

II-915 - REMOÇÃO DE FÓSFORO DE SOLUÇÕES AQUOSAS POR BIOCARVÃO DE CASCA DE CAFÉ MODIFICADA

Laís Miguelina Marçal da Silva

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal de Viçosa - UFV. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Lavras - UFLA. Doutoranda em Recursos Hídricos pela UFLA.

Thainara de Souza Antônio

Engenheira Ambiental Sanitarista pela UFLA. Mestranda em Engenharia Ambiental pela UFLA.

Rodolfo Appoloni Crippa

Engenheiro Ambiental Sanitarista pela UFLA. Mestrando em Engenharia Ambiental pela UFLA.

Guilherme Max Dias Ferreira

Graduado em Química pela UFV. Mestre e Doutor em Agroquímica pela UFV. Professor do Departamento de Química da UFLA.

Ronaldo Fia⁽¹⁾

Engenheiro Agrícola e Ambiental e Doutor em Engenharia Agrícola pela UFV. Professor do Departamento de Engenharia Ambiental da UFLA.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Ambiental, Campus da UFLA – Lavras - MG - CEP: 37.200-900 - Brasil - Tel: (35) 3829-1028 - e-mail: ronaldofia@ufla.br

RESUMO

A remoção de fósforo (P) de efluentes líquidos é fundamental para prevenir a contaminação de corpos hídricos. Enquanto os processos convencionais de tratamento, normalmente, são pouco eficientes na remoção de P, o biocarvão tem se mostrado muito promissor na remoção deste poluente, aliado ao seu potencial biofertilizante. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar a remoção de P de soluções aquosas por biocarvão de casca de café modificada com magnésio e ferro. Para produção do biocarvão, as cascas de café foram inicialmente limpas e secas à 60°C, moídas e peneiradas, em peneira de 80 e 100 mesh, sendo utilizado o material retido nesta última. Foram gerados quatro tipos de biocarvões de casca de café modificada (BC1-400, BC1-550, BC2-400 e BC2-550) com duas temperaturas de pirólise (400 e 550°C) e duas proporções distintas de magnésio e ferro: BC1 (5 g de casca de café, 15,23 g MgCl₂.6H₂O e 6,77 g FeCl₃.6H₂O) e BC2 (5 g de casca de café, 3,046 g MgCl₂.6H₂O e 1,354 g FeCl₃.6H₂O). O biocarvão foi produzido, em condições de pirólise por 2 horas à 550°C ou 400°C, em forno tipo mufla, com taxa de aquecimento de 18°C min⁻¹. Foram realizados testes de adsorção de P (100, 500 e 1.000 mg L⁻¹), dose de 10 g L⁻¹ de cada biocarvão, sob agitação por 24 h a 70 rpm. Após agitação, as amostras foram filtradas e analisadas quanto à concentração de P. O biocarvão de casca de café modificada se mostrou um material adsorvente muito promissor na remoção de P em meios aquosos (BC1- 10,43 a 117,37 mg g⁻¹; BC2 - 7,53 a 83,93 mg g⁻¹), em decorrência da sua alta capacidade de adsorção e eficiência. Os resultados indicaram que a modificação da casca de café com magnésio e ferro foi benéfica para melhorar a capacidade adsorvente do biocarvão. Sendo que a maior proporção de metais adotada em BC1, em ambas as temperaturas de pirólise (400 e 550°C), resultou em maiores eficiências de remoção de P, variando entre 94,0 a 99,9% para as concentrações analisadas. Assim, o alto desempenho do biocarvão produzido evidencia o grande potencial deste adsorvente para aplicação em tratamento de efluentes.

PALAVRAS-CHAVE: adsorção de fosfato, *biochar*, remoção de fosfato, tratamento terciário.

INTRODUÇÃO

Os efluentes líquidos quando lançados em corpos hídricos receptores, sem o devido tratamento prévio, além de poderem agravar a incidência de doenças de veiculação hídrica, comprometem a qualidade da água e, conseqüentemente, da vida aquática. Algumas tipologias de efluente podem conter, ainda, elevada

concentração de nutrientes (N e P) que, por sua vez, acarretam a eutrofização destes corpos d'água e o desequilíbrio no meio (ZHANG; WU; GU, 2015).

Os tratamentos biológicos convencionais de efluentes geralmente atingem eficiência satisfatória para remoção de matéria orgânica, mas são pouco eficientes na remoção de nutrientes. Assim, para remoção de nutrientes, patógenos e compostos recalcitrantes em efluentes é necessário um pós-tratamento ou tratamento terciário (LI et al., 2017; LEE; BAEK; KIM, 2018). Todavia, a inclusão desta etapa na planta de estações de tratamento de esgoto (ETEs) pode tornar o sistema consideravelmente mais oneroso.

Apesar de todos os inconvenientes provocados pelo excesso de nitrogênio e fósforo em efluentes, os mesmos podem ser aproveitados na ciclagem de nutrientes. Assim, removê-los para reaproveitá-los, torna-se uma meta a ser alcançada. Para isso, os processos de adsorção têm sido estudados (HU et al., 2019).

Adsorvedores, como o carvão ativado mineral, são um dos materiais mais eficientes na remoção de microcontaminantes devido a sua elevada área superficial, e são mais comumente utilizados em estações de tratamento de água e esgoto para a remoção de compostos recalcitrantes (LI et al., 2017; VIKRANT et al., 2018). No entanto, o elevado custo pode limitar o seu emprego, e buscar alternativas que permitam elevada eficiência e menor custo, se torna crucial.

A modificação desses adsorvedores melhora o seu desempenho, uma vez que pode aumentar sua área superficial, porosidade e funcionalidade. A utilização de metais na modificação do biocarvão melhora a capacidade de adsorção de compostos aniônicos e, estudos recentes têm demonstrado que a utilização de óxidos metálicos em dupla camada pode apresentar capacidade superior na adsorção desses poluentes (ALHUJAILY et al., 2021).

Assim, a produção e utilização de adsorvedores modificados, como o biocarvão, tendo como base a ativação química de carvão vegetal a partir de resíduos agroindustriais, como casca de coco, palha de arroz, casca de cacau, fibras de bambu, casca de laranja, dentre outros, podem ser alternativas muito promissoras no tratamento avançado e, têm sido alvo de pesquisas, pelo menor custo e perspectiva sustentável, visto a possibilidade de reaproveitamento de resíduos como biofertilizantes (CHINTALA et al., 2014; KOPECKÝ et al., 2020; ZIN; KIM, 2021).

Neste sentido, o objetivo do presente trabalho foi avaliar a remoção de fósforo de soluções aquosas por biocarvão de casca de café modificada com magnésio e ferro, comparando duas proporções distintas desses metais na etapa de modificação das cascas e duas temperaturas de pirólise.

MATERIAL E MÉTODOS

A produção do biocarvão, bem como os experimentos de adsorção, foram conduzidos no Laboratório de Tratamento de Águas Residuárias do Departamento de Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Lavras, Lavras-MG, localizado nas coordenadas geográficas de 21°14' latitude sul e 45°00' longitude oeste, e a altitude média de 920 m.

O procedimento de produção do biocarvão seguiu a metodologia descrita por Liu et al. (2021) com algumas adaptações. As cascas de café foram inicialmente limpas e secas à 60°C, moídas e peneiradas, em peneira de 80 e 100 mesh, sendo utilizado o material retido nesta última. Foram gerados quatro tipos de biocarvões de casca de café modificada (BC1-400, BC1-550, BC2-400 e BC2-550) com duas temperaturas de pirólise (400 e 550°C) e duas proporções distintas de magnésio e ferro (BC1 e BC2) na etapa de modificação. A modificação das cascas teve as seguintes proporções como mistura precursora, para um volume de 0,5 L de água deionizada: BC1, 5 g de casca de café, 15,23 g MgCl₂.6H₂O e 6,77 g FeCl₃.6H₂O; e BC2, 5 g de casca de café, 3,046 g MgCl₂.6H₂O e 1,354 g FeCl₃.6H₂O. A mistura foi aquecida até atingir 60°C, em seguida, foi feito ajuste do pH lentamente a 10, pela adição de Na₂CO₃ (2 M), em torno de 2,7 mL min⁻¹, sendo mantida à 60°C por quatro horas. O biocarvão foi produzido, em condições de pirólise por 2 horas à 550°C ou 400°C, em forno tipo mufla, com taxa de aquecimento inicial de 18°C min⁻¹.

Os testes de adsorção foram realizados com soluções de fósforo em concentrações de 100, 500 e 1.000 mg L⁻¹, dose de 10 g L⁻¹ de cada biocarvão, sob agitação por 24 h a 70 rpm, em agitador tipo Wagner e temperatura

ambiente. Após agitação, as amostras foram filtradas em filtro de papel qualitativo (porosidade 3 micras - gramatura de 80 g m⁻²) e analisadas quanto à concentração de fósforo por colorimetria em espectrofotômetro à 725 nm, pelo método do ácido ascórbico modificado 4500-P E (APHA; AWWA; WEF, 2005).

A capacidade de adsorção (Q_e) e eficiência (E (%)) de remoção de fósforo foram determinadas pelas equações 1 e 2:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{m} \quad (1)$$

$$E (\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

em que: Q_e = massa adsorvida de fósforo por massa de biocarvão (mg g⁻¹); C_0 = concentração inicial de fósforo (mg L⁻¹); C_{eq} = concentração de fósforo em equilíbrio (mg L⁻¹); m = massa do biocarvão (g); V = volume da solução (L); E (%) = eficiência de remoção em porcentagem.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A capacidade de adsorção e eficiência de remoção de fósforo pelos biocarvões (BC1-550, BC1-400, BC2-550, BC2-400) são apresentadas nas figuras 1 e 2, respectivamente.

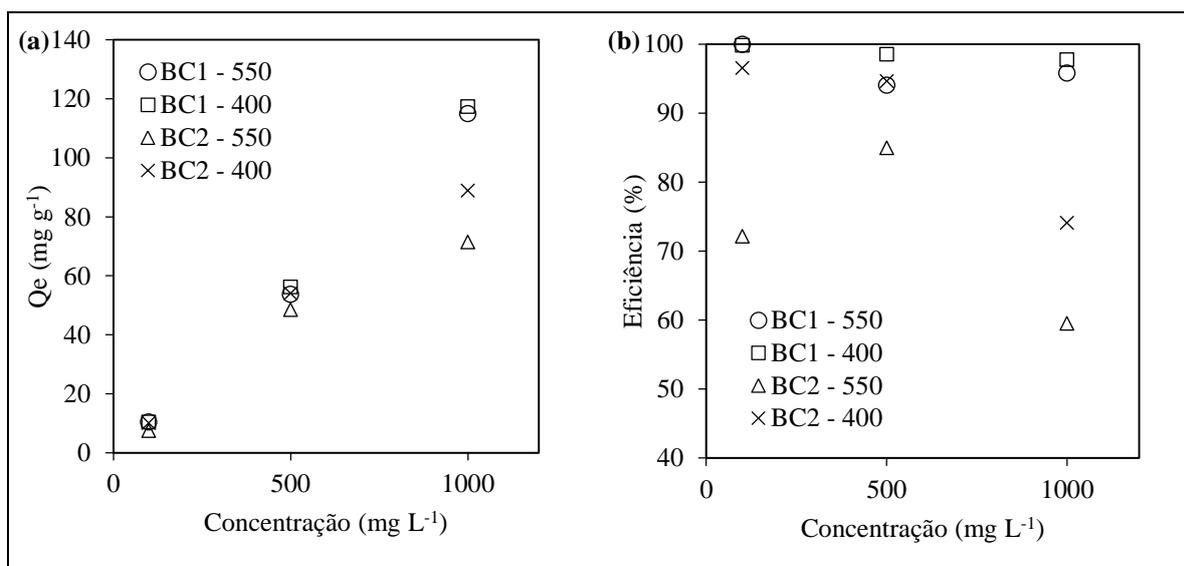


Figura 1: Capacidade de adsorção (a) e eficiência de remoção (b) de fósforo das soluções aquosas pelos biocarvões.

Como pode ser observado na Figura 1, BC1-400 e BC1-550 obtiveram altas capacidades de adsorção e eficiência na remoção de fósforo das soluções aquosas. Sendo para o BC1-400 de 99,8% e 10,43 mg g⁻¹; 98,5% e 56,23 mg g⁻¹; e 97,8% e 117,37 mg g⁻¹, respectivamente, para as soluções de 100, 500 e 1.000 mg L⁻¹. O BC1-550 apresentou, nesta mesma ordem, os valores de 99,9% e 10,44 mg g⁻¹; 94,0% e 53,67 mg g⁻¹; e 95,8% e 115,03 mg g⁻¹.

Os biocarvões BC2-550 e BC2-400 também apresentaram bom desempenho na remoção de fósforo das soluções, especialmente, o BC2-400. Obtendo, este último, capacidade de adsorção e eficiências de 96,5% e 10,08 mg g⁻¹, 94,6% e 54,01 mg g⁻¹ e 74,1% e 83,93 mg g⁻¹, correspondentemente, para as soluções de 100, 500 e 1.000 mg L⁻¹. Enquanto BC2-550 apresentou, nesta mesma ordem, os valores de 72,1% e 7,53 mg g⁻¹, 84,9% e 48,49 mg g⁻¹ e 59,5% e 71,45 mg g⁻¹.

Avaliando a temperatura de pirólise e a quantidade de metais utilizada na modificação das cascas de café, notadamente, a variável que mais afetou o desempenho de remoção do biocarvão produzido foi a proporção de metais utilizada, sendo que a maior proporção em BC1, em ambas as temperaturas de pirólise (400 e 550°C), resultou em maiores capacidade de adsorção e, por conseguinte, eficiência de remoção.

Este fato corrobora com muitos estudos, que têm demonstrado que a modificação do biocarvão para aplicação no processo de adsorção de fósforo é muito importante e, por vezes, necessária, para se obter maior eficiência, sendo grande parte dos tratamentos feita por impregnação com metais (ALHUIJAILY *et al.*, 2021; LIU *et al.*, 2021; MIN *et al.*, 2020). Isso, porque o biocarvão sem modificação tem um alto potencial zeta negativo, o que diminui sua capacidade para remoção de contaminantes com carga superficial negativa, como o fosfato (NOBAHARAN *et al.*, 2021).

Considerando a pirólise, em ambas as proporções, a temperatura de 400°C se mostrou mais benéfica na produção do biocarvão, já que, nesta temperatura, o adsorvente obteve melhor desempenho na remoção de fósforo. Em contraste, Banik *et al.* (2018) estudaram a influência do tipo de matéria-prima e da temperatura de pirólise em algumas propriedades do biocarvão, como a CTC (capacidade de troca catiônica) e capacidade de troca aniônica (CTA) e verificaram que os biocarvões produzidos em temperaturas $\leq 500^\circ\text{C}$ apresentaram alta CTC e baixa CTA devido à predominância de carga superficial negativa decorrente de grupos funcionais carboxilato e fenolato. Apesar disso, a maior capacidade adsorptiva do biocarvão à 400°C pode ser atribuída pela etapa de modificação, em que os metais propiciaram a formação de grupos funcionais com cargas superficiais positivas que favoreceram sua interação com ânions fosfato.

Ademais, a modificação de biocarvões com óxidos bimetálicos, como realizada neste estudo, tem se mostrado muito promissora na remoção de poluentes aniônicos, melhorando consideravelmente sua capacidade de adsorção. Liu *et al.* (2021) relataram elevada eficiência ($> 95\%$) na remoção de fosfato de urina sintética, com capacidade máxima de adsorção de $206,2 \text{ mg g}^{-1}$ utilizando biocarvão de palha de milho impregnado com Mg-Fe. Os autores destacaram a capacidade de renovação do biocarvão, com remoção mínima de 70% de fosfato mesmo após 5 ciclos de reutilização, e ainda sua potencial aplicação no solo como fertilizante fosfatado.

CONCLUSÕES

O biocarvão de casca de café modificada se mostrou um material adsorvente muito promissor na remoção de fósforo em meios aquosos, em decorrência da sua alta capacidade de adsorção e eficiência. Ademais, vale salientar que a modificação da casca de café com metais, especificamente, magnésio e ferro, foi muito benéfica para melhorar a capacidade adsorptiva do biocarvão, sobretudo, para a maior proporção adotada destes elementos.

O alto desempenho do biocarvão produzido evidencia o grande potencial deste adsorvente para aplicação em tratamento de efluentes, como um possível tratamento terciário para estações convencionais, que normalmente são pouco eficientes na remoção deste poluente. Além disso, destaca-se, que o reaproveitamento das cascas de café como matéria precursora para a produção do biocarvão, além de contribuir para um melhor gerenciamento desses resíduos agroindustriais, diminui os custos de produção do biocarvão. Neste contexto, enfatiza-se a necessidade de estudos futuros que avaliem a aplicação deste adsorvente em efluentes reais, analisando a sua viabilidade técnica e econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALHUIJAILY, A. *et al.* Facile fabrication of Mg-Fe-biochar adsorbent derived from spent mushroom waste for phosphate removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 117, p. 75-85, 2020.
2. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AWWA - AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WEF - WATER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 21th ed. Washington, 2005.
3. BANIK, C. *et al.* A. Impact of pyrolysis temperature and feedstock on surface charge and functional group chemistry of biochars. *Journal of environmental quality*, v. 47, n. 3, p. 452-461, 2018.
4. HU, P. *et al.* Biochar/struvite composite as a novel potential material for slow release of N and P. *Environmental Science and Pollution Research*, v. 26, n. 17, p. 17152-17162, 2019.

5. LEE, J.; BAEK, K.; KIM, H. Semi-continuous operation and fouling characteristics of submerged membrane photobioreactor (SMPBR) for tertiary treatment of livestock wastewater. *Journal of Cleaner Production*, v. 180, p. 244-251, 2018.
6. LI, R. et al. Simultaneous capture removal of phosphate, ammonium and organic substances by MgO impregnated biochar and its potential use in swine wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. v. 147, p. 96-107, 2017.
7. LIU, H. et al. Efficient recovery of phosphate from simulated urine by Mg/Fe bimetallic oxide modified biochar as a potential resource. *Science of the Total Environment*, v. 784, p. 147546, 2021.
8. MIN, L. et al. Removal of nitrogen and phosphorus pollutants from water by FeCl₃-impregnated biochar. *Ecological Engineering*, v. 149, p. 105792, 2020.
9. NOBAHARAN, K. et al. Phosphorus Removal from Wastewater: The Potential Use of Biochar and the Key Controlling Factors. *Water*, v. 13, p. 517, 2021.
10. VIKRANT, K. et al. Engineered/designer biochar for the removal of phosphate in water and wastewater. *Science of The Total Environment*, v. 616–617, p. 1242-1260, 2018.
11. ZIN, M. M. T.; KIM, D-J. Simultaneous recovery of phosphorus and nitrogen from sewage sludge ash and food wastewater as struvite by Mg-biochar. *Journal of Hazardous Materials*, v. 403, p. 123704, 2021.
12. ZHANG, X.; WU, Y.; GU, B. Urban rivers as hotspots of regional nitrogen pollution. *Environmental Pollution*, v. 205, p. 139-144, 2015.