



Fundação Universidade Federal do ABC

Pró reitoria de pesquisa

Av. dos Estados, 5001, Santa Terezinha, Santo André/SP, CEP 09210-580

Bloco L, 3ºAndar, Fone (11) 3356-7617

iniciacao@ufabc.edu.br

Projeto de Iniciação Científica submetido  
para avaliação no Edital: 04/2022.

**Título do projeto:** Remoção e recuperação de fósforo de efluentes utilizando cascas de ovos: protótipo de filtro, avaliação da ecotoxicidade e viabilidade como fertilizante

**Palavras-chave do projeto:** adsorção, economia circular, eutrofização, reaproveitamento de resíduos, recuperação de recursos, tratamento de esgotos

**Área do conhecimento do projeto:** Saneamento Ambiental

## Sumário

<b>1 Resumo</b>	<b>3</b>
<b>2 Introdução e Justificativa</b>	<b>4</b>
<b>3 Objetivos</b>	<b>7</b>
<b>3.1. Objetivos específicos</b>	<b>7</b>
<b>4 Metodologia</b>	<b>8</b>
<b>5 Viabilidade</b>	<b>11</b>
<b>6 Cronograma de atividades</b>	<b>11</b>
<b>Referências</b>	<b>12</b>

## 1 Resumo

Há duas problemáticas de grande relevância associadas ao fósforo (P) atualmente: a eutrofização de ambientes aquáticos devido ao lançamento de efluentes ricos em P; bem como à escassez do P para fins agrícolas, devido à crescente exploração de suas fontes naturais. Assim, é evidente a urgência de tecnologias que permitam a remoção e recuperação do P, retirando seu excesso dos efluentes ao mesmo tempo que aumentam sua disponibilidade para uso humano, em um contexto de economia circular, para sanar as problemáticas envolvendo esse recurso. Dentre as técnicas de captura de P de efluentes sanitários, a mais eficiente é a adsorção. Em estudos recentes, substratos à base de cascas de ovos permitiram a remoção de 90% do P de efluentes via adsorção em ensaios em batelada. Isso demonstra o potencial desse substrato como uma alternativa de baixo custo e eficiente para o tratamento terciário de efluentes. Apesar dos bons resultados, não há trabalhos que proponham o desenvolvimento de um filtro com tal substrato para implementação em estações de tratamento de esgotos (ETEs). Assim, o presente projeto pretende desenvolver um protótipo de filtro tendo como recheio substrato à base de cascas de ovos com vistas à remoção e ao reaproveitamento de P de efluente sanitário. Além disso, será avaliada a ecotoxicidade desse adsorvente após os ensaios e seu potencial como fertilizante agrícola. Inicialmente, serão conduzidos ensaios em batelada para determinar as melhores condições de adsorção de P pelo substrato, variando o pH da solução e a granulometria do material filtrante, e comparar o potencial de cascas de ovo calcinadas e não calcinadas como adsorventes, além de ensaios de coluna com o filtro desenvolvido com o material estudado para avaliar sua possível viabilidade para o tratamento terciário de efluentes. A ecotoxicidade do substrato será avaliada por teste *avoidance* com minhocas e seu potencial como fertilizante será testado por meio de sua incorporação no plantio de rabanetes, para se estudar a recuperação e reciclagem do P. Os ensaios serão conduzidos em triplicata e será realizado tratamento estatístico dos dados.

## 2 Introdução e Justificativa

O fósforo (P) é um elemento fundamental à vida e a diversas atividades humanas, bem como tem grande importância na nutrição de animais e plantas, sendo essencial ao desenvolvimento dessas formas de vida. O fósforo está presente em quase todos os ambientes naturais, na forma de fosfatos e associado a variadas moléculas. Entretanto, suas fontes utilizáveis são limitadas (CORDELL et al., 2009; VIEIRA, 2010; THOSS, 2017).

As principais fontes de extração de fósforo são rochas ricas em fosfatos, que são extraídas principalmente de regiões costeiras, sendo que a maior parte das reservas mundiais de rochas fosfóricas encontram-se no Marrocos, cerca de 75% (CORDELL et al., 2009; HEUER et al., 2017).

O uso mais comum desse elemento pela indústria é no setor agrícola, na forma de fertilizantes. A demanda por fertilizantes à base de P teve um crescimento exponencial nas últimas décadas, devido ao aumento da população e, consequentemente, da maior produção de alimentos (WITHERS et al., 2015). Entretanto, devido à crescente escassez das fontes minerais de P, o controle do uso desse recurso faz-se necessário, bem como a urgência por tecnologias que permitam a reciclagem do P e sua obtenção por vias alternativas à mineração de rochas (RODRIGUES et al., 2016).

Outra problemática associada a esse elemento é a eutrofização. O uso excessivo de fertilizantes à base de fosfatos, bem como os rejeitos industriais e efluentes sanitários ricos em P, aumentam a disponibilidade desse nutriente nos ambientes naturais, cuja destinação final são os corpos hídricos, nos quais se acumula e acelera o efeito de eutrofização (ULRICH et al., 2016; LIU et al., 2022).

A eutrofização é o fenômeno de aumento da biomassa de produtores primários em um ambiente aquático, em função do aumento da disponibilidade de nutrientes (nitrogênio e fósforo) (SCHINDLER, 2012; LE MOAL et al., 2019). Há diversas consequências associadas à eutrofização, tais como: a depleção nos níveis de oxigênio dissolvido na água, mortandade de animais aquáticos, perda de biodiversidade, entupimento de bombas hidráulicas, emissão de gases de efeito estufa, entre outras (SMITH & SCHINDLER, 2009; WEST et al., 2015; HUISMAN et al., 2018).

A remoção do P e de outros nutrientes por meio do tratamento terciário de efluentes é, portanto, uma etapa fundamental a ser adotada em Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Infelizmente, o tratamento de esgotos sanitários no Brasil é muito defasado, apenas cerca de 68,8% de todo o esgoto coletado é tratado e nem sempre é levada em consideração a remoção de nutrientes por tratamento terciário (ZINATO & GUIMARÃES, 2017).

A retirada de P dos esgotos pode ser realizada por métodos físicos, químicos e biológicos. A remoção física se dá por meio de técnicas como osmose reversa e

eletrodiálise, que apresentam custo elevado e baixa eficiência (LEE et al., 2022). A remoção química, feita por precipitação do fósforo pela reação com aditivos, também apresenta custos elevados, além de risco de contaminação secundária (MORSE et al., 1998). A remoção biológica pode ser feita por diversas técnicas, como lodos ativados ou sistemas de alagados construídos, mas estas muitas vezes exigem áreas grandes para instalação (VYMAZAL & KRÖPFLOVÁ, 2008; MAÑAS et al., 2012). Das técnicas adotadas para remoção do fósforo dos efluentes, a adsorção é a mais indicada e apresenta níveis de remoção elevados, na ordem de 96% (SHI et al., 2019; LIU et al., 2022).

Diferentes materiais são propostos e testados para o desenvolvimento de substratos voltados à adsorção de nutrientes, como o fósforo. Jensen et al. (2022), por exemplo, realizaram experimentos com diferentes materiais ricos em cálcio para avaliar sua capacidade como adsorventes de P. Obtiveram o melhor resultado de adsorção de P com areia sílica e calcita, observando capacidades de adsorção máxima de 35,1 mg P g<sup>-1</sup> e 34,2 mg P g<sup>-1</sup>, respectivamente. Vieira et al. (2019) conduziram testes de adsorção de ortofosfato em substrato à base de conchas de moluscos marinhos da espécie *Venerupis pullastra* e obtiveram resultados de remoção de P na ordem de 98% para solução sintética de fósforo e 91% para efluente real. Ainda, remoções bastante satisfatórias de P (acima de 90%) foram obtidas utilizando cascas de ovos calcinadas a 800 °C em estudos conduzidos por Abdullah et al. (2023) e Lee et al. (2022).

Além de amenizar o problema da eutrofização, o uso de substratos alternativos para adsorção de fósforo no tratamento de efluentes ainda propicia sua inserção em um contexto de economia circular, por meio do uso dos substratos ricos em P para outras atividades, como, por exemplo, a agricultura, permitindo o reaproveitamento do P como fertilizante agrícola. Ressalta-se que o P reciclado é mais sustentável do que o extraído de rochas, além de seus custos de produção interna serem bem menores que os custos dos impactos externos causados pela mineração, sendo vantajoso tanto ambiental como economicamente (WITHERS, 2019).

Define-se economia circular como “um modelo regenerativo, no qual o desperdício de recursos e as perdas de energia são minimizados pelo estreitamento dos ciclos dos materiais, por meio da reutilização, reforma e reciclagem de recursos” (GEISSDOERFER et al., 2017, p. 759). A economia circular é uma das palavras-chave ao se pensar o desenvolvimento sustentável, sendo de fundamental importância para a integração dos aspectos ambientais, econômicos e sociais das atividades humanas, tanto no setor primário quanto no secundário, e para garantir a preservação dos recursos naturais e operações econômicas para as futuras gerações (SMOL, 2019).

Apesar dos resultados promissores dos estudos quanto ao uso de cascas de ovos como substrato para a adsorção de P, não há trabalhos na literatura que se propuseram a elaborar um filtro com os substratos estudados para o tratamento terciário de esgotos sanitários, com enfoque na remoção de P. Assim, o presente projeto pretende contribuir com o desenvolvimento de tal tecnologia e estudar sua viabilidade para a remoção e recuperação de P de efluentes.

É possível notar que testes com cascas de ovos para adsorção de P de soluções e efluentes se mostraram promissores, entretanto todos conduziram experimentação com as cascas de ovo calcinadas, não havendo testes com as mesmas sem tal etapa de beneficiamento. Essa é uma preocupação no contexto de eficiência energética e economia de eletricidade para o beneficiamento do substrato para uso no filtro, uma vez que as altas demandas por energia elétrica, em sua maioria oriundas da queima de combustíveis fósseis, contribuem para uma grande pressão ambiental, além de gerar problemas relacionados à emissão de gases, como poluição do ar e mudanças climáticas (PARAMATI et al., 2022).

### 3 Objetivos

Remover e recuperar o fósforo de efluentes sanitários utilizando cascas de ovos através do desenvolvimento de um protótipo de filtro, com avaliação da ecotoxicidade do substrato e seu reaproveitamento como fertilizante.

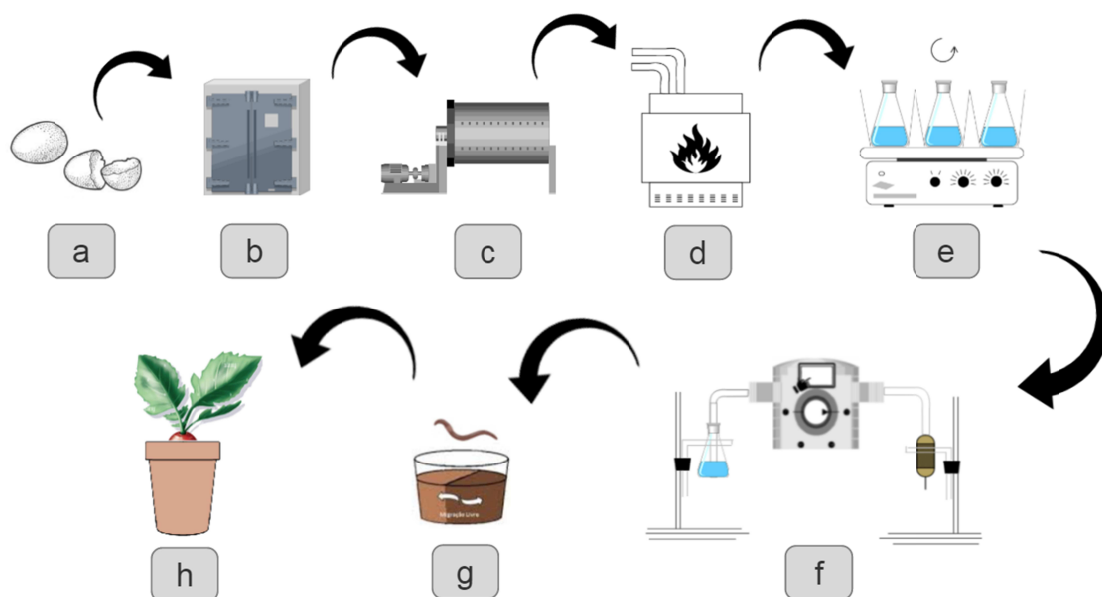
#### 3.1. Objetivos específicos

- Caracterizar os substratos por meio de Espectroscopia de Difração em Raios-X;
- Comparar a capacidade de adsorção de P das cascas de ovo calcinada e não calcinada;
- Avaliar a influência do pH e da granulometria na adsorção de P pelo substrato;
- Comparar a capacidade de remoção de fósforo do filtro entre a solução sintética e efluente de ETE;
- Avaliar a ecotoxicidade do substrato por meio de teste *avoidance* com minhocas;
- Testar o potencial do substrato rico em P para o cultivo de rabanete (*Raphanus sativus L.*).

## 4 Metodologia

O estudo será conduzido em 5 etapas principais, a saber: **(1) Preparo e caracterização do substrato**; **(2) Ensaios em batelada** - para definição das melhores condições operacionais (pH, granulometria e calcinação e não calcinação do substrato); **(3) Ensaios em coluna** - desenvolvimento do protótipo do filtro; **(4) Ecotoxicidade do substrato** - por meio dos ensaios com minhocas; **(5) Recuperação de P** - por meio do uso do substrato rico em P, após os testes, como fertilizante no cultivo de rabanetes.

**Figura 1.** Esquema das etapas experimentais: **(a)** coleta e limpeza das cascas de ovo; **(b)** secagem das cascas em dessecador; **(c)** moagem das cascas em moinho de ágata; **(d)** calcinação de uma parte das cascas de ovo em forno de mufla; **(e)** testes em batelada em mesa agitadora; **(f)** ensaios de filtragem em coluna; **(g)** teste de ecotoxicidade *avoidance* com minhocas; **(h)** plantio de rabanetes fertilizados com o substrato.



Fonte: autoria própria, pelo software SmartDraw.

### Etapa 1 - Preparo e caracterização do substrato

Os ovos serão obtidos no comércio local. As cascas serão lavadas com água corrente e depois com água ultrapura. As cascas serão secas a 105°C por 24 h e, em seguida, maceradas em moinho de ágata no Laboratório de Análises Ambientais da UFABC. Parte das cascas serão calcinadas a 800 °C, conforme Lee et al. (2022). Para a caracterização do substrato (determinação de sua constituição mineralógica) será



realizada análise por espectroscopia de difração em raios-x na Central Experimental Multiusuário da UFABC.

## **Etapa 2 - Ensaios em batelada**

Os ensaios em batelada terão como objetivo a otimização das condições operacionais com vistas à remoção de P (pH, granulometria e calcinação e não calcinação do substrato).

Será preparada uma solução sintética com concentração conhecida de P. Para tal, serão dissolvidos 500 mg de hidrogenofosfato de potássio em 1 litro de água deionizada. As concentrações serão ajustadas para simular um efluente sanitário.

Para avaliar a influência do pH da solução na adsorção de P, o pH da solução será ajustado pela adição de HCl e NaOH diluídos, e o mesmo será submetido ao tratamento com o substrato. Os valores de pH adotados para o experimento irão variar de 3 a 8 e os dados coletados serão analisados para se avaliar o pH que resulta no maior desempenho de adsorção.

Os testes serão realizados em triplicata para cada condição. O teor de P do efluente dos filtros será analisado pelo método de determinação 4500P do *Standard Methods* (APHA, 2012).

## **Etapa 3 - Ensaios em coluna**

Os ensaios em coluna em escala de bancada serão realizados utilizando tubos de PVC de meia polegada e CAPs os quais serão preenchidos com os substratos a serem testados, a fim de desenvolver o protótipo do filtro de casca de ovos. A solução sintética de P, bem como efluente de uma ETE serão passados pelos filtros mediante uso de uma bomba peristáltica. Os testes serão realizados em triplicata para cada condição. O teor de P do efluente dos filtros será analisado pelo método de determinação 4500P do *Standard Methods* (APHA, 2012).

## **Etapa 4 - Ecotoxicidade com minhocas (*avoidance*)**

Amostras do substrato serão coletadas e dispostas em metade de um recipiente preenchido com solo. A outra metade não conterá as cascas de ovo. Em seguida, 10 minhocas serão colocadas no meio da interface entre os solos “puro” e fertilizado com o adsorvente e mantidas no ambiente por 48 h. Após esse período, será observado o número de minhocas em cada porção de solo para determinar se o substrato apresenta ecotoxicidade.

Minhocas e outros invertebrados são bastante sensíveis à ecotoxicidade do ambiente e, por isso, tendem a evitar a porção de solo que apresente essa

característica. Caso 90% das minhocas tenham evitado a porção de solo tratada com o adsorvente, isso é indicativo de que a ecotoxicidade do substrato é desfavorável (NATAL-DA-LUZ, 2009). Os testes serão conduzidos em triplicata, considerando o branco, que não receberá o substrato, apenas o solo.

#### **Etapas 5 - Recuperação de P para plantio de rabanete**

A fim de avaliar o potencial do substrato como fertilizante, será realizado o plantio de sementes de rabanete em solo contendo uma quantidade de adsorvente rico em P (após os ensaios). Os ensaios serão conduzidos em triplicata. Serão avaliados os seguintes parâmetros: altura das plantas, comprimento das raízes e massa seca. Será feito comparativo com solo sem adição de substrato (Controle).

## 6 Cronograma de atividades

## Referências

- ABDULLAH, N.H. et al. **Phosphorus Removal from Aqueous Solution by Using Calcined Waste Chicken Eggshell: Kinetic and Isotherm Model**. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, v. 13, n. 2, p. 129-1442, 2023.
- APHA; AWWA; WEF. 2012. **Method 4500P B. Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater**. 22 a ed. Washington: Publication Office American Public Health Association.
- CORDELL, D.; DRANGERT, J.O.; WHITE, S. **The story of phosphorus: Global food security and food for thought**. *Global Environmental Change*, v. 19, pp. 292-305, 2009.
- GEISSDOEFER, M.; SAVAGET, P.; BOCKEN, N., & HULTINK, E. **The Circular Economy – A new sustainability paradigm?**. *Journal of Cleaner Production*, v. 143, pp. 757-768, 2017.
- HEUER, S.; GAXIOLA, R.; SCHILLING, R.; HERRERA-ESTRELLA, L.; LÓPEZ-ARREDONDO, D.; WISSUWA, M.; DELHAIZE, E.; ROUACHED, H. **Improving phosphorus use efficiency: a complex trait with emerging opportunities**. *The Plant Journal*, v. 90, 5, pp. 868-885, 2017.
- HUISMAN, J.; GEOFFREY, A.C.; PAERL, H.W.; IBELINGS, B.W.; VERSPAGEN, J.M.H.; VISSER, P.M.. **Cyanobacterial blooms**. *Nature Reviews Microbiology*, v. 16, n. 8, p. 471–483, 2018.
- JENSEN, S. M.; SOHOEL, H.; BLAIE, F.H.; BRIX, H.; ARIAS, C.A. **The Effect of Sol-Gel Coatings on the Phosphorus (P) Adsorption Capacity of Calcareous Materials for Use in Water Treatment**. *Water*, v. 14, n. 1, p. 3-16, 2021.
- LEE, J.I.; KIM, J.N.; YOO, S.C.; JHO, E.H.; LEE, C.G.; PARK, S.J. **Restoring phosphorus from water to soil: Using calcined eggshells for P adsorption and subsequent application of the adsorbent as a P fertilizer**. *Chemosphere*, v. 287, pp. 132267, 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.
- LIU, B.; GAI, S.; LAN, Y.; CHENG, K.; YANG, F. **Metal-based adsorbents for water eutrophication remediation: A review of performances and mechanisms**. *Environmental Research*, v. 212, p. 113353, 2022.
- LIU, J.; GU, W.; LIU, Y.; ZHANG, C.; LI, W.; SHAO, D. **Dynamic characteristics of net anthropogenic phosphorus input and legacy phosphorus reserves under high human activity - A case study in the Jiangnan Plain**. *Science of The Total Environment*, v. 836, p. 155287, 2022.
- MAÑAS, A. SPÉRANDIO, M.; DECKER, F.; BISCANS, B. **Location and chemical composition of microbially induced phosphorus precipitates in anaerobic and aerobic granular sludge**. *Environmental Technology*, v. 33, n. 19, p. 2195–2209, 2012.

NATAL-DA-LUZ, T.; DOMENE, X.; SCHEFFCZYK, A.; SOUZA, J.P. **Earthworm Avoidance Tests**. Ecotoxicological Characterization of Waste, p. 191–196, 2009.

PARAMATI, S. R.; SHAHZAD, U.; DOĞAN, B. **The role of environmental technology for energy demand and energy efficiency: Evidence from OECD countries**. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v. 153, p. 111735, 2022.

RODRIGUES, M.; PAVINATO, P.S.; WITHERS, P.J.A.; TELES, A.P.B.; HERRERA, W.F.B. **Legacy phosphorus and no tillage agriculture in tropical oxisols of the Brazilian savanna**. Science of Total Environment, v. 542, pp. 1050-1061, 2016.

SCHINDLER, D. W. **The dilemma of controlling cultural eutrophication of lakes**. Proceedings of the Royal Society, 279, pp. 4322-4333, 2012.

SHI, W., et al. **Enhanced phosphate removal by zeolite loaded with Mg-Al-Laternary (hydr)oxides from aqueous solutions: performance and mechanism**. Chemical Engineering Journal, v. 357, pp. 33–44, 2019.

SMITH, V. H. & SCHINDLER, D. W. **Eutrophication science: where do we go from here?**. Trends in Ecology & Evolution, vol. 24, no. 4, p. 201-207, 2019.

SMOL, M. **The importance of sustainable phosphorus management in the circular economy (CE) model: the Polish case study**. Journal of Material Cycles and Waste Management, v. 21, pp. 227-238, 2019.

THOSS, V. **Phosphorus is vital for life on Earth – and we're running low**. The Conversation, 2017. Disponível em: <<https://theconversation.com/phosphorus-is-vital-for-life-on-earth-and-were-running-low-74316>>. Acesso em: 03/06/2022.

ULRICH, A.E.; MALLEY, D.F.; WATTS, P.D. **Lake Winnipeg Basin: Advocacy, challenges and progress for sustainable phosphorus and eutrophication control**. Science of The Total Environment, v. 542, pp. 1030-1039, 2016.

VIEIRA, M.S. **Bioquímica do fósforo**. In: Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre/RS, 2010. Disponível em: <[https://www.ufrgs.br/lacvet/restrito/pdf/fosforo\\_marcia.pdf](https://www.ufrgs.br/lacvet/restrito/pdf/fosforo_marcia.pdf)>

VYMAZAL, J.; KRÖPFELOVÁ, L. **Nitrogen and phosphorus standing stock in *Phalaris arundinacea* and *Phragmites australis* in a constructed treatment wetland: 3-year study**. Archives of Agronomy and Soil Science, v. 54, n. 3, p. 297–308, 2008.

WEST, W. E.; CREAMER, K. P.; JONES, S. E. **Productivity and depth regulate lake contributions to atmospheric methane**. Limnology and Oceanography, v. 61, n. S1, p. S51–S61, 2015.

WITHERS, P.J.A.; ELSER, J.J.; HILTON, J.; OHTAKE, H.; SCHIPPER, W.J.; VAN DIJK, K. **Greening the global phosphorus cycle: how green chemistry can help achieve planetary P sustainability**. Green Chemistry, v. 17, pp. 2087-2099, 2015.

WITHERS, P.J.A. **Closing the phosphorus cycle**. Nature Sustainability, v. 2, pp. 1001–1002, 2019. DOI: 10.1038/s41893-019-0428-6.

ZINATO, T.M.C.; GUIMARÃES, M.M. **Estudo sobre a utilização de wetlands construídas para tratamento de águas residuárias no Brasil**. In: VIII Congresso Brasileiro de Gestão Ambiental, Campo Grande/MS, 2017.