

## XXIII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE RECURSOS HÍDRICOS

### RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO ATRAVÉS DA ADSORÇÃO EM CASCA DE OVO

*Rafael Renato Fritzen<sup>1</sup>; Bianca do Amaral Rodrigues<sup>2</sup> & Antônio Domingues Benetti<sup>3</sup>*

**RESUMO** – Efluentes domésticos possuem concentrações de fósforo (P) que despertam interesse para a sua recuperação. Produtos resultantes da recuperação de fósforo fornecem alternativas para agricultura e indústria, principalmente na produção de fertilizantes. Além disso, um importante benefício ambiental da recuperação de fósforo é a prevenção da eutrofização em ambientes aquáticos. O presente estudo teve como objetivo analisar a recuperação de fósforo em efluente sintético através do processo de adsorção, utilizando casca de ovo calcinada a duas diferentes temperaturas como material adsorvente. Os resultados obtidos mostraram uma eficiência expressiva na remoção de fósforo utilizando casca de ovo calcinada como adsorvente alternativo. Todos os resultados encontrados nos experimentos foram superiores a 85% de remoção da concentração inicial. 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. As isotermas de Freundlich, em ambos os testes, apresentaram as melhores correlações com os dados experimentais. Estes resultados preliminares mostraram o significativo potencial deste resíduo para a aplicação em tratamento de efluentes.

**ABSTRACT**– Municipal wastewater have concentrations of phosphorus (P) that make it of interest for recovery. Products resulting from phosphorus recovery provide alternatives to agriculture and industry, especially in the production of fertilizers. In addition, an important environmental benefit of phosphorus recovery is the prevention of eutrophication in aquatic environments. The present study aimed to analyze the recovery of phosphorus in synthetic effluents by adsorption using egg shell that was calcinated at two different temperatures as adsorbent material. The results obtained showed an expressive efficiency in the removal of phosphorus using calcined eggshell as an alternative adsorbent. All results measured in the experiments were higher than 85% of the initial concentration. It was noticed that the adsorption capacity increased with the calcination temperature. It is possible that the increased adsorption capacity is related to higher surface area provided by calcination at upper temperature. The Freundlich isotherms, in both tests, presented the best correlations with the experimental data. These preliminary results showed the potential of this residue for the application in effluent treatment.

**Palavras-Chave** – Adsorção, casca de ovo, fósforo

1) Mestrando, Instituto de Pesquisas Hidráulicas IPH/UFRGS; e-mail: rrfritzen@gmail.com

2) Graduada Engenharia Hídrica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul; email: engbiancarodrigues@outlook.com

3) Professor Titular, Instituto de Pesquisas Hidráulicas IPH/UFRGS; e-mail: benetti@iph.ufrgs.br

## INTRODUÇÃO

A rocha de fosfato é um recurso não renovável usado como matéria-prima para a produção de fósforo (P). Este elemento é utilizado em diversas aplicações agrícolas e não agrícolas (TARAYRE, 2016). A maior parte do fosfato minerado é usada para a produção de fertilizantes (CORDELL *et al.*, 2009). No entanto, a qualidade das reservas globais de fosfato está diminuindo e a quantidade é limitada, considerando o mesmo ser um recurso não renovável. Van Vuuren *et al.* (2010) estimam que até 2100 seja extraído, sob estimativas otimistas, em torno de 20 a 35% das reservas atuais. Entretanto, nos piores cenários a extração atingiria 40-60% das reservas. A possibilidade de preços crescentes do produto em virtude da diminuição da oferta e o esgotamento das reservas de melhor qualidade impulsiona a pesquisa sobre opções para recuperar e reciclar este nutriente (BRADFORD-HARTKE *et al.*, 2012).

Uma das soluções para superar a potencial escassez é a implementação de técnicas de recuperação em vários tipos de efluentes contendo fósforos, como esgotos domésticos e alguns efluentes industriais (ACEVEDO *et al.*, 2015). Esgotos domésticos são ricos em fósforo, com concentrações que variam entre 3,7 a 11,0 mg.L<sup>-1</sup> (METCALF & EDDY, 2014). Com base na excreção média de 2 g de fósforo per capita por dia, através de detergentes, resíduos alimentares, aditivos alimentares e outros produtos (VERSTRAETE *et al.*, 2009), o setor de tratamento de águas residuárias é considerado um ponto chave para a mitigação da depleção do fósforo (ACEVEDO *et al.*, 2015). Yuan *et al.* (2012) citam que os efluentes domésticos ainda são uma fonte inexplorada de fósforo, podendo sua recuperação satisfazer de 15% a 20% da demanda mundial do mineral.

Embora a maior preocupação seja a remoção de fósforo das águas residuárias para atender os limites de descarga e proteger as águas superficiais da eutrofização (VERSTRAETE *et al.*, 2009), o fósforo removido tem o potencial de ser reutilizado como um substituto para o fósforo minerado, principalmente como matéria prima de fertilizantes (CORNEL e SCHAUM, 2009).

As técnicas de remoção de fósforo mais populares aplicadas em águas residuárias são a remoção biológica e a remoção química (VERSTRAETE *et al.*, 2009). Todavia, as tecnologias atuais utilizadas para a remoção de fósforo em estações de tratamento não visam a recuperação do elemento. Segundo Peng *et al.* (2018), abordagens físicas, biológicas e químicas para recuperar fósforo de águas residuárias estão sendo desenvolvidos, incluindo cristalização, troca iônica, processos de membrana e processos biológicos. Porém, em sua grande maioria, apresentam limitações, pois produzem compostos de baixa pureza, com custos altos ou operacionalmente complexos.

A adsorção é uma das abordagens estudadas para a remoção de fósforo de águas residuárias, no entanto, os carvões ativados comerciais são comumente derivados de materiais não renováveis o que encarecem o processo (DI BERNARDO; DANTAS, 2005). Neste sentido, o esforço de pesquisa e desenvolvimento tem sido direcionado a consolidação de adsorventes de baixo custo (HAMZAH *et al.*, 2018). Entre os materiais com potencial de exploração estão resíduos como a casca de ovo calcinado e cascas de arroz (KÖSE e KIVANÇ, 2011; OLIVEIRA *et al.* 2015; PANAGIOTOU *et al.*, 2018; HAMZAH *et al.*, 2018).

As propriedades da casca de ovo são relatadas como potencialmente aceitáveis para suprimir as necessidades do solo em termos de cálcio (CORDEIRO; HINCKE, 2011) devido às altas concentrações de  $\text{CaCO}_3$ . Além disso, possui baixo nível de substâncias tóxicas e o seu conteúdo de carbonato favorece o ajuste do pH de solo ácido.

O presente estudo teve como objetivo estimar a recuperação de fósforo de efluentes sintéticos, em escala laboratorial, através do processo de adsorção, utilizando casca de ovo calcinada como material adsorvente.

## METODOLOGIA

### Preparo das cascas de ovos

As amostras de cascas de ovos (CO) foram coletadas a partir do consumo próprio. Para remover impurezas e poluentes, as amostras foram lavadas com água deionizada. As cascas de ovo secas foram calcinadas em uma mufla a  $600^\circ\text{C}$  por 4 horas e a  $800^\circ\text{C}$  por 2 horas, denominadas COC600 e COC800 (Figura 1).



Figura 1 - Da esquerda para a direita: Casca de ovo *in natura*, COC600 e COC800

As cascas de ovo calcinadas (COC) foram subsequentemente moídas com almofariz e pistilo e o pó resultante foi selecionado através de um conjunto de peneiras para tamanhos inferiores a 0,590 mm (28 mesh). Panagiotou *et al.* (2018) concluíram em seus estudos que diâmetros de partículas inferiores a 1 mm apresentaram uma capacidade de adsorção de fósforo melhorada, que está relacionada ao aumento da área superficial específica.

### Ensaio de adsorção de fósforo em batelada

Os ensaios foram realizados com soluções formadas por água destilada e deionizada acrescida de fosfato monopotássico ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) de modo a constituir concentrações de fósforo iguais a  $15 \text{ mg.L}^{-1} \text{ PO}_4^{3-} - \text{P}$ . Desta solução sintética transferiu-se 100 mL a erlenmeyers de 250 mL. Aos erlenmeyers foram adicionados resíduos de casca de ovos calcinadas a  $600^\circ\text{C}$  (COC600) com massas variando entre 20 e 50  $\text{g.L}^{-1}$ . Para os resíduos de cascas de ovos calcinadas a  $800^\circ\text{C}$  (COC800), as massas adicionadas variaram entre 0,1 a 2  $\text{g.L}^{-1}$ . As massas definidas nestas faixas para os testes foram 20  $\text{g.L}^{-1}$ , 30  $\text{g.L}^{-1}$ , 40  $\text{g.L}^{-1}$  e 50  $\text{g.L}^{-1}$  e 0,1  $\text{g.L}^{-1}$ , 0,2  $\text{g.L}^{-1}$ , 0,3  $\text{g.L}^{-1}$ , 0,4  $\text{g.L}^{-1}$ , 0,5  $\text{g.L}^{-1}$ , 1  $\text{g.L}^{-1}$ , 2  $\text{g.L}^{-1}$ , respectivamente. Estas massas foram escolhidas considerando testes preliminares realizados com COC600 e COC800.

Os frascos foram colocados em mesa agitadora modelo Banho Dubnoff TE-053 operando a 150 rpm e temperatura de  $20^\circ\text{C}$ . Após 30 minutos de agitação, alíquotas foram tomadas dos frascos e filtradas em filtro de  $0,45 \mu\text{m}$  para análise da concentração de fósforo em equilíbrio.

A quantidade de fósforo adsorvido na superfície adsorvente foi calculada pela (Eq. 1):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)V}{m} \quad (1)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de fósforo adsorvido no adsorvente ( $\text{mg.g}^{-1}$ );  $C_o$  e  $C_e$  ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) são as concentrações de fósforo inicial e em equilíbrio, respectivamente;  $V$  é o volume da solução (L) e  $m$  é a massa de adsorvente adicionado a solução (g).

A eficiência de remoção de fósforo foi calculada pela Equação 2:

$$\text{Eficiência}(\%) = \frac{(C_o - C_e)}{C_o} \times 100 \quad (2)$$

Para os mesmos ensaios também foram determinadas as isotermas de adsorção, onde a quantidade de fosfato adsorvido por unidade de massa do adsorvente (em  $\text{mg.g}^{-1}$ ) foi calculada usando a equação de balanço de massa. A quantidade de fósforo adsorvido ( $q_e$ ) foi calculada como

a razão entre o produto entre volume e diferença entre as concentrações iniciais e a de equilíbrio na solução ( $C_e$ ) e a massa de casca de ovo usada. Modelos de Langmuir (Eq. 3) e Freundlich (Eq. 4) foram utilizadas para descrever o comportamento de adsorção de fósforo.

$$q_e = q_{max} * \frac{b * C_e}{1 + b * C_e} \quad (3)$$

$$q_e = k_f * C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Onde,  $q_e$  é a quantidade de fósforo adsorvida ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de fósforo em solução em equilíbrio ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $q_{max}$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) é a máxima capacidade de adsorção no carvão ativado;  $b$  ( $\text{L.mg}^{-1}$ ) é a constante de Langmuir;  $k_f$  é o parâmetro de capacidade de adsorção de Freundlich [ $(\text{mg adsorvato.g}^{-1} \text{ adsorvente}).(\text{L.mg}^{-1} \text{ de adsorvato})^{1/n}$ ] e  $n$  é a constante de Freundlich relacionada à capacidade de adsorção ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) e intensidade de adsorção ( $\text{L.mg}^{-1}$ ).

As equações anteriores foram transformadas nas expressões de forma linear, tanto para a isoterma de Langmuir (Eq. 05), quanto à de Freundlich (Eq. 06):

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b * q_{máx}} + \frac{C_e}{q_{máx}} \quad (5)$$

$$\ln q_e = \ln k_f * \frac{1}{n} \ln C_e \quad (6)$$

As constantes  $q_{máx}$  e  $b$  foram calculadas a partir do gráfico linear  $\frac{C_e}{q_e} \times C_e$ . Já as constantes  $k_f$  e  $\frac{1}{n}$  foram estimadas a partir de gráfico  $\ln q_e \times \ln C_e$ .

## Técnicas analíticas

As concentrações de P foram determinadas através do Método de Cloreto Estanoso (4500 – P D) (APHA, 2005). Neste método, o fosfato reage com o molibdato de amônio, em meio fortemente ácido, para formar o complexo fosfomolibdato de amônio, que é reduzido a azul de molibdênio pelo cloreto estanoso. A intensidade da cor é proporcional à concentração de fósforo presente nas amostras. A concentração do analito na amostra é determinada através de uma curva analítica – absorvância x concentração – preparada a partir de soluções padrões de fósforo. As absorvâncias foram medidas ao comprimento de onda 690 nm utilizando espectrofotometria (UV-1600 Spectrophometer, Pró Análise).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Efeito de diferentes dosagens de casca de ovo

Aplicando diferentes massas de material adsorvente aos testes em bateladas, foi possível estimar a eficiência de remoção de fósforo no efluente sintético. Na Figura 2 é apresentada a porcentagem de remoção utilizando (a) COC600 e (b) COC800, respectivamente.

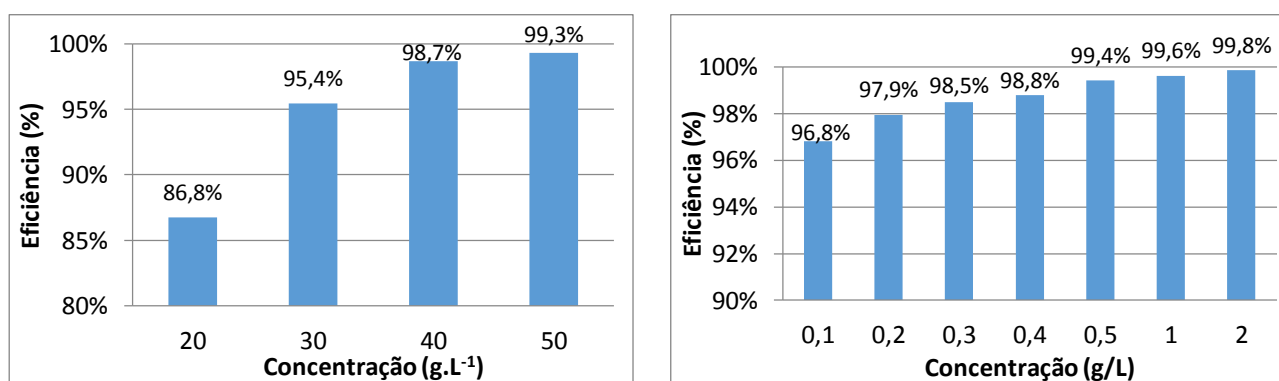


Figura 2 - Eficiência na remoção de P com diferentes massas de adsorvente, em agitação por 30 minutos (a) COC600 (b) COC800

Observa-se que as remoções foram superiores a 86% de fósforo para todas as massas utilizadas de COC600 e COC800. No entanto, a remoção com a COC800 mostrou ser superior a COC600, considerando as suas baixas concentrações usadas. Concentrações 10 vezes inferiores de COC800 (2g) em relação ao COC 600 alcançaram 14,4% de remoção a mais. Tais resultados são corroborados com estudos como o de Panagiotou *et al.* (2018) e Köse e Kivanç (2011) que encontraram valores superiores de remoção com o aumento das temperaturas de calcinação da casca de ovo. A diferença dos resultados pode ser atribuída a maior área superficial específica do material (OLIVEIRA *et al.*, 2015).

### Isotermas de Adsorção

Aos dados experimentais dos testes para casca de ovo calcinada a 600°C e 800°C por 30 min (concentração inicial de fósforo de 15 mg.L<sup>-1</sup>) foram aplicadas às equações isotérmicas não lineares de Langmuir e Freundlich. O modelo de isoterma de Langmuir assume uma superfície completamente homogênea e a adsorção na superfície tem a mesma energia de ativação, enquanto o modelo de isoterma de Freundlich é adequado para superfícies altamente heterogêneas. As

constantes das duas equações e o coeficiente de determinação dos resultados de adsorção medidos e modelados estão apresentados na Tabela 1. Os gráficos de  $q_e$  vs.  $C_e$  para COC600 e COC800 são apresentados nas Figuras 3 e 4, respectivamente.

Tabela 1 - Constantes das Isotermas de adsorção

Isotermas	Langmuir (constantes)			Freundlich (constantes)		
	$q_{max}$	b	$R^2$	$k_f$	$\frac{1}{n}$	$R^2$
COC600	0,705	4,9356	0,9907	0,5407	0,2544	0,9934
COC800	1428,57	0,1892	0,0226	225,68	0,923	0,967

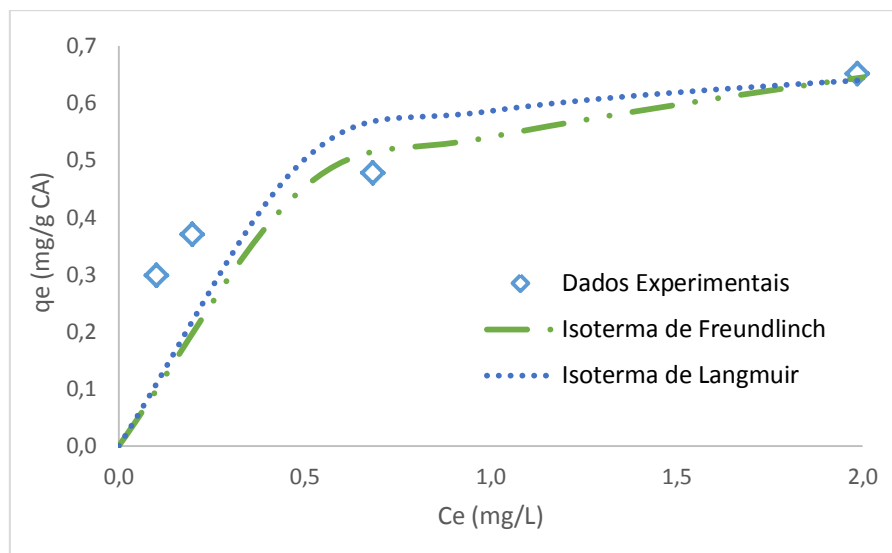


Figura 3 - Dados experimentais e isotermas não lineares ajustadas de adsorção (Langmuir e Freundlich) para COC600 a uma concentração inicial de P de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$

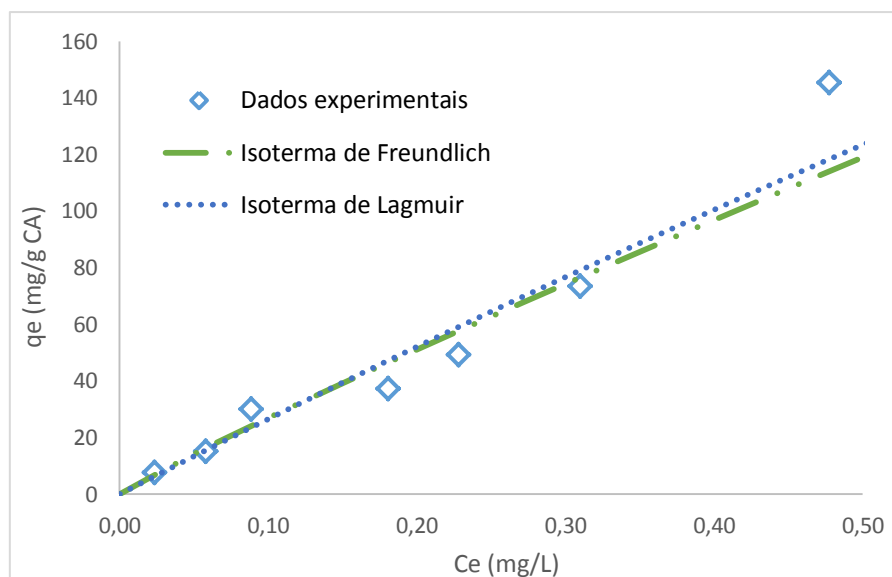


Figura 4 - Dados experimentais e isotermas não lineares ajustadas de adsorção (Langmuir e Freundlich) para COC800 a uma concentração inicial de P de  $15 \text{ mg.L}^{-1}$

Nos resultados, pode-se ver que os dados experimentais se ajustam melhor as isotermas de Freundlich, que apresentaram coeficientes de regressão linear superiores a 0,96. O ajuste dos dados à equação de Freundlich pode indicar a heterogeneidade da superfície adsorvente (KÖSE; KIVANÇ, 2011). O alto valor de  $k_f$  na COC800 mostrou fácil adsorção de fosfato a partir da solução aquosa com alta capacidade de adsorção do material. Estudos anteriores (KÖSE; KIVANÇ, 2011; OLIVEIRA et al., 2015) mostraram que a adsorção com casca de ovo segue a isoterma de Freundlich. Para o adsorvente COC600, os resultados mostraram também bom ajuste à isoterma de Langmuir, como foi descrito no estudo de PANAGIOTOU *et al.* (2018).

## pH das soluções

Após o período de agitação de 30 minutos, os pH das amostras foram medidos. Os resultados são apresentados na Figura 5.

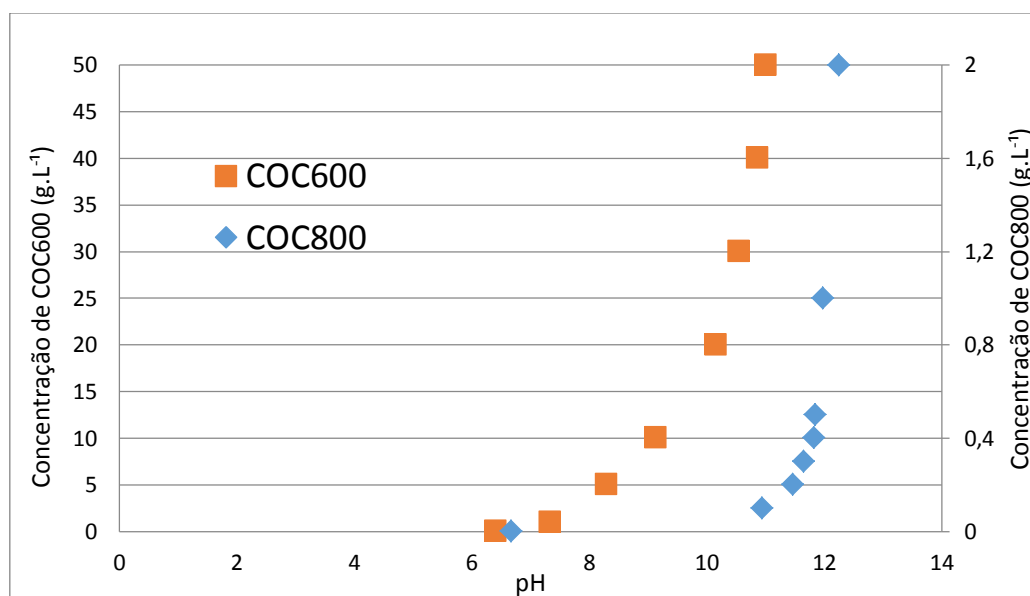


Figura 5 - Análise de pH nas soluções estudadas

Nos resultados observa-se que as amostras sem concentração de casca de ovo possuem o pH levemente ácido (próximo a 6,5). Com a adição da casca de ovo, o pH da solução aumenta de acordo com a massa introduzida. Para a COC600, o pH máximo atingido é próximo de 11, com concentração de 50 g.L<sup>-1</sup>. Já para o COC800, o pH chega a 12,3, com uma concentração de 2 g.L<sup>-1</sup>. Entende-se que a composição elementar do material calcinado muda com o aumento de temperatura. A composição do material calcinado será medida através da espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDX).



Nestes experimentos realizados com água sintética, observou-se uma alta adsorção de fósforo, principalmente às cascas de ovos calcinadas a 800°C. Experimentos complementares serão realizados usando efluentes de decantadores secundários de lodos ativados e sobrenadantes do processo de digestão anaeróbia de lodos onde poderá ser avançado o conhecimento sobre o potencial uso das cascas de ovos para recuperação do fósforo de águas residuárias. Como o cálcio, na forma de calcário, é usado por muitos agricultores para neutralizar a acidez do solo (Miller e Donahue, 1990), há um grande potencial de uso do adsorvente de casca de ovo com fósforo na agricultura.

Entende-se que os resultados até aqui obtidos são animadores com respeito a sua aplicabilidade e ao seguimento do trabalho. Uma vez determinados os coeficientes de adsorção para os efluentes de tratamento de águas residuárias, prevê-se a ampliação da escala dos experimentos, do nível de bancada para planta piloto.

## REFERÊNCIAS

- 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.
- American Public Health Association (APHA) (2005). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington, DC, USA, 21ª ed.
- BRADFORD-HARTKE, Z.; LANT, P.; LESLIE, G. (2012). “*Phosphorus recovery from centralised municipal water recycling plants*”. Chemical Engineering Research and Design, v. 90, n. 1, p. 78–85.
- CORDEIRO, C.M.M., HINCKE, M.T. (2011) “*Recent patents on eggshell: shell and membrane applications*”. Recent Patents on Food, Nutrition & Agriculture, v. 3, p. 1–8.
- CORDELL, D., DRANGERT, J.O., WHITE, S. (2009). “*The story of phosphorus: Global food security and food for thought*”. Global Environment Change 19, 292–305.
- CORNEL, P.; SCHAUM, C. (2009). “*Phosphorus recovery from wastewater: needs, techniques and costs*”. Water Science and Technology, v. 59, p. 1069-1076.
- DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D. B. (2005). *Métodos e Técnicas de Tratamento de Água*. 2ª ed. São Carlos: RiMa.
- 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, v. 67, n. 8, p. 766–778.

KÖSE, T. E.; KIVANÇ, B. (2011). "Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell". Chemical Engineering Journal, v. 178, p. 34–39.

METCALF & EDDY (2014). *Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery*. 5<sup>a</sup> ed. Nova York: McGraw-Hill Education.

MILLER, R.W; DONAHUE, R.L. (1990) *Soils. An Introduction to Soils and Plant Growth*. 6<sup>th</sup> ed. Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall.

OLIVEIRA, M.; ARAÚJO, A.; AZEVEDO, G.; PEREIRA, M.F.R.; NEVES, I.C.; MACHADO, A.V. (2015). "Kinetic and equilibrium studies of phosphorous adsorption : Effect of physical and chemical properties of adsorption agent". Ecological Engineering, v. 82, p. 527–530.

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, v. 178, p. 419–428, 2018.

PENG, L.; DAI, H.; WU, Y.; PENG, Y.; LU, X. (2018). "A comprehensive review of phosphorus recovery from wastewater by crystallization processes". Chemosphere, v. 197, p. 768–781.

TARAYRE, C.; DE CLERCQ, L.; CHARLIER, R.; MICHELS, E.; MEERS, E.; CAMARGO-VALERO, M.; DELVIGNE, F. (2016) "New perspectives for the design of sustainable bioprocesses for phosphorus recovery from waste". Bioresource Technology, v. 206, p. 264–274.

TIAN, X.; WANG, G.; GUAN, D.; LI, J.; WANG, A.; YU, Z.; CHEN, Y.; ZHANG, Z. (2016). "Reverse osmosis brine for phosphorus recovery from source separated urine". Chemosphere, v. 165, p. 202–210.

VAN VUUREN, D.P.; BOUWMAN, A.F.; BEUSEN, A.H.W. (2010). "Phosphorus demand for the 1970-2100 period: A scenario analysis of resource depletion". Global Environmental Change, v. 20, p. 428-439.

VERSTRAETE, W., VAN DE CAVEYE, P., DIAMANTIS, V. (2009). "Maximum use of resources present in domestic "used water"". Bioresource Technology 100 (23), 5537–5545.

YUAN, Z.; PRATT, S.; BATSTONE, D. J. (2012). "Phosphorus recovery from wastewater through microbial processes". Current Opinion in Biotechnology, v. 23, n. 6, p. 878–883.