

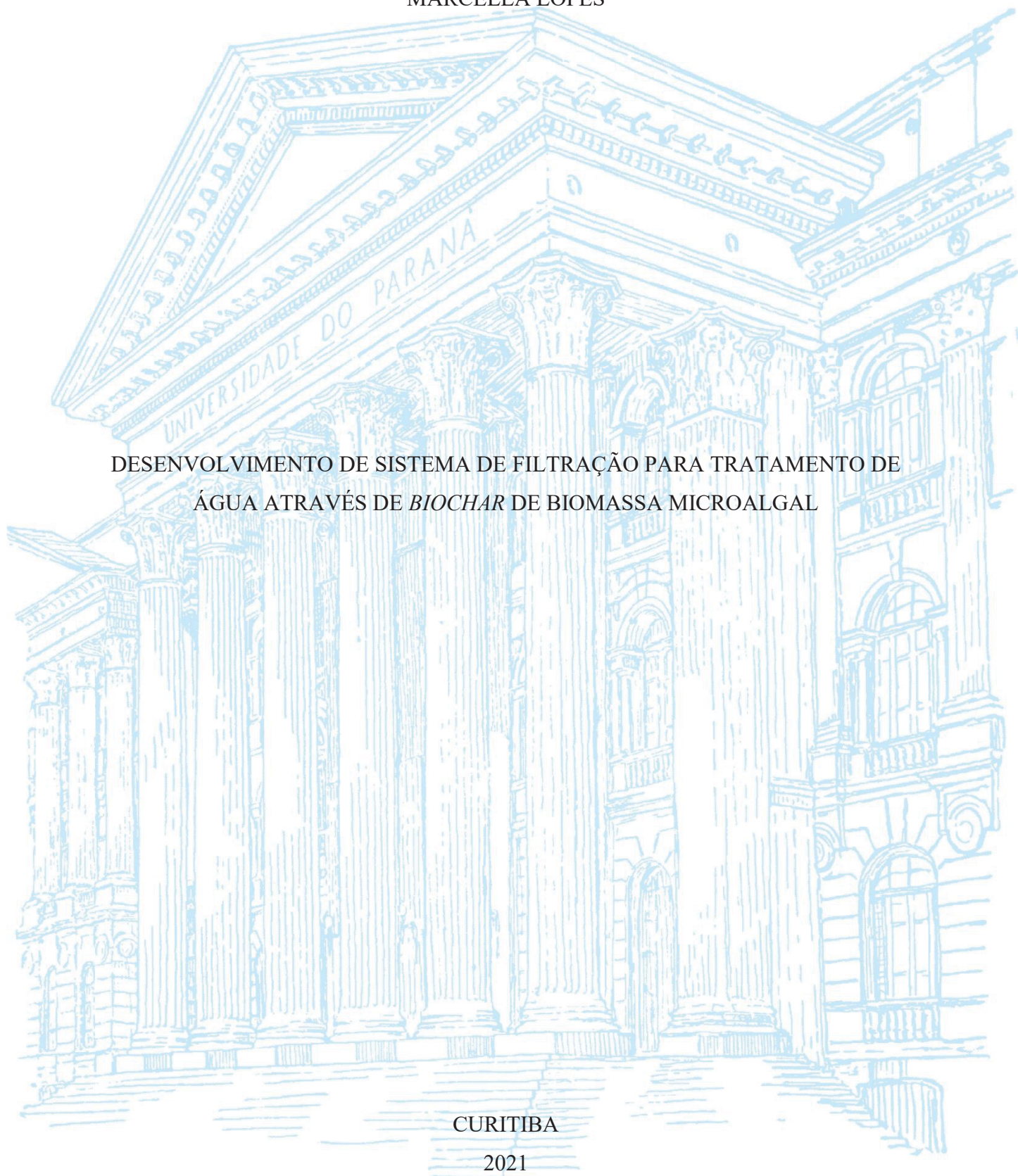
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

MARCELLA LOPES

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE FILTRAÇÃO PARA TRATAMENTO DE  
ÁGUA ATRAVÉS DE *BIOCHAR* DE BIOMASSA MICROALGAL

CURITIBA

2021



MARCELLA LOPES

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE FILTRAÇÃO PARA TRATAMENTO DE  
ÁGUA ATRAVÉS DE *BIOCHAR* DE BIOMASSA MICROALGAL

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, Setor de Tecnologia, da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Alberto Vieira Costa  
Coorientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Elisângela Martha Radmann

CURITIBA

2021

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR  
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

L864d Lopes, Marcella  
Desenvolvimento de sistema de filtração para tratamento de água através de biochar de biomassa microalgal [recurso eletrônico] / Marcella Lopes. – Curitiba, 2021.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia, 2021.

Orientador: Jorge Alberto Vieira Costa.  
Coorientadora: Elisângela Martha Radmann.

1. Spirulina. 2. Biomassa vegetal. 3. Água - Purificação - Tratamento biológico. 4. Água - Purificação – Filtração. I. Universidade Federal do Paraná. II. Costa, Jorge Alberto Vieira. III. Radmann, Elisângela Martha. IV. Título.

CDD: 628.162

Bibliotecária: Vanusa Maciel CRB- 9/1928

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em ENGENHARIA DE BIOPROCESSOS E BIOTECNOLOGIA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **MARCELLA LOPES** intitulada: **DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA DE FILTRAÇÃO PARA TRATAMENTO DE ÁGUA ATRAVÉS DE BIOCHAR DE BIOMASSA MICROALGAL**, sob orientação do Prof. Dr. **JORGE ALBERTO VIEIRA COSTA**, que após terem inquirido a aluna e realizada a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua **APROVAÇÃO** no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

CURITIBA, 02 de Junho de 2021.

Assinatura Eletrônica

09/06/2021 16:35:47.0

JORGE ALBERTO VIEIRA COSTA

Presidente da Banca Examinadora (UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE)

Assinatura Eletrônica

02/06/2021 13:09:53.0

JULIO CESAR DE CARVALHO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

02/06/2021 13:09:53.0

JULIO CESAR DE CARVALHO

Avaliador Interno (UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ)

Assinatura Eletrônica

09/06/2021 06:26:07.0

ETIELE GREQUE DE MORAIS

Avaliador Externo (UNIVERSIDADE DO ALGARVE)

---

Universidade Federal do Paraná- Centro Politécnico - CURITIBA - Paraná - Brasil

CEP 81531-990 - Tel: (41) 3361-3695 - E-mail: secretaria.pb@ufpr.br

Documento assinado eletronicamente de acordo com o disposto na legislação federal Decreto 8539 de 08 de outubro de 2015.

Gerado e autenticado pelo SIGA-UFPR, com a seguinte identificação única: 95390

Para autenticar este documento/assinatura, acesse <https://www.prppg.ufpr.br/siga/visitante/autenticacaoassinaturas.jsp> e insira o código 95390

Dedico este trabalho aos meus pais, Gilnei e Esther, e ao meu noivo Ariel, por me darem todo amor e apoio que precisei durante minha jornada.

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por sempre acreditarem em mim e terem investido na minha educação para que eu chegasse até aqui, além de todo o amor. À minha vó Eny, por sempre ter feito todas as minhas vontades e por todas velinhas acesas a cada etapa da minha formação. Aos meus afilhados, Manoel e Rodrigo, que chegaram pra me trazerem muita alegria e amor. Ao meu amor Ariel, por 11 anos de muito amor, companheirismo e amizade, por ser meu alicerce durante a graduação e o mestrado e por sempre acreditar em mim. E à toda minha família que sempre foi essencial durante minha jornada, eu amo muito todos vocês!

Ao meu orientador, Jorge, pela oportunidade de fazer parte da equipe LEB, por ter sido incansável em viabilizar este trabalho durante a pandemia e por todos os ensinamentos. À minha coorientadora, Elisângela, que me incentivou a entrar no mestrado, por acreditar no meu potencial, por estar sempre disponível para me ajudar com as dúvidas, correções e amizade. E à todos os professores que contribuíram com minha formação durante a graduação e pós-graduação.

Aos pós-doutorandos do LEB, Gabriel, Luiza e Thaisa, por toda contribuição na parte escrita deste trabalho e por estarem sempre dispostos para nos auxiliar. Ao técnico do LEB, Andrei, por toda ajuda na parte experimental deste trabalho. E a todos os colegas do LEB, por me acolherem tão bem na equipe, a convivência com vocês foi essencial para o meu crescimento pessoal e profissional.

Aos amigos que o mestrado me deu, Ana Paula, Camila, Elionio, Gabrielle, Letícia e Munise, por toda ajuda e amizade. À Letícia, que foi a primeira pessoa que me aproximei no mestrado, e mostrou que quando temos conexão não é preciso de anos de amizade para se tornar essencial. À Gabrielle, que foi fundamental no desenvolvimento deste trabalho, pela tua compreensão, ajuda e parceria, desde a primeira conversa sobre o trabalho até a defesa. À Munise, que chegou de mansinho e se tornou muito importante, por todas as correções e paciência comigo. À Chiara, que está comigo desde a graduação, por me ouvir e sempre me apoiar. Todos vocês foram presentes que o mestrado e a vida me deram e sem vocês teria sido muito mais difícil.

À CAPES, pelo auxílio financeiro. À FURG e a UFPR, pela oportunidade de realizar minha graduação e mestrado em Universidades Federais de alta qualidade.

## RESUMO

O desenvolvimento econômico impulsionado pelo aumento da população mundial é um marco do século XXI. Entretanto, diversos impactos socioambientais são decorrentes de ações antropogênicas, as quais influenciam diretamente no acesso e qualidade de produtos básicos, como a água. As regiões periféricas e rurais são as mais afetadas pela falta de abastecimento de água potável. Alta concentração de material em suspensão é encontrada nos lagos e rios, colocando em risco a segurança alimentar e a saúde pública, devido a possível presença de organismos patógenos e produtos químicos tóxicos. A maioria desses corpos hídricos são utilizados como única fonte de água para consumo de boa parte da população e para práticas agrícolas. Os métodos usuais para o tratamento de água são onerosos e utilizam produtos químicos de alto custo e prejudiciais ao meio ambiente. O *biochar* surge como uma alternativa sustentável eficaz no tratamento de água, agindo como adsorvente biológico. As microalgas apresentam potencial para produção de *biochar* no contexto de biorrefinaria, no qual é possível obter diversos bioprodutos de interesse comercial a partir destes micro-organismos. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo realizar o levantamento bibliográfico dos parâmetros de pirólise e das etapas de produção de *biochar* microalgal e desenvolver um filtro composto por *biochar* de biomassa microalgal de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., separadamente, para remoção da turbidez da água. A água bruta utilizada no estudo é proveniente do Canal São Gonçalo – Rio Grande, RS/Brasil. O *biochar* foi produzido em diferentes condições de pirólise de acordo com delineamento central 2<sup>2</sup> variando temperatura (300, 450 e 600 °C) e tempo de residência (30, 75 e 120 min). O *biochar* foi caracterizado quanto ao teor de cinzas, umidade, rendimento, densidade, diâmetro da partícula, morfologia da superfície, difração de raio-X e grupos funcionais. A maior eficiência de remoção de turbidez da água bruta foi verificada na condição de 600 °C e 120 min para *biochar* de *Chlorella sorokiniana* (65,2%) e na condição de 600 °C e 30 min para o *biochar* de *Spirulina* sp. (67,4%). O pH da água filtrada também foi avaliado, e se manteve dentro da faixa de aceitação para água potável. O *biochar* microalgal produzido nessas condições apresentou maior porosidade e teor de cinzas que aumentaram a remoção de turbidez da água. Esse resultado indica mais um potencial bioproduto microalgal que agrega valor na biorrefinaria de microalgas. O sistema desenvolvido se mostrou eficaz para remover boa parte da turbidez da água, podendo ser utilizado associado a outras operações unitárias, reduzindo o custo do processo e diminuindo etapas.

Palavras-chave: Adsorvente, *Chlorella*, Pirólise, *Spirulina*, Turbidez.

## ABSTRACT

Economic development driven by the increase in the world population is one of the marks of the 21st century. However, several socio-environmental impacts result from anthropogenic actions, directly influence the access and quality of basic products, such as water. The outskirts and rural regions are the most affected by the lack of potable water supply. A high concentration of suspended material is found in lakes and rivers, putting food safety and public health at risk due to the possible presence of pathogenic organisms and toxic chemicals. Most of these water resources are used as the only provenance of water for consumption by a large population and agricultural practices. Biochar emerges as an effective alternative in water treatment, acting as a biological adsorbent. Microalgae have the potential for biochar production, inserted in the context of biorefineries, and several bioproducts of commercial interest can be obtained from these microorganisms. In this context, the present work aimed to carry out a bibliographic survey of the parameters of pyrolysis and the stages of production of microalgal biochar and develop a filter of *Chlorella sorokiniana* and *Spirulina* sp., separately, to remove water turbidity. The raw water used in the study comes from the São Gonçalo Channel - Rio Grande, RS/Brazil. The biochar was produced under different pyrolysis conditions according to a 2<sup>2</sup> central design varying temperature (300, 450, and 600 ° C) and residence time (30, 75, and 120 min). The biochar was characterized in ash content, humidity, yield, density, particle diameter, surface morphology, x-ray diffraction, and functional groups. The highest efficiency of removing turbidity from raw water was observed at 600 ° C and 120 min for *Chlorella sorokiniana* biochar (65.2%) and at 600 ° C and 30 min for *Spirulina* sp. (67.4%). The pH of the filtered water was also assessed and remained within the acceptance range for potable water. The biochar produced in these conditions showed greater porosity and ash content, which increased the removal of turbidity from the water. This result indicates another potential microalgal bioproduct that adds value to the microalgae biorefinery. The developed system proved to be effective in removing much of the water turbidity and can be used in conjunction with other unit operations, reducing the cost of the process and reducing steps.

Keywords: Adsorbent, *Chlorella*, Pyrolysis, *Spirulina*, Turbidity.

## LISTA DE TABELAS

### CAPÍTULO II

**Tabela 1** - Composição bioquímica de microalgas do gênero *Chlorella* e *Spirulina*.... 23

### CAPÍTULO III

Capítulo de livro

**Tabela 1** - Rendimento de *Biochar* de microalgas em diferentes condições de pirólise 38

Artigo

**Tabela 1** – Delineamento central 2<sup>2</sup> com réplica do ponto central para produção de *biochar*..... 67

**Tabela 2** - Produção e caracterização do *biochar* obtido a partir de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp..... 73

**Tabela 3** - Respostas dos parâmetros de turbidez e pH da água filtrada com *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. .... 80

**Tabela 4** - Coeficiente de regressão do delineamento central 2<sup>2</sup> com réplica no ponto central para filtração com *biochar* de *Chlorella sorokiniana* ..... 81

**Tabela 5** - Coeficiente de regressão do delineamento central 2<sup>2</sup> com réplica no ponto central para filtração com *biochar* de *Spirulina* sp..... 82

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO III

Capítulo de livro

**Figura 1** - Biochar obtido da microalga *Chlorella sorokiniana* (a) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) do biochar microalgal sob aumento de 200x (b) (Dados não publicados)..... 42

Artigo

**Figura 1** – Esquema do sistema de filtração desenvolvido..... 69

**Figura 2** - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do biochar de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. com aumento de 200 x. .... 75

**Figura 3** - Difração de raio-X do biochar derivado de (a e b) *Chlorella sorokiniana* e (c e d) *Spirulina* sp..... 77

**Figura 4** - Espectros de FTIR do biochar derivado de (a e b) *Chlorella sorokiniana* e (c e d) *Spirulina* sp..... 79

**Figura 5** – Sistema de filtração desenvolvido com biochar (a), bomba peristáltica (b) e recipiente de água filtrada (c) ..... 80

**Figura 6** - Comparação entre a água bruta (a) e as águas filtradas com o biochar produzido com biomassa de *Chlorella sorokiniana* na condição de 600 °C e 30 min (b) e *Spirulina* sp. na condição de 600 °C e 120 min (c) ..... 83

## LISTA DE SÍMBOLOS

$D_{m_i}$  - Diâmetro médio, média aritmética da abertura da referida peneira e a imediatamente superior;

$D_s$  - Diâmetro médio de Sauter;

$R^2$  - coeficiente de determinação;

$T$  - Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ );

$T_1$  - Turbidez inicial da água bruta;

$T_2$  - Turbidez final da água filtrada;

$W_f$  - massa de *biochar*;

$W_o$  - massa de matéria-prima;

$\Delta x_i$  - Fração mássica, razão entre a massa retida na peneira e a massa total da amostra;

$\eta$  - Eficiência de remoção de turbidez (%);

$\theta$  - Ângulo teta.

## SUMÁRIO

### CAPÍTULO I

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>16</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16

### CAPÍTULO II

<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL .....	18
3.2 <i>BIOCHAR</i> .....	20
3.2.1 <i>Biochar</i> microalgal .....	22
3.3 PIRÓLISE .....	25

### CAPÍTULO III

<b>4 DESENVOLVIMENTO DA DISSERTAÇÃO</b> .....	<b>29</b>
Capítulo de Livro	
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>33</b>
<b>2 MICROALGAS</b> .....	<b>35</b>
<b>3 PIRÓLISE</b> .....	<b>37</b>
3.1 TEMPERATURA .....	39
3.2 TAXA DE AQUECIMENTO .....	40
3.3 TEMPO DE RESIDÊNCIA .....	41
<b>4 BIOCHAR</b> .....	<b>42</b>
<b>5 APLICAÇÕES DE <i>BIOCHAR</i> MICROALGAL</b> .....	<b>44</b>
5.1 FERTILIZANTES.....	44
5.2 REMOÇÃO DE CONTAMINANTES .....	45
5.3 SUPORTE CATALÍTICO .....	46
<b>6 <i>BIOCHAR</i> NO CONTEXTO DE BIORREFINARIA</b> .....	<b>49</b>
<b>7 PRODUÇÃO DO <i>BIOCHAR</i> MICROALGAL</b> .....	<b>51</b>
<b>8 CONCLUSÃO</b> .....	<b>54</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>55</b>
Artigo	
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>65</b>

<b>2 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>67</b>
2.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA .....	67
2.2 PRODUÇÃO DO <i>BIOCHAR</i> .....	67
2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DO <i>BIOCHAR</i> .....	68
2.4 OBTENÇÃO DA ÁGUA BRUTA .....	69
2.5 ESTRUTURA DO FILTRO .....	69
2.6 ANÁLISE DA ÁGUA .....	70
2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	70
<b>3 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>71</b>
3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO <i>BIOCHAR</i> .....	71
3.2 MORFOLOGIA DO <i>BIOCHAR</i> .....	73
3.2.1 Morfologia da superfície .....	73
3.2.2 Padrões de difração de raio-X .....	76
3.2.3 Espectros de grupos funcionais .....	78
3.3 ANÁLISE DA ÁGUA .....	79
<b>4 CONCLUSÃO.....</b>	<b>85</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>86</b>
<b>CAPÍTULO IV</b>	
<b>5 CONCLUSÃO GERAL .....</b>	<b>90</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>91</b>
<b>CAPÍTULO V</b>	
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>

## CAPÍTULO I

## 1 INTRODUÇÃO

Diversos países estão à beira da crise de água, como assentamentos informais e periferias de grandes cidades, nos quais a distribuição de água potável e saneamento adequado são praticamente inexistentes. A escassez de água é um problema global que ameaça toda a biosfera e afeta a vida de milhões de pessoas. Os recursos limitados na economia fazem com que o desenvolvimento necessário da infraestrutura urbana não acompanhe o rápido crescimento populacional (KOOKANA et al., 2020).

As regiões periféricas e rurais são as principais afetadas pelo abastecimento de água, conforme pode ser observado no diagnóstico de serviços de água e esgoto referente ao ano de 2019. Aproximadamente 50 e 26% da população da região Norte e Nordeste do Brasil, respectivamente, não possuem acesso ao abastecimento de água, o qual deveria ser um direito humano garantido. Esses dados são preocupantes e indicam a falha e desigualdade no sistema de distribuição desse recurso tão valioso (BRASIL, 2020).

A água potável é facilmente exposta a poluentes, como metais tóxicos, compostos orgânicos e patógenos. Isso se dá pelos processos de industrialização que contaminam corpos d'água aumentando a turbidez de lagos e rios. A turbidez é indicativa da presença de material particulado na água o qual fornece nutrientes que acarretam na proliferação de patógenos. Portanto, a remoção da turbidez para tornar a água potável é fundamental para a melhoria da qualidade da mesma. Um dos fatores para a escassez de abastecimento em países de baixa renda e em regiões periféricas é o alto custo em produtos químicos para o tratamento de água, já que os métodos mais utilizados empregam coagulantes e floculantes (CHAUKURA et al., 2020).

A filtração é considerada um método simples e eficaz no tratamento de água. Neste contexto, o *biochar* tem ganhado destaque pelo seu alto poder adsorvente. Este é um produto sólido, rico em carbono, obtido a partir da degradação térmica de biomassa. Esse adsorvente biológico mostrou ser eficaz em meio aquoso para a remoção de metais (PRIYADARSHNI et al., 2020), agrotóxicos (PETTER et al., 2019) e fármacos (HOSLETT et al., 2020), podendo ser empregado como leito filtrante. O uso de *biochar* como tecnologia de tratamento de água apresenta vantagens em relação ao custo de produção, retenção de nutrientes, eficiência de adsorção de poluentes e diversidade em matérias-primas para sua produção, proporcionando a possibilidade de ser utilizado para recuperação desse recurso (YANG et al., 2020).

A produção deste bioproduto pode ser realizada a partir de biomassas vegetais (SALGADO et al., 2020), animais (SUBEDI et al., 2016) e microbianas (PLÁCIDO et al., 2019). As microalgas vem ganhando destaque como matéria-prima de *biochar*, pois pode ser produzido no contexto de biorrefinaria, e assim, agregar valor aos produtos gerados (BHOWMICK et al., 2019). O *biochar*, especialmente proveniente de resíduos, é um material com boa relação custo-benefício, e o derivado de microalgas se encaixa neste contexto (KAMALI et al., 2021). Estudos vem sendo desenvolvidos utilizando o resíduo de biomassa microalgal como matéria-prima para produção de *biochar*, obtido após a extração de lipídeos, o qual são utilizados para a produção de biodiesel (ASHOKKUMAR et al., 2019; AMIN E CHETPATTANANONDH, 2019)

O Laboratório de Engenharia Bioquímica (LEB), da Universidade Federal do Rio Grande (FURG), trabalha com o cultivo de microalgas para diversas aplicações desde 1996. Os estudos vão desde o isolamento de cepas nativas de microalgas até produção e aplicação de bioprodutos. Dentre esses trabalhos a equipe do LEB desenvolve pesquisas acerca de biofixação de CO<sub>2</sub> (DUARTE; FANKA; COSTA, 2020), produção de alimentos (LUCAS et al., 2018), biomoléculas (CASSURIAGA et al., 2020), biocombustíveis (MORAIS et al., 2018), isolamento de cepas (DUARTE et al., 2017), entre outros.

O grupo também possui uma linha de pesquisa desde 2016 com o Projeto Centro de Vocação Tecnológica (CVT) das Agrobiodiversidades Bailique-Rio Grande, com intuito de contribuir para o desenvolvimento tecnológico sustentável do Arquipélago do Bailique (AP). O grupo estuda a utiliza o do açai e a valora o do caroço de açai gerado a partir de produ o de cerveja (S ; FANKA; COSTA, 2017), sensores de pH (SILVA et al., 2019), métodos de secagem (LUCAS; ZAMBIAZI; COSTA, 2018), isolantes termoac sticos (S ; FANKA, 2017), alimentos (FREITAS et al., 2017), entre outros projetos sociais com a região. O presente trabalho irá contribuir com o grupo LEB por ser pioneiro na produ o de *biochar* microalgal, gerando dados sobre sua produ o e caracteriza o. E contribuindo para o desenvolvimento tecnológico sustentável do Arquipélago do Bailique, a partir da carência de tratamento de água adequado.

Diante do problema ambiental e social apresentado, este trabalho visou desenvolver um filtro composto por *biochar* de biomassa microalgal de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. para remo o da turbidez da água e realizar o levantamento bibliográfico dos parâmetros de pirólise e das etapas de produ o de *biochar* microalgal.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um filtro composto por *biochar* de biomassa microalgal de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. para remoção da turbidez da água. Além disso, realizar o levantamento bibliográfico dos parâmetros de pirólise e das etapas de produção de *biochar* microalgal.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar condições de temperatura e tempo de residência, para produção de *biochar* a partir biomassa de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., separadamente;
- Caracterizar o *biochar* produzido com a biomassa de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp.;
- Avaliar separadamente a capacidade do *biochar* produzido com as biomassas microalgais para remover a turbidez da água.

## CAPÍTULO II

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL

A degradação ambiental está cada vez maior nas últimas décadas devido ao crescimento econômico, o qual pode acarretar o esgotamento de recursos naturais, intensificando os danos ambientais (ANTOCI; GALEOTTI; SORDI, 2018). Os fatores causados pelo homem como o uso excessivo de energias fósseis, crescimento populacional, urbanização e industrialização são determinantes no aumento dos impactos ambientais. Dentre esses fatores, o processo de extração de petróleo traz para a superfície água contaminada que acaba sendo despejada em corpos d'água sem o tratamento adequado. Essas águas apresentam elevado teor de material particulado suspenso, o qual contamina lagos e rios, comprometendo o ambiente e o acesso a água potável (EZEMAGU et al., 2021).

Segundo o relatório da agência ambiental das Nações Unidas, a poluição ambiental é responsável anualmente por 12,6 milhões óbitos humanos, causadas por doenças como a pneumonia, doenças crônicas, deficiências cognitivas e motoras (ONU, 2017a). Isso ocorre devido a 80% dos índices de qualidade do ar nos centros urbanos não apresentarem parâmetros de saúde aceitáveis, além de mais de 80% do esgoto mundial ser despejado no meio ambiente sem tratamento, entre outros fatores (ONU, 2017b).

Uma significativa parcela da população mundial tem acesso apenas a essas águas residuais não tratadas, sendo a única fonte disponível para consumo e irrigação. Além dos riscos à saúde humana, associado à presença de patógenos e produtos químicos tóxicos na água, os riscos ambientais também são preocupantes, pois as águas subterrâneas e o solo são passíveis de contaminação por esses poluentes (KOOKANA et al., 2020).

O direito à água potável e saneamento foram reconhecidos pelas Nações Unidas em 2010 como um direito humano. Entretanto, no contexto mundial o Brasil ocupa a 112ª posição no ranking de infraestrutura de saneamento, perdendo para países do norte da África e Oriente Médio, os quais possuem renda mensal mais baixa que o Brasil. Em 2018 apenas 53,2% da população brasileira estava conectada à rede de esgoto e 46,3% do esgoto estava sendo tratado adequadamente (SAMPAIO; SAMPAIO, 2020). De acordo com a Lei do saneamento básico (Lei nº 11.445 / 2007), este serviço compreende quatro conjuntos de ação: abastecimento de água potável, coleta e tratamento de esgoto, serviços

de limpeza urbana e gestão de resíduos sólidos, e drenagem e gestão de águas pluviais urbanas (BRASIL, 2007).

Embora tenha ocorrido um crescimento na distribuição de água potável e serviços de saneamento após o reconhecimento como direito humano, garantir esses direitos continua sendo um desafio de todo o mundo. As desigualdades no acesso à água e ao saneamento estão vinculadas aos diferentes parâmetros que incluem o nível socioeconômico da população e suas localizações geográficas, afetando principalmente as regiões periféricas, e mudanças climáticas (AZAGE; MOTBAINOR; NIGATU, 2020). A dificuldade no acesso à água potável foi o principal fator de risco para a mortalidade de crianças abaixo de 5 anos por doenças diarreicas em todo o mundo no ano de 2017. Esses fatores também estão associados às questões sociais, como a redução da frequência escolar, perdas de produtividade econômica e tempo gasto na coleta e transporte de água (DESHPANDE et al., 2020).

A água potável é facilmente exposta à contaminantes aumentando a concentração de sólidos em suspensão. A turbidez é um parâmetro indicativo de material particulado que pode fornecer nutrientes para crescimento de patógenos na água. Sendo assim, a turbidez é um dos principais parâmetros de qualidade da água, pois pode ser alterada por diversas ações antropogênicas. O aumento dessa contaminação acarreta na escassez do abastecimento desse recurso, principalmente em países de baixa renda e regiões periféricas. Isso ocorre devido ao alto custo de produtos químicos para o tratamento de água, falta de infraestrutura e abastecimento público irregular. Com isso, métodos de tratamento em nível doméstico estão sendo estudados, como desinfecção solar, fervura e filtração com areia seguida de desinfecção usando pastilhas de cloro (CHAUKURA et al., 2020).

A turbidez indica o grau de dispersão ou absorção da luz causada por substâncias suspensas na água, como sedimentos, metais pesados, matéria orgânica, matéria inorgânica e microrganismos. Mudanças climáticas também podem causar diferenças significativas na turbidez e afetar diretamente o desempenho operacional do tratamento de água potável (ZHANG et al., 2021). O aumento da turbidez é um problema para a qualidade da água potável e também para a limitação de luz em lagos, inibindo a capacidade de organismos nativos se desenvolverem (POON et al., 2021).

Diante destes fatos, os recursos hídricos convencionais são insuficientes para atender essa demanda, com isso, tecnologias estão sendo desenvolvidas a fim de reutilizar águas residuais. O reuso dessas águas pode aumentar seu fornecimento para a agricultura

e uso industrial, além de fornecer este recurso para regiões que apresentam escassez do mesmo. Os sistemas disponíveis de reutilização para obter água potável, normalmente, utilizam membranas poliméricas para micro ou ultrafiltração, em conjunto com osmose reversa. Entretanto, o uso desse sistema enfrenta diversos desafios, incluindo o consumo de energia, alto custo de pré-tratamento e problemas com a membrana, que limitam a implementação para obtenção de água potável (WARSINGER et al., 2018). O uso de coagulantes e floculantes também são um dos métodos mais utilizados para remoção de turbidez da água, porém, são produtos químicos onerosos e que também afetam o meio ambiente (BIRHANU; LETA, 2021). O *biochar* pode ser uma alternativa de baixo custo para obtenção de água potável em substituição do processo de filtração por membranas (WARSINGER et al., 2018).

### 3.2 BIOCHAR

O *biochar* é o produto sólido obtido da pirólise, rico em carbono e minerais. A partir da degradação térmica da biomassa, a umidade e materiais voláteis são removidos resultando em produto com características diferentes da matéria-prima. Essas características diferem principalmente na porosidade e estrutura dos poros, área superficial e propriedades físico-químicas (IOANNIDOU; ZABANIOTOU, 2007) que irão variar de acordo com a composição da biomassa inicial (LI et al., 2018).

Este bioproduto pode ser obtido a partir de biomassas vegetais (SALGADO et al., 2020), animais (SUBEDI et al., 2016) e microbianas (PLÁCIDO et al., 2019). A biomassa lignocelulósica é uma das mais tradicionais matérias-primas da pirólise e entre elas, a biomassa lenhosa e resíduos agroindustriais são as mais utilizadas em escala industrial (HOPKINS; HAWBOLDT, 2020). Entretanto, as microalgas têm surgido como uma alternativa promissora para a produção de *biochar*, uma vez que apresentam altas taxas de crescimento quando comparadas as plantas, não competem por terras aráveis e principalmente por poderem ser cultivadas em águas residuais (LEE et al., 2020).

As características finais do *biochar* irão determinar qual a sua aplicação mais adequada. Essas características são influenciadas pela matéria-prima escolhida, parâmetros do processo de produção e tratamentos *downstream*. Pode ser aplicado principalmente na mitigação de gases do efeito estufa, no aumento da qualidade e fertilidade do solo e na remediação de contaminantes (LI et al., 2018).

Alguns mecanismos são estudados para a mitigação de gases do efeito estufa em solos. O *biochar* pode aumentar o pH do solo e assim induzir a produção de enzimas, por microrganismos, responsáveis pela desnitrificação impedindo a produção de óxido nitroso (N<sub>2</sub>O). O *biochar* também é responsável por aumentar a porosidade e aeração do solo inibindo as emissões desse gás. Também pode reduzir a emissão de N<sub>2</sub>O pela adsorção de nitrogênio (N) mineral na superfície ou por sua alta relação carbono/nitrogênio (C/N), que irá causar a imobilização do solo. Além disso, a redução pode ser obtida devido à presença de substâncias que inibem microrganismos responsáveis pela nitrificação/desnitrificação do solo, como os compostos fenólicos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (NAMOI et al., 2019). Para a redução do dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) estudos indicam que este é adsorvido à superfície do *biochar* como carbonatos. A aplicação de *biochar* no solo inibe a atividade de enzimas mineralizantes e induz mudança na população microbiana (NAMOI et al., 2019).

A alta porosidade e concentração de nutrientes são características desejáveis para utilização como fertilizante. As plantas sequestram os nutrientes disponíveis e o *biochar* ainda contribui para neutralizar o pH do solo aumentando a qualidade e a biodisponibilidade de nutrientes. Elevada porosidade e área superficial também são fatores que favorecem o crescimento microbiano no solo que produzem enzimas importantes dos ciclos biogeoquímicos, melhorando a qualidade do solo e o crescimento das plantas (PANAHI et al. 2020).

O *biochar* é um sorvente promissor na remoção de contaminantes da água devido a sua porosidade, alta área superficial com diferentes grupos funcionais e sua matriz de carbono (LI et al., 2018). É utilizado para a remoção de poluentes inorgânicos, como metais pesados, fósforo e nitrogênio, além de remoção de poluentes orgânicos, nos quais se enquadram principalmente os antibióticos, corantes e pesticidas (PANAHI et al. 2020).

Cho et al. (2017) produziram *biochar* a partir de resíduo da indústria de papel gerado durante o tratamento de águas residuais do processo e avaliaram o poder de adsorção em relação ao metal pesado Arsênio (As). Os ensaios de cinética de adsorção mostraram que 90% de As tinha sido removido em apenas 60 min de reação e atingindo o estado de equilíbrio em 180 min (CHO et al., 2017).

Higashikawa et al. (2016) testaram diferentes matérias-primas para a produção de *biochar* para a remoção de Cádmio (Cd) e Níquel (Ni) da água. Estrume de frango com serragem foi a matéria-prima mais eficiente para produzir *biochar* capaz de remover 95% de Cd e 80% de Ni. Essa matéria-prima destacou-se pela sua capacidade de sorção

de metais e ainda destinar o resíduo orgânico para a remoção de contaminantes (HIGASHIKAWA et al., 2016).

Petter et al. (2019) estudaram a aplicação de *biochar* de eucalipto na sorção e dessorção do herbicida Diuron. Esse herbicida é amplamente utilizado em áreas agrícolas no Brasil e apresenta alto potencial de contaminação de águas subterrâneas. O *biochar* é um sorvente potencial para mitigação e lixiviação desse composto. As três concentrações testadas de *biochar* apresentaram aumento na sorção e redução da dissorção de Diuron. Esse resultado é promissor por reduzir o risco de lixiviação e contaminação da água do subsolo (PETTER et al. 2019).

### 3.2.1 *Biochar* microalgal

As microalgas são micro-organismos fotossintéticos, procariontes (cianobactérias) ou eucariontes e unicelulares. A diversidade bioquímica desses organismos faz com que possam ser aplicadas em diversas áreas (RICHMOND; HU, 2013). Estudos utilizam a biomassa microalgal para a produção de biocombustíveis, como biodiesel (SHOMAL et al., 2019) e bioetanol (SHOKRKAR; EBRAHIMI; ZAMANI, 2017), biofixação de CO<sub>2</sub> (DUARTE; FANKA; COSTA, 2016), suplementação alimentar (LUCAS et al., 2018), biossurfactantes (RADMANN et al., 2015), *biochar* (ASHOKKUMAR et al., 2019), entre outros.

As microalgas podem ser cultivadas em sistemas abertos ou fechados. Os cultivos em sistemas abertos são, normalmente, realizados em biorreatores do tipo *Raceway*, em larga escala. Os sistemas fechados bastante empregados são realizados em fotobiorreatores do tipo tubular e são mais indicados quando as condições de cultivo (temperatura, pH, entre outras) precisam ser vigorosamente controladas. Além do tipo de reator, as microalgas reagem a variações do meio de cultivo de diferentes maneiras, direcionando vias metabólicas para a biossíntese de diferentes compostos (MATA; MARTINS; CAETANO, 2010).

As microalgas são capazes de produzir diversas moléculas de alto valor agregado, como proteínas, lipídeos, vitaminas, pigmentos e carboidratos, e por isso são consideradas matérias-primas promissoras no contexto de biorrefinaria. Também apresentam como vantagem se desenvolverem rapidamente e não comprometerem o abastecimento alimentar, já que não disputam pelas terras cultiváveis (SAJJADI et al., 2018). Muitos estudos são desenvolvidos com microalgas dos gêneros *Chlorella* e

*Spirulina*. A *Spirulina* é considerada referência biotecnológica microalgal e atualmente é a microalga mais produzida comercialmente em todo o mundo (3000 t secas por ano). A segunda microalga mais produzida comercialmente como alimento/aditivo alimentar é a *Chlorella* (2000 t secas por ano) (REVELLAME et al., 2021). São consideradas promissoras para fins biotecnológicos comerciais devido suas principais características e composição química (JUNIOR et al., 2020).

Na Tabela 1 é possível observar a composição de carboidratos, lipídeos e proteínas em diferentes espécies de microalgas do gênero *Chlorella* e *Spirulina*. Essa composição é favorável para a produção de *biochar* no contexto de biorrefinaria, uma vez que podem ser utilizadas para a produção de biocombustíveis, antes do processo de pirólise, agregando valor aos produtos gerados pela biomassa microalgal (AMIN; CHETPATTANANONDH, 2019).

**Tabela 1** - Composição bioquímica de microalgas do gênero *Chlorella* e *Spirulina*

<b>Microalga</b>	<b>Lipídeos (%)</b>	<b>Proteínas (%)</b>	<b>Carboidratos (%)</b>
<i>Chlorella</i> sp.	28-53	25-45	24-30
<i>Chlorella vulgaris</i>	41-58	51-58	12-17
<i>Chlorella sorokiniana</i>	22-24	40,5	26,8
<i>Chlorella minutissima</i>	14-57	48	8
<i>Spirulina platensis</i>	4-11	46-63	8-14
<i>Spirulina maxima</i>	6-7	60-71	13-16
<i>Spirulina</i> sp.	7	57	24

Fonte: SAJJADI et al. (2018)

As tecnologias de transformações da biomassa de microalgas podem ser divididas em três classificações: reações termoquímicas, bioquímicas e transesterificação. As reações termoquímicas incorporam a gaseificação (produção de gás de síntese), liquefação térmica (produção de bio-óleo), pirólise (produção de bio-óleo, biogás e *biochar*) e queima direta ou combustão (geração de calor e eletricidade). As reações bioquímicas incorporam a digestão anaeróbia (produção de biogás) e fermentação alcoólica (produção de bioetanol). As reações de transesterificação são responsáveis pela produção do biodiesel (BHATTACHARYA; GOSWAMI, 2020).

A utilização de biomassa microalgal como matéria-prima para *biochar* está sendo amplamente estudada no conceito de biorrefinaria. Ashokkumar et al. (2019)

cultivaram *Chlorella* sp. em reatores do tipo *Raceway* utilizando como fonte de nutrientes água residual, atingindo concentração de biomassa de 3,5 g L<sup>-1</sup> em 14 d de cultivo. A biomassa obtida foi submetida a extração de lipídeos e posterior produção de biodiesel, enquanto o resíduo microalgal obtido dessa etapa foi submetido ao processo de pirólise para produção de *biochar*. Os autores utilizaram a microalga para tratar água contaminada, além de gerar biomassa com baixo custo de produção e ainda produzir biodiesel e *biochar*, indicando o alto potencial do uso desse micro-organismo.

Choi et al. (2020) utilizaram biomassa de *Spirulina* sp. para produção de *biochar* e estudaram a remoção do antibiótico tetraciclina da água. O *biochar* obtido apresentou alta área superficial, alta hidrofobicidade e também grupos funcionais específicos que podem estar associados a adsorção da tetraciclina, que atingiu valor máximo de 147,9 mg g<sup>-1</sup>. A taxa de dessorção da tetraciclina do *biochar* foi aproximadamente 61%, esse valor foi superior quando comparado a outros estudos citados pelos autores e indica elevado potencial para a reutilização desse adsorvente (CHOI et al., 2020).

Amin e Chetpattananondh (2019) estudaram a produção de *biochar* a partir do resíduo de *Chlorella* sp. obtido após a extração de lipídeos e pigmentos. A temperatura de pirólise foi 450 °C durante 60 min, resultando em um rendimento de 45% de produto sólido. O *biochar* foi utilizado como adsorvente para a remoção de metais pesados cromo, zinco e níquel, atingindo capacidade máxima de adsorção em 15,9, 17,6 e 24,8 mg g<sup>-1</sup>, respectivamente. Os autores determinaram que o processo, além de ser eficiente para a remoção de metais pesados pode beneficiar as indústrias de biocombustíveis e biomateriais (AMIN; CHETPATTANANONDH, 2019).

Zheng et al. (2017) produziram *biochar* a partir de biomassa de *Chlorella* sp., *Chlamydomonas* sp. e *Coelastrum* sp. e avaliaram a capacidade de adsorver nitrofenóis. O processo foi conduzido a 600 °C por 30 min e as amostras obtidas foram moídas e peneiradas. O *biochar* produzido a partir de *Chlorella* sp. apresentou alta capacidade de adsorção do poluente, 14 vezes maior que o adsorvente comercial. Esse fator pode ser explicado pela alta razão N/C e O/C, bem como o elevado número de grupos funcionais contendo O polarizáveis (ZHENG et al., 2017).

O *biochar* microalgal se destaca pelo teor de nutrientes presentes na matéria-prima, como proteínas, carboidratos e lipídeos, estando atrelado ao baixo teor de carbono, mas, alto teor de nitrogênio, cinzas e minerais quando comparado aos *biochar* produzidos a partir de biomassa lignocelulósica (CHOI et al., 2020). As microalgas utilizadas como matéria-prima podem ser obtidas a partir do tratamento de águas residuais e por serem

ricas em biomoléculas podem ser utilizadas para extração de lipídeos antes do processo de pirólise. Portanto, o uso de microalgas como matéria-prima da pirólise pode ser uma alternativa de relativo baixo custo para a produção de moléculas de alto valor energético (AMIN; CHETPATTANANONDH, 2019).

### 3.3 PIRÓLISE

A pirólise é uma técnica de conversão termoquímica capaz de converter biomassa em produtos energéticos a partir da degradação térmica. Os produtos da pirólise são líquidos (bio-óleo), sólidos (*biochar*) e gasosos (biogás). De acordo com as condições de operação, principalmente temperatura e tempo de residência, o processo de pirólise pode ser dividido em três estágios que irão determinar o rendimento obtido de cada produto (MARCILLA et al., 2013).

Durante a pirólise, no primeiro estágio ocorre a desidratação, o que resulta na perda de massa devido a remoção da umidade da amostra e vapor d'água é liberado (50 – 200 °C). No estágio posterior (200 °C – 600 °C) ocorre a perda dos componentes voláteis (cerca de 60% de perda de massa) que são liberados na forma de gás. No último estágio (600 – 800 °C) ocorre a decomposição sólida da biomassa, causada pela decomposição de matérias carbonáceas. A decomposição de proteínas e carboidratos ocorre entre 150 e 360 °C (YANG et al., 2019).

Os parâmetros operacionais devem ser determinados de acordo com o produto desejado. Temperaturas mais baixas e elevado tempo de residência são as condições ideais para produção de *biochar* (TRIPATHI et al., 2016). Elevadas temperaturas de pirólise diminuem o rendimento de *biochar*, uma vez que, o aumento da temperatura acarreta em maior decomposição primária da matéria-prima ou à decomposição secundária do produto sólido. Por isso, a pirólise lenta é a mais indicada na produção de *biochar*. O rendimento dos produtos gasosos não condensáveis aumentam em temperaturas mais elevadas devido à decomposição secundária do *biochar* (ABOULKAS et al., 2017).

Adamczyk e Sajdak (2018) estudaram três temperaturas de pirólise da biomassa de microalga *Nannochloropsis gaditana* (400, 500, 600 °C) e tempo de residência de 30 min. O estudo mostrou que o rendimento de *biochar* diminuiu com a temperatura, variando de 55% (400 °C) a 44% (600 °C). A técnica de pirólise lenta utilizada no estudo foi responsável por obter maior rendimento de *biochar* nas três temperaturas testadas

comparados aos outros produtos. O aumento da temperatura de pirólise favoreceu o aumento da produção de bio-óleo em 13% (400 °C) e 38% (600 °C) (ADAMCZYK; SAJDAK, 2018).

Aboulkas et al. (2017) produziram *biochar* a partir de pirólise de resíduo de algas em diferentes temperaturas (de 400 a 600 °C). O rendimento de *biochar* reduziu de 52,09% para 40,36% (em massa) à medida que a temperatura de pirólise aumentou de 400 °C para 600 °C. Os autores concluíram que a redução no rendimento de *biochar* pode ser atribuída à maior decomposição primária de resíduos de algas em temperaturas mais altas ou à decomposição térmica secundária do *biochar*, que contribui para o aumento do rendimento dos produtos gasosos e líquidos com o aumento da temperatura (ABOULKAS et al., 2017).

Sato et al. (2019) avaliaram as condições de temperatura e tempo de residência para a produção de *biochar* a partir dos resíduos do processamento do açaí. Foram testadas cinco temperaturas de pirólise (300, 400, 500, 600 e 700 °C) e três tempos de residência (60, 120 e 180 min). Elevados teores de pH, maior recalcitrância e maior potencial de retenção de água foram obtidos nas condições de 600 e 700 °C. Nas temperaturas mais baixas (300 e 400 °C), o rendimento de *biochar* foi mais elevado, porém, o material apresentou características extremamente hidrofóbicas. O aumento da temperatura resulta em perdas nos constituintes apolares, como os ácidos graxos presentes na semente, e assim, reduzindo o potencial hidrofóbico do *biochar* produzido. O tempo de residência não foi um fator significativo nos parâmetros estudados. Os autores definiram a temperatura de 600 °C e tempo de residência de 60 min como as condições mais favoráveis para a produção de *biochar* (SATO et al., 2019).

Dias et al. (2019) produziram *biochar* a partir do caroço de açaí, castanha do Pará e torta de dendê. O processo foi realizado por pirólise lenta em quatro temperaturas (400, 500, 600 e 700 °C) durante 1 h. O aumento da temperatura de pirólise de 400 para 700 °C resultou em diminuição de rendimento de *biochar* de caroço de açaí de 25,4% para 20,9%, *biochar* de castanha do Pará de 38,5% para 27,9% e *biochar* de torta de dendê de 30,9% para 24,9%. Em temperaturas mais baixas, as estruturas mais recalcitrantes e de alto peso molecular, como a lignina e a celulose, não são completamente degradadas, resultando em maior rendimento de *biochar*. A matéria-prima com maior teor de lignina apresenta a tendência de resultar em maior rendimento de *biochar* (DIAS et al., 2019).

A umidade inicial da matéria-prima é outro fator importante para o processo de pirólise, principalmente quando se utiliza microalga como matéria-prima. A biomassa

microalgal úmida apresenta teor de umidade entre 55 e 90% e após o processo de secagem o teor final de umidade pode ser reduzido para aproximadamente 4% (CUEVAS-CASTILLO et al. 2020). Estudos são realizados a fim de avaliar a influência da umidade no processo, e o gasto de energia é o fator principal a ser avaliado (ADAMCZYK; SAJDAK, 2018).

O emprego de *Nannochloropsis gaditana* como matéria-prima para a pirólise mostrou que 5 % de umidade em sua biomassa pode maximizar o rendimento das frações sólidas e líquidas, em temperaturas abaixo de 500 e 600 °C. Nestes ensaios foi possível atingir o grau de autossuficiência energética superior a 100% durante a pirólise, usando seus produtos gasosos como combustível para fornecer energia ao sistema. A condição energética mais desfavorável para o processo de pirólise pode ocorrer em umidade de 60% na biomassa microalgal. Nesse caso, a utilização de todo o gás e parte do biochar produzido como fonte de energia para o processo pode minimizar a condição energética negativa (ADAMCZYK; SAJDAK, 2018).

## CAPÍTULO III

#### 4 DESENVOLVIMENTO DA DISSERTAÇÃO

O trabalho foi dividido em duas etapas. Na primeira etapa foi desenvolvido um capítulo de livro com objetivo de realizar um levantamento bibliográfico sobre as etapas de produção do *biochar* microalgal, condições do processo e principais aplicações. A segunda etapa consistiu em um artigo científico referente as condições de produção de *biochar* microalgal de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. para a remoção de turbidez da água.

Capítulo de livro: “**Biochar microalgal: bioadsorvente sustentável**” que foi submetido para a revista Springer Nature, em 25.02.2021, para compor o livro intitulado “*Biochar and Its Application in Bioremediation*”.

Artigo: “**Produção de *biochar* microalgal para remoção de turbidez da água**”

Capítulo de livro  
“*Biochar* microalgal: bioadsorvente sustentável”

## RESUMO

As microalgas são fonte de biomoléculas e compostos ativos de grande interesse comercial. A biomassa ou ainda o resíduo microalgal podem ser aplicados para a produção de *biochar*. Esse bioadsorvente é desenvolvido a partir da tecnologia de conversão termoquímica, denominada pirólise. Durante a combustão pirolítica, os parâmetros temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência devem ser estabelecidos e rigorosamente controlados visando o desenvolvimento de adsorventes eficientes. O *biochar* de microalgas apresenta potencialidade de aplicação em diversos setores, como fertilização de solos, remoção de contaminantes e suportes catalíticos. O conceito de biorrefinaria torna o *biochar* microalgal uma técnica promissora, sendo importante o desenvolvimento de estudos que englobem sua viabilidade de produção industrial. Neste contexto, essa revisão tem como objetivo descrever as etapas de desenvolvimento de *biochar* proveniente de microalgas, destacando os parâmetros de controle do processo, produção no conceito de biorrefinaria, além de aplicações em diferentes setores.

Palavras-chave: Adsorvente, Biorrefinaria, Fertilizante, Sustentabilidade, Temperatura de pirólise, Tempo de residência.

## ABSTRACT

Microalgae are a source of biomolecules and active compounds of commercial interest. Microalgae biomass or residual biomass obtained from the different processes can be applied for the production of biochar. This bioadsorbent is developed from thermochemical conversion technology, called pyrolysis. During pyrolytic combustion, the parameters temperature, heating rate, and residence time must be established and strictly controlled to develop efficient adsorbents. The microalgae biochar has potential for application in several sectors, such as soil fertilization, removal of contaminants, and catalytic supports. The concept of biorefinery makes microalgal biochar a promising technique. Therefore, it is important to develop studies that include its viability for industrial production. In this context, this chapter describes the stages of biochar development derived from microalgae, highlighting the process control parameters, production in the biorefinery concept, as well as applications in different sectors.

**Keywords:** Adsorbent, Biorefinery, Fertilizer, Pyrolysis Temperature, Residence Time, Sustainability.

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento econômico, principalmente dos países desenvolvidos, está diretamente relacionado com o aumento da poluição ambiental, podendo acarretar a limitação de recursos naturais. As ações causadas pelo homem tais como o uso excessivo de energias fósseis, crescimento populacional, urbanização e industrialização são fatores determinantes para a evolução dos impactos ambientais. O acréscimo na demanda energética exige o incremento da produção de combustíveis fósseis. Entretanto, dados indicam que as reservas de petróleo irão sofrer uma grande redução nas próximas décadas (BIAN et al., 2019).

Com o provável esgotamento das fontes de combustíveis fósseis, é esperado nos próximos 20 anos, um crescimento anual global aproximado de 6,5% na produção de energias renováveis. Diversos estudos estão voltados para utilização de matérias-primas como fonte de bioenergia. Alguns deles estão relacionados ao bagaço de cana de açúcar (AMOA et al., 2019), microalgas (TALAGHAT et al., 2020), resíduo de milho (DAVID et al., 2020) e resíduos de peixe (MORAES et al., 2020). A matriz energética renovável deve possuir produção consolidada, possibilitando sua implementação de forma viável no setor industrial (ULLAH et al., 2020).

É necessário a implementação de soluções sustentáveis para diminuir os impactos ambientais, que estão se acumulando há alguns anos. Poluentes como metais pesados (JUSOH et al., 2020), agrotóxicos (SUANON et al., 2020) e fármacos (MA et al., 2018) são descartados incorretamente em quantidades cada vez maiores. Com isso, o desequilíbrio ambiental afeta diretamente animais, plantas, micro-organismos e os seres humanos. Nesse contexto, alternativas biotecnológicas estão sendo estudadas para a preservação desses ecossistemas (DRZEŹDŹON et al., 2018).

As microalgas surgem como matéria-prima promissora no contexto de bioenergia e meio ambiente. Diversos produtos de alto valor agregado e com capacidade energética podem ser gerados devido a diversidade bioquímica destes micro-organismos. O biodiesel de microalgas é promissor para atender a demanda energética, uma vez que estes micro-organismos apresentam alta eficiência fotossintética. Esses micro-organismos apresentam elevada taxa de crescimento e capacidade de converter o dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) inorgânico em moléculas complexas de alto valor agregado (BHOWMICK et al., 2019). Além disso, as microalgas consomem os nutrientes presentes em águas residuais, produzindo biomassa. Assim, além de reduzir os custos de produção,

as microalgas atuam na remediação de contaminantes (VO et al., 2020). Para a obtenção de diferentes produtos e/ou aplicações, de modo que o balanço energético seja positivo e economicamente viável, estudos estão focados na exploração das etapas de *upstream* e *downstream* (BHOWMICK et al., 2019).

A pirólise pode ser aplicada no contexto de biorrefinaria de microalgas com o objetivo de reduzir os impactos ao meio ambiente e contribuir na construção de um ambiente sustentável. Nesta técnica de conversão termoquímica são obtidos produtos de alto valor energético, tais como *biochar*, bio-óleo e biogás. O produto sólido da pirólise, *biochar*, é um bioadsorvente que pode ser utilizado em inúmeras aplicações, como biofertilizantes, remoção de contaminantes e suporte catalítico. Além disso, o *biochar* pode ser produzido para geração de energia através da queima da biomassa (YU et al., 2017a).

Diante do exposto, esse capítulo aborda as etapas de desenvolvimento de *biochar* proveniente de microalgas, destacando os parâmetros de controle do processo, produção no conceito de biorrefinaria, além de aplicações em diferentes setores.

## 2 MICROALGAS

As microalgas são micro-organismos fotossintéticos (1 - 400  $\mu\text{m}$ ), capazes de fixar dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) atmosférico e produzir biomassa promissora para diversas aplicações (YU et al., 2017b). Esses micro-organismos têm atraído interesse para geração de combustível, devido ao seu crescimento rápido, alta eficiência de fixação de carbono e conteúdo lipídico e de carboidratos (BINDA et al., 2020). Além de biodiesel e bioetanol, a biomassa de microalgas também apresenta potencial como matéria-prima para pirólise na geração de produtos com alta densidade energética, como bio-óleo, gás de síntese e *biochar* (LEE et al., 2020).

A produção de biomassa de microalgas para a conversão em biocombustíveis de terceira geração apresenta diversas vantagens. As microalgas possuem a capacidade de utilizar águas salobras e do mar (BEZERRA et al., 2020), efluentes líquidos (águas residuais), gasosos (gás de combustão) e sólidos (cinzas de combustão) como fonte de nutrientes para seu crescimento (COSTA et al., 2017). Dentre outras vantagens da tecnologia de microalgas, destacam-se o uso de terras não cultiváveis, não competindo com a produção de alimentos; o curto período de colheita; e a possibilidade de manipular as condições de cultivo para produzir os biocompostos de interesse (MORAIS et al., 2020; COSTA et al., 2017).

Muitas espécies de microalgas são tolerantes a elevadas concentrações de  $\text{CO}_2$ . Com isso, as microalgas ganham destaque na captura deste gás, quando comparadas às plantas terrestres. O crescimento celular de microalgas pode ser 100 vezes mais rápido que as plantas terrestres (COSTA et al., 2017). Desta forma, as microalgas participam da tecnologia de captura de carbono, podendo combinar biofixação de  $\text{CO}_2$  e tratamento de águas residuais, fornecendo matéria-prima renovável e sustentável para a produção de biocombustíveis (MORAIS et al. 2020; YU et al., 2017b).

Além de servir como matéria-prima para a produção de biocombustíveis, as microalgas também podem produzir compostos de alto valor, como pigmentos e ácidos graxos (YU et al., 2017b). A produção de biomassa de microalgas tem aumentado consideravelmente nos últimos anos. Lee et al. (2020) reportam que enquanto a produção anual era de 500 toneladas de biomassa microalgal em 1984, em 2016 a produção anual foi 20.000 toneladas. No entanto, a comercialização de produtos a partir desses micro-organismos continua sendo desafio, principalmente, devido ao custo dos processos de colheita da biomassa. Assim, a produção simultânea de matéria-prima para

biocombustíveis e produtos químicos finos em uma biorrefinaria microalgal vem para contribuir na economia dos processos, tornando a comercialização desses produtos economicamente viável (MORAIS et al., 2020; YU et al., 2017). Recentemente, a obtenção de *biochar* a partir da biomassa de microalgas é de particular interesse, uma vez que este bioproduto tem inúmeras oportunidades de aplicação (BINDA et al., 2020).

### 3 PIRÓLISE

A pirólise é uma tecnologia de conversão termoquímica de biomassas em produtos de valor agregado como bio-óleo, *biochar* e produtos gasosos (biogás). A pirólise também está presente intrinsecamente em outros processos de conversão termoquímica, como gaseificação e combustão (ANCA-COUCÉ et al., 2020). O processo é composto por dois estágios conhecidos como primário e secundário. Na reação primária acontece a decomposição da matéria-prima. A reação secundária corresponde às reações (craqueamento) obtidas pelos voláteis primários. Elevadas temperaturas e curtos tempos de residência favorecem as reações secundárias e conseqüentemente a produção de bio-óleo e biogás (CONESA et al., 1998). Durante a pirólise de microalgas, o estágio de desidratação ocorre até 200 °C. No estágio posterior (200 a 600 °C), tem-se a perda de componentes voláteis (cerca de 60% de perda de peso). No último estágio (600 a 800 °C), verifica-se a decomposição sólida na qual a perda de peso é mais lenta (SARKAR et al., 2015). A decomposição de proteínas e carboidratos acontece entre 150 e 360 °C e a de lipídios entre 330 e 560 °C (YANG et al., 2019).

A conversão termoquímica na pirólise é observada em uma ampla faixa de temperatura, no qual o rendimento do produto depende dos parâmetros operacionais. A baixa temperatura e o elevado tempo de residência fornecem ambiente adequado e tempo suficiente para que as reações secundárias se completem. Assim, os vapores produzidos na reação secundária são removidos, maximizando o rendimento de *biochar* formado (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016), como pode ser observado na Tabela 1. A pirólise lenta ocorre em baixa temperatura de reação (400 a 500 °C) com taxa de aquecimento de 0,1 a 1°C s<sup>-1</sup> por longo tempo de residência (5 a 30 min). Por outro lado, a pirólise rápida (850 a 1250 °C), opera com taxa de aquecimento de 10 a 200 °C s<sup>-1</sup> por curto período (0,5 a 10 s) (TRIPATHI; SAHU; GANESAN, 2016).

As propriedades do *biochar* formado dependem da composição da biomassa, como a existência de contaminantes e teor de umidade (INTANI et al., 2018). A água pode estar presente na biomassa como vapor d'água, água ligada (adsorvida dentro dos poros da biomassa) e água livre. O elevado teor de umidade na biomassa reduz a taxa de aquecimento e aumenta o tempo necessário para atingir a temperatura de pirólise. Portanto, o teor de umidade da biomassa é um fator determinante, tanto no consumo de energia quanto no desempenho da pirólise, não sendo indicada umidade superior a 30% (TRIPATHI et al., 2016; XIONG, 2013; AKHTAR; AMIN, 2012).

Tabela 1 - Rendimento de *Biochar* de microalgas em diferentes condições de pirólise

Microalga	Temperatura	Tempo de residência	Taxa de aquecimento	Rendimento (%)	Referência
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	673 K	30 min	20 K min <sup>-1</sup>	55	Adamczyk e Sajdak (2018)
<i>Nannochloropsis gaditana</i>	873 K	30 min	20 K min <sup>-1</sup>	44	Adamczyk e Sajdak (2018)
<i>Spirulina platensis</i>	400 °C	30 min	100 °C min <sup>-1</sup>	40	Jafarian e Tavasoli (2018)
<i>Chlorella</i>	1073 K	30 min	5 K min <sup>-1</sup>	40	Palumbo et al. (2019)
<i>Chlorella</i> sp.	400 °C	-	20 °C min <sup>-1</sup>	41	Ashokkumar et al. (2019)
<i>Chlorella</i> sp.	450 °C	60 min	10 °C min <sup>-1</sup>	45	Amin and Chetpattanondh (2019)
<i>Chlorella vulgaris</i>	300 °C	0 min	15 °C min <sup>-1</sup>	53	Koçer, Mutlu e Özçimen (2020)
<i>Chlorella vulgaris</i>	700 °C	30 min	15 °C min <sup>-1</sup>	18	Koçer, Mutlu e Özçimen (2020)
<i>Nannochloropsis</i> e <i>Tetraselmis</i>	500 °C	-	15 °C min <sup>-1</sup>	30	Azizi et al. (2020)
<i>Isochrysis galbana</i>	500 °C	-	15 °C min <sup>-1</sup>	21	Azizi et al. (2020)
<i>Chlorella vulgaris</i>	350 °C	60 min	10 °C min <sup>-1</sup>	34	Binda et al. (2020)
<i>Spirulina</i> sp.	350 °C	60 min	10 °C min <sup>-1</sup>	37	Binda et al. (2020)
<i>Nannochloropsis</i> sp.	350 °C	60 min	10 °C min <sup>-1</sup>	42	Binda et al. (2020)

### 3.1 TEMPERATURA

A temperatura de pirólise é um parâmetro importante para o rendimento e características do *biochar* (LIU; DENG; SHI, 2020). Este parâmetro pode alterar diretamente a condutividade e propriedades físicas e químicas do *biochar*. Os compostos voláteis são separados com o aumento da temperatura de pirólise, promovendo o desenvolvimento da estrutura porosa das partículas de carbono. A presença de grupos funcionais ricos em oxigênio, como grupo carbonila (C = O), e grupos aromáticos presentes no *biochar* atuam como fortes sítios ativos que aumentam sua capacidade de adsorção (Qi et al., 2020). Altas temperaturas de pirólise resultam no aumento da aromaticidade, área superficial específica, porosidade e redução da polaridade (LI et al., 2020b).

Choi et al. (2020) estudaram a produção de *biochar* de *Spirulina* sp. em diferentes temperaturas de pirólise (350, 550 ou 750 °C) para a remoção do antibiótico tetraciclina. Os autores observaram que o aumento da temperatura resultou na maior aromaticidade, menores relações carbono/hidrogênio (C/H) e carbono/oxigênio (C/O), maior hidrofobicidade e maior área superficial específica. A capacidade de adsorção de tetraciclina variou de 14,9 mg g<sup>-1</sup> (350 °C) a 132,8 mg g<sup>-1</sup> (750 °C). Esses resultados demonstraram que o aumento da temperatura de pirólise teve influência positiva na capacidade de adsorção do antibiótico pelo *biochar* de *Spirulina*.

O aumento da temperatura de pirólise resulta na redução do rendimento do *biochar* e aumento no rendimento do bio-óleo e produtos gasosos (TRIPATHI et al., 2016). Adamczyk e Sajdak (2018) realizaram a pirólise da biomassa da microalga *Nannochloropsis gaditana* nas temperaturas de 400, 500 e 600 °C. Os autores obtiveram rendimento de 55% (em peso) a 400 °C e 44% (em peso) a 600 °C. O *biochar* de todos os processos apresentou aproximadamente 70% de cinzas, tornando possível a aplicação como fertilizante devido à ausência de metais pesados. Binda et al. (2020) estudaram diferentes espécies de microalgas, *Chlorella vulgaris* e *Spirulina* sp. (microalgas de água doce) e *Nannochloropsis* sp. (microalga de água salgada). Os autores observaram que em baixa temperatura e baixa taxa de aquecimento, tanto a superfície externa quanto o núcleo interno do material atingiram a mesma temperatura. Assim, a fim de obter um material de *biochar* completamente desenvolvido, realizaram a pirólise lenta, 350 °C por uma hora e taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>, buscando obter máximo rendimento possível.

### 3.2 TAXA DE AQUECIMENTO

A taxa de aquecimento é uma condição operacional diretamente vinculada ao tempo de residência e temperatura. Quanto maior a taxa de aquecimento, menor será o tempo de reação e maior será o gradiente de temperatura dentro da biomassa. Como resultado tem-se o aumento das taxas de perda de massa devido à elevação rápida na temperatura da amostra. Diferentes taxas de aquecimento podem levar a diferentes regimes de transferência de calor (LIU et al., 2020; LAH et al., 2013). Fernandez et al. (2016) concluíram que aumentar a taxa de aquecimento indica que uma temperatura mais alta será necessária para iniciar o processo de pirólise. Ceylan e Kazan (2015) realizaram a conversão termoquímica das microalgas *Nannochloropsis oculata* e *Tetraselmis* sp. Os autores relataram que, com o aumento das taxas de aquecimento de 5 para 20 °C min<sup>-1</sup>, as perdas de peso durante a pirólise para ambas as microalgas foram deslocadas para zonas de temperatura mais altas. Além disso, o estudo constatou que ao elevar a taxa de aquecimento, o tempo de residência é reduzido e, as temperaturas, de decomposição inicial e final, se elevam.

Gai et al. (2013) realizaram a pirólise de *Chlorella pyrenoidosa* e *Spirulina platensis* e constataram que o incremento da taxa de aquecimento de 10 a 80 K min<sup>-1</sup> resultou no deslocamento da perda de massa para a zona de temperatura mais alta. Durante o estágio I (298 a 400 K, desidratação com eliminação de água nas células microalgais e água externa limitada pela tensão superficial), o valor da temperatura correspondente a taxa máxima de perda de massa foi aumentado de 352 para 427 K na biomassa de *Chlorella pyrenoidosa* e de 348 para 419 K na biomassa de *Spirulina platensis*. Durante o estágio II (500 a 750 K, decomposição/despolimerização de substâncias orgânicas de microalgas, incluindo proteínas, carboidratos e lipídios) a taxa máxima de perda de massa foi aumentada de 552 para 619 K na biomassa de *Chlorella pyrenoidosa* e 568 para 643 K na biomassa de *Spirulina platensis*. Além disso, as temperaturas de decomposição térmica inicial e final em qualquer estágio para as duas microalgas aumentaram gradualmente durante todo o processo de perda de peso. Isso ocorre devido ao tempo de residência da amostra no forno diminuir com o aumento da taxa de aquecimento. Os autores também relataram que a transferência de calor do forno para a amostra é limitada devido à baixa condutividade térmica da biomassa. Assim, o gradiente de temperatura na biomassa torna-se maior em taxas de aquecimento mais altas.

### 3.3 TEMPO DE RESIDÊNCIA

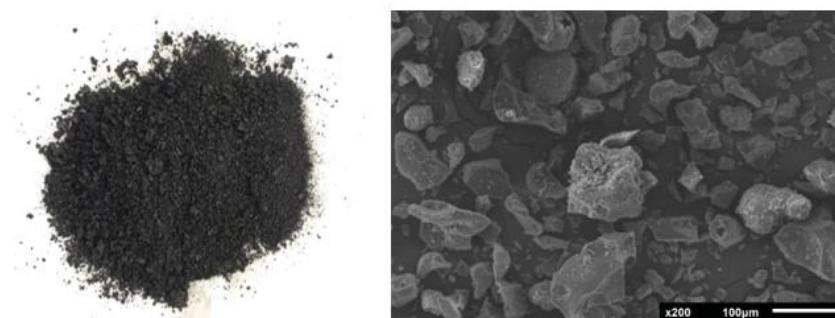
A pirólise é afetada pelo tempo de residência e a redução deste parâmetro pode inferir no decréscimo ou inibição das reações secundárias e melhoria no rendimento de produtos pirolíticos (WANG et al., 2020). Koçer et al. (2020) investigaram o efeito do tempo de residência de 0, 15 e 30 min, temperaturas de 300, 500 e 700 °C e taxas de aquecimento de 5, 15 e 25 °C min<sup>-1</sup>, no rendimento de *biochar* obtido de *Chlorella vulgaris*. Os autores obtiveram 53,6% de rendimento máximo de *biochar* com tempo de residência de 0 min, temperatura de 300 °C e taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup>. O rendimento mínimo alcançado foi 18,4% com o tempo de residência de 30 min, temperatura de 700 °C e taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup>. Portanto, elevar o tempo de residência e a temperatura com a mesma taxa de aquecimento resultou na redução de 35,2% no rendimento de *biochar* de *Chlorella*.

Palumbo et al. (2019) estudaram a pirólise instantânea (1300 a 1600 °C, 3 a 5 s) da microalga *Chlorella* e compararam com a pirólise lenta (800 °C por 30 min). O estudo apresentou rendimento de 40% (em massa) de *biochar* da microalga para pirólise lenta e 34% (em massa) para pirólise instantânea. Além disso, os autores observaram que a pirólise instantânea é um processo limitado de transferência de calor. Nesse processo, é necessário que haja condução interna da radiação para aquecer a partícula como um todo. Dessa forma, o tempo torna-se parâmetro crucial para que o processo de pirólise seja eficientemente concluído. A condução da temperatura necessita de certo tempo para ocorrer. Assim, pode ser que algumas substâncias não possam reagir totalmente antes de passar para o estágio seguinte da pirólise, tornando o processo inadequado (LIU et al., 2020).

## 4 BIOCHAR

O *biochar* pode ser obtido por conversão termoquímica com limitação de oxigênio a partir de biomassa lignocelulósica como casca e folha de milho (INTANI et al., 2018), alfafa (CHOI; KAN, 2019) e biomassa não lignocelulósica, como biomassa microalgal (KOÇER; MUTLU; ÖZÇIMEN, 2020; ADAMCZYK; SAJDAK, 2018) (Figura 1). O *biochar* é composto por carbono, hidrogênio, enxofre, fósforo, oxigênio e nitrogênio, além de minerais presentes nas cinzas. Grupos funcionais, como grupos carboxílicos e fenólicos, determinam as propriedades de carga superficial e redox no *biochar*. Estes grupos funcionais também desempenham papel importante na retenção de cátions e ânions tanto no solo quanto em ambientes aquosos. O pH do *biochar*, normalmente alcalino, está relacionado ao teor de cinzas (YUAN et al., 2017).

**Figura 1** - Biochar obtido da microalga *Chlorella sorokiniana* (a) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) do biochar microalgal sob aumento de 200x (b) (Dados não publicados).



O *biochar* pode ser aplicado para melhoria da estrutura física do solo, na redução da lixiviação de nutrientes e adsorção de substâncias tóxicas (ZHANG et al., 2020). Além disso, pode ser utilizado no sequestro de carbono, compostagem (INTANI et al., 2018) e como combustível renovável (BIS et al., 2018). O *biochar* também apresenta potencial aplicação no crescimento de bactérias nitrificantes para realizar a nitrificação. Devido à superfície altamente porosa e atuação como transportador biológico, o *biochar* converte a amônia em nitrato para uso como nutriente (SU et al., 2020).

A capacidade redox do *biochar* é dependente das propriedades da matéria-prima e das condições de pirólise (YUAN et al., 2017). As porções fenólicas do *biochar* são os principais

grupos responsáveis por sua capacidade de doação de elétrons (EDC). As porções de quinonas e estruturas aromáticas policondensadas são encarregadas por sua capacidade de aceitação de elétrons (EAC). Em conjunto, EDC e EAC, determinam a capacidade de troca de elétrons do *biochar* (CHACÓN et al., 2020).

Jafarian e Tavasoli (2018) investigaram o comportamento catalítico de diferentes metais de transição (Ni, Fe e Ce) suportados no compósito HMS-ZSM5 (suporte que proporciona fácil passagem de reagentes e produtos durante o processo catalítico por conter poros abertos e interconectados). Os autores utilizaram três catalisadores de diferentes metais de transição (Ni/HMS-ZSM5, Fe/HMS-ZSM5 e Ce/HMS-ZSM5) na pirólise de *Spirulina platensis*. A influência da lavagem ácida (HCl 5%) da microalga (remoção de espécies inorgânicas) na obtenção dos produtos de pirólise foi estudada. O rendimento de *biochar* foi menor para a biomassa de *Spirulina* pré-tratada (35% em massa) se comparado com a biomassa sem tratamento (40% em peso). Para *Spirulina* pré-tratada com os 3 catalisadores foram obtidos rendimentos de 34,0% (em peso) para Ni/HMS-ZSM5, 31,8% (em peso) para Fe/HMS-ZSM5 e 31,8% (em peso) para Ce/HMS-ZSM5. Portanto, o pré-tratamento e a utilização de catalisadores reduzem o rendimento de *biochar* a partir da pirólise da biomassa de *Spirulina platensis*.

A pirólise rápida (500 °C, taxa de aquecimento de 15 °C min<sup>-1</sup>) da biomassa de três biomassas de microalgas (*Nannochloropsis*, *Tetraselmis* e *Isochrysis galbana*) liofilizadas resultou no rendimento de *biochar* de 30% para *Nannochloropsis* e *Tetraselmis*. A microalga *Isochrysis galbana* apresentou menor rendimento de *biochar* (21%), devido ao maior teor de voláteis em comparação com as outras microalgas pirolisadas. Além disso, os autores observaram que os teores de oxigênio e hidrogênio do *biochar* foram menores do que os das microalgas liofilizadas. Essa resposta pode ser relacionada às reações de aromatização, descarbonilação, desidratação e descarboxilação. O teor de nitrogênio do *biochar* de microalga é maior do que de outros *biochars*, e está associado ao conteúdo de proteína da microalga, um fator importante, por exemplo, quando se visa aumentar a fertilidade do solo (AZIZI et al., 2020).

## 5 APLICAÇÕES DE *BIOCHAR* MICROALGAL

### 5.1 FERTILIZANTES

Os fertilizantes químicos se tornaram insumos comuns na agricultura moderna. O uso intensivo das terras aráveis disponíveis para o cultivo das lavouras ocasiona a perda de nutrientes essenciais para o crescimento ideal das plantas. A dependência excessiva de agroquímicos sintéticos resultou em expressiva degradação ecológica, levando a eutrofização, infertilidade do solo e perda de biodiversidade (FERREIRA et al., 2019).

As microalgas possuem a capacidade de acumular diversos nutrientes, como o fósforo, e com isso, a aplicação direta da biomassa seca apresenta potencial como substituto ao uso de fertilizantes químicos. Entretanto, as microalgas liberam lentamente os nutrientes para o solo, sendo insuficiente para o crescimento de plantas. Tratamentos adicionais para melhorar a eficiência do fertilizante de biomassa microalgal são necessários (CHU et al., 2021).

Assim, o *biochar* proveniente de microalgas se tornou alternativa para o enriquecimento e fertilidade do solo frente aos fertilizantes químicos comumente utilizados. A aplicação de *biochar* pode melhorar a saúde do solo, aumentando a condutividade elétrica, conteúdo de matéria orgânica, disponibilidade de nutrientes, melhoria da estrutura do solo e capacidade de retenção de água. Esses fatores são um dos potenciais efeitos positivos para o uso de *biochar* microalgal como fertilizante (BORNØ et al., 2018).

Binda et al. (2020) caracterizaram o *biochar* derivado da pirólise lenta de três espécies de microalgas (*Chlorella vulgaris*, *Spirulina* sp. e *Nannochloropsis* sp.). Os autores relataram as concentrações elementares em 10,03% de nitrogênio, 26,36 g kg<sup>-1</sup> de fósforo e 23,26 g kg<sup>-1</sup> de potássio para o *biochar* de *Chlorella vulgaris*; 10,35% de nitrogênio, 26,97 g kg<sup>-1</sup> de fósforo e 31,65 g kg<sup>-1</sup> de potássio para o *biochar* de *Spirulina* sp.; 6,32% de nitrogênio, 19,17 g kg<sup>-1</sup> de fósforo e 47,95 g kg<sup>-1</sup> de potássio para o *biochar* de *Nannochloropsis* sp.. Além disso, o estudo analisou os conteúdos de cinzas, sendo 17,74% para o *biochar* de *Chlorella vulgaris*, 20% para o *biochar* de *Spirulina* sp. e 41,27% para o *biochar* de *Nannochloropsis* sp.. Segundo os autores, a concentração relativamente alta de nitrogênio, fósforo, potássio e cinzas encontrada para o *biochar* de microalgas apresenta potencial aplicação para correção e fertilidade do solo.

Desta forma, estudos evidenciam a relevância do *biochar* microalgal para utilização como fertilizantes sustentáveis. Entretanto, percebe-se a necessidade de consolidar e ampliar a

pesquisa em termos de aplicações no solo, bem como aprofundar sua substituição aos fertilizantes químicos disponíveis comercialmente.

## 5.2 REMOÇÃO DE CONTAMINANTES

Em geral, o tratamento convencional de águas residuais consiste na combinação de processos físicos, químicos e/ou biológicos. Outras técnicas classificadas como processos de recuperação estabelecidos e métodos de remoção emergentes podem ser utilizados. Devido a razões econômicas e tecnológicas, a adsorção em carvões ativados foi indicada para a remoção de contaminantes em efluentes em escala industrial (CRIBI; LICHTFOUSE, 2018). No entanto, as aplicações de *biochar* como adsorventes na remoção de poluentes têm sido amplamente discutidas recentemente (OK et al., 2020). Os *biochars* têm mostrado capacidades de adsorção comparáveis às do carvão ativado (INYANG et al., 2016), exigem menos energia para sua produção e são mais baratos. Além disso, a maior área de superfície específica, melhor porosidade e hidrofobicidade tornam os *biochars* adsorventes eficientes para remover diversos contaminantes ambientais (CHABI et al., 2020; OK et al., 2020).

*Biochars* provenientes de microalgas, obtidos como subproduto da pirólise, podem ser adsorventes econômicos e sustentáveis para remoção de contaminantes. Estudos demonstram que o *biochar* de microalgas é eficiente na adsorção de metais pesados (BORDOLOI et al., 2017). Uma classe promissora de nanomateriais para o desenvolvimento de novos métodos de detecção de metais pesados são os pontos de carbono opticamente ativos (Cdots) (WARRIER; KHARKAR, 2018). Neste sentido, o estudo desenvolvido por Plácido et al. (2019) demonstrou a capacidade do *biochar* microalgal para produzir Cdots e aplicá-lo como transdutor para detecção de íons de metais pesados em sistemas aquosos. Outras pesquisas também reportam a eficiência do *biochar* derivado de microalgas na remoção de N-amônio e poluentes inorgânicos (OK et al., 2020; PREMARATHNA et al., 2019) e orgânicos (PREMARATHNA et al., 2019; ZHENG et al., 2017).

A tetraciclina é um antibiótico com alta solubilidade e que pode ser facilmente transferido para outros ambientes por meio de matrizes aquosas. Assim, estudos com *biochar* de microalgas como *Chlorella* e *Spirulina* foram investigados para a remoção deste contaminante. Chabi et al. (2020) utilizaram *biochar* de *Chlorella* para separar a tetraciclina de soluções aquosas. O *biochar* microalgal produzido apresentou elevada área de superfície de

126,4 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> e volume total de poro de 0,55 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. A capacidade máxima de adsorção alcançada pelo *biochar* foi 25,94 mg de tetraciclina g<sup>-1</sup> de *biochar*. Em outro estudo, a avaliação da remoção deste antibiótico foi realizada pelo *biochar* de *Spirulina* pirolisado em diferentes temperaturas. O aumento das temperaturas de pirólise proporcionou maior aromaticidade, hidrofobicidade e área de superfície específica. Além disso, o *biochar* obtido da pirólise a 750 °C apresentou a maior capacidade de adsorção da tetraciclina (132,8 mg de tetraciclina/ g de *biochar*) (CHOI et al., 2020).

Os estudos comprovam a potencialidade dos *biochars* derivados de microalgas no desenvolvimento de tecnologia inovadora e sustentável para remoção e/ou detecção de contaminantes ambientais. A obtenção de *biochar* microalgal aliada a produção de nanomateriais é uma tecnologia promissora, que pode ser mais explorada. Além disso, a utilização de *biochar* na adsorção/remoção/detecção de poluentes contribui para a valorização da biomassa microalgal ao inseri-la no contexto de uma biorrefinaria. Ao mesmo tempo em que as microalgas utilizam os nutrientes das águas residuais para seu crescimento, esses microorganismos produzem biomassa para gerar material adsorvente sustentável, como o *biochar*.

### 5.3 SUPORTE CATALÍTICO

Os catalisadores desempenham papel importante na taxa de reações químicas e na formação do produto (qualidade e rendimento) (ANTO et al., 2021; CHI et al., 2021). Neste sentido, os catalisadores a base de *biochar* têm sido investigados, principalmente, por envolverem diversas vantagens: podem ser facilmente separados de outras misturas de reagentes; são quimicamente inertes, reutilizáveis, ecologicamente corretos e biodegradáveis; mostram bifuncionalidade por realizar esterificação e transesterificação; constituem estrutura estável; possuem elevada área de superfície; apresentam menor custo, adaptação de grupo funcional, e boa estabilidade térmica e mecânica (CHI et al., 2021). No entanto, as propriedades físico-químicas do *biochar* são dependentes da fonte de biomassa, procedimentos de carbonização e estratégias de ativação e funcionalização (CAO et al., 2017).

A ativação e funcionalização do *biochar* aumenta a área superficial, porosidade e capacidade de conter diversos grupos funcionais, potencializando sua aplicação como catalisador (CAO et al., 2017; Chi et al., 2021). Essa melhoria pode ser alcançada pela formação de nova estrutura porosa interna durante a ativação física ou química. No processo de ativação

física, os *biochars* pirolisados são mantidos em vapor e/ou dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) a 700 °C. Na ativação química, os *biochars* são impregnados em soluções ácidas, alcalinas, ou sal de metal contendo substâncias ativas como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, hidróxido de potássio, cloreto de zinco e carbonato de potássio. Para a funcionalização do *biochar*, grupos funcionais químicos específicos são introduzidos na sua superfície. Uma das técnicas mais comumente utilizada para a funcionalização é a sulfonação (KUMAR et al., 2020).

Recentemente, catalisadores à base de *biochar* proveniente de microalgas têm sido destacados. Nguyen et al. (2016) prepararam catalisador à base de *biochar* de microalgas em duas etapas. A pirólise da biomassa microalgal foi conduzida a 400 °C por 2 h, produzindo principalmente o *biochar* e o bio-óleo. O *biochar* foi impregnado com níquel (Ni<sup>2+</sup>) e seco a 100 °C por 12 h. Logo, foi calcinado a 400 °C por 4 h. O *biochar* microalgal carregado com 2% de Ni<sup>2+</sup> acelerou os processos de hidrodessoxigenação e hidrodennitrogenação, reduzindo o teor de nitrogênio de 63,3 para 0,5%. Esses resultados demonstraram que o *biochar* microalgal apresentou potencial como catalisador para o *upgrading* do bio-óleo. Lee et al. (2019) avaliaram o impacto do mecanismo do CO<sub>2</sub> na pirólise de *Microcystis aeruginosa*. Além disso, o estudo sintetizou *biochar* impregnado de níquel (Ni/*biochar*) para aumentar a recuperação de energia no processo de pirólise alimentado com CO<sub>2</sub>. Os autores constataram que o CO<sub>2</sub> acelerou a reação com compostos orgânicos voláteis da pirólise, resultando na formação intensificada de gás de síntese (H<sub>2</sub> e CO). Os resultados obtidos também provaram que o catalisador desenvolvido a partir de *biochar* microalgal impregnado com níquel catalisou significativamente a produção de H<sub>2</sub>.

Ryu et al. (2018) desenvolveram catalisador à base de *biochar* da biomassa residual de processo de extração de lipídios de *Dunaliella tertiolecta*, para a produção de biodiesel. Dois catalisadores foram preparados pela modificação da superfície do *biochar* com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e cloreto de sulfúrico (SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). A maior atividade catalítica de esterificação foi observada pelo *biochar* tratado com SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (11.5 mmol produto h<sup>-1</sup> g catalisador<sup>-1</sup>). Os resultados obtidos para o catalisador comercial Nafion SAC-13 e para o catalisador a base de *biochar* modificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> foram 2,3 e 5,7 mmol produto h<sup>-1</sup> g catalisador<sup>-1</sup>, respectivamente. Além disso, o *biochar* tratado com SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> revelou maior desempenho de reciclagem na esterificação do ácido oleico comparado ao *biochar* modificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Assim, o estudo constatou que o *biochar* microalgal apresenta grande potencial para contribuir

na produção econômica e ecológica do biodiesel, reduzindo o uso de catalisadores homogêneos e resíduos.

## 6 BIOCHAR NO CONTEXTO DE BIORREFINARIA

O conceito de biorrefinaria refere-se à integração de uma série de processos de conversão de biomassa em produtos químicos, bioquímicos, biomateriais e biocombustíveis. Esse sistema integrado apresenta como objetivo principal minimizar efluentes e maximizar o lucro e benefícios dos produtos obtidos. As rotas de conversão de biomassa integram diversas reações, como bioquímicas, microbianas, químicas e termoquímicas. Este conceito foi evoluindo com base em três aspectos fundamentais: sinergismo com outras indústrias, sustentabilidade econômica e sustentabilidade ambiental (ALIBARDI et al. 2020).

As etapas, bem como equipamentos do processo de conversão de biomassa nas biorrefinarias são definidos de acordo com a matéria-prima utilizada. Diversos impulsos econômicos e ambientais, como o aquecimento global, a conservação de energia e as políticas agrícolas, estão direcionando as indústrias ao conceito de biorrefinaria a partir da implementação de tecnologias sustentáveis em suas operações. Além disso, as biorrefinarias surgem como alternativa viável para a produção de biocombustíveis e bioprodutos. Uma vez que quando analisados separadamente esses processos se tornariam inviáveis (GÜNERKEN et al. 2015).

As microalgas são matérias-primas promissoras para biorrefinaria, uma vez que são capazes de produzir diversas moléculas de alto valor agregado, como proteínas, lipídios, vitaminas, pigmentos e carboidratos. A utilização desses micro-organismos desperta interesse também por crescerem rapidamente e não comprometerem o abastecimento alimentar, já que não disputam com vegetais pelas terras cultiváveis. As tecnologias de transformações na biomassa de microalgas podem ser divididas em três classificações: reações termoquímicas, bioquímicas e transesterificação. As reações termoquímicas compreendem a gaseificação (produção de gás de síntese), liquefação térmica (produção de bio-óleo), pirólise (produção de bio-óleo, biogás e *biochar*) e queima direta ou combustão (geração de calor e eletricidade). As reações bioquímicas compreendem a digestão anaeróbia (produção de biogás) e fermentação alcoólica (produção de bioetanol). As reações de transesterificação são responsáveis pela produção do biodiesel (BHATTACHARYA; GOSWAMI 2020).

O *biochar* microalgal se destaca pelo alto teor de nutrientes presentes na sua biomassa, como proteínas, carboidratos e lipídios (CHOI et al. 2020). Além disso, apresenta baixo teor de carbono, e alto teor de nitrogênio, cinzas e minerais quando comparado aos *biochars* produzidos

a partir de biomassa lignocelulósica. As microalgas utilizadas como matéria-prima de *biochar* podem ser cultivadas para o tratamento de águas residuais e utilizadas para extração de moléculas de interesse, como por exemplo lipídios (AMIN; CHETPATTANANONDH, 2019). Assim, a utilização de biomassa microalgal como matéria-prima tem sido amplamente estudada no conceito de biorrefinaria. Ashokkumar et al. (2019) cultivaram *Chlorella* sp. em reatores com sistema aberto utilizando como fonte de nutrientes água residual, atingindo concentração de 3,5 g L<sup>-1</sup> de biomassa em 14 dias de cultivo. Neste estudo, lipídios foram extraídos da biomassa para posterior produção de biodiesel. A biomassa residual dessa extração foi submetida ao processo de pirólise para obtenção de *biochar*. Os autores utilizaram a microalga para tratar água contaminada, além de gerar biomassa com baixo custo de produção e produzir biodiesel e *biochar*, demonstrando o potencial dessa biomassa para diversas aplicações (ASHOKKUMAR et al., 2019).

Amin e Chetpattananondh (2019) estudaram a produção de *biochar* a partir do resíduo de *Chlorella* sp. obtido a partir da extração de lipídios e pigmentos. O *biochar* foi utilizado como adsorvente para a remoção de metais pesados Cromo(VI), Zinco(II) e Níquel(II). Os autores relataram que além de ser eficiente para a remoção de metais pesados, o processo pode beneficiar as indústrias de biocombustíveis e biomateriais (AMIN; CHETPATTANANONDH, 2019).

## 7 PRODUÇÃO DO *BIOCHAR* MICROALGAL

Algumas etapas *upstream* são extremamente necessárias para garantir a qualidade do *biochar* obtido por microalga. A biorrefinaria de microalgas se inicia com a obtenção da biomassa. Portanto, as etapas de colheita e secagem são obrigatórios no processo e serão cruciais para a viabilidade do produto (CUEVAS-CASTILLO et al. 2020). A obtenção de biomassa, em concentração adequada, é a primeira etapa de todo o processo de produção do *biochar*. Os nutrientes dos meios de cultivos sintéticos aumentam o custo de produção da biomassa microalgal, devido ao seu elevado preço. Com isso, outros recursos estão sendo estudados como alternativa sustentável e de baixo custo para substituir os meios de cultivos convencionais (MEDEIROS, et al. 2020).

Ashokkumar et al. (2019) estudaram a produção de *biochar* a partir de resíduo da extração de lipídios de *Chlorella* sp.. A microalga foi cultivada em esgoto municipal por 14 d obtendo 3,5 g L<sup>-1</sup> de concentração final de biomassa, demonstrando a eficácia da utilização de água residual como meio de cultivo. Esse estudo também definiu a auto-floculação (elevando o pH para 12,5) como sendo a técnica de colheita mais eficiente para obter elevada concentração de biomassa. Os autores utilizaram essa técnica para reduzir os custos da colheita e maximizar a recuperação da biomassa, obtendo rendimento de 91,2%. O resíduo de biomassa microalgal foi submetido ao processo de pirólise lenta a 400 °C e taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>. O rendimento de *biochar* atingido foi 41%, indicando que os parâmetros estudados foram promissores.

Após a etapa da colheita, que pode ser realizada por sedimentação, floculação, filtração ou centrifugação, a biomassa deve ser seca para aumentar a eficiência da pirólise (YANG et al. 2019). A biomassa microalgal apresenta umidade entre 55 e 90% o qual deve ser reduzido para aproximadamente 4%. Os métodos de secagem são escolhidos de acordo com a umidade necessária para o processo e as características do produto final. Essa operação exige elevada intensidade energética, que dependendo da técnica utilizada, aumenta o custo de produção. A liofilização é a técnica de secagem que apresenta maior custo, devido à baixa pressão e temperatura necessárias. No entanto, nesse processo a biomassa é preservada sem rompimento celular. Estudos estão sendo realizados a fim de minimizar o custo da operação de secagem. O uso de energia solar é a opção com menor custo e com baixa demanda de energia que pode ser incluída no contexto de biorrefinaria (CUEVAS-CASTILLO et al. 2020).

Adamczyk e Sajdak (2018) utilizaram biomassa de *Nannochloropsis gaditana* como matéria-prima para a pirólise em temperatura de 400 - 600 °C. Os autores avaliaram a influência do teor de umidade na biomassa microalgal (cinco níveis de 5 a 60%) no processo de pirólise para estimar a demanda de calor exigida. O estudo mostrou que a biomassa microalgal com teor de 5% de umidade pode maximizar o rendimento das frações sólidas e líquidas (em temperaturas abaixo de 500 e 600 °C). Além disso, matérias-primas com baixo teor de umidade podem tornar o processo energeticamente suficiente durante a pirólise, usando seus produtos gasosos como combustível para fornecer energia ao sistema. A condição energética mais desfavorável para o processo de pirólise foi obtida com teor de umidade de 60% na biomassa microalgal. Nesse caso, apenas os produtos gasosos não são suficientes para abastecer o sistema, logo, os autores mostraram que utilizando todo o produto gasoso e parte do produto sólido (*biochar*) produzido para fornecer energia ao processo pode minimizar o custo energético.

Os parâmetros do processo de pirólise são fundamentais para definir o rendimento dos produtos gerados. Condições de temperatura e taxa de aquecimentos mais amenas com tempo de residência mais prolongado são favoráveis para maior rendimento de *biochar* como mostra os estudos abaixo. Amin e Chetpattananondh (2019) produziram *biochar* a partir do resíduo da extração de lipídios de *Chlorella* sp. cultivada em lagoas abertas. A colheita foi realizada a partir da floculação utilizando sulfato de alumínio. O resíduo resultante da extração de lipídios foi seco a 105 °C por 24 h, resultando em teor de umidade inferior a 10%. A temperatura de pirólise utilizada foi 450 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup> durante 60 min, resultando em rendimento de *biochar* de 45%, confirmando o alto rendimento em temperaturas e taxa de aquecimento mais amenas.

Wang et al. (2013) extraíram lipídios da microalga *Chlorella vulgaris* e utilizaram o resíduo para produzir *biochar*. A colheita foi realizada por centrifugação e secagem por liofilização. A técnica de pirólise rápida foi aplicada nesse estudo, utilizando temperatura de 500 °C. Ao final do tempo de residência do processo de pirólise, os produtos gerados foram separados. A separação do *biochar* foi realizada por um ciclone que coleta 99% do material sólido produzido. Para a coleta do bio-óleo foi utilizado sistema de condensadores e os gases não condensáveis foram armazenados para posterior análise.

O *biochar*, além de ser coletado por um ciclone, também pode ficar depositado no reator, conforme o estudo de Nhuchhen et al. (2018). Nesse estudo, os autores utilizaram reator de leito fixo, com injeção de nitrogênio para garantir ambiente inerte. Neste sistema, o material

volátil que saiu do reator foi transferido para um sistema de condensação que coletou o bio-óleo. Os gases não condensáveis foram expelidos para um sistema de exaustão e o *biochar* foi coletado do fundo do reator.

A partir do processo de pirólise o *biochar* pode ser utilizado diretamente na aplicação destinada ou pode passar por modificações físico-químicas para melhorar o desempenho de adsorção. Essas modificações aumentam a área superficial específica, volume de poros e grupos funcionais da superfície. O método mais utilizado é a moagem por moinho de bolas e esferas, no qual diminui o tamanho das partículas enquanto aumenta a área superficial, o que resulta no aumento dos sítios ativos de adsorção (XIANG et al., 2020). Lyu et al. (2018) estudaram o efeito da moagem do *biochar* em moinho de bolas em relação as propriedades físico-químicas e a adsorção de Ni em solução aquosa. Após o processo de moagem a área superficial aumentou de aproximadamente 2 para 10,8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, e a área superficial interna aumentou o volume dos poros em 48 vezes, em comparação ao *biochar* não moído. A moagem aumentou cerca de 10 vezes a adsorção de Ni e apresentou cinética de adsorção mais rápida do que o *biochar* não moído.

## 8 CONCLUSÃO

O *biochar* proveniente de biomassa microalgal tem sido amplamente estudado nos últimos anos, apresentando grande potencialidade de substituição aos carvões tradicionais. Esse bioproduto, pode ser utilizado em diferentes tipos de aplicações, como a fertilização de solos, remoção de contaminantes de corpos hídricos e suporte catalítico. Para isso, o *biochar* microalgal precisa apresentar características específicas, que são obtidas por meio do controle dos parâmetros do processo de pirólise. A técnica de pirólise lenta, com temperatura e taxa de aquecimento baixas e elevado tempo de residência, melhoram as propriedades e rendimento do *biochar*. O uso de biomassa microalgal para o desenvolvimento de *biochar* se mostra promissor, principalmente quando aplicado ao conceito de biorrefinaria, reduzindo custos e contribuindo com a obtenção de uma série de bioprodutos.

O bio-óleo e biogás são produtos de alto valor energético que são gerados junto com o *biochar* e o conceito de biorrefinaria microalgal permite aumentar a produção para uma escala industrial. As propriedades físico-químicas do bio-óleo de microalgas o tornam mais adequado para a produção de biocombustíveis do que os óleos obtidos de pirólise a partir de matérias-primas lignocelulósicas. O biogás é utilizado para fornecer energia necessária ao sistema de pirólise.

Estudos foram realizados a partir do levantamento sobre soluções sustentáveis para a geração de bioenergia e concluíram que a matéria-prima de microalgas é fonte potencial para aplicação em escala comercial. A integração de processos no modelo de biorrefinaria se torna uma solução economicamente sustentável para introduzir as microalgas na geração de bioenergia. Os principais problemas encontrados são em relação a colheita e extração de compostos, porém, o valor dos bioprodutos obtidos a partir de microalgas e sua baixa toxicidade com o meio ambiente a tornam a mais indicada, se comparada com outras matérias-primas.

## REFERÊNCIAS

- ADAMCZYK, M.; SAJDAK, M. Pyrolysis behaviours of microalgae *Nannochloropsis gaditana*. **Waste Biomass Valorization**, v.9, n.11, p. 2221–2235, 2018.
- AKHTAR, J.; AMIN, N. S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis. **Renew Sustain Energy Reviews**, v. 16, n.7, p. 5101–5109, 2012.
- ALIBARDI, L.; ASTRUP, T.F.; ASUNIS, F.; CLARKE, W.P.; GIOANNIS, G.; DESSI, P.; LENS, P.N.L.; LAVAGNOLO, M.C.; LOMBARDI, L.; MUNTONI, A.; PIVATO, A.; POLETTINI, A.; POMI, R.; ROSSI, A.; SPAGNI, A.; SPIGA, D. Organic waste biorefineries: Looking towards implementation. **Waste Management**, v.114, p. 274–286, 2020.
- AMIN, M.; CHETPATTANANONDH, P. Biochar from extracted marine *Chlorella* sp. residue for high efficiency adsorption with ultrasonication to remove Cr (VI), Zn (II) and Ni (II). **Bioresource Technology**, p. 289:121578, 2019.
- AMOAH, J.; OGURA, K.; SCHMETZ, Q.; KONDO, A.; OGINO, C. Co-fermentation of xylose and glucose from ionic liquid pretreated sugar cane bagasse for bioethanol production using engineered xylose assimilating yeast. **Biomass Bioenergy**, v. 128, p. 105283, 2019.
- ANCA-COUCÉ, A.; TSEKOS, C.; RETSCHITZEGGER, S.; ZIMBARDI, F.; FUNKE, A.; BANKS, S.; KRAIA, T.; MARQUES, P.; SCHARLER, R.; JONG, W.; KIENZL, N. Biomass pyrolysis TGA assessment with an international round robin. **Fuel**, v. 276, p. 118002, 2020.
- ANTO, S.; SUDHAKAR, M. P.; AHAMED, T.S.; SAMUEL, M.S.; MATHIMANI, T.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. Activation strategies for biochar to use as an efficient catalyst in various applications. **Fuel**, v. 285, p. 119205, 2021.
- ASHOKKUMAR, V.; CHEN, W.H.; KAMYAB, H.; KUMAR, G.; ALA'A, H.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Cultivation of microalgae *Chlorella* sp. in municipal sewage for biofuel production and utilization of biochar derived from residue for the conversion of hematite iron ore (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to iron (Fe)-Integrated algal biorefinery. **Energy**, v. 189, p. 116128, 2019.
- AZIZI, K.; MORAVEJI, M.K.; ARREGI, A.; AMUTIO, M.; LOPEZ, G.; OLAZAR, M. On the pyrolysis of different microalgae species in a conical spouted bed reactor: Bio-fuel yields and characterization. **Bioresource Technology**, v. 311, p. 123561, 2020.
- BEZERRA, P.Q.M.; MORAES, L.; CARDOSO, L.G.; DRUZIAN, J.I.; MORAIS, M.G.; NUNES, I.L.; COSTA, J.A.V. *Spirulina* sp. LEB 18 cultivation in seawater and reduced nutrients: Bioprocess strategy for increasing carbohydrates in biomass. **Bioresource Technology**, v. 316, p. 123883, 2020.
- BHATTACHARYA, M.; GOSWAMI, S. Microalgae – A green multi-product biorefinery for future industrial prospects. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 25, p. 101580,

2020.

BIAN, Y.; SONG, K.; BAI, J. Market segmentation, resource misallocation and environmental pollution. **Journal of Cleaner Production**, v. 228, p. 376–387, 2019.

BINDA, G.; SPANU, D.; BETTINETTI, R.; MAGAGNIN, L.; POZZI, A.; DOSSI, C. Comprehensive comparison of microalgae-derived biochar from different feedstocks: A prospective study for future environmental applications. **Algal Research**, v. 52, p. 102103, 2020.

BIS, Z.; KOBYLECKI, R.; ŚCISŁOWSKA, M.; ZARZYCKI, R. Biochar–Potential tool to combat climate change and drought. **Ecohydrology & Hydrobiology**, v. 18, n. 4, p. 441–453, 2018.

BORDOLOI, N.; GOSWAMI, R.; KUMAR, M.; KATAKI, R. Biosorption of Co (II) from aqueous solution using algal biochar: kinetics and isotherm studies. **Bioresource technology**, v. 244, p. 1465–1469, 2017.

BORNØ, M.L.; EDUAH, J.O.; MÜLLER-STÖVER, D.S.; LIU, F. Effect of different biochars on phosphorus (P) dynamics in the rhizosphere of *Zea mays* L.(maize). **Plant and Soil**, v. 431, n.1, p. 257–272, 2018.

CAO, X.; SUN, S.; SUN, R. Application of biochar-based catalysts in biomass upgrading: a review. **RSC advances**, v. 7, n. 77, p. 48793–48805, 2017.

CEYLAN, S.; KAZAN, D. Pyrolysis kinetics and thermal characteristics of microalgae *Nannochloropsis oculata* and *Tetraselmis* sp. **Bioresource Technology**, v. 187, p. 1–5, 2015.

CHABI, N.; BAGHDADI, M.; SANI, A.H.; GOLZARY, A.; HOSSEINZADEH, M. Removal of tetracycline with aluminum boride carbide and boehmite particles decorated biochar derived from algae. **Bioresource Technology**, v. 316, p. 123950, 2020.

CHACÓN, F.J.; SÁNCHEZ-MONEDERO, M.A.; LEZAMA, L.; CAYUELA, M.L. Enhancing biochar redox properties through feedstock selection, metal preloading and post-pyrolysis treatments. **Chemical Engineering Journal**, v. 395, p. 125100, 2020.

CHI, N.T.L.; ANTO, S.; AHAMED, T.S.; KUMAR, S.S.; SHANMUGAM, S.; SAMUEL, M.S.; MATHIMANI, T.; BRINDHADEVI, K.; PUGAZHENDHI, A. A review on biochar production techniques and biochar based catalyst for biofuel production from algae. **Fuel**, v. 287, p. 119411, 2021.

CHOI, Y.K.; KAN, E. Effects of pyrolysis temperature on the physicochemical properties of alfalfa-derived biochar for the adsorption of bisphenol A and sulfamethoxazole in water. **Chemosphere**, v. 218, p. 741–748, 2019.

CHOI, Y-K.; CHOI, T-R.; GURAV, R.; BHATIA, S.K.; PARK, Y-L.; KIM, H.J.; KAN, E.; YANG, Y-H. Adsorption behavior of tetracycline onto *Spirulina* sp.(microalgae)-derived biochars produced at different temperatures. **Science of the Total Environment**, v. 710, p.

136282, 2020.

CHU, Q.; LYU, T.; XUE, L.; YANG, L.; FENG, Y.; SHA, Z.; YUE, B.; MORTIMER, R.J.G.; COOPER, M.; PAN, G. Hydrothermal carbonization of microalgae for phosphorus recycling from wastewater to crop-soil systems as slow-release fertilizers. **Journal of Cleaner Production**, v. 283, p. 124627, 2021.

CONESA, J.A.; MARCILLA, A.; MORAL, R.; MORENO-CASELLES, J.; PEREZ-ESPINOSA, A. Evolution of gases in the primary pyrolysis of different sewage sludges. **Thermochimica Acta**, v. 313, n. 1, p. 63–73, 1998.

COSTA, J.A.V.; MORAES, L.; MOREIRA, J.B.; ROSA, G.M.; HENRARD, A.S.A.; MORAIS, M.G. Microalgae-Based Biorefineries as a Promising Approach to Biofuel Production. In: Tripathi B, Kumar D (eds) **Prospects and challenges in algal biotechnology**, p.113–140, 2017.

CRINI, G.; LICHTFOUSE, E. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. **Environmental Chemistry Letters**, v. 17, n. 1, p. 145–155, 2019.

CUEVAS-CASTILLO, G.A.; NAVARRO-PINEDA, F.S.; BAZ RODRÍGUEZ, S.A.; SACRAMENTO RIVERO, J.C. Advances on the processing of microalgal biomass for energy-driven biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 125, p. 109606, 2020.

DAVID, A.N.; SEWSYNKER-SUKAI, Y.; SITHOLE, B.; GUEGUIM KANA, E.B. Development of a green liquor dregs pretreatment for enhanced glucose recovery from corn cobs and kinetic assessment on various bioethanol fermentation types. **Fuel** v. 274, p. 117797, 2020.

BHOWMICK, G.; SARMAH, A.K.; SEN, R. Zero-waste algal biorefinery for bioenergy and biochar: a green leap towards achieving energy and environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 2467–2482, 2019.

DRZEŹDŹON, J.; JACEWICZ, D.; CHMURZYŃSKI, L. The impact of environmental contamination on the generation of reactive oxygen and nitrogen species – Consequences for plants and humans. **Environment International**, v. 119, p. 133–151, 2018.

FERNANDEZ, A.; SAFFE, A.; PEREYRA, R.; MAZZA, G.; RODRIGUEZ, R. Kinetic study of pyrolysis of regional agro-industrial waste using non-isothermal TGA analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 106, p. 1157–1164, 2016.

FERREIRA, A.; RIBEIRO, B.; FERREIRA, A.F.; TAVARES, M.L.; VLADIC, J.; VIDOVIĆ, S.; CVETKOVIC, D.; MELKONYAN, L.; GOGINYAN, V.; GOUVEIA, L. *Scenedesmus obliquus* microalgae-based biorefinery—from brewery effluent to bioactive compounds, biofuels and biofertilizers—aiming at a circular bioeconomy. **Biofuels Bioproducts and Biorefining**, v. 13, n.5, p. 1169–1186, 2019.

- GAI, C.; ZHANG, Y.; CHEN, W.T.; ZHANG, P.; DONG, Y. Thermogravimetric and kinetic analysis of thermal decomposition characteristics of low-lipid microalgae. **Bioresource Technology**, 150:139–148, 2013.
- GÜNERKEN, E.; D'HONDT, E.; EPPINK, M. H. M.; GARCIA-GONZALEZ, L.; ELST, K.; WIJFFELS, R. H. Cell disruption for microalgae biorefineries. **Biotechnology Advances**, v. 33, p. 243–260, 2015.
- INTANI, K.; LATIF, S.; CAO, Z.; MÜLLER, J. Characterisation of biochar from maize residues produced in a self-purging pyrolysis reactor. **Bioresource Technology**, v. 265, p. 224–235, 2018.
- INYANG, M. I.; GAO, B.; YAO, Y.; XUE, Y.; ZIMMERMAN, A.; MOSA, A.; PULLAMMANAPPALLIL, P.; SIK, Y.; CAO, X. A review of biochar as a low-cost adsorbent for aqueous heavy metal removal. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 46, n. 4, p. 406–433, 2016.
- JAFARIAN, S.; TAVASOLI, A. A comparative study on the quality of bioproducts derived from catalytic pyrolysis of green microalgae *Spirulina (Arthrospira) plantensis* over transition metals supported on HMS-ZSM5 composite. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 43, p. 19902–19917, 2018.
- JUSOH, N. A.; CHAI, M. K.; WONG, L. S.; ONG, G. H.; VOON, B. W. N. Bioindication of heavy metals in aquatic environment using photosynthetic pigments in cyanobacteria. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 78–81, 2020.
- KIM, J. H.; JUNG, S.; PARK, Y. K.; KWON, E. E. CO<sub>2</sub>-cofed catalytic pyrolysis of tea waste over Ni/SiO<sub>2</sub> for the enhanced formation of syngas. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, p. 122637, 2020.
- KOÇER, A. T.; MUTLU, B.; ÖZÇİMEN, D. Investigation of biochar production potential and pyrolysis kinetics characteristics of microalgal biomass. **Biomass Conversion and Biorefinery**, v. 10, n. 1, p. 85–94, 2020.
- KUMAR, M.; XIONG, X.; SUN, Y.; YU, I. K.; TSANG, D. C.; HOU, D.; GUPTA, J.; BHASKAR, T.; PANDEY, A. Critical review on biochar-supported catalysts for pollutant degradation and sustainable biorefinery. **Advanced Sustainable Systems**, v. 4, n. 10, p. 1900149, 2020.
- LAH, B.; KLINAR, D.; LIKOZAR, B. Pyrolysis of natural, butadiene, styrene–butadiene rubber and tyre components: modelling kinetics and transport phenomena at different heating rates and formulations. **Chemical Engineering Science**, v. 87, p. 1–13, 2013.
- LEE, X. J.; ONG, H. C.; GAN, Y. Y.; CHEN, W. H.; MAHLIA, T. M. I. State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production. **Energy Conversion and Management**, v. 210, p. 112707, 2020.
- LI, Y.; HU, B.; GAO, S.; TONG, X.; JIANG, L.; CHEN, X.; AN, S.; ZHANG, F. Comparison

of 17 $\beta$ -estradiol adsorption on soil organic components and soil remediation agent-biochar. **Environmental Pollution**, v. 263, p. 114572, 2020.

LIU, H.; LIU, J.; HUANG, H.; EVRENDILEK, F.; WEN, S.; LI, W. Optimizing bioenergy and by-product outputs from durian shell pyrolysis. **Renew Energy**, v. 164, p. 407–418, 2021.

LYU, H.; GAO, B.; HE, F.; ZIMMERMAN, A. R.; DING, C.; HUANG, H.; TANG, J. Effects of ball milling on the physicochemical and sorptive properties of biochar: Experimental observations and governing mechanisms. **Environmental Pollution**, v. 233, p. 54–63, 2018.

MA, C.; HUANG, H.; GAO, X.; WANG, T.; ZHU, Z.; HUO, P.; LIU, Y.; YAN, Y. Honeycomb tubular biochar from fargesia leaves as an effective adsorbent for tetracyclines pollutants. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 91, p. 299–308, 2018.

MEDEIROS, V. P. B.; PIMENTEL, T. C.; VARANDAS, R. C. R.; SANTOS, S. A.; PEDROSA, G. T. S.; SASSI, C. F. C.; CONCEIÇÃO, M. M.; MAGNANI, M. Exploiting the use of agro-industrial residues from fruit and vegetables as alternative microalgae culture medium. **Food Research International**, v. 137, p. 109722, 2020.

MORAES, P. S.; IGANSI, A. V.; CADAVAL, T. R. S.; PINTO, L. A. A. Biodiesel produced from crude, degummed, neutralized and bleached oils of Nile tilapia waste: Production efficiency, physical-chemical quality and economic viability. **Renew Energy**, v. 161, p. 110, 2020.

MORAIS, M. G.; MORAIS, E. G.; CARDIAS, B. B.; VAZ, B. S.; MOREIRA, J. B.; MITCHELL, B. G.; COSTA, J. A. V. Microalgae as a source of sustainable biofuels. **Bioenergy Research**, p. 253-271, 2020.

NGUYEN, H. K.; PHAM, V. V.; DO, H. T. Preparation of Ni/biochar catalyst for hydrotreating of bio-oil from microalgae biomass. **Catalysis Letters**, v. 146, n. 11, p. 2381–2391, 2016.

NHUCHHEN, D. R.; AFZAL, M. T.; DREISE, T.; SALEMA, A. A. Characteristics of biochar and bio-oil produced from wood pellets pyrolysis using a bench scale fixed bed, microwave reactor. **Biomass Bioenergy**, v. 119, p. 293–303, 2018.

OK, Y. S.; BHATNAGAR, A.; HOU, D.; BHASKAR, T.; MAŠEK, O. Advances in algal biochar: Production, characterization and applications. **Bioresource Technology**, v. 317, p. 123982–123982, 2020.

PALUMBO, A. W.; BARTEL, C. J.; SORLI, J. C.; WEIMER, A. W. Characterization of products derived from the high temperature flash pyrolysis of microalgae and rice hulls. **Chemical Engineering Science**, v. 196, p. 527–537, 2019.

PLÁCIDO, J.; BUSTAMANTE-LÓPEZ, S.; MEISSNER, K. E.; KELLY, D. E.; KELLY, S. L. Microalgae biochar-derived carbon dots and their application in heavy metal sensing in aqueous systems. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 531–539, 2019.

PREMARATHNA, K. S. D.; RAJAPAKSHA, A. U.; SARKAR, B.; KWON, E. E.;

BHATNAGAR, A.; OK, Y. S.; VITHANAGE, M. Biochar-based engineered composites for sorptive decontamination of water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 372, p. 536–550, 2019.

QI, Q.; SUN, C.; ZHANG, J.; HE, Y.; TONG, Y. W. Internal enhancement mechanism of biochar with graphene structure in anaerobic digestion: The bioavailability of trace elements and potential direct interspecies electron transfer. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126833, 2021.

RYU, Y. J.; KIM, Z. H.; LEE, S. G.; YANG, J. H.; SHIN, H. Y.; LEE, C. G. Development of carbon-based solid acid catalysts using a lipid-extracted alga, *Dunaliella tertiolecta*, for esterification. **Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 28, n. 5, p. 732–738, 2018.

SARKAR, O.; AGARWAL, M.; KUMAR, A. N.; MOHAN, S. V. Retrofitting heterotrophically cultivated algae biomass as pyrolytic feedstock for biogas, bio-char and bio-oil production encompassing biorefinery. **Bioresource Technology**, v. 178, p. 132–138, 2015.

SU, M. H.; AZWAR, E.; YANG, Y.; SONNE, C.; YEK, P. N. Y.; LIEW, R. K.; LAM, S. S. Simultaneous removal of toxic ammonia and lettuce cultivation in aquaponic system using microwave pyrolysis biochar. **Journal of Hazardous Materials**, v. 396, p. 122610, 2020.

SUANON, F.; TANG, L.; SHENG, H.; FU, Y.; XIANG, L.; WANG, Z.; SHAO, X.; MAMA, D.; JIANG, X.; WANG, F. Organochlorine pesticides contaminated soil decontamination using TritonX-100-enhanced advanced oxidation under electrokinetic remediation. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122388, 2020.

TALAGHAT, M.; MOKHTARI, S.; SAADAT, M. Modeling and optimization of biodiesel production from microalgae in a batch reactor. **Fuel**, v. 280, p. 118578, 2020.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy**, v. 55, p. 467–481, 2016.

ULLAH, S.; HAIDAR, A.; HOOLE, P.; ZEN, H.; AHFOCK, T. The current state of distributed renewable generation, challenges of interconnection and opportunities for energy conversion based DC microgrids. **Journal of Cleaner Production**, v. 273, p. 122777, 2020.

VO, H. N. P.; NGO, H. H.; GUO, W.; NGUYEN, K. H.; CHANG, S. W.; NGUYEN, D. D.; LIU, Y.; LIU, Y.; DING, A.; BUI, X. T. Micropollutants cometabolism of microalgae for wastewater remediation: Effect of carbon sources to cometabolism and degradation products. **Water Research**, v. 183, p. 115974, 2020.

WANG, K.; BROWN, R. C.; HOMSY, S.; MARTINEZ, L.; SIDHU, S. S. Fast pyrolysis of microalgae remnants in a fluidized bed reactor for bio-oil and biochar production. **Bioresource Technology**, v. 127, p. 494–499, 2013.

WANG, C.; LUO, Z.; LI, S.; ZHU, X. Coupling effect of condensing temperature and residence time on bio-oil component enrichment during the condensation of biomass pyrolysis

vapors. **Fuel**, v. 274, p. 117861, 2020.

WARRIER, S. B.; KHARKAR, P. S. A coumarin based chemosensor for selective determination of Cu (II) ions based on fluorescence quenching. **Journal of Luminescence**, v. 199, p. 407–415, 2018.

XIANG, W.; ZHANG, X.; CHEN, K.; FANG, J.; HE, F.; HU, X.; TSANG, D. C. W.; OK, Y. S.; GAO, B. Enhanced adsorption performance and governing mechanisms of ball-milled biochar for the removal of volatile organic compounds (VOCs). **Chemical Engineering Journal**, v. 385, p. 123842, 2020.

XIONG, S.; ZHUO, J.; ZHANG, B.; YAO, Q. Effect of moisture content on the characterization of products from the pyrolysis of sewage sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 104, p. 632–639, 2013.

YANG, C.; LI, R.; ZHANG, B.; QIU, Q.; WANG, B.; YANG, H.; DING, Y.; WANG, C. Pyrolysis of microalgae: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 186, p. 53–72, 2019.

YU, K. L.; LAU, B. F.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; LING, T. C.; CHEN, W. H.; NG, E. P.; CHANG, J. S. Recent developments on algal biochar production and characterization. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 2–11, 2017a.

YU, K. L.; SHOW, P. L.; ONG, H. C.; LING, T. C.; CHI-WEI LAN, J.; CHEN, W. H.; CHANG J. S. Microalgae from wastewater treatment to biochar – Feedstock preparation and conversion technologies. **Energy Conversion and Management**, v. 150, p. 1–13, 2017b.

YUAN, Y.; BOLAN, N.; PRÉVOTEAU, A.; VITHANAGE, M.; BISWAS, J. K.; OK, Y. S.; WANG, H. Applications of biochar in redox-mediated reactions. **Bioresource Technology**, v. 246, p. 271–281, 2017.

ZHANG, Z.; DONG, X.; WANG, S.; PU, X. Benefits of organic manure combined with biochar amendments to cotton root growth and yield under continuous cropping systems in Xinjiang, China. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1–10, 2020.

ZHENG, H.; GUO, W.; LI, S.; CHEN, Y.; WU, Q.; FENG, X.; YIN, R.; HO, S. H.; REN, N.; CHANG, J. S. Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: analysis of high adsorption capacity and mechanism. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1456–1464, 2017.

Artigo

“Produção de *biochar* microalgal para remoção de turbidez da água”

## RESUMO

A distribuição de água potável confere um sério problema a ser enfrentado mundialmente. O desenvolvimento industrial tem como consequência a contaminação de corpos d'água, aumentando a turbidez da água. Alta concentração de material em suspensão é encontrado nos lagos e rios, afetando diretamente a qualidade da água. Uma parcela da população acaba tendo apenas essas águas contaminadas como recurso e os produtos químicos utilizados para o tratamento são muito onerosos. O *biochar* é um adsorvente rico em carbono que surge como uma alternativa com boa relação custo-benefício para o tratamento de água. Diante desse problema ambiental e social este trabalho visa desenvolver um filtro composto por *biochar* de biomassa microalgal de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., separadamente, para remoção da turbidez da água. O *biochar* foi produzido em diferentes condições de pirólise de acordo com delineamento central 2<sup>2</sup> variando temperatura (300, 450 e 600 °C) e tempo de residência (30, 75 e 120 min). O *biochar* foi caracterizado quanto ao teor de cinzas, umidade, rendimento, densidade, diâmetro de partícula, morfologia da superfície, difração de raio-X e grupos funcionais. Um filtro foi desenvolvido com o *biochar* produzido nas condições experimentais e foi avaliado quanto a remoção de turbidez da água bruta, coletada no canal São Gonçalo, Rio Grande, RS/Brasil. A maior eficiência de remoção de turbidez da água bruta foi para o *biochar* obtido na condição de 600 °C e 120 min com biomassa de *Chlorella sorokiniana* (65,2%) e na condição de 600 °C e 30 min com biomassa de *Spirulina* sp. (67,4%). O resultado obtido foi associado a maior porosidade e teor de cinzas. O pH da água filtrada também foi avaliado, e se manteve dentro da faixa de aceitação para água potável. O *biochar* de *Spirulina* sp. foi o mais eficiente para remover a turbidez da água indicando mais um potencial bioproduto para agregar valor na biorrefinaria de microalgas. O sistema desenvolvido pode ser utilizado associado a outras operações unitárias, reduzindo o custo do processo e diminuindo etapas. Além disso, pode ser utilizado como um tratamento prévio nas regiões onde água é consumida sem nenhum tratamento.

Palavras-chave: Adsorvente, *Chlorella*, Contaminantes, *Spirulina*.

## ABSTRACT

The distribution of potable water represent a serious problem to be faced across the globe. The industrial development has as consequence of contaminating bodies of water, increasing the turbidity of the water. High concentration of suspended material is found in lakes and rivers, affecting the quality of the water. A portion of the population ends up having only these contaminated waters as a resource and the chemicals used for treatment are very expensive. Biochar is a carbon-rich adsorbent that emerges as a cost-effective alternative for water treatment. In the faced of this environmental and social problem, this study aims to develop a filter composed of microalgal biomass biochar of *Chlorella sorokiniana* and *Spirulina* sp., separately, to remove water turbidity. The biochar was produced under different pyrolysis conditions according to a 2<sup>2</sup> central design varying temperature (300, 450 and 600 ° C) and residence time (30, 75 and 120 min). The biochar was characterized in terms of ash content, humidity, yield, density, particle diameter, surface morphology, X-ray diffraction and functional groups. A filter was developed with the biochar produced under the experimental conditions and was evaluated for the removal of turbidity from the raw water, collected in the São Gonçalo channel, Rio Grande, RS/Brazil. The highest efficiency of removing turbidity from raw water was for the biochar obtained in the condition of 600 ° C and 120 min with *Chlorella sorokiniana* biomass (65.2%) and in the condition of 600 ° C and 30 min with biomass of *Spirulina* sp. (67.4%). The result obtained was associated with greater porosity and ash content. The pH of the filtered water was also evaluated, and remained within the acceptance range for drinking water. The biochar of *Spirulina* sp. was the most efficient to remove turbidity from the water, indicating another potential bioproduct to add value in the microalgae biorefinery. The developed system can be used associated with other unit operations, reducing steps and cost of the process. Furthermore, it can be used as a previous treatment in regions where water is consumed without any treatment.

Keywords: Adsorbent, *Chlorella*, Contaminants, *Spirulina*.

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo está enfrentando sérios problemas de seca, considerada uma crise mundial, que afeta diretamente a oferta desse recurso. A alta demanda de água potável está associada a um custo mais elevado de fornecimento, quando este recurso deveria ser de acesso gratuito a toda população mundial. Os processos envolvidos nas estações de tratamento de água potável consistem geralmente em coagulação, floculação, sedimentação, filtração e desinfecção. Além do custo envolvido nessas etapas ainda há a necessidade da utilização de métodos analíticos muito caros para quantificar a presença de contaminantes (MAGUBANE et al., 2019).

O direito à água potável e saneamento foram reconhecidos pelas Nações Unidas em 2010 como um direito humano. Entretanto, a distribuição de água no Brasil ainda não é igualitária e não atinge toda população. Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento, no diagnóstico de serviços de água e esgoto referente ao ano de 2019, 50 milhões de brasileiros não tem acesso ao abastecimento de água e 110 milhões de brasileiros não tem acesso ao saneamento básico, representando aproximadamente 20 e 50% da população respectivamente. A divisão do abastecimento de água no Brasil é ainda mais preocupante, sendo a região Norte a mais afetada do país, 43% da população dessa região não recebem esse recurso. Esse número é reduzido para 26, 8,9, 9,5, 10,3% nas regiões Nordeste, Sudeste, Sul e Centro-Oeste, respectivamente. Destacando assim, a má distribuição de água potável em regiões que não possuem a mesma urbanização (BRASIL, 2020).

A degradação dos ambientes aquáticos está acelerando cada vez mais como resultado do desenvolvimento econômico e das atividades antrópicas. A deterioração da qualidade da água está relacionada com a variedade de poluentes (metais pesados, matéria orgânica, nutrientes e fármacos) que são depositados em corpos hídricos por meio de efluentes de águas residuais e escoamento de águas pluviais. Como consequência, é possível destacar a ameaça à segurança desse recurso, bem como a saúde ecológica (GUO et al., 2021).

A contaminação desses ambientes acarreta na elevação da concentração de sólidos suspensos aumentando a turbidez de lagos e rios que são utilizados para o abastecimento de água (EZEMAGU et al., 2021). A turbidez da água é causada pela suspensão de partículas sólidas e é um dos principais parâmetros que afeta a qualidade da água. Portanto, é de extrema importância reduzir a turbidez da água, especialmente para melhorar a qualidade da água encontrada em lagos e rios, devido à processos de industrialização e urbanização. Os métodos

mais comuns para remover a turbidez da água são a adição de coagulantes e floculantes. Entretanto, esses produtos são muito onerosos para países em desenvolvimento. Além disso, o impacto de uso de produtos químicos é mais um agravante no cenário ambiental (BIRHANU; LETA, 2021).

Portanto, é imprescindível que tecnologias de tratamento de água com boa relação custo-benefício sejam estudadas, com o foco em implementar esses sistemas para que possam ser utilizadas em regiões onde o acesso a água potável ainda é escasso. Novas tecnologias baseadas em sustentabilidade para remediação ambiental estão sendo estudadas a fim de unir considerações técnicas, ambientais, econômicas e sociais. O *biochar*, proveniente especialmente de resíduos, é considerado de baixo custo e eficiente para o tratamento de diferentes poluentes orgânicos e inorgânicos. O *biochar* é um sólido composto, basicamente, por carbono, com elevada área superficial e porosidade que o tornam um produto utilizado em diversas aplicações ambientais. Sua principal característica é o poder adsorvente que possibilita sua aplicação na remoção de contaminantes e tratamento de água (KAMALI et al., 2021).

As microalgas se destacam como matéria-prima para a produção de *biochar* pela sua capacidade de serem empregadas no contexto de biorrefinaria, devido a presença de biomoléculas na sua biomassa, como proteínas, carboidratos e lipídeos (CHOI et al., 2020). As microalgas podem ser obtidas a partir do tratamento de águas residuais, posteriormente utilizadas para produção de biocombustíveis e ainda serem utilizadas para produção de *biochar*. Portanto, o uso de microalgas como matéria-prima da pirólise pode ser uma alternativa de baixo custo para a produção de moléculas de alto valor energético (AMIN; CHETPATTANANONDH, 2019).

Diante da necessidade de tratamentos de água alternativos e do potencial do uso de microalgal no contexto de biorrefinaria, este trabalho visa desenvolver um filtro composto por *biochar* de biomassa microalgal de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. para remoção da turbidez da água.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 OBTENÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

As microalgas utilizadas para a produção de *biochar* foram *Chlorella sorokiniana*, adquirida em pó da empresa Paversul - Taiwan *Chlorella* Manufacturing. Co., situada na cidade de Flores da Cunha - RS/Brasil e a microalga *Spirulina* sp., adquirida em pó da empresa Mundo Cerealista Comércio de Alimentos, situada na cidade de São Paulo – SP/Brasil.

### 2.2 PRODUÇÃO DO *BIOCHAR*

O *biochar* foi produzido a partir da biomassa microalgal de *Chlorella Sorokiniana* e *Spirulina* sp., independentemente. As amostras foram acondicionadas em cadinhos de porcelana com tampa, para limitar a disponibilidade de oxigênio, e submetidos ao processo de pirólise lenta em mufla, com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>. A produção de *biochar* a partir de cada microalga foi realizada de acordo com o delineamento central 2<sup>2</sup> com tréplica no ponto central (Tabela 1). As variáveis independentes dos experimentos foram temperatura (300, 450 e 600 °C) e tempos de residência (30, 75 e 120 min) (ASHOKKUMAR et al., 2019; SATO et al., 2019; ZHENG et al., 2017). A variável resposta (dependente) do planejamento experimental foi a eficiência de remoção da turbidez.

**Tabela 1** – Delineamento central 2<sup>2</sup> com tréplica do ponto central para produção de *biochar*

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)
1	-1(300)	-1(30)
2	+1(600)	-1(30)
3	-1(300)	+1(120)
4	+1(600)	+1(120)
5	0(450)	0(75)
6	0(450)	0(75)
7	0(450)	0(75)

Após o processo de pirólise as amostras foram maceradas em gral e pistilo para atingir diâmetro de partícula de aproximadamente 0,2 mm (ASHOKKUMAR et al., 2019), para serem caracterizadas e utilizadas como leito filtrante dos experimentos de tratamento de água. O rendimento de *biochar* foi calculado de acordo com a equação (1), a partir da razão entre a massa de *biochar* ( $W_f$ ) produzido e a massa de matéria-prima seca utilizada ( $W_o$ ).

$$\text{Rendimento } biochar (\%) = \frac{w_f}{w_o} \times 100 \quad (1)$$

### 2.3 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA E DO *BIOCHAR*

As biomassas microalgais foram caracterizadas quanto ao teor de cinzas (AOAC, 2000) e umidade (AOAC, 2000).

A morfologia da superfície do *biochar* foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JSM-6610 LV, JEOL, Japan) com voltagem de aceleração de 15 kV. As imagens foram obtidas nas ampliações de 200 x. Os grupos funcionais presentes na composição do *biochar* foram determinados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A cristalinidade do *biochar* foi determinada em difratômetro de raio-X, sob tensão de 40 kV e corrente de operação de 40 mA, em faixa de varredura de  $2\theta$ , de 10 a 90° com passo de 0,05° s<sup>-1</sup>.

O *biochar* também foi analisado quanto ao teor de cinzas (AOAC, 2000) e umidade (AOAC, 2000). Após a moagem, o *biochar* foi submetido ao método do peneiramento para determinar o diâmetro médio das partículas a partir do diâmetro médio de Sauter, segundo a equação (2). A densidade de partículas foi determinada por picnômetro e o peneiramento foi realizado utilizando peneiras da série Tyler com mesh de 14, 32, 115, 270 e 400.

$$D_s = \frac{1}{\sum \left( \frac{\Delta x_i}{D_{mi}} \right)} \quad (2)$$

Onde:

$D_s$  = Diâmetro médio de Sauter;

$\Delta x_i$  = Fração mássica, razão entre a massa retida na peneira e a massa total da amostra;

$Dm_i$  = Diâmetro médio, média aritmética da abertura da referida peneira e a imediatamente superior.

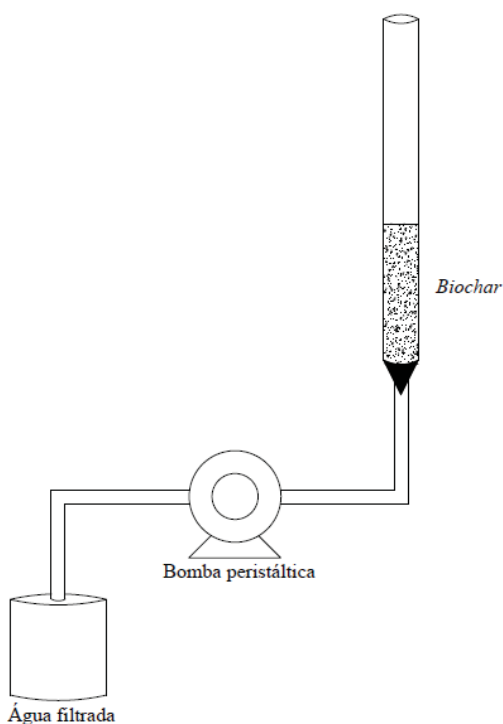
## 2.4 OBTENÇÃO DA ÁGUA BRUTA

As amostras de água bruta foram provenientes do canal São Gonçalo, corpo d'água que liga a Lagoa Mirim à Laguna dos Patos no estado do Rio Grande do Sul, Brasil. As amostras foram cedidas pela Estação de Tratamento de Água da CORSAN em Rio Grande - RS, que utiliza essa água para o abastecimento da cidade.

## 2.5 ESTRUTURA DO FILTRO

O sistema de filtração (Figura 1) foi construído a partir de uma bureta de 50 mL com diâmetro de 0,01 m e 0,09 m de camada filtrante (BAZANA, 2014). A bureta foi conectada a uma bomba peristáltica. Abaixo do leito filtrante foi colocado um material esponjoso de poliuretano de 0,01 m<sup>2</sup> com a função de reter as partículas sólidas do *biochar*. A amostra de água bruta foi inserida na parte superior da bureta, e pela ação da bomba, passou pelo leito filtrante até o reservatório de água tratada. Antes da utilização, o *biochar* foi lavado com 500 mL de água destilada para retirada do carbono residual. A filtração e lavagem foram realizadas utilizando o *biochar* produzido em cada uma das condições do planejamento experimental, para cada microalga, independentemente.

**Figura 1** – Esquema do sistema de filtração desenvolvido



## 2.6 ANÁLISE DA ÁGUA

As análises na água, antes e depois do tratamento, foram realizadas quanto ao teor de turbidez, por turbidímetro (Thermo Orion, AQ2010) e pH, por pHmetro (Quimis Q400HM) das amostras e comparadas com os padrões estabelecidos pela Portaria de Consolidação N° 5 do Ministério da Saúde do Brasil (BRASIL, 2017).

Os resultados de eficiência de remoção da turbidez, equação (3), foram obtidos a partir da análise de turbidez nas amostras de água bruta e água filtrada e comparadas entre o *biochar* produzido em cada uma das condições e entre cada microalga.

$$\eta = \frac{(T1-T2)}{T1} \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$\eta$  = Eficiência de remoção de turbidez (%);

T1 = Turbidez inicial da água bruta;

T2 = Turbidez final da água filtrada.

## 2.7 ANÁLISE ESTATÍSTICA

O efeito das variáveis independentes, temperatura e tempo de residência, foram avaliadas por meio de análise de variância e coeficiente de regressão com 95% de confiança.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR

Ao considerar as variáveis estudadas, temperatura e tempo de residência, foi possível identificar os efeitos na caracterização do *biochar* (Tabela 2). Os valores de temperaturas e tempos de residências superiores influenciaram negativamente no rendimento do *biochar* (redução de aproximadamente 65%). Em contrapartida, o teor de cinzas apresentou comportamento inverso, uma vez que maiores temperaturas e tempos de residências apresentaram maiores concentrações de cinzas no *biochar* (aumento de aproximadamente 73%). De acordo com a literatura os comportamentos obtidos acontecem devido às condições mais severas de temperatura e tempo de residência, que implicam na maior liberação de gases e líquidos, diminuindo o rendimento e aumentando a concentração de cinzas (SATO et al., 2019). Amin, Chetpattananondh e Khan (2020), produziram *biochar* a partir de *Chlorella* sp. em diferentes temperaturas durante 60 min e observaram o mesmo efeito de redução do rendimento de 45% (450 °C) para 39% (550 °C) e então 34% (650 °C). Os autores atribuíram esse efeito à liberação da fração volátil.

Choi et al. (2020) produziram *biochar* a partir de *Spirulina* sp. em diferentes temperaturas e também identificaram o aumento da concentração de cinzas com o aumento da temperatura, devido a condensação de mineiras, como o nitrogênio, fósforo, potássio e cálcio. Segundo este estudo o aumento foi de 10 x na maior temperatura (750 °C) comparado com a menor temperatura de produção (350 °C). Amin, Chetpattananondh e Khan (2020) obtiveram 56,5% (550 °C) e 63% (650%) de cinzas no *biochar* produzido a partir de *Chlorella* sp., o aumento do teor de cinzas se dá devido à formação de cinzas mineiras remanescentes após a carbonização do *biochar*. Devido ao elevado valor de cinzas, o *biochar* produzido a partir de temperaturas elevadas apresentou característica alcalina, podendo facilitar a precipitação de metais pesados do solo. Isso acontece porque os sais alcalinos nas cinzas são resultado da decomposição de ácidos orgânicos e carbonatos (AMIN; CHETPATTANANONDH; KHAN, 2020). Essa é uma característica favorável para a aplicação no tratamento de remoção da turbidez de água, a precipitação de metais devido a alcalinidade no *biochar* pode diminuir a turbidez da água filtrada.

O *biochar* proveniente de algas e microalgas tem como característica alto teor de cinzas, quando comparado ao *biochar* produzido de materiais lignocelulósicos. Isso acontece devido à alta concentração de minerais na biomassa de microalgas e algas (SANTHAKUMARAN; AYYAPPAN; RAY, 2020). Essa característica pode fazer com que a capacidade de adsorção do *biochar* seja melhorada (AMIN; CHETPATTANANONDH; KHAN, 2020). Puppa et al. (2020) produziram *biochar* a partir de madeira, biomassa lignocelulósica mais utilizada para a produção de *biochar*. O teor de cinzas obtido com esta matéria-prima foi 5,6% (750 °C), o que comprova que o *biochar* de microalgas apresenta maior teor de cinzas e vai de acordo com os resultados obtidos no presente trabalho. Na maior temperatura e tempo de residência (600 °C e 120 min) foi obtido 25,3 e 33,5% de cinzas para *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., respectivamente.

A umidade da matéria-prima é um fator importante para a eficiência energética do processo. Segundo o estudo de Adamczyk e Sajdak (2018), a utilização de biomassa de microalgas secas, com um teor de aproximadamente 5% de umidade, pode maximizar o rendimento das frações sólidas e líquidas. A umidade da biomassa microalgal obtida foi 2,93 e 4,86% para *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., respectivamente. A umidade média remanescente no *biochar* produzido foi 1,43 e 0,90% para *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., resultado que vai de acordo com o trabalho de Ashokkumar et al. (2019) que obteve 2% de umidade para o *biochar* de *Chlorella* sp. produzido a 400 °C.

A densidade das partículas aumentou de 0,47 g cm<sup>-3</sup> (300 °C, 30 min) para 0,96 g cm<sup>-3</sup> (600 °C, 30 min) e 0,99 g cm<sup>-3</sup> (450 °C, 75 min) para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana*. Para o *biochar* de *Spirulina* sp., houve um aumento de 0,72 g cm<sup>-3</sup> (300 °C, 120 min) para 1,13 g cm<sup>-3</sup> (600 °C, 120 min) e 1,54 g cm<sup>-3</sup> (450 °C, 75 min). Segundo Sato (2019) o aumento da densidade das partículas com o aumento da temperatura está relacionado com o avanço do processo de grafitização, o rearranjo das estruturas grafitadas e sua maior ordenação espacial resultam em densidades mais altas.

O diâmetro médio das partículas de *biochar* foi 0,22 e 0,27 mm para *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., respectivamente, mostrando que o processo de maceração foi homogêneo em todas as condições e entre as matérias-primas. O processo de redução de partículas, moagem, resulta em uma superfície melhorada, com alta área superficial e volume de poros, e assim as partículas são mais efetivas no processo de adsorção de contaminantes (AMUSAT et al., 2021).

Os parâmetros de pirólise foram os principais responsáveis pela mudança no perfil das análises de caracterização realizadas, indicando que não houve diferenças significativas entre o *biochar* obtido de espécies diferentes de microalgas.

**Tabela 2** - Produção e caracterização do *biochar* obtido a partir de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp

Experimento		Análise				
		Rendimento (%)	Cinzas (%)	Umidade (%)	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )	Diâmetro (mm)
Matéria-prima	C	-	6,30±0,02	2,93±0,44	-	-
	S	-	8,29±0,09	4,86±0,10	-	-
1 (300 °C, 30 min)	C	66,24±6,24	9,13±0,10	0,86±0,08	0,47±0,02	0,15
	S	64,88±5,02	12,35±0,26	0,49±0,52	1,13±0,05	0,25
2 (600 °C, 30 min)	C	25,51±0,94	21,72±0,03	2,91±0,05	0,96±0,22	0,22
	S	25,20±0,67	29,36±0,48	2,37±0,70	1,09±0,03	0,24
3 (300 °C, 120 min)	C	59,61±3,73	9,80±0,15	1,23±0,11	0,41±0,04	0,19
	S	57,73±3,89	14,11±0,11	0,35±0,50	0,72±0,07	0,27
4 (600 °C, 120 min)	C	22,09±1,00	25,30±0,79	1,97±0,26	0,99±0,02	0,21
	S	21,28±1,06	33,54±0,32	2,00±0,86	1,13±0,22	0,23
5 (450 °C, 75 min)	C	32,50±2,51	18,48±0,41	0,82±0,16	0,99±0,15	0,28
	S	30,72±2,25	25,95±0,03	0,51±0,26	1,37±0,24	0,30
6 (450 °C, 75 min)	C	32,19±2,07	18,22±0,25	1,11±0,18	1,05±0,09	0,25
	S	31,57±2,00	25,29±0,79	0,25±0,13	1,55±0,02	0,31
7 (450 °C, 75 min)	C	31,30±1,74	19,00±0,10	1,12±0,16	0,93±0,04	0,23
	S	30,36±1,95	26,02±0,27	0,28±0,24	1,71±0,04	0,30

C=*Chlorella sorokiniana* e S=*Spirulina* sp.

## 3.2 MORFOLOGIA DO BIOCHAR

### 3.2.1 Morfologia da superfície

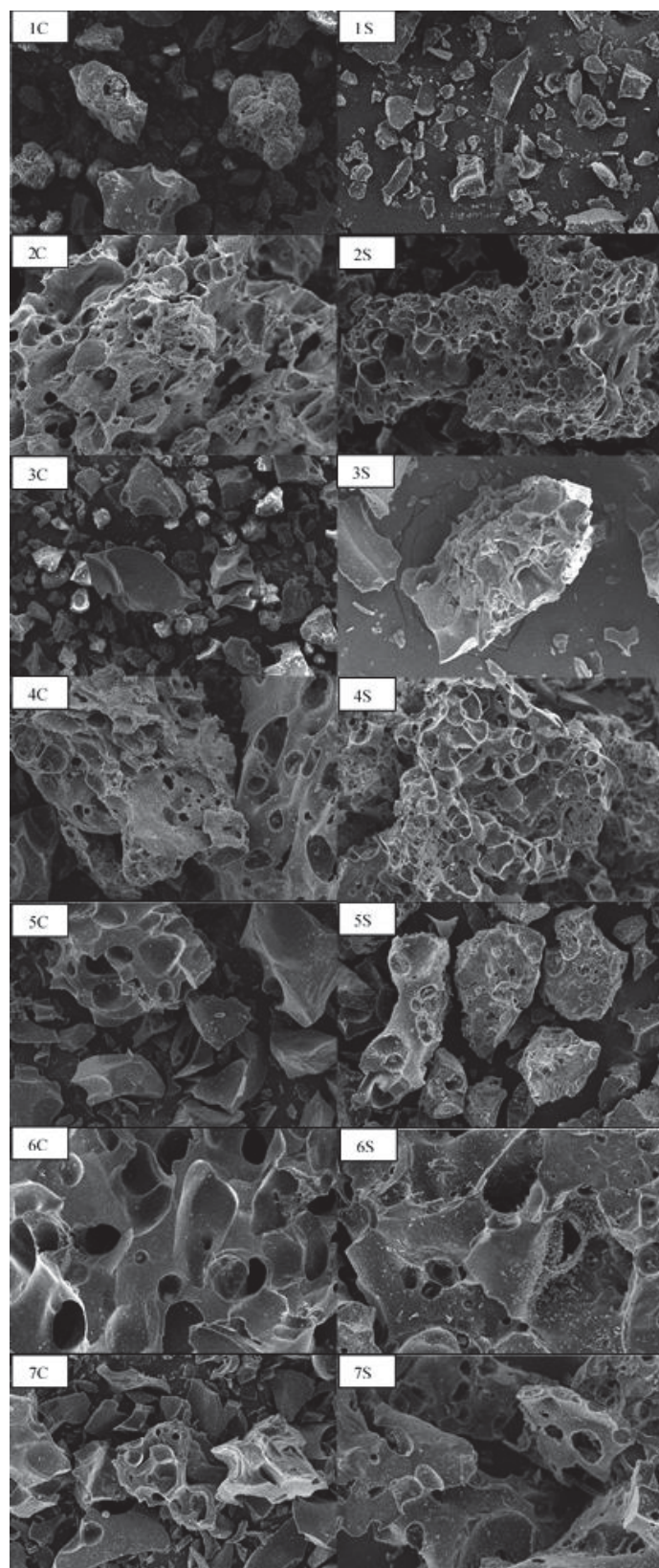
A morfologia da superfície do *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. podem ser observadas na Figura 2. Nota-se que para o experimento 2 e 4, com temperatura

de 600 °C, o *biochar* produzido apresenta estruturas porosas bem definidas, enquanto os experimentos 1 e 2, com temperatura de 300 °C, essas estruturas não são encontradas, caracterizando um material não poroso. Nos experimentos 5, 6 e 7, com temperatura de 450 °C, a estrutura porosa também foi identificada, porém, não tão desenvolvida como nos experimentos na temperatura de 600 °C. Portanto, é possível observar que o aumento da temperatura resultou em uma estrutura com maior porosidade, sendo apresentado tanto para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* quanto para o *biochar* de *Spirulina* sp.

Choi et al. (2020) observaram estrutura porosa mais definida para o *biochar* de *Spirulina* sp. produzido a 750 °C, quando comparado as temperaturas de 350 e 550 °C. Amin, Chetpattananondh e Khan (2020) obtiveram *biochar* de *Chlorella* sp. com poros mais largos, aleatórios e mais desenvolvidos na temperatura de 550 °C, em comparação às temperaturas de 450 e 650 °C. Ambos os estudos, a partir da análise de MEV, apresentaram estrutura com porosidade mais definida na faixa de 600 °C, corroborando com o resultado obtido nesse estudo. Entretanto, a partir das micrografias obtidas não foi possível identificar diferenças entre o *biochar* produzido da biomassa de *Chlorella sorokiniana* e de *Spirulina* sp.

Segundo Leng et al. (2021) em temperaturas de pirólise abaixo de 400 °C não ocorre a desvolatilização completa dos constituintes voláteis, podendo ocasionar o bloqueio de alguns poros e impedir a formação de novos poros. O aumento da porosidade se inicia na faixa de 400 a 500 °C, conforme a temperatura sobe, os carbonos amorfos se transformam em carbonos cristalinos por condensação e compostos voláteis são removidos, criando regiões esparsas, levando a rachadura do material e assim gerando mais poros (LENG et al., 2021). Assim, é possível explicar o aumento na porosidade do material, iniciando em 450 °C e atingindo uma estrutura porosa mais desenvolvida em 600 °C.

**Figura 2** - Microscopia eletrônica de varredura da superfície do *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. com aumento de 200 x.



1(300 °C, 30 min), 2 (600 °C, 30 min), 3 (300 °C, 120 min), 4 (600 °C, 120 min), 5, 6 e 7 (450 °C, 75 min), sendo C=*Chlorella sorokiniana* e S=*Spirulina* sp.

### 3.2.2 Padrões de difração de raio-X

Os padrões de difração de raio-X mostraram que para *Chlorella sorokiniana* (Figura 3a e 3b) os experimentos 1 e 3, correspondentes a menor temperatura de pirólise (300 °C,) não apresentaram picos e não houve diferença entre o tempo de residência para essa temperatura. O aumento da temperatura de 300 para 600 °C (experimentos 2 e 4) gerou um pico em aproximadamente  $2\theta=26$ , que foi o mesmo observado na temperatura de 450 °C (experimentos 5, 6 e 7). Amin, Chetpattananondh e Khan (2020) observaram no *biochar* de *Chlorella* sp. o aparecimento do mesmo pico único em  $2\theta=26,6$ , nas temperaturas de pirólise de 450, 550 e 650 °C. O pico corresponde a SiO<sub>2</sub>, estrutura de quartzo de sílica correlacionada com o alto teor de cinzas presentes no *biochar* (AMIN; CHETPATTANANONDH; KHAN, 2020).

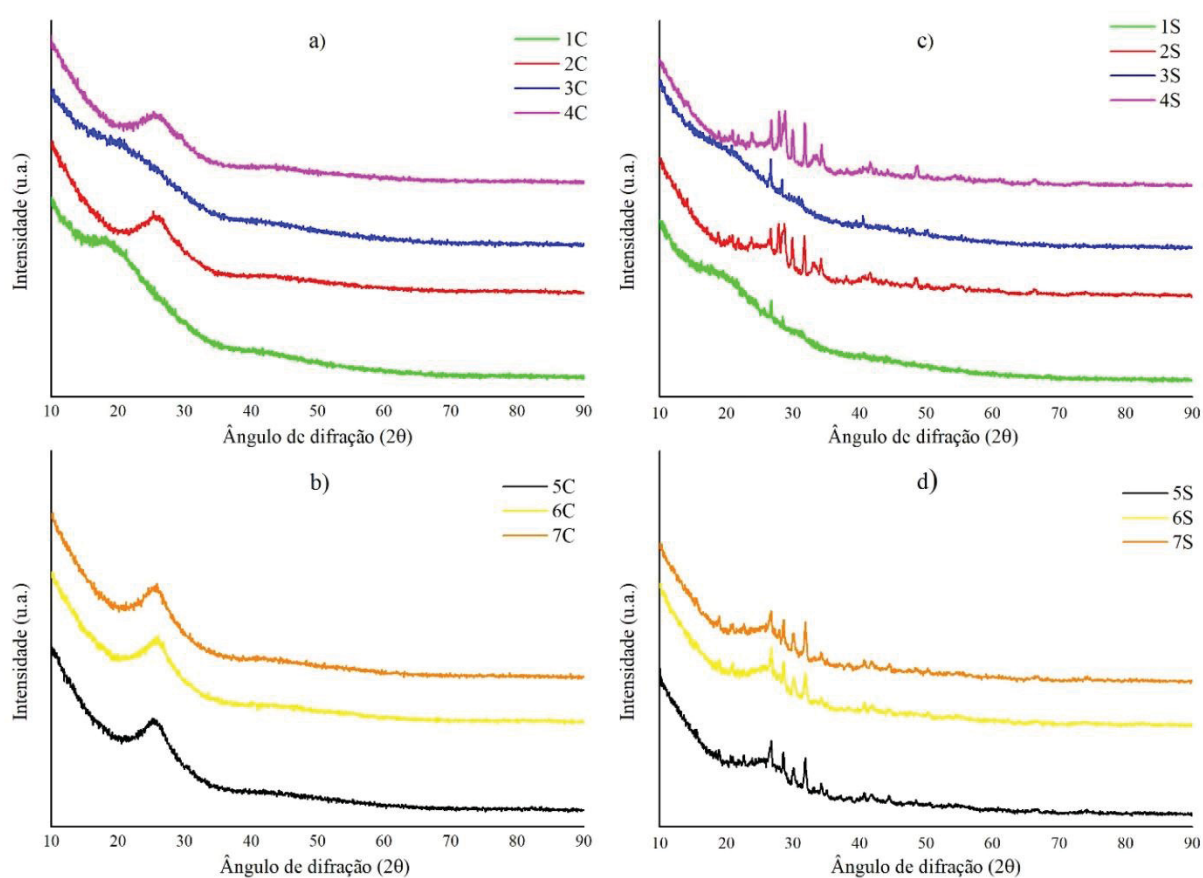
No *biochar* de *Spirulina* sp. (Figura 3c e 3d) os experimentos 1 e 3 (300 °C) não apresentaram picos evidentes, apenas pequenos picos em  $2\theta=26,6$  e  $2\theta=28,3$ , que se tornaram mais desenvolvidos quando ocorreu o aumento da temperatura de pirólise. O aumento da temperatura de 300 para 450 e 600 °C (experimentos 3 e 4) gerou picos em  $2\theta=26,6$ ,  $2\theta=28,3$ ,  $2\theta=28,7$ ,  $2\theta=29,9$  e  $2\theta=31,4$ . Choi et al. (2020) observaram picos semelhantes no *biochar* de *Spirulina* sp. produzido nas temperaturas de 550 e 750 °C. Os picos foram em  $2\theta=26,4$ ,  $2\theta=29,5$  e  $2\theta=31,3$  e são correspondentes a SiO<sub>2</sub>, CaCO<sub>3</sub>, Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, respectivamente. Na temperatura de 350 °C, Choi et al. (2020) relataram o aparecimento de apenas um pico em  $2\theta=26,4$ , correspondente a SiO<sub>2</sub>, assim como observado tanto no *biochar* de *Spirulina* sp. quanto no de *Chlorella sorokiniana*.

Jaiswal et al. (2021) produziram *biochar* de *Chlorella sorokiniana* à 400 °C, antes e depois da extração de lipídeos e obtiveram a evolução de vários picos que correspondem à ampla gama de materiais minerais cristalinos e inorgânicos. O pico mais acentuado foi encontrado em  $2\theta=26,1$ , na biomassa com e sem lipídeos, e foram atribuídos aos planos de indexação de grafite. Também foi encontrado um pico acentuado em  $2\theta=32$  que indica à composição estrutural da clorapatita em microalgas. Os autores relataram a presença de uma série de picos com intensidades baixas em  $2\theta=11,1$ , 21,9, 28,4, 33,1, 40,1 e 46,8 e foram atribuídos a apofilita, coquimbita, gibbsita, clorita, barita, hidrobiotita, respectivamente (JAISWAL et al., 2021).

O aparecimento de maior número de picos no difratograma do *biochar* derivado de *Spirulina* sp., comparado ao difratograma do *biochar* de *Chlorella sorokiniana* pode ser explicado pelo alto teor de cinzas que o *biochar* de *Spirulina* sp. apresentou. Li et al.

(2019) produziram *biochar* de madeira de pinho e encontraram cálcio na sua superfície, assim como encontrado neste trabalho no *biochar* de *Spirulina* sp., indicando que as cinzas da matéria-prima devem ser compostas principalmente de sais de cálcio. Além disso, segundo Saka, Kaya e Bekirogullari (2020) a ausência de picos acentuados, conforme encontrado na Figura 3, são característicos do carbono, está relacionada com a estrutura amorfa.

**Figura 3** - Difração de raio-X do *biochar* derivado de (a e b) *Chlorella sorokiniana* e (c e d) *Spirulina* sp.



Legenda: 1(300 °C, 30 min), 2 (600 °C, 30 min), 3 (300 °C, 120 min), 4 (600 °C, 120 min), 5, 6 e 7 (450 °C, 75 min), sendo C=*Chlorella sorokiniana* e S=*Spirulina* sp.

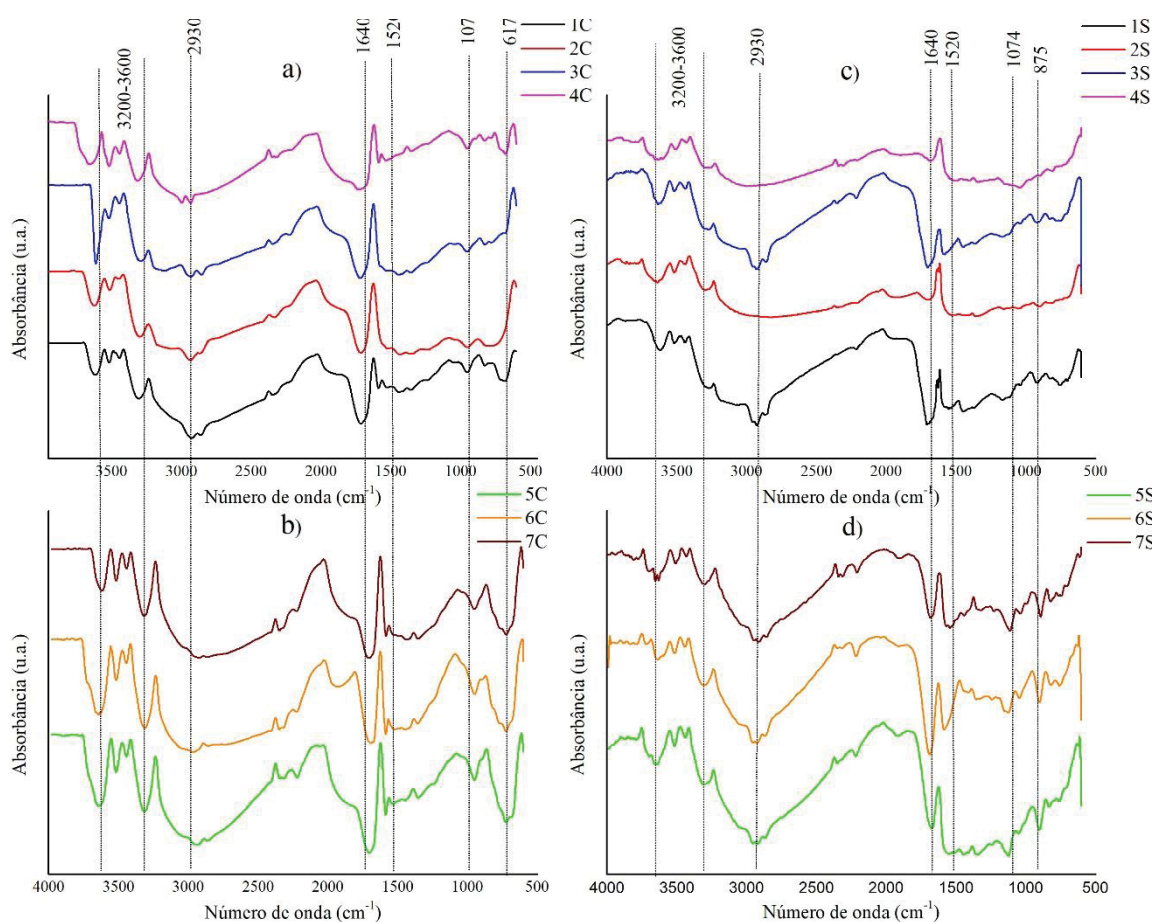
### 3.2.3 Espectros de grupos funcionais

Os espectros de FTIR do *biochar* derivado de *Chlorella sorokiniana* (Figura 4a e 4b) e *Spirulina* sp. (Figura 4c e 4d) apresentaram padrão semelhante entre eles e entre todas as condições estudadas. As principais bandas encontradas foram atribuídas à ligação O-H ( $3200-3600\text{ cm}^{-1}$ ), alongamento  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  ( $2930\text{ cm}^{-1}$ ), ligações C=O e C=C conjugadas aromáticas ( $1640\text{ cm}^{-1}$ ), curvatura N-H e alongamento C-N ( $1520\text{ cm}^{-1}$ ), alongamento C-O ( $1074\text{ cm}^{-1}$ ), alongamento C-H ( $875\text{ cm}^{-1}$ ) e ao alongamento S-S ( $617\text{ cm}^{-1}$ ) (AMIN; CHETPATTANANONDH; KHAN, 2020; BINDA et al., 2020; CHOI et al., 2020).

O efeito da temperatura pode ser observado apenas no *biochar* derivado de *Spirulina* sp. quando a banda de  $2930\text{ cm}^{-1}$  desaparece na temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , experimentos 2 e 4 (Figura 4c). No entanto, as principais bandas foram mantidas em todas as condições. O mesmo foi relatado no estudo de Amin, Chetpattananondh e Khan (2020), que também observou que os grupos hidroxila (OH) podem ser os principais sítios de ligação para metais, devido a maior eletronegatividade do oxigênio, liberando o hidrogênio para formar oxigênio hidrofílico. Os grupos OH e C=O na superfície do *biochar* contribuem para características ácido e base, que favorecem a adsorção de compostos catiônicos e aniônicos (AMIN; CHETPATTANANONDH; KHAN, 2020).

A presença de grupos funcionais carboxílicos no *biochar* indica a capacidade para adsorver íons de metais pesado em superfícies (JAISWAL et al., 2021). Uma característica positiva para o *biochar* produzido neste trabalho, já que as bandas que correspondem as vibrações do alongamento de O-H e C=O foram encontradas com alta intensidade.

**Figura 4** - Espectros de FTIR do *biochar* derivado de (a e b) *Chlorella sorokiniana* e (c e d) *Spirulina* sp.



Legenda: 1(300 °C, 30 min), 2 (600 °C, 30 min), 3 (300 °C, 120 min), 4 (600 °C, 120 min), 5, 6 e 7 (450 °C, 75 min), sendo C=*Chlorella sorokiniana* e S=*Spirulina* sp.

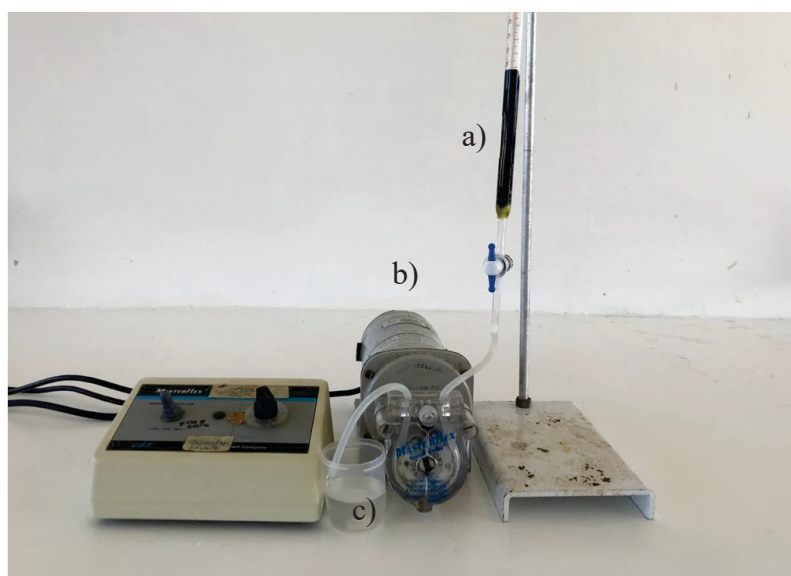
### 3.3 ANÁLISE DA ÁGUA

O tratamento da água bruta foi realizado a fim de obter água com parâmetros próximos a potabilidade. A turbidez é um dos parâmetros mais importantes na qualidade da água e um dos mais afetados pelos processos de industrialização. Portanto, a turbidez e o pH foram as variáveis escolhidas a serem analisadas para definir a melhor condição de pirólise a ser utilizada como leito filtrante. A escolha do leito filtrante mais apropriado se deu a partir da avaliação das respostas obtidas no delineamento central (Tabela 3). O sistema de filtração desenvolvido para remoção de turbidez da água pode ser observado na Figura 5.

**Tabela 3** - Respostas dos parâmetros de turbidez e pH da água filtrada com *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina sp.*

Experimento	Temperatura (°C)	Tempo de residência (min)	Eficiência de remoção de			
			turbidez (%)		pH	
			<i>Chlorella sorokiniana</i>	<i>Spirulina sp.</i>	<i>Chlorella sorokiniana</i>	<i>Spirulina sp.</i>
1	-1(300)	-1(30)	10,87	41,70	7,74	8,48
2	+1(600)	-1(30)	48,60	67,40	7,08	8,35
3	-1(300)	+1(120)	25,99	30,10	7,37	7,92
4	+1(600)	+1(120)	65,20	61,09	6,83	9,30
5	0(450)	0(75)	46,70	45,67	7,28	8,64
6	0(450)	0(75)	35,68	47,14	7,07	8,19
7	0(450)	0(75)	48,60	38,03	7,11	8,60

**Figura 5** - Sistema de filtração desenvolvido com *biochar* (a), bomba peristáltica (b) e recipiente de água filtrada (c)



Segundo a Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde do Brasil a faixa de pH permitida na água potável é de 6,0 a 9,5. O pH da água bruta (7,29) e os valores de pH obtidos em todos os tratamentos e para as duas matérias-primas (Tabela 3) estão dentro do intervalo de pH permitido para água potável.

A água bruta apresentou turbidez de 34 NTU e a partir da Tabela 3 é possível observar que a melhor condição para remoção da turbidez foi o experimento 4 (600 °C e

120 min), para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e o experimento 2 (600 °C e 30 min) para o *biochar* de *Spirulina* sp., com remoção de 65,20 (11,85 NTU) e 67,40% (11,10 NTU) respectivamente. Segundo a Portaria de Consolidação N°5 do Ministério da Saúde a máxima turbidez permitida em água potável é de 5 NTU.

O efeito da temperatura e o tempo de residência foram avaliados por meio de análise de variância e coeficiente de regressão (Tabela 3, 4 e 5). A remoção de turbidez da água foi influenciada positivamente ( $p < 0,05$ ) com o aumento da temperatura, tanto para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* como de *Spirulina* sp. Com o aumento da temperatura de 300 para 600 °C foi alcançado 38,5 e 28,3% de aumento de remoção de turbidez para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e para o *biochar* de *Spirulina* sp.

Com os resultados da análise de variância verificou-se que o F calculado foi maior que o F tabelado para o *biochar* de ambas as microalgas. Além disso, o  $R^2$  foi 0,92 e 0,88 para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp., respectivamente. Esses fatores validam os modelos ( $p < 0,05$ ) e assim foi possível obter as equações que representam a eficiência de remoção de turbidez (%) em relação aos valores de temperatura (T, °C) para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* equação (4) e *Spirulina* sp. equação (5).

$$\eta_{\text{remoção turbidez}} (\%) = 40,23 + 19,24(T) \quad (4)$$

$$\eta_{\text{remoção turbidez}} (\%) = 47,30 + 14,17(T) \quad (5)$$

**Tabela 4** - Coeficiente de regressão do delineamento central 2<sup>2</sup> com réplica no ponto central para filtração com *biochar* de *Chlorella sorokiniana*

Fator	Coeficiente de regressão	Erro padrão	t(3)	p
<b>Interação principal</b>	40,23429	2,75108	14,62491	0,00069
<b>(1) Temperatura (°C)</b>	19,23500	3,63933	5,28531	0,01321
<b>(2) Tempo de residência (min)</b>	7,93000	3,63933	2,17897	0,11746
<b>1 x 2</b>	0,37000	3,63933	0,10167	0,92543

**Tabela 5** - Coeficiente de regressão do delinemaneto central 2<sup>2</sup> com tréplica no ponto central para filtração com *biochar* de *Spirulina* sp.

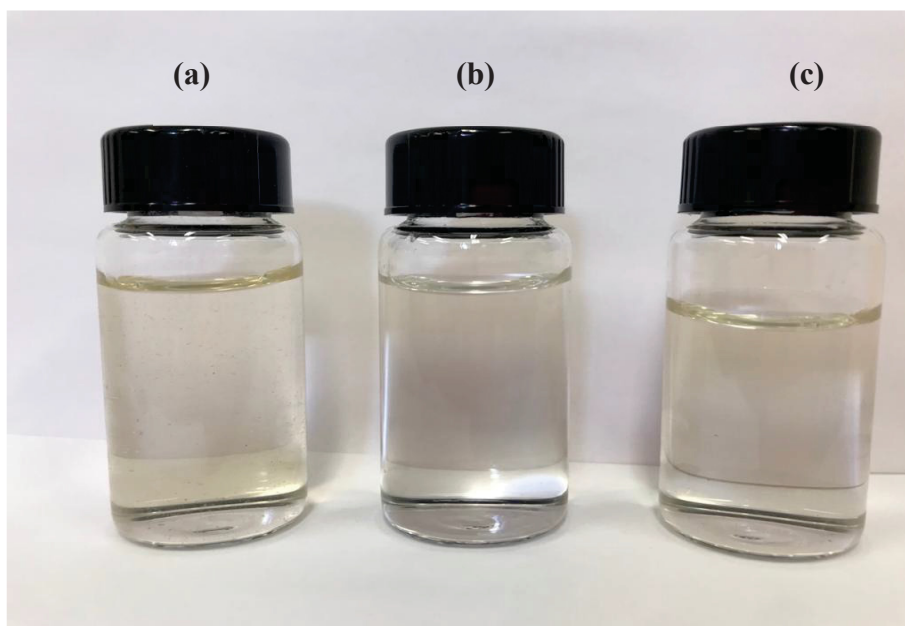
Fator	Coeficiente de	Erro		
	regressão	padrão	t(3)	p
<b>Interação principal</b>	47,30429	2,38410	19,84159	0,00028
<b>(1) Temperatura (°C)</b>	14,17250	3,15386	4,49369	0,02057
<b>(2) Tempo de residência (min)</b>	-4,47750	3,15386	-1,41969	0,25077
<b>1 x 2</b>	1,32250	3,15386	0,41933	0,70319

A partir dos resultados foi possível determinar que quanto maior a temperatura maior a eficiência de remoção de turbidez. O tempo de residência não foi fundamental no processo para remoção de turbidez, assim como nos aspectos da caracterização, apenas a mudança da temperatura resultou em diferenças notáveis. Temperaturas mais altas de pirólise, geralmente, indicam maior capacidade do *biochar* em adsorver compostos, como visto neste trabalho. A partir da caracterização do *biochar* produzido, foi observado que a principal diferença está na porosidade do material e teor de cinzas, entre os produtos obtidos em diferentes temperaturas. Essas características estão relacionadas ao aumento da eficiência de remoção da turbidez em temperaturas mais elevadas. Uma vez que no *biochar* com maior porosidade o material particulado em suspensão no meio foi capturado por adsorção, devido a interação entre as partículas e a superfície dos poros (KHIARI et al., 2020). E também, a característica alcalina obtida do alto teor de cinzas favorece a precipitação de metais e com isso aumenta a adsorção desses compostos (AMIN; CHETPATTANANONDH; KHAN, 2020).

As demais análises indicaram que os grupos funcionais presentes na superfície do material não foram alterados e que houve formação de compostos de cálcio na superfície do *biochar* com o aumento da temperatura. Entretanto, não há indícios na literatura que essa composição tenha alguma relação com a remoção de turbidez.

A partir de uma observação visual foi possível notar que o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* além de ter sido eficiente para remover a turbidez da água, reduziu a coloração da água bruta (Figura 6), obtendo água praticamente translúcida. Na Figura 5 também é possível observar que a amostra de água bruta apresenta sólidos em suspensão e nas amostras filtradas não.

**Figura 6** - Comparação entre a água bruta (a) e as águas filtradas com o *biochar* produzido com biomassa de *Chlorella sorokiniana* na condição de 600 °C e 30 min (b) e *Spirulina* sp. na condição de 600 °C e 120 min (c)



A maior capacidade de adsorção de compostos, geralmente, está relacionada com maiores temperaturas de produção de *biochar*. Choi et al. (2020) estudaram a adsorção de tetraciclina a partir de *biochar* de *Spirulina* sp. e relataram que a maior capacidade de adsorção deste composto foi observada no *biochar* produzido na maior temperatura estudada (750 °C). O aumento da temperatura de pirólise levou a menores relações H/C e O/C e maior área superficial, apresentou maior hidrofobicidade e grupos funcionais que podem estar associados a adsorção de tetraciclina (CHOI et al., 2020). Dias et al. (2019) avaliaram a capacidade de adsorção de cádmio e cobre em meio aquoso a partir de *biochar* de caroço de açaí, castanha do Pará e torta de palmiste. O aumento da temperatura de pirólise de 400 para 700 °C contribuiu para maior adsorção de cádmio e cobre (64% maior) com o *biochar* de torta de palmiste. Os autores justificaram que isso ocorreu devido ao aumento do pH o qual influencia diretamente o processo de adsorção de metais pesados e da maior porosidade na superfície (DIAS et al., 2019). O mesmo padrão foi encontrado no presente trabalho, em que a melhor condição para remoção da turbidez foi encontrada quando o *biochar* obtido na temperatura mais elevada foi utilizado, que apresentou maior porosidade.

O diâmetro de partícula e a altura do leito de filtração exercem influência na remoção de turbidez da água. A remoção de partículas durante a filtração pode ser atribuída ao transporte de material particulado e sólidos suspensos no meio de filtração.

Seguido por sua captura por adsorção, devido ao movimento browniano e interações eletrostáticas entre as partículas e a superfície dos poros (KHIARI et al., 2020).

Khiari et al. (2020) desenvolveram um sistema de filtração com *biochar* obtido partir de bambu para tratar água de aquaponia. Os autores avaliaram o tamanho de partícula (1 a 5 mm) do *biochar* e altura do leito (2,5, 5,0 e 10 cm) na eficiência de remoção da turbidez e identificaram que o uso de *biochar* com partículas mais finas (1 a 3 mm) e maior altura do leito (10 cm) levou a valores de turbidez mais baixos (remoção de 80,66%). Esse estudo indica que as melhores condições encontradas para remoção de turbidez foram de acordo com as utilizadas no presente trabalho, uma vez que foi utilizado altura de leito de 9 cm e o diâmetro da partícula inferior a 1 mm.

Chaukura et al. (2020) também estudaram a filtração de água para remoção de turbidez. Os autores utilizaram *biochar* de argila como leito filtrante e obtiveram 67% de remoção de turbidez (CHAUKURA et al., 2020). O resultado obtido nesse estudo está de acordo com o encontrado no presente trabalho para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* (65,2%) e de *Spirulina* sp. (67,4%).

A turbidez da água filtrada obtida para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e *Spirulina* sp. foi 11,85 e 11,10 NTU, respectivamente. O valor encontrado não está dentro dos parâmetros exigidos para a água potável (5 NTU) conforme a legislação (BRASIL, 2017). Entretanto, temperaturas mais elevadas de pirólise podem ser testadas a fim de aumentar o índice de remoção de turbidez. Além disso, estudos têm sido realizados a partir de um processo híbrido de um sistema integrado entre coagulação-adsorção, para a remoção de material particulado em suspensão (YANG et al., 2021).

Portanto, a utilização de *biochar* microalgal já é um tratamento prévio na água para consumo. Mesmo não obtendo os padrões da legislação para a turbidez o uso de *biochar* microalgal como leito filtrante é um tratamento alternativo promissor para ser implementado em regiões periféricas com escassez de água. Logo, o sistema proposto no presente trabalho pode ser aprimorado para a obtenção de água com melhor qualidade.

#### 4 CONCLUSÃO

O *biochar* microalgal foi eficiente em remover a turbidez da água bruta proveniente do canal São Gonçalo – Rio Grande do Sul/Brasil de 34 NTU para 12 NTU com o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e 11 NTU com o *biochar* de *Spirulina* sp. As melhores condições de pirólise foram obtidas em 600 °C e 120 min para o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e 600 °C e 30 min para o *biochar* de *Spirulina* sp. A temperatura foi a variável significativa do processo para obter maior eficiência de remoção da turbidez. O parâmetro da turbidez chegou próximo ao valor permitido pela legislação. Esse resultado indica que esse método pode ser promissor para ser realizado em regiões periféricas e rurais que não possuem nenhum tipo de tratamento na água, podendo ser combinado com alguma outra etapa de desinfecção.

## REFERÊNCIAS

ADAMCZYK, M.; SAJDAK, M. Pyrolysis Behaviours of Microalgae *Nannochloropsis gaditana*. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 11, p. 2221–2235, 2018.

AMIN, M.; CHETPATTANANONDH, P. Biochar from extracted marine *Chlorella sp.* residue for high efficiency adsorption with ultrasonication to remove Cr(VI), Zn(II) and Ni(II). **Bioresource Technology**, v. 289, p. 121578, 2019.

AMIN, M.; CHETPATTANANONDH, P.; KHAN, M. N. Ultrasound assisted adsorption of reactive dye-145 by biochars from marine *Chlorella sp.* extracted solid waste pyrolyzed at various temperatures. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 6, p. 104403, 2020.

AMUSAT, S. O.; KEBEDE, T. G.; DUBE, S.; NINDI, M. M. Ball-milling synthesis of biochar and biochar-based nanocomposites and prospects for removal of emerging contaminants: A review. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 101993, 2021.

AOAC. Official Methods of Analysis of AOAC International. **Association of Official Analysis Chemists International**, 2000.

ASHOKKUMAR, V.; CHEN, W.; KAMYAB, H.; KUMAR, G.; AL-MUHTASEB, A. H.; NGAMCHARUSSRIVICHAI, C. Cultivation of microalgae *Chlorella sp.* in municipal sewage for biofuel production and utilization of biochar derived from residue for the conversion of hematite iron ore ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) to iron (Fe) – Integrated algal biorefinery. **Energy**, v. 189, p. 116128, 2019.

BAZANA, S. L. **Remoção de metais pesados utilizando carvão ativado para obtenção de água potável**. 2014. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual de Maringá, Maringá.

BINDA, G.; SPANU, D.; BETTINETTI, R.; MAGAGNIN, L.; POZZI, A.; DOSSI, C. Comprehensive comparison of microalgae-derived biochar from different feedstocks: A prospective study for future environmental applications. **Algal Research**, v. 52, p. 102103, 2020.

BIRHANU, Y.; LETA, S. Application of response surface methodology to optimize removal efficiency of water turbidity by low-cost natural coagulant (Odaracha soil) from Saketa District, Ethiopia. **Results in Chemistry**, v. 3, p. 100108, 2021.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 25º **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2019. Brasília: SNS/MDR, 2020. 183 p.: il.

BRASIL, Portaria de Consolidação N. 5, 28 de setembro de 2017. **Sobre a consolidação das normas sobre as ações e os serviços de saúde do Sistema Único de Saúde. Publicada no Diário Oficial da União, Brasília**, v. 28, 2017.

CHAUKURA, N.; CHIWORESO, R.; GWENZI, W.; MOTSA, M. M.; MUNZEIWA, N.; MOYO, W.; CHIKURUNHE, I.; NKAMBULE, T. T. I. A new generation low-cost biochar-clay composite 'biscuit' ceramic filter for point-of-use water treatment. **Applied Clay Science**, v. 185, p. 105409, 2020.

CHOI, Y. K.; CHOI, T. R.; GURAV, R.; BHATIA, S. K.; PARK, Y. L.; KIM, H. J.; KAN, E.; YANG, Y. H. Adsorption behavior of tetracycline onto *Spirulina* sp. (microalgae)-derived biochars produced at different temperatures. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136282, 2020.

DIAS, Y. N.; SOUZA, E. S.; COSTA, H. S. C.; MELO, L. C. A.; PENIDO, S.; AMARANTE, C.B.; TEIXEIRA, O. M. M.; FERNANDES, A. R. Biochar produced from Amazonian agro-industrial wastes: properties and adsorbent potential of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. **Biochar**, v. 1, n. 4, p. 389–400, 2019.

EZEMAGU, I. G.; EJIMOFOR, M. I.; MENKITI, M. C.; NWOBI-OKOYE, G.C. Modeling and optimization of turbidity removal from produced water using response surface methodology and artificial neural network. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 78–88, 2021.

GUO, Q.; BANDALA, E. R.; GOONETILLEKE, A.; HONG, N.; LI, Y.; LIU, A. Application of *Chlorella pyrenoidosa* embedded biochar beads for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, p. 101892, 2021.

JAISWAL, K. K.; KUMAR, V.; VERMA, R.; VERMA, M.; KUMAR, A.; VLASKIN, M. S.; NANDA, M.; KIM, H. Graphitic bio-char and bio-oil synthesis via hydrothermal carbonization-co-liquefaction of microalgae biomass (oiled/de-oiled) and multiple heavy metals remediations. **Journal of Hazardous Materials**, v. 409, p. 124987, 2021.

KAMALI, M.; APPELS, L.; KWON, E. E.; AMINABHAVI, T. M.; DEWIL, R. Biochar in water and wastewater treatment - A sustainability assessment. **Chemical Engineering Journal**, p. 129946, 2021.

KHIARI, Z.; ALKA, K.; KELLOWAY, S.; MASON, B.; SAVIDOV, N. Integration of Biochar Filtration into Aquaponics: Effects on Particle Size Distribution and Turbidity Removal. **Agricultural Water Management**, v. 229, p. 105874, 2020.

LENG, L.; XIONG, Q.; YANG, L.; LI, H.; ZHOU, Y.; ZHANG, W.; JIANG, S.; LI, H.; HUANG, H. An overview on engineering the surface area and porosity of biochar. **Science of the Total Environment**, v. 763, p. 144204, 2021.

LI, C.; ZHU, X.; HE, H.; FANG, Y.; DONG, H.; LU, J.; LI, J.; LI, Y. Adsorption of two antibiotics on biochar prepared in air-containing atmosphere: Influence of biochar porosity and molecular size of antibiotics. **Journal of Molecular Liquids**, v. 274, p. 353–361, 2019.

MAGUBANE, S. E.; NTHORO, S.; SABELA, M.; KANCHI, S.; MLAMBO, M.; ONWUBU, S. C.; MDLULI, P. S.; INAMUDDIN; ASIRI, A. M. Novel on-site residual screening of poly-diallyldimethylammonium chloride in treated potable water using gold nanoparticle based lovibond color filters. **Journal of the Taiwan Institute of**

**Chemical Engineers**, v. 101, p. 159–166, 2019.

PUPPA, L. D.; DUCOUSSO, M.; BATTISSE, N.; DUBOIS, M.; VERNEY, V.; XAVIER, VICENT; DELOR-JESTIN, F. Poplar wood and tea biochars for trichloroethylene remediation in pure water and contaminated groundwater. **Environmental Challenges**, v. 1, p. 100003, 2020.

SAKA, C.; KAYA, M.; BEKIROĞULLARI, M. Spirulina Platensis microalgae strain modified with phosphoric acid as a novel support material for Co–B catalysts: Its application to hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 4, p. 2872–2883, 2020.

SANTHAKUMARAN, P.; AYYAPPAN, S. M.; RAY, J. G. Nutraceutical applications of twenty-five species of rapid-growing green-microalgae as indicated by their antibacterial, antioxidant and mineral content. **Algal Research**, v. 47, n. November 2019, p. 101878, 2020.

SATO, M. K.; LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M. B. F. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158–167, 2019.

YANG, H.; KANG, J. K.; PARK, S. J.; LEE, C. G. Effect of pyrolysis conditions on food waste conversion to biochar as a coagulant aid for wastewater treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 41, p. 102081, 2021.

ZHENG, H.; GUO, W.; LI, S.; CHEN, Y.; WU, Q.; FENG, X.; YIN, R.; HO, S. H.; REN, N.; CHANG, J. S. Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: Analysis of high adsorption capacity and mechanism. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1456–1464, 2017.

## CAPÍTULO IV

## 5 CONCLUSÃO GERAL

O trabalho foi inovador em estudar a remoção de turbidez através do processo de filtração com *biochar* proveniente de microalgas. A utilização de microalgas como matéria-prima para a produção de *biochar* se mostrou eficiente para a remoção de turbidez, alcançando remoção de 65,2 com o *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e 67,4% com o *biochar* de *Spirulina* sp. O *biochar* de *Chlorella sorokiniana* e de *Spirulina* sp. apresentaram alto teor de cinzas, 25,3% e 33,5% respectivamente, apresentando potencial em ser aplicado para correção e fertilidade do solo e adsorção de metais em meio aquoso. Essas características conferem às microalgas a possibilidade de substituir os carvões tradicionais. No contexto de biorrefinaria, a utilização de resíduos de biomassa microalgal para produção de *biochar*, é uma alternativa sustentável eficiente para a obtenção de produtos de alto valor agregado. A composição bioquímica das microalgas favorece a extração de compostos destinados, principalmente, para a produção de biocombustíveis. O resíduo dessas extrações serve como matéria-prima de *biochar*, que como visto pelos resultados apresentados no levantamento bibliográfico, pode ser utilizado para diversas aplicações. A partir da integração desses sistemas, a utilização de microalgas, se torna uma solução sustentável no conceito de biorrefinaria, gerando energia, fertilizantes naturais, adsorventes biológicos, leito filtrante, entre outras aplicações. A biomassa microalgal é uma potencial matéria-prima para ser utilizada em conjunto com produtos químicos para reduzir os gastos e diminuir os impactos ambientais.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar a eficiência de remoção de turbidez em biochar produzido em temperaturas mais elevadas que as estudadas neste trabalho;
- Estudar as condições de filtração, como altura de leito e diâmetro de partículas, a fim de melhorar a eficiência de filtração;
- Analisar os parâmetros físico-químicos e biológicos da água filtrada;
- Aplicar o biochar produzido neste trabalho como fertilizante natural em solos.
- Caracterizar o biochar da melhor condição encontrada quanto ao volume de poros e porosidade total.

## CAPÍTULO V

## REFERÊNCIAS

- ABOULKAS, A.; HAMMANI, H.; ACHABY, M. E.; BILAL, E.; BARAKAT, A.; HARFI, K. E. Valorization of algal waste via pyrolysis in a fixed-bed reactor: Production and characterization of bio-oil and bio-char. **Bioresource Technology**, v. 243, p. 400–408, 2017.
- ADAMCZYK, M.; SAJDAK, M. Pyrolysis Behaviours of Microalgae *Nannochloropsis gaditana*. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 11, p. 2221–2235, 2018.
- AMIN, M.; CHETPATTANANONNDH, P. Biochar from extracted marine *Chlorella sp.* residue for high efficiency adsorption with ultrasonication to remove Cr(VI), Zn(II) and Ni(II). **Bioresource Technology**, v. 289, n. April, p. 121578, 2019.
- ANTOCI, A.; GALEOTTI, M.; SORDI, S. Environmental pollution as engine of industrialization. **Communications in Nonlinear Science and Numerical Simulation**, v. 58, p. 262–273, 2018.
- ASHOKKUMAR, V.; CHEN, W. H.; KAMYAB, H.; KUMAR, G.; AL-MUHTASEB, A. H.; NGAMCHARUSSRIVICHAI. Cultivation of microalgae *Chlorella sp.* in municipal sewage for biofuel production and utilization of biochar derived from residue for the conversion of hematite iron ore (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to iron (Fe) – Integrated algal biorefinery. **Energy**, v. 189, p. 116128, 2019.
- AZAGE, M.; MOTBAINOR, A.; NIGATU, D. Exploring geographical variations and inequalities in access to improved water and sanitation in Ethiopia: mapping and spatial analysis. **Heliyon**, v. 6, n. 4, p. e03828, 2020.
- BHATTACHARYA, M.; GOSWAMI, S. Microalgae – A green multi-product biorefinery for future industrial prospects. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 25, n. December 2019, p. 101580, 2020.
- BIRHANU, Y.; LETA, S. Application of response surface methodology to optimize removal efficiency of water turbidity by low-cost natural coagulant (Odaracha soil) from Saketa District, Ethiopia. **Results in Chemistry**, v. 3, n. November 2020, p. 100108, 2021.
- BRASIL. **Lei nº. 11.445, de 05 de janeiro de 2007**. Estabelece diretrizes nacionais para o saneamento básico; altera as Leis nos 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.036, de 11 de maio de 1990, 8.666, de 21 de junho de 1993, 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; revoga a Lei no 6.528, de 11 de maio de 1978; e dá outras providências.
- BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. Secretaria Nacional de Saneamento – SNS. Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento: 25º **Diagnóstico dos Serviços de Água e Esgotos** – 2019. Brasília: SNS/MDR, 2020. 183 p.: il.
- CASSURIAGA, A. P. A.; MORAES, L.; MORAIS, M.G.; COSTA, J. A. V. Polyhydroxybutyrate production and increased macromolecule content in

*Chlamydomonas reinhardtii* cultivated with xylose and reduced nitrogen levels. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 158, p. 875–883, 2020.

CHAUKURA, N.; CHIWORESO, R.; GWENZI, W.; MOTSA, M. M.; MUNZEIWA, N.; MOYO, W.; CHIKURUNHE, I.; NKAMBULE, T. T. I. A new generation low-cost biochar-clay composite ‘biscuit’ ceramic filter for point-of-use water treatment. **Applied Clay Science**, v. 185, p. 105409, 2020.

CHO, D. W.; KWON, G.; YOON, K.; TSANG, Y. F.; OK, Y. S.; KWON, E. E.; SONG, H. Simultaneous production of syngas and magnetic biochar via pyrolysis of paper mill sludge using CO<sub>2</sub> as reaction medium. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 1–9, 2017.

CHOI, Y. K.; CHOI, T. R.; GURAV, R.; BHATIA, S. K.; PARK, Y. L.; KIM, H. J.; KAN, E.; YANG, Y. H. Adsorption behavior of tetracycline onto *Spirulina* sp. (microalgae)-derived biochars produced at different temperatures. **Science of the Total Environment**, v. 710, p. 136282, 2020.

COSTA, J. A. V.; LINDE, G. A.; ATALA, D. I. P.; MIBIELLI, G. M.; ARRIECHE, L.; KRÜGER, R. T. Modelling of growth conditions for cyanobacterium *Spirulina platensis* in microcosms. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 16, p. 15-18, 2000.

COSTA, J. A. V.; COLLA, L. M.; FILHO, P. D.; KABKE, K.; WEBER, A. Modelling of *Spirulina platensis* growth in fresh water using response surface methodology. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v.18, p. 603-607. 2002.

CUEVAS-CASTILLO, G.A.; NAVARRO-PINEDA, F.S.; BAZ RODRÍGUEZ, S.A.; SACRAMENTO RIVERO, J.C. Advances on the processing of microalgal biomass for energy-driven biorefineries. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 125, p. 109606, 2020.

BHOWMICK, G.; SARMAH, A. K.; SEN, R. Zero-waste algal biorefinery for bioenergy and biochar: A green leap towards achieving energy and environmental sustainability. **Science of the Total Environment**, v. 650, p. 2467–2482, 2019.

SOUZA, L. K. C.; GONÇASLVES, A. A. S.; QUEIROZ, L. S.; CHAAR, J. S.; FILHO, G. N. R.; COSTA, C. E. F. Utilization of acai stone biomass for the sustainable production of nanoporous carbon for CO<sub>2</sub> capture. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 25, p. e00168, 2020.

DESHPANDE, A. et al. Mapping geographical inequalities in access to drinking water and sanitation facilities in low-income and middle-income countries, 2000–17. **The Lancet Global Health**, v. 8, n. 9, p. e1162–e1185, 2020.

DIAS, Y. N.; SOUZA, E. S.; COSTA, H. S. C.; MELO, L. C. A.; PENIDO, S.; AMARANTE, C.B.; TEIXEIRA, O. M. M.; FERNANDES, A. R. Biochar produced from Amazonian agro-industrial wastes: properties and adsorbent potential of Cd<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>. **Biochar**, v. 1, n. 4, p. 389–400, 2019.

DUARTE, J. H.; MORAIS, E. G.; RADMANN, E. M.; COSTA, J. A. V. Biological CO<sub>2</sub> mitigation from coal power plant by *Chlorella fusca* and *Spirulina* sp. **Bioresource Technology**, v. 234, p. 472–475, 2017.

DUARTE, J. H.; FANKA, L. S.; COSTA, J. A. V. Utilization of simulated flue gas containing CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, NO and ash for *Chlorella fusca* cultivation. **Bioresource Technology**, v. 214, n. x, p. 159–165, 2016.

DUARTE, J. H.; FANKA, L. S.; COSTA, J. A. V. CO<sub>2</sub> Biofixation via *Spirulina* sp. Cultures: Evaluation of Initial Biomass Concentration in Tubular and Raceway Photobioreactors. **Bioenergy Research**, p. 939–943, 2020.

EZEMAGU, I. G.; EJIMOFOR, M. I.; MENKITI, M. C.; NWOBI-OKOYE, G.C. Modeling and optimization of turbidity removal from produced water using response surface methodology and artificial neural network. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 35, p. 78–88, 2021.

FREITAS, B. C. B; MORAIS, E. G.; VAZ, B. S.; CASSURIAGA, A. P. A.; MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Açai cookies as alternative for the brazilian agrobiodiversity valorization: development, composition analysis, and color evaluation. **Simpósio Latino Americano de Ciência de Alimentos**, p. 5–6, 2017.

HEREDIA SALGADO, M. A.; COBA S, J. A.; TARELHO, L. A. C. Simultaneous production of biochar and thermal energy using palm oil residual biomass as feedstock in an auto-thermal prototype reactor. **Journal of Cleaner Production**, v. 266, p. 121804, 2020.

HIGASHIKAWA, F. S.; CONZ, R. F.; COLZATO, M.; CERRI, C. E. P.; ALLEONI, L. R. F. Effects of feedstock type and slow pyrolysis temperature in the production of biochars on the removal of cadmium and nickel from water. **Journal of Cleaner Production**, v. 137, p. 965–972, 2016.

HOPKINS, D.; HAWBOLDT, K. Biochar for the removal of metals from solution: A review of lignocellulosic and novel marine feedstocks. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 4, p. 103975, 2020.

HOSLETT, J.; GHAZAL, H.; KATSOU, E.; JOUHARA, H. The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material. **Science of the Total Environment**, 2020.

IOANNIDOU, O.; ZABANIOTOU, A. Agricultural residues as precursors for activated carbon production-A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 9, p. 1966–2005, 2007.

JUNIOR, W. G. M.; GORGICH, M.; CORRÊA, P. S.; MARTINS, A. A.; MATA, T. M.; CAETANO, N. S. Microalgae for biotechnological applications: Cultivation, harvesting and biomass processing. **Aquaculture**, v. 528, p. 735562, 2020.

KAMALI, M.; APPELS, L.; KWON, E. E.; AMINABHAVI, T. M.; DEWIL, R. Biochar in water and wastewater treatment - A sustainability assessment. **Chemical**

**Engineering Journal**, p. 129946, 2021.

KOOKANA, R. S.; DRECHSEL, P.; JAMWAL, P.; VANDERZALM, J. Urbanisation and emerging economies: Issues and potential solutions for water and food security. **Science of the Total Environment**, v. 732, p. 139057, 2020.

LEE, X. J.; ONG, H. C.; GAN, Y. Y.; CHEN, W. H.; MAHLIA, T. M. I. State of art review on conventional and advanced pyrolysis of macroalgae and microalgae for biochar, bio-oil and bio-syngas production. **Energy Conversion and Management**, v. 210, p. 112707, 2020.

LI, R.; WANG, J. J.; GASTON, L. A.; ZHOU, B.; LI, M.; XIAO, R.; WANG, Q.; ZHANG, Z.; HUANG, H.; LIANG, W.; HUANG, H.; ZHANG, X. An overview of carbothermal synthesis of metal–biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. **Carbon**, v. 129, p. 674–687, 2018.

LUCAS, B. F.; MORAIS, M. G.; SANTOS, T. D.; COSTA, J. A. V. *Spirulina* for snack enrichment: Nutritional, physical and sensory evaluations. **LWT - Food Science and Technology**, v. 90, p. 270–276, 2018.

LUCAS, B. F.; ZAMBIAZI, R. C.; COSTA, J. A. V. EFEITO DOS MÉTODOS DE SECAGEM NA RETENÇÃO DE BIOCÓMPOSTOS DO AÇAÍ (*Euterpe oleracea* Mart.). **6o simpósio de Segurança Alimentar**, 2018.

MARCILLA, A.; GARCÍA-QUESADA, J. C.; VALDÉS, F. J.; HERNÁNDEZ, M. R. A review of thermochemical conversion of microalgae. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 27, p. 11–19, 2013.

MATA, T. M.; MARTINS, A. A.; CAETANO, N. S. Microalgae for biodiesel production and other applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 1, p. 217–232, 2010.

MORAIS, E. G.; CASSURIAGA, A. P. A.; CALLEJAS, N.; MARTINEZ, N.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; SANTOS, L. O.; MORAIS, M. G.; COSTA, J. A. V. Evaluation of CO<sub>2</sub> Biofixation and Biodiesel Production by *Spirulina* (*Arthrospira*) Cultivated In Air-Lift Photobioreactor. **Brazilian Archives of Biology and Technology**, v. 61, 2018.

NAMOI, N.; PELSTER, D.; ROSENSTOCK, T. S.; MWANGI, L.; KAMAU, S.; MUTUO, P.; BARRIOS, E. Earthworms regulate ability of biochar to mitigate CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O emissions from a tropical soil. **Applied Soil Ecology**, v. 140, p. 57–67, 2019.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Relatório ONU Meio Ambiente**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/poluicao-causa-126-milhoes-de-mortes-por-ano-alerta-agencia-ambiental-da-onu/>>. Acesso em: 21 ago. 2020.

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS. **Relatório ONU Desenvolvimento de Recursos Hídricos**. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/nacoes-unidas-pedem-avanco-do-tratamento-de-aguas-residuais-no-mundo/>>. Acesso em: 21 ago. 2020.

PANAHI, H.; DEHHAGHI, M.; OK, Y. S.; NIZAMI, A.S.; KHOSHNEVISAN, B.; MUSSATTO, S. I.; AGHBASHLO, M.; TABATABAEI, M.; LAM, S. S. A comprehensive review of engineered biochar: Production, characteristics, and environmental applications. **Journal of Cleaner Production**, v. 270, p. 122462, 2020.

PETTER, F. A.; FERREIRA, T. S.; SINHORIN, A. P.; LIMA, L. B.; ALMEIDA, F. A.; PACHECO, L. P.; SILVA, A. F. Biochar Increases Diuron Sorption and Reduces the Potential Contamination of Subsurface Water with Diuron in a Sandy Soil. **Pedosphere**, v. 29, n. 6, p. 801–809, 2019.

POON, H. Y.; COSSEY, H. L.; BALABERDA, A. I.; ULRICH, A. C. The role of carbonate mineral dissolution in turbidity reduction in an oil sands end pit lake. **Chemosphere**, v. 271, p. 129876, 2021.

PLÁCIDO, J.; BUSTAMANTE-LÓPEZ, S. B.; MEISSNER, K. E.; KELLY, D. E.; KELLY, S. L. Microalgae biochar-derived carbon dots and their application in heavy metal sensing in aqueous systems. **Science of the Total Environment**, v. 656, p. 531–539, 2019.

PRIYADARSHNI, N.; NATH, P.; NAGAHANUMAIAH; CHANDA, N. Sustainable removal of arsenate, arsenite and bacterial contamination from water using biochar stabilized iron and copper oxide nanoparticles and associated mechanism of the remediation process. **Journal of Water Process Engineering**, v. 37, n. May, p. 101495, 2020.

RADMANN, E. M.; MORAIS, E. G.; OLIVEIRA, C. F.; ZANFONATO, K.; COSTA, J. A. V. Microalgae cultivation for biosurfactant production. **African Journal of Microbiology Research**, v. 9, n. 47, p. 2283–2289, 2015.

REVELLAME, E. D.; AGUDA, R.; CHISTOSERDOV, A.; FORTELA, D. L.; HERNANDEZ, R. A.; ZAPPI, M. E. Microalgae cultivation for space exploration: Assessing the potential for a new generation of waste to human life-support system for long duration space travel and planetary human habitation. **Algal Research**, v. 55, p. 102258, 2021.

RICHMOND, A.; HU, Q. **Handbook of Microalgal Culture: Applied Phycology and Biotechnology**. Oxford: Blackwell Science, 2013.

SÁ, C. S.; FANKA, L. S. Biorrefinaria de açaí: uma alternativa sustentável. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia Bioquímica) - Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande.

SÁ, C. S.; FANKA, L. S.; COSTA, J. A. V. Avaliação do potencial antioxidante de cerveja artesanal com Açaí SÁ. **16a Mostra da Produção Universitária - MPU**, v. 0, 2017.

SAJJADI, B.; CHEN, W. Y.; RAMAN, A. Z. A.; IBRAHIM, S. Microalgae lipid and biomass for biofuel production: A comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 97, p. 200–232, 2018.

SAMPAIO, P. R. P.; SAMPAIO, R. S. R. The challenges of regulating water and sanitation tariffs under a three-level shared-authority federalism model: The case of Brazil. **Utilities Policy**, v. 64, n. May 2019, p. 101049, 2020.

SATO, M. K.; LIMA, H. V.; COSTA, A. N.; RODRIGUES, S.; PEDROSO, A. J. S.; MAIA, C. M. B. F. Biochar from Acai agroindustry waste: Study of pyrolysis conditions. **Waste Management**, v. 96, p. 158–167, 2019.

SHOKRKAR, H.; EBRAHIMI, S.; ZAMANI, M. Bioethanol production from acidic and enzymatic hydrolysates of mixed microalgae culture. **Fuel**, v. 200, p. 380–386, 2017.

SHOMAL, R.; HISHAM, H.; MLHEM, A.; HASSAN, R.; AL-ZUHAIR, S. Simultaneous extraction–reaction process for biodiesel production from microalgae. **Energy Reports**, v. 5, p. 37–40, 2019.

SILVA, C. K.; MASTRANTONIO, D. J. S.; COSTA, J. A. V. C.; MORAIS, M. G. Innovative pH sensors developed from ultrafine fibers containing açai (*Euterpe oleracea*) extract. **Food Chemistry**, v. 294, p. 397–404, 2019.

SUBEDI, R.; TAUPE, N.; PELISSETTI, S.; PETRUZZELLI, L.; BERTORA, C.; LEAHY, J. J.; GRIGNANI, C. Greenhouse gas emissions and soil properties following amendment with manure-derived biochars: Influence of pyrolysis temperature and feedstock type. **Journal of Environmental Management**, v. 166, p. 73–83, 2016.

TRIPATHI, M.; SAHU, J. N.; GANESAN, P. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 55, p. 467–481, 2016.

WARSINGER, D. M.; CHAKRABORTY, S.; TOW, E. W.; PLUMLEE, M. H.; BELLONA, C.; LOUTATIDOU, S.; KARIMI, L.; MIKELONIS, A. M.; ACHILLI, A.; CHASSEMI, A.; PADHYE, L. P.; SNYDER, S. A.; CURCIO, C.D V.; ARAFAT, H. A.; ARAFAT, H. A.; LIENDARD, J. H. A review of polymeric membranes and processes for potable water reuse. **Progress in Polymer Science**, v. 81, p. 209–237, 2018.

YANG, C.; LI, R.; ZHANG, B.; QIU, Q.; WANG, B.; YANG, H.; DING, Y.; WANG, C. Pyrolysis of microalgae: A critical review. **Fuel Processing Technology**, v. 186, n. January, p. 53–72, 2019.

YANG, H.; YE, S.; ZENG, Z.; ZENG, G.; TAN, X.; XIAO, R.; WANG, J.; SONG, B.; DU, L.; QIN, M.; YANG, Y.; XU, F. Utilization of biochar for resource recovery from water: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 397, n. May, 2020.

ZHANG, Y.; YAO, X.; WU, Q.; HUANG, Y.; ZHOU, Z.; YANG, J.; LIU, X. Turbidity prediction of lake-type raw water using random forest model based on meteorological data: A case study of Tai lake, China. **Journal of Environmental Management**, v. 290, p. 112657, 2021.

ZHENG, H.; GUO, W.; LI, S.; CHEN, Y.; WU, Q.; FENG, X.; YIN, R.; HO, S. H.; REN, N.; CHANG, J. S. Adsorption of p-nitrophenols (PNP) on microalgal biochar: Analysis of high adsorption capacity and mechanism. **Bioresource Technology**, v. 244, p. 1456–1464, 2017.