



## II-173 - ECO-RECOVERY: MAXIMIZANDO O POTENCIAL DE GRANULADOS BIOCLÁSTICOS E BIOCHAR NA RECUPERAÇÃO SUSTENTÁVEL DE NUTRIENTES DO ESGOTO

### **Aline Ramos Portella**

Engenheira Química e mestre em Engenharia Agrícola e Ambiental pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Doutoranda do Programa de Pós-graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

### **Alexandre Lioi Nascentes**

Engenheiro Civil e Sanitarista pela Universidade Estadual do Rio de Janeiro. Mestre em Saúde Pública pela ENSP/FIOCRUZ. Doutor em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Universidade Federal do Rio de Janeiro. Professor Associado da Área de Hidráulica e Recursos Hídricos do Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

### **Juacyara Carbonelli Campos<sup>(1)</sup>**

Engenheira Química pela Escola de Química – UFRJ. Doutora em Engenharia Química pela COPPE/UFRJ. Professora Titular do Departamento de Processos Inorgânicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro (DPI/EQ/UFRJ). Professora do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (UFRJ)

**Endereço<sup>(1)</sup>:** Av. Athos da Silveira Ramos nº 149, Bloco E, sala E 206 – Centro de Tecnologia – Cidade Universitária – Ilha do Fundão – Rio de Janeiro – RJ – CEP:21941-909 e-mail: [juacyara@eq.ufrj.br](mailto:juacyara@eq.ufrj.br)

### **RESUMO**

Os métodos tradicionais de tratamento de esgoto muitas vezes não conseguem efetivamente remover nutrientes como nitrogênio e fósforo, o que pode contribuir para o crescimento excessivo de algas em corpos de água. Pesquisas recentes mostraram que granulados bioclásticos como o *Lithothamnium calcareum* podem efetivamente remover fósforo de esgoto tratado, lixiviado de aterro sanitário e água de lago eutrofizado. Além disso, estudos demonstraram que o biochar produzido por meio de uma gama variada de materiais pode recuperar nitrogênio e fósforo de efluentes líquidos. A combinação dessas duas matrizes pode ser uma opção atraente para a recuperação de nutrientes para uso agrícola. Desta forma, o presente trabalho vem relatar os resultados preliminares do uso de granulado bioclástico (*Lithothamnium calcareum*) e biochar produzido a partir de lodo de esgoto no tratamento terciário visando à recuperação de nutrientes. Foram investigados os mecanismos de remoção de fósforo pelo *Lithothamnium* e uma nova rota de produção de biochar foi desenvolvida para remoção de nitrato. A remoção de fósforo foi bastante efetiva, variando entre 84-98%. A cinética foi compatível ao modelo de pseudo-segunda ordem e as eficiências máximas de remoção de fósforo nas colunas foi de aproximadamente 37%. A remoção de nitrato pelo novo biochar produzido alcançou eficiência máxima de pouco mais de 60%, tendo sua concentração em solução reduzida à metade em apenas 40 minutos de contato. A combinação dos materiais estudados demonstra potencial para ser incorporada às novas alternativas na recuperação de nutrientes de fontes poluidoras para a produção de bioinsumos para a agricultura sustentável.

**PALAVRAS-CHAVE:** Alga Calcárea, Adsorção, Lodo de Esgoto, Fósforo, Nitrato.

### **INTRODUÇÃO**

O excesso de nutrientes em corpos d'água resulta na proliferação de organismos que consomem o oxigênio disponível. O fósforo, abundante no esgoto doméstico, é um desses nutrientes. Apesar de favorecer os processos de degradação e acelerar o crescimento microbiano, seu excesso contribui para o crescimento



exacerbado de algas e, conseqüentemente, para a eutrofização. O nitrogênio, presente no esgoto bruto como nitrogênio orgânico e amônia livre, e nos corpos d'água contaminados como íons nitrato e nitrito, está associado ao desenvolvimento de doenças em humanos (Von Sperling et al, 2009).

Uma das principais formas de algas marinhas calcárias encontradas no país e no mundo pertence à família das Corallinaceas, o *Lithothamnium calcareum*. Seu uso no meio agrícola e rural não é recente, sendo utilizado tanto na correção e manutenção da qualidade de solos para diversas culturas quanto na complementação alimentar para animais. Por apresentar alta porosidade e elevada área superficial, este material vem despertando o interesse para o seu uso como adsorvente no tratamento de efluentes (Veneu et al., 2019, 2023) e os resultados obtidos por pesquisadores indicam seu elevado potencial na recuperação de fósforo de águas residuárias ou até mesmo de águas de lagos e reservatórios eutrofizados.

Por se tratar de uma tecnologia que apresenta uma solução econômica e ecologicamente viável para o tratamento de efluentes, matrizes como o biochar têm sido amplamente estudadas por ser capaz de adsorver N e P solúveis (Zhang et al., 2020). Recuperar nitrogênio e fósforo do tratamento de águas residuárias para aplicação agrícola é a peça-chave para o avanço na produção de novas fontes de fertilizantes (Cheng et al., 2023; Li et al., 2024).

A adoção de tecnologias voltadas para o reaproveitamento de recursos, *Eco-Recovery*, é justificada pelo imperativo da sustentabilidade ambiental e pela necessidade de minimizar o impacto negativo das atividades humanas. Ao optar por soluções ecologicamente corretas as organizações promovem não apenas a eficiência operacional, mas também a preservação dos ecossistemas e essa abordagem vem se destacando nos centros de pesquisa nos últimos anos (Han et al., 2022; Pérez et al., 2022).

Além disso, os propósitos desta pesquisa estão em sintonia com os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável (ODS) que buscam eliminar a pobreza, enfrentar a insegurança alimentar, e preservar o meio ambiente e o clima (ONU, 2015).

## MATERIAIS E MÉTODOS

Amostras do efluente tratado de uma ETE foram coletadas para determinação das concentrações de fósforo e nitrato. Os resultados desta análise definiram as faixas de concentração a serem utilizadas nos ensaios em coluna e em batelada. As metodologias usadas na determinação dos parâmetros seguiram os procedimentos apresentados pelo *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2018).

Na primeira etapa, o *Lithothamnium calcareum* fornecido pela empresa PrimaSea®, localizada no Distrito Industrial Candeias/Bahia, foi processado em agitador eletromagnético com conjunto de peneiras a fim de caracterizar a granulometria a ser utilizada.

Com o objetivo de obter informações a respeito da cinética de adsorção do fósforo pelo granulado bioclástico, foram realizados ensaios utilizando duas amostras do esgoto tratado. Os experimentos consistiam em promover o contato de 250 mL da amostra com granulado bioclástico a concentração de 40 g.L<sup>-1</sup>. Este contato foi mantido em béqueres de 400 mL utilizando agitador magnético. Cada ensaio foi conduzido por intervalos de tempo que variaram de 5-1500 minutos. Após cada tempo ensaiado, a amostra era filtrada utilizando uma bomba de sucção a vácuo e filtro de fibra de vidro, para então ser quantificada a concentração de fósforo remanescente em solução. Cada tempo ensaiado foi realizado em triplicata. Os dados experimentais obtidos foram ajustados a modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula.

Também foram realizados ensaios em colunas recheadas com *Lithothamnium calcareum*, tendo como alimentação amostra coletada do efluente tratado da ETE. Neste caso, avaliou-se a remoção de fósforo operando as colunas nas condições de altura de leito de 2 cm e vazão de operação de 46,3 mL.min<sup>-1</sup>. Amostras eram coletadas em intervalos de tempo pré-determinados e o experimento foi conduzido até a completa saturação da coluna, ou seja, até que a concentração de saída atingisse valores entre 95-100% da concentração inicial ( $C/C_0 \geq 0,95$ ). Com os dados das concentrações de saída coletados ao longo do tempo, foram construídas curvas de ruptura, onde foi possível avaliar o comportamento da adsorção em modo de operação contínuo.

Na segunda etapa, propôs-se uma nova via de produção de biochar a fim de aumentar sua afinidade com íons nitrato e, portanto, favorecer sua remoção. Foram utilizadas amostras de lodo de esgoto provenientes de uma estação de tratamento piloto. O material foi diluído em água deionizada para homogeneização, filtrado e então seco em estufa a 80°C por 24h. Após este período, o material foi colocado em agitação por 6h em solução de MgCl<sub>2</sub> (190,42 g.L<sup>-1</sup>) a uma proporção de 1:7 g.mL<sup>-1</sup>. A mistura final foi filtrada e seca em estufa por 48h a 80°C para finalmente ser queimado em reator tubular, operado com taxa de 5°C/min, à 550°C por 1h. O material obtido foi então reduzido a partículas menores que 1,4 mm.

Ensaio preliminares de remoção de nitrato, utilizando soluções sintéticas, foram realizados utilizando o material produzido. As soluções de concentração inicial 2 mg.L<sup>-1</sup> de nitrato foram mantidas sob agitação utilizando mesa agitadora a 450 rpm, contendo o biochar a uma concentração de 20 g.L<sup>-1</sup>. Cada tempo de contato ensaiado foi realizado em triplicata, totalizando 24 experimentos. Ao final, foi calculado a porcentagem de remoção no tempo por meio da Equação 1.

$$\%R = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \cdot 100 \quad (1)$$

Sendo C<sub>0</sub>: concentração inicial em mg.L<sup>-1</sup> e C<sub>f</sub>: concentração final em mg.L<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras do efluente da ETE utilizadas neste estudo foram caracterizadas para os parâmetros a seguir descritos na Tabela 1.

**Tabela 1:** Parâmetros analisados para o efluente da ETE.

Parâmetro	ETE	
	Coleta 1	Coleta 2
pH	6,95	7,12
Condutividade (µS.cm <sup>-1</sup> )	472,70	632,30
Turbidez (uT)	18,85	70,00
Cor (uH)	12,00	19,00
Fósforo (mg.L <sup>-1</sup> )	4,90	9,70
Nitrato (mg.L <sup>-1</sup> )	0,11	0,03
DQO (mg.L <sup>-1</sup> )	237,33	334,00

Para todas as amostras, a concentração de nitrato medida esteve sempre em valores insignificantes, não chegando a 0,5 mg.L<sup>-1</sup>. Os elevados valores de condutividade caracterizam amostras com presença significativa de íons em solução. Os valores de fósforo obtidos em todas as análises (4,9 e 9,7 mg.L<sup>-1</sup>) são considerados elevados uma vez que a legislação do Estado do Rio de Janeiro impõe o limite de 1 mg.L<sup>-1</sup> e 4 mg.L<sup>-1</sup> para lançamento em ambientes lênticos e lóticos, respectivamente (INEA, NOP 45).

### Primeira Etapa: Remoção de fósforo pelo *Lithothamnium calcareum*

Os dados experimentais obtidos para remoção de fósforo utilizando o *Lithothamnium calcareum* processado (Figura 1) em batelada foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula, para cada uma das amostras do efluente da ETE analisadas. Na Tabela 2 são mostrados todos os parâmetros calculados para cada um dos modelos.

Os modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem foram os que melhor descreveram os resultados experimentais para as duas amostras do efluente da ETE quando analisados os valores dos coeficientes de determinação (R<sup>2</sup>) (0,9174/0,9541 e 0,9982/0,9876, para primeira e segunda ordem,



respectivamente). No entanto, quando analisados os valores calculados de quantidade adsorvida no equilíbrio, o modelo de pseudo-segunda ordem foi o que mais se aproximou do resultado obtido experimentalmente para a amostra de menor concentração e o de pseudo-primeira ordem para a de maior concentração analisada. E esses resultados são confirmados através dos valores obtidos do coeficiente de determinação.



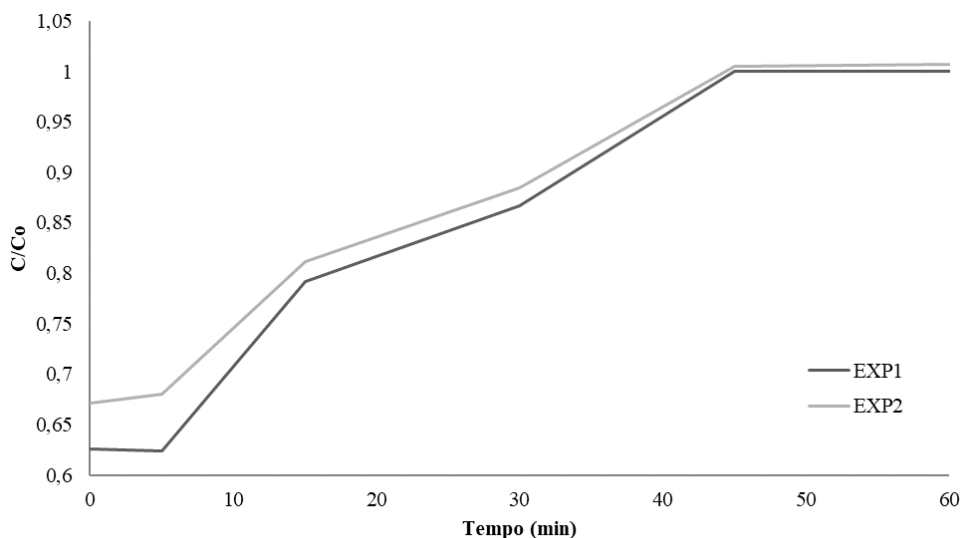
Figura 1: *Lithothamnium calcareum* utilizado nos experimentos cinéticos e em coluna de leito fixo.

Tabela 2: Parâmetros calculados para os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula nos ensaios utilizando efluente da ETE.

Modelo	Parâmetros	Concentração de Fósforo	
		4.9 mg.L <sup>-1</sup>	9.7 mg.L <sup>-1</sup>
	$q_{e\text{exp}}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	0,1006	0,2158
Pseudo-primeira ordem	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	0,0722	0,1958
	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	0,1166	0,0687
	R <sup>2</sup>	0,9174	0,9541
Pseudo-segunda ordem	$q_e$ (mg.g <sup>-1</sup> )	0,1067	0,2564
	$k_2$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	2,5185	0,2865
	R <sup>2</sup>	0,9982	0,9876
Difusão intrapartícula	$K_{di}$ (g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1/2</sup> )	0,0555	0,0422
	c	0,0061	0,0213
	R <sup>2</sup>	0,7948	0,8172

O ajuste ao modelo de pseudo-segunda ordem sugere a etapa de interação química como sendo o fator limitante do processo. Resultados semelhantes foram obtidos para remoção de manganês a partir de sedimentos marinhos (Mahmoud et al., 2020) e para captura de íons Níquel (Veneu et al., 2019) e fósforo (Veneu et al., 2023) utilizando *Lithothamnium calcareum*.

Os experimentos em coluna de leito fixo foram realizados até a saturação das colunas. O parâmetro escolhido como variável resposta foi o tempo para saturação completa do leito. As colunas foram operadas de acordo com as seguintes condições: 2cm de altura do leito e vazão de alimentação de 46,3 mL.min<sup>-1</sup>. A concentração inicial considerada para este ensaio foi a concentração de fósforo da amostra (9,7 mg.L<sup>-1</sup>). Na Figura 2 é possível observar o comportamento das duas curvas de ruptura obtidas nestes ensaios. O desvio padrão médio calculado entre as duas curvas foi de ±1,77%. A remoção máxima alcançada, ou seja, no início da operação, foi de 37,44%.



**Figura 2:** Curvas de ruptura obtidas nas colunas alimentadas com efluente da ETE (altura do leito: 2 cm; vazão de alimentação: 46,3 mL.min<sup>-1</sup>; concentração inicial de fósforo: 9,7 mg.L<sup>-1</sup>).

Estudos de remoção de fósforo por meio de materiais calcários em colunas de leito fixo avaliaram que as condições operacionais como concentração inicial e vazão de operação podem afetar a vida útil do leito (Jensen et al., 2022). No caso de estudo deste trabalho, a concentração de fósforo medida no efluente utilizado é relativamente alta para ser totalmente assimilada pela quantidade de material adsorvente presente no leito. A carga de nutrientes escoada pelas colunas foi suficiente para esgotar o leito de sua capacidade de remoção de fósforo em apenas 40 minutos.

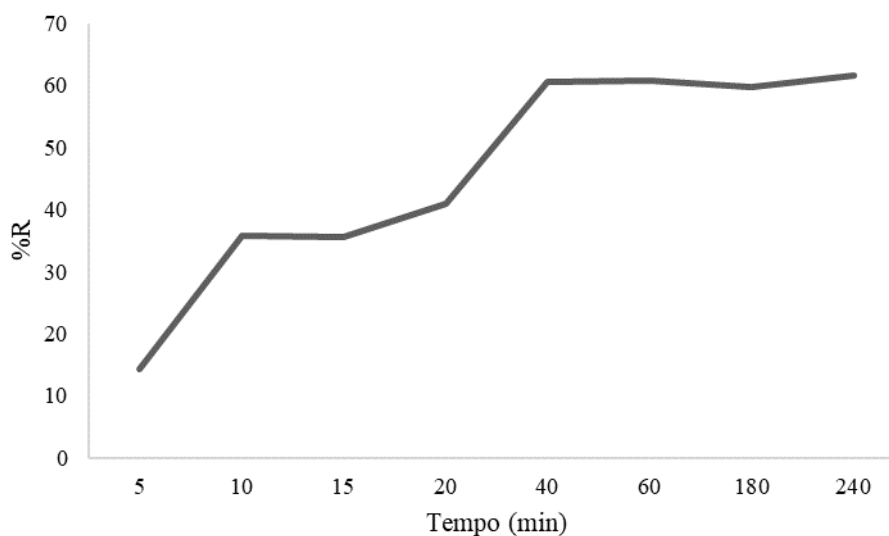
### Segunda Etapa: Ensaios Preliminares Com Biochar

Após o tratamento ao qual foi submetida a matriz precursora do biochar (lodo de esgoto), o novo material adsorvente (Figura 3) estava pronto para ser utilizado nos ensaios de remoção.



**Figura 3:** Biochar produzido a partir do lodo de esgoto, após tratamento com MgCl<sub>2</sub>.

Os ensaios preliminares apresentaram eficiência máxima de remoção de nitrato pelo biochar de pouco mais de 60%, como pode ser observado na Figura 4.



**Figura 4: Eficiência de remoção de nitrato pelo biochar produzido.**

Em aproximadamente 30 minutos, a concentração de nitrato em solução foi reduzida a metade, atingindo patamar residual ( $0,88 \pm 0,01 \text{ mg.L}^{-1}$ ). A concentração inicial utilizada nos ensaios de remoção ( $2 \pm 0,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ) era até 10 vezes maior do que o comumente encontrado nos esgotos tratados. Estudos relataram resultados semelhantes para remoção de nitrato utilizando biochar produzido a partir da casca de arroz, utilizando ativação de superfície a partir de alguma forma de Magnésio (Chang al., 2023; Khajavi-shojaei et al., 2023; Wang et al., 2021; Yin et al., 2018).

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O *Lithothamnium calcareum* apresentou desempenho satisfatório na remoção de fósforo como pós-tratamento de efluente de estação de tratamento de esgoto. De acordo com os resultados obtidos, o processo de adsorção apresentou cinética compatível ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os experimentos contínuos em colunas utilizando este mesmo material como recheio apresentaram eficiências máximas para remoção de fósforo de 33% proveniente do efluente tratado da ETE.

A nova rota de produção de biochar demonstrou ser favorável em relação ao seu principal objetivo: criar um material com maior afinidade por íons nitrato, visando sua captura. Nos ensaios preliminares, a concentração de nitrato em solução foi reduzida a metade em aproximadamente 40 minutos de contato. O novo material carbonáceo produzido demonstra potencial para ser incorporado às novas alternativas na remoção e recuperação de nutrientes do esgoto tratado.

A disponibilidade destes nutrientes bem como a viabilidade de aplicação após recuperação por meio das matrizes utilizadas neste trabalho ainda são questões em aberto. Contudo, os resultados preliminares demonstram que este é um caminho promissor na produção de bioinsumos para aplicação na agricultura sustentável.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Almeida, A. E. da S., de Souza, G. R., Corrêa, F. V., e Silva, J. R. M., de Oliveira, L. F. C., & Freire, E. R. C. G. (2021). Iron removal by fixed-bed adsorption with thermochemically treated *Lithothamnium calcareum* algae. *Environmental Technology and Innovation*, 24, 101888.
2. APHA (2018). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23rd ed.). Washington DC: American Public Health Association.
3. Caletti, R. P. K.; Nascentes, A. L.; Oliveira, P. J.; Batista da Silva, L. D. (2019). Aplicação do granulado bioclástico no processo de remoção de fósforo dissolvido no tratamento de água e efluentes líquidos. Patente: Privilégio de Inovação. Número do registro: BR1020190235780, INPI Instituto Nacional de Propriedade Industrial.
4. Chang, J. H. et al. Study on adsorption of ammonium and nitrate in wastewater by modified biochar. *Bioresource Technology Reports*, v. 21, n. January, p. 101346, 2023.
5. Cheng, M. et al. Sustainable development of phosphorus recovery: From a product perspective. *Sustainable Production and Consumption*, v. 41, n. June, p. 275–290, 2023.
6. Han, Lei, et al. Cost-effective and Eco-friendly Superadsorbent Derived from Natural Calcium-rich Clay for Ultra-efficient Phosphate Removal in Diverse Waters. *Separation and Purification Technology*, vol. 297, p. 121516, 2022.
7. Jensen, S. M. et al. The effect of sol-gel coatings on the phosphorus (P) adsorption capacity of calcareous materials for use in water treatment. *Water (Switzerland)*, v. 14, n. 1, 2022.
8. Khajavi-shojaei, S. et al. Synthesis modified biochar-based slow-release nitrogen fertilizer increases nitrogen use efficiency and corn (*Zea mays* L.) growth. *Biomass Conversion and Biorefinery*, v. 13, n. 2, p. 593–601, 15 jan. 2023.
9. Li, P. et al. Removal and recovery of phosphate by modified oyster shell and its fertilizer application. *Science of The Total Environment*, v. 908, n. 100, p. 168432, 15 jan. 2024.
10. Mahmoud, M. E. et al. Assembly and implementation of an eco-friendly marine nanosediment for adsorptive removal of heptavalent manganese: Adsorption isotherm, thermodynamic and kinetics studies. *Powder Technology*, v. 359, p. 247–260, 2020.
11. Patel, H. Fixed-bed column adsorption study: a comprehensive review. *Applied Water Science*, v. 9, n. 3, p. 1–17, 2019.
12. Pérez, S., et al. Eco-friendly reuse of agricultural wastes to produce biocomposites with high potential in water treatment and fertilizers. *Biomass Conv. Bioref.* 2022.
13. ONU. (2015). *Objetivos de Desenvolvimento Sustentável*. <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>
14. Veneu, D. M. et al. Nickel sorption using Bioclastic Granules as a sorbent material: equilibrium, kinetic and characterization studies. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(1), 840–852, 2019.
15. Veneu, D. M. et al. Phosphorus recovery from aqueous solutions using Bioclastic Granules (*Lithothamnium calcareum*). *Environmental Science and Pollution Research*, v. 30, n. 27, p. 71270–71283, 10 maio 2023.
16. Von Sperling, M. Impacto dos Nutrientes do Esgoto Lançado em Corpos de Água. In: Mota, F. S. B. & Von Sperling, M. (coord.) *Esgoto. Nutrientes de Esgoto Sanitário: utilização e remoção*. PROSAB 5. Rio de Janeiro: ABES, 2009. p. 26–51.
17. WANG, T. et al. Enhanced nitrate removal by physical activation and Mg/Al layered double hydroxide modified biochar derived from wood waste: Adsorption characteristics and mechanisms. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 105184, 2021.
18. Yin, Q.; Wang, R.; Zhao, Z. Application of Mg–Al-modified biochar for simultaneous removal of ammonium, nitrate, and phosphate from eutrophic water. *Journal of Cleaner Production*, v. 176, p. 230–240, 2018.
19. Zhang, M. et al. Evaluating biochar and its modifications for the removal of ammonium, nitrate, and phosphate in water. *Water Research*, v. 186, p. 116303, nov. 2020.