

USO DE LITHOTHAMNIUM CALCAREUM PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO E MELHORIA DO ESTADO TRÓFICO DE CORPOS D'ÁGUA

DOI: <http://dx.doi.org/10.55449/congea.15.24.IX-012>

Brenda dos Santos Barboza (*), Davi Chelles de Abreu, Gabriel Dias Tavares, Aline Ramos Portella, Alexandre Lioi Nascentes

*Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro – UFRRJ, brenda.barboza@ufrj.com

RESUMO

Os métodos convencionais de tratamento de esgoto, como lodo ativado e filtros biológicos não são muito eficazes na remoção de nitrogênio e fósforo. Foi feita uma avaliação da eficácia do uso de *Lithothamnium calcareum*, uma alga calcária, como adsorvente para remoção de fósforo das águas altamente eutrofizadas do Lago Açu (coordenadas UTM - 22.7619743, -43.6959412). Uma amostra de água de 10L foi coletada e analisada conforme o Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, 2018). O *Lithothamnium calcareum*, obtido da PrimaSea®, foi moído e separado em partículas na faixa de 0,3-0,6 mm. Foram realizados 13 ensaios, variando-se a concentração de granulado bioclástico (GB) e o tempo de contato. A remoção de fósforo foi avaliada por meio da Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), levando em consideração os fatores tempo (minutos) e concentração de GB (g/L). A concentração inicial de fósforo foi de 8 mg/L. O granulado bioclástico apresentou boa eficiência, com remoção máxima observada de 48,8% ao utilizar 60 g/L de GB por 180 minutos. A análise de variância mostrou que a concentração de GB e a interação entre tempo e concentração influenciaram significativamente na remoção do fósforo. A equação de regressão previu uma remoção máxima de 55,14% com 68,3 g/L de GB e 204 minutos de contato. Pode-se concluir que o *Lithothamnium calcareum* é eficaz na remoção de fósforo, e o processo de sorção é mais eficiente com maiores tempos de contato e maiores concentrações de GB. Este método pode ajudar a reduzir significativamente a concentração de fósforo em efluentes eutrofizados.

PALAVRAS-CHAVE: Granulado bioclástico; Remoção de fósforo; Eutrofização; Superfície de Resposta.

INTRODUÇÃO

As metodologias convencionais de tratamento de esgoto, como os processos de lodos ativados e filtros biológicos, tipicamente não são eficazes na remoção de nitrogênio e fósforo das águas residuais. Estes processos são eficazes na remoção de matéria orgânica e sólidos suspensos, mas apresentam limitações na remoção de nutrientes, o que pode levar à eutrofização dos corpos d'água receptores. Estudos indicam que, enquanto as tecnologias convencionais conseguem reduzir a carga de poluentes orgânicos, a remoção de nitrogênio e fósforo requer processos adicionais específicos, como a nitrificação, desnitrificação e precipitação química (Metcalf & Eddy, 2014; Tchobanoglous et al., 2013). Além disso, a remoção inadequada desses nutrientes pode resultar em impactos ambientais significativos, como o crescimento excessivo de algas e a degradação da qualidade da água (Von Sperling, 2005).

A alga marinha *Lithothamnium calcareum*, pertencente ao gênero *Lithothamnium* e classificada na família das Corallinaceas, conforme o sistema taxonômico do AlgaeBase (Soares, 2016), é também conhecida como granulado bioclástico (GB), devido à sua composição de fragmentos de material esquelético orgânico (Dias, 2000). Este material é majoritariamente constituído por carbonato de cálcio (CaCO₃) (Caletti, 2017) e cobre uma parte significativa da plataforma continental brasileira, onde se encontra uma das maiores reservas mundiais de *Lithothamnium* (Dias, 2000; Homero, 2012).

Diversos estudos investigaram a superfície desta alga marinha. Conforme Carlos et al. (2011) e Dias (2000), o *Lithothamnium* apresenta porosidade superior a 40%, associada a uma elevada superfície específica. Veneu et al. (2017) e Zhu et al. (2014) descreveram uma superfície irregular do material, com predominância de cavidades variando de 7,1 a 9,5 µm, além de pequenos fragmentos em torno e dentro das amostras. Da Silva et al. (2021) classificaram este material como ultra-microporoso, com poros menores que 7Å e área superficial de 8.1 m².g⁻¹.

O *Lithothamnium* tem sido amplamente estudado quanto ao seu uso como adsorvente no tratamento de água e efluentes (Veneu et al., 2016; Caletti, 2017; Veneu et al., 2017; Veneu et al., 2019; Nogueira, 2019; Caletti et al., 2019; Portella, 2022). Os resultados desses estudos indicam um elevado potencial para aplicação direta nas águas de lagos eutrofizados, visando a melhoria do seu Índice de Estado Trófico (IET), especialmente devido à sua alta capacidade de remoção de fósforo. Portanto, a implementação de um tratamento adicional ao convencional, que tenha como objetivo a

remoção de nutrientes utilizando uma metodologia baseada em uma alga calcária com exploração viável e ambientalmente sustentável, configura-se como um tema de estudo de elevado interesse científico.

METODOLOGIA

Para execução deste trabalho, realizou-se a coleta de uma amostra única de 10L de água do Lago Açú na Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ) (coordenadas UTM -22,7619743, - 43,6959412) para a realização dos ensaios. Inicialmente, foi determinada a concentração de fósforo na amostra. As metodologias aplicadas seguiram os procedimentos estabelecidos pelo "Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater" (Apha, 2018).

O *Lithothamnium calcareum*, fornecido pela empresa PrimaSea®, situada no Distrito Industrial de Candeias, Bahia, foi moído e processado usando um agitador eletromagnético com um conjunto de peneiras, de modo a separar o material na faixa granulométrica de 0,3 a 0,6 mm (Figura 1).



Figura 1. A esquerda *Lithothamnium calcareum* faixa granulométrica de 0,3 a 0,6 mm e a direita a forma fornecida pela empresa PrimaSea®.
Fonte: Autor do trabalho

Os experimentos envolveram o contato de 125 mL da amostra da água do lago Açú com o granulado bioclástico, em diferentes combinações de concentração e tempo. A Metodologia de Superfície de Resposta (Response Surface Methodology, RSM) escolhida neste estudo analisou a variação de dois fatores com 5 níveis cada, sendo 5 réplicas no ponto central (Tabela 1), gerando 13 combinações (Tabela 2). A variável resposta considerada foi a porcentagem de remoção de fósforo (R%).

Este contato foi mantido em erlenmeyers utilizando um agitador do tipo "shaker" a 450 RPM (Figura 2a). Ao final de cada tempo determinado, a amostra foi filtrada utilizando uma bomba de sucção a vácuo (Figura 2b) e filtro de fibra de vidro, para quantificar a concentração remanescente de fósforo na solução.

Tabela 1. Metodologia de Superfície de Resposta com 2 fatores e 5 níveis cada. Fonte Autor do trabalho.

Fatores	Níveis				
	-1,41	-1	0	+1	+1,41
t (min)	35,15	60	120	180	204,85
cGB (g/L)	11,72	20	40	60	62,28

Tabela 2. Experimentos. Fonte: Autor do trabalho.

Experimentos	t (min)	cGB (g/L)
1	60	20
2	180	20
3	60	60
4	180	60
5	35,15	40
6	204,85	40
7	120	11,72
8	120	68,28
9	120	40
10	120	40
11	120	40
12	120	40
13	120	40



Figura 2. (a) Shaker utilizado a 450 RPM e (b) Bomba de sucção à vácuo. Fonte: Autor do trabalho.

Para cada ensaio, calculou-se a porcentagem de remoção (R%) utilizando a Equação 1, onde c_0 representa a concentração inicial de fósforo e c_f a concentração final do nutriente na solução após o ensaio.

$$\%R = \frac{(c_0 - c_f)}{c_0} \cdot 100 \quad \text{Equação (1)}$$

O software Minitab 17 foi utilizado para realizar a análise estatística e gerar o delineamento experimental mencionado.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A amostra de água do Lago Açú utilizada neste estudo apresentou uma concentração de fósforo de 8 mg/L, valor significativamente elevado em relação aos limites estabelecidos pela legislação ambiental do Estado do Rio de Janeiro. De acordo com o Instituto Estadual do Ambiente (INEA, 2021), a concentração máxima permitida de fósforo para efluentes lançados em ambientes lênticos é de 1 mg/L, enquanto para ambientes lóticos o limite é de 4 mg/L. Esses padrões são rigorosos e adequados, refletindo a importância de controlar a eutrofização, um processo que pode ser intensificado pela presença excessiva de fósforo, resultando em impactos negativos sobre a qualidade da água e o ecossistema aquático.

O granulado bioclástico apresenta efeito de remoção mesmo nos menores tempos de contato, isso pode ser observado no gráfico de superfície de contorno (Figura 3), onde mesmo com o tempo de 125 a 150 minutos foi possível remover de 30-40% de fósforo da amostra analisada.

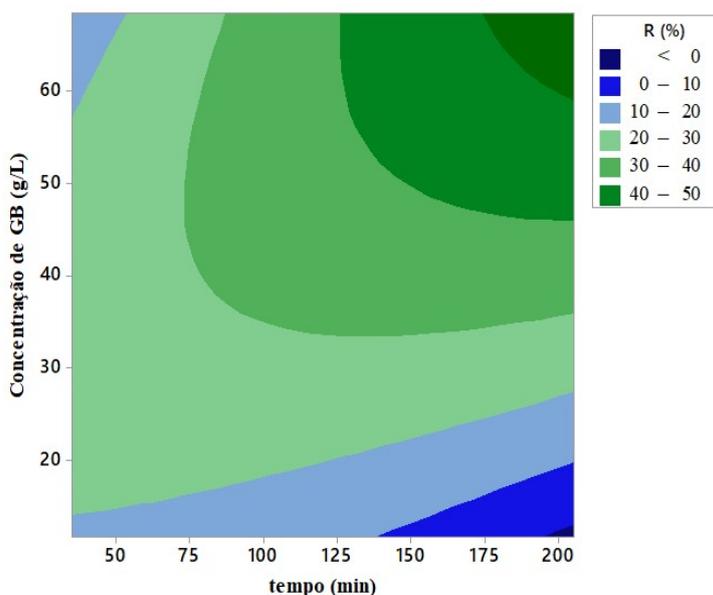


Figura 3. Superfície de contorno da remoção de fósforo com relação às variáveis em estudo.
Fonte: Autor do trabalho.

Este resultado é condizente com o que pode ser encontrado na literatura. Matrizes calcáreas já vem sendo exploradas no seu potencial sortivo para remoção de diversos poluentes, em especial o fósforo, de efluentes líquidos (Jensen et al., 2022; Veneu et al., 2023; Li et al., 2024). De acordo com a análise de variância (Figura 5), apenas a concentração de granulado bioclástico (GB) e a interação ‘tempo-concentração de GB’ apresentaram influência na variável resposta porcentagem de remoção de fósforo, R% (nível de confiança de 95%).

Na análise de variância, os fatores que apresentaram valores de P inferiores a 0,05 foram considerados estatisticamente significativos para a variável resposta, como pode-se analisar na Figura 4. Esses resultados indicam que os fatores concentração do material (g/L) e a interação dos fatores tempo de contato e concentração de material exerceram um impacto relevante no comportamento da variável analisada.

Analysis of Variance					
Source	DF	Adj SS	Adj MS	F-V.	
Model	5	1155,94	231,19	1	
Linear	2	788,40	394,20	1	
t (min)	1	99,77	99,77		
cGB (g/L)	1	688,63	688,63	3	
Square	2	124,97	62,49		
t (min)*t (min)	1	27,95	27,95		
cGB (g/L)*cGB (g/L)	1	109,31	109,31		

Figura 4. Análise de variância do experimento. Fonte: Autor do trabalho.

A equação de regressão obtida a partir dos coeficientes calculados para cada um dos parâmetros é apresentada a seguir (Equação 2).

$$R (\%) = 15,0 - 0,067t + 0,478cGB - 0,000557t^2 - 0,00991cGB^2 + 0,00649 t*cGB \quad \text{Equação (2)}$$

Utilizando a equação/modelo obtida, foi possível prever os valores de cada um dos fatores estudados que maximizaram a remoção de fósforo. O valor máximo de remoção R% estimado foi de 55,14% para concentração de granulado bioclástico de 68,3 g/L e tempo de 204 minutos. A remoção máxima observada experimentalmente foi de 48,8%, para 60 g/L de concentração de granulado bioclástico e 180 minutos de tempo de contato. O gráfico da figura 6 mostra o resultado da otimização feita a partir da maximização da equação de regressão linear obtida.

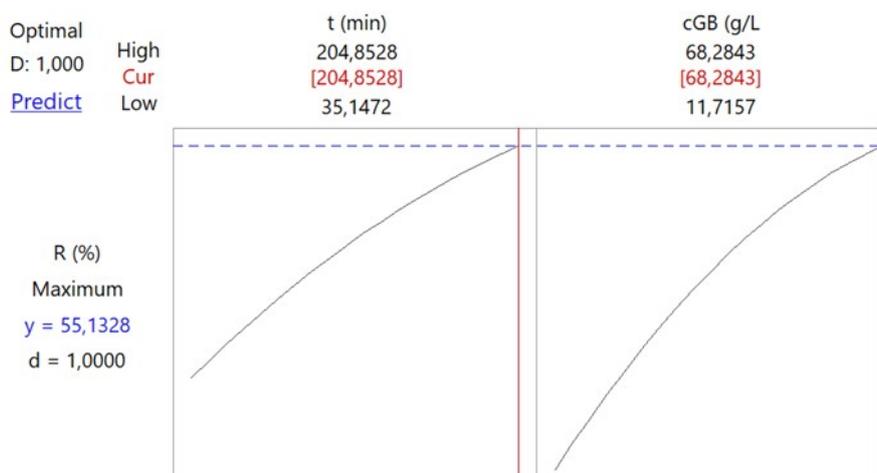


Figura 6. Resultado de otimização predita para maximizar a remoção de fósforo. Fonte: Autor do trabalho.

CONCLUSÕES

O *Lithothamnium calcareum* demonstrou um desempenho significativo na remoção de fósforo da água do lago eutrofizado estudado, evidenciando sua eficácia como adsorvente em condições ambientais críticas. Os resultados obtidos no experimento indicaram que o processo de sorção de fósforo foi particularmente eficaz, alcançando uma remoção de 48,8% do fósforo presente na amostra. Esse nível de eficiência foi observado quando se aumentaram, simultaneamente, tanto o tempo de contato quanto a concentração do granulado bioclástico.

Adicionalmente, a análise preditiva realizada por meio da equação de regressão, que considerou os coeficientes de cada fator estudado, sugere que é viável reduzir a concentração de fósforo no efluente em até quase metade de seu valor inicial, em condições experimentais semelhantes às utilizadas neste estudo. Os resultados demonstram que há indícios de que o *Lithothamnium calcareum* possua potencial não apenas para aplicações laboratoriais, mas também para uso em escalas maiores, podendo contribuir para o controle de nutrientes em ambientes aquáticos eutrofizados e, conseqüentemente, para a melhoria da qualidade da água.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. APHA (2018). **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (23rd ed.). Washington DC: American Public Health Association.
2. CALETTI, R.P.K. **Capacidade de sorção do Lithothamnium no tratamento de lixiviado de aterro sanitário**. 2017. 85 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental, Meio Ambiente). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.
3. CALETTI, R.P.K.; NASCENTES, A.L.; OLIVEIRA, P.J.; SILVA, L.D.B. **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: BR1020190266481, Instituição de registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 13/12/2019, Brasil, 2019.
4. CARLOS, A. P.; DIAS, J. C.; SANTOS, R. M. **Estudo da porosidade e superfície específica de algas marinhas da plataforma continental brasileira**. Revista Brasileira de Oceanografia, v. 59, n. 2, p. 123-130, 2011.
5. DA SILVA, R. P. et al. **Characterisation and Traceability of Calcium Carbonate from the Seaweed Lithothamnium calcareum**. 2021.
6. DIAS, J. A. A. **Estudos sobre a produção e a exportação de matéria orgânica nas águas da plataforma continental brasileira**. 2000. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
7. HOMERO, E. T. **Avaliação da biodegradação de sedimentos contaminados do Rio Paraguaçu, Bahia**. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) - Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2012.
8. INEA. Norma Operacional nº 45, de 8 de fevereiro de 2021. **Estabelece critérios e padrões de lançamento de esgoto sanitário**. Altera integralmente a DZ 215-R4 e NT 202 R10 no que se refere aos padrões de lançamento de esgoto sanitário. Diário Oficial [Da] República Federativa do Brasil, Ministério do Meio Ambiente, 25/02/2021, p.1-15.

9. 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.
10. 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.
11. METCALF, L.; EDDY, H. P. **"Wastewater Engineering: Treatment and Resource Recovery."** 5th ed. New York: McGraw-Hill, 2014.
12. NOGUEIRA, M. R. **Avaliação da eficiência do Lithothamnium calcareum na remoção de nutrientes em efluentes.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.
13. PORTELLA, A.R. **Coluna de leito fixo utilizando Lithothamnium calcareum como pós-tratamento de esgoto sanitário para remoção de nutrientes.** 2022. 91 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola e Ambiental, Meio Ambiente). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2022.
14. SOARES, A. S. S.; DOURADO, A. A.; SILVA, A. R. S.; TORRES, F. S. **Determinação de Carbono Inorgânico em Águas Naturais da Represa Luíz Vieira Do Município De Rio De Contas – Bahia.** *Rev. Ambient. Água, Taubaté*, v. 4, n. 3, 2016.
15. TCHOBANOGLIOUS, G., BURTON, F. L., STENSEL, H. D. **"Wastewater Engineering: Treatment and Reuse."** 4th ed. New York: McGraw-Hill, 2013.
16. VENEU, D. M.; MOREIRA, A. L.; SANTOS, L. P. **Aplicação do Lithothamnium calcareum no tratamento de efluentes: um estudo preliminar.** *Revista de Engenharia Ambiental*, v. 13, n. 1, p. 45-53, 2016.
17. VENEU, D. M.; MOREIRA, A. L.; SANTOS, L. P. **Caracterização da superfície e da porosidade do Lithothamnium calcareum como adsorvente.** *Química Nova*, v. 40, n. 5, p. 550-556, 2017.
18. VENEU, D. M.; MOREIRA, A. L.; SANTOS, L. P.; OLIVEIRA, T. M. **Estudo da eficiência do Lithothamnium calcareum na remoção de fósforo de águas eutrofizadas.** *Engenharia Sanitária e Ambiental*, v. 24, n. 4, p. 755-762, 2019.
19. VON SPERLING, M. **"Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos."** 2ª ed. Belo Horizonte: Desenbahia, 2005.
20. ZHU, Y.; WANG, X.; LIU, J.; ZHANG, Z. **Morphological characteristics and adsorption properties of marine algae Lithothamnium calcareum.** *Journal of Environmental Sciences*, v. 26, n. 8, p. 1652-1658, 2014.