

## SUSTENTABILIDADE NO USO DE FÓSFORO: UMA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA COM FOCO NA SITUAÇÃO ATUAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

Isabela T. M. Sasabuchi<sup>a</sup>, Kamille S. Krieger<sup>a</sup>, Renan S. Nunes<sup>a</sup>, Amanda C. Ferreira<sup>a</sup>, Gabriela T. M. Xavier<sup>a</sup>, Alessandro L. Urzedo<sup>a</sup>, Wagner A. Carvalho<sup>a</sup> e Pedro S. Fadini<sup>b,\*</sup> 

<sup>a</sup>Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, 09210-580 Santo André – SP, Brasil

<sup>b</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, 13565-905 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 06/05/2022; aceito em 06/09/2022; publicado na web em 05/12/2022

SUSTAINABILITY IN PHOSPHORUS USE: A BIBLIOGRAPHIC REVIEW FOCUSING ON THE CURRENT SITUATION IN THE STATE OF SÃO PAULO, BRAZIL. Phosphorus is a non-renewable element essential for the existence of life and also for food security. This resource has the property of limiting plant growth, becoming a fundamental part of agricultural production. On the other hand, when this element is present in high concentrations in aquatic environments, it can start a phenomenon called eutrophication, which causes a series of changes in biological succession processes and strongly negative impacts on species' biodiversity and wealth. In this context, this work aimed, from an extensive bibliographical review, to gather strategic and essential information related to phosphorus sustainability, provoking a reflection regarding scenarios that involve this indispensable nutrient, focusing on the current situation of the State of São Paulo, Brazil, an important case study, both for the Brazilian and international scenario, by a gathering of data on the current situation of two of the main watersheds in the corresponding region. Relevant technologies used for phosphorus removal in eutrophicated environments are also addressed. Finally, the possibility of reusing the nutrients present in eutrophicated water bodies as an alternative source of phosphate fertilizer for agriculture is demonstrated.

Keywords: nutrients; eutrophication; water scarcity; food production; wastewater treatment.

### INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento do grupo 15 (família do nitrogênio), com função fundamental e insubstituível na existência da vida.<sup>1</sup> Esse elemento químico é essencial para os seres vivos, pois está presente na forma de ésteres fosfóricos, na molécula de ácido desoxirribonucleico (DNA), ácido ribonucleico (RNA), adenosina trifosfato (ATP), adenosina difosfato (ADP) e em diversas outras biomoléculas e processos metabólicos necessários à manutenção da vida,<sup>2,3</sup> o que justifica e ampara uma discussão sobre a necessidade de sustentabilidade no uso desse elemento essencial para a manutenção da vida em nosso planeta.<sup>4</sup>

Atualmente existem duas problemáticas envolvendo o fósforo: (a) o esgotamento desse recurso, previsto para ocorrer ainda neste século devido à extração ineficiente e predatória de suas fontes naturais; e (b) a sua presença em quantidades excessivas e eutrofizantes nos corpos hídricos, devido ao descarte de efluentes sanitários não tratados ou tratados de maneira insatisfatória, causando danos ambientais de grande magnitude.

A pouca disponibilidade de processos viáveis para a remoção e recuperação de fósforo de efluentes sanitários e corpos hídricos, em associação ao escasso incentivo legal para tal remoção, resulta em perdas significativas desse recurso precioso, ao mesmo tempo em que danos ambientais causados pelo seu aporte inadequado em corpos hídricos se intensifica. Nesse sentido, a presente revisão possui como objetivo principal estimular uma reflexão acerca do cenário no qual atua este nutriente indispensável, focando a situação atual do Estado de São Paulo, Brasil.

Para isso, o trabalho está organizado de forma a apresentar a questão, nesta presente Introdução (1), enquanto que a seção (2) traz informações gerais relacionadas ao uso e importância do fósforo, contextualizando sua importância e principais formas de extração e

aplicação em larga escala; a seção (3) aborda os principais problemas causados pelo manejo predatório desse recurso; a seção (4) expõe a situação atual nas duas principais bacias hidrográficas do Estado de São Paulo; e a seção (5) finaliza a discussão com informações sobre os avanços mais recentes da literatura acerca da economia circular e sustentabilidade no uso de fósforo, abordando temáticas como tecnologias e estratégias recentes para minimizar os problemas abordados nas seções anteriores.

### ASPECTOS GERAIS DO USO DE FÓSFORO

#### Informações gerais

O fósforo não é encontrado na natureza na forma livre, não é estável como gás devido à sua reatividade e é um elemento essencial à vida. Na atmosfera, ele é detectado somente adsorvido em partículas de matéria, com remoção rápida por processos de precipitação, de maneira que sua existência nesse meio é diminuta e não relevante enquanto via de transporte.<sup>5</sup> A transferência física do elemento entre ecossistemas é reduzida, em contraste aos ciclos do carbono e do nitrogênio, que são auxiliados fortemente pela biota.<sup>1</sup>

Todavia, nos demais ecossistemas, o fósforo se apresenta em diversas formas, solúveis e/ou insolúveis. As solúveis, também chamadas de formas inorgânicas, são caracterizadas pela presença de íons livres de ortofosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ), que são substâncias fosfáticas acessíveis às plantas. Já o fósforo insolúvel abrange os tipos orgânico, adsorvido e mineral, que juntos constituem as formas predominantes desse recurso.<sup>5</sup> O P orgânico, menos biodisponível nos solos, é descrito por grupos de ortofosfato ligados a moléculas orgânicas, sendo assim muitos oriundos da matéria orgânica de seres vivos, com possibilidade de ser parcialmente solubilizado por microrganismos no decorrer do processo de mineralização.<sup>6</sup> Enquanto isso, o tipo adsorvido possui os íons de ortofosfato adsorvidos em partículas presentes no ambiente, como os óxi-hidróxidos de ferro,

\*e-mail: psfadini@ufscar.br

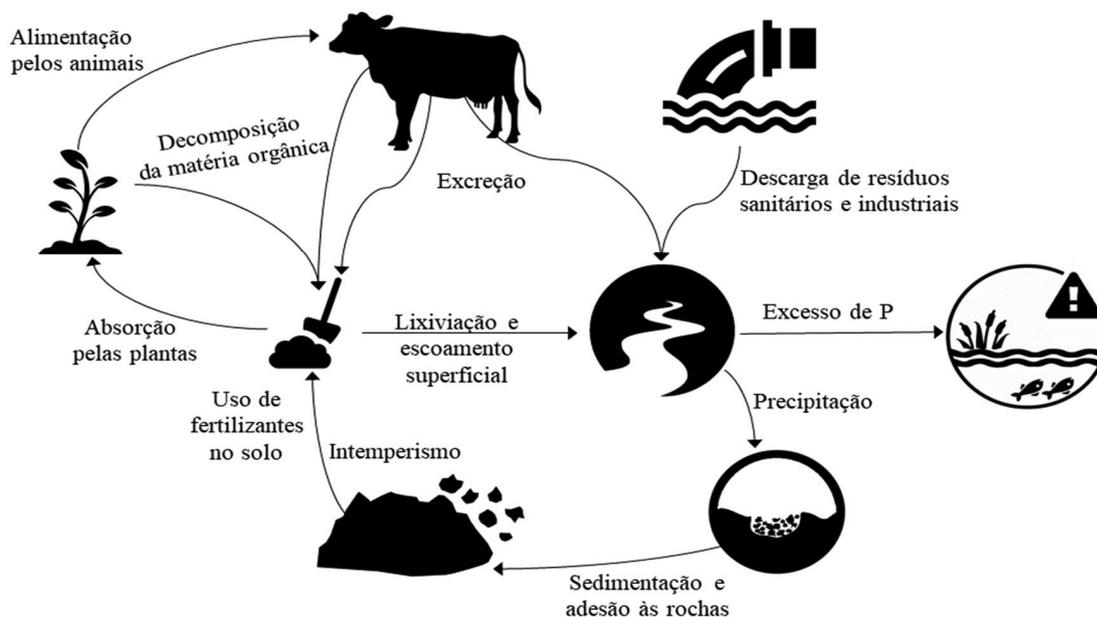


Figura 1. Ciclo do fósforo

por exemplo. Em relação ao fósforo mineral, pode-se dizer que sua grande maioria está presente em rochas do tipo sedimentar.<sup>5</sup>

O ciclo biogeoquímico natural do fósforo (Figura 1) é marcado pela recirculação e balanço do elemento na litosfera e hidrosfera,<sup>7</sup> onde sua mobilidade ocorre entre rochas, sedimentos, água e organismos. A movimentação natural deste elemento, ocorre a partir de dois principais processos, que levam tempos diferentes para serem concluídos. O ciclo que se dá de forma totalmente terrestre possui tempo de magnitude de  $10^{-2}$  a  $10^9$  anos e, o mais longo, que ocorre de forma terrestre e marinha, varia entre  $10^7$  a  $10^9$  anos.<sup>1,5,6</sup>

Processos de intemperismo são responsáveis pelo lançamento de íons de fosfato e outros minerais, a partir de rochas fosfáticas, para o solo e para a água. O P inorgânico recebido pelos solos pode ser absorvido pelas raízes das plantas, sendo assimilado posteriormente pelos animais durante a alimentação. Nesse caso, o nutriente tende a voltar para os solos por meio dos excrementos desses animais e pela decomposição da biota, permitindo a reciclagem do elemento diversas vezes antes da sua remoção para outro ambiente.<sup>5</sup>

Entretanto, por fatores como a mineralização, erosão e descarga de resíduos, o fósforo acaba atingindo as águas, em um ciclo considerado praticamente unidirecional, devido sua cinética extremamente lenta. No oceano, o elemento se encontra em duas formas: dissolvido, ou agregado à material particulado. Quando particulado, o P se encontra majoritariamente como sedimentos no fundo do oceano e é retornado à terra a partir de correntes. Já a porção que se encontra dissolvida é absorvida por fitoplânctons e plantas aquáticas, o que faz com que a concentração de fósforo dissolvido, ou inorgânico, seja quase nula. Quando esses organismos morrem, os nutrientes (que se encontram em forma orgânica) são acumulados no fundo e eventualmente transportados até a costa terrestre, resultando em uma nova formação de rochas fosfáticas, pela diagênese. Esse processo é muito demorado, levando de  $10^8$  a  $10^9$  anos para acontecer.<sup>1,5</sup>

Dentro do ecossistema aquático, um processo importante é o mecanismo de regulação da concentração de fosfato na coluna de água, que varia com a concentração de oxigênio dissolvido, que por sua vez tem papel controlador na relação do par redox Fe(II)/Fe(III) com a biodisponibilidade de fósforo. Tal acoplamento dos ciclos biogeoquímicos do oxigênio, ferro e fósforo são determinantes no controle da produtividade primária de ecossistemas aquáticos, ao gerir a associação de fosfato com óxi-hidróxidos de Fe(III), responsáveis

por formar um produto com baixa solubilidade, depositado nas camadas mais profundas (hipolímnio).<sup>6</sup>

Na região do hipolímnio, com baixa concentração de oxigênio, é possível caracterizar o ferro como receptor de elétrons. Como consequência, óxi-hidróxidos de Fe(II) são gerados. Devido a maior solubilidade das espécies química de fósforo e Fe(II) em comparação às formadas com Fe(III), tem lugar a liberação de  $PO_4^{3-}$ , que migra para a zona eufótica. O mecanismo existente se dá como uma bomba de fósforo que controla a fertilização da zona de água superficial, onde ocorre a fotossíntese, e regula a quantidade de fosfato entre a coluna de água e os sedimentos. A reciclagem do nutriente ocorre naturalmente repetidas vezes entre as áreas citadas, uma vez que o  $O_2$  gerado na fotossíntese irá oxidar o Fe(II) até Fe(III) e ele irá remover o P da zona eufótica, controlando naturalmente a produtividade primária, ou seja, a conversão do fósforo inorgânico em orgânico, em um processo que dá origem à vida e ao fluxo de massa e energia ao longo da cadeia trófica. Nesse ponto, é importante entender que a retenção de P pelos óxi-hidróxidos de Fe(III) na região sedimentar origina um reservatório de fosfato.<sup>6</sup> Entretanto, quando o fósforo existe em grande concentração em função de lançamentos impactantes e de origem antrópica, o processo de controle descrito não é mais eficiente, resultando em uma proliferação acelerada de algas e macrófitas aquáticas. A alta concentração de fósforo desencadeia o desenvolvimento exacerbado das algas, além de um fenômeno conhecido como eutrofização que, promove alterações significativas nos processos de sucessão biológica, acarretando no estabelecimento de uma riqueza e biodiversidade de espécies muito diferente da original.<sup>8</sup>

Com o processo de urbanização, surgiu a necessidade da implantação de sistemas de coleta e tratamento de esgotos, cujos efluentes líquidos tratados, possuem como destino os lagos, rios e por fim, o oceano. Essas águas residuais carregam uma elevada quantidade de fósforo por conta de seu grande volume e pela frequente ineficiência das estações de tratamento, no que diz respeito à remoção de nutrientes. Além disso, devido a intensificação das atividades do setor agrícola, a reposição natural de fósforo no solo deixou de ser temporalmente satisfatória, por volta da metade do século XIX.<sup>7</sup> Assim, sendo insuficiente a reciclagem natural de fósforo pela matéria orgânica inserida no próprio solo, houve a necessidade do uso de fertilizantes fosfatados produzidos a partir de rochas fosfáticas.

Dessa maneira, com a interferência humana, por um lado se iniciaram acentuadas extrações do mineral e por outro se intensificou o descarte dos dejetos orgânicos em corpos hídricos.<sup>9</sup>

Desse modo, pela via do sistema global de alimentação, o fluxo de P influenciado de forma antrópica e antropológica possui um volume cerca de três vezes superior ao fluxo natural. É preciso notar também que existem perdas significativas do fósforo no processo associado à nutrição humana, sendo que somente cerca de 16% do fósforo mineral extraído é efetivamente consumido.<sup>5</sup> Devido aos processos de erosão, lixiviação da terra de cultivo e geração de resíduos alimentares.

### Importância e aplicações do fósforo

O fósforo é um elemento limitante no crescimento e desenvolvimento de toda a flora e também é imprescindível para o crescimento de micro-organismos responsáveis pela estabilização da matéria orgânica.<sup>10</sup> Contudo, ao contrário de outros elementos essenciais, como por exemplo o nitrogênio, para a produção de alimentos, o mesmo ainda não recebe a atenção necessária para prevenir a sua escassez.<sup>7</sup> O fósforo elementar é essencial na constituição dos componentes vitais da célula, a exemplo das membranas celulares fosfolipídicas, da ferramenta de transferência energética intracelular que é a ATP, e do DNA e RNA pela ligação de fosfodiéster entre nucleotídeos.<sup>5,6,11,12</sup> Além disso, a deficiência de P desencadeia o surgimento de uma coloração azul-verde nas folhas, além de fraqueza e retardamento de crescimento na flora. No caso da fauna, ocorre diminuição da taxa de desenvolvimento e, pelo fato do fosfato de cálcio compor ossos e dentes, esses seres vivos sofrem com estrutura óssea quebradiça na carência de fósforo.<sup>11</sup>

Por ser um elemento limitante no crescimento dos vegetais, o fósforo é um grande aliado da agricultura, sendo inegável que a cadeia de produção alimentícia é completamente dependente desse elemento. Após a Segunda Guerra Mundial, o uso de fertilizantes sintéticos causou um crescimento exponencial no uso das rochas fosfáticas, triplicando a sua extração, com aproximadamente 90% do uso de fósforo destinado à produção de alimentos.<sup>1,9</sup>

Além do destaque na produção de alimentos, o P também é utilizado pela indústria de biocombustíveis, sendo que esse setor apresentou um grande crescimento ocasionado pela preocupação com a escassez do petróleo, um recurso também não renovável e essencial nos tempos atuais. O Brasil é o segundo maior produtor mundial de biocombustíveis, de modo que o crescimento na demanda de rochas fosfáticas que ocorreu no país em 2007, pode ser atribuído à sua participação na fabricação de biocombustíveis, principalmente etanol, posto que para a produção dessa fonte de energia, é necessária a utilização de cana-de-açúcar e de grãos oriundos de solos fertilizados.<sup>9</sup>

A partir do século XX, o fosfato começou ser empregado em produtos de limpeza doméstica. Em 1950, ocorreu a popularização dos detergentes em pó e o uso de fósforo em sua composição é visto como um dos principais motivos para esse acontecimento. Apesar de complexar com cálcio, esses detergentes mantinham a ação limpante, já que os complexos formados são solúveis, o que favorece os locais onde o abastecimento é realizado com águas duras. O uso de detergentes em pó foi também estimulado por novas necessidades que surgiram devido a avanços tecnológicos, como a introdução da máquina de lavar roupa no mercado de eletrodomésticos. Entretanto, o descarte de resíduos contendo fósforo se mostrou um grande problema para a saúde de corpos d'água, sendo que em determinado ponto, a quantidade de P resultante de detergentes contendo fosfato equivalia a um décimo daquele referente aos fertilizantes. Por consequência, diversos países baniram o uso de detergentes contendo este elemento.<sup>13,14</sup>

O Brasil avançou nesse assunto ao instaurar a Resolução CONAMA N° 359/05, que estabelece porcentagens máximas de fósforo na composição de detergentes em pó utilizados nacionalmente,<sup>15</sup> a fim de reduzir o aporte em corpos hídricos, do elemento oriundo dessa fonte. Um dos valores percentuais determinados é o limite máximo de P na formulação de detergentes em pó, que corresponde a 4,8%.

### PROBLEMAS GERADOS PELA ATIVIDADE ANTRÓPICA

#### O problema da escassez de fósforo

O fósforo é um elemento reutilizável, porém não possui uma fonte renovável. Atualmente, a maior matriz primária conhecida é a rocha fosfática, e para produzir 1 kg de P são necessários cerca de 7 kg dessa rocha.<sup>16</sup> Além disso, o teor de fósforo tipicamente encontrado nessas rochas vêm diminuindo, de modo que é necessário um volume maior para extrair a mesma quantidade de elemento, o que torna o trabalho longo e caro.<sup>16,17</sup> Os depósitos de rochas fosfáticas podem ser de origem geológica sedimentar ou ígnea. Todavia, são as reservas sedimentares que caracterizam a maior parte da oferta mundial do elemento, representando 95% do total.

No Brasil, a predominância são as rochas de origem ígnea, sendo o terceiro país no ranking mundial de reservas de rochas dessa origem. A concentração de fosfato nesse tipo de rocha (5% a 15%  $P_2O_5$ ) é menor do que a observada para as rochas sedimentares (10% a 35%  $P_2O_5$ ), porém o beneficiamento leva à geração de um concentrado com maior concentração de  $P_2O_5$ , variando de 31 a 41% comparado aos 30%, obtidos a partir das rochas sedimentares.<sup>18</sup> Por outro lado, as rochas ígneas não possuem homogeneidade na composição, resultando em um maior custo e maior trabalho no beneficiamento do mineral.<sup>18</sup> As reservas de rochas fosfáticas do Brasil foram estimadas em 1.700 Mt em 2020, sendo que no Estado de São Paulo estão concentrados 6,1% dessas reservas.<sup>19,20</sup>

As previsões indicam que até 2035 a demanda de fósforo será maior do que sua disponibilidade, tornando-se necessário um uso sustentável do elemento, associado a uma recuperação de P mais eficiente. O setor alimentício chegará à situação crítica até 2050, quando se prevê uma população mundial de 9 bilhões de pessoas.<sup>4</sup> Apesar de ser uma *commodity* de custo relativamente baixo, existem muitas dificuldades relacionadas ao seu acesso. Por ele estar geograficamente concentrado em locais específicos, a disponibilidade do produto não é suficiente em todas as regiões do mundo.<sup>21</sup> Aproximadamente 90% das rochas fosfáticas estão sob controle de apenas seis países, sendo que 74% encontram-se no Marrocos e na República do Saara Ocidental.<sup>7</sup>

China, Estados Unidos, Marrocos e Rússia são responsáveis por 75% da produção.<sup>7</sup> A maior parte das minerações ocorrem na China, enquanto os Estados Unidos possuem as maiores reservas exploradas e a África do Sul exporta a maior porcentagem. Esses fatores limitam a administração de preços a poucos países, diminuindo o poder de compra de pequenos produtores.<sup>22</sup> Com isso, é possível que determinados países sofram com a limitada disponibilidade do recurso antecipadamente, já que o preço do produto está em constante aumento e não existem muitas tecnologias acessíveis para a sua recuperação.<sup>22</sup> Além disso, com a recente guerra entre a Rússia e Ucrânia,<sup>23</sup> houve uma diminuição da disponibilidade do recurso mineral, já que a Rússia é um país que foi 4° maior produtor de fósforo mineral em 2020 e 2021.<sup>19</sup>

Mesmo que se considere um padrão de uso mais eficiente de fertilizantes em países industrializados,<sup>21</sup> a demanda pelo fósforo aumenta com a necessidade de produção agrícola que, por sua vez, é incrementada com a mudança de padrões de consumo, onde a

previsão é de que até 2050 ocorra um aumento de 70% a 100% na demanda de fósforo dos países emergentes,<sup>22</sup> até mesmo por suas receitas econômicas serem oriundas da exportação por parte do setor agrícola, como por exemplo de soja e arroz.<sup>24-26</sup>

### O problema da eutrofização de corpos hídricos

O problema do P enquanto material residual começou a ser estudado por conta da poluição hídrica que o elemento pode causar. As resoluções CONAMA N° 357/2005 e N° 430/2011, definem os parâmetros de qualidade para efluentes lançados em corpos d'água. Todavia, tais resoluções são falhas com relação ao parâmetro fósforo, além de serem consideravelmente permissivas para esse elemento. Por exemplo, a CONAMA 430/2011 estipula que os limites e padrões de lançamentos para descarte de resíduos contendo fósforo devem ser controlados pelo órgão ambiental competente, sem padronizar o valor máximo permitido.<sup>27,28</sup>

No Brasil, as águas superficiais são as mais utilizadas como mananciais. Entretanto, 26,7% do total de municípios com esse tipo de captação superficial possui uma ou mais formas de poluição.<sup>2</sup> A mais preocupante é a eutrofização, que é causada, principalmente, por excesso de fósforo nas águas.<sup>2,10</sup>

A eutrofização ocorre quando há uma elevada concentração de nutrientes, geralmente N e P, em corpos de águas lânticas, sendo que seus maiores causadores são as descargas, em lagos, rios e reservatórios, de esgotos domésticos e industriais não tratados (ou tratados de forma inadequada) e de escoamento de campos de cultivo e pastos.<sup>1</sup> Uma concentração de apenas 0,02 mg L<sup>-1</sup> de fosfato em águas resulta na multiplicação de algas, que podem produzir toxinas prejudiciais à saúde animal e humana.<sup>2,17</sup> Ao ultrapassar a concentração de 0,1 mg L<sup>-1</sup>, a proliferação das algas forma uma camada que além de bloquear a luz solar no corpo hídrico, aumenta a taxa de consumo do oxigênio dissolvido.<sup>1,17</sup>

Dentre as consequências do processo de eutrofização, encontram-se o surgimento de sabor e odor na água e a possibilidade de inviabilização de seu uso por conta da presença de cianotoxinas. Também são observados aumento na mortalidade de peixes e moluscos cultiváveis, redução da diversidade de espécies, limitação da transparência da água, instauração de condições anaeróbicas para o corpo d'água e outros fenômenos que comprometem a qualidade dos ecossistemas e da vida aquática.<sup>2,10</sup>

Ainda, a eutrofização gera um efeito direto na atmosfera, já que esse fenômeno está ligado à emissão de gases causadores do efeito estufa. O aumento da biomassa formada por organismos mortos e por partículas fecais resulta no aumento da ciclagem de nutrientes mediada por micro-organismos, que emitem gases como CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O e CH<sub>4</sub>.<sup>2,29,30</sup>

### SITUAÇÃO ATUAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, BRASIL

O Estado de São Paulo abriga 645 municípios, incluindo três regiões metropolitanas (São Paulo, Baixada Santista e Campinas), sendo a primeira, a maior da América do Sul.<sup>31</sup> A área territorial do Estado contempla 248.219.485 km<sup>2</sup>, com uma densidade demográfica de 166,25 hab. km<sup>-2</sup>. São Paulo apresenta diversos problemas na coleta e tratamento de esgoto por todo Estado, onde 90,6% da população tem acesso à coleta de esgoto e somente 69,6% do esgoto gerado, é tratado. Além disso, descargas ilegais e a ocupação e uso desordenado dos solos em áreas com infraestrutura sanitária inadequada, como ao redor de reservatórios, são observados em todo o Estado.<sup>32,33</sup>

Ao se tratar do abastecimento hídrico do Estado de São Paulo, existem parte de três bacias hidrográficas brasileiras, Atlântico Sudeste, Atlântico Sul e Paraná,<sup>34</sup> com 22 sub-bacias, delimitadas a

partir dos rios principais de cada UGRHI (Unidade de Gerenciamento de Recursos Hídricos), e seus afluentes.<sup>35</sup> Duas dessas principais unidades de gerenciamento são a Bacia do Alto do Tietê (BAT) e as dos rios Piracicaba, Capivari e Jundiá (Bacias PCJ), por abastecerem uma das maiores regiões metropolitanas do país, por meio do Sistema Cantareira. A centralização do abastecimento hídrico de uma macrometrópole é de grande preocupação e se mostra de significativa fragilidade no que se refere à segurança hídrica da RMSP. O tratamento eficaz de efluentes apresenta-se como alternativa à subsistência e manutenção de um sistema hídrico dependente de um único manancial produtor, suscetível a perturbações. Portanto, além de poder propiciar o reuso de águas, tratar o acúmulo de fósforo em corpos hídricos é uma etapa fundamental no manejo de resíduos líquidos, a fim de evitar a eutrofização.<sup>36,37</sup>

A Bacia do Alto Tietê estende-se desde o Parque Ecológico Nascentes do Tietê até a Barragem de Rasgão, sendo que 70% de sua totalidade está inserida na região metropolitana de São Paulo. São 40 municípios que estão parcial ou totalmente inseridos na BAT, abrangendo uma área de drenagem que compreende 5775,12 km<sup>2</sup>, e representa 99,5% da população da RMSP. Além disso, esta região é responsável por 15% do Produto Interno Bruto (PIB) brasileiro, possuindo grande importância e complexidade em sua administração.<sup>38-40</sup> Portanto, fica clara a necessidade da manutenção e gerenciamento dos recursos hídricos que a BAT dispõe.

As Bacias PCJ estão localizadas nos estados de São Paulo e Minas Gerais, sendo responsáveis por 5% do PIB do Brasil. Sob o contexto regional brasileiro, pertencem à Região Hidrográfica do Paraná, e especialmente à Bacia Hidrográfica do Rio Tietê, já que a região das Bacias tem três afluentes da margem direita do rio Tietê como seus cursos de água preponderantes.<sup>41</sup> Dos 15.377 km<sup>2</sup> de área total de drenagem superficial das Bacias, cerca de 92% correspondem a porção paulista, que compreende uma das sub-bacias do Estado, denominada UGRHI 05. Em relação ao Sistema Cantareira, dos seis reservatórios que caracterizam o sistema produtor, quatro deles compõem as Bacias PCJ: Jaguari, Jacaré, Cachoeira e Atibainha.<sup>41</sup>

Devido à importância das bacias PCJ e BAT, foi feito um levantamento de dados, a fim de aferir a situação de ambas. A partir disso, foi possível identificar que para a BAT, em nenhum período entre 2011 e 2016 houve um bom índice de fósforo total (FT), além de possuir mais de 50% dos pontos analisados classificados como ruim ou péssimo no Índice de Qualidade da Água (IQA) e possuir variações no grau de trofia, que iam de mesotrófico a hipereutrófico, e níveis baixos de OD.<sup>39</sup> Para 2019, houve continuidade da realidade, sendo a BAT a pior UGRHI em desempenho nesses parâmetros, em que, segundo a Tabela 1, mais de 50% dos pontos analisados de IQA foram classificados como ruim ou péssimo nas médias anuais. Em relação às Bacias PCJ, os dados da Tabela 1 demonstram que a UGRHI 05 apresentou um dos três resultados mais graves para IQA, adicionalmente ao fato de que as bacias BAT e PCJ são as duas que têm pontos monitorados de classificação péssima nas médias anuais, onde a UGRHI 06 se encontra acima da 05, diante da maior quantidade de pontos sob tal descrição, isso ao se comparar às 22 demais unidades do Estado em 2019. Ainda, para o FT presente nas

**Tabela 1.** Porcentagem de pontos monitorados em desconformidade com o padrão Classe 2 de enquadramento dos corpos d'água para FT, e as porcentagens de pontos monitorados com classificação de IQA ruim e péssima, para a BAT e para as Bacias PCJ, em 2019.<sup>38,39</sup>

	FT em desconformidade	IQA ruim	IQA péssimo
BAT	80%	26%	28%
Bacias PCJ	62%	14%	4%

águas superficiais no último ano citado, 62% dos pontos das Bacias PCJ não apresentaram conformidade com o padrão de Classe 2, determinado pela Resolução CONAMA N° 357/2005, superando os valores desconformes médios do Estado de 52% para FT.<sup>38</sup> Entretanto, observa-se que o cenário anterior já era preocupante ao se analisar os dados de 2009 a 2015, com 63% das amostras gerais abaixo da Classe 2, sendo dessas, 58% condicionadas a Classe 4, de menor qualidade, inapta para o abastecimento público.<sup>41</sup>

Levando em consideração ambas as bacias, com enfoque no FT, é possível notar que não houve melhora significativa dos parâmetros de classificação em que os pontos monitorados estavam enquadrados. Isso é justificado ao analisar os dados apresentados anteriormente, para a BAT, em que somente um reservatório de dezenas, e dois pontos de monitoramento de 37, encontraram-se dentro das conformidades de FT, para ambientes lênticos e lóticos, respectivamente. Ao se referir as Bacias PCJ, nota-se que o parâmetro de FT apresentou melhora irrisória em relação a outros parâmetros destacados, sendo o pior em ambos os períodos de comparação, com mais da metade fora do que é requerido na análise. Foi possível notar também o impacto dos níveis de coluna d'água, onde, em sua diminuição, pela ressuspensão de sedimentos, existe o prejudicial incremento da concentração de fósforo.<sup>42</sup>

A fim de atingir o enquadramento dos corpos d'água, é necessário a aplicação de diferentes tipos de tratamentos, segundo os limites de lançamento de P, de modo que quanto menor a concentração final, maiores são as estruturas de tratamento e a sua complexidade.<sup>43</sup>

## TECNOLOGIAS PARA REMOÇÃO, RECUPERAÇÃO E REUSO DE FÓSFORO

Tecnologias para remoção, recuperação e reuso de fósforo têm sido desenvolvidas e discutidas ao longo dos últimos anos com intenção de minimizar os desafios identificados para esse recurso. Em geral, as tecnologias consideram processos dinâmicos que utilizam o modelo de Economia Circular como conceito estratégico para promover a adequada utilização de materiais e energia. Pode-se dividir essas tecnologias em duas categorias principais, sendo elas: (A) tecnologias destinadas ao controle da eutrofização, com caráter paliativo, e (B) tecnologias destinadas à recuperação e reuso do fósforo, especialmente em efluentes sanitários, com caráter preventivo. Ambas as categorias de tecnologias têm sido importantes para a definição de estratégias que permitam um manejo mais adequado do fósforo. Nesse sentido, as próximas seções abordam resultados pertinentes encontrados na literatura, os quais foram divididos nas duas categorias listadas.

### Principais tecnologias para controle de eutrofização

Em busca de tecnologias e métodos capazes de diminuir a eutrofização de corpos aquáticos, pesquisas ao redor do mundo tem abordado diferentes metodologias e materiais que possam ser aplicados tanto nos ambientes aquáticos contaminados, quanto nas fontes pontuais de despejo de fósforo. A remediação de ambientes eutrofizados por meio da aplicação de tecnologias *in situ* é uma importante estratégia para recuperação e proteção dos ambientes e desse importante recurso, já que os sedimentos podem funcionar como um reservatório de diversos contaminantes, entre eles, o fósforo.<sup>44</sup>

Visando a remediação dos ecossistemas aquáticos, uma gama de materiais pode ser utilizada, dentre eles, um dos mais difundidos e aplicado mundialmente é baseado em uma bentonita modificada com lantânio (LMB), o Phoslock™.<sup>45</sup> Esse produto baseia-se na remoção do ortofosfato da coluna de água por meio de processo de adsorção química, com posterior formação de uma barreira que controla o fluxo

interno de P.<sup>45-48</sup> Os efeitos ecotoxicológicos a longo prazo e adversos à saúde humana associados ao uso e liberação de lantânio ainda não são totalmente conhecidos e, por isso, a sua aplicação têm gerado discussões e dúvidas em diversos trabalhos publicados. Estudos recentes demonstram que a distribuição e especiação desse metal no adsorvente LMB pode sofrer alterações, sendo afetada principalmente pela concentração de matéria orgânica natural (MON) nos corpos hídricos. Zhi e colaboradores avaliaram que a presença de MON nas águas resultam em uma diminuição na quantidade de P adsorvida pela LMB, sendo diretamente influenciada pela concentração de MON e pelo pH do sistema.<sup>49</sup> Além disso, a presença de matéria orgânica é responsável pela lixiviação de lantânio livre da matriz de LMB para as águas. Embora o P e a complexação com a MON possa limitar a quantidade de La<sup>3+</sup> livre presente nesses ambientes, reduzindo sua biodisponibilidade e ecotoxicidade, a bioacumulação desse elemento já foi reportada por diversos autores na literatura.<sup>48,50-52</sup>

Yamada-Ferraz e colaboradores<sup>53</sup> estudaram a aplicação de LMB no reservatório de Ibitité (MG, Brasil) e em experimentos de microcosmos, utilizando amostras que representavam o pior cenário encontrado no corpo aquático, ou seja, aquele com a maior concentração de fósforo e sedimentação de partículas finas. Os autores avaliaram que o produto teve efeito positivo na remoção de fosfato nos dois experimentos, com redução de 82% do fósforo solúvel reativo (RSP – *reactive soluble phosphorus*) na coluna de água e de 69% da água intersticial do sedimento no microcosmo, em 41 dias. Já no mesocosmo a redução observada foi de 81% e 90%, respectivamente, em 25 dias. Em outro trabalho, Yamada-Ferraz e colaboradores<sup>54</sup> examinaram os efeitos da adição de nitrato de cálcio em microcosmo formado por sedimento e água desse mesmo ambiente aquático eutrofizado. Os autores observaram que, após 145 dias da adição deste sal no microcosmo, a concentração de ortofosfato diminuiu 75% na coluna de água e 89% na água intersticial. Além disso, foi observado o aumento na concentração de Fe(III) e de sulfato na coluna de água, resultantes da oxidação do sedimento e do aumento na taxa de desnitrificação natural do ecossistema. Pantano e colaboradores<sup>44</sup> estudaram o efeito da adição de biosorvente de serragem na remoção de fósforo da coluna de água em microcosmos contendo também sedimentos. Os autores observaram que o material foi capaz de adsorver 162,2 µg g<sup>-1</sup> em 159 dias, removendo cerca de 90% do ortofosfato presente na coluna de água. Além disso, a remoção ocorreu principalmente após a mudança das condições redox do ambiente ( $E_H > 0$ ), iniciada em 49 dias após o início do experimento.

A aplicação de produtos capazes de diminuir o fluxo interno de fósforo entre o sedimento e a coluna de água é uma alternativa que pode resolver o problema a curto prazo, possibilitando assim que novas estratégias sejam adotadas tanto para recuperação do ambiente aquático ao longo prazo, quanto para remoção do fósforo das fontes pontuais de contaminação desses ambientes. Ambientes eutrofizados guardam estoques de nutrientes nos sedimentos, e mesmo que as fontes externas de aporte sejam cessadas, fluxos internos de fósforo são mantidos dos sedimentos em direção à coluna de água e podem perdurar por períodos que ultrapassam séculos.<sup>40</sup>

### Principais tecnologias para recuperação de fósforo em efluentes sanitários

Uma das estratégias chave para melhorar a administração e sustentabilidade do uso de fósforo é reutilizar ou reciclar as fontes desse elemento.<sup>55</sup> Nessa perspectiva, a recuperação de fósforo de esgotos sanitários e seu posterior reuso em setores diversos, como na agricultura, pode ser encarada como uma alternativa promissora para prevenir impactos ambientais causados pela eutrofização e minimizar os impactos econômicos da escassez desse recurso.

Com relação aos efluentes sanitários, estes são despejos líquidos provenientes da atividade humana, em nível doméstico, gerados por meio das diversas modalidades de uso da água, como a higiene pessoal, o preparo e cozimento de alimentos, a limpeza doméstica, etc. A composição desses efluentes é, basicamente, água (99,9%), sólidos (suspensos e dissolvidos), matéria orgânica, organismos patogênicos e nutrientes como o fósforo e nitrogênio (somando 0,1%). Pode haver também a presença de elementos químicos tóxicos e demais compostos não derivados de atividade doméstica em casos em que há o despejo de efluentes industriais na rede de coleta de esgotos.<sup>56,57</sup> No Brasil, os esgotos sanitários apresentam concentração de fósforo normalmente na faixa de 6-10 mg P L<sup>-1</sup>.<sup>57</sup>

Processos que utilizam técnicas convencionais são os mais utilizados no mundo para o tratamento dos esgotos.<sup>58</sup> No Brasil, o tratamento de efluentes sanitários é feito convencionalmente por Estações de Tratamento de Esgotos (ETEs). Numa planta de ETE convencional o processo é dividido, resumidamente, em tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (ou avançado), que são realizados em etapas sucessivas. O objetivo do tratamento, como um todo, é aumentar a qualidade da água antes desta ser despejada em corpos hídricos, amenizando o impacto ambiental do despejo dos esgotos. Em alguns casos, processos adicionais são implantados, como troca iônica, desinfecção, entre outros, dependendo dos objetivos da ETE e dos parâmetros para despejo em determinada localidade.<sup>58,59</sup>

O fósforo e o nitrogênio permanecem nos esgotos sanitários em quantidades excessivas mesmo após o tratamento secundário, sendo raramente removidos em tratamento terciário, pois ainda há escassez de processos economicamente viáveis com essa finalidade.<sup>56,57</sup> Daí advém a consequência direta dessa lacuna no tratamento: os esgotos sanitários continuam com grande potencial de eutrofização mesmo após serem tratados pelos métodos convencionais.<sup>56</sup>

Recentemente, tem-se discutido a remoção de fósforo dos efluentes sanitários com o propósito de amenizar os impactos ambientais gerados pelo despejo deles em corpos hídricos. A recuperação e reuso do fósforo na agricultura também tem sido alvo de pesquisas de diversos grupos no país. Nessa perspectiva, serão consideradas nas próximas seções as principais tecnologias utilizadas para remoção e recuperação de fósforo em efluentes sanitários, que estão sumarizadas na Tabela 2, bem como aspectos sobre o seu reuso na agricultura.

### Precipitação química

Dentre a variedade de processos físico-químicos aplicados para a remoção do fósforo de efluentes industriais e domésticos, a precipitação química é a mais comum e versátil, envolvendo a aplicação de sais de diferentes metais (Al, Fe, Ca, Mg, dentre outros) em condições específicas.<sup>16,60</sup> Os produtos formados durante esse processo podem ser removidos por meio de filtração ou após

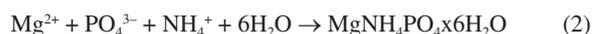
sedimentação sob ação da gravidade.<sup>60</sup> Embora os sais de ferro não sejam os mais eficientes, eles são relativamente mais baratos e levam a formação de produtos com sedimentação mais rápida quando comparado aos outros metais.<sup>61</sup>

Para processos que utilizam sais de cálcio, a precipitação é mais complexa e é influenciada por diversos fatores, como pH, concentração dos íons em solução, tempo, temperatura e força iônica. Com isso, espécies diferentes podem ser formadas dependendo das condições e da cinética envolvida no processo, em que a hidroxiapatita é o produto mais termodinamicamente estável e também principal composto formado em valores de pH acima de 7,0 (Eq. 1).<sup>62-64</sup> Esse sólido pode ser reutilizado como insumo em diferentes processos.<sup>63</sup>



Song e colaboradores, em 2002, estudaram o efeito de íons carbonato na precipitação de fosfato de cálcio de efluentes, em diferentes condições experimentais. Os autores verificaram que para valores de pH > 9,0 o processo é pouco afetado pela presença de carbonato no efluente, porém para valores inferiores (pH = 8,0) a eficiência é diminuída. Tais resultados indicam que o pH do sistema é uma variável importante durante a precipitação dessas espécies, principalmente na presença de altas concentrações de carbonato.<sup>65</sup>

A precipitação química é uma técnica simples e eficiente, de fácil operação e capaz de remover mais de 90% do P presente, além de permitir a utilização do sólido, dependendo da sua composição, diretamente como fertilizante. A estruvita, produto da reação entre íons de magnésio, amônio e fosfato (Eq. 2), é um exemplo desse tipo de composto.



A precipitação da estruvita em efluentes é um processo complexo e dependente de vários parâmetros físico-químicos. A razão molar mínima requerida dos três constituintes, Mg<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, para início do processo de cristalização de estruvita é 1:1:1. Porém, na literatura existem relatos de várias razões molares distintas e também favoráveis para o processo. Kofina e Koutsoukos<sup>66</sup> obtiveram cristais de estruvita em água residuária sintética utilizando a proporção de 1:1:1 dos íons constituintes em pH 8,50 a 25 °C. Já Souza<sup>67</sup> obteve até 94,2% de eficiência de remoção de fosfato em amostras sintéticas, utilizando a razão Mg<sup>2+</sup>:PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>:NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, de 3:5:1, em pH 9. Lira,<sup>68</sup> estudando a cristalização de estruvita em meio sintético, concluiu que razões molares com magnésio em excesso são mais eficientes para cristalização da estruvita. A precipitação de estruvita no líquido resultante do desaguamento de lodo de tratamento de esgoto foi estudada por Jaffer e colaboradores,<sup>69</sup> que obtiveram até 97% de remoção de fósforo numa proporção de magnésio e fosfato de 1,05:1. Iaconi e colaboradores<sup>70</sup> investigaram o efeito da razão molar de

**Tabela 2.** Principais tecnologias de remoção do fósforo em efluentes urbanos, seus principais agentes para execução do processo e o teor de fósforo removido nos processos

Tecnologia	Agentes	Remoção típica de P	Referências
Precipitação Química	Cátions com baixo produto de solubilidade com íon fosfato (Al, Fe, Ca, Mg entre outros)	82% – 97%	60-71
Remoção biológica	Micro-organismos acumuladores de polifosfato como <i>Candidatus Accumulibacter phosphatis</i> , <i>Dechloromonas</i> ; <i>γ-proteobacteria</i> , entre outros.	> 99%	72-87
Adsorção	Materiais porosos com alta área superficial contendo ou não sítios de elementos como Fe, Al ou cargas positivas de aminas protonadas. Alguns exemplos incluem óxidos de ferro, materiais argilosos, bio-carvões e biossorbentes.	78% – 98%	88-138

$Mg^{2+}:PO_4^{3-}:NH_4^+$  na remoção de amônia como estruvita em amostras de lixiviado de aterro sanitário. Concluíram que aplicando a razão 2:1:1 era possível remover 95% de amônia em forma de estruvita com baixas concentrações de metais, possibilitando sua aplicação como fertilizante. A precipitação de estruvita foi estudada em águas residuárias de abatedouro de carne vermelha, e foi observado que a precipitação é favorecida em razão molar  $Mg^{2+}:PO_4^{3-}$  de 2:1, obtendo 82% de remoção de fosfato.<sup>71</sup>

Embora seja uma técnica amplamente utilizada para remoção de fósforo em efluentes, algumas desvantagens podem ser relacionadas a precipitação química, destacando-se a baixa liberação de fosfato dos produtos formados a partir de sais de ferro e alumínio, a alta formação de lodo, elevado consumo de produtos químicos, necessidade de altas concentrações de fósforo e dos outros íons na solução, principalmente durante a precipitação da estruvita, dependência de pH alcalino do sistema, além da necessidade de neutralização do resíduo gerado.<sup>16,63</sup> Assim, a recuperação de fósforo presente em efluentes de estações de tratamento de esgotos ainda é um desafio, haja vista a baixa concentração desse nutriente nos esgotos domésticos.

### Remoção biológica

É possível recuperar o fósforo usando micro-organismos, incluindo bactérias, fungos e microalgas, denominados organismos acumuladores de polifosfatos (OAPs).<sup>72-74</sup> O método que faz uso de OAPs é a remoção biológica avançada de fósforo (EBPR, do inglês *enhanced biological phosphorus removal*).<sup>75,76</sup> O EBPR se desenvolve em duas etapas: ácidos orgânicos de baixa massa molecular são usados como fonte de carbono em condições anaeróbias na primeira etapa para crescimento da biomassa; na segunda etapa, em meio aeróbio, os OAPs metabolizam o fósforo na forma de íons fosfato, gerando polifosfatos, que são acumulados no interior das células.<sup>73,76</sup>

O EBPR é considerado mais sustentável e mais barato que métodos químicos convencionais como a precipitação.<sup>72,76</sup> O acúmulo de polifosfatos por EBPR é, em geral, feito usando extratos concentrados de bactérias,<sup>75</sup> dentre elas destacam-se o grupo das *β-proteobacteria*, que inclui a *Candidatus Accumulibacter phosphatis* e *Dechloromonas*; *γ-proteobacteria*.<sup>73</sup> *Candidatus Accumulibacter* é uma das bactérias mais usadas em plantas de EBPR, sendo encontrada geralmente junto com *Tetrasphaera*, que desempenham um trabalho conjunto na remoção do fósforo.<sup>73,77</sup>

Kim e colaboradores<sup>78</sup> apresentaram estudos de remoção, usando *Ca. Accumulibacter*, obtendo remoção de fósforo superior a 99% após aproximadamente 1h30 na fase aeróbia do reator de EBPR, sendo a concentração inicial de 3,9 mg L<sup>-1</sup> de fósforo.<sup>78</sup> Marques e colaboradores<sup>79</sup> também demonstraram remoção de fósforo superior a 99% usando reatores em batelada, com concentração máxima de 5,5 mmol L<sup>-1</sup> de fósforo, usando cultura conjunta de *Ca. Accumulibacter* e *Tetrasphaera*. A máxima remoção foi alcançada após tempo de residência de aproximadamente 1 h e 20 min no reator aeróbio.<sup>79</sup>

A desvantagem do EBPR é um acúmulo ineficiente a longo prazo,<sup>76</sup> principalmente na presença de organismos acumuladores de glicogênio (OAGs).<sup>73,77</sup> Os OAGs podem competir com os PAOs na primeira etapa de acumulação de ácidos graxos voláteis como fonte de carbono.<sup>73</sup> O método também exige a supervisão de profissionais qualificados, o que pode não ser acessível para meios rurais.<sup>75</sup> A contaminação dos PAOs pelo vírus bacteriófago também é citada como fator que compromete o rendimento do reator pela diminuição da biomassa.<sup>80</sup>

Outro método de remoção biológica envolve o uso de microalgas, o qual é o mais popularmente difundido na literatura.<sup>73,76,81</sup> As microalgas têm alta taxa de crescimento; considerável resistência a variações de temperatura; além de não necessitarem de condições

muito restritas para seu desenvolvimento, podendo crescer inclusive em efluentes domésticos.<sup>81</sup> A composição bioquímica gerada pelas microalgas também é valorizada, podendo inclusive ser usada para geração de biocombustíveis.<sup>82</sup>

As principais microalgas usadas para remediação de nutrientes são *Chlorella* sp. e *Scenedesmus* sp., que são bem resistentes a toxicidade dos efluentes domésticos.<sup>73,83</sup> O acúmulo espontâneo de fósforo por microalgas é chamado de *luxury uptake* (LU), no qual não há estágios em ausência virtual de P que justifique o acúmulo energético de polifosfatos nos vacúolos das células,<sup>73,75</sup> assim os mecanismos do LU não são totalmente compreendidos.

Min e colaboradores<sup>84</sup> estudaram a remoção de fósforo com microalga *Chlorella* sp. usando fotobiorreator em escala piloto, demonstrando uma concentração de biomassa de microalgas 1,00 – 2,05 mg L<sup>-1</sup> na forma de sólidos totais suspensos, após 12 dias e remoção de 58,1% do fósforo, medido como fósforo total solúvel.<sup>84</sup> Gao e colaboradores<sup>85</sup> investigaram a remoção de fósforo usando microalgas *Chlorella vulgaris* imobilizadas em biofilme na forma de membranas.<sup>85</sup> A biomassa de algas produzida nesse estudo ao longo de 20 dias na forma de microalgas suspensas foi de 1,0 g L<sup>-1</sup>, e a remoção de fósforo foi de 85%, sendo a concentração inicial de 7 mg L<sup>-1</sup> de fósforo. Para a microalga *Scenedesmus* sp., os estudos de Oliveira e colaboradores apresentaram uma concentração de 1,2 g L<sup>-1</sup> de biomassa após 14 dias, com remoção de 61% do fosfato.<sup>86</sup> *Scenedesmus obliqua*, em outro estudo, apresentou remoção de fósforo de 96,2%<sup>87</sup> e os autores não apresentaram dados de crescimento de biomassa.

Dessa forma, observa-se que os métodos de remoção biológica apresentam valores de remoção atrativos, e a evolução tecnológica e metodológica pode propiciar remoções cada vez melhores em diferentes condições. Entretanto, os sistemas de remoção biológica por EBPR exigem fases anaeróbias e aeróbias trabalhando em conjunto, o que traz dificuldades para escalonamento de processos, além de alto controle dos interferentes. Já os sistemas com microalgas ainda não saíram da escala piloto e exigem sistemas onerosos para separação da biomassa dos efluentes. Assim, embora seja um método promissor, sua principal desvantagem é sua alta complexidade de controle o que implica em alto custo de implementação e manutenção.<sup>60,73</sup>

### Adsorção

A adsorção vem ganhando importância como processo eficiente no tratamento de águas residuais, principalmente pela sua capacidade de separar compostos poluentes, como o P, com sucesso, se em comparação a métodos biológicos e outros tratamentos físico-químicos que não removem de maneira eficaz esse nutriente. O método de adsorção surge não apenas como a técnica mais recomendada para a remoção de concentrações baixas de P de águas residuais, mas também a mais adequada para recuperar o nutriente adsorvido para aplicação posterior.<sup>16,88,89</sup> Muitas pesquisas têm se direcionado na avaliação de novos adsorventes para remoção e recuperação de P da água, sendo encorajados pelas vantagens que a técnica apresenta, como fácil operação, baixo custo, alta seletividade e alta eficiência de remoção.<sup>16</sup>

A técnica de adsorção se baseia no princípio da transferência de massa onde, o P (adsorvato) presente na água se acumula em uma superfície sólida, denominada adsorvente, possibilitando assim a separação do P do meio aquoso.<sup>89,90</sup> O processo de adsorção pode ser classificado de acordo com a natureza das forças envolvidas na interação adsorvato e adsorvente.<sup>90</sup>

Por se tratar de um processo que envolve a interação de duas espécies, diversos fatores podem influenciar a adsorção, como a natureza do material adsorvente e as condições do ambiente. Para um material adsorvente ser considerado potencialmente útil deve

atender a alguns critérios como, ser eficaz, fácil de fabricar e aplicar, relativamente barato e seguro. Existem alguns produtos comerciais, como o Phoslock® e Aqual-PTM, que apresentaram alta capacidade de adsorção de P, tanto em testes de laboratório, quanto em condições reais.<sup>45,91</sup> No entanto, o custo desses produtos importados ainda é muito alto para aplicações em larga escala, em especial nos países em desenvolvimento como o Brasil. Dessa forma, é importante buscar alternativas economicamente viáveis, como o uso de materiais naturais (solos, argilas e zeólitas), devido a sua ampla disponibilidade e baixo custo.<sup>91</sup>

O uso de adsorventes contendo metais (principalmente Fe, Al, Ca, Mg e La) para a remoção de fósforo de ambientes aquáticos tem sido amplamente investigado na literatura devido à alta afinidade entre esses metais e os ortofosfato.<sup>16,92</sup> Sousa e colaboradores<sup>93</sup> prepararam esferas contendo diferentes razões molares de óxido de alumínio e ferro. Nos testes de adsorção o adsorvente contendo 50% de Fe e Al obteve maior capacidade de adsorção de P, com 20,1 mg P g<sup>-1</sup> em pH 3, consequência de uma grande área superficial e maior quantidade de material ativo (óxido de ferro).<sup>90</sup> Os autores ainda relatam que os resultados experimentais se ajustaram melhor ao modelo de Langmuir, e o estudo do efeito do pH mostrou que a adsorção do P aumenta com a diminuição do pH do meio, variando de 6,0 mg P g<sup>-1</sup> em pH 9 para mais de 19,0 mg P g<sup>-1</sup> em pH 3, em consequência da redução na competição entre íons hidroxila e íon fosfato na superfície do adsorvente. Esses resultados corroboram com diversas outras pesquisas da área.<sup>92,93</sup>

Há grande interesse no uso de minerais de ferro para o tratamento e recuperação de P de águas. Ajmal e colaboradores<sup>94</sup> estudaram a adsorção de P em três diferentes óxidos de ferro, incluindo ferrihidrita (F), goethita (G) e magnetita (M). Os autores observaram uma tendência no aumento da remoção de fósforo com o aumento da dosagem de adsorvente utilizada, como consequência do maior número de sítios de ligação dos minerais. Os adsorventes demonstraram diminuição na capacidade de adsorção de 9,6 para 6,0 mg g<sup>-1</sup>, de 8,8 para 5,0 mg g<sup>-1</sup> e de 7,6 para 4,2 mg g<sup>-1</sup> para a ferrihidrita, goethita e magnetita respectivamente, à medida que o pH aumentou de 6 para 9. Isso ocorreu devido à carga superficial dos minerais e a competição entre as espécies de P e os íons OH<sup>-</sup> pelos sítios de adsorção nos materiais. Os adsorventes apresentaram valor de coeficiente de correlação R<sup>2</sup> > 0,99 para o modelo de Freundlich, sendo o modelo que melhor descreve a adsorção de íons P pelas partículas de ferro. As capacidades máximas de adsorção obtidas foram 66,6, 57,8 e 50,5 mg g<sup>-1</sup> para as espécies ferrihidrita, goethita e magnetita, respectivamente. Nos estudos de cinética de adsorção os autores relataram que o modelo de pseudo-segunda ordem (R<sup>2</sup> > 0,99) e difusão intrapartícula (R<sup>2</sup> > 0,94) se ajustaram melhor aos resultados para os três adsorventes estudados. O desempenho de dessorção foi testado, obtendo taxas de dessorção de 75, 85 e 82% com solução de NaOH para F, M e G, respectivamente. O fenômeno pode ser ainda otimizado com o aumento da temperatura, alcançando eficiência de dessorção em torno de 90%.<sup>94</sup> A utilização de óxidos metálicos para adsorção de fosfato também é reportada na literatura.<sup>92-95</sup> Rodrigues e colaboradores estudaram o processo de adsorção desse ânion no óxido anfótero de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.nH<sub>2</sub>O) e verificaram que seu desempenho é dependente do pH do meio, da concentração do ânion em solução e da superfície do sólido. O processo de adsorção foi mais bem descrito pelo modelo de pseudo-segunda ordem e de Langmuir, atingindo capacidade máxima de adsorção de 0,07 mg P g<sup>-1</sup>.

Considerando o uso de materiais nacionais de baixo custo, Mucci e colaboradores<sup>91</sup> estudaram a eficiência de adsorção de fósforo em oito materiais naturais do Brasil e da Grécia. Os materiais que apresentaram melhores resultados de adsorção foram o solo vermelho do Brasil (RS Br) coletado nas margens do Reservatório do Funil

(Rio de Janeiro) e a bauxita 1 da Grécia (BAU 1 Gr), com capacidade de adsorção de 2,9 e 3,4 mg P g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os adsorventes foram submetidos a condições de escassez de oxigênio, de forma a reproduzir ambientes poluídos por lançamento de esgotos, a variação do potencial redox pode levar a liberação do P ligado aos adsorventes à base de Al e Fe, sob condições óxicas o complexo Al ou Fe-P se mantém estável, no entanto em ambiente anóxico o P pode ser liberado no meio.<sup>92</sup> Nessas condições a RS Br e BAU 1 Gr adsorveram muito pouco, cerca de 7% e 6% de sua capacidade de adsorção de P, no entanto nenhum material liberou quantidades detectáveis de P ao ambiente, indicando que não são sensíveis a redução do ferro presente em sua composição, onde o RS Br e BAU 1 Gr são compostos por 35,5% e 64,0% de Fe respectivamente. A RS Br teve maior capacidade de adsorção em pH 6 (4,5 mg P g<sup>-1</sup>) e diminuiu gradualmente com o aumento do pH. Os autores discutem que a capacidade de adsorção de P não pode ser explicado pela composição elementar dos materiais, pois tanto os solos vermelhos (RS Br e RS Gr) quanto as bauxitas (BAU Gr 1 e BAU 2 Gr) apresentam composições comparáveis, com Al e Fe presente em proporções semelhantes nos dois tipos de materiais, conclui-se que testes de adsorção devem ser realizados para fornecer informações precisas sobre o desempenho dos materiais.<sup>91</sup>

Os materiais argilosos também têm sido amplamente estudados como adsorventes de P, devido a algumas características, como abundância, reatividade e grande área superficial específica. Apesar de apresentarem carga líquida negativa, tornando-se pouco eficiente na remoção de P na forma de ânions, a modificação dessas argilas com metais, como La e Fe, tem demonstrado resultados promissores.<sup>16,88</sup> Estudos realizados por Kuroki e colaboradores<sup>88</sup> mostraram que a bentonita brasileira (NT-25) modificada com lantânio (III) atingiu capacidade de adsorção de 4,6 mg P g<sup>-1</sup> em pH 6. No estudo do efeito do pH observou-se a inibição do processo de adsorção em pH 9 pela precipitação de La(OH)<sub>3</sub>, enquanto que em meio ácido (pH 3) a capacidade de adsorção foi reduzida, devido a maior concentração de espécies protonadas de fósforo, que são mais fracamente ligadas aos locais de adsorção. O equilíbrio de adsorção é mais bem descrito pelo modelo de Langmuir, no entanto a superfície é heterogênea conforme encontrado em argilas modificadas, e o processo é característico de fisissorção, conforme resultados obtidos em experimentos de cinética.<sup>88</sup>

Castro e colaboradores<sup>96</sup> sintetizaram um adsorvente de argila modificada com La e Fe de forma a se avaliar alguma vantagem econômica e eficiência de remoção do adsorvente quando se substituiu lantânio por ferro na modificação. Os materiais foram testados em laboratório utilizando água natural da Lagoa de Jacarepaguá (RJ), que é considerado um ambiente aquático hipereutrófico. A argila que teve maior capacidade de adsorção foi a argila padrão da Sigma-Aldrich modificada em laboratório, com La (La2Bent), que adsorveu 5,7 mg P g<sup>-1</sup>, enquanto a argila modificada com La e Fe (LaFeBent) apresentou capacidade de adsorção de 0,9 mg P g<sup>-1</sup>. Segundo os autores o comportamento da La2Bent parece estar diretamente relacionado a concentração de lantânio do material, uma vez que outra argila contendo lantânio sintetizada pelo grupo (La1Bent – 2% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) apresentou capacidade de adsorção 3 vezes menor, tendo metade do conteúdo de La da La2Bent, com 4% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os autores relatam que a adsorção de P foi mais bem descrita pelo modelo de Langmuir com cinética de pseudo-segunda ordem, sugerindo a ocorrência de um processo de quimissorção baseado na interação ferro / lantânio e íons fosfato. Os argilominerais modificados foram eficientes na remoção de fosfato da amostra coletada da Lagoa de Jacarepaguá, tendo uma diminuição de fosfato de 0,41 para 0,04 mg L<sup>-1</sup> e 0,12 mg L<sup>-1</sup> utilizando a La2Bent e LaFeBent, respectivamente. Apesar da concentração estar acima do especificado em legislação, os materiais mostraram-se capazes de limitar o crescimento de algas, além disso, foram

seletivos para fosfato após estudo com ânions coexistentes como nitrato, cloreto e sulfato.<sup>96</sup>

A presença de Fe e/ou Al no lodo de estações de tratamento de água (ETA), devido ao uso de coagulantes inorgânicos no tratamento, possibilita a utilização desses resíduos como uma tecnologia emergente para recuperação de P de efluentes. Esses metais são responsáveis pela captura desse nutriente, que pode acontecer tanto pela adsorção quanto pela precipitação das espécies envolvidas.<sup>97-100</sup> No trabalho realizado por Razali e colaboradores, em 2007, os autores verificaram que a utilização de lodo de esgoto da ETA contendo Al foi capaz de adsorver diferentes espécies de fósforo de soluções aquosas. A capacidade de adsorção do material para o ortofosfato foi de 10,2 mg-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> g<sup>-1</sup>, de 7,4 mg-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> g<sup>-1</sup> para os polifosfatos e de 4,8 mg-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> g<sup>-1</sup> para o fosfato orgânico, todos em pH 4. Os autores verificaram durante o estudo em fluxo contínuo do material que o ponto de saturação do adsorvente não foi atingido mesmo após 60 dias de uso, utilizando uma concentração de P equivalente à 210,5 g-PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> m<sup>-2</sup> d<sup>-1</sup>.<sup>101</sup>

Os materiais de carbono, como o biochar, são amplamente utilizados na adsorção de P por sua grande área superficial e fácil modificação.<sup>35,92</sup> Os biochars são produtos da pirólise de biomassa e, dessa forma, podem ser obtidos a partir de uma ampla variedade de compostos orgânicos.<sup>16,21</sup> Novais e colaboradores<sup>101</sup> produziram biochars modificados com Al a partir de palha de cana-de-açúcar e esterco de aves. A modificação do biochar se faz necessária para garantir uma superfície carregada positivamente no material, permitindo a adsorção de ânions em solução aquosa. Essa modificação, é feita por meio da técnica de dopagem, que consiste na saturação do biochar com um cátion metálico. Nos estudos de adsorção, o melhor ajuste do equilíbrio se deu ao modelo de Langmuir, atingindo capacidade máxima de adsorção de 701,7 e 759,0 mg P g<sup>-1</sup> para os biochars de esterco de aves e palha de cana-de-açúcar, respectivamente. Os autores ainda relataram que a capacidade de adsorção foi maior quando a dopagem do material ocorreu após a pirólise.<sup>101</sup> Em outro estudo realizado por Novais *et al.*,<sup>102</sup> o biochar obtido a partir da cana-de-açúcar e esterco de aves foi modificado com Mg, e apresentaram capacidade máxima de adsorção igual a 17,7 e 250,8 mg P g<sup>-1</sup>, respectivamente, valores inferiores quando comparado ao biochar modificado com Al. Esses resultados indicam que a capacidade de adsorção depende das propriedades do biochar, que pode ser influenciada pela temperatura de pirólise, assim como o processo de dopagem e o tipo de matéria orgânica utilizada.<sup>102</sup>

O uso de biossorventes para adsorção de P também é largamente estudado, por se tratar de materiais biodegradáveis, renováveis e não tóxicos ao meio ambiente, além de permitir uma melhor gestão desses resíduos.<sup>16,21</sup> Vianna e colaboradores<sup>103</sup> investigaram a capacidade do exoesqueleto (na forma de pó) do coral-sol em remover ortofosfatos de águas residuais sintéticas e reais. O estudo ainda comparou diferentes formas do material, sem modificação com modificação física ou química, a modificação ocorreu mantendo-se o material na mufla a 700 °C e a 900 °C por 2 h respectivamente, antes do uso. De acordo com os resultados cinéticos, o modelo de melhor ajuste é o de pseudo-segunda ordem. A isoterma exhibe o comportamento típico da isoterma de Langmuir, indicando que os sítios de adsorção estão uniformemente distribuídos na superfície do adsorvente, o que promove a formação de uma monocamada na superfície do material. Em pH 7, a capacidade máxima de remoção de P foi de 6,8, 7,1 e 9,6 mg g<sup>-1</sup>, para o material bruto e com modificação física e química, respectivamente. Nos testes em água residuais reais a concentração inicial de P na água (1,71 mg L<sup>-1</sup>) foi reduzida para 0,37, 0,36 e 0,02 mg L<sup>-1</sup>, quando a água residuária foi tratada com o adsorvente bruto, modificado física e quimicamente, representando remoção de 78%, 79% e 98%, respectivamente.<sup>103</sup>

Uma variedade de outros tipos de adsorventes vêm sendo investigados na literatura, como é o caso de membranas poliméricas, especialmente membranas de ultrafiltração incorporadas com nanopartículas adsorventes, denominadas membranas de matriz mista.<sup>104</sup> Dentre as vantagens dessa tecnologia, destacam-se o baixo consumo de energia e maior seletividade em relação a nanofiltração e osmose reversa, vasta gama de matérias-primas e maior controle nas variáveis do processo.<sup>105,106</sup> Além disso, a regeneração e reuso das membranas nanocompostas tende a ser mais fácil do que a dos adsorventes finos, já que eles ficam imobilizados na matriz polimérica e não dispersos na solução.<sup>107,108</sup> Entretanto, a baixa capacidade de adsorção apresentada por esses materiais é um desafio que ainda precisa ser superado.

O principal objetivo com a adição de nanopartículas inorgânicas, como óxidos de metais, além da capacidade de adsorção de P, é o aumento da hidrofiliabilidade da membrana, diminuindo as incrustações, além de melhorar a permeabilidade e seletividade da membrana.<sup>104,109,110</sup> Pan e colaboradores<sup>111</sup> propuseram a síntese de membranas de poliácridonitrila (PAN) incorporadas com nanopartículas (NP) de óxido de ferro (III) para a adsorção de P em meio aquoso. As membranas foram preparadas com 18% (PAN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1), 36% (PAN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2) e 53% (PAN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3) de óxido de ferro (III) pelo método de congelamento, evitando a agregação das NP, o que aumenta a eficiência da membrana como consequência de um maior número de sítios de adsorção. Os autores determinaram a eficácia do método de fabricação por meio de imagens obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão, que demonstraram a boa dispersão das NP na superfície das membranas. A análise da isoterma permitiu determinar, pelo modelo de Langmuir, a capacidade máxima de adsorção de P das membranas, sendo 6,6 mg g<sup>-1</sup> para PAN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1, 6,0 mg g<sup>-1</sup> para PAN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2 e 6,3 mg g<sup>-1</sup> para PAN/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-3. A membrana Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@PAN ainda apresentou capacidade regenerativa e antibacteriana. Os resultados demonstraram que a membrana com maior carga de NP (52,7% de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi capaz de operar continuamente por até 32 h antes da regeneração alcalina e ao se inocular *E. coli* na água filtrada e na água não tratada, observou-se que o número de bactérias na água filtrada diminuiu bastante, não surgindo nenhuma bactéria viável por conta da diminuição da concentração de P no meio, que se tornou inadequado para o crescimento microbiano.<sup>111</sup>

Embora as membranas incorporadas com nanopartículas inorgânicas sejam as mais difundidas, partículas orgânicas, biomateriais e híbridas podem ser inseridas a matriz polimérica com resultados satisfatórios de eficiência, além das vantagens de se utilizar biomateriais, que são biodegradáveis.<sup>112-114</sup> Mohammadi e colaboradores<sup>115</sup> incorporaram biochar das folhas de *Rosmarinus officinalis* (BRM) em membrana de cloreto de polivinila (PVC). O adsorvente apresentou alta capacidade de adsorção (16,5 mg P g<sup>-1</sup>), sendo que os autores sugeriram que a capacidade de adsorção foi melhorada devido à presença de metais com afinidade ao P na composição do BRM, como Mg<sup>2+</sup> e Ca<sup>2+</sup>.<sup>112</sup> Nos experimentos de adsorção, os autores observaram que os resultados tiveram melhor ajuste ao modelo de Langmuir, no entanto, em temperatura mais altas o modelo de Freundlich representou melhor o processo de adsorção. A capacidade máxima da membrana PVC-BRM foi de 25,5 mg P g<sup>-1</sup> em 45 °C, enquanto que a 25 °C a capacidade de adsorção foi de 16,5 mg P g<sup>-1</sup>. Os autores ainda investigaram o efeito do pH na eficiência de adsorção e concluíram que o pH ótimo da solução para a membrana com BRM foi de 3, tendo uma diminuição na recuperação de P com o aumento do pH da solução. Enquanto isso, nos estudos de filtração as membranas PVC-BRM apresentaram um aumento no fluxo de água devido ao aumento da hidrofiliabilidade das membranas causada pelo aumento da carga de nanopartículas incorporadas. A

membrana ainda apresentou dessorção eficiente, com 44% do fosfato liberado em solução alcalina e alta taxa de regeneração, podendo ser reaproveitadas por vários ciclos de remoção de P, atingindo até 75% adsorção de P no segundo ciclo.<sup>112</sup>

Nos estudos relatados podemos observar que os adsorventes apresentam alta capacidade de adsorção de P, destacando os biochars, que podem alcançar capacidade de adsorção acima de 700 mg P g<sup>-1</sup>.<sup>101,102</sup> Os outros adsorventes obtidos a partir de solos naturais e argilas apresentam grande vantagem econômica, uma vez que são materiais nacionais com melhor custo benefício e ampla disponibilidade.<sup>91</sup> Além disso, a possibilidade de modificação desses materiais com metais, como ferro e lantânio, melhora a capacidade de adsorção de P tornando o material mais eficiente.<sup>88,96</sup> Somando-se aos processos de adsorção, a tecnologia de membranas vem se mostrando bastante atrativa, considerando a possibilidade de regeneração e reuso das membranas nanocompostas facilitado pela não dispersão do adsorvente na solução. As membranas incorporadas com adsorventes inorgânicos são as mais usuais, por apresentar boa afinidade com o P, permitindo maior capacidade de adsorção e seletividade.<sup>104,111,116</sup>

A adsorção é uma área em crescente desenvolvimento, apresentando grandes perspectivas futuras, como a possibilidade de reuso do P adsorvido como fertilizante. Existem desafios a serem superados, com relação ao desenvolvimento de adsorventes eficientes e seletivos para remoção de P de corpos d'água, investigação de materiais nacionais de baixo custo, estudos adicionais para aumentar a seletividade dos materiais, viabilização do aumento da escala de produção e avanços na compreensão dos processos de regeneração.<sup>16,92</sup>

### Considerações sobre o reuso de fósforo recuperado

Há uma grande demanda de P na agricultura e pesquisadores estão em busca de métodos sustentáveis para seu uso e recuperação, já que a rocha fosfática da qual o P é extraído, consiste em um recurso não renovável.<sup>117</sup> O reuso desse nutriente na agricultura ainda é pouco explorado, porém, como resultado da mudança de políticas de Economia Circular, desenvolvimento de novos materiais e gestão de resíduos é estimado que em torno de 17 a 31% do P extraído de rocha fosfática seja substituído pelo elemento recuperado até 2030 na União Europeia.<sup>118</sup> Tonini e colaboradores<sup>118</sup> verificaram por meio da metodologia de avaliação padronizada do custo de vida, que o custo social, que leva em conta todos os custos externos e internos dos processos de obtenção de um produto, é menor para os produtos de P recuperado do que para o superfosfato derivado das rochas. No caso de produtos recuperados de lodo de esgoto, o custo social é 81% menor.

Devido à presença de P, o esgoto sanitário doméstico vem sendo investigado como uma fonte sustentável de fósforo.<sup>74,81,119,120</sup> No entanto, o método de precipitação química, quando utilizado nas estações de tratamento para remoção de P, faz uso de cloreto férrico e/ou policloreto de alumínio,<sup>120</sup> sendo que os produtos de fósforo gerados não são aproveitáveis na agricultura, pela baixa solubilidade e, no caso dos sais de alumínio, por sua toxicidade.<sup>74,120</sup> A estruvita (NH<sub>4</sub>MgPO<sub>4</sub>) é um produto dos processos de precipitação química, com excelentes perspectivas de uso, já que tem grande relevância enquanto fertilizante, por ter em sua composição, além do fósforo, o nitrogênio e o magnésio.<sup>63,74,121</sup> A remoção de nutrientes e sua precipitação na forma de estruvita em baixas concentrações é um dos grandes desafios que a ciência busca resolver.<sup>119,122,123</sup> Além disso, a investigação dos efeitos desses materiais na fertilidade do solo e no desenvolvimento das plantas ainda é pouco conhecida.

Yan e colaboradores<sup>122</sup> sintetizaram hidróxidos duplos lamelares (HDLs) por precipitação de alumínio e magnésio em meio básico; para recuperação de fósforo. Não foi avaliada a aplicação do material contendo fósforo no solo ou plantas, mas a possível recuperação

na forma de estruvita foi investigada. O produto da adsorção de P usando HDLs, chamado de HDL-P, passou por processo de dessorção usando hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH), possibilitando a liberação do P. Com a presença de íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> e Mg<sup>2+</sup> da estrutura dos HDLs, foi possível a precipitação da estruvita.<sup>122</sup> Os autores observaram que a maior formação de estruvita com a menor perda de P foi obtida na proporção 1 g de HDL-P para 100 mL de solução de amônia 0,5 mol L<sup>-1</sup>, apresentando 55 a 65% de recuperação de P na forma de estruvita.<sup>122</sup>

Buates & Imai<sup>124</sup> realizaram um dos poucos estudos com aplicação de adsorvente contendo P na agricultura. O uso de HDLs carregados com P para aplicação como fertilizante em cultivos de alface (*Lactuca sativa* L.) foi estudado pelos autores.<sup>124</sup> O material pós processo de adsorção com fósforo foi chamado de HDL-P. A melhor forma de aplicação desse material, segundo os autores, foi a incorporação do HDL-P em substrato de turfa na concentração 1,0% m/m. Plantas tratadas com esse grupo apresentaram 21% a mais de biomassa que o grupo controle, além de maior retenção de água. Não foi detectada lixiviação significativa de alumínio em concentrações tóxicas.<sup>124</sup>

Como os materiais inorgânicos e argilosos estudados para remoção de fósforo apresentam em sua composição, em geral, magnésio, alumínio, lantânio, zinco ou ferro,<sup>16,92,125-128</sup> a toxicidade no solo e para plantas desses elementos é um parâmetro importante a ser investigado. Nota-se que muitos estudos não realizam os testes com plantas e ensaios de fitotoxicidade. Alumínio, por exemplo, é um elemento fitotóxico.<sup>129,130</sup> Apesar de ser parte da composição de muitos solos, o Al pode contribuir para diminuição do pH destes, causando problemas de desenvolvimento de plantas caso o pH atinja valores inferiores a 5. Dentre os problemas de desenvolvimento, os principais são o amarelamento das folhas e morte de tecidos apicais.<sup>130</sup> As concentrações geralmente reportadas como fitotóxicas estão entre 2 e 5 mg Al L<sup>-1</sup> no solo.<sup>129</sup> Um potencial elemento para aplicações de materiais inorgânicos e argilosos removedores de fósforo em agricultura é o ferro. As plantas apresentam tolerância para óxidos de ferro e nanomateriais de ferro de valência zero em concentrações de até 1000 mg L<sup>-1</sup> no solo, sendo, dessa forma, muito mais tolerável para plantas do que outros elementos, como o alumínio.<sup>131</sup> Isso possibilita o uso de concentrações maiores do material contendo P adsorvido, promovendo melhor fertilização dos solos e nutrição das plantas.

Outro aspecto a ser considerado são os elementos e substâncias que podem ser adsorvidos juntamente com o adsorvato de interesse que possa ter algum impacto no solo ou nas plantas. Yu e colaboradores<sup>132</sup> obtiveram remoções variando de 60 a 95,5% do fósforo usando adsorventes de óxido de zircônio em regime contínuo a partir do lodo de esgoto.<sup>132</sup> A quantificação de nível traço de elementos tóxicos como arsênio, cromo e chumbo, que estariam presentes no lodo de esgoto, foi avaliada no adsorvente após a adsorção de fósforo e o material provou-se seguro, com baixa lixiviação desses elementos.

Os efeitos do material no solo também são uma avaliação importante. Em geral, quando adsorventes são aplicados no solo, grande parte do P é deslocado para a fração argilosa,<sup>133</sup> que tem larga área superficial. Os sítios de adsorção do solo para a transferência e mobilidade do P, dependem do pH. Solos ácidos tendem a mobilizar o P adsorvido para sítios de alumínio ou ferro, enquanto solos básicos mobilizam o P para formar sais de cálcio.<sup>134</sup> A melhor condição de P biodisponível se dá, em geral, em valores de pH entre 5,5 e 6.<sup>133</sup> Materiais inorgânicos ricos em Al ou Fe, como os argilosos, podem diminuir o pH do solo.<sup>93,96,122</sup> Por outro lado, materiais contendo carbonato de cálcio, como estercos de porco,<sup>135</sup> cascas de ovos<sup>136</sup> e resíduos de coral<sup>103</sup> podem aumentar o pH.

Outros aspectos a serem avaliados são as mudanças na capacidade de retenção de água (CRA) no solo. Biochars por terem alta área superficial, podem alterar a CRA dos solos, o que diminui a perda do fósforo por lixiviação e aumenta a fração de fósforo

biodisponível,<sup>134,137</sup> se configurando como uma vantagem. Feng e colaboradores<sup>138</sup> demonstraram que ocorre aumento do teor de matéria orgânica pela incorporação de biochars no solo, o que é também uma vantagem já que a matéria orgânica é principal fonte de carbono dos micro-organismos do solo.<sup>138</sup> Além disso, terminais de ácidos carboxílicos desprotonados, substâncias húmicas presentes na matéria orgânica podem atuar como complexantes de cátions, aumentando a capacidade de troca de nutrientes catiônicos, tornando o solo mais fértil.<sup>139</sup>

A aplicação de fertilizantes por valorização de resíduos, como a recuperação de nutrientes do esgoto, está amparada pela Instrução Normativa (IN) 61/2020, que estabelece de acordo com seu Art. 1º: “as regras sobre definições, exigências, especificações, garantias, tolerâncias, registro, embalagem e rotulagem dos fertilizantes orgânicos e dos biofertilizantes, destinados à agricultura”.<sup>140</sup> Materiais oriundos do lodo de esgoto pós adsorção poderiam se enquadrar pela definição de biofertilizantes de substâncias húmicas, e, para sua efetiva aplicação, devem obedecer a exigências em termos de concentrações mínimas de nutrientes e substâncias húmicas de acordo com a IN 61/2020.

Dessa forma, a aplicação de adsorventes enriquecidos em fósforo no solo, para uso como fertilizante, não está relacionada somente à capacidade de liberação do P ou capacidade de adsorção desse elemento. Fatores complexos, dependentes da composição tanto do solo quanto do material adsorvente podem aumentar ou diminuir a fertilidade do solo, afetando a aplicação na agricultura. Nas aplicações dos fertilizantes para a produção de alimentos, a toxicidade é um parâmetro muito importante para garantir a segurança de consumo do produto final. No Brasil, é preciso observar também se a caracterização do material fertilizante está em concordância com as diretrizes da IN 61/2020, o que permite definir se um material pós adsorção de nutrientes tem ou não aplicabilidade como fertilizante.

## CONCLUSÕES

Frente à situação em que as principais bacias hidrográficas do estado de São Paulo se encontram, conclui-se que é necessária imediata ação para prevenir uma crise hídrica, que se mostra iminente, pelo comprometimento das águas de abastecimento em relação à sua qualidade, em especial, devido à eutrofização. A implementação, nas ETES, de tratamentos direcionados à remoção do fósforo deve considerar, ainda, a possibilidade de reuso do nutriente na agricultura. Esse avanço se mostra adequado e essencial à manutenção da segurança hídrica e alimentar, visto que o P é um nutriente não renovável e insubstituível à nutrição de diferentes formas de vida.

O desenvolvimento de tecnologias que visam minimizar as problemáticas que envolvem o fósforo, consideram o controle da eutrofização já observada em diversos corpos d'água, bem como a recuperação do elemento de meios em que há seu excesso para os de sua escassez. Fazem parte desses processos a precipitação química, a remoção biológica e os métodos de adsorção, em particular aqueles que utilizam bentonitas modificadas com metais. Esses adsorventes demonstram potencial no tratamento e recuperação do fósforo, por seu desempenho em baixas concentrações de fósforo, baixo custo envolvido no processo, ausência de riscos ambientais desde que promovida a adequada escolha do metal utilizado e potencial de recuperação do adsorvato como um fertilizante, estabelecendo um processo de incremento à segurança hídrica e alimentar. A expansão e aperfeiçoamento de tais processos é altamente recomendável, especialmente para as Estações de Tratamento de Esgoto de São Paulo, que necessitam de estratégias de alta eficácia e fácil aplicabilidade, com retorno do nutriente para o meio agrícola pela reversibilidade da adsorção.

## LISTA DE ABREVIACÕES

APM – Área de Proteção de Mananciais  
 ATP – Adenosina Trifosfato  
 BAT – Bacia do Alto Tietê  
 BAU 1 Gr – Bauxita 1 da Grécia  
 CBH – Comitê de Bacia Hidrográfica  
 CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo  
 CNRH – Conselho Nacional de Recursos Hídricos  
 CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente  
 DBO – Demanda Bioquímica de Oxigênio  
 DNA – Ácido Desoxirribonucleico  
 EBPR – *Enhanced Biological Phosphorus Removal* (Remoção Biológica de Fósforo Avançada)  
 ES-OH - *Eggshell hydroxyl* (Casca de ovo modificada com hidroxila)  
 ETA – Estação de Tratamento de Água  
 ETE – Estação de Tratamento de Esgotos  
 FT - Fósforo Total  
 HDLs – Hidróxidos Duplos Lamelares  
 IET – Índice de Estado Trófico  
 IQA – Índice de Qualidade da Água  
 IVA – Índice de Qualidade das Águas para Preservação da Vida Aquática e de Comunidades Aquáticas  
 La2Bent – Argila bentonita padrão comercial da Sigma Aldrich modificada com Lantânio  
 LaFeBent – Argila bentonita modificada com lantânio e ferro  
 LMB – *Lanthanum Modified Bentonite* (Bentonita Modificada com Lantânio)  
 LU – *Luxury Uptake* (Acumulação de Luxo)  
 MON – Matéria orgânica natural  
 NP – Nanopartículas  
 OAGs – Organismos Acumuladores de Glicogênio  
 OAPs – Organismos Acumuladores de Polifosfato  
 OD – Oxigênio Dissolvido  
 P – Fósforo  
 PAN – Poliacrilonitrila  
 PBH-AT – Plano da Bacia Hidrográfica do Alto Tietê  
 PCJ – Piracicaba, Capivari e Jundiá  
 PDAA – Plano Diretor do Abastecimento de Água  
 PIB – Produto Interno Bruto  
 RNA – Ácido Ribonucleico  
 RMSP – Região Metropolitana de São Paulo  
 RS Br – *Red Soil - Brazil* (Solo Vermelho Brasileiro)  
 RSP – *Reactive Soluble Phosphorus* (Fósforo Solúvel Reativo)  
 SABESP – Companhia de Saneamento Básico do Estado de São Paulo  
 SINGREH – Sistema Nacional de Gestão de Recursos Hídricos  
 SSD – Sistema de Suporte a Decisões  
 UGRHI – Unidade Hidrográfica de Gerenciamento de Recursos Hídricos  
 UNT – Unidade Nefelométrica de Turbidez

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Universidade Federal do ABC e Universidade Federal de São Carlos, por todo o financiamento e suporte na execução deste trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## REFERÊNCIAS

- Smil, V.; *Annu. Rev. Energy Environ.* **2000**, *25*, 53. [Crossref]
- Bicudo, C. E.; Tundisi, J. G.; Scheuenstuhl, M. C.; *Águas do Brasil: Análises Estratégicas*; Instituto de Botânica: São Paulo, 2010.
- Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G.; Nome, F.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 745. [Crossref]
- Cordell, D.; Rosemarin, A.; Schröder, J. J.; Smit, A. L.; *Chemosphere* **2011**, *84*, 747. [Crossref]
- Daneshgar, S.; Callegari, A.; Capodaglio, A. G.; Vaccari, D.; *Resources* **2018**, *7*, 37. [Crossref]
- Pantano, G.; Grosseli, G. M.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S.; *Quim. Nova* **2016**, *39*, 732. [Crossref]
- Cordell, D.; White, S.; *Agronomy* **2013**, *3*, 86. [Crossref]
- Jordão, C. P.; Ribeiro, P. R. D. S.; De Matos, A. T.; Fernandes, R. B. A.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, *18*, 116. [Crossref]
- Cordell, D.; Drangert, J. O.; White, S.; *Global Environmental Change* **2009**, *19*, 292. [Crossref]
- Prezioso, G.; Palmieri, F.; Quagliariello, E.; *J. Bioenerg.* **1972**, *3*, 377. [Crossref]
- Withers, P. J. A.; Bowes, M. J.; *Phosphorus: Polluter and Resource of the Future - Removal and Recovery from Wastewater*, vol. 17; IWA Publishing, 2018. [Crossref]
- Mangas, I.; Vilanova, E.; Estévez, J.; França, T. C. C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2016**, *27*, 809. [Crossref]
- Quevedo, C. M. G.; Paganini, W. S.; *Ciência & Saúde Coletiva* **2018**, *23*. [Crossref]
- Litke, D. W.; *Review of Phosphorus Control Measures in the United States and Their Effects on Water Quality*, U.S. Geological Survey, Denver, 1999.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA; *Resolução N° 359. Dispõe sobre a regulamentação do teor de fósforo em detergentes em pó para uso em todo o território nacional e dá outras providências*, Brasil, 2005.
- Cordell, D.; White, S.; *Annual Review of Environment and Resources* **2014**, *39*, 161. [Crossref]
- Bacelo, H.; Pintor, A. M. A.; Santos, S. C. R.; Boaventura, R. A. R.; Botelho, C. M. S.; *Chem. Eng. J.* **2020**, *381*, 122566. [Crossref]
- Pufahl, P. K.; Groat, L. A.; *Econ. Geol.* **2017**, *112*, 483. [Crossref]
- US Geological Survey; *Mineral Commodity Summaries*, 2020.
- Souza, A. E.; Fonseca, D. S.; *Economia Mineral do Brasil*; DNPM: Brasília, 2009.
- Scholz, R. W.; Ulrich, A. E.; Eilittä, M.; Roy, A.; *Sci. Total Environ.* **2013**, *461-462*, 799. [Crossref]
- Ciešlik, B.; Konieczka, P.; *J. Cleaner Prod.* **2017**, *142*, 1728. [Crossref]
- Simpson, E.; Ukraine war “catastrophic for global food.” *BBC News* **2022**.
- Silva, L. A.; dos Santos, I. F. S.; Machado, G. O.; Tiago Filho, G. L.; Barros, R. M.; *J. Cleaner Prod.* **2021**, *290*, 125188. [Crossref]
- Lopes, H. S.; Lima, R. S.; Leal, F.; Nelson, A. C.; *Research in Transportation Business & Management* **2017**, *25*, 66. [Crossref]
- Workie, E.; Mackolil, J.; Nyika, J.; Ramadas, S.; *Curr. Res. Environ. Sustain.* **2020**, *2*, 100014. [Crossref]
- Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA; *Resolução N° 430. Condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005*, 2011, p. 9.
- Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA; *Resolução N° 357. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências*, 2005.
- Li, Y.; Shang, J.; Zhang, C.; Zhang, W.; Niu, L.; Wang, L.; Zhang, H.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *768*, 144582. [Crossref]
- Nguyen, A. T.; Némery, J.; Gratiot, N.; Dao, T. S.; Le, T. T. M.; Baduel, C.; Garnier, J.; *Environ. Pollut.* **2022**, *303*, 119105. [Crossref]
- Fundação Sistema Estadual de Análise de Dados – SEADE; *Banco de Dados de Informações dos Municípios Paulistas*, São Paulo, 2006.
- Sánchez, A. S.; *J. Water Process Eng.* **2020**, *38*, 101537. [Crossref]
- Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento - SNIS; *Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos*; 2021.
- Biblioteca Virtual de São Paulo; São Paulo: hidrografia.
- Sub-bacias hidrográficas do Estado de São Paulo, disponível em <https://www.infraestruturameioambiente.sp.gov.br/cpla/sub-bacias-do-estado-de-sao-paulo/>, acessada em Outubro 2022.
- Pompêo, M.; Moschini-Carlos, V.; *Reservatórios que Abastecem São Paulo: Problemas e Perspectivas*, vol. 1; Universidade de São Paulo: São Paulo, 2020.
- Conselho PCJ; *Influências do Clima no Sistema Cantareira: Cenários para 2021*, 2021. <https://agua.org.br/>, acessada em Outubro de 2022
- Martins, M. H. R. B.; Moreno, F. N.; Lamparelli, M. C.; Ruiz, B. D.; Midaglia, C. L. V.; Medeiros, L. A.; *Qualidade das Águas Interiores no Estado de São Paulo 2019 [recurso eletrônico]*; CETESB, 2020.
- Comitê das Bacias Hidrográficas CPI; 2020.
- Mozeto, A.; Montini, M.; Braz, S. A.; Martins, F. G.; Soares, A.; Nascimento, M. R. L.; Barbosa, F. A. R.; Fadini, P. S.; Faria, B. M.; *J. Environ. Sci. Eng., A* **2012**, *1(5A)*, 598. [Crossref]
- Comitês PCJ/Agência das Bacias PCJ; Consórcio Profill-Rhama; *Plano de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, 2020 a 2035: Relatório Síntese*; Consórcio Profill-Rhama: Piracicaba, 2020.
- Pereira, E. C. B.; Lopes, F. B.; Almeida A. M. M.; Andrade, E. M.; Lopes, J. F. B.; *Rev. Ciênc. Agron.* **2021**, *52*, 2021. [Crossref]
- Comitês PCJ/Agência das Bacias PCJ; Consórcio Profill-Rhama; *Plano de Recursos Hídricos das Bacias Hidrográficas dos Rios Piracicaba, Capivari e Jundiá, 2020 a 2035: Relatório Final*; Consórcio Profill-Rhama: Piracicaba, 2020.
- Pantano, G.; Ferreira, J. S.; Aquino, F. W. B.; Pereira-Filho, E. R.; Mozeto, A. A.; Fadini, P. S.; *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2017**, *24*, 2685. [Crossref]
- Haghseresh, F.; Wang, S.; Do, D. D.; *Appl. Clay Sci.* **2009**, *46*, 369. [Crossref]
- Zeller, M. A.; Alperin, M. J.; *Water Res. X* **2021**, *11*, 100095. [Crossref]
- Douglas, G. B.; Adeney, J. A.; Robb, M. S.; *International Association on Water Quality Conference on Diffuse Pollution* **1999**, 517.
- Copetti, D.; Finsterle, K.; Marziali, L.; Stefani, F.; Tartari, G.; Douglas, G.; Reitzel, K.; Spears, B. M.; Winfield, I. J.; Crosa, G.; D’Haese, P.; Yasserli, S.; Lürling, M.; *Water Res.* **2016**, *97*, 162. [Crossref]
- Zhi, Y.; Call, D. F.; Grieger, K. D.; Duckworth, O. W.; Jones, J. L.; Knappe, D. R. U.; *Water Res.* **2021**, *202*, 117399. [Crossref]
- Zhi, Y.; Zhang, C.; Hjorth, R.; Baun, A.; Duckworth, O. W.; Call, D. F.; Knappe, D. R. U.; Jones, J. L.; Grieger, K.; *Environ. Int.* **2020**, *145*, 106115. [Crossref]
- Herrmann, H.; Nolde, J.; Berger, S.; Heise, S.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2016**, *124*, 213. [Crossref]
- Waajen, G.; van Oosterhout, F.; Lürling, M.; *Environ. Pollut.* **2017**, *230*, 911. [Crossref]
- Yamada-Ferraz, T. M.; Sueitt, A. P. E.; Oliveira, A. F.; Botta, C. M. R.; Fadini, P. S.; Nascimento, M. R. L.; Faria, B. M.; Mozeto, A. A.; *Environ. Technol. Innov.* **2015**, *4*, 194. [Crossref]
- Yamada, T. M.; Sueitt, A. P. E.; Beraldo, D. A. S.; Botta, C. M. R.; Fadini, P. S.; Nascimento, M. R. L.; Faria, B. M.; Mozeto, A. A.; *Water Res.* **2012**, *46*, 6463. [Crossref]
- Withers, P. J. A.; Rodrigues, M.; Soltangheisi, A.; De Carvalho, T. S.; Guilherme, L. R. G.; Benites, V. D. M.; Gatiboni, L. C.; De Sousa, D. M. G.; Nunes, R. D. S.; Rosolem, C. A.; Andreote, F. D.; de Oliveira, A.; Coutinho, E. L. M.; Pavinato, P. S.; *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 1. [Crossref]

56. Morrissey, A. In *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials*; Hashmi, S.; Choudhury, I. A., eds.; Elsevier: Oxford, UK, 2020, pp. 908-918.
57. Piveli, R. P.; Kato, M. T.; *Qualidade das Águas e Poluição: Aspectos Físico-Químicos*, 1ª ed.; ABES: São Paulo, 2006.
58. Hodaifa, G.; Paladino, O.; Malvis, A.; Seyedsalehi, M.; Neviani, M.; *Interface Sci. Technol.* **2019**, *30*, 217. [Crossref]
59. Pariente, M. I.; Segura, Y.; Molina, R.; Martínez, F. In *Wastewater Treatment Residues as Resources for Biorefinery Products and Biofuels*; Olivares, J. A.; Puyol, D.; Melero, J. A.; Dufour, J., eds.; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2020, pp. 19-45.
60. Bunce, J. T.; Ndam, E.; Ofiteru, I. D.; Moore, A.; Graham, D. W.; *Front. Environ. Sci.* **2018**, *6*, 1. [Crossref]
61. Ramasahayam, S. K.; Guzman, L.; Gunawan, G.; Viswanathan, T.; *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2014**, *51*, 538. [Crossref]
62. Yeoman, S.; Stephenson, T.; Lester, J. N.; Perry, R.; *Environ. Pollut.* **1988**, *49*, 183. [Crossref]
63. Ye, Y.; Ngo, H. H.; Guo, W.; Liu, Y.; Li, J.; Liu, Y.; Zhang, X.; Jia, H.; *Sci. Total Environ.* **2017**, *576*, 159. [Crossref]
64. Desmidt, E.; Ghyselbrecht, K.; Zhang, Y.; Pinoy, L.; Van Der Bruggen, B.; Verstraete, W.; Rabaey, K.; Meesschaert, B.; *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **2015**, *45*, 336. [Crossref]
65. Song, Y.; Hahn, H. H.; Hoffmann, E.; *Environ. Technol. (United Kingdom)* **2002**, *23*, 207. [Crossref]
66. Kofina, A. N.; Koutsoukos, P. G.; *Cryst. Growth Des.* **2005**, *5*, 489. [Crossref]
67. Souza, J. P. S.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2017.
68. Lira, L. F. G.; *Dissertação de mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2012.
69. Jaffer, Y.; Clark, T. A.; Pearce, P.; Parsons, S. A.; *Water Res.* **2002**, *36*, 1834. [Crossref]
70. Di Iaconi, C.; Pagano, M.; Ramadori, R.; Lopez, A.; *Bioresour. Technol.* **2010**, *101*, 1732. [Crossref]
71. Hakimi, M. H.; Jegatheesan, V.; Navaratna, D.; *J. Environ. Manage.* **2020**, *259*, 109783. [Crossref]
72. He, Q.; Rajendran, A.; Gan, J.; Lin, H.; Felt, C. A.; Hu, B.; *Water Environ. J.* **2019**, *33*, 508. [Crossref]
73. Yang, Y.; Shi, X.; Ballent, W.; Mayer, B. K.; *Water Environ. Res.* **2017**, *89*, 2122. [Crossref]
74. Melia, P. M.; Cundy, A. B.; Sohi, S. P.; Hooda, P. S.; Busquets, R.; *Chemosphere* **2017**, *186*, 381. [Crossref]
75. Brown, N.; Shilton, A.; *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2014**, *13*, 321. [Crossref]
76. Sukačová, K.; Trtílek, M.; Rataj, T.; *Water Res.* **2015**, *71*, 55. [Crossref]
77. Nielsen, P. H.; McIlroy, S. J.; Albertsen, M.; Nierychlo, M.; *Curr. Opin. Biotechnol.* **2019**, *57*, 111. [Crossref]
78. Kim, J. M.; Lee, H. J.; Lee, D. S.; Jeon, C. O.; *Appl. Environ. Microbiol.* **2013**, *79*, 1969. [Crossref]
79. Marques, R.; Santos, J.; Nguyen, H.; Carvalho, G.; Noronha, J. P.; Nielsen, P. H.; Reis, M. A. M.; Oehmen, A.; *Water Res.* **2017**, *122*, 159. [Crossref]
80. Motlagh, A. M.; Bhattacharjee, A. S.; Goel, R.; *Water Res.* **2015**, *81*, 1. [Crossref]
81. Fernández, F. G. A.; Gómez-Serrano, C.; Fernández-Sevilla, J. M.; *Frontiers in Sustainable Food Systems* **2018**, *2*, 1. [Crossref]
82. Pittman, J. K.; Dean, A. P.; Osundeko, O.; *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 17. [Crossref]
83. Rempel, A.; Gutkoski, J. P.; Nazari, M. T.; Biolchi, G. N.; Cavanhi, V. A. F.; Treichel, H.; Colla, L. M.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *772*, 144918. [Crossref]
84. Min, M.; Wang, L.; Li, Y.; Mohr, M. J.; Hu, B.; Zhou, W.; Chen, P.; Ruan, R.; *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2011**, *165*, 123. [Crossref]
85. Gao, F.; Yang, Z.-H.; Li, C.; Zeng, G.-M.; Ma, D.-H.; Zhou, L.; *Bioresour. Technol.* **2015**, *179*, 8. [Crossref]
86. Oliveira, G. A.; Carissimi, E.; Monje-Ramírez, I.; Velasquez-Orta, S. B.; Rodrigues, R. T.; Ledesma, M. T. O.; *Bioresour. Technol.* **2018**, *259*, 334. [Crossref]
87. Gupta, S. K.; Ansari, F. A.; Shrivastav, A.; Sahoo, N. K.; Rawat, I.; Bux, F.; *J. Cleaner Prod.* **2016**, *115*, 255. [Crossref]
88. Kuroki, V.; Bosco, G. E.; Fadini, P. S.; Mozeto, A. A.; Cestari, A. R.; Carvalho, W. A.; *J. Hazard. Mater.* **2014**, *274*, 124. [Crossref]
89. Sales, F. R. P.; Serra, R. B. G.; de Figueirêdo, G. J. A.; Hora, P. H. A.; de Sousa, A. C.; *Revista Ambiente e Água* **2019**, *14*, e2178. [Crossref]
90. Nascimento, R. F.; Lima, A. C. A.; Melo, D. Q.; Raulino, G. S. C.; *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais*, 1ª ed.; Imprensa Universitária: Fortaleza, 2014.
91. Mucci, M.; Maliaka, V.; Noyma, N. P.; Marinho, M. M.; Lürling, M.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *619-620*, 1431. [Crossref]
92. Liu, R.; Chi, L.; Wang, X.; Sui, Y.; Wang, Y.; Arandiyani, H.; *J. Environ. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 5269. [Crossref]
93. de Sousa, A. F.; Braga, T. P.; Gomes, E. C. C.; Valentini, A.; Longhinotti, E.; *Chem. Eng. J.* **2012**, *210*, 143. [Crossref]
94. Ajmal, Z.; Muhmood, A.; Usman, M.; Kizito, S.; Lu, J.; Dong, R.; Wu, S.; *J. Colloid Interface Sci.* **2018**, *528*, 145. [Crossref]
95. Alvares, L.; Silvia, M. L. C. P.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1206. [Crossref]
96. de Castro, L. F.; Brandão, V. S.; Bertolino, L. C.; De Souza, W. F. L.; Teixeira, V. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2019**, *30*, 641. [Crossref]
97. Dassanayake, K. B.; Jayasinghe, G. Y.; Surapaneni, A.; Hetherington, C.; *Waste Manage.* **2015**, *38*, 321. [Crossref]
98. Yang, L.; Wei, J.; Zhang, Y.; Wang, J.; Wang, D.; *Appl. Surf. Sci.* **2014**, *305*, 337. [Crossref]
99. Muisa, N.; Nhapi, I.; Ruziwa, W.; Manyuchi, M. M.; *J. Water Process Eng.* **2020**, *35*, 101187. [Crossref]
100. Razali, M.; Zhao, Y. Q.; Bruen, M.; *Sep. Purif. Technol.* **2007**, *55*, 300. [Crossref]
101. Novais, S. V.; Zenero, M. D. O.; Barreto, M. S. C.; Montes, C. R.; Cerri, C. E. P.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *633*, 825. [Crossref]
102. Novais, S. V.; Zenero, M. D. O.; Tronto, J.; Conz, R. F.; Cerri, C. E. P.; *J. Environ. Manage.* **2018**, *214*, 36. [Crossref]
103. Vianna, M. T. G.; Marques, M.; Bertolino, L. C.; *Ecol. Eng.* **2016**, *97*, 13. [Crossref]
104. Qadir, D.; Mukhtar, H.; Keong, L. K.; *Sep. Purif. Rev.* **2017**, *46*, 62. [Crossref]
105. Yadav, P.; Ismail, N.; Essalhi, M.; Tysklind, M.; Athanassiadis, D.; Tavajohi, N.; Li, X.; *J. Membr. Sci.* **2021**, *622*, 1. [Crossref]
106. Koh, K. Y.; Zhang, S.; Chen, J. P.; *J. Colloid Interface Sci.* **2021**, *601*, 242. [Crossref]
107. Dlamini, D. S.; Tesha, J. M.; Vilakati, G. D.; Mamba, B. B.; Mishra, A. K.; Thwala, J. M.; Li, J.; *J. Cleaner Prod.* **2020**, *277*, 123497. [Crossref]
108. Xia, W. J.; Guo, L. X.; Yu, L. Q.; Zhang, Q.; Xiong, J. R.; Zhu, X. Y.; Wang, X. C.; Huang, B. C.; Jin, R. C.; *Chem. Eng. J.* **2021**, *405*, 126924. [Crossref]
109. Bassyouni, M.; Abdel-Aziz, M. H.; Zoromba, M. S.; Abdel-Hamid, S. M. S.; Drioli, E.; *J. Ind. Eng. Chem.* **2019**, *73*, 19. [Crossref]
110. Qu, X.; Alvarez, P. J. J.; Li, Q.; *Water Res.* **2013**, *47*, 3931. [Crossref]
111. Pan, S.; Zhang, X.; Wang, Y.; Liu, J.; Pan, B.; *J. Membr. Sci.* **2020**, *603*, 118048. [Crossref]
112. Mohammadi, R.; Hezarjaribi, M.; Ramasamy, D. L.; Sillanpää, M.; Pihlajamäki, A.; *Chem. Eng. J.* **2021**, *407*, 126494. [Crossref]
113. Wang, C.; Yu, S.; Cwiertny, D. M.; Yin, Y.; Myung, N. V.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *770*, 1. [Crossref]
114. Liu, S.; Liu, J. W.; Wang, H.; Yang, Y. X.; Liu, S. T.; Hanigan, D.; Zhao, H. Z.; *Ind. Eng. Chem. Res.* **2020**, *59*, 12114. [Crossref]
115. Mohammadi, R.; Hezarjaribi, M.; Ramasamy, D. L.; Sillanpää, M.; Pihlajamäki, A.; *Chem. Eng. J.* **2021**, *407*, 126494. [Crossref]

116. Xu, W.; Zheng, W.; Wang, F.; Xiong, Q.; Shi, X. L.; Kalkhajeh, Y. K.; Xu, G.; Gao, H.; *Chem. Eng. J.* **2021**, *403*, 126349. [Crossref]
117. Stávková, J.; Maroušek, J.; *Chemosphere* **2021**, *276*, 130097. [Crossref]
118. Tonini, D.; Saveyn, H. G. M.; Huygens, D.; *Nature Sustainability* **2019**, *2*, 1051. [Crossref]
119. Hermassi, M.; Dosta, J.; Valderrama, C.; Licon, E.; Moreno, N.; Querol, X.; Batis, N. H.; Cortina, J. L.; *Sci. Total Environ.* **2018**, *630*, 781. [Crossref]
120. Kasprzyk, M.; Gajewska, M.; *Sci. Total Environ.* **2019**, *650*, 249. [Crossref]
121. Kehrein, P.; Van Loosdrecht, M.; Osseweijer, P.; Posada, J.; *Environ. Sci. Water Res. Technol.* **2020**, *6*, 2164. [Crossref]
122. Yan, H.; Chen, Q.; Liu, J.; Feng, Y.; Shih, K.; *Water Res.* **2018**, *145*, 721. [Crossref]
123. Suzuki, K.; Tanaka, Y.; Kuroda, K.; Hanajima, D.; Fukumoto, Y.; *Bioresour. Technol.* **2005**, *96*, 1544. [Crossref]
124. Buates, J.; Imai, T.; *Environ. Technol. Innov.* **2021**, *22*, 101505. [Crossref]
125. Moraes, P. I. R.; Tavares, S. R.; Vaiss, V. S.; Leitão, A. A.; *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 9965. [Crossref]
126. Phillips, J. D.; Vandeperre, L. J.; *J. Nucl. Mater.* **2011**, *416*, 225. [Crossref]
127. Paikaray, S.; Hendry, M. J.; *Water, Air, Soil Pollut.* **2013**, *224*, 1560. [Crossref]
128. Ruby, C.; Usman, M.; Naïlle, S.; Hanna, K.; Carteret, C.; Mullet, M.; François, M.; Abdelmoula, M.; *Appl. Clay Sci.* **2010**, *48*, 195. [Crossref]
129. Singh, S.; Tripathi, D. K.; Singh, S.; Sharma, S.; Dubey, N. K.; Chauhan, D. K.; Vaculík, M.; *Environ. Exp. Bot.* **2017**, *137*, 177. [Crossref]
130. Shetty, R.; Vidya, C. S.-N.; Prakash, N. B.; Lux, A.; Vaculík, M.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *765*, 142744. [Crossref]
131. Sun, Y.; Wang, W.; Zheng, F.; Zhang, S.; Wang, F.; Liu, S.; *Chemosphere* **2020**, *251*, 126432. [Crossref]
132. Yu, X.; Nakamura, Y.; Otsuka, M.; Omori, D.; Haruta, S.; *Waste Manage.* **2021**, *120*, 41. [Crossref]
133. Devau, N.; Le Cadre, E.; Hinsinger, P.; Gérard, F.; *Ann. Bot.* **2010**, *105*, 1183. [Crossref]
134. Yang, L.; Wu, Y.; Wang, Y.; An, W.; Jin, J.; Sun, K.; Wang, X.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *758*, 143657. [Crossref]
135. Lourenzi, C. R.; Ceretta, C. A.; da Silva, L. S.; Trentin, G.; Giroto, E.; Lorensini, F.; Tiecher, T. L.; Brunetto, G.; *Rev. Bras. Ciênc. Solo* **2011**, *35*, 1827. [Crossref]
136. Santos, A. F.; Arim, A. L.; Lopes, D. V.; Gando-Ferreira, L. M.; Quina, M. J.; *J. Environ. Manage.* **2019**, *238*, 451. [Crossref]
137. Basso, A. S.; Míguez, F. E.; Laird, D. A.; Horton, R.; Westgate, M.; *GCB Bioenergy* **2013**, *5*, 132. [Crossref]
138. Feng, Z.; Fan, Z.; Song, H.; Li, K.; Lu, H.; Liu, Y.; Cheng, F.; *Sci. Total Environ.* **2021**, *783*, 147091. [Crossref]
139. Morozesk, M.; Bonomo, M. M.; Souza, I. C.; Rocha, L. D.; Duarte, I. D.; Martins, I. O.; Dobbss, L. B.; Carneiro, M. T. W. D.; Fernandes, M. N.; Matsumoto, S. T.; *Chemosphere* **2017**, *184*, 309. [Crossref]
140. Brasil; *Instrução Normativa Nº 61, de 8 de julho de 2020*, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento/Secretaria de Defesa Agropecuária, 2020.