

722 - REMOÇÃO DE FÓSFORO POR COMPÓSITO DE BIOCÁRVÃO DE PALHA DE SOJA MODIFICADO COM REJEITO DE BARRAGEM DE MINÉRIO DE FERRO

Fátima Resende Luiz Fia⁽¹⁾

Engenheira Agrícola (UFLA), mestre e doutora em Recursos Hídricos e Ambientais no programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (UFV). Professora do Departamento de Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (DAM/EENG/UFLA).

Bruna Dias Silva⁽²⁾

Engenheira Ambiental pelo Instituto Federal Goiano (IFGoiano), mestre em Engenharia Ambiental (UFLA).

Guilherme Max Dias Ferreira⁽³⁾

Graduado em Química (UFV), mestre e doutor em Agroquímica (UFV). Professor do Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras (UFLA).

Ronaldo Fia⁽⁴⁾

Engenheiro Agrícola e Ambiental (UFV), mestre e doutor em Recursos Hídricos e Ambientais no programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola (UFV). Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Lavras (DAM/EENG/UFLA).

Laiany Cristina Alves Silva⁽⁵⁾

Graduanda em Engenharia Ambiental (UFLA).

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário, Caixa Postal 3037, CEP 37200-000 • Lavras/MG – Brasil - Tel: +55 (35) 3829-5235 - e-mail: fatimarlf@ufla.br

RESUMO

A remoção de fosfato em águas residuárias domésticas e industriais é crucial para evitar ou controlar a eutrofização. A utilização de biocárvão para remoção de fosfato em águas residuárias encontra-se em uso extensivo. Nesse sentido, o objetivo desse estudo foi apresentar uma nova abordagem em que biocárvoes de palha de soja modificados em diferentes proporções de rejeito de minério de ferro (RM) e avaliar sua remoção de fosfato em esgoto sanitário. O compósito de biocárvão foi produzido a partir da palha de soja pirolisada a 400°C, sob diferentes concentrações de RM (0, 10, 20 e 100%) e sob diferentes agentes modificantes (FeCl_3 e MgCl_2), modificados sob proporções de 0,0025 mol. Com o intuito de selecionar o melhor compósito de biocárvão em relação às concentrações e agentes modificantes. Os grupos funcionais químicos e morfologia de superfície foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT/IR) e microscopia eletrônica de varredura (SEM). Os testes preliminares revelaram que o biocárvão não modificado demonstraram capacidade mínima de adsorção de fosfato de $-5,9 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto os compósitos de biocárvoes modificados com metais demonstraram capacidades elevadas de adsorção de fosfato. Entre os compósitos de biocárvoes ativados com metais distintos, os compósitos de biocárvoes modificados com FeCl_3 apresentaram maior capacidade de remoção de fosfato, sob as proporções de 20% $30,17 \text{ mg g}^{-1}$ (B/Fe20) e 100% $29,68 \text{ mg g}^{-1}$ (RMP/Fe). O B/Fe20 foi caracterizado antes e depois de sua aplicação em esgoto sanitário, demonstrando que a adsorção de fosfato foi atribuída devido à sua estrutura bem desenvolvida de poros. Em conclusão, o presente estudo demonstrou que os BCs (B/Fe20 e RMP/Fe) é um adsorvente eficaz na remoção de fosfato em águas residuárias domésticas ricas em concentrações de nutrientes.

PALAVRAS-CHAVE: Remoção de Fosfato, Esgoto Sanitário, Biomassa, Carvão Ativado.

INTRODUÇÃO

O fósforo (P) é um elemento base vital para certos organismos no ecossistema e um nutriente fundamental para a produção agrícola. Quando aplicados em fertilizantes solúveis em águas, o P torna-se indispensável para as plantas; entretanto, aplicações fosfatadas recorrentes podem aumentar a produtividade das culturas e aumento de produção (Roy et al., 2017). Entretanto, as aplicações destes fertilizantes em monoculturas podem acarretar diversos problemas, como por exemplo a eutrofização, resultante do escoamento superficial para cursos hídricos em áreas com uso do solo predominantemente em agricultura (Balasuriya et al., 2022).

Outro fator que contribui com o desequilíbrio dos cursos hídricos através do aumento de teores de P e crescimento da biomassa vegetal, são os lançamentos inadequados de águas residuárias e industriais nos

corpos receptores (Sunaryani et al., 2024). Portanto, a busca por técnicas de baixo custo e tecnologias capazes de remover satisfatoriamente o P de águas residuárias para evitar desequilíbrios no meio aquático tem sido enfatizada nos últimos anos (Bacelo et al., 2020).

Dentre essas tecnologias, a adsorção utilizando biocarvão como material adsorvente vem tornando uma boa opção na remoção de P em águas residuárias, devido à sua eficiência e baixo custo de aquisição. Além disso, os biocarvões são materiais ecologicamente amigáveis, preparados por meio da pirólise de materiais ricos em carbono, na ausência total ou presença parcial de O_2 , em temperaturas que variam entre 250 e 800°C (Yaashikaa et al., 2020).

A utilização de resíduos agrícolas como a casca de amendoim, palha da soja e talos de milho tem sido avaliada na produção de biocarvões e aplicados para o tratamento de águas residuárias domésticas e industriais, devido às suas estruturas porosas com canais aparentes, mesmo após passar pela pirólise. Nesse sentido, os resíduos pós-colheita da soja tornam-se materiais promissores para a obtenção de biocarvões, por serem materiais de baixo custo e fácil aquisição, oriundos de uma monocultura grande importância no setor agropecuário, encontrada predominantemente no Brasil, Estados Unidos e na Argentina (Song et al., 2023).

Diante do exposto, os objetivos desse estudo foram desenvolver um adsorvente eficiente na remoção de fosfato, tendo com matéria prima a palha da soja e o rejeito da barragem de minério de ferro, comparar a capacidade de adsorção dos compósitos de biocarvões puros e modificados com $FeCl_3$ ou $MgCl_2$, avaliar os mecanismos e capacidade de adsorção de fosfato dos compósitos de biocarvão que apresentaram melhor desempenho de adsorção de fosfato, e caracterizar as propriedades físico-químicas e morfológicas do compósito de biocarvão que apresentou melhor desempenho de adsorção de fosfato.

METODOLOGIA

Preparação dos adsorventes

A palha da soja (PS) da variedade Z 37B43 IPRO e o resíduo de mineração (RM) foram usados na preparação dos adsorventes que foram produzidos por meio de pirólise lenta em um forno tipo mufla Jung, à temperatura de 400°C, com uma taxa de aquecimento de 25°C min⁻¹ e logo após atingir temperatura final, o material permaneceu por 120 minutos. Previamente à pirólise, a palha de soja foi misturada com o RM em proporções de 0, 10 e 20% m/m de RM para biomassa, dando origem aos materiais nomeados como B0, B10 e B20. O mesmo processo de pirólise foi realizado com o RM, obtendo-se o RMP. Outros processos de modificação dos adsorventes foram avaliados utilizando-se dois diferentes tipos de sais de metais modificadores ($FeCl_3$ e $MgCl_2$). Para cada modificante, previamente à pirólise, foram obtidas misturas aquosas contendo 0,0025 mol de $FeCl_3$ ou $MgCl_2$ para cada 1 g de biomassa. As misturas ficaram em contato por 24 horas. Após este processo, a biomassa modificada com cada sal metálico foi levada para a estufa a uma temperatura de 60°C por 24 horas e depois para o processo de pirólise. Os materiais obtidos foram lavados com água deionizada por meio de filtração a vácuo, até apresentarem pH neutro. A modificação foi realizada para cada proporção de palha de soja e RM avaliada, obtendo-se os materiais nomeados como RMP/Fe, B/Fe20, B/Fe10 e B/Fe0, RMP/Mg, B/Mg20, B/Mg10 e B/Mg0, de acordo com suas respectivas porcentagens de adição de soja e RM utilizados para ativação, como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Código dos compósitos de biocarvões produzidos e o teor de cada produto precursor

Código	Palha da soja (%)	RM (%)	FeCl ₃ (mol)	MgCl ₂ (mol)
RMP	-	100	-	-
B20	80	20	-	-
B10	90	10	-	-
B0	100	-	-	-
RMP/Fe	-	100	0,0025	-
B/Fe20	80	20	0,0025	-
B/Fe10	90	10	0,0025	-
B/Fe0	100	-	0,0025	-
RMP/Mg	-	100	-	0,0025
B/Mg20	80	20	-	0,0025
B/Mg10	90	10	-	0,0025
B/Mg0	100	-	-	0,0025

Experimento de sorção em batelada

Com o intuito de selecionar o material com melhor potencial de adsorção de fosfato, os adsorventes produzidos foram testados em ensaios preliminares de adsorção em batelada, com o objetivo de avaliar o efeito da adição de RM e os tratamentos com FeCl₃ e MgCl₂. Para isso, foram adicionados 0,016 g de cada adsorvente em 40 mL de solução de KH₂PO₄ (100 mg L⁻¹, com pH ajustado para 8 com 0,1 mol L⁻¹ de soluções de HCl e NaOH) em tubos falcon de 50 mL. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente em 70 rpm por 24 horas. As concentrações de fosfato foram determinadas no filtrado pelo método 4500-P E (APHA; AWWA; WEF, 2022). Os ensaios de adsorção e análises de fosfato em cada amostra foram realizados em triplicata. A capacidade de adsorção de fosfato pelo compósito do biocarvão foi calculada pela Equação 1 e a eficiência de remoção pela Equação 2.

$$Q_e = ((C_0 - C_{eq}) \times V) / m \quad (\text{Eq. 1})$$

$$E (\%) = ((C_0 - C_{eq}) / C_0) \times 100 \quad (\text{Eq. 2})$$

em que Q_e: quantidade de adsorção de equilíbrio; C₀: concentração inicial de fosfato; C_e: concentração de fósforo de equilíbrio; V: volume de água residuária simulado; m: massa do compósito de biocarvão adicionado.

Após a análise preliminar de adsorção, foram determinadas as cinéticas e isotermas de sorção de fosfato para os compostos RMP/Fe e B/Fe20.

Cinética de sorção de fosfato

Foram adicionados 0,016 g de compósito (RMP/Fe e B/Fe20) em 40 mL de solução de KH₂PO₄ (100 mg L⁻¹, com pH ajustado para 8 com 0,1 mol L⁻¹ de soluções de HCl e NaOH) em tubos falcon de 50 mL e agitados em temperatura ambiente em 70 rpm por 15, 30, 60, 90, 240, 1440 ou 2880 minutos. Após as interrupções das agitações para cada instante de tempo, os procedimentos subsequentes foram realizados conforme a metodologia descrita na sequência para determinação de fosfato no filtrado.

Isoterma de sorção de fosfato

Para a obtenção das isotermas de adsorção, foram misturados 0,016 g de cada compósito (RMP/Fe e B/Fe20) produzido com 40 mL de soluções dos de KH₂PO₄ (com pH ajustado para 8 com 0,1 mol L⁻¹ de soluções de HCl e NaOH) em concentrações iniciais de 10, 30, 50, 100 e 150 mg L⁻¹. As condições experimentais, subsequentes após agitação de 24 horas, foram as mesmas descritas no item 2.2. Foram ajustados modelos de isotermas de Langmuir, Freundlich e Sips, conforme Murphy et al. (2023), apresentadas nas Equações 3, 4 e 5, respectivamente.

$$q_e = (q_m \times K_L \times C_e) / (1 + C_e \times K_L) \quad (\text{Eq. 3})$$

$$q_e = K_F \times (C_e)^{1/n} \quad (\text{Eq. 4})$$

$$q_e = (K_S \times (C_e)^{\beta_s}) / (1 + a_S \times (C_e)^{\beta_s}) \quad (\text{Eq. 5})$$

em que, q_m (mg g^{-1}): quantidade máxima de adsorvato adsorvida pelo adsorvente e representa a saturação da superfície; C_e : concentração do adsorvato no equilíbrio (mg g^{-1}); K_L : constante de Langmuir e é análogo a uma constante de equilíbrio (L mg^{-1}); K_F : constante relacionada à capacidade de adsorção de Freundlich ($\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{-(1/n)} \text{g}^{-1}$); n : constante relacionada à heterogeneidade do sistema; K_S (L mg^{-1}) e a_S (L mg^{-1}): são as constantes do modelo de Sips; β_s : é um parâmetro exponencial adimensional.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação do Desempenho dos compósitos

A Tabela 2 apresenta os valores de quantidade adsorvida (q_e) e eficiência de remoção para os adsorventes obtidos. Observa-se que os materiais sem fonte adicional dos sais de metais (FeCl_3 e MgCl_2) não demonstraram capacidade para remoção de fosfato, independentemente da quantidade de RM. Em contrapartida, os compósitos contendo adição de FeCl_3 e MgCl_2 previamente à pirólise demonstraram uma crescente tendência na adsorção de fosfato com o aumento do teor de RM.

Tabela 2: Adsorção de fosfato em diferentes materiais adsorventes, com concentração inicial de 100 mg L^{-1} em pH 8.

Materiais adsorventes	q_e (mg g^{-1})	Eficiência de remoção (%)
B100	0,02	2,9
B20	0,01	1,1
B10	0,01	1,3
B0	-0,02	-5,9
RMP/Mg	9,22	26,25
B/Mg20	4,9	17,12
B/Mg10	5,4	15,58
B/Mg0	6	14,18
RMP/Fe	29,68	89,98
B/Fe20	30,17	91,46
B/Fe10	25,79	76,20
B/Fe0	20,41	60,73

q_e representa a concentração final em mg g^{-1} .

Em comparação aos compósitos com o resíduo de minério de ferro pirolisado sem adição de metais (RMP) e com adição de MgCl_2 (RMP/Mg), a remoção de fosfato do B/Fe20 teve maior eficiência, alcançando 91,46% ($30,10 \text{ mg g}^{-1}$) sob as mesmas condições de remoção, o que sugere que o método de modificação com FeCl_3 teve efeito nas propriedades adsorptivas do material. A adição desse agente modificante eventualmente elevou a atração eletrostática da superfície entre o RMP/Fe e o fosfato (Zhao et al., 2023).

A baixa eficiência dos materiais tratados com MgCl_2 (RMP/Mg, B/Mg20, B/Mg10 e B/Mg0), pode ser justificada pela incorporação não eficiente do metal e sua remoção durante a lavagem dos compósitos, que proporcionou a lixiviação do Mg no meio líquido. Zheng et al. (2020) demonstraram que a lixiviação dos metais Al e Fe após 6 ciclos de lavagens, foram inferiores a 0,05 mg, apresentando uma menor lixiviação que o Mg, que foi de $1,2 \text{ mg g}^{-1}$.

Com a impregnação do Fe no tratamento com FeCl_3 , a capacidade de adsorção dos materiais foi melhorada, com uma remoção média de 32,39, 27,85, 25,79 e $20,41 \text{ mg g}^{-1}$, para RMP/FE, B/Fe20, B/Fe10 e B/Fe0. O aumento da eficiência de remoção com o aumento do teor de RM no material adsorvente sugere que a modificação com o sal de Fe atua principalmente modificando a fase de RM do compósito.

Considerando que B/Fe20 e RMP/Fe apresentaram maiores capacidades de adsorção de fosfato, eles foram selecionados para realização dos estudos de sorção em lote.

Cinética de Adsorção

O impacto do tempo de contato dos compósitos RMP/Fe e B/Fe20 na adsorção de fosfato foi avaliado (Figuras 6 e 7) e os resultados demonstraram que os RMP/Fe e B/Fe20 atingiram equilíbrio de adsorção de fosfato em tempos muito curtos de adsorção, entre 0 a 15 min, demonstrando que são processos rápidos com eficiência na remoção de fosfato de 92% (B/Fe20) e 64,4% (RMP/Fe) e concentrações de fosfato de 29,76 mg g⁻¹ (B/Fe20) e 16,09 mg g⁻¹ (RMP/Fe), como apresentado na Tabela 3. Nesse sentido, foi possível observar que o B/Fe20 apresentou maior capacidade de adsorção de fosfato que o RMP/Fe, tornando mais viável na aplicação em sistemas reais.

Tabela 3: Parâmetros utilizados na cinética de adsorção, com concentração inicial de 100 mg L⁻¹ em pH 8.

Tempo de contato (min)	B/Fe20		RMP/Fe	
	q _e (mg g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)	q _e (mg g ⁻¹)	Eficiência de remoção (%)
15	29,76	92	16,09	64,40
30	29,82	92,17	15,35	61,44
60	30,42	94,05	14,84	59,37
90	30,42	94,03	15,28	61,14
240	30,59	94,56	18,88	75,54
1440	30,46	94,17	19,3	77,22
2880	30,6	94,58	13,9	55,62

q_e representa a concentração final em mg g⁻¹.

Isotermas de Adsorção

Os parâmetros das isotermas de adsorção para os RMP/Fe e B/Fe20 são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados nas isotermas de adsorção.

MODELOS	Parâmetros	RMP/Fe	B/Fe20
Langmuir	Qm	56,6077	54,2244
	KL	0,0979	0,1017
	R2 ajustado	0,9812	0,9468
	ERRSQ	12,7635	35,7759
Freundlich	KF	6,9316	7,9522
	n	1,6961	1,9156
	R2 ajustado	0,9906	0,9805
	ERRSQ	6,3679	13,0898
Sips	KS	6,9308	7,9405
	aS	0	0
	β	0,5861	0,5026
	R2 ajustado	0,9873	0,9661
	ERRSQ	6,5001	17,1206

Como verificado na Tabela 4, os modelos de isotermas avaliados mostraram um bom ajuste para ambos os compósitos de biocarvões, com exceção do modelo de Langmuir que embora tenha obtido um bom coeficiente de determinação para os RMP/Fe (R² = 0,9812) e B/Fe20 (R² = 0,9468), obteve elevado ERRSQ de 12,7635 para RMP/Fe e 35,7759. Através da Figura 6 foi possível observar que as faixas de adsorção não conseguiram alcançar o patamar da isoterma, impossibilitando ser descrita por Langmuir.

A isoterma de Sips prevê a capacidade de remoção em monocamada e descreve a adsorção em superfícies heterogêneas, considerando a diferença energética dos sítios a depender da concentração do adsorvato, pois se trata de uma combinação entre as equações de Langmuir e Freundlich. Para identificação de qual dos modelos mais se aproximam é utilizado o parâmetro β , sendo que quando apresenta uma tendência mais próximo de 1, maior será a tendência para o modelo de Langmuir (De Araújo et al., 2020).

Considerando o parâmetro β da isoterma de Sips de 0,58 (RMP/Fe) e 0,5 (B/Fe₂O₃) e os ajustes obtidos pela isoterma de Freundlich (Tabela 4), o modelo de Freundlich melhor descreveu o processo de remoção de fosfato dos RMP/Fe e B/Fe₂O₃, que assume o surgimento de multicamadas de fosfato e descreve a superfície dos BCs como heterogêneas em relação aos sítios ativos. Outro parâmetro analisado foi a constante “n” que descreve a capacidade de adsorção em ambientes aquosos. O valor da constante de adsorção “n” de Freundlich, foi maior que 1, sugerindo que o processo de adsorção dos ambos os BCs foram de fácil ocorrência, pois, quanto maior for o valor de n, maior é a interação entre o adsorvente e o adsorvato (Al-Ghouti; Da'ana, 2020).

CONCLUSÃO

Através dos resultados obtidos nesse estudo é possível perceber que os compósitos de biocarvão RMP/Fe e B/Fe₂O₃ são uma tecnologia promissora para a remoção de fosfato de águas residuárias, devido a suas altas eficiências e boas capacidades de adsorção. As modificações com cloreto de ferro e adição de 20% de rejeito de barragem de minério de ferro (B/Fe₂O₃) melhorou a capacidade de adsorção de fosfato, não apresentando elevada diferença na eficiência de remoção de fosfato do RMP/Fe. Nesse sentido, o B/Fe₂O₃ demonstrou ser uma alternativa viável para sua aplicação em ETEs como tratamento terciário, devido a sua maior quantidade de biomassa. Além disso, é uma alternativa viável para o reaproveitamento do rejeito de barragem de minério de ferro após o rompimento da barragem Fundão em Mariana – MG, reduzindo o custo dos materiais para a produção do biocarvão.

AGRADECIMENTOS: Os autores agradecem a FAPEMIG (PROCESSO: APQ-02800-21) e a CAPES pelo apoio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. *J. Hazard. Mater.*, v. 393, 122383, 2020.
- APHA; AWWA; WEF. Standard methods for the examination of water and **wastewater**. 23rd ed. Washington, DC, 2022.
- ARAÚJO, T. P. de; QUESADA, H. B.; BERGAMASCO, R.; VARESCHINI, D. T.; BARROS, M. A. S. D. de. Activated hydrochar produced from brewer's spent grain and its application in the removal of acetaminophen. *Bioresource Technology*, v. 310, 123399, 2020.
- BACELO, H.; PINTOR, A. M. A.; SANTOS, S. C. R.; BOAVENTURA, R. A. R.; BOTELHO, C. M. S. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. *Chemical Engineering Journal*, v. 381, 122566, 2020.
- BALASURIYA, B. T. G.; GHOSE, Agneta; GHEEWALA, S. H.; PRAPASPONGSA, T. Assessment of eutrophication potential from fertiliser application in agricultural systems in Thailand. *Science of The Total Environment*, v. 833, 154993, 2022.
- MURPHY, O. P.; VASHISHTHA, M.; PALANISAMY, P.; KUMAR, K. V. A Review on the adsorption isotherms and design calculations for the optimization of adsorbent mass and contact time. *ACS Omega*, v.8, n.20, p.17407-17430, 2023.
- ROY, E. D.; WILLIG, E.; RICHARDS, P. D.; MARTINELLI, L. A.; VAZQUEZ, F. F.; PEGORINI, L.; SPERA, S. A.; PORTER, S. Soil phosphorus sorption capacity after three decades of intensive fertilization in Mato Grosso, Brazil. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, v. volume 249, p. 206-214, 2017.
- SONG, W.; SUN, S.; WU, T.; YANG, R.; TIAN, S.; XU, C.; JIANG, B.; YUAN, S.; HOU, W.; WU, C.; HAN, T. Geographic distributions and the regionalization of soybean seed compositions across China. *Food Research International*, v. 164, 112364, 2023.
- SUNARYANI, A.; SANTOSO, A. B.; SOEWONDO, P.; SUHARYANTO; IMANANDA, A.; SANI, I. F. Eutrophication in Lake Batur: Current status and management strategies. In: *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences, 2024. p. 03013

YAASHIKAA, P. R.; KUMAR, P. S.; VARJANI, S.; SARAVANAN, A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy. *Biotechnology Reports*, v. 28, e00570, 2020.

ZHAO, Z.; WANG, B.; FENG, Q.; CHEN, M.; ZHANG, X.; ZHAO, R. Recovery of nitrogen and phosphorus in wastewater by red mud-modified biochar and its potential application. *Science of The Total Environment*, v. 860, 160289, 2023.

ZHENG, Y.; ZIMMERMAN, A. R.; GAO, B. Comparative investigation of characteristics and phosphate removal by engineered biochars with different loadings of magnesium, aluminum, or iron. *Science of The Total Environment*, v. 747, 141277, 2020.