphate from the wastewater. **Journal of cleaner production**, v. 129, p. 673-680, 2016.

A era digital e suas implicações sociais: Desafios e contribuições

NOBAHARAN, K. *et al.* Phosphorus removal from wastewater: The potential use of biochar and the key controlling factors. **Water**, v. 13, n. 4, p. 517, 2021.

OMWENE, P. I.; KOBYA, M. Treatment of domestic wastewater phosphate by electrocoagulation using Fe and Al electrodes: a comparative study. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 116, p. 34-51, 2018.

PENN, C. *et al.* Evaluation of a universal flow-through model for predicting and designing phosphorus removal structures. **Chemosphere**, v. 151, p. 345-355, 2016.

PHOTIOU, P. *et al.* Phosphate removal from synthetic and real wastewater using thermally treated seagrass residues of *Posidonia oceanica*. **Journal of Cleaner Production**, v. 278, p. 123294, 2021.

POURHAKKAK, P. *et al.* Adsorbent. In: **Interface Science and Technology**. Elsevier, 2021. p. 71-210.

PRIYA, E. *et al.* A comprehensive review on technological advances of adsorption for removing nitrate and phosphate from waste water. **Journal of Water Process Engineering**, v. 49, p. 103159, 2022.

SAIFUDDIN, M.; BAE, J.; KIM, K. S. Role of Fe, Na and Al in Fe-Zeolite-A for adsorption and desorption of phosphate from aqueous solution. **Water research**, v. 158, p. 246-256, 2019.

TEGLADZA, I. D. *et al.* Electrocoagulation processes: A general review about role of electro-generated flocs in pollutant removal. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 146, p. 169-189, 2021.

VARDHAN, K. H.; KUMAR, P. S.; PANDA, R. C. A review on heavy metal pollution, toxicity and remedial measures: Current trends and future perspectives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111197, 2019.

WANG, X. J. *et al.* Nutrients removal from municipal wastewater by chemical precipitation in a moving bed biofilm reactor. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 4, p. 824-828, 2006.

WANG, L. *et al.* Rational design, synthesis, adsorption principles and applications of metal oxide adsorbents: a review. **Nanoscale**, v. 12, n. 8, p. 4790-4815, 2020.

WU, B. *et al.* Selective phosphate removal from water and wastewater using sorption: process fundamentals and removal mechanisms. **Environmental science & technology**, v. 54, n. 1, p. 50-66, 2019.

YE, Y. *et al.* Insight into chemical phosphate recovery from municipal wastewater. **Science of the Total Environment**, v. 576, p. 159-171, 2017.

ZELMANOV, G.; SEMIAT, R. The influence of competitive inorganic ions on phosphate removal from water by adsorption on iron (Fe⁺³) oxide/hydroxide nanoparticles-based agglomerates. **Journal of Water Process Engineering**, v. 5, p. 143-152, 2015.

ZHANG, Y. *et al.* A critical review of methods for analyzing freshwater eutrophication. **Water**, v. 13, n. 2, p. 225, 2021.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES).