



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

Patrícia Dall' Agnol

Aplicação de biopolímero de lodo granular aeróbio como material biossorvente de fósforo de amostras líquidas e seu potencial uso como fertilizante pós-adsorção

Florianópolis

2020

Patrícia Dall' Agnol

Aplicação de biopolímero de lodo granular aeróbio como material bioissorvente de fósforo de amostras líquidas e seu potencial uso como fertilizante pós-adsorção

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental.

Orientador: Prof.^a Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dra.
Coorientador: Prof. Nelson Libardi Júnior, Dr.

Florianópolis

2020

Ficha de identificação da obra

Dall' Agnol, Patrícia

Aplicação de biopolímero de lodo granular aeróbio como material bioissorvente de fósforo de amostras líquidas e seu potencial uso como fertilizante pós-adsorção / Patrícia Dall' Agnol ; orientador, Rejane Helena Ribeiro Costa, coorientador, Nelson Júnior Libardi , 2020.

150 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Alginate-like exopolymer. 3. Adsorção de fósforo. 4. Urina humana. 5. Lodo granular aeróbio. I. Costa, Rejane Helena Ribeiro . II. Libardi , Nelson Júnior. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Patrícia Dall' Agnol

Aplicação de biopolímero de lodo granular aeróbio como material biossorvente de fósforo de amostras líquidas e seu potencial uso como fertilizante pós-adsorção

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.^a Maria Elisa Magri, Dra.
Universidade Federal de Santa Catarina

Tito Gehring, Dr.
Universidade Ruhr-Bochum

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em Engenharia Ambiental obtido pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental.

Prof.^a Maria Eliza Nagel Hassemer, Dra.
Coordenadora do Programa

Prof.^a Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dra.
Orientadora

Florianópolis, 2020

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço à professora Rejane H. R. Costa pela oportunidade de ser sua aluna, pela sua orientação e por ter aberto as portas do LABEFLU para ser minha casa e para aprender muito nesses dois anos.

Agradeço ao Nelson Libardi Júnior por me orientar, por me ajudar a conduzir esta pesquisa, pelos ensinamentos sobre escrita de artigos científicos, por ter sido um ombro amigo nas horas difíceis e pelas nossas conversas.

Não poderia deixar de agradecer ao professor Cristóvão V. S. Fernandes por ter investido e acreditado em mim durante todos os anos da graduação, com certeza sem esse apoio esse caminho jamais teria sido trilhado. Obrigada por ser como um pai, por me orientar e ser um porto seguro.

Agradeço à Eduarda Coradini pela dedicação, pelo interesse em aprender e ajudar, pelas nossas conversas e pela leveza que trouxe para os últimos meses de laboratório.

Agradeço especialmente ao meu namorado e companheiro de vida, Raul Rennó Braga. Tudo teria sido muito mais difícil sem seu apoio, incentivo e ombro amigo para as horas difíceis. Sou grata também pelos puxões de orelha e pelas suas correções nos meus textos. Obrigada também por me fazer acreditar em mim mesma, por depositar sua confiança em mim e por nunca tornar minhas escolhas profissionais um problema na nossa vida.

Agradeço a todos os colegas de LABEFLU: obrigada Nathan pelo abraço na hora do choro e por seu incentivo; obrigada Maria Joana por ser uma inspiração, agradeço também pelas suas palavras de apoio e de motivação; obrigada Tales pelas conversas; obrigada Cássio, Jéssica, Dayane e Bruna pela ajuda e pelas conversas sobre meus dados e meus experimentos.

Sou grata pelas amizades que fiz nesses dois anos graças à UFSC: Flora, obrigada pelos nossos almoços, pelas nossas conversas, pelos bons momentos compartilhados, pelo apoio mútuo nas disciplinas e nas angústias das nossas pesquisas; Ana Karla, Ana Silvia e Caroline obrigada por terem tornado a adaptação em Florianópolis mais fácil e, Lenise obrigada pelo apoio na última etapa da minha dissertação.

Agradeço por todo amor recebido de toda minha enorme família. Agradeço em especial à minha mãe por sempre apoiar minhas decisões e ser meu ombro amigo, por me incentivar e acreditar em mim. Agradeço também à família do Raul que se tornou um pouco minha nesses quase 5 anos de relacionamento.

Agradeço aos meus amigos de Curitiba, em especial à Gabriele Sturm, João Pedro Bazzo, Natália de Gasper, Leandro Yorinori, Helenize Dubiella e Ana Flávia Rech pelas

conversas, risadas, conselhos e por sempre estarem por perto mesmo que longe fisicamente. Obrigada Heloíse G. Knapik pelas nossas conversas, por sempre se lembrar de mim ao ver uma vaga na área ambiental, por ter me ajudado a despertar em mim o lado docente com todas as suas dicas de aulas e por ser uma inspiração como professora. Obrigada Muriel Patrício por estar sempre por perto sendo como um porto seguro aqui em Florianópolis.

Agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (CNPq) pelo pagamento e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) pelo financiamento desta pesquisa (bolsa e insumos).

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC), da Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos e do Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME), todos da Universidade Federal de Santa Catarina, pelas análises de caracterização das esferas biossorventes. À empresa Biofractal que viabilizou análises de composição junto ao Laboratório do SENAI de Blumenau. Ao Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA) e às técnicas Aline e Rafaela por serem sempre prestativas e atenciosas. Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC e a todos os docentes pelo suporte e ensinamentos passados.

E por fim agradeço a Deus, que para mim é essa força inexplicável que ajuda a conduzir a minha vida, que permite que eu tenha tantas pessoas incríveis ao meu redor e também grandes desafios na vida, que me dão a chance de ser um pouco melhor a cada dia.

RESUMO

As atividades e ações antrópicas vêm exaurindo muitas fontes de recursos naturais importantes para a sobrevivência humana, entre elas o fósforo. Estimativas indicam que este elemento, um dos principais nutrientes para a produção alimentícia, pode acabar nos próximos anos. O fósforo é também considerado um nutriente limitante quando se avaliam os impactos causados por sua presença nos corpos hídricos, já que é um dos responsáveis pela eutrofização. Este cenário vem fomentando pesquisas e tecnologias, visando à recuperação deste elemento e de outros materiais com valor agregado, a partir de efluentes. Os conceitos de “economia circular”, “biorefinaria” e “EcoSan” aplicados no contexto do saneamento visam reaproveitar produtos, diminuindo sua demanda a partir de fontes naturais e preservando o meio ambiente. Neste sentido, este trabalho teve como objetivo avaliar a aplicação do biopolímero *alginate-like exopolymer* (ALE) na forma de esferas, obtido a partir de lodo granular aeróbio (LGA) produzido em um reator operado em bateladas sequenciais, tratando esgoto sanitário, como um novo material adsorvente de fósforo e seu potencial uso como fertilizante pós-adsorção. A metodologia envolveu as seguintes etapas: (1) extração e caracterização do material; (2) testes de adsorção de fósforo de amostras de efluente sintético e de urina humana; e (3) potencial de uso do material como fertilizante. Em paralelo foi efetuada a comparação do ALE com o alginato de sódio. O percentual de ALE recuperado foi de $21,29 \pm 1,57$ % a partir do lodo granular aeróbio descartado. No processo de adsorção de fósforo houve a produção de um precipitado, que foi minimizada pela seleção das variáveis de controle, como o pH e a temperatura do meio. As esferas de ALE apresentaram um potencial de remoção de fósforo ($49,54 \pm 2,23$ %) presente na amostra líquida maior do que o resultado obtido pelo alginato de sódio ($36,78 \pm 2,10$ %). O resultado do delineamento experimental indicou que o pH e a dose de esferas de ALE são os principais parâmetros que influenciam na remoção de fósforo. Foi possível ajustar modelos teóricos de adsorção para o uso do ALE como adsorvente, sendo que o modelo de isoterma de Langmuir foi o melhor ajustado. O ALE também removeu fósforo (60%) presente na urina humana diluída (10 vezes), entretanto observou-se que na urina concentrada há uma interação entre o material adsorvente e os demais compostos presentes na amostra reduzindo a eficiência do processo de adsorção. Os experimentos de regeneração das esferas de ALE e de recuperação do fósforo mostraram um potencial de uso deste biomaterial como fonte de liberação lenta de fósforo.

Palavras-chave: Fósforo. Biossorvente. Fertilizante de liberação lenta. *Alginate-like exopolymer* (ALE). Modelos de adsorção. Urina humana. Lodo granular aeróbio.

ABSTRACT

Human activities and actions have been depleting many sources of natural resources important for human survival, including phosphorus. Estimates indicate that this element, one of the main nutrients for food production, may end in the coming years. Phosphorus is also considered a limiting nutrient when assessing the impacts caused by its presence in water bodies, as it is one of those responsible for eutrophication. This scenario has been promoting research and technologies, aiming at the recovery of this element and other materials with added value, from effluents. The concepts of "circular economy", "biorefinery" and "EcoSan" applied in the context of sanitation aim to reuse products, reducing their demand from natural sources and preserving the environment. In this sense, this work aimed to evaluate the application of the alginate-like exopolymer (ALE) in the form of beads, obtained from aerobic granular sludge (AGS) produced in a reactor operated in sequential batches, treating sanitary sewage, as a new phosphorus adsorbent material and its potential use as post-adsorption fertilizer. The methodology involved the following steps: (1) extraction and characterization of the material; (2) phosphorus adsorption tests on samples of synthetic effluents and human urine; and (3) potential for using the material as a fertilizer. In parallel, ALE was compared with sodium alginate. The percentage of ALE recovered was $21.29 \pm 1.57\%$ from the aerobic granular sludge discarded. In the phosphorus adsorption process, a precipitate was produced, which was minimized by the selection of control variables, such as pH and medium temperature. The ALE spheres showed a potential for phosphorus removal ($49.54 \pm 2.23\%$) present in the liquid sample greater than the result obtained by sodium alginate ($36.78 \pm 2.10\%$). The result of the experimental design indicated that the pH and the dose of ALE beads are the main parameters that influence the removal of phosphorus. It was possible to adjust theoretical adsorption models for the use of ALE as an adsorbent, with Langmuir model being the best adjusted. ALE also removed phosphorus (60%) present in diluted human urine (10 times), however it was observed that in concentrated urine there is an interaction between the adsorbent material and the other compounds present in the sample, reducing the efficiency of the adsorption process. The experiments of regeneration of the spheres of ALE and recovery of phosphorus showed a potential use of this biomaterial as a source of slow release of phosphorus.

Keywords: Phosphorus. Biosorbent. Slow release fertilizer. Alginate-like exopolymer (ALE). Adsorption models. Human urine. Aerobic granular sludge.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas do processo de produção do alginato pelas algas.....	33
Figura 2 - Etapas do processo de produção de alginato bacteriano.....	33
Figura 3 - Diferentes tipos de adsorventes para remoção de poluentes em solução aquosa. ...	39
Figura 4 - Fluxograma da metodologia específica de cada artigo.....	42
Figura 5 - Esquema da configuração do Reator 1.	50
Figura 6 - Adsorção com esferas de alginato: amostra homogênea (esquerda) e amostra heterogênea que mostra sólidos depositados no fundo do tubo (direita).	56
Figura 7 - Comparação entre a eficiência de remoção (ER_e) e capacidade de adsorção (q_e) ambas no equilíbrio para as esferas de ALE e alginato nas amostras homogêneas e heterogêneas. Sendo: (1) amostra heterogênea usando ALE; (2) amostra homogênea usando ALE; (3) amostra heterogênea utilizando Alginato e (4). amostra homogênea usando alginato.	57
Figura 8 - Cinéticas de adsorção de fósforo para esferas de ALE e alginato.....	57
Figura 9 - Eficiências de remoção de fósforo para esferas de alginato secas e úmidas, reticuladas com diferentes concentrações de cloreto de cálcio.	59
Figura 10 - Eficiências de remoção de fósforo para esferas de ALE úmidas, reticuladas com diferentes concentrações de cloreto de cálcio.....	59
Figura 11 - Modelo linear de pseudo-primeira ordem (PPO) para (A) esferas de ALE e (B) esferas de alginato.	60
Figura 12 - Modelo linear de pseudo-segunda ordem (PPO) para (A) esferas de ALE e (B) esferas de alginato.	61
Figura 13 - Ajuste dos modelos cinéticos não lineares para os dados experimentais das esferas de: (A) ALE e (B) alginato.....	62
Figura 14 - Configuração do sistema operacional do reator piloto 2.	68
Figura 15 - Esferas de ALE: (A) após seu preparo; (B) em solução de fósforo antes da adsorção; (C) em solução de fósforo após a adsorção.....	69
Figura 16 - Cinética de remoção de fósforo (média \pm desvio padrão) a pH 4,0, dose de esferas (d) de 3,95 g L ⁻¹ e variação das concentração inicial de fósforo (C) e temperatura (T). Sendo que: (A) C = 10 mgP L ⁻¹ ; T = 25°C; (B) C = 10 mgP L ⁻¹ ; T= 45°C; (C) C= 100 mgP L ⁻¹ ; T = 25°C; (D) C= 100 mgP L ⁻¹ ; T = 45°C.....	75
Figura 17 - Cinética de remoção de fósforo (média \pm desvio padrão) a pH 8,0; dose de esferas (d) 3,95 g L ⁻¹ e variação da concentração inicial de fósforo (C) e temperatura (T). Sendo que:	

(A) $C = 10 \text{ mgP L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; (B) $C = 10 \text{ mgP L}^{-1}$; $T = 45^\circ\text{C}$; (C) $C = 100 \text{ mgP L}^{-1}$; $T = 25^\circ\text{C}$; (D) $C = 100 \text{ mgP L}^{-1}$; $T = 45^\circ\text{C}$ 76

Figura 18 - Diagrama de Pareto para os valores absolutos dos efeitos para a remoção de fósforo considerando $p = 0,05$: (A) esferas de alginato (B) esferas de ALE..... 78

Figura 19 – Interação dos fatores controláveis para os testes com esferas de ALE (cores quentes indicam alta remoção de fósforo)..... 79

Figura 20 - Interação dos fatores controláveis para os testes com esferas de alginato (cores quentes indicam alta remoção de fósforo)..... 79

Figura 21 - (A) Gráficos de ΔpH versus pH inicial; (B) Gráficos de pH final versus pH inicial utilizando solução de NaCl 0,01 M (média \pm desvio padrão, $n = 2$) para esferas de ALE. 81

Figura 22 - (A) Gráficos de ΔpH versus pH inicial; (B) Gráficos de pH final versus pH inicial utilizando solução de NaCl 0,01 M (média \pm desvio padrão, $n = 2$) para esferas de alginato. 81

Figura 23 - Imagens de MEV em diferentes magnificações antes da remoção de fósforo: (A) 50 x; (B) 200 x; (C) 1,000 x; (D) 200 x em corte; e após a remoção de fósforo: (E) 50 x; (F) 200 x; (G) 1,000 x e (H) 200 x em corte. Condições das esferas: pH = 8,0; concentração inicial de fósforo de 100 mg L^{-1} e dose de esferas de ALE de $3,95 \text{ g L}^{-1}$ 83

Figura 24 - (A) análise por FTIR das esferas ALE antes (linha azul) e após (linha roxa) o processo de remoção do fósforo. (B) aproximação da análise FTIR para os espectros entre 1500 e 500 cm^{-1} 85

Figura 25 - Esferas de ALE após a regeneração usando diferentes soluções: A) NaOH, solução na qual as esferas desintegraram; B) NaCl; C) água deionizada; e D) HCl. 87

Figura 26 - Porcentagem relativa de dessorção de fósforo em diferentes soluções de dessorção (C1: primeiro ciclo de remoção e dessorção; C2: segundo ciclo de remoção e dessorção). 87

Figura 27 - Comparação das eficiências de remoção para diferentes condições de pH e concentração da solução sintética de fósforo, sendo: (1) pH 4, $C_i = 10 \text{ mgP L}^{-1}$; (2) pH 4, $C_i = 100 \text{ mgP L}^{-1}$; (3) pH 6, $C_i = 10 \text{ mgP L}^{-1}$; (4) pH 6, $C_i = 100 \text{ mgP L}^{-1}$; (5) pH 8, $C_i = 10 \text{ mgP L}^{-1}$; (6) pH 8, $C_i = 100 \text{ mgP L}^{-1}$ 98

Figura 28 - Amostra de solução sintética de fósforo pós-sorção (A) pH=6,0; (B) pH=8,0 sendo o tubo da esquerda amostra centrifugada e tubo da direita não-centrifugado. 99

Figura 29 - Comparação visual entre o lodo, ALE e esferas obtidas com o lodo granular do RBSG, na E2 (A-D) e na E1 (E-H). Sendo as figuras (A) e (E) amostras de lodo centrifugadas; (B) e (F) ALE extraído do lodo; (C) e (G) esferas reticuladas, vistas de perfil e superior; (D) e (H) esferas de ALE após a adsorção em amostras sintéticas de fósforo. 103

Figura 30 - Modelos de isotermas ajustados para esferas de ALE em três temperaturas distintas: (A) 45°C ; (B) 35°C e (C) 25°C 105

Figura 31 - Análise do pH para diferentes concentrações iniciais, comparativo entre pH inicial e final da solução: (A) 45°C e (B) 35°C 109

Figura 32 - Análise dos modelos cinéticos não-lineares para $T=45^{\circ}\text{C}$. (A) ajuste do modelo de PPO com os dados experimentais; (B) e (C) análise dos resíduos do modelo PPO; (D) ajuste do modelo de PSO com os dados experimentais; (E) e (F) análise dos resíduos do modelo de PSO..... 111

Figura 33 - Análise dos modelos cinéticos não-lineares para $T=35^{\circ}\text{C}$. (A) ajuste do modelo de PPO com os dados experimentais; (B) e (C) análise dos resíduos do modelo PPO; (D) ajuste do modelo de PSO com os dados experimentais; (E) e (F) análise dos resíduos do modelo de PSO..... 111

Figura 34 - Análise dos modelos cinéticos não-lineares para $T=25^{\circ}\text{C}$. (A) ajuste do modelo de PPO com os dados experimentais; (B) e (C) análise dos resíduos do modelo PPO; (D) ajuste do modelo de PSO com os dados experimentais; (E) e (F) análise dos resíduos do modelo de PSO..... 112

Figura 35 - Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos de energia livre de adsorção usando esferas de ALE para remoção de fósforo. 114

Figura 36 - Imagens das esferas e das amostras de urina: (A) esferas em solução de urina concentrada antes da adsorção; (B) esferas em urina concentrada após a adsorção; (C) solução de urina após a retirada das esferas de ALE; (D) amostra de urina pós adsorção (esquerda) e amostra diluída pós adsorção para a determinação de fósforo (direita); (E) urina *in natura* fresca; (F) urina diluída 5 vezes; (G) urina diluída 10 vezes..... 116

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Fatores que interferem na adsorção.....	38
Quadro 2 - Modelos cinéticos aplicados e variáveis obtidas pelos ajustes.	54
Quadro 3 - Modelos de isothermas aplicados na amostra sintética de fósforo.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resultados médios da eficiência de remoção (%) para nutrientes e DQO, e IVL (mL g ⁻¹) obtidos com RBSG para diferentes tipos de efluentes.....	25
Tabela 2 – Variáveis experimentais e valores testados em estudos de adsorção de fósforo. ...	40
Tabela 3 – Parâmetros operacionais dos testes preliminares de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio.....	51
Tabela 4 – Parâmetros operacionais dos testes para diferentes concentrações de cloreto de cálcio para esferas secas e úmidas.....	53
Tabela 5 – Resultado do teor de umidade das esferas.	58
Tabela 6 - Resultados do modelo cinético PPO.	61
Tabela 7 - Resultados do modelo cinético PSO.	62
Tabela 8 - Comparação entre os resultados de capacidade de adsorção (q _e).....	64
Tabela 9 -Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial.	70
Tabela 10 - Resultado da análise BET para as esferas de ALE reticuladas com CaCl ₂ a 12,5% (m/v).	82
Tabela 11 – Composição das esferas de ALE pelo EDS antes e após a remoção de fósforo...	84
Tabela 12 - Resultados dos parâmetros inorgânicos quantificados nas amostras de lodo granular e de ALE do reator R2, comparação com resolução CONAMA 375/2006 para uso de lodo no solo.	100
Tabela 13 - Monitoramento da qualidade do lodo nos reatores R1 e R2 em diferentes estratégias de operação.	104
Tabela 14 - Resultados dos ajustes dos modelos não-lineares de isoterma em três temperaturas.....	107
Tabela 15 - Resultado do coeficiente de separação (para cada intervalo de tempo e média) para diferentes temperaturas.	108
Tabela 16 - Ajuste de modelo não-linear PPO para esferas de ALE em diferentes temperaturas.....	109
Tabela 17 - Ajuste de modelo não-linear PSO para esferas de ALE em diferentes temperaturas.....	110
Tabela 18 - Resultado dos modelos termodinâmicos.	113
Tabela 19 - Resultados da caracterização da amostra de urina feminina <i>in natura</i> antes e após a adsorção utilizando esferas de ALE como bioissorvente em comparação com as concentrações da literatura.	115

Tabela 20 - Eficiência da remoção de fósforo com amostras de urina diluída. Condições operacionais: tempo de reação de 60 min; pH=6,0 e T= 45°C..... 117

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	OBJETIVOS	23
1.1.1	Objetivo Geral.....	23
1.1.2	Objetivos Específicos	23
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
2.1	TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM LODO GRANULAR AERÓBIO (RBSG).....	24
2.2	A problemática do lodo de esgoto	26
2.3	ECONOMIA CIRCULAR e BIORREFINARIA: saneamento focado na recuperação de recursos.....	27
2.4	BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR	30
2.5	ALGINATO.....	31
2.6	FÓSFORO	34
2.7	RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES E RESÍDUOS	36
2.8	ADSORÇÃO DE POLUENTES EM AMOSTRAS LÍQUIDAS	37
2.8.1	Adsorção	37
2.8.2	Materiais adsorventes.....	38
3	METODOLOGIA GERAL	42
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO LODO GRANULAR AERÓBIO e obtenção do ale43	
3.2	Preparação das esferas biossorventes de ale e alginato.....	44
3.3	EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM AMOSTRAS LÍQUIDAS	45
3.4	CÁLCULOS RELACIONADOS À ADSORÇÃO	45
4	RESULTADOS - ARTIGO 1: USO DE ESFERAS DE ALGINATO E DE BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR COMO ADSORVENTE Na REMOÇÃO DE FÓSFORO*	48
4.1	INTRODUÇÃO	49

4.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
4.2.1	Reator 1.....	50
4.2.2	Testes de adsorção de fósforo utilizando amostras sintéticas.....	51
4.2.2.1	<i>Determinação do tempo de equilíbrio.....</i>	<i>51</i>
4.2.2.2	<i>Determinação da concentração reticulante.....</i>	<i>52</i>
4.2.2.3	<i>Teste com esferas secas e úmidas.....</i>	<i>52</i>
4.2.3	Avaliação matemática da adsorção.....	53
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
4.3.1	Rendimento de ALE.....	55
4.3.2	Comparação entre esferas de ALE e alginato para determinação do tempo de equilíbrio 55	
4.3.3	Teor de umidade, concentração reticulante e teste com esferas secas e úmidas58	
4.3.4	Aplicação de modelos cinéticos.....	60
4.4	CONCLUSÕES.....	64
5	RESULTADOS - ARTIGO 2: ESTUDO COMPARATIVO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO UTILIZANDO BIOPOLÍMERO EXTRAÍDO DE LODO GRANULAR AERÓBIO: AVALIAÇÃO por um EXPERIMENTO FATORIAL*	66
5.1	INTRODUÇÃO.....	67
5.2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	68
5.2.1	Reator 2.....	68
5.2.2	Experimentos de remoção de fósforo: uso do delineamento experimental fatorial completo 2⁴.....	69
5.2.3	Caracterização das esferas.....	71
5.2.3.1	<i>Ponto de carga zero das esferas de ALE e de alginato.....</i>	<i>71</i>
5.2.3.2	<i>pH das esferas de ALE.....</i>	<i>71</i>
5.2.3.3	<i>Porosidade e área superficial das esferas de ALE.....</i>	<i>72</i>
5.2.3.4	<i>Caracterização das esferas de ALE – antes e depois da remoção de fósforo.....</i>	<i>72</i>
5.2.4	Ensaio de dessorção de fósforo	73

5.3	ResultADOS E DISCUSSÃO	73
5.3.1	Produção de LGA e recuperação de ALE	73
5.3.2	Remoção de fósforo: cinéticas e delineamento experimental	74
5.3.3	Caracterização das esferas.....	80
5.3.3.1	<i>pH das esferas de ALE e ponto de carga zero das esferas de ALE e alginato.....</i>	80
5.3.3.2	<i>Porosidade e área superficial das esferas de ALE.....</i>	82
5.3.3.3	<i>Caracterização das esferas de ALE – antes e depois da remoção de fósforo.....</i>	83
5.3.4	Dessorção de fósforo	86
5.4	CONCLUSÕES	88
6	resultados ARTIGO 3: POTENCIALIDADES NO USO DE BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR COMO FONTE DE FERTILIZANTE PÓS-ADSORÇÃO DE FÓSFORO DA URINA HUMANA *	90
6.1	Introdução	91
6.2	materiais e métodos	93
6.2.1	Reator 2.....	93
6.2.2	Otimização das variáveis experimentais.....	94
6.2.3	Caracterização do lodo e do ALE	94
6.2.3.1	<i>Caracterização segundo a resolução CONAMA 375/2006.....</i>	94
6.2.3.2	<i>Avaliação da reticulação das esferas de ALE</i>	95
6.2.4	Modelos relacionados à adsorção – Amostra sintética.....	95
6.2.5	Adsorção de fósforo utilizando amostras reais	97
6.2.5.1	<i>Caracterização da urina antes e após a adsorção</i>	97
6.2.5.2	<i>Testes com urina – bruta e diluída</i>	97
6.3	Resultados e Discussão.....	98
6.3.1	Definição das condições experimentais em termos de pH.....	98
6.3.2	Caracterização do lodo granular e do ALE	99
6.3.2.1	<i>Caracterização segundo CONAMA 375/2006</i>	99
6.3.2.2	<i>Avaliação da reticulação das esferas de ALE.....</i>	102

6.3.3	Modelos de adsorção.....	105
6.3.3.1	<i>Modelos de Isotermas</i>	<i>105</i>
6.3.3.2	<i>Modelos cinéticos</i>	<i>109</i>
6.3.3.3	<i>Modelos termodinâmicos.....</i>	<i>113</i>
6.3.4	Remoção de fósforo em amostra real.....	114
7	Conclusão	117
8	CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES	119
8.1	CONCLUSÕES GERAIS.....	119
8.2	RECOMENDAÇÕES.....	119
	REFERÊNCIAS	121
	APÊNDICE A – Matriz do delineamento experimental e os resultados do delineamento fatorial completo 2⁴ para a eficiência de remoção de fósforo (%)......	139
	APÊNDICE B – Resultado da análise ANOVA para o modelo experimental das esferas de alginato. Resultado apresentado apenas para os parâmetros significativos.	140
	APÊNDICE C – Resultado da análise ANOVA para o modelo experimental das esferas de ALE. Resultado apresentado apenas para os parâmetros significativos.	141
	APÊNDICE D – Tabela com resultado dos coeficientes de regressão para o modelo experimental das esferas de ALE.....	142
	APÊNDICE E – Tabela com resultado dos coeficientes de regressão para o modelo experimental das esferas de alginato.	143
	ANEXO A – Aceite do artigo correspondente à Seção 4 para publicação na Revista DAE disponível para consulta no site: http://revistadae.com.br/site/artigos-aprovados/.....	144
	ANEXO B – Aceite do artigo correspondente à Seção 5 para publicação na Revista “Journal of Environmental Chemical Engineering” disponível para consulta: https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103541	145

ANEXO C – Artigo publicado nos Anais Eletrônicos e apresentado no 30º Congresso da ABES. Disponível em: http://abes-dn.org.br/abeseventos/30cbesa-natal/anais-eletronicos/	146
ANEXO D – Artigo publicado nos anais do evento e apresentado no 3rd IWA Resource Recovery Conference 2019 (ISBN: 9788894470000).....	148
ANEXO E – Trabalho aprovado para apresentação oral no evento: THESSALONIKI 2020 - 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, com o título “Phosphorus biosorption using sludge waste: The role of ALE (alginate-like exopolysaccharide) recovered from aerobic granular sludge”	149

1 INTRODUÇÃO

O fósforo e o nitrogênio são nutrientes essenciais para a produção de alimentos, mais de 95% do produto de mineração de fósforo e 88% de amônia são usados apenas para produção de fertilizantes e suplementação animal (APODACA, 2018). O fósforo também é amplamente utilizado na fabricação de detergentes, bebidas e pesticidas químicos, e em estações de tratamento de água (AL RAWASHDEH; MAXWELL, 2011). Dois cenários antagônicos trazem a atenção para este nutriente. Primeiro, é o aporte de fósforo nos corpos d'água através do escoamento superficial, disposição de esgoto não tratado e tratamento ineficiente para remoção de nutrientes (VON HORN; SARTORIUS, 2009). O excessivo enriquecimento de ecossistemas aquáticos com nutrientes produz um ambiente hipertrófico, causando a eutrofização. Essa condição dos recursos hídricos tem sido considerada a principal causa de alteração na qualidade da água superficial restringindo o seu uso (KHAN; MOHAMMAD, 2014). Unidades de tratamento de efluentes, capazes de remover esses contaminantes, cumprem com um dos objetivos da Agenda 2030, que visa garantir água tratada e saneamento adequado para todos (ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL, 2018).

O segundo cenário envolve a demanda crescente por fósforo, principalmente devido ao uso agrícola, que contribui com a escassez das reservas minerais e, conseqüentemente, leva a um aumento do preço. As atuais reservas de rochas fosfatadas estão centralizadas apenas em alguns países do mundo, como Marrocos, China e Estados Unidos e, portanto, os demais países ficam sujeitos à influência política e econômica internacional, ficando dependentes das importações e das flutuações do mercado (CORDELL et al., 2009; AL RAWASHDEH; MAXWELL, 2011; EGLE et al., 2016). Apesar deste quadro, a humanidade está minerando cinco vezes mais fósforo do que o usado, devido às perdas que ocorrem desde a mineração até a incorporação na cadeia alimentar. Estima-se que as reservas de fosfato possam se esgotar nos próximos 50 a 100 anos, levando a Comissão Europeia a classificar o fosfato como uma matéria-prima crítica (CORDELL et al., 2009; EGLE et al., 2016).

Perto de 100% do fósforo ingerido pela população mundial é excretado na urina e nas fezes, representando uma carga anual de 3 milhões de toneladas, transformando as estações de tratamento de águas residuárias em "hotspots" de fósforo (CORDELL et al., 2009). Segundo Egle et al. (2016), o esgoto doméstico contém uma carga de fósforo que, se recuperada, substituiria metade da demanda de fertilizantes a base de fósforo que são aplicados anualmente na agricultura européia. De acordo com Udert (2002), considerando-se

a recuperação da urina humana produzida na Suíça nos anos 2000, seria possível suprir 20% da demanda total local de fertilizante mineral em termos de fósforo.

Nesse sentido, a adsorção tem sido empregada como uma técnica promissora para remover e recuperar fósforo devido à sua relação custo-benefício, simplicidade, resistência a poluentes tóxicos e, para alguns adsorventes, sua biodegradabilidade, o que ajuda a preservar o meio ambiente (WANG et al., 2018). Diferentes tipos de adsorventes foram produzidos a partir de resíduos para remover fosfato de amostras de líquidos (REIS et al., 2020; LI et al., 2018; TRIFI et al., 2019; ZHAO et al., 2009; CAN; YILDIZ, 2006; GONG et al., 2009). Além disso, uma alternativa é usar materiais adsorventes de base biológica (LUO et al., 2019; MAHANINIA; WILSON, 2015; MAHANINIA; WILSON, 2016; MAHMOOD et al., 2015; SUJITHA; RAVINDHRANATH, 2017). Esses materiais são derivados de recursos naturais, chamados biossorventes, ocorrem naturalmente, são renováveis e têm custos mais baixos quando comparados aos adsorventes sintéticos. Os biossorventes podem apresentar alta capacidade de adsorção, remoção adequada de materiais potencialmente perigosos e baixos riscos de contaminação ambiental (ABBAS et al., 2014; EGLE et al., 2016). Eles também podem ser convertidos em subprodutos com valor agregado pós-adsorção, podendo ser aplicados, por exemplo, como fertilizantes na agricultura. Essa possibilidade de uso pode superar a principal desvantagem da técnica de adsorção: a natureza não destrutiva de adsorventes não biológicos (EGLE et al., 2016; REDDY et al., 2017).

Em relação ao tratamento de efluentes, o uso de lodos ativados está entre as tecnologias mais empregadas no mundo. Nos países da América Latina e Caribe, aproximadamente 60% de toda vazão tratada é realizada por essa tecnologia, o que torna o processo de lodos ativados o líder do ranking (NOYOLA et al., 2012). No entanto, essa tecnologia também lidera a produção de lodo, já que necessita a retirada contínua da biomassa. O descarte anual de lodo biológico situa-se na ordem de milhões de toneladas, assim, devido à grande quantidade produzida e ao potencial poluidor, o lodo é considerado um resíduo de impacto ambiental e econômico negativo, o que demanda tratamento e disposição adequados (YANG et al., 2015).

O tratamento de efluentes utilizando reator em bateladas sequenciais com lodo granular aeróbio (RBSG) é uma variante do processo de lodos ativados e tem sido alvo de pesquisas crescentes devido ao seu grande potencial (PRONK et al., 2015; NANCHARAI; REDDY, 2017). Os reatores operados com lodo granular aeróbio (LGA) formam agregados microbianos densos (LIN et al., 2010). As camadas microbianas aeróbias, anóxicas e anaeróbias formadas nos grânulos, bem como o regime de ciclos com períodos de aeração e

não-aeração no RBSG, permitem a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo em um único reator, resultando em menores áreas construídas e menor demanda de energia (PRONK et al., 2017; SENGAR et al., 2018). Porém, como todo processo biológico aeróbio, esses reatores também apresentam produção de lodo excedente, que deve ter um destino adequado.

Uma alternativa ao descarte é o uso de bioprodutos extraídos do lodo biológico. Nesse sentido, o desenvolvimento de unidades industriais denominadas “biorrefinarias de águas residuárias” permite a produção de co-produtos de alto valor agregado a partir dos efluentes e da biomassa. Isso abrange conceitos da “economia circular”, que prevê menor desperdício, maximização dos recursos utilizados e transformação de resíduos em produtos economicamente atraentes (PUYOL et al., 2017).

No Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) da Universidade Federal de Santa Catarina, as pesquisas utilizando RBSG iniciaram-se em 2007, a fim de desenvolver grânulos com esgoto sintético e/ou real (JUNGLES, 2011; WAGNER, 2011; WAGNER, 2015; XAVIER, 2017, MAGNUS, 2019). Na sequência, os trabalhos realizados por Guimarães (2017a) e Schambeck et al. (2019) verificaram a produção, recuperação e utilização do exopolímero do tipo alginato (*alginate-like exopolymer* - ALE) extraído do lodo granular aeróbio. Nessa ótica, a aplicação de esferas de ALE como material biossorvente para o azul de metileno foi estudada por Ladnorg et al. (2019), comparando os resultados com esferas de alginato. Os autores relatam 69% de eficiência de remoção do corante pelas esferas de ALE, estando próxima àquela das esferas de alginato (79%).

O ALE foi descrito como um novo biomaterial obtido a partir de LGA (LIN et al., 2010; FELZ et al., 2016; LI et al., 2018). Os micro-organismos presentes em lodos granulares ou floculados excretam o EPS (substâncias poliméricas extracelulares) e as bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e *Azotobacter* produzem o ALE, substância que tem similaridade estrutural ao alginato extraído de macroalgas marinhas. A principal similaridade entre o ALE e o alginato comercial é a característica de hidrogel, o que confere ao EPS capacidade de transição entre sólido e gel (LIN et al., 2010). O alginato tem propriedades gelificantes, espessantes, emulsionantes e estabilizantes, sendo usado em diversos setores industriais, tais como: alimentício, farmacêutico, impressão têxtil e produção de papel (PETEIRO, 2018). Considerando que os custos da produção de alginato estão aumentando devido à baixa disponibilidade das algas em regiões restritas do mundo, há uma oportunidade de substituir, em algumas das aplicações, o alginato pelo ALE (VAN LEEUWEN et al., 2018). No campo ambiental, hidrogéis à base de alginato têm sido utilizados para adsorção de diferentes classes

de poluentes (JUNG et al., 2015; MAHMOOD et al., 2015; HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUUDA, 2014).

Neste sentido, este trabalho de mestrado propõe a recuperação do ALE, que compõe o lodo granular aeróbio, e seu uso como material bioissorvente do fósforo presente em amostras líquidas, a fim de avaliar seu potencial uso como fertilizante. Assim, esta pesquisa se alinha com as demandas reais de (a) recuperação do lodo biológico na forma de bioissorvente e (b) remoção e recuperação de fósforo de águas residuárias; verificando o potencial de aplicação de um novo biomaterial com valor agregado proveniente do lodo biológico e consequente redução do lançamento desse nutriente nos corpos receptores.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Estudar a recuperação de biopolímero do tipo alginato (ALE), extraído de lodo granular aeróbio, e sua aplicação como bioissorvente para remover fósforo de amostras líquidas e potencial uso como fertilizante.

1.1.2 Objetivos Específicos

1. Avaliar os rendimentos obtidos no processo de extração de ALE a partir de lodo granular aeróbio produzido em reatores piloto utilizados para o tratamento de esgoto sanitário;
2. Avaliar e quantificar a capacidade das esferas de ALE em remover fósforo de amostras líquidas em comparação com esferas de alginato de sódio;
3. Identificar as condições operacionais para maximizar o processo de adsorção de fósforo e ajustar modelos teóricos de adsorção;
4. Avaliar a capacidade das esferas de ALE de liberar fósforo em diferentes soluções visando seu potencial uso como fertilizante.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 TRATAMENTO DE EFLUENTES EM REATOR EM BATELADAS SEQUENCIAIS COM LODO GRANULAR AERÓBIO (RBSG)

O tratamento biológico de efluentes por lodo ativado é um processo amplamente utilizado desde 1900. Suas modificações ao longo dos anos culminaram no RBSG, o qual consiste no desenvolvimento de biomassa agregada na forma de grânulos, em reatores operados em bateladas sequenciais (RBS) (METCALF; EDDY, 2016).

No lodo granular aeróbio (LGA), a ocorrência simultânea da nitrificação e desnitrificação é possível devido à existência de zonas aeróbia e anóxica/anaeróbia no próprio grânulo e da alternância na operação do reator entre fases aeróbias e anaeróbias, o que favorece a segregação dos micro-organismos (SENGAR et al., 2018; NANCHARAI AH; REDDY, 2017; METCALF; EDDY, 2016). A nitrificação tende a ocorrer nas camadas externas e a desnitrificação nas internas (GUIMARÃES et al., 2017a). As bactérias acumuladoras de fósforo - PAO (*polyphosphate-accumulating organisms*) oxidam o carbono acumulado para assimilar o fósforo, e as bactérias GAO (*glycogen-accumulating organisms*), que acumulam glicogênio, encontram-se nas camadas intermediárias do grânulo (METCALF; EDDY, 2016; BASSIN et al., 2012). Adicionalmente, uma das vantagens do processo granular é a rápida sedimentação do LGA, que faz com que o RBSG necessite de menor área de implantação (PRONK et al., 2015). De acordo com Giesen et al. (2013), os resultados do IVL (índice volumétrico de lodo) do LGA aos 5 minutos (IVL₅) equivalem aos do lodo convencional após 30 minutos (IVL₃₀) de sedimentação.

A tecnologia de RBSG aplicada em escala real passou a ser denominada comercialmente como Nereda[®], com as primeiras plantas piloto desenvolvidas a partir de 2003. A primeira estação em escala real para tratamento de efluentes industriais foi implementada em 2005 e para tratar esgotos domésticos foi em 2008 (GIESEN et al., 2013). No Brasil, a primeira estação começou a operar em 2016 no Rio de Janeiro. Além desta, há outras 17 plantas em operação espalhadas pelo mundo e 22 em fase de projeto ou construção, sendo que 6 destas encontram-se no Brasil (PRONK et al., 2017). As vantagens do uso de RBSG abrangem tanto a redução na área necessária para a implantação da estação e separação mais eficiente do efluente tratado e do lodo, quanto os valores de eficiência de tratamento como apresentado na Tabela 1, mesmo para diferentes tipos de efluentes.

Tabela 1 - Resultados médios da eficiência de remoção (%) para nutrientes e DQO, e IVL (mL g⁻¹) obtidos com RBSG para diferentes tipos de efluentes.

Autor	Efluente	Tipo do reator	N_T	NH₄	P_T	PO₄⁻	DQO	IVL₃₀	IVL₅
Liu et al., 2015	Esgoto sintético até a maturação dos grânulos, em seguida dejetos suínos. Inóculo de lodo granular.	Piloto - 2L (reator 1)	*	65 –78	*	*	43 –76	*	13
Liu et al., 2015	Dejetos suínos. Inóculo de lodo flocculento.	Piloto - 2L (reator 2)	*	69 –82	*	*	41 –74	*	14
Pronk, 2015	Esgoto sanitário real.	Estação de tratamento de esgoto em escala real.	86	97	87	91	87	90 -50	145-70
Rafiee et al., 2018	Efluente sintético simulando águas residuárias industriais contendo etileno glicol (MEG).	Piloto - 2 L	*	*	*	*	80-100	133-60	*
Vashi et al., 2018	Efluente industrial de papel e celulose.	Piloto - 18 L	97	*	41	*	94	<50	<50
Xavier, 2017	Esgoto sanitário.	Piloto - 110 L	*	30-84	*	18-29	64-79	70-126	*

N_T – nitrogênio total; NH₄ – nitrogênio amoniacal; P_T – fósforo total; PO₄⁻ - ortofosfato; DQO – demanda química de oxigênio; IVL₅ – índice volumétrico do lodo em 5 min; IVL₃₀ – índice volumétrico do lodo em 30 min; * valor não reportado.

2.2 A PROBLEMÁTICA DO LODO DE ESGOTO

O tratamento por lodos ativados requer a retirada contínua da biomassa excedente a fim de controlar o tempo de detenção de sólidos no reator. Por isso é considerada uma das tecnologias que mais gera lodo, com uma produção que varia entre 3 e 8,5 L. hab⁻¹.dia⁻¹, o que corresponde em termos de massa seca de 40 a 85 g de sólidos suspensos hab⁻¹.dia⁻¹ (VON SPERLING, 2005). Estima-se que no Brasil existam cerca de 2.800 estações de tratamento de efluentes, destas o processo de lodos ativados está entre as opções mais utilizadas, atendendo aproximadamente 17 milhões de habitantes (VON SPERLING, 2016).

A produção de lodo não é exclusiva dos lodos ativados, já que no contexto das estações de tratamento de esgotos (ETE) domésticos e industriais, independentemente do processo aplicado, o aumento da capacidade de tratamento tem como consequência uma maior produção de lodo (YANG; ZHANG; WANG, 2015). Os custos com os processos relacionados ao lodo podem chegar a mais da metade do total necessário para tratar os efluentes (HALL, 1999).

No Brasil apenas 27% dos municípios tratam o esgoto sanitário em ETE, destes municípios a destinação principal dos lodos excedentes corresponde ao envio do material para aterros sanitários, sendo o equivalente a 41% dos municípios com ETE (IBGE, 2008). Estima-se que a produção anual de lodo seco em ETE está na ordem de 200 mil toneladas (ANDREOLI, 2001), enquanto que nos Estados Unidos, China e em países europeus esses valores chegam à ordem de milhões de toneladas (YANG; ZHANG; WANG, 2015; LATURNUS; VON ARNOLD; GRON, 2007; SCHRODER et al., 2010). Considerando o uso do lodo como fonte de matéria orgânica e de nutrientes, a resolução CONAMA 375/2006 (BRASIL, 2006) regulamentou e definiu diretrizes para o uso agrícola do lodo. Apesar disso, apenas os estados do Paraná, São Paulo, Rio Grande do Sul e Distrito Federal fazem o uso agrícola do lodo, utilizando aproximadamente 21 mil toneladas de lodo seco por ano (SAMPAIO, 2013).

Alguns fatores limitam a expansão do uso agrícola do lodo, por exemplo: a exigência do licenciamento da área de aplicação para obter o licenciamento da unidade gerenciadora de lodo (UGL); aplicação agrícola intermitente obrigando a existência de um local de armazenamento do lodo dentro da UGL; monitoramento periódico de parâmetros qualitativos com faixas altamente restritivas para avaliar a qualidade do lodo; transporte do lodo tratado por longas distâncias; questões de escala das estações e das unidades de tratamento (SAMPAIO, 2013; CIEŚLIK; KONIECZKA, 2017; MIKI, 2018). Assim para os países como

o Brasil, que ainda limitam o uso de biossólidos na agricultura, a recuperação de recursos do lodo mostra-se uma alternativa interessante (EGLE et al., 2016).

A composição do lodo varia conforme a procedência do efluente a ser tratado, bem como da tecnologia de tratamento empregada (DEVI; SAROHA, 2017). A destinação final do lodo dependerá da composição, dos processos de estabilização e tratamento aplicados. Sendo possível utilizar o lodo como fertilizante ou fonte de energia, realizar a aplicação diretamente no solo ou encaminhar o resíduo para aterros sanitários (VON SPERLING, 2005; METCALF; EDDY, 2016). Considerando as restrições e exigências legais dos usos diretos do lodo, há um crescente interesse em novas tecnologias, tanto para o tratamento como na recuperação indireta de outros produtos (CIEŚLIK; KONIECZKA, 2017).

Neste cenário, outras possibilidades de utilização do lodo é o uso como material biossorvente, pela recuperação de polímeros de lodos granulares existentes em substâncias poliméricas extracelulares (EPS), tais como o *alginate-like exopolymer* (ALE) (LIN et al., 2010; FELZ et al., 2016; NANCHARAI AH; REDDY, 2017; GAO et al., 2010; WANG et al., 2015; LI; CUI; PEI, 2018), bem como para remoção de corantes (CHANG, JUANG, 2005; LADNORG et al., 2019) e recuperação de fósforo (ZHOU et al., 2017; MAHANINIA, WILSON, 2017). No Brasil, esses usos são recentes e aplicados apenas no campo das pesquisas (BITTENCOURT; AISSE; SERRAT, 2017). Porém, considerando o volume de lodo produzido em uma ETE, é essencial que alternativas de destinação e novas formas viáveis de aproveitamento sejam exploradas.

2.3 ECONOMIA CIRCULAR E BIORREFINARIA: SANEAMENTO FOCADO NA RECUPERAÇÃO DE RECURSOS

O planeta tem limitações no fornecimento de recursos naturais, por exemplo, em termos de nutrientes como nitrogênio e fósforo e de água em condições adequadas para os múltiplos usos. Como a manutenção da vida na Terra depende destes e de outros recursos, faz-se necessário conhecer e respeitar esses limites (ROCKSTRÖM et al., 2009). Nos Estados Unidos, que é um dos principais países exploradores de nitrogênio e fósforo, a produção alimentícia é a principal consumidora destes nutrientes (JASINSKI, 2018; APODACA, 2018). O Brasil está entre os maiores produtores e exportadores de culturas agropecuárias do mundo, portanto está também entre os maiores consumidores de fertilizantes, já que há uma relação direta entre essas duas variáveis (CRUZ; PEREIRA; FIGUEIREDO, 2017). O crescimento populacional demanda uma maior produção de alimentos e, portanto, maior a necessidade de

explorar as fontes de nutrientes (IBRAM, 2014). Em consequência, há aumento no preço da tonelada de nitrogênio e de fósforo e a diminuição das reservas atuais. Estimativas indicam que até 2030 as reservas de fósforo cairão pela metade (VON HORN; SARTORIUS, 2009).

Em relação à produção de fertilizantes, a dependência principal de compostos (nitrogênio e fósforo) que não têm substitutos é um problema atual (JASINSKI, 2018; APODACA, 2018). Uma alternativa para minimizar novas extrações é buscar fontes secundárias em alguma das etapas dos ciclos do nitrogênio e do fósforo. Para o fósforo, em que o ciclo é considerado aberto devido à inexistência de fase gasosa e a perda que ocorre pela precipitação nos oceanos, faz-se interessante a recuperação desse nutriente nas estações de tratamento de efluentes (ETE). Apesar da composição dos efluentes ser variada de um local para outro, é predominante a ocorrência de nitrogênio e fósforo nos esgotos (KOČÍ; ROCHA; ZAKUCIOVÁ, 2016).

A urina e as fezes são ricas em nutrientes como nitrogênio, fósforo e potássio, sendo que aproximadamente 50% do fósforo presente nas ETE são provenientes da urina (SCHÖNNING et al., 2001). Após o processo de tratamento, apenas 10% do fósforo é despejado no corpo receptor e o restante vai para o lodo, sendo possível recuperar parte desse nutriente, por exemplo, em forma de estruvita (VAN DER HOEK; DE FOUIJ; STRUKER, 2016). O lodo, após ser estabilizado, pode conter aproximadamente 3% de nitrogênio e 2% de fósforo, o que corresponde respectivamente a 60% e 20% da presença desses nutrientes em alguns fertilizantes comerciais (METCALF; EDDY, 2016).

Neste sentido, é possível aplicar os conceitos de “economia circular” no contexto do tratamento de efluentes, a fim de recuperar os recursos disponíveis no lodo e no esgoto. A economia circular tem como finalidade tornar os processos produtivos sustentáveis, possibilitando que os resíduos possam ser utilizados como novas fontes de matéria-prima. Aplicar a economia circular significa englobar também a neutralidade energética como a recuperação completa de nutrientes, particularmente nitrogênio e fósforo (PUYOL et al., 2017). O potencial de recuperação e obtenção de recursos das estações de tratamento de esgoto engloba desde a produção de biogás, até a obtenção de bioplásticos, ácido algínico, fósforo e celulose (VAN DER HOEK; DE FOUIJ; STRUKER, 2016), como também a obtenção de outros produtos mais específicos tais como metais pesados, preciosos ou radioativos; poluentes emergentes como fármacos, enzimas, hormônios e fertilizantes (PUYOL et al., 2017). É importante também considerar os produtos mais competitivos no mercado (VAN DER HOEK; DE FOUIJ; STRUKER, 2016), visto que o processo de

recuperação e criação de matéria-prima pode não ser sustentável para todos os bioprodutos (VERSTER et al., 2014).

Os estudos sobre a recuperação de fósforo nas diversas etapas do tratamento de esgotos são relativamente recentes, entretanto inúmeras tecnologias já estão disponíveis no mercado (METCALF; EDDY, 2016). Um trabalho comparativo realizado por Egle et al. (2016) mostrou que, dentre as opções disponíveis para recuperação de fósforo, ainda é difícil elencar a melhor alternativa. Isso porque há perdas e ganhos em todas elas, seja em termos da capacidade de recuperação de fósforo, custo energético ou na necessidade de tratamento complementar do material para o reuso.

Novas unidades industriais denominadas de “biorrefinarias” englobam os conceitos da economia circular e permitem a criação e obtenção de coprodutos de alto valor agregado a partir da biomassa residual, que podem preencher nichos do mercado (IEA; OECD, 2008). Pensando nas ETE como sendo biorrefinarias é possível obter, além do tratamento do esgoto nos padrões e limites exigidos, a recuperação de produtos como metais e corantes (VERSTER et al., 2014). Outra conceituação que engloba tanto a economia circular, ecologia industrial e análise do ciclo de vida é o “Saneamento Ecológico” (EcoSan), que envolve tecnologias de tratamento de esgotos que visem devolver os nutrientes ao solo e conservar os recursos hídricos (ESREY et al., 2001; LANGERGRABER; MUELLEGGER, 2005; SIMHA; GANESAPILLAI, 2017).

Ao conceber biorrefinarias aplicadas ao tratamento de efluentes busca-se: (i) utilizar resíduos como fonte para obter um novo bioproduto que apresenta valor agregado; (ii) contribuir com a redução da produção dos resíduos; (iii) aumentar a obtenção de recursos financeiros; (iv) diminuir o impacto no esgotamento de recursos; e (v) favorecer um melhor desempenho ambiental econômico e social (VERSTER et al., 2014).

Assim, é possível enxergar uma alternativa potencial para a recuperação de produtos como biopolímeros dos lodos granulares, sendo possível avaliar formas de tornar as estações de tratamento utilizando RBSG como biorrefinarias, tanto para a extração de bioprodutos como para a recuperação de nutrientes.

2.4 BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR

O lodo granular apresenta algumas propriedades distintas do lodo ativado convencional (SARMA; TAY; CHU, 2017), entretanto, em ambos os tipos de lodo os microorganismos oriundos de processos aeróbios ou anaeróbios excretam o EPS (*extracellular polymeric substances*) (SEVIOUR et al., 2009). Essa substância é constituída de polímeros (proteínas, polissacarídeos e ácidos nucleicos), podendo ser influenciada pelas condições ambientais do processo de tratamento escolhido, que pode diversificar sua composição, estrutura e propriedades (SUTHERLAND, 2001). Embora não haja uma diferença físico-química substancial entre o EPS floculento e granular (SEVIOUR et al., 2009), acredita-se que as bactérias nos reatores granulares são induzidas a produzir mais EPS devido às forças de cisalhamento, decorrente da aeração (TAY; LIU; LIU, 2001; NANCHARAIAH; REDDY, 2017).

As proteínas e os polissacarídeos presentes no EPS são capazes de formar géis, sendo que no lodo granular esses géis podem transitar reversivelmente entre a forma sólida e gel (SEVIOUR et al., 2009; LIN et al., 2010). Essa capacidade é evidenciada na faixa do pH de 9 a 12, sendo que no pH de operação de ETE (entre 6 e 8,5) o EPS granular encontra-se como um gel forte. Um dos exopolissacarídeos produzidos pelas bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e *Azotobacter* é o biopolímero ALE (LIN et al., 2010), que pode compor de 15% a 30% do lodo granular (FELZ et al., 2016; PRONK et al., 2017). Essa substância tem características de hidrogel semelhante ao alginato. Apesar do lodo floculento também produzir EPS, cabe ressaltar que testes realizados por Lin et al. (2010) indicaram que em presença de CaCl_2 o ALE de lodo granular forma esferas de gel com alta estabilidade mecânica, o que não foi observado para o EPS extraído da mesma maneira do lodo floculento.

Realizar a extração do biopolímero a partir do lodo granular é uma alternativa para obter um produto com elevado valor agregado, para reduzir o volume de lodo e facilitar os processos de tratamento (PRONK et al., 2017). Neste sentido, programas de incentivo para um uso mais benéfico do lodo de esgoto, incluindo a recuperação de matéria-prima vêm sendo implementados na Europa e no Canadá (CCME, 2012; VAN LEEUWEN et al., 2018). Um exemplo foi a construção de uma planta piloto na Holanda para extração de biopolímero e fósforo, visando futura extração em escala real financiada pelo *National Alginate Research Programme* (NAOP) (VAN DER ROEST et al., 2015). Apesar do uso do biopolímero ser promissor, ainda devem ser realizados estudos sobre a viabilidade econômica, comercial e de aplicação deste produto (NANCHARAIAH; REDDY, 2017). Alguns usos possíveis para o

ALE, comercialmente denominado de “Kaumera[®]”, é para revestimento de fertilizante de liberação lenta, revestimento de papel, agente aglutinante, bioestimulante na agricultura, retardante de chama e agente de cura do concreto (ROYAL HASKONINGDHV, 2019; OOSTERHUIS et al., 2019).

2.5 ALGINATO

O alginato, nome genérico para sais de ácido algínico, é um polissacarídeo com capacidade de formar gel (reticular) na presença de metais alcalinos terrosos como cátions divalentes Ca^{+2} , Na^{+} , Mg^{+2} (PLAZINSKI, 2011; PETEIRO, 2018; SABRA; ZENG, 2009). A formação de gel de alginato depende principalmente do tipo e concentração de agentes de reticulação (HAUG; SMIDSROD, 1965). O alginato é amplamente utilizado em diversos setores das indústrias de alimentos e farmacêuticas, de impressão têxtil e produção de papel, devido às suas propriedades gelificantes, espessantes, emulsionantes e estabilizantes (PETEIRO, 2018).

O alginato utilizado comercialmente é obtido através da extração de ácido ou sal de alginato que compõe as algas marrons (KRAAN, 2012). É possível obter um produto que se assemelha ao ácido algínico através da biossíntese, utilizando bactérias das espécies *Pseudomonas aeruginosa* que secretam alginato para auxiliar na formação de biofilmes espessos (BOYD; CHAKRABARTY, 1995) e *Azotobacter vinelandii*, que produzem alginatos para formar cistos resistentes à dessecação (SABRA; ZENG, 2009).

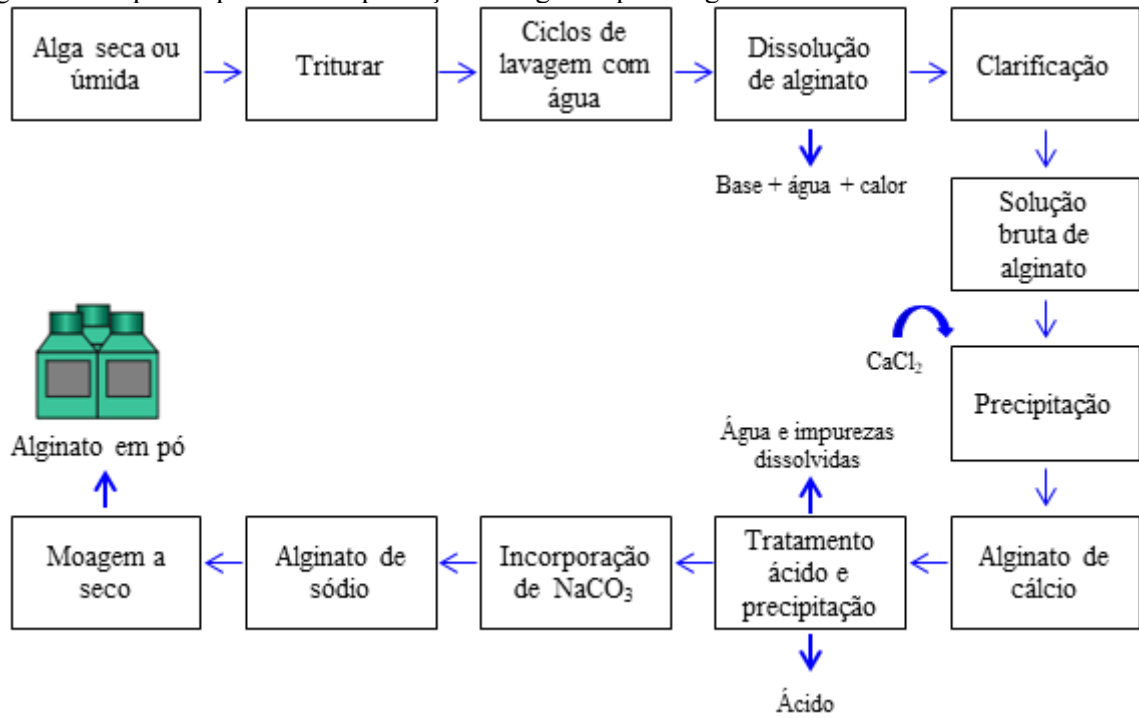
Apesar do potencial de produção em escala comercial do alginato bacteriano (MÜLLER; ALEGRE, 2007), o processo de produção desse tipo de alginato ainda precisa ser mais bem compreendido. Assim, atualmente as algas ainda são a principal fonte de alginato (SABRA; ZENG, 2009). Verifica-se que as algas marrons são as maiores produtoras de alginato, ressaltando-se a existência de algumas espécies com maior concentração, devido ao crescimento em ambientes mais turbulentos, como: *Ascophyllum*, *Durvillaea*, *Ecklonia*, *Laminaria*, *Lessonia* e *Macrocysti* (MCHUGH, 2003). Após a colheita, que pode ser manual ou mecânica, as algas passam por um processo de secagem e trituração, para posterior extração do alginato (MCHUGH, 2003). O cultivo dessas algas não é viável (MCHUGH, 2003), por isso, dentre as principais espécies responsáveis pelo fornecimento de alginato, 80% são espécies selvagens (PETEIRO, 2018). O mercado mundial de alginato de algas movimentava milhões de dólares, como por exemplo, em 2009 foi registrada a colheita de 95 mil toneladas (peso seco) de algas marrons, que movimentaram aproximadamente US\$ 318

milhões, referente a 26.500 toneladas de alginato (peso seco) (BIXLER; PORSE, 2011). A produção de alginato de algas marinhas depende de alta demanda de energia para bombeamento, desidratação e concentração de biomassa, resultando em custos operacionais de 1.080 USD por tonelada de alginato (DAVIS et al., 2016). O preço de mercado para produtos de alginato de grau industrial está na faixa de 2.000 a 10.000 USD/tonelada e é ainda mais alto para produtos de grau alimentício e farmacêutico (XUE et al., 2019). Considerando este cenário crescente, a exploração desordenada das algas marinhas pode prejudicar a produção para atender às demandas futuras (SOUZA, 2011). Claramente, há uma demanda aparente do mercado e uma oportunidade tecnológica para a recuperação do ALE proveniente de LGA, com a vantagem central de ser um resíduo transformado em produto de valor agregado.

A obtenção do alginato das algas é resultante de um processo de extração alcalina, normalmente com o uso de carbonato de sódio, havendo uma etapa de separação entre o alginato de sódio solúvel e o material insolúvel (SABRA; ZENG, 2009; MCHUGH, 2003). Para haver a precipitação do alginato de cálcio ou ácido algínico utiliza-se cloreto de cálcio ou ácido clorídrico, respectivamente, assim de acordo com a base utilizada são obtidos sais diferentes (SABRA; ZENG, 2009; MCHUGH, 2003). Nas Figuras 1 e 2 visualiza-se a similaridade existente entre as etapas envolvidas nos processos de extração de alginato algal e de alginato bacteriano.

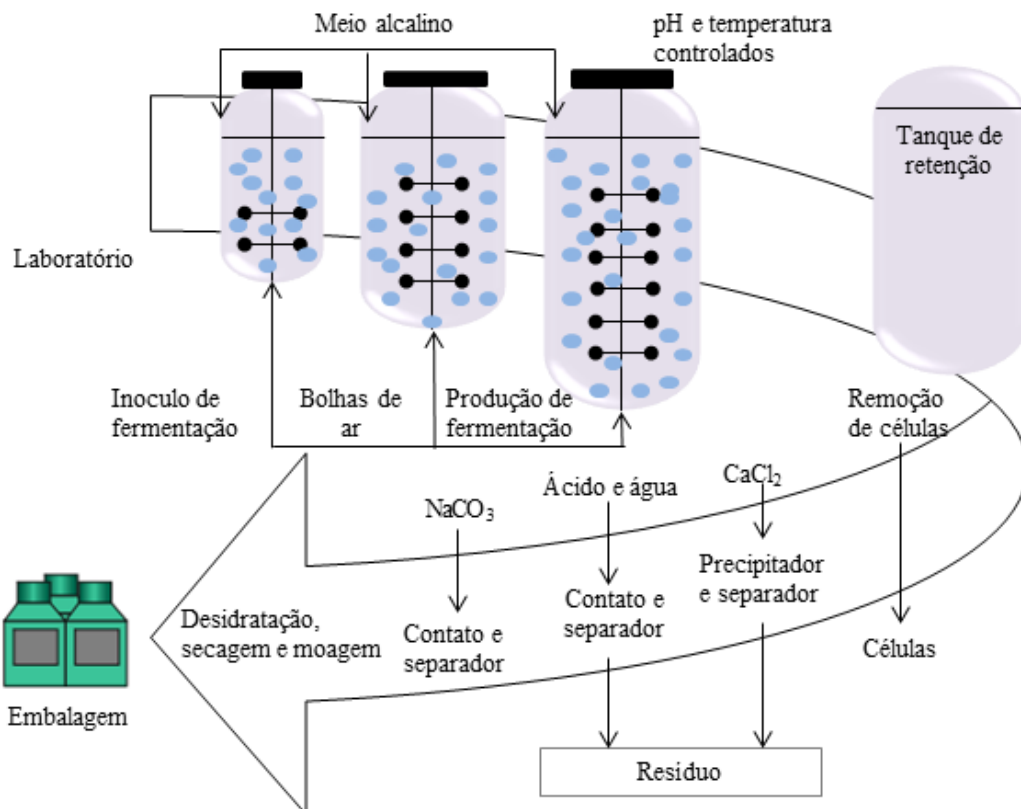
O mecanismo de produção de alginato pelas bactérias tem origem e explicação distintas. Nas bactérias *Azotobacter vinelandii* a produção está mais relacionada à proteção da enzima nitrogenase, responsável pela redução do nitrogênio, contra o oxigênio no meio. Nestes organismos existe a contradição entre a necessidade de oxigênio para a respiração aeróbia e o dano que este pode causar às enzimas fixadoras de nitrogênio. Assim, quanto maior a concentração de oxigênio dissolvido, maior será a produção de alginato para aumentar a camada protetora, que serve também de barreira para metais tóxicos e proteção contra condições ambientais adversas. Nas bactérias mucoides, do gênero *Pseudomonas* patogênicas, a produção de alginato é importante para a sobrevivência na condição de biofilme e proteção contra antibióticos (SABRA; ZENG, 2009).

Figura 1 - Etapas do processo de produção do alginato pelas algas.



Fonte: adaptado de Sabra e Zeng (2009).

Figura 2 - Etapas do processo de produção de alginato bacteriano.



Fonte: adaptado de Sabra e Zeng (2009).

Além dos usos industriais citados anteriormente, outra aplicação do alginato é na composição de materiais adsorventes, que em forma de esferas têm capacidade de adsorção de metais (JUNG et al., 2015), fósforo (MAHMOOD et al., 2015; JUNG et al., 2016a) e corantes (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUDA, 2014) em amostras líquidas. Assim, considerando as similaridades de algumas propriedades do ALE e do alginato, é possível inferir que esse exopolissacarídeo apresenta potencial para substituir o alginato, por exemplo, na adsorção de poluentes persistentes na água.

2.6 FÓSFORO

Um dos problemas que altera a qualidade da água dos corpos hídricos é a eutrofização, consequência do aporte excessivo de nutrientes, principalmente nitrogênio e fósforo, resultando em floração de algas. No mundo já foram detectadas algumas áreas conhecidas como “zonas marinhas mortas”, caracterizadas por regiões de hipóxia, sendo que metade destas áreas é decorrente da eutrofização (DIAZ; ROSENBERG, 2008). São inúmeras as fontes do aporte de nutrientes para os corpos hídricos, tais como: (i) esgoto não tratado; (ii) esgoto tratado, porém sem remoção de nutrientes; (iii) escoamento superficial em áreas de plantio; e (iv) drenagem urbana (VON SPERLING, 2005). Essas fontes transportam detergentes, fertilizantes, dejetos e resíduos da decomposição biológica, todos contendo fósforo (APHA, 2005).

O fósforo pode estar na forma particulada ou dissolvida, e subdividida em fração reativa e não reativa. Em termos das características dessas frações, é possível diferenciá-las da seguinte maneira: (i) fração solúvel que engloba ortofosfatos (reativos), polifosfatos (hidrolisáveis por ácido) e fosfatos orgânicos (digeríveis); (ii) fração particulada que envolve o P-particulado; (iii) fração reativa que é analisada por meio de teste colorimétrico com hidrólise ou digestão oxidativa prévia; e (iv) fração não-reativa que não é facilmente removida por processos de tratamento biológico ou químico, sendo necessária a hidrólise ácida ou digestão (METCALF; EDDY, 2016).

Em meios líquidos, o fósforo comumente encontra-se na forma de fosfato, sendo os ortofosfatos (reativos) a parcela disponível para o metabolismo biológico sem necessidade de quebras para a sua assimilação. Uma fração adicional de fosfatos é proveniente dos polifosfatos, que podem ser convertidos a ortofosfato pela hidrólise lenta em solução aquosa ou pela ebulição rápida em ácido (APHA, 2005; METCALF; EDDY, 2016). Como a fração de fósforo não reativo apresenta difícil remoção é importante diferenciá-la e detectá-la nos

efluentes para que o tratamento selecionado atenda às exigências dos parâmetros legais (METCALF; EDDY, 2016).

Nos efluentes municipais, as concentrações típicas de fósforo variam entre 3,7 e 11 mgP L⁻¹ (METCALF; EDDY, 2016), alguns efluentes industriais têm concentrações de fósforo entre 50 e 100 mg P L⁻¹ (KNEIP, 2016) e nos efluentes da suinocultura as concentrações são elevadas e podem variar entre 20 mg P L⁻¹ e 600 mg P L⁻¹ (LIU et al., 2011; MOHEDANO et al., 2014; ARAÚJO et al., 2012). Na urina humana, a concentração de fosfato pode variar entre 76 mg P L⁻¹ para urina armazenada, até 740 mg P L⁻¹ para urina fresca (UDERT, 2002). Estima-se que 20% de todo fósforo consumido é excretado pelos humanos (BATSTONE et al., 2015) e que os resíduos suínos produzidos no Brasil têm potencial de fornecer aproximadamente 35 mil toneladas de P₂O₅ por ano (GUIMARÃES et al., 2017b), já que a concentração na amostra bruta pode ser na ordem de 2.000 mg P L⁻¹ (ARAÚJO et al., 2012). Com base nestes números, pode-se considerar viável a recuperação de fósforo a partir dessas fontes.

Apesar da influência do fósforo na eutrofização, no Brasil a resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), que delimita os padrões de lançamento de efluentes, não impõe limites para essa variável. Os limites para fósforo são estabelecidos na CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) de classificação dos corpos hídricos, havendo uma diferenciação entre ambientes lóticos e lênticos. No estado de Santa Catarina, o Código Estadual de Meio Ambiente (Lei 14.675/2009) limita uma concentração de 4 mg P L⁻¹ ou 75% de eficiência de remoção para o lançamento de efluentes em corpos lênticos. Outro aspecto que contribui com o aporte de nutrientes são os baixos níveis de coleta e tratamento de esgoto, que no Brasil são de 48% e 45% respectivamente (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2016). Por fim, cabe ressaltar que nos efluentes tratados também pode haver a detecção de contaminantes residuais, dentre eles íons inorgânicos persistentes, como os fosfatos e os compostos orgânicos sintéticos, como alguns corantes. Uma alternativa para a remoção destas substâncias persistentes é a incorporação de processos unitários nos sistemas de tratamento, sendo que dentre as principais opções utilizadas estão: osmose reversa, eletrodialise, extração com ar, troca iônica, evaporação ou destilação e adsorção (METCALF; EDDY, 2016).

2.7 RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO DE EFLUENTES E RESÍDUOS

O fósforo pode ser recuperado a partir de efluentes ou de resíduos separados como: urina, fezes, águas cinza, esterco animal, resíduos de matadouros (ossos, sangue, cascos, etc.), resíduos de alimentos, detergentes (lavanderias e lavagens de louças) e resíduos das indústrias de processamento de alimentos (SCHRODER et al., 2010; BACELO et al., 2020). Ao focar na recuperação de nutrientes dos efluentes, pode-se considerar a recuperação a partir da vazão de corrente secundária líquida, obtida pelo processo de desaguamento e adensamento do lodo gerado no tratamento, para a qual existem diversos processos complexos e com elevado custo (METCALF; EDDY, 2016). É possível também recuperar nutrientes nas correntes principais de efluentes por processos de adsorção, precipitação química com sais de ferro e alumínio (há a produção de lodo químico) e membranas filtrantes (COSTA et al., 2019; METCALF; EDDY, 2016; BACELO et al., 2020). Ao avaliar o potencial de fornecimento de nutrientes a partir do esgoto sanitário sabe-se que na mistura há uma diluição das concentrações dos nutrientes (UDERT, 2002). Assim alguns estudos para recuperar os nutrientes presentes na urina utilizam a separação da urina e das fezes *in loco* (PRADHAN et al., 2010). Neste sentido as estações de tratamento de efluentes poderiam ser chamadas de “*resource recovery plants*” (RANDALL, NAIDOO, 2018).

Apesar de já ter sido registrado o uso de urina diretamente como fertilizantes agrícolas (PRADHAN et al., 2010), atualmente sabe-se que a urina também contém micropoluentes como hormônios sintéticos, produtos farmacêuticos e seus metabólitos (UDERT et al., 2006), metais e microorganismos (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006). Portanto, recuperar os nutrientes da urina, dando um destino adequado para o resíduo não aproveitável após a extração, pode ser uma alternativa ambientalmente mais adequada.

Existe uma oportunidade em desenvolver mecanismos para a obtenção de fertilizantes à base de urina, mas que ao mesmo tempo tenha risco reduzido na saúde da população (pela inativação de patógenos) e de contaminação ambiental (através da eliminação de micropoluentes) (JOHANSSON et al., 2001; SIMHA; GANESAPILLAI 2017). A recuperação do fósforo em forma de estruvita já é amplamente reconhecida, e um dos benefícios é a capacidade de liberação lenta do nutriente, o que permite que a raiz não sofra com excesso de fósforo e também minimiza as perdas pelo escoamento superficial (METCALF; EDDY, 2016). Entretanto há um crescente interesse em pesquisas que associem a adsorção e a recuperação de fósforo para obtenção de fertilizante de liberação lenta pós-

adsorção (CHEN et al., 2018; DOMINGUES et al., 2014), que pode ser aplicado diretamente na agricultura (BACELO et al., 2020).

2.8 ADSORÇÃO DE POLUENTES EM AMOSTRAS LÍQUIDAS

2.8.1 Adsorção

No contexto da remoção de contaminantes de difícil degradação por via biológica ou por tratamento físico-químico, a remoção por meio da adsorção mostra-se uma alternativa viável (NASCIMENTO et al., 2014). A simplicidade e a eficiência da adsorção e o baixo custo tornam-a um processo atrativo (SINGH et al., 2018; BACELO et al., 2020). A adsorção consiste na transferência de massa entre duas fases (DE GISI et al., 2016), em termos do tratamento de efluentes líquidos há a transferência do meio líquido para a fase sólida. Essa transferência pode ser realizada de duas formas: (i) através de um leito fixo; ou (ii) por meio da mistura do adsorvente com o líquido, nesse caso, sendo necessária uma etapa de separação por centrifugação ou filtração (METCALF; EDDY, 2016).

A adsorção pode ocorrer por mecanismos químicos ou físicos, em ambos os casos o adsorvato, que é a substância a ser removida, acumula-se na superfície do material adsorvente, que é o material sólido utilizado (METCALF; EDDY, 2016; SINGH et al., 2018). Ao comparar os dois mecanismos, observa-se que a adsorção física é caracterizada pela fraca ligação entre o adsorvente e o adsorvato, pois envolve forças de coesão molecular; é reversível, apresenta baixo calor envolvido e apesar de ocorrer em toda a superfície do material é verificada apenas na camada mais superficial. A adsorção química, caracterizada por uma ligação química forte, é considerada oposta à adsorção física, um dos motivos deve-se à força da ligação entre adsorvente e adsorvato, especificidade e compatibilidade necessária entre o adsorvente e o adsorvato para que os elementos possam se ligar, trocar ou partilhar elétrons nos sítios ativos (NASCIMENTO et al., 2014).

O processo de adsorção é dependente de fatores ambientais e das características e condições do adsorvente e do adsorvato (SINGH et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014). Alguns desses fatores podem ser apenas detectados e outros podem ser controlados, conforme apresentado no Quadro 1.

Meio de controle	Fatores detectáveis	Fatores controláveis
Adsorvente	Porosidade, área superficial e grupos funcionais (MALIK; RAMTEKE; WATE, 2007).	Quantidade inicial (NGUYEN, 2015)
Adsorvato	Polaridade, tamanho da molécula, solubilidade (METCALF, EDDY, 2016)	Concentração inicial (NGUYEN, 2015)
Condições ambientais		Tempo de contato, pH da solução, temperatura, presença de íons e agitação (no caso de experimentos em leito móvel) (NASCIMENTO et al., 2014; SINGH et al., 2018; NGUYEN, 2015).

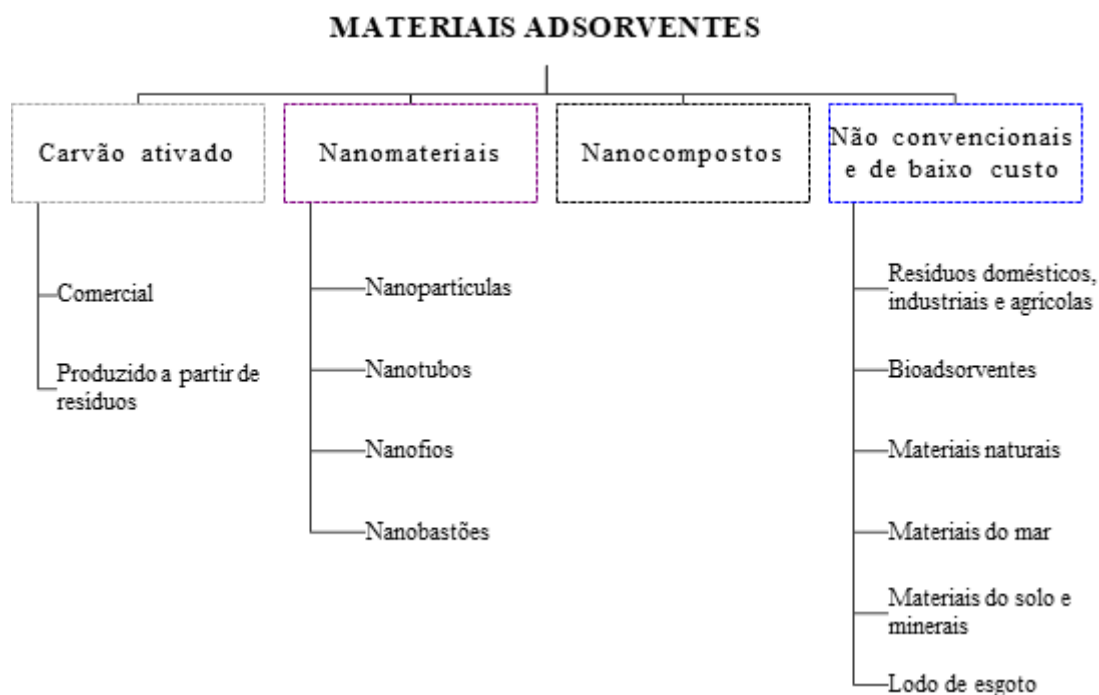
Quadro 1 - Fatores que interferem na adsorção.

A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. Enquanto as etapas da adsorção, que envolvem a passagem do líquido para as partículas dos adsorventes e a difusão do adsorvato em uma camada mais superficial do material, podem ser afetadas pela concentração do adsorvato e pela agitação (NASCIMENTO et al., 2014). O controle sobre os fatores permite que sejam realizadas alterações para atingir os melhores resultados em termos da capacidade de adsorção do material e da eficiência de remoção do poluente (SINGH et al., 2018; NASCIMENTO et al., 2014).

2.8.2 Materiais adsorventes

Os materiais adsorventes mais utilizados são carvão ativado, hidróxido de ferro granular e alumina ativada (METCALF; EDDY, 2016). Entretanto, nas últimas décadas inúmeros trabalhos vêm estudando novos materiais e os compostos poluentes que podem ser removidos por eles (SINGH et al., 2018). As principais matérias-primas de baixo custo estão apresentadas na Figura 3, onde se destacam os materiais de origem biológica e resíduos industriais.

Figura 3 - Diferentes tipos de adsorventes para remoção de poluentes em solução aquosa.



Fonte: Adaptado de De Gisi et al. (2016) e Singh et al. (2018).

Em termos da adsorção de fósforo é possível encontrar adsorventes sintetizados através de óxidos/hidróxidos metálicos, adsorventes à base de minerais carbonatados, minerais argilosos, zeólitas, biocarvões, polímeros, resíduos de construção e de demolição e materiais biológicos (BACELO et al., 2020; REIS et al., 2020). Independente da fonte do material é comum que sejam utilizados materiais na forma de *pellets*, esferas ou grânulos com tamanho variado entre 0,1 mm e 12 mm (LIGHTFOOT; GEANKOPLIS, 1994).

Os atributos mais importantes de um adsorvente são: capacidade de adsorção (q_t), seletividade, regenerabilidade, cinética e compatibilidade com o adsorvato (KNAEBEL, 2011). Além desses, no desenvolvimento de novos materiais é importante considerar: toxicidade, viabilidade econômica, disponibilidade, acesso, capacidade de regeneração e eficiência de remoção (E_r) (SINGH et al., 2018).

Para quantificar a capacidade de adsorção, a eficiência de remoção e avaliar o potencial de um novo material adsorvente, é necessário que sejam realizados testes de bancada de leito móvel e/ou testes de bancada com leito fixo (colunas piloto e/ou colunas reduzidas) (METCALF; EDDY, 2016; YADAV et al., 2018). Os parâmetros de controle mais comuns e as faixas de valores utilizados em alguns estudos de remoção de fósforo através da adsorção em bancada estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Variáveis experimentais e valores testados em estudos de adsorção de fósforo.

Material adsorvente	C _i	d	t	T	pH	E _r	q _e	Separação de fase	Referência
Esferas de alginato e carbonato de cálcio	1; 10; 15; 20; 25	0,2; 0,5; 1; 1,5; 2	30 a 180	25	2; 4; 6; 8; 10	83,2	0,62	*	Mahmood et al., 2015
Cinzas volantes	10; 25; 50; 100	0,1; 0,5; 1; 2; 4	Até o pH final ser constante	*	2,9; 5,5; 7,8	99,6	*	Membrana de filtração 0,45 µm	Can; Yildiz, 2006
Escória de alto forno e cal hidratada	200	800	360	30	7	*	128,16	Filtração	Gong et al, 2012
Lama vermelha	10; 25; 50; 100	0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0	240	20	1 a 11	97,6	*	Centrifugação	Zhao et al., 2009
Granulação de resíduos de tratamento de água potável	0,31; 3,1; 15,5; 22,79; 31; 113,97; 155; 227,9; 310	10000	4320	25	3 a 11	90	19,27	Análise no sobrenadante	Li et al., 2018
Diálise de Donnan e esferas de alginato de cálcio	10	30	360	25	12	89,5	*	Análise no sobrenadante	Trifi et al., 2019
Esferas de alginato-Zr ⁺⁴ e PNIPAM	25; 50; 100	2,5	1800	25 a 65	1 a 10	*	47,16	*	Luo et al., 2019
Esfera de alginato com carvão ativado da planta <i>A. aspera</i>	20 a 100	1 a 10	30	40; 50; 60	2 a 12	97	133,3	Filtro de papel nº 1	Sujitha; Ravindhranath, 2017
Esfera de quitosana	50	0,25	60	20; 30; 40	5 a 11	*	52,1	Sem separação pelo método “one pot”	Mahaninia; Wilson, 2017
Cerâmica carregada com Fe	10; 25; 50; 75	1	180	20; 30; 40	2 a 12	*	10	Membrana de filtração de acetato de celulose 0,45 µm	Wang et al., 2016

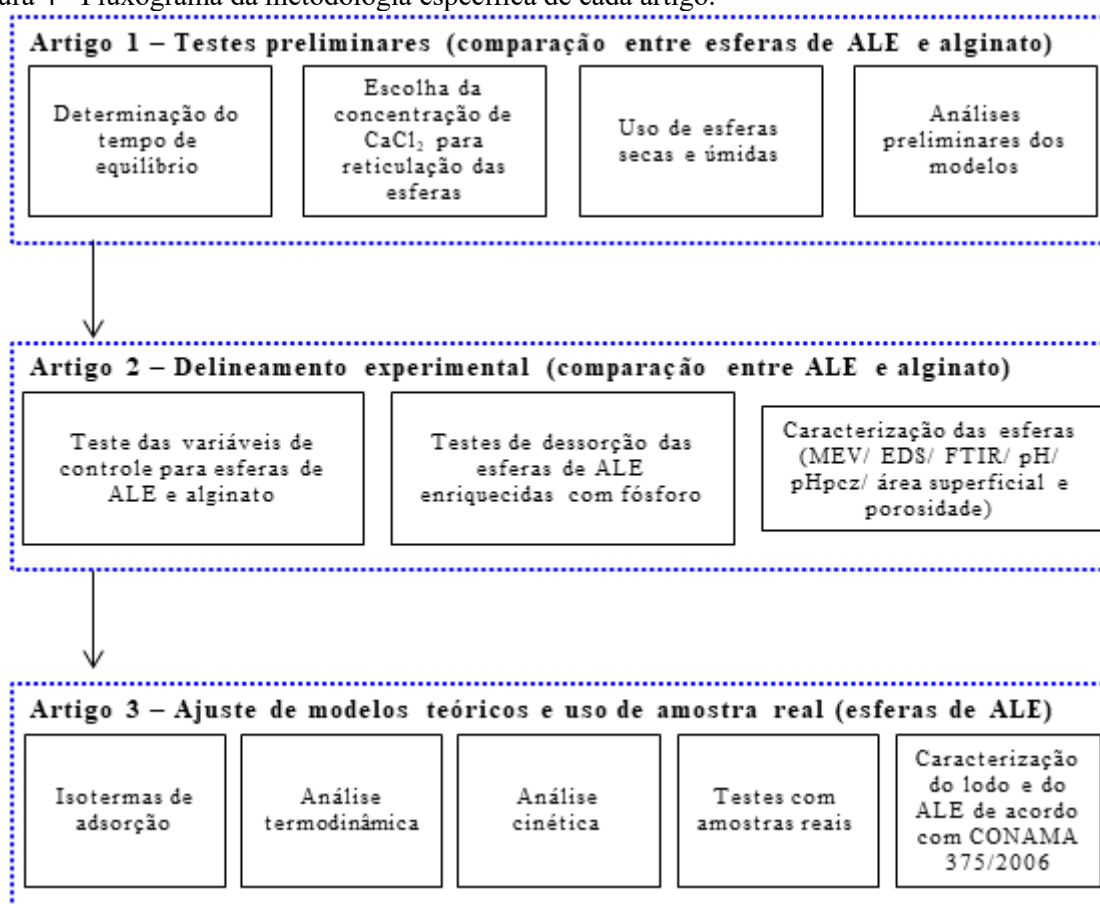
C_i – Concentração inicial de fósforo (mg. L⁻¹); d – dose de adsorvente (g.L⁻¹); t – tempo (min); T- temperatura em °C; E_r – Eficiência de remoção (%); q_e – capacidade de adsorção no equilíbrio (mg. g⁻¹).

Novos materiais também devem passar por testes de dessorção e recuperação, já que uma das vantagens em se aplicar a adsorção para remoção de poluentes é justamente a possibilidade de recuperação do adsorvato, a regeneração e a reutilização do adsorvente (LIGHTFOOT; GEANKOPLIS, 1994). Poucas pesquisas são encontradas neste sentido, no entanto, esses testes são essenciais na análise da viabilidade econômica do material e para a minimização de resíduos produzidos (LATA; SINGH; SAMADDER, 2015; YADAV et al., 2018).

3 METODOLOGIA GERAL

A presente pesquisa foi desenvolvida na Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), no Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), em Florianópolis, e envolveu o estudo do ALE, obtido de lodo descartado de RBSG piloto, como material biossorvente, na forma de esferas. Para tal, foram efetuados: (1) extração e caracterização do material; (2) testes de adsorção de fósforo de amostras de efluentes sintético e real; e (3) potencial de uso do material como fertilizante. Em paralelo foi efetuada a comparação do ALE com o alginato de sódio. Os testes foram divididos em três blocos experimentais que resultaram em três artigos publicados/ submetidos a periódicos científicos (Anexo A - E). Os resultados serão apresentados sucessivamente, com detalhamento das metodologias específicas (Figura 4), na ordem de execução dos experimentos, respondendo aos objetivos da pesquisa.

Figura 4 - Fluxograma da metodologia específica de cada artigo.



Nesta seção de metodologia geral estão apresentadas as etapas comuns aos três artigos na seguinte ordem:

- 1) Análises utilizadas na caracterização do lodo granular aeróbio (LGA);
- 2) Procedimento de extração de ALE, cálculo de rendimento de extração e preparação das esferas biossorventes de ALE e alginato;
- 3) Determinação de fósforo;
- 4) Cálculos gerais relacionados à adsorção.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO GRANULAR AERÓBIO E OBTENÇÃO DO ALE

O lodo granular aeróbio foi caracterizado em termos: (i) do índice volumétrico de lodo (IVL), determinado pela medição do volume de biomassa após 5, 10 e 30 min de sedimentação em proveta de 1000 L (SCHWARZENBECK et al., 2004); (ii) determinação de sólidos em suspensão voláteis (SSV) (APHA, 2005); (iii) granulometria usando série de peneiras (LAGUNA et al., 1999); (iv) polissacarídeos (PS), determinados pelo método de Dubois et al. (1956), baseado na formação de derivados furfurálicos pelo aquecimento de oses neutras em meio sulfúrico concentrado, os quais juntos com os fenóis formam um composto de cor amarela, medido em espectrofotômetro (HACH, DR3900, Brasil) em comprimento de onda de 490 nm; e (v) proteínas (PN) pelo método de Lowry et al. (1951), com leitura das amostras em espectrofotômetro (HACH, DR3900, Brasil) em comprimento de onda de 760 nm. Para as análises de PS e PN foi realizada uma etapa prévia de extração de EPS pelo método proposto por Felz et al. (2016).

O procedimento de extração da ALE foi adaptado da metodologia proposta por Felz et al. (2016). A adaptação proposta neste trabalho consiste em uma maior obtenção de EPS e ALE através de uma proporção 5 vezes maior em termos da massa de reagentes, lodo e volume de água especificados na metodologia original. As etapas de extração e reticulação das esferas foram realizadas continuamente, de acordo com a demanda em cada bateria de experimento realizado. O lodo excedente de descarte de dois RBSG piloto, foi coletado e armazenado em freezer, a aproximadamente $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, até o início dos testes. O procedimento de extração de ALE inicia-se com a centrifugação da amostra de lodo a 2.150 g (KASVI, K14-4000, BR) por 30 min, a fim de obter uma maior concentração de sólidos na amostra. O sedimento é transferido para frascos Erlenmeyer defletidos de 250 mL para extração alcalina com Na_2CO_3 a 80°C e agitado por 35 min a aproximadamente 400 rpm. Uma segunda etapa

de centrifugação a 2.150 g por 25 minutos é usada para separar o EPS na fração sobrenadante. O ALE é extraído do EPS por adição de HCl 1M ao pH final de $2,2 \pm 0,05$ com a amostra sendo agitada a aproximadamente 100 rpm. Posteriormente, uma nova etapa de centrifugação é então realizada para recuperar o ALE extraído na forma de *pellet*.

O rendimento de extração de ALE do LGA foi calculado com base na análise de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), realizados em triplicado (APHA, 2005; Felz et al., 2016), de acordo com a Equação 1, em que η corresponde ao rendimento (%), SV_{ALE} corresponde aos sólidos voláteis ALE (mg g^{-1}) e SV_{lodo} corresponde aos sólidos voláteis (mg g^{-1}).

$$\eta = \left(\frac{SV_{ALE}}{SV_{\text{lodo}}} \right) 100 \quad \text{Equação 1}$$

3.2 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS BIOSORVENTES DE ALE E ALGINATO

Após a extração do ALE, para obter o biopolímero em forma de esferas, o pH do *pellet* foi ajustado para 8,5 utilizando solução de 0,5M de NaOH (10 g de NaOH solubilizados em 500 mL de água ultrapura). O gel de ALE extraído foi gotejado utilizando uma pipeta de Pasteur em uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) para a formação das esferas.

Para obter as esferas de alginato de sódio, utilizou-se um processo que envolve a técnica de gelificação ionotrópica, onde uma solução viscosa de alginato a 0,5% (m/v) (2,5g de alginato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$) dissolvidos em 500 mL de água ultrapura) foi gotejada utilizando uma bureta sobre uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) em agitação lenta (KIM; LEE, 1992; MAHMOOD et al., 2015). A concentração de cloreto de cálcio utilizada variou em cada experimento, assim os valores utilizados estão apresentados nas seções específicas de cada artigo. Após a reticulação, as esferas permaneceram em solução de CaCl_2 por 15 min, em seguida passaram por uma lavagem com água deionizada corrente (CHEN; TENDEYONG; YIACOUMI, 1997) para a remoção do CaCl_2 excedente. As esferas foram mantidas submersas em água deionizada por 5 min, lavadas novamente (JUNG et al., 2016b) e armazenadas em água deionizada sob refrigeração ($\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$) até o uso (após um mínimo de 15h e máximo de 48h da reticulação).

3.3 EXPERIMENTOS DE ADSORÇÃO E DETERMINAÇÃO DE FÓSFORO EM AMOSTRAS LÍQUIDAS

As curvas de calibração e as amostras sintéticas dos testes de adsorção foram obtidas pela diluição de uma solução sintética padrão (100 mg P L^{-1}) contendo $0,5617 \text{ g}$ de fosfato de potássio (K_2HPO_4) após secagem em estufa a 105°C por 24h e solubilizado em 1 L de água ultrapura. As leituras das amostras foram comparadas com uma curva de calibração previamente construída com concentrações variando de $0,0 \text{ mg L}^{-1}$ a $2,5 \text{ mg L}^{-1}$.

Os experimentos de adsorção de bancada foram conduzidos em leito móvel, ou seja, as esferas permaneceram em agitação e contato com a solução sintética de fósforo (K_2HPO_4) em um banho termostático agitado (MARQ LABOR, BM/DR, Brasil) operado a 133 rpm.

Considerando as metodologias adotadas nos estudos de adsorção de fósforo (Tabela 2), as amostras foram centrifugadas após a adsorção (Novatecnica, NT 805, Brasil) em micro tubos Eppendorf de $1,0\text{mL}$ com rotação de 2.753 g durante 2 min. As amostras foram comparadas entre amostras centrifugadas, conforme descrito anteriormente, e amostras não-centrifugadas, coletadas e logo analisadas sem uma etapa prévia de separação. A determinação de fósforo foi realizada no sobrenadante realizando-se as diluições necessárias dentro da curva de calibração.

A concentração de fósforo foi determinada pelo método do ácido ascórbico descrito no *Standard Methods* (APHA, 2005). O método do ácido ascórbico foi adaptado, sendo utilizado $0,8 \text{ mL}$ da solução MIX (mistura de ácido sulfúrico, solução de tartarato de antimônio e potássio, solução de molibdato de antimônio e solução de ácido ascórbico) em 5 mL de amostra para reagir em um meio ácido com ortofosfato da amostra, formando um ácido fosfomolibdico que se reduz a azul de molibdênio através do ácido ascórbico, tornando a amostra com cor azulada para leitura. Para leitura de ortofosfato utilizou-se espectrofotômetro (HACH, DR3900, Brasil) com comprimento de onda de 880 nm .

3.4 CÁLCULOS RELACIONADOS À ADSORÇÃO

O teor de umidade (Equação 2) presente nas esferas reticuladas foi calculado a partir de ensaios gravimétricos. As variáveis envolvidas no cálculo de w (teor de umidade - %) são: M_{CWS} - massa do recipiente com esfera úmida (g), M_{CS} - massa do recipiente com esfera seca (g), M_C - massa do recipiente seco e preparado em mufla (g), M_W - massa de água (g) e M_{WS} - massa das esferas úmidas (g). Para esse teste as esferas foram mantidas em estufa a

105±5 °C por 19h a fim de calcular o teor de umidade pelo método gravimétrico (diferença entre a massa seca e úmida) descrito no método ASTM D-2216 (1992).

$$w = \left[\frac{(M_{CWS} - M_{CS})}{(M_{CWS} - M_C)} \right] 100 = \frac{(M_W)}{(M_{WS})} 100 \quad \text{Equação 2}$$

Os resultados de umidade foram utilizados para obter o valor da massa seca das esferas M_s em gramas (Equação 3). A relação entre a massa seca e o volume de solução de adsorvato utilizado (identificado como V) em litros fornece a dose seca de adsorvente (g L^{-1}) através da Equação 4.

$$M_s = M_w \left(1,0 - \frac{w}{100} \right) \quad \text{Equação 3}$$

$$d_s = \frac{M_s}{V} \quad \text{Equação 4}$$

A capacidade de adsorção, calculada pela Equação 5, é a característica mais importante do adsorvente, pois indica quanto de adsorvato pode ser removido por unidade de massa ou volume de adsorvente (KNAEBEL, 2011). Utiliza-se a capacidade de adsorção no tempo de equilíbrio, que é quando a taxa de adsorção do poluente equivale à taxa de remoção, ou seja, quando o adsorvente perdeu sua capacidade de remover mais concentrações do poluente (METCALF; EDDY, 2016). Assim, a Equação 5 pode ser reescrita em função do equilíbrio (q_e e C_e). Os resultados da capacidade de adsorção são importantes para estimar os custos com a adsorção, já que fornece o volume de solução utilizado e a quantidade de material adsorvente requerida no processo (KNAEBEL, 2011). O material adsorvente pode ser utilizado úmido ou seco, porém o cálculo da capacidade de adsorção é obtido em relação à massa seca (*e.g.* FERREIRA et al., 2007) onde q_t corresponde à capacidade de adsorção em um intervalo de tempo t ($\text{mg de adsorvato g de adsorvente}^{-1}$), V é o volume inicial de solução utilizada (L), M_s é a massa seca de adsorvente (g), C_i a concentração inicial de adsorvato ($\text{mg adsorvato. L de solução}^{-1}$) e C_t é a concentração final de adsorvato ($\text{mg adsorvato L de solução}^{-1}$)

$$q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{M_s} \quad \text{Equação 5}$$

Outra variável que pode ser determinada é o percentual de eficiência de remoção (ER_t) do poluente em qualquer intervalo de tempo t (Equação 6) (WANG et al., 2016), entretanto assim como a capacidade de adsorção, a eficiência de remoção também pode ser calculada no equilíbrio (ER_e).

$$ER_t = \frac{C_I - C_t}{C_I} 100 \quad \text{Equação 6}$$

4 RESULTADOS - ARTIGO 1: USO DE ESFERAS DE ALGINATO E DE BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR COMO ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO*

RESUMO: As estimativas de redução das reservas minerais aumentaram a demanda atual de novas fontes de fósforo. Paralelamente novas tecnologias buscam formas eficientes de remover este nutriente do meio aquático devido à sua interferência na qualidade dos recursos hídricos. Neste sentido, e englobando os conceitos de economia circular aplicados às biorrefinarias em estações de tratamento de efluentes, este estudo propõe a recuperação de um biopolímero presente no lodo granular aeróbio (LGA). O biopolímero ALE (*alginate-like exopolymer*), extraído de um reator em bateladas sequenciais piloto com lodo granular, alimentado com efluente sanitário real, foi testado como material biossorvente para remover fósforo de amostras líquidas. As eficiências de remoção obtidas no tempo de equilíbrio (ERe) foram de 27% para as esferas de ALE e de 18% para esferas de alginato comercial.

PALAVRAS-CHAVE: *Alginate-like exopolymer*. Lodo granular aeróbio. Adsorção de fósforo. Reator em bateladas sequenciais.

*Artigo aceito para publicação: REVISTA DAE, 2020 – Anexo A.

4.1 INTRODUÇÃO

A necessidade em garantir um ambiente ecologicamente equilibrado e que permita o acesso aos recursos naturais, dos quais o homem depende para sua sobrevivência, trouxe o conceito de economia circular aplicado aos processos industriais (KOČÍ; ROCHA; ZAKUCIOVÁ, 2016). Neste sentido, pensando no tratamento de resíduos sólidos e efluentes líquidos há uma busca por utilizar os materiais disponíveis e a energia de uma maneira mais sustentável, fazendo com que resíduos se convertam em insumos para novos processos (KOČÍ; ROCHA; ZAKUCIOVÁ, 2016).

Para a utilização mais sustentáveis dos recursos, uma alternativa é a recuperação de produtos com valor agregado a partir da adsorção. Dentro dessa proposta, estudos realizados com materiais adsorventes em forma de esferas de alginato obtiveram remoção significativa de metais (JUNG et al., 2015), fósforo (MAHMOOD et al., 2015) e corantes (HASSAN; ABDEL-MOHSEN; FOUUDA, 2014) em amostras líquidas. As características do biopolímero ALE como a capacidade de formar esferas na presença de Ca^{+2} (NANCHARAIH; REDDY, 2017) e a capacidade de gelificação semelhante ao alginato comercial (LIN et al., 2010) tornam esse material com potencial para substituição de algumas aplicações do alginato comercial proveniente das algas. Como exemplo, tem-se a aplicação de ALE (*Alginate-like exopolymer*) para a adsorção de poluentes, recentemente proposta por Ladnorg et al. (2019), que testaram a adsorção de azul de metileno por esferas de ALE em comparação com esferas de alginato. Os autores verificaram que as esferas de ALE alcançaram eficiências de remoção de corante (69%) semelhantes às das esferas de alginato (79%).

Neste sentido, este trabalho buscou explorar uma nova aplicação para o LGA (lodo granular aeróbio): utilizar o ALE extraído do lodo para remover fósforo de amostras líquidas. O artigo apresenta os resultados de testes preliminares, realizados com a finalidade de investigar o potencial do ALE em adsorver fósforo. Entretanto como o processo de adsorção é complexo e pode ser influenciado por inúmeras variáveis (Quadro 1), os testes também englobaram a determinação de alguns parâmetros de controle a fim de selecionar valores para otimizar o processo. A metodologia aplicada teve como objetivo: (1) avaliar a capacidade do ALE em remover fósforo de amostras líquidas em comparação com esferas de alginato de sódio; (2) determinar o tempo de contato mínimo entre as esferas e a solução sintética de fósforo para equilibrar a adsorção (tempo de equilíbrio); (3) escolher a concentração de cloreto de cálcio para reticular as esferas com maior capacidade de adsorção de fósforo; (4)

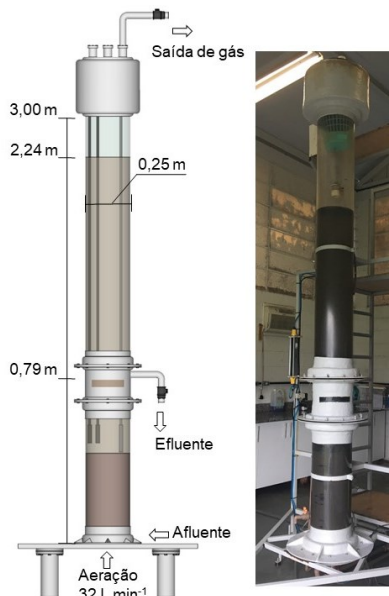
testar o uso de esferas secas e úmidas na adsorção; e (5) ajustar modelos cinéticos lineares e não-lineares de adsorção para as esferas de ALE e de alginato.

4.2 MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1 Reator 1

Para a extração de ALE seguiu-se a metodologia apresentada na seção 3.1, sendo utilizado o lodo descartado continuamente de um RBSG (reator 1) que foi armazenado por um período de 556 dias operação. O reator 1 operado em escala piloto, é composto por uma coluna cilíndrica de acrílico, com 3,0 m de altura e 0,25 m de diâmetro interno, altura útil de 2,24 m e volume útil de 110 L (Figura 5). A aeração foi efetuada por compressor de ar, usando-se uma vazão de 32 L ar.min⁻¹. O reator foi alimentado com esgoto sanitário do município de Florianópolis – SC, sua partida foi feita sem o uso de inóculo. Os ciclos operacionais consistiram em etapas de nitrificação e desnitrificação alternadas com enchimento escalonado (NDAE), com fases de repouso e aeração intermitentes, configuradas em três blocos de enchimento (20 min), seguido de fase anóxica (10 min) e aeração (20 min); e depois de finalizado o enchimento, foram alternados 7 períodos de aeração e anóxico (repouso) que eram ajustados para períodos de chuva em virtude da diluição do efluente bruto (VELHO *et al.*, 2017; MAGNUS, 2019).

Figura 5 - Esquema da configuração do Reator 1.



Fonte: Magnus (2019).

4.2.2 Testes de adsorção de fósforo utilizando amostras sintéticas

4.2.2.1 Determinação do tempo de equilíbrio

A solução sintética de fósforo foi obtida seguindo o Standard Methods para a preparação da solução padrão, para isso foram dissolvidos 0,5617 g de fosfato de potássio (K_2HPO_4) após a secagem em estufa por 24h e solubilizado em 1 L de água ultrapura (APHA, 2005).

Foram realizados experimentos durante 360 min a fim de observar o comportamento dos materiais adsorventes: ALE e alginato, para estabelecer o tempo de equilíbrio. Os parâmetros operacionais de controle destes experimentos estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros operacionais dos testes preliminares de adsorção para determinação do tempo de equilíbrio.

Parâmetros operacionais	Valores aplicados
Volume de solução (mL)	100
pH da solução	8,76
Concentração inicial de adsorvato ($mg PL^{-1}$)	100
Condição de uso do bioissorvente	úmido
Concentração de $CaCl_2$ para reticulação das esferas (%)	2,5
Massa úmida de bioissorvente (g)	5
Dose seca (gL^{-1})	0,9
Tempo de contato (min)	360
Agitação constante (RPM)	135
Temperatura ($^{\circ}C$)	25
Volume coletado por amostra (mL)	3,5
Número de pontos amostrais	12
Volume total de amostras coletadas (mL)	42
Número de réplicas	0

Determinou-se 11 pontos de coleta, sendo retiradas alíquotas de 3,5 mL a cada 10 min nos primeiros 60 min de adsorção; duas alíquotas com intervalo de 30 min até completar 120 min de experimento e a partir de então, as amostragens foram aos 180 min e 360 min de experimento. O pH da solução sintética de fósforo foi monitorado do início ao fim do

experimento. Para estes experimentos, a separação entre a fase líquida e sólida foi realizada de forma simplificada em relação ao que foi apresentado na Seção 3.3. Sendo que a separação de fases foi obtida com o repouso das amostras por 2 h após a coleta. Assim foram avaliados os resultados das amostras agitadas, para as quais a concentração de fósforo foi determinada logo após a coleta. Estas amostras foram denominadas de “amostra homogênea”. As amostras em que a determinação de fósforo foi realizada após o repouso de 120 min pós-coleta foram denominadas de “amostra heterogênea”.

Foram realizados testes em branco, utilizando 100 mL de água ultrapura em frascos Erlenmeyer de 200 mL, um deles contendo esferas de biopolímero ALE e outro, esferas de alginato. Isso possibilitou a obtenção de um branco da amostra para os mesmos intervalos de coleta em que foram realizadas as coletas das amostras contendo fósforo.

4.2.2.2 Determinação da concentração reticulante

Estudos indicam que diferentes concentrações de cloreto de cálcio podem interferir na formação das esferas de alginato (DOMINGOS, 2019), um aumento na concentração do cloreto de cálcio pode acarretar em diminuição no tamanho das esferas, aumento da capacidade de adsorção e aumento do número de pequenos poros (MANDAL et al., 2010; PERETZ et al., 2014). Assim, para a reticulação (formação) das esferas de biopolímero e de alginato foram testadas três diferentes concentrações de cloreto de cálcio, sendo: 12,5 % (m/v); 2,5 % (m/v) e 0,5 % (m/v) de CaCl_2 , preparadas solubilizando 3,3 g, 16,5 g e 83 g de CaCl_2 em 500 mL de água ultrapura, respectivamente. A formação das esferas foi adaptada em relação ao trabalho de Felz et al. (2016), que utilizaram uma solução de 2,5 % CaCl_2 . Os parâmetros operacionais de controle utilizados estão apresentados na Tabela 4.

4.2.2.3 Teste com esferas secas e úmidas

Foram testadas esferas secas e úmidas (condição natural das esferas), a fim de comparar a eficiência de remoção nas diferentes condições dos bio sorventes. Optou-se por realizar essa comparação já que pode haver diferença entre o comportamento do adsorvente seco e úmido (CHANG; JUANG, 2005). Para estes testes, as esferas foram produzidas em três concentrações diferentes de solução reticulante, conforme apresentado na Seção 4.2.2.2, foram secas em estufa de acordo com os procedimentos descritos para o teste de umidade

(Seção 3.4) e os experimentos foram conduzidos utilizando os parâmetros operacionais apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros operacionais dos testes para diferentes concentrações de cloreto de cálcio para esferas secas e úmidas.

Parâmetros operacionais	Valores aplicados
Volume de solução (mL)	40
pH da solução	8,95
Concentração inicial de adsorvato (mg P L ⁻¹)	100
Condição de uso do bioissorvente	Úmido e seco
Concentração de CaCl ₂ para reticulação das esferas (%)	0,5; 2,5 e 12,5
Massa úmida de bioissorvente (g)	2
Dose (esferas úmidas) (g L ⁻¹)	0,9
Massa seca de bioissorvente (g)	0,066
Dose (esferas secas) (g L ⁻¹)	1,65
Tempo de contato (min)	180
Agitação constante (RPM)	135
Temperatura (°C)	25
Volume coletado de amostra (mL)	0,5
Número de pontos amostrais	9
Volume total de amostras coletadas (mL)	4,5
Número de réplicas	1

4.2.3 Avaliação matemática da adsorção

Foram obtidas a capacidade de adsorção (q_t) e a eficiência de remoção (ER_t) em cada intervalo de tempo usando a Equação 5 e a Equação 6, respectivamente. Para obter esses valores no equilíbrio foi utilizado um método gráfico de aproximação. O método consistiu em traçar uma reta paralela ao eixo X nos três gráficos de tempo *versus* as variáveis q_t , C_t e ER_t , sendo que o equilíbrio cinético foi obtido por meio da média dos pontos que cruzaram e/ou mais se aproximaram da reta traçada.

Utilizando os resultados de q_t foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) na forma linear e não linear, apresentados no Quadro 2. Os modelos cinéticos servem para compreender a interação entre o

adsorvente e o adsorvato no equilíbrio e descrever sobre a velocidade da reação de adsorção (MOUSSOUT et al., 2018). As formas lineares e não lineares dos modelos foram geradas no programa Statistica® 8.0, com um intervalo de confiança de 95%, sendo possível obter as constantes (K_1 e K_2) e o $q_{e \text{ mod}}$. Os modelos não lineares foram ajustados através de estimação interativa pelo método de Quase-Newton. Além disso, foram obtidos os coeficientes de ajustes de cada modelo: R^2 (coeficiente de determinação ou regressão) relacionado à proporção que a variável independente pode explicar a variável dependente, e R (coeficiente de correlação) que mostra a associação entre duas variáveis ao avaliar relações lineares (NASCIMENTO et al., 2014), o valor de R^2 foi obtido pela Equação 7. Sendo SQR a soma dos quadrados da regressão, SQE a soma dos quadrados dos erros ou resíduos e SQT a soma dos quadrados total.

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = 1 - \frac{SQE}{SQT} \quad \text{Equação 7}$$

Modelo cinético	Forma não linear	Forma linear	Gráfico	Constante obtida pelo ajuste	Fonte
PPO	$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right)t$	$\log(q_e - q_t) \text{ versus } t$	K_1 e $q_{e \text{ mod}}$	Lagergren, 1898
PSO	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	$\frac{t}{q_t} \text{ versus } t$	K_2 e $q_{e \text{ mod}}$	Ho et al., 1996

K_1 constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1}); t tempo de reação (min); K_2 constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

Quadro 2 - Modelos cinéticos aplicados e variáveis obtidas pelos ajustes.

Os valores de $q_{e \text{ mod}}$ obtidos pelos modelos cinéticos foram comparados com os dados obtidos experimentalmente e calculou-se os erros absolutos (E_A) e erros relativos (E_r) usando a Equação 8 e a Equação 9, respectivamente.

$$E_A = \left| (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ mod}}) \right| \quad \text{Equação 8}$$

$$E_r = \left| \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ mod}})}{q_{e \text{ exp}}} \right| 100 \quad \text{Equação 9}$$

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.3.1 Rendimento de ALE

O rendimento de recuperação de ALE do LGA foi de 175 ± 30 mg de SV_{ALE} . g de SV_{lodo}^{-1} , o que corresponde a uma eficiência de extração de $18 \pm 3\%$, resultado semelhante ao obtido por Lin et al. (2010) de 160 ± 4 mg g^{-1} e por Schambeck et al. (2019) de 200-300 mg SV_{ALE} . g de SV_{lodo}^{-1} concluindo que o ALE é um dos exopolissacarídeos dominantes no grânulo. A partir de diferentes tipos de lodo é possível extrair o ALE com composição variada, mas de forma geral é composto de proteínas, ácidos húmicos e substâncias neutras e polissacarídeos urônicos (SCHAMBECK et al., 2019; FELZ et al., 2019). As proteínas são uma das substâncias com mais concentração seguida da concentração de ácidos húmicos (SCHAMBECK et al., 2019).

4.3.2 Comparação entre esferas de ALE e alginato para determinação do tempo de equilíbrio

Os valores do pH registrados ao longo do experimento mostram uma redução para os dois materiais biossorventes. O valor inicial da solução sintética de fósforo caiu de $8,9 \pm 0,1$ para $7,4 \pm 0,1$ ao final de 360 min de experimento. Para as esferas de alginato, o pH apresentou tendência de estabilização após 200 min, enquanto para as esferas de ALE foi após 120 min. Estudos que utilizam soluções de cálcio para precipitação de fósforo em efluentes mostram que o resultado da precipitação espontânea de fosfato de cálcio acarreta em diminuição do pH do meio, podendo ocorrer a estabilização do pH após 120 min de contato (MEKMENE et al., 2009). Na Figura 6 visualiza-se a turbidez adquirida pelas amostras ao longo do experimento e a deposição de sólidos no fundo dos tubos após 2h. Observou-se também que as concentrações de fósforo foram menores quando houve remoção dos cristais por meio da sedimentação (amostra heterogênea), do que quando as partículas estavam na amostra líquida analisada (amostra homogênea). Por exemplo, ao comparar as amostras homogêneas com as heterogêneas coletadas em $t=120$ min, houve um incremento da concentração nas amostras homogêneas de aproximadamente 26 mg P L^{-1} para o ALE e de 19 mg P L^{-1} para o alginato.

Figura 6 - Adsorção com esferas de alginato: amostra homogênea (esquerda) e amostra heterogênea que mostra sólidos depositados no fundo do tubo (direita).



Fonte: Autor (2020).

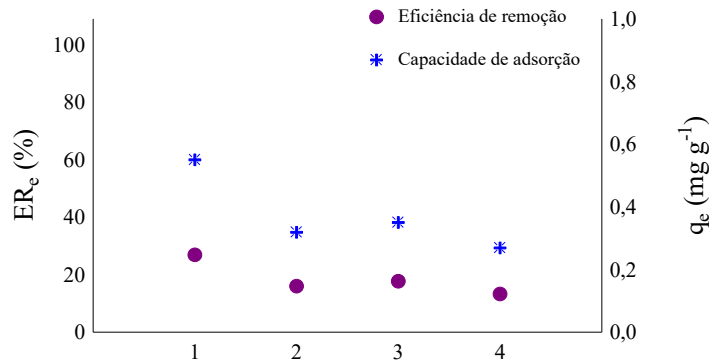
Considerando que o pH da solução determina as espécies dominantes de ortofosfato, ou seja, influencia a força de atração eletrostática e, portanto, diferentes formas de fósforo podem estar disponíveis (AJMAL et al., 2018), pode-se atribuir a opacidade da amostra devido à ligação e cristalização de íons de cálcio e fósforo (FERREIRA; OLIVEIRA; ROCHA, 2003; MEKMENE et al., 2009).

Na Figura 7 têm-se os resultados obtidos de eficiência de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio para as esferas de ALE e de alginato, em amostras homogêneas e heterogêneas. O bioissorvente ALE apresentou os melhores resultados no equilíbrio quando comparado com as esferas de alginato. Verifica-se que, para as amostras heterogêneas de ALE (ponto 1) e de alginato (ponto 3), os valores da eficiência de remoção (ER_e) e capacidade de adsorção (q_e) foram superiores nas amostras homogêneas, sendo de 27% para o ALE e de 18% para o alginato. Este resultado indica que o precipitado esbranquiçado pode corresponder a uma fração de fósforo presente inicialmente na solução e que não se ligou na superfície dos materiais bioissorventes. Portanto, pode-se criar a hipótese que os materiais bioissorventes estudados removem parte do fósforo por adsorção na superfície e parte por precipitação química decorrente da presença de íons de cálcio que compõe as esferas. Assim, para os ajustes dos modelos cinéticos optou-se por utilizar os resultados das amostras heterogêneas, onde a sedimentação por 120 min representa uma forma simplificada de realizar a separação entre a fase sólida e a líquida comum nos estudos de adsorção (Tabela 2).

Foram observados valores de eficiência de remoção acima dos valores estimados para o equilíbrio, denominados de $ER_{m\acute{a}x}$. Para o ALE, a $ER_{m\acute{a}x}$ foi de 31% e 43% para as amostras homogêneas e heterogêneas, respectivamente. O alginato apresentou $ER_{m\acute{a}x}$ de 24% e 26% para as amostras homogêneas e heterogêneas, respectivamente. Os valores máximos foram detectados para ambos os materiais bioissorventes, no tempo de 90 min para as amostras

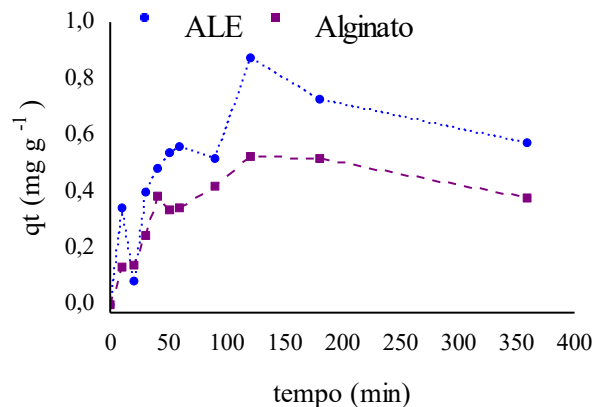
homogêneas, e em 120 min para as heterogêneas. Entretanto cabe ressaltar que esses valores máximos podem corresponder apenas a dados extremos (*outliers*).

Figura 7 - Comparação entre a eficiência de remoção (ER_e) e capacidade de adsorção (q_e) ambas no equilíbrio para as esferas de ALE e alginato nas amostras homogêneas e heterogêneas. Sendo: (1) amostra heterogênea usando ALE; (2) amostra homogênea usando ALE; (3) amostra heterogênea utilizando Alginato e (4). amostra homogênea usando alginato.



As cinéticas para ambos os materiais (Figura 8) mostraram aumento da capacidade de adsorção ao longo do tempo. Os dados não atingiram um ponto de equilíbrio, e como as condições de equilíbrio foram estimadas aproximando um método gráfico de estimativa não foi possível obter os valores exatos de C_e e q_e de cada material. Situação análoga foi relatada no experimento realizado por Corrêa et al. (2015), para adsorção de ácido graxo livre utilizando lama vermelha in natura e alumina, sendo que as cinéticas de adsorção mostraram uma oscilação inviabilizando a detecção da concentração de equilíbrio em alguns tratamentos testados.

Figura 8 - Cinéticas de adsorção de fósforo para esferas de ALE e alginato



Ao analisar as concentrações das amostras em branco observou-se que as esferas de alginato não liberaram fósforo para o meio. Nas esferas de ALE houve um pequeno incremento na concentração das amostras em branco ($\sim 1,0 \text{ mg P L}^{-1}$) e incremento na turbidez da amostra decorrente da fragmentação do material bioissorvente. Assim, os resultados das amostras em branco devem ser descontados das concentrações das amostras e uma etapa de separação das fases (sólida e líquida) precisa ser inserida na metodologia para remover os fragmentos do bioissorvente.

4.3.3 Teor de umidade, concentração reticulante e teste com esferas secas e úmidas

Na Tabela 5 é realizada uma comparação entre o teor de umidade das esferas de alginato e de ALE. Verifica-se que ambas as esferas são compostas predominantemente por água. Considerando a pequena variação entre os teores de umidade para as diferentes concentrações de cloreto de cálcio, pode-se estipular o valor médio de umidade em $98,2 \pm 0,8 \%$, para ambos os materiais bioisorventes. Resultado análogo foi obtido por Lin et al., (2013), que encontrou umidade de 93% para esferas de ALE reticuladas em CaCl_2 . O resultado de umidade obtido foi utilizado para converter a massa úmida das esferas em massa seca (Equação 3) usada no cálculo da capacidade de adsorção (Equação 5).

Tabela 5 – Resultado do teor de umidade das esferas.

Concentração CaCl_2	Teor de umidade esferas de alginato (%)	Teor de umidade esferas de ALE (%)
0,5% (m/v)	99,1	98,7
2,5% (m/v)	98,7	98,3
12,5% (m/v)	97,4	97,0

Com base nos resultados do teor de umidade para essas esferas (Tabela 5) é possível verificar que a massa de 2 g de esferas (úmidas) corresponde a 0,056 g de esferas secas, o que equivale a uma dose de bioissorvente de $1,4 \text{ g L}^{-1}$ de solução de fósforo.

Os resultados da adsorção utilizando diferentes concentrações de CaCl_2 (12,5; 2,5; 0,5% w/v) para reticular as esferas de alginato e a combinação deste fator com o uso de esferas secas e úmidas estão apresentados na Figura 9. As maiores eficiências de remoção de fósforo ($\sim 60 \%$) foram obtidas com as esferas de alginato úmidas e com solução de cloreto de

cálcio a 12,5 % (m/v). Chang e Juang (2005) testaram esferas de quitosanas secas e úmidas para a remoção de corante e obtiveram resultados melhores para as esferas úmidas.

Para o biopolímero não foi possível utilizar as esferas secas para os testes de adsorção, pois as esferas se desintegraram e passaram para a forma de pó após a secagem. Portanto foram testados e comparados apenas os resultados nas três concentrações de cloreto de cálcio, sendo que o melhor resultado foi para a solução de 12,5% (m/v) de CaCl_2 como mostra a Figura 10.

Figura 9 - Eficiências de remoção de fósforo para esferas de alginato secas e úmidas, reticuladas com diferentes concentrações de cloreto de cálcio.

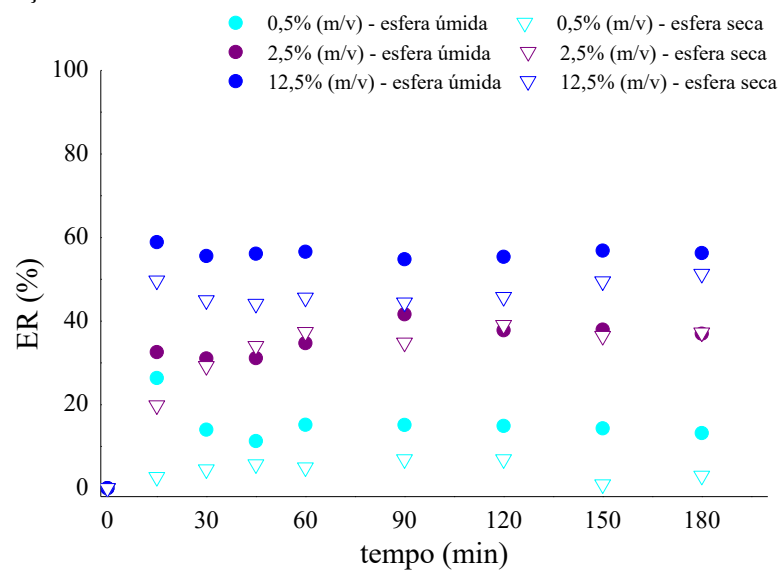
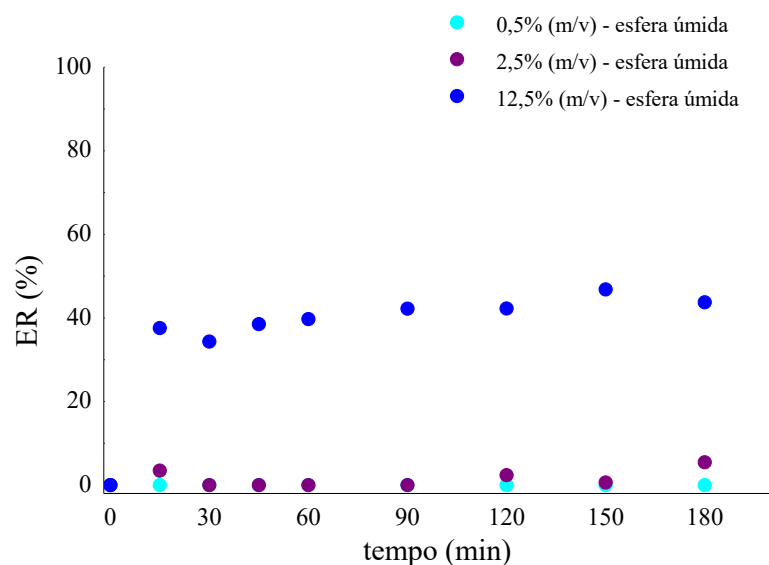


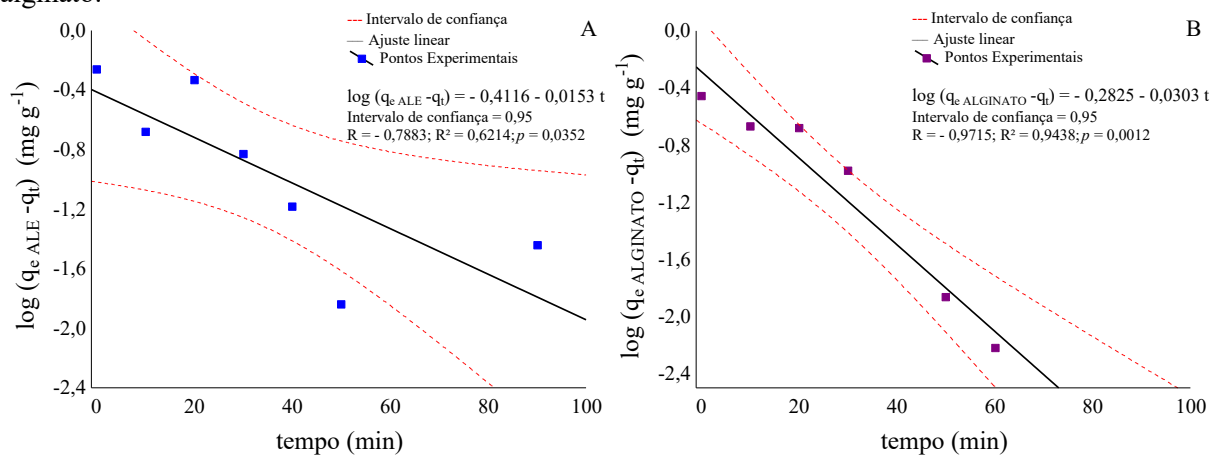
Figura 10 - Eficiências de remoção de fósforo para esferas de ALE úmidas, reticuladas com diferentes concentrações de cloreto de cálcio.



4.3.4 Aplicação de modelos cinéticos

Para aplicar os modelos lineares de pseudo-primeira ordem (PPO) é necessário que o maior valor de q_t seja atribuído como sendo o q_e , caso contrário não é possível calcular o logaritmo de um número negativo (logaritmo da diferença entre q_e e q_t). Ao aplicar o modelo linear de PPO considerando $q_{m\acute{a}x} = q_e$ os ajustes não foram satisfatórios, fornecendo coeficientes de regressão (R^2) abaixo de 0,40. Considerou-se a aproximação gráfica do equilíbrio, mesmo tendo em vista que obter uma atribuição correta do valor de q_e é um problema recorrente nos estudos de adsorção (TRAN et al., 2017). A simplificação escolhida para atribuir o valor de q_e foi necessária já que os testes de adsorção foram realizados sem réplicas, o que prejudicou a interpretação das oscilações (*outliers*) registradas para q_t (aumento e diminuição) mesmo após atingir o valor máximo. Assim, o $q_{m\acute{a}x}$ não foi atribuído como sendo q_e e alguns pontos foram removidos do ajuste linear do modelo de PPO, para o ALE foi possível utilizar 7 dos 11 pontos amostrais, enquanto, para o alginato foram utilizados 6 pontos, os resultados estão apresentados na Figura 11. Apesar disso, os pontos incluídos no modelo abrangem os primeiros minutos da cinética, o que é relevante para o modelo de PPO, que é mais apropriado entre os 20 min e 30 min iniciais (HO, MCKAY, 1998).

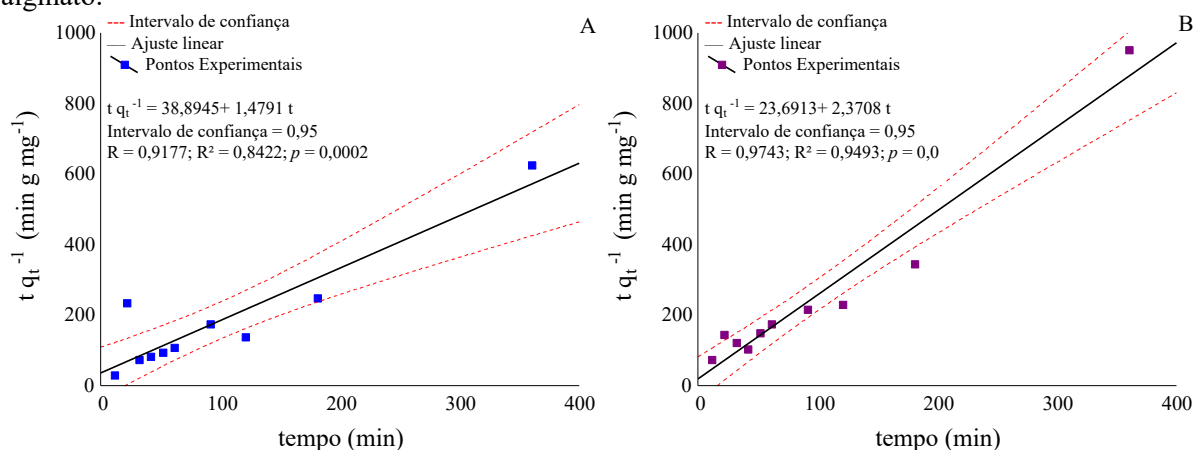
Figura 11 - Modelo linear de pseudo-primeira ordem (PPO) para (A) esferas de ALE e (B) esferas de alginato.



Para aplicar o modelo linear de pseudo-segunda ordem (PSO) foi possível utilizar todos os pontos amostrais, conforme mostra a Figura 12. É possível observar que, de forma geral, os pontos experimentais ficaram dentro do intervalo de confiança, com exceção dos pontos nos tempos de 20 min, 120 min e 180 min. Nestes intervalos de tempo observou-se

que o q_t sofreu uma mudança abrupta, ou seja, foram registradas oscilações na cinética de adsorção, por isso o modelo não conseguiu se ajustar.

Figura 12 - Modelo linear de pseudo-segunda ordem (PPO) para (A) esferas de ALE e (B) esferas de alginato.



Após obter os parâmetros desconhecidos ($q_{e \text{ mod}}$, K_1 e K_2), os valores experimentais e modelados foram comparados, o que possibilitou o cálculo dos erros. Os resultados comparativos para o modelo de PPO na forma linear e não linear estão apresentados na Tabela 6, enquanto que na Tabela 7 estão os resultados para o modelo de PSO. Nessas tabelas foram comparados os resultados deste estudo com três trabalhos de adsorção de fósforo (MAHMOOD et al., 2015; LI; CUI; PEI, 2018; BISWAS et al., 2008) que utilizaram outros materiais adsorventes.

Tabela 6 - Resultados do modelo cinético PPO.

Ajuste	Material adsorvente	$q_{e \text{ exp}}$	$q_{e \text{ mod}}$	K_1	R	R^2	E_A	E_r
		m g g^{-1}	m g g^{-1}	min^{-1}			m g g^{-1}	%
Linear	Esferas de alginato	$0,35 \pm 0,03$	0,75	0,0698	-0,97	0,94	0,40	115
	Esferas de ALE	$0,55 \pm 0,03$	0,66	0,0352	-0,79	0,62	0,11	20
Não linear	Esferas de alginato	$0,35 \pm 0,03$	0,47	0,0270	0,95	0,90	0,12	34
	Esferas de ALE	$0,55 \pm 0,03$	0,70	0,0265	0,88	0,77	0,15	27
Linear	(MAHMOOD et al., 2015) ¹	0,62	0,55	-0,0023		0,66	0,07	12
Linear	(LI; CUI; PEI, 2018) ²	11,84	10,87	0,0017		0,98	0,97	8
Linear	(BISWAS et al., 2008) ³	47,50	38,84	0,0032		0,97	8,66	18

1 - Esferas (secas) de Alginato; 2 - Esferas (secas) de resíduo do tratamento de água com cloreto férrico; 3 - Gel formado com resíduo de laranja, hidróxido de cálcio e Zr(IV).

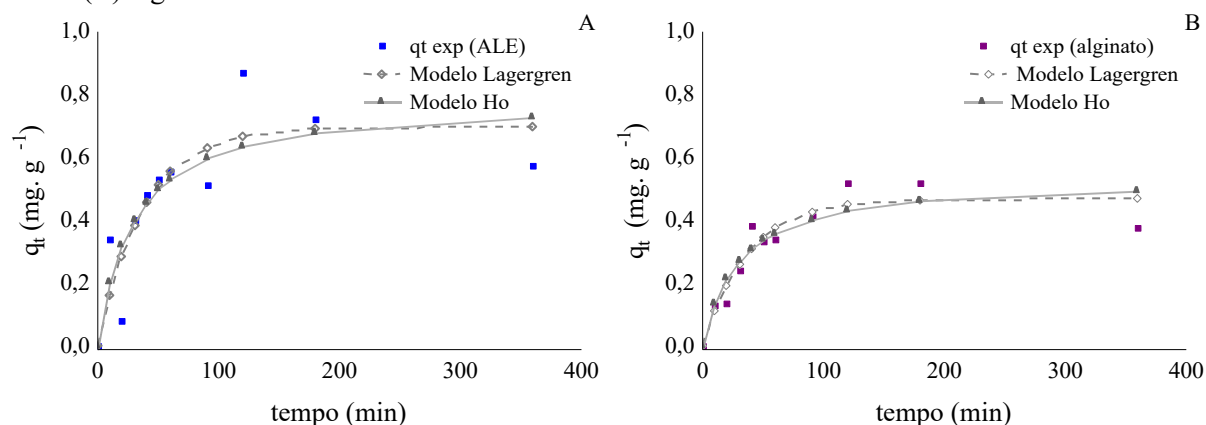
Tabela 7 - Resultados do modelo cinético PSO.

Ajuste	Material adsorvente	q_{exp}	q_{emod}	K_2	R	R ²	E_A	E_r
		mgg ⁻¹	mgg ⁻¹	g. mg ⁻¹ . min ⁻¹			mgg ⁻¹	%
Linear	Esferas de Alginato	0,35±0,03	0,42	0,2372	0,97	0,95	0,07	21
	Esferas de ALE	0,55±0,03	0,68	0,0562	0,92	0,84	0,13	23
Não linear	Esferas de Alginato	0,35±0,03	0,54	0,0649	0,93	0,86	0,19	54
	Esferas de ALE	0,55±0,03	0,79	0,0443	0,86	0,74	0,24	44
Linear	(MAHMOOD et al.,2015) ¹	0,62	0,72	0,0298		0,99	0,10	16
Linear	(LI; CUI; PEI, 2018) ²	11,84	12,69	0,0002		0,99	0,85	7
Linear	(BISWAS et al., 2008) ³	47,50	49,00	0,0002		0,99	1,50	3

1 - Esferas (secas) de Alginato; 2 - Esferas (secas) de resíduo do tratamento de água com cloreto férrico; 3 - Gel formado com resíduo de laranja, hidróxido de cálcio e Zr(IV).

Observa-se que tanto para o alginato como para o ALE, ambos os modelos na forma não-linear se ajustaram aos dados experimentais (Figura 13). Entretanto ao avaliar os valores de R², o modelo melhor ajustado é o de PSO na forma linear, e muito semelhante ao PPO da forma não-linear. Esse resultado está de acordo com a literatura consultada (Tabelas 6 e 7), onde apesar da semelhança dos valores de R² entre os dois modelos aplicados, apenas o modelo linear de PSO apresentou valores de R² próximo de 1,00. Entretanto, um destaque é dado ao fato de que nos estudos comparativos não foram testadas as formas não lineares dos modelos cinéticos, apesar dos modelos não lineares apresentarem melhor capacidade de estimar as variáveis desconhecidas (NASCIMENTO et al., 2014).

Figura 13 - Ajuste dos modelos cinéticos não lineares para os dados experimentais das esferas de: (A) ALE e (B) alginato.



Para ajustar o modelo de PPO na forma linear, o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio é essencial para gerar o gráfico de $\log(q_e - q_t)$ pelo tempo. A oscilação das

concentrações nas cinéticas gerou uma dificuldade em observar o ponto de equilíbrio. Portanto, os erros relativos elevados podem ser explicados por esta estimativa, já que os erros foram elevados até mesmo para a análise dos modelos não lineares. Assim, deve-se considerar: repetir os experimentos de adsorção para confirmar os resultados obtidos; realizar os cálculos de extrapolação a fim de estimar a capacidade de adsorção no equilíbrio em um tempo infinito ou refazer as estimativas por tentativa e erro (AKSU; TEZER, 2000).

Ambos os modelos, o de PPO e PSO, foram bem ajustados aos pontos experimentais do alginato, diferentemente do observado para o ALE, para o qual é possível considerar que o modelo de PPO (modelo de Lagergren) se ajustou para a maioria dos pontos experimentais. As esferas de alginato no modelo não linear de PSO apresentaram E_r de 54% na estimativa do q_{emod} mesmo com um R^2 de 0,87 e com a curva ajustando quase todos os pontos experimentais.

Comparando os modelos lineares e não lineares de PPO e PSO (Tabelas 6 e 7), com base no maior coeficiente de regressão, pode-se observar que o modelo melhor ajustado para o ALE foi linear de PSO ($R^2=0,84$) e erro relativo de 23%. E o melhor ajuste para a adsorção utilizando as esferas de alginato também foi observada para o modelo linear de PSO ($R^2 = 0,95$ e $E_R = 21\%$). As estimativas dos parâmetros desconhecidos ($q_{e \text{ mod}}$, K_1 e K_2) foram estatisticamente significativas ($p<0,05$), exceto para os valores obtidos para o modelo não linear de PSO, onde as constantes K_2 de ALE apresentaram $p>0,05$.

O teor de umidade das esferas de ALE foi de 97,4%, sendo a massa úmida de 5g expressa em massa seca de 0,1295 g obtida pelo cálculo da Equação 2. Este resultado corresponde a uma dose de esferas aplicadas inicialmente de 1,3 g L⁻¹. Um aspecto observado ao comparar os valores obtidos de $q_{e \text{ exp}}$ com os dados da literatura foi a divergência entre as ordens de grandeza para esta variável. Apesar de Tran et al. (2017) explicitarem que a massa utilizada no cálculo da capacidade de adsorção (Equação 5) refere-se à massa seca do adsorvente, para o uso do ALE e do alginato o cálculo de q_e foi obtido pela massa úmida.

Alguns resultados como os obtidos por Mahmood et al. (2015) não explicitam a condição da massa usada no cálculo. Entretanto, ao comparar os resultados de q_e (Tabela 8) observa-se que o resultado obtido por Mahmood et al. (2015) se assemelha, em termos da ordem de grandeza, aos resultados de q_e experimental obtidos utilizando o valor de massa úmida. Ao confrontar os resultados com o cálculo de q_e em razão da massa seca observa-se que para o ALE ($q_e = 21,07 \text{ mg g}^{-1}$) essa capacidade de adsorção fica na mesma ordem de grandeza dos resultados registrados por Li; Cui ; Pei (2018) ($q_e = 11,84 \text{ mg g}^{-1}$) e por Biswas et al. (2008) ($q_e = 47,50 \text{ mg g}^{-1}$). Isso mostra que ao comparar o comportamento de

adsorventes distintos deve-se ter atenção na forma como os resultados foram obtidos para que haja consistência na comparação.

Tabela 8 - Comparação entre os resultados de capacidade de adsorção (q_e).

Adsorvente	Estado da massa usada no cálculo de q_e	q_e experimental (mg g^{-1})
Esferas de ALE	Seca	$21,07 \pm 1,04$
Esferas de Alginato	Seca	$13,68 \pm 0,97$
Esferas de ALE	Úmida	$0,55 \pm 0,03$
Esferas de Alginato	Úmida	$0,35 \pm 0,03$
Mahmood et al. (2015) ¹	Não reportado	0,62
Li; Cui; Pei (2018) ²	Seca	11,84
Biswas et al.(2008) ³	Seca	47,50

1 - Esferas (secas) de Alginato; 2 - Esferas (secas) de resíduo do tratamento de água com cloreto férrico; 3 - Gel formado com resíduo de laranja, hidróxido de cálcio e Zr(IV).

Para entender os mecanismos envolvidos na adsorção e fazer considerações precisas sobre a relação entre os modelos ajustados, faz-se necessária uma análise aprofundada em termos da caracterização do material biossorvente, como por exemplo, por meio de análises da superfície química (por FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e pH_{PCZ} - ponto de carga zero), morfologia (MEV- microscopia eletrônica de varredura) e propriedades texturais (área superficial, volume dos poros) (TRAN et al., 2017).

4.4 CONCLUSÕES

Para as condições testadas e com base nos resultados apresentados, pode-se concluir que não foi possível estabelecer uma condição de equilíbrio, sendo observada apenas uma tendência neste sentido a partir de 40 min. As variáveis relacionadas foram obtidas por estimativas que mostraram que o ALE obteve resultados superiores às esferas de alginato tanto para a eficiência de remoção (27% para o ALE e de 18% para o alginato), como para capacidade de adsorção (ALE: $21,07 \pm 1,04 \text{ mg g}^{-1}$ massa seca e $0,55 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$ massa úmida; alginato: $13,68 \pm 0,97 \text{ mg g}^{-1}$ massa seca e $0,35 \pm 0,03 \text{ mg g}^{-1}$ massa úmida). Os ensaios realizados indicaram para o uso das esferas úmidas e reticuladas uma concentração de cloreto de cálcio de 12,5% (m/v). Observou-se também que o processo de adsorção afeta o pH do meio e há formação de partículas sólidas precipitadas. Assim, a remoção de fósforo é

causada em parte pela adsorção e em parte por precipitação química ocasionada pela ligação entre íons de cálcio e fósforo. Então faz-se necessária uma etapa de separação das fases através de centrifugação ou filtração antes da determinação de fósforo nas amostras.

Os resultados obtidos para os modelos cinéticos das esferas de ALE e alginato corroboram os dados encontrados na literatura sobre o uso do alginato como material bioissorvente. Comparando o alginato com o ALE é possível considerar que o ALE tem potencial de uso como um novo bioissorvente obtido a partir do lodo excedente de RBSG.

5 RESULTADOS - ARTIGO 2: ESTUDO COMPARATIVO DA REMOÇÃO DE FÓSFORO UTILIZANDO BIOPOLÍMERO EXTRAÍDO DE LODO GRANULAR AERÓBIO: AVALIAÇÃO POR UM EXPERIMENTO FATORIAL*

RESUMO: Este trabalho apresenta uma abordagem integrada para recuperar nutrientes e biomateriais a partir de efluentes sanitários, resultando em um biomaterial enriquecido com fósforo e com potencial de diversas aplicações. A presente investigação explora a remoção de fósforo de amostras líquidas utilizando o ALE recuperado a partir de lodo granular aeróbio. O pH da solução de fósforo, dose de esferas de ALE, temperatura e concentração inicial de fósforo foram os fatores testados através de um delineamento experimental fatorial, com os resultados comparados com o alginato comercial extraído de algas. O percentual de ALE recuperado foi de $21,29 \pm 1,57$ % a partir do lodo granular aeróbio descartado. As esferas de ALE apresentaram um potencial de remoção de fósforo ($49,54 \pm 2,23$ %) presente na amostra líquida maior do que o resultado obtido pelo alginato de sódio ($36,78 \pm 2,10$ %). O resultado do delineamento experimental indicou que o pH e a dose de esferas de ALE são os principais parâmetros que influenciam na remoção de fósforo. Os experimentos de regeneração das esferas de ALE e de recuperação do fósforo mostraram um potencial de uso deste biomaterial como fonte de liberação lenta de fósforo.

Palavras-chave: Remoção de fósforo. Bioissorção. Recuperação de fósforo. Lodo granular aeróbio. *Alginate-like exopolymer*.

*Artigo publicado no periódico: Journal of Environmental Chemical Engineering (doi.org/10.1016/j.jece.2019.103541) – Anexo B.

5.1 INTRODUÇÃO

A adsorção é considerada um processo físico-químico de tratamento que pode ser controlada por meio de diversas variáveis (Quadro 1). Um maior número de variáveis/fatores de controle combinados com os valores/níveis que podem assumir, torna complexo o entendimento dos mecanismos envolvidos nesse processo. Assim, o *design* e a otimização experimentais são ferramentas que auxiliam na análise sistematizada e planejada sobre a influência das variáveis e seus níveis, a fim de obter um máximo de informações com o mínimo de experimentos (LUNDSTEDT, 1998; NASCIMENTO et al., 2014). Este tipo de planejamento é utilizado em estudos preliminares com até 4 fatores para observar se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta, sem o intuito de descrever de forma aprofundada essa influência (NETO et al., 2001; NASCIMENTO et al., 2014). Ao utilizar esse tipo de análise é possível variar todos os fatores ao mesmo tempo e determinar a influência de uma ou mais variáveis sobre outra variável de interesse. Além disso, um experimento fatorial é uma maneira estatística de obter modelos de regressão linear, para encontrar os valores máximos e mínimos dos efeitos sobre a variável resposta (NETO et al., 2001).

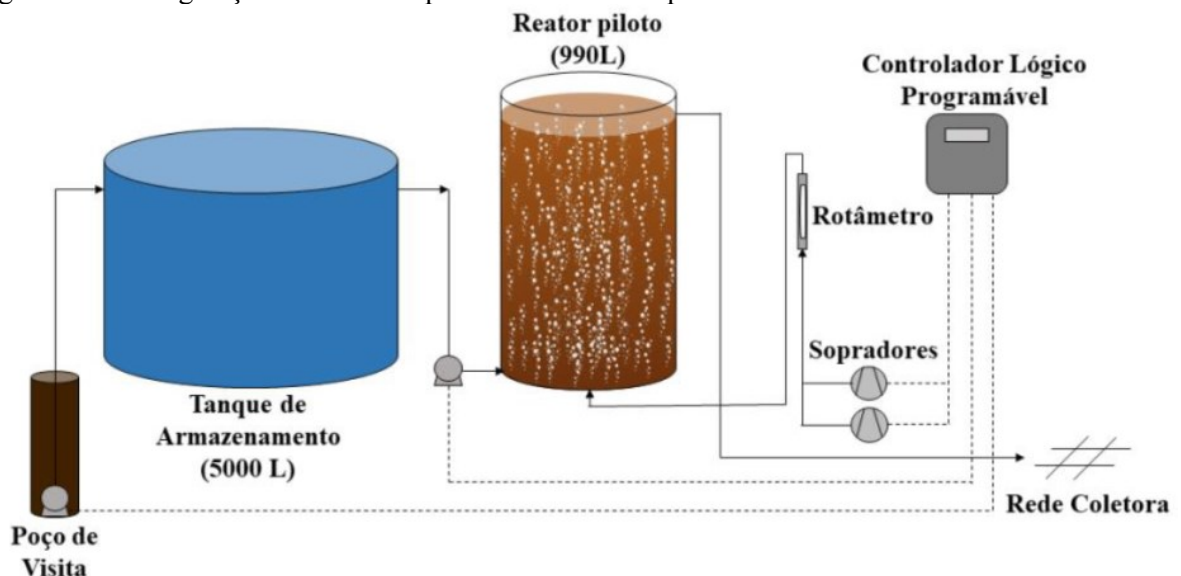
Nesse contexto, o objetivo deste trabalho foi estudar o processo de adsorção do fósforo presente em amostras líquidas, por esferas de ALE em comparação com esferas de alginato, aplicando um planejamento experimental do tipo fatorial completo com dois níveis e quatro fatores (2^4). A metodologia utilizada procurou responder aos objetivos específicos: (1) avaliar os rendimentos de extração de ALE do lodo granular aeróbio de um RBSG piloto, usado para tratamento de esgoto sanitário; (2) identificar as condições ótimas do processo de adsorção para: pH, temperatura, concentração inicial de fósforo e dose de esferas de alginato e de ALE, usando um delineamento experimental fatorial completo; (3) avaliar e comparar a capacidade do alginato e do ALE em remover fósforo de amostras líquidas sintéticas; e (4) avaliar a capacidade das esferas de ALE para liberar fósforo em diferentes soluções.

5.2 MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1 Reator 2

Para esta etapa experimental foi utilizado o lodo descartado após 342 dias de operação de um RBSG (reator 2), em escala piloto, com aporte de esgoto sanitário real do município de Florianópolis – SC. O reator 2 é composto por um tanque cilíndrico de polietileno, altura útil de 1,42 m, diâmetro interno de 0,95m e volume útil de 990 L (Figura 14), cuja operação ocorria em ciclos operacionais de 6 h de duração: 90 min de alimentação e retirada simultânea, 240 min de aeração e 30 min de sedimentação. O reator trabalhou em volume constante, ou seja, com descarte do efluente tratado concomitante ao enchimento com percentual de troca volumétrica de 50% (XAVIER, 2019). A aeração era realizada pelo fundo com vazão de ar de 234 L de ar min^{-1} e velocidade superficial ascendente de $0,55 \text{ cm s}^{-1}$. A idade do lodo média foi mantida em 19 ± 9 dias; alíquotas de lodo descartado foram congeladas até seu uso para a extração de EPS e ALE. O lodo obtido do reator foi caracterizado em termos de sólidos e IVL sendo que a metodologia para essas análise foi apresentada na Seção 3.1.

Figura 14 - Configuração do sistema operacional do reator piloto 2.



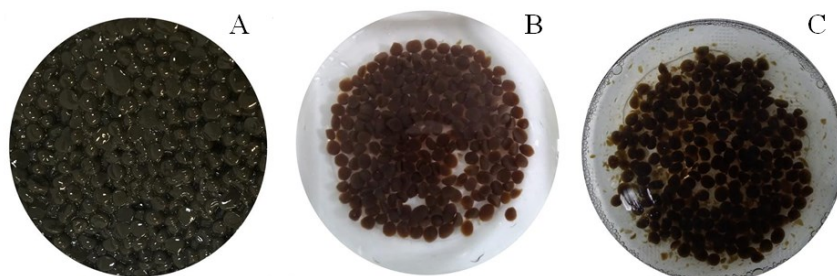
Fonte: Xavier (2019).

5.2.2 Experimentos de remoção de fósforo: uso do delineamento experimental fatorial completo 2⁴

Uma solução padrão de fósforo a 100 mgP L⁻¹ foi preparada com K₂HPO₄. A concentração de fósforo nas amostras foi medida pelo método do ácido ascórbico (APHA, 2005) utilizando espectrofotômetro (HACH, DR3900, BR) ajustado em um comprimento de onda de 880 nm para medir a absorbância. Foram realizados testes de remoção de fósforo em escala de bancada usando esferas de ALE e de alginato. As esferas de ALE foram obtidas ao gotejar o gel extraído (metodologia apresentada na seção 3.2) em uma solução de CaCl₂ a 12,5% (m/v) usando uma pipeta Pasteur. As esferas foram mantidas na solução de CaCl₂ por 15 min, lavadas com água deionizada, para remover o excesso de cloreto de cálcio, e armazenadas em água deionizada a 2° C até serem usadas.

As esferas de alginato de cálcio foram testadas a fim de utilizar os resultados como comparativo entre a eficiência de remoção de fósforo das esferas com ambos os materiais biossorventes (ALE e alginato). O alginato de sódio a 0,5% (m/v) foi dissolvido em água deionizada usando um agitador mecânico (THELGA, TMA10R, BR). A solução resultante foi gotejada com uma bureta em uma solução de 12,5% (m/v) de CaCl₂ para formar as esferas de alginato. As esferas de alginato e ALE foram usadas na forma úmida, pois a secagem destrói sua estrutura esférica conforme os resultados apresentados na Seção 4.3.3. É possível observar que as esferas se mantêm em sua forma original ao comparar as imagens das esferas antes e após o processo de adsorção (Figura 15).

Figura 15 - Esferas de ALE: (A) após seu preparo; (B) em solução de fósforo antes da adsorção; (C) em solução de fósforo após a adsorção.



Fonte: Autor (2020).

Para avaliar os efeitos combinados de todos os parâmetros testados, foi aplicado um planejamento fatorial completo. A matriz Box-Behnken de 2⁴ fatorial mostra os 16 tratamentos realizados em duplicata, correspondendo a 32 experimentos, conforme

apresentado no Apêndice A. Os fatores e níveis escolhidos foram selecionados de acordo com os resultados dos experimentos preliminares apresentados na Seção 4 e foram baseados em outros estudos apresentados na Tabela 2. Os níveis, inferior e superior, de cada variável testada estão apresentados na Tabela 9. A massa seca das esferas (Equação 3) foi determinada pelo método gravimétrico após secagem a 105 °C por 19 h (APHA, 2005). A massa seca foi ainda utilizada para determinar a dose de esferas (Equação 4).

Tabela 9 -Fatores e níveis utilizados no planejamento fatorial.

Siglas	Fatores	Níveis		
		(-)	(+)	Unidades
T	Temperatura	25	45	(°C)
pH	pH	4,0	8,0	---
C	Concentração inicial de fósforo	10	100	(mgP L ⁻¹)
D	Dose de esferas	0,39	3,95	(g L ⁻¹)

Os experimentos foram conduzidos em um banho termostático com agitação recíproca (MARQ LABOR, BM / DR, BR) de Erlenmeyers com capacidade de 250 mL, onde foram adicionados 40 mL da solução sintética de fósforo (100 mg L⁻¹). A cinética de remoção foi avaliada após 120 min, quando foram coletadas 0,5 mL de amostras em cada Erlenmeyer. As amostras foram centrifugadas (NOVATECNICA, NT 805, BR) a uma velocidade de rotação equivalente a 2.753 g por 2 min em tubos de 1,0 mL. O sobrenadante foi coletado e a concentração de fósforo do sobrenadante foi analisada.

O software Statistica (STATSOFT, EUA) foi utilizado no desenvolvimento do delineamento experimental assim, a ordem dos experimentos e a posição no agitador foram aleatórias, para evitar erros sistemáticos. Um modelo polinomial de primeira ordem foi usado para identificar todas as interações possíveis dos fatores selecionados, obtidos a partir do modelo Box-Behnken. O modelo foi calculado usando interações bidirecionais entre fatores, com um nível de confiança de 95%. Fatores ou suas combinações que resultaram em valores de p superiores a 0,05 foram descartados do modelo. A Equação 10 mostra o modelo experimental com duas variáveis preditoras e os termos de interação entre elas. Essa equação foi expandida para quatro fatores, onde y corresponde à variável de resposta, x_i é a variável que representa os fatores, β_0 é uma constante, β_1 é o coeficiente de regressão parcial, β_{ij} é o coeficiente de interação dos fatores, e ϵ é o erro.

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_{12}x_1x_2 + \epsilon \quad \text{Equação 10}$$

Os efeitos individuais dos fatores, além das interações para as variações simultâneas dos fatores, foram avaliados com base na cinética da eficiência de remoção de fósforo (ER) (%) (Equação 6). Para comparar a adsorção real de ALE com outros materiais, a capacidade de adsorção (q_t) em mg P g^{-1} foi obtida pela Equação 5. Os efeitos significativos, aqueles considerados para o modelo e que mais influenciaram a resposta, foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados e avaliados estatisticamente pela análise de variância (ANOVA). Essa análise estatística permitiu determinar os fatores significativos que mais influenciam a resposta para o modelo de interação.

5.2.3 Caracterização das esferas

5.2.3.1 Ponto de carga zero das esferas de ALE e de alginato

O ponto de carga zero (pH_{PCZ}) serve para avaliar o pH da solução aquosa em que as cargas do adsorvente se encontram nulas e foi determinado de acordo com Mustafa et al. (2002). Para esta análise, adicionou-se 6,0 g de esferas em 40 mL de solução de NaCl 0,01M em frascos Erlenmeyer, com pH entre 2 e 11, e mantidos por 24 h a 25° C. Antes da medição final do pH, os frascos foram agitados por 30 min. O pH_{PCZ} é o ponto no gráfico do pH inicial *versus* ΔpH onde a linha cruza o eixo X, em outras palavras, quando o $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$ (MUSTAFA et al., 2002). O valor exato de pH_{PCZ} foi obtido pela média aritmética dos valores finais de pH que formam o platô no gráfico inicial de pH *versus* pH final.

5.2.3.2 pH das esferas de ALE

O pH das esferas de ALE foi medido em triplicata seguindo a metodologia proposta pela Embrapa (2017) para análise de solos. Como solução foi utilizada água deionizada em uma razão esferas:água de 1:2,5. Após 1 h de contato entre a solução e as esferas, o pH foi medido em um pH-metro (MS TECNOPON, mPA210).

5.2.3.3 Porosidade e área superficial das esferas de ALE

Para a determinação da área superficial e porosidade das esferas de ALE, as amostras foram congeladas e posteriormente liofilizadas por 48 h em um liofilizador de bancada (LIOTOP L101, Brasil) no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC) da UFSC. Posteriormente foram secas a 85°C e analisadas com base na metodologia Brunauer-Emmett-Teller method (BET) em um Autosorb (QUANTACHROME INSTRUMENTS, EUA) baseado em adsorção de nitrogênio. Essas análises foram executadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

5.2.3.4 Caracterização das esferas de ALE – antes e depois da remoção de fósforo

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) equipada com espectroscopia de energia dispersiva (EDS) foi usada para observar a morfologia e a composição química dos materiais testados. Para analisar a microestrutura e a composição, as amostras foram congeladas e liofilizadas por 48 h em um liofilizador de bancada (LIOTOP L101, Brasil). As amostras liofilizadas foram fixadas com cola de prata em um suporte de alumínio e revestidas com ouro. As análises foram realizadas usando um microscópio eletrônico de varredura (JEOL JSM-6390LV, EUA), operando a 10 kV, com ampliações variando de 50x a 1.000x a uma resolução de 1 µm a 500 µm. Essas análises foram executadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

As análises de espectroscopia no infravermelho por transformação de Fourier (FTIR) foram realizadas usando um espectrômetro (AGILENT, CARY 600 SERIES, EUA) com um acessório de refletância total atenuada horizontal (ZnSe), na região do número de onda de 400-4000 cm⁻¹, resolução de 4 cm⁻¹, usando 20 varreduras para cada amostra. Para esta análise as amostras também foram liofilizadas no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica (LATESC). As análises foram executadas na Central de Análises do Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos da UFSC.

5.2.4 Ensaios de dessorção de fósforo

Para avaliar a capacidade de dessorção de fósforo das esferas, após a remoção do fósforo usando ALE como bioissorvente, as esferas enriquecidas com fósforo (após teste com 100 mgP L⁻¹ de solução sintética em pH 8) foram mantidas em contato com 40 mL de diferentes soluções de dessorção. Os testes de dessorção foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL, com 6 g de esferas de ALE (0,158 g de massa seca), sendo testadas as seguintes soluções de dessorção: água deionizada; 0,01 e 1,0 M de HCl; 0,01 e 1,0 M de NaCl; 0,01 e 1,0 M de NaOH. Os frascos foram agitados por 120 min a 25° C e 200 rpm em banho termostático, ao final do tempo estabelecido foram medidas as concentrações de fósforo liberadas nas soluções.

A regeneração das esferas de ALE foi testada por meio de um segundo ciclo de remoção / dessorção, usando uma solução de 100 mg L⁻¹ de fósforo como fonte de fósforo para o segundo ciclo de adsorção. A eficiência de dessorção do fósforo das esferas foi calculada dividindo-se a quantidade de fósforo liberada pela quantidade de fósforo removida da solução de teste, em termos de porcentagem relativa.

5.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.3.1 Produção de LGA e recuperação de ALE

O lodo granular aeróbio (LGA) utilizado para os procedimentos de extração de ALE apresentou um valor médio de IVL₃₀ de 98±38 mL g⁻¹ e razões IVL₃₀ / IVL₁₀ e IVL₃₀ / IVL₅ de 0,8 e 0,6, respectivamente. O SSV médio durante o período de operação foi de 1.345 ± 679 mgSSV L⁻¹. Parte dos grânulos (média de 45%) apresentou diâmetro entre 212 e 300 µm. A biomassa granular utilizada para os procedimentos de extração de ALE estava dentro do padrão de granulação aeróbia proposto por De Kreuk et al. (2005) e Liu et al. (2010), em que cerca de 50% das partículas tinham diâmetros acima de 200 µm. Além disso, a relação IVL₃₀/IVL₁₀ foi próxima de 0,9, conforme proposto por Liu e Tay (2007) para um processo completo de granulação. Esses parâmetros são de grande importância, pois o diâmetro dos grânulos está associado aos polissacarídeos excretados ao redor da biomassa microbiana (ADAV; LEE; TAY, 2007).

O LGA utilizado no processo de recuperação de ALE resultou em uma concentração de 213±16 mgSV_{ALE} gSV_{lodo}⁻¹, representando um rendimento de 21,3 ±1,57 %, semelhante ao

obtido por Lin et al. (2010) (16%), usando a rota de extração de HCl. Considerando a produção média de lodo de 271 gSSV dia⁻¹ e a capacidade de tratamento de 1.960 L dia, a operação da planta piloto seguida pelo procedimento de recuperação de ALE usado nesta investigação produziu 29 g de ALE m⁻³ de efluente tratado. Outros estudos relataram eficiências de recuperação de ALE variando de 5% a 33% (FELZ et al., 2016; MENG et al., 2018). O número limitado de publicações científicas sobre o rendimento de ALE extraído de LGA leva a uma comparação com o alginato de algas marinhas. Manns et al. (2017) relataram a via de extração de etanol de *Laminaria digitata* e *Saccharina latissima*, resultando em rendimentos de alginato de 16 a 36%. Vauchel et al. (2009) usaram a via de extração de HCl para *Laminaria digitata* e relataram rendimentos de extração de 38%. No entanto, o processo de extração de ALE ainda não foi extensivamente estudado e otimizado, uma vez que pesquisas nessa área são mais recentes (LIN et al., 2010).

Para a quantidade de lodo obtido e os rendimentos de ALE, o reator piloto utilizado neste trabalho teria capacidade de fornecer 1,7 kg de ALE seco por mês. Este resultado é baseado em cálculos simplificados; estudos técnicos mais aprofundados precisam ser realizados. No entanto, a magnitude da recuperação da ALE indica o potencial de recuperação deste material. Considerando os projetos existentes para recuperação de ALE em estações de tratamento em escala real (VAN DER ROEST et al., 2015), especula-se que será possível obter maiores rendimentos de recuperação.

5.3.2 Remoção de fósforo: cinéticas e delineamento experimental

As condições operacionais dos experimentos do delineamento experimental forneceram resultados diferentes de eficiência de remoção para os diferentes níveis experimentais propostos. Comparações com níveis de pH baixo e alto são mostradas nas Figuras 16 e 17, respectivamente, e mostram que o pH = 8 resultou em maior eficiência de remoção em comparação com o pH = 4, e esse efeito foi maior para concentrações mais altas de fósforo.

Uma análise dos resultados a uma temperatura constante (25° C) indica que a eficiência média de remoção das esferas ALE é de 21,7±2,2 % (Figura 16 C), que é aumentada para 62,6±3,2% (Figura 17 C) quando se aumenta o pH de 4 para 8. Para esferas de alginato a uma temperatura de 45° C, esses valores aumentam de 9,0±5,3 % em pH = 4 para 53,1±1,5 % em pH = 8. Comparando a remoção de fósforo entre diferentes temperaturas para as esferas de ALE, um aumento de 20° C causou um aumento de três vezes na eficiência

da remoção. Isto foi observado em ambos valores de pH 4,0 (Figura 16 A e 16B) e 8,0 (Figura 17 A e 17 B). Ao comparar os dois materiais biossorbentes, observa-se que as esferas de ALE forneceram uma maior remoção de fósforo. A maior eficiência de remoção de fósforo ($72,5 \pm 2,8\%$) foi alcançada utilizando um valor de pH de 8,0, uma concentração inicial de fósforo de 100 mg L^{-1} e dose de esferas de ALE de $3,95 \text{ g L}^{-1}$ a 45°C (Figura 17 D). Com essas condições experimentais, as esferas de ALE apresentaram um aumento de 37% na eficiência de remoção em comparação com as obtidas usando esferas de alginato ($53,1 \pm 1,5\%$). Esse resultado em termos da eficiência de remoção de fósforo para as esferas de lodo granular de esgoto foi semelhante ao obtido por Li et al. (2018), que também alcançaram eficiências de remoção em torno de 75% usando esferas de lodo de tratamento de água potável.

Figura 16 - Cinética de remoção de fósforo (média \pm desvio padrão) a pH 4,0, dose de esferas (d) de $3,95 \text{ g L}^{-1}$ e variação das concentração inicial de fósforo (C) e temperatura (T). Sendo que: (A) C = 10 mgP L^{-1} ; T = 25°C ; (B) C = 10 mgP L^{-1} ; T = 45°C ; (C) C = 100 mgP L^{-1} ; T = 25°C ; (D) C = 100 mgP L^{-1} ; T = 45°C .

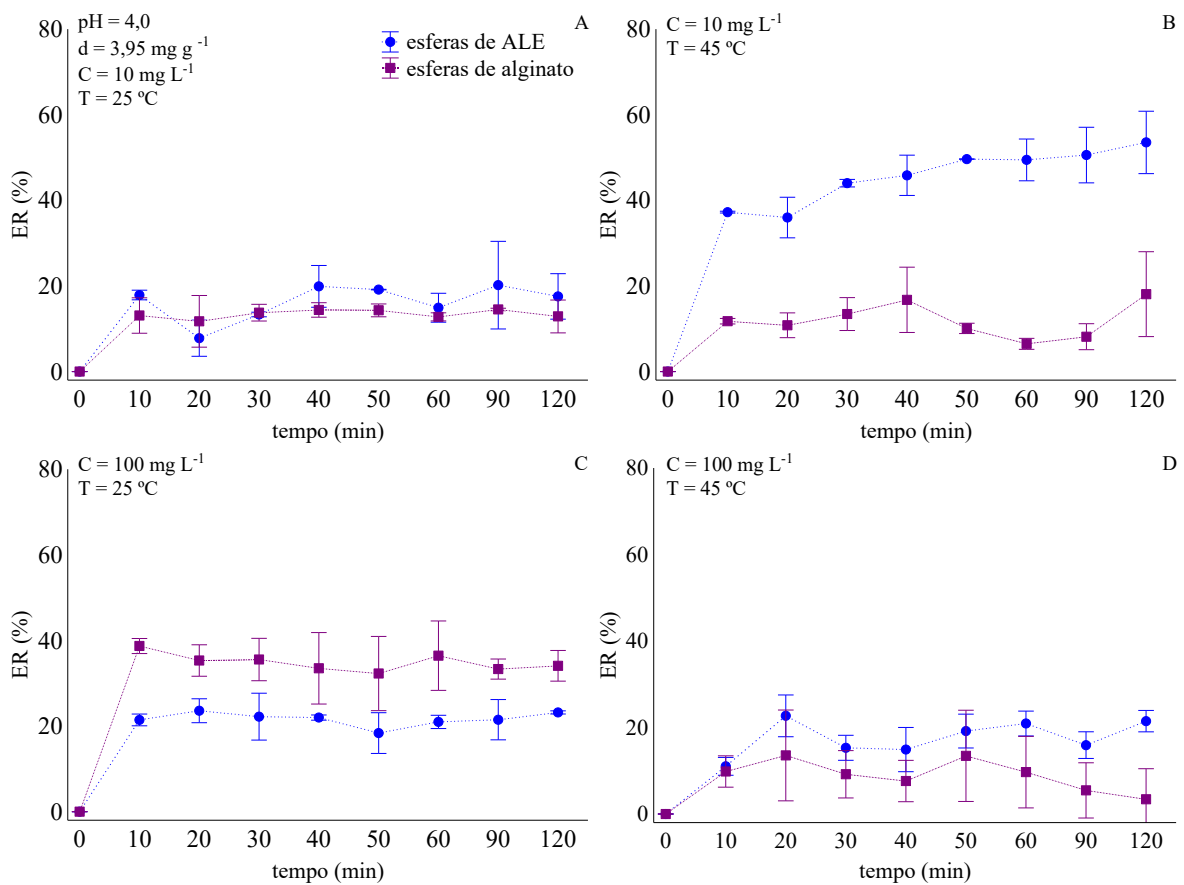
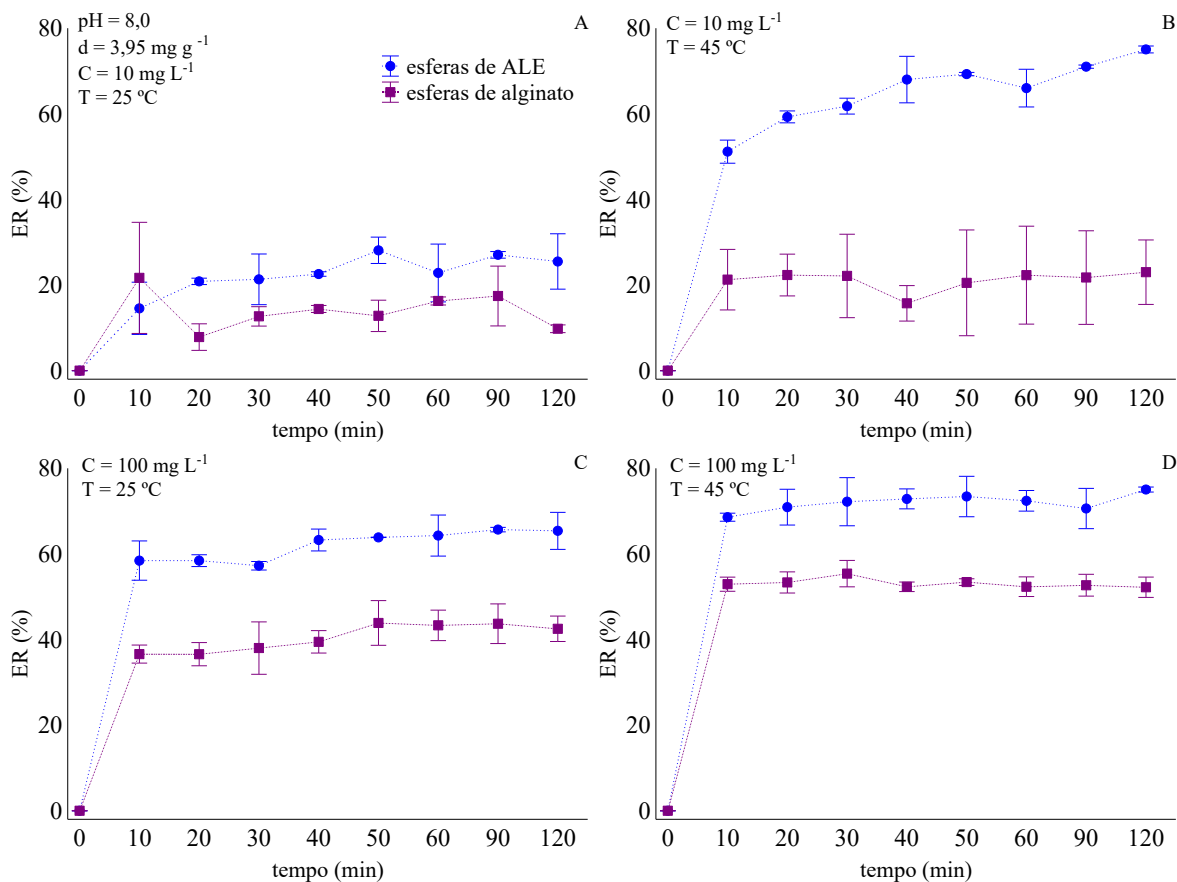


Figura 17 - Cinética de remoção de fósforo (média \pm desvio padrão) a pH 8,0; dose de esferas (d) 3,95 g L⁻¹ e variação da concentração inicial de fósforo (C) e temperatura (T). Sendo que: (A) C = 10 mgP L⁻¹; T = 25°C ; (B) C = 10 mgP L⁻¹; T= 45°C; (C) C= 100 mgP L⁻¹; T = 25°C ; (D) C = 100 mgP L⁻¹; T= 45°C.



Entretanto para comparar diferentes materiais adsorventes faz-se necessário analisar a capacidade de adsorção dos materiais. Em termos da capacidade de adsorção das esferas de ALE, os melhores resultados nas amostras para o período de 60 min foram $q=57,3\pm 12,2$ mg P g⁻¹ para T=45 °C, pH=8, C=100 mg P L⁻¹ e $d=0,39$ g L⁻¹. As esferas de alginato apresentaram valores na mesma ordem de grandeza, mas com valores superiores às esferas ALE, $q=69,2\pm 28,0$ mg P g⁻¹ nas mesmas condições experimentais usadas para as esferas ALE. O resultado desta variável mostrou que as esferas de ALE e alginato apresentam capacidade semelhante em comparação com outros materiais (Tabela 2), como esferas derivadas de alginato constituídas por poli N-isopropilacrilamida interpenetrada na rede de alginato-Zr⁴⁺ (LUO et al., 2019) e esferas de quitosana (MAHANINIA; WILSON, 2017).

Para cada material testado (ALE e alginato), diferentes análises e modelos experimentais foram propostos. O modelo experimental para eficiência de remoção foi determinado com base no teste de remoção de fósforo no tempo de 60 min Apêndice A. Uma

equação de regressão foi desenvolvida com base nos resultados experimentais obtidos nas análises ANOVA (Apêndice B, para alginato e Apêndice C para ALE). Para as esferas de ALE a regressão é representada pela Equação 11 e para as esferas de alginato é representada pela Equação 12.

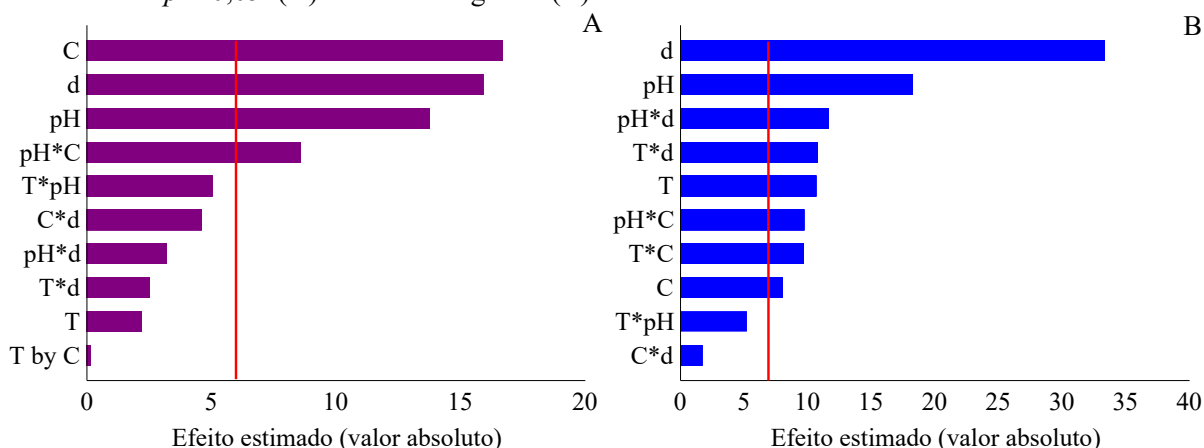
$$ER_{ALE}(\%) = 24,86 + 16,66 \times d + 9,13 \times pH + 5,81 \times pH \times d + 5,40 \times T \times d + 5,33 \times T + 4,85 \times pH \times C + 4,00 \times C - 4,85 \times T \times C \dots\dots\dots \text{Equação 11}$$

$$ER_{ALGINATO}(\%) = 17,03 + 8,34 \times C + 7,95 \times d + 6,87 \times pH + 4,29 \times pH \times C \dots\dots\dots \text{Equação 12}$$

Os coeficientes de regressão para os modelos experimentais indicaram que, para as esferas de ALE a interação da dose e do pH tem um efeito sinérgico na remoção de fósforo. Além disso, com base na equação do modelo e no diagrama de Pareto, o pH e dose de esferas foram os dois fatores que mais influenciaram a eficiência da remoção de fósforo ao usar as esferas ALE, por isso foi realizada uma análise mais detalhada em termos da cinética de remoção de fósforo (Figuras 16 e 17). A cinética mostra que o valor máximo de remoção, considerado como o equilíbrio, foi atingido nos primeiros minutos do experimento, entre 10 min e 20 min. A redução de fósforo nas soluções sintéticas ocorreu nos primeiros 20 minutos para as esferas de ALE e alginato, indicando que a remoção do fósforo é mais rápida do que para outros materiais adsorventes (LI et al., 2018; KUMAR et al., 2019; ZHAO et al., 2019).

O diagrama de Pareto (Figura 18) é um dos resultados da análise de regressão do modelo experimental e mostra os efeitos dos fatores isoladamente e para a interação dos mesmos. Assim os valores estatisticamente significativos ultrapassam a linha de significância de 95%, e foram, portanto, considerados como variáveis de entrada no modelo experimental. Os coeficientes dos modelos experimentais (Equação 11 e 12) correspondem à metade do valor absoluto de cada um dos efeitos. O diagrama de Pareto para as esferas de alginato (Figura 18 A) mostra que há apenas quatro variáveis ou combinação de variáveis significativas. Em contrapartida, para as esferas de ALE (Figura 18 B) observa-se que a adsorção é influenciada por um maior número de variáveis. A concentração inicial de fósforo, o pH e a dose das esferas apresentaram efeitos significativos para ambos os biossorventes.

Figura 18 - Diagrama de Pareto para os valores absolutos dos efeitos para a remoção de fósforo considerando $p = 0,05$: (A) esferas de alginato (B) esferas de ALE.



A influência da dose de esferas também foi observada por outros autores na remoção de fósforo usando diferentes bioadsorventes, como cinzas volantes (CAN; YILDIZ, 2006) e lama vermelha (ZHAO et al., 2019). Esses autores observaram que a redução da dose de esferas diminui a remoção de fósforo e a concentração de Ca^{+2} . Entretanto, parte da remoção do fósforo relatada pelos autores pode ser atribuída à ligação química entre o ortofosfato e o alumínio (Al) e o ferro (Fe) presente no adsorvente (LI et al., 2018). Alguns autores analisaram o sobrenadante da solução após centrifugação (ZHAO et al., 2019) ou filtração (CAN, YILDIZ, 2006; GONG et al., 2009; SUJITHA; RAVINDHRANATH, 2017; WANG, et al., 2016) das amostras. Este procedimento também pode remover partículas secundárias e, conseqüentemente, interferir na determinação de fósforo e cálcio em solução. No entanto, esses estudos relataram uma relação inversa entre o pH e a concentração inicial de fósforo para a remoção do fósforo. Isso pode ser explicado pela presença de íons Ca^{+2} na composição química dos materiais adsorventes testados.

Além do diagrama de Pareto, outro resultado do modelo experimental é a superfície de resposta apresentada na Figura 19 para o ALE e Figura 20 para o alginato. As superfícies mostram os efeitos da combinação das variáveis sobre a remoção do fósforo. Para as esferas de ALE, as combinações de fatores com efeitos mais significativos foram pH e temperatura (Figuras 19 A e 19 B). Para as esferas de alginato, as combinações dos fatores influenciaram menos na remoção de fósforo do que no caso das esferas de ALE (Figura 20). Somente a combinação de C e pH resultou em uma superfície com o indicativo de um ponto máximo de remoção de fósforo.

Figura 19 – Interação dos fatores controláveis para os testes com esferas de ALE (cores quentes indicam alta remoção de fósforo).

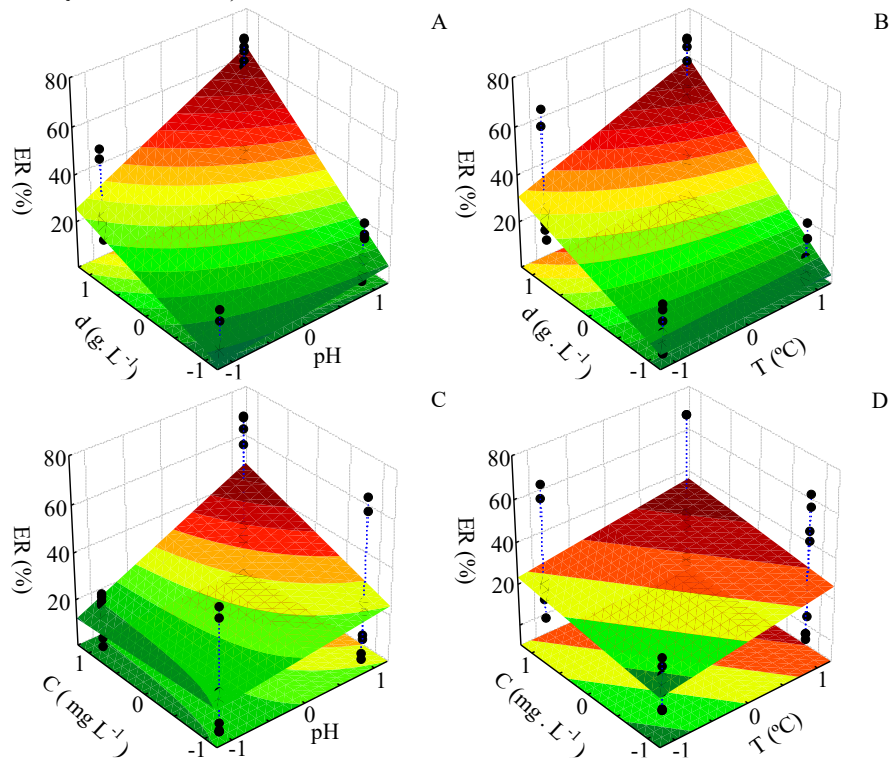
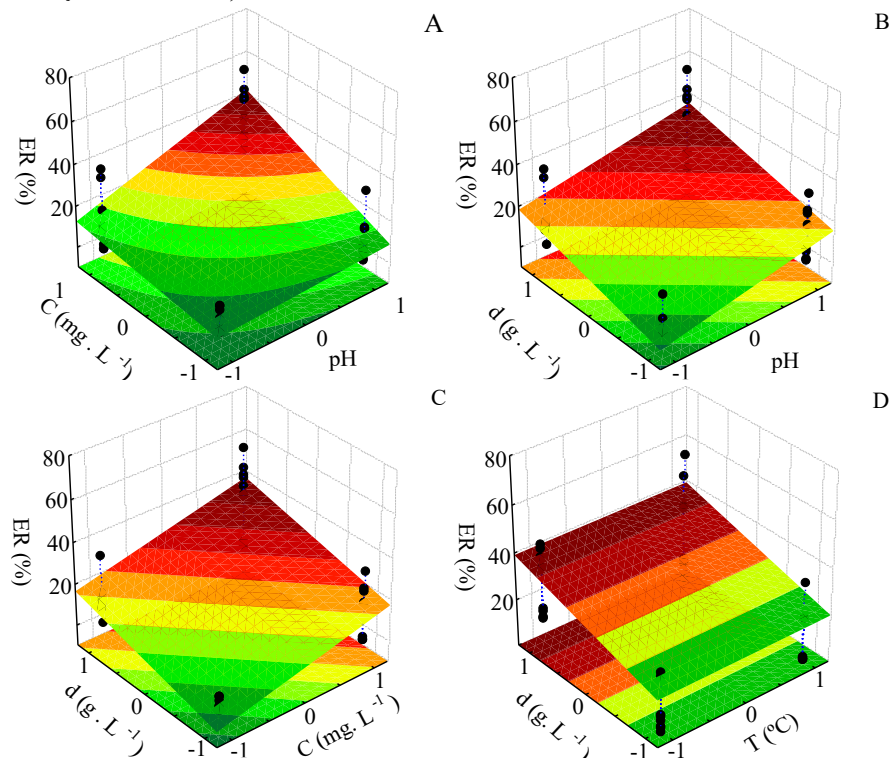


Figura 20 - Interação dos fatores controláveis para os testes com esferas de alginato (cores quentes indicam alta remoção de fósforo).



Por fim, os resultados da ANOVA para os modelos experimentais são apresentados no apêndice (Apêndice B e Apêndice C). A equação de regressão para eficiência de remoção de fósforo (ER%) pelas esferas de alginato ($ER_{ALGINATO}$) e ALE (ER_{ALE}) foi obtida para os fatores significativos estatisticamente, utilizando seus valores codificados. Os modelos para as variáveis codificadas são apresentados nas Equações 11 e 12 para ALE e alginato, respectivamente. O coeficiente de regressão (R^2) para as esferas de alginato foi de 0,76 e o coeficiente ajustado (R) foi de 0,73. Para as esferas de ALE, os coeficientes foram de 0,91 (R^2) e 0,87 (R). As tabelas do Apêndice D e Apêndice E mostram o erro padrão do coeficiente de regressão para as esferas de ALE e de alginato, respectivamente.

5.3.3 Caracterização das esferas

5.3.3.1 pH das esferas de ALE e ponto de carga zero das esferas de ALE e alginato

Dentre os vários parâmetros utilizados para caracterizar materiais adsorventes uma das formas é através do pH (AJMAL et al., 2020). O teste de pH realizado para as esferas de ALE apresentou média de $7,24 \pm 0,16$. O valor do pH juntamente com a análise do ponto de carga zero servem para entender a afinidade do adsorvente em solução aquosa com cátions e ânions a serem removidos (EMBRAPA, 2017).

O ponto de carga zero para a remoção de fósforo para as esferas de ALE (Figuras 21 A e 21 B) e de alginato (Figuras 22 A e 22 B) foi obtido na faixa de pH~7,0. Uma linha horizontal (Figuras 21 B e 22 B) entre os valores de pH sem variação após 24 h indica que o efeito de tamponamento está nessa faixa. O NaCl atuou como uma solução tampão para pH entre 3,0 e 10,0 para ALE e entre 4,0 e 10,0 para o alginato. Os valores exatos de pH_{PZC} foram $7,02 \pm 0,45$ para as esferas de ALE e $6,72 \pm 1,22$ para as esferas de alginato.

A interação natural entre fósforo e Ca^{+2} produz partículas sólidas precipitadas (LI et al., 2018). Diferentes formas sólidas de ortofosfato (PO_4^{-3} , HPO_4^{-2} e H_2PO^-) são obtidas quando combinadas com cátions (por exemplo, cloreto de cálcio como coagulante) que podem formar sais inorgânicos na água (METCALF, EDDY, 2015). Rietra et al. (2001) estudaram a adsorção do PO_4 em goethita. Eles observaram que em altos valores de pH, o Ca^{+2} tem sua maior influência na ligação ao PO_4 . Para adsorção em goethita, a dominância da eletrostática regula a adsorção de cátions e ânions por um processo reversível, que controla o comportamento da sorção.

Figura 21 - (A) Gráficos de ΔpH versus pH inicial; (B) Gráficos de pH final versus pH inicial utilizando solução de NaCl 0,01 M (média \pm desvio padrão, $n = 2$) para esferas de ALE.

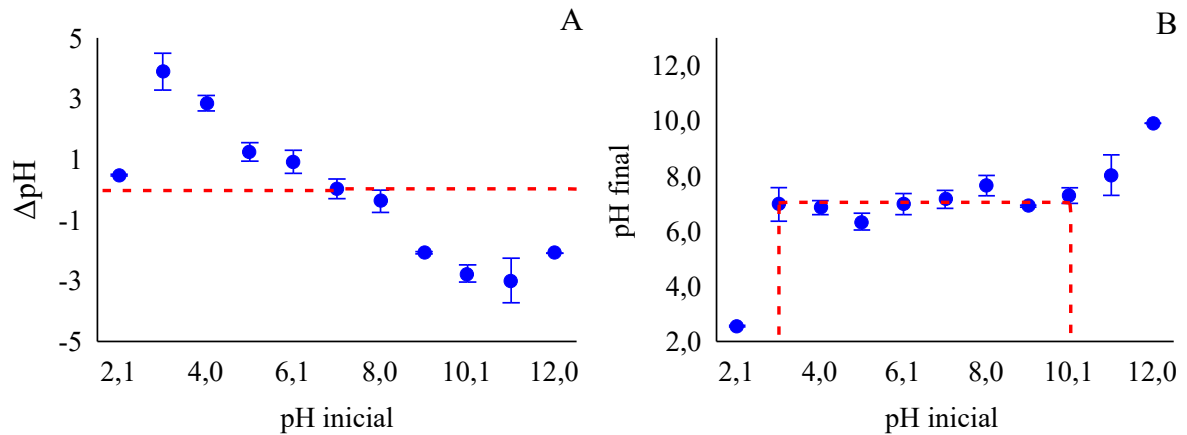
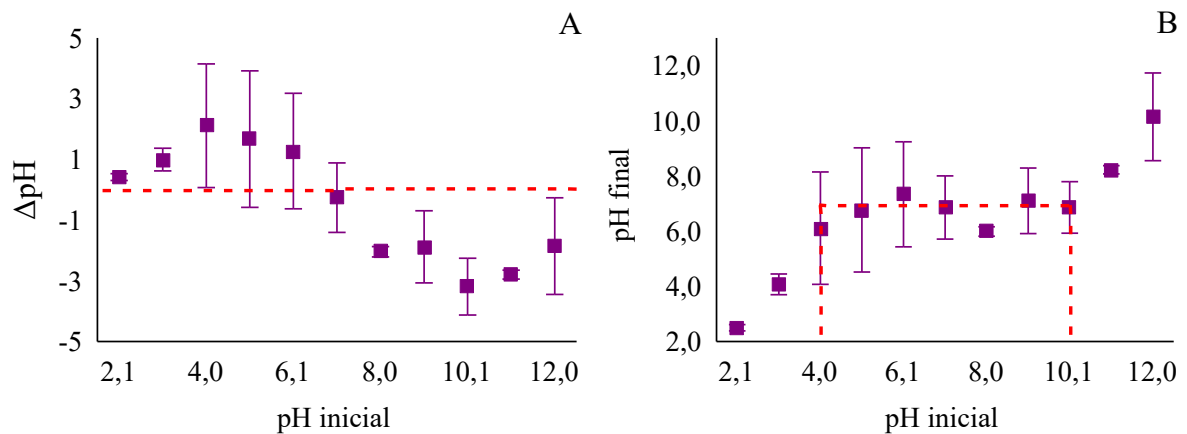


Figura 22 - (A) Gráficos de ΔpH versus pH inicial; (B) Gráficos de pH final versus pH inicial utilizando solução de NaCl 0,01 M (média \pm desvio padrão, $n = 2$) para esferas de alginato.



Em relação ao pH, como o pKa do alginato de sódio é de cerca de 3,2 (HUA et al., 2010), e considerando que o alginato é um ácido com baixo pKa, essa substância tende a ser ionizada na presença de um álcali. Isso favorece o inchaço e a desintegração das esferas de alginato em valores básicos (VELINGS, MESTDAGH, 1995) sendo que valores de pH acima de 7,4 já podem ser suficientes para iniciar esse processo (HUA et al., 2010, CHUANG et al., 2017). Portanto, o melhor resultado para a remoção de fósforo deve ser tratado com cuidado, pois a desintegração das esferas pode liberar cálcio que pode precipitar o fósforo. Observou-se que o resultado do pH para as esferas de ALE ($7,24 \pm 0,16$) foi muito próximo ao ponto de carga zero ($7,02 \pm 0,45$), o que pode indicar, portanto, que as esferas de ALE, em situação normal, encontram-se com cargas nulas. Sendo assim, e considerando os resultados de pH_{PCZ} , o pH da solução deve ser menor que 7,0 para permitir a formação de íons carregados positivamente na superfície das esferas, o que pode atrair o fósforo carregado negativamente.

A análise de pH_{PCZ} indica que os valores das esferas eram neutros, assim, acima desses valores, as esferas apresentam cargas negativas e, portanto, podem se ligar a compostos de cargas positivas. Considerando o fosfato como o ânion adsorvente, ele formará uma ligação química covalente com um cátion metálico na superfície do adsorvente (LOGANATHAN et al., 2014). A remoção de fósforo é aumentada quando a carga das esferas é positiva, portanto o pH da solução deve estar abaixo de 7,0. Como para a situação em que o $pH = 6,0$ há uma maior precipitação, considerou-se que a adsorção real, sem precipitação, ocorreu em $pH 4,0$. Para o pH mais ácido a eficiência média de remoção de fósforo foi de $36,8 \pm 2,1\%$ para as esferas de alginato (Apêndice A, experimento nº 4) e $49,5 \pm 2,2\%$ para as esferas de ALE (Apêndice A, experimento nº 11). Sendo assim, as esferas de ALE mostraram-se mais eficientes na remoção de fósforo do que para as esferas de alginato.

5.3.3.2 Porosidade e área superficial das esferas de ALE

O tamanho dos poros do adsorvente determina qual fração do volume de poros é acessível ao adsorbato (SMITH et al., 2009). Segundo a classificação da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), os poros podem ser classificados de acordo com seu tamanho, sendo diâmetros menores que 20 \AA classificados como microporos, entre 20 \AA e 500 \AA como mesoporos e acima de 500 \AA como macroporos (BURWELL, 1976). Assim, para os resultados obtidos pela análise BET para as esferas de ALE, observa-se a presença de microporos (Tabela 10). Os resultados da área superficial e do volume dos poros ficaram próximos aos relatados por Smith et al (2009), que indicam que a carbonização e a pré-secagem do lodo contribuem com um aumento da área superficial, sendo encontrados valores entre 82 e $359 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ para a área superficial e volume dos poros entre $0,036$ e $0,153 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Tabela 10 - Resultado da análise BET para as esferas de ALE reticuladas com CaCl_2 a $12,5\%$ (m/v).

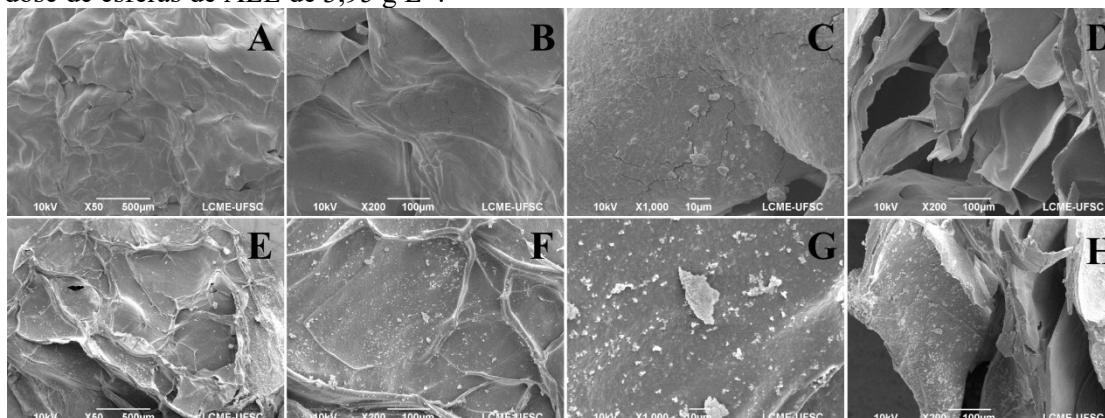
Análise	Método	Unidade	Resultado
Área superficial	BJH	$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	7,552
Volume do poro	BJH	$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$	0,02489
Tamanho do poro	BJH	Å	17,7

5.3.3.3 Caracterização das esferas de ALE – antes e depois da remoção de fósforo

As imagens capturadas via MEV, para esferas de ALE antes e após o processo de adsorção estão apresentadas na Figura 23 (A-H). As Figuras 23 D e 23 H revelam que o interior das esferas se constitui por várias camadas heterogêneas. O principal aspecto observado nessas imagens MEV é a presença de partículas aderidas à superfície da esfera, bem como em suas camadas internas após o processo de adsorção (Figuras 23 E à 23 H), ao comparar com a superfície das esferas antes da adsorção (Figuras 23 A à 23 D) para a qual não são detectadas as partículas sólidas aderidas.

A análise de MEV na superfície das esferas de ALE após a remoção do fósforo permite observar partículas que poderiam indicar a ligação do cálcio com fósforo. Sujitha e Ravindhranath (2017) observaram um aspecto muito semelhante ao adsorver fósforo em esferas de alginato de cálcio. Outra observação com o MEV foi que a estrutura da esfera permaneceu intacta após o processo de remoção do fósforo, indicando sua resistência à agitação e ao estresse químico (LI et al., 2018).

Figura 23 - Imagens de MEV em diferentes magnificações antes da remoção de fósforo: (A) 50 x; (B) 200 x; (C) 1,000 x; (D) 200 x em corte; e após a remoção de fósforo: (E) 50 x; (F) 200 x; (G) 1,000 x e (H) 200 x em corte. Condições das esferas: pH = 8,0; concentração inicial de fósforo de 100 mg L⁻¹ e dose de esferas de ALE de 3,95 g L⁻¹.



A análise de EDS (Tabela 11) mostra que as esferas de ALE são compostas principalmente por carbono e cloro. Todos os elementos que compõe as esferas contém elétron na camada de energia “K”. As quantidades de cada elemento são variáveis ao comparar as esferas antes e após a remoção do fósforo. Além dos principais elementos, fósforo e potássio também foram identificados após os testes de adsorção de fósforo.

Tabela 11 – Composição das esferas de ALE pelo EDS antes e após a remoção de fósforo.

Elemento	Antes da remoção de fósforo		Elemento	Após a remoção de fósforo	
	Peso%	Atômica%		Peso %	Atômica %
C-K	44,50	65,65	C-K	27,00	59,77
N -K	6,72	8,50	N -K	3,16	6,00
O -K	6,56	7,26	O -K	4,08	6,78
Na -K	0,21	0,17	Na -K	0,04	0,04
Cl - K	22,71	11,35	Cl - K	9,13	6,85
Ca - K	13,45	5,94	Ca - K	7,74	5,14
P - K	0,00	0,00	P - K	1,86	1,59
K - K	0,00	0,00	K - K	1,24	0,84
Outros elementos*	5,85	1,13	Outros elementos*	45,75	12,98
Total	100,00	100,00	Total	100,00	99,99

*Elementos como Nb, Tc e Rb.

A Tabela 11 mostra que as quantidades de cada elemento variam antes e após o processo de adsorção do fósforo. Os resultados indicam que a remoção do fósforo ocorre a partir da fração líquida. Resultados semelhantes foram apresentados por Li et al. (2018), que atribuíram à adsorção a forma diferente dos picos / valores do EDS antes e após a remoção de fósforo.

A composição obtida pela análise de EDS mostra que as esferas de ALE são semelhantes às do alginato de sódio, um sal derivado do ácido algínico, composto principalmente de carbono, hidrogênio, sódio e oxigênio (RAMOS et al., 2018). A estrutura química entre alginatos de algas marinhas e de ALE extraído do lodo granular aeróbio é semelhante em termos de composição devido aos blocos de ácido (1 → 4) - α -L-gulurônico (GG) que fornecem as características do gel (LIN et al., 2010; HECHT et al., 2016). No entanto, a composição do ALE é muito complexa e pode variar de acordo com a fonte das águas residuárias. Segundo Felz et al. (2019) o ALE é composto por cerca de 38% de proteínas, 13,8% de açúcar, 28,6% de ácido húmico equivalente e 7,2% de ácidos urônicos.

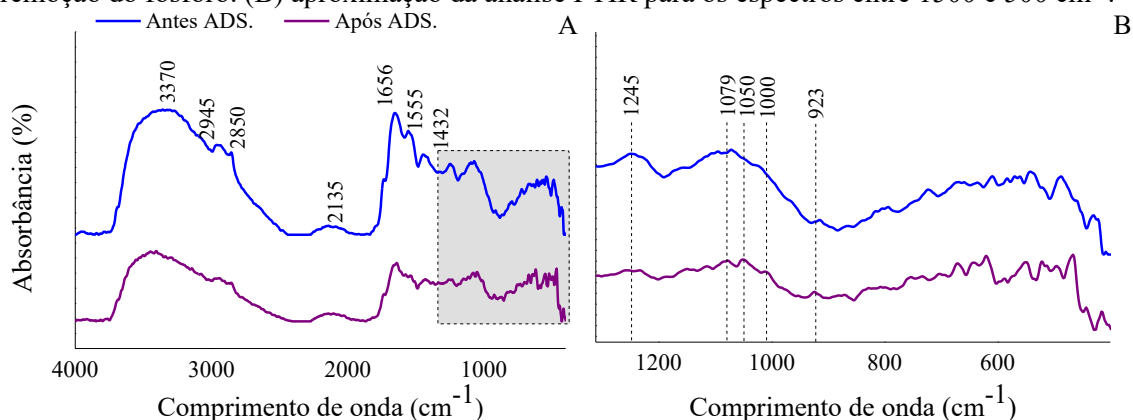
O cálcio e o cloro presentes são devidos à presença de CaCl_2 usado como solução de reticulação das esferas. Entretanto, observa-se que esses elementos diminuíram no EDS ao comparar a ocorrência antes e depois da adsorção. Dois aspectos possíveis podem explicar o peso e a porcentagem de cloreto e cálcio. Primeiro, o excesso desses elementos na solução de

reticulação pode ser removido das esferas pela agitação durante o experimento. Outro aspecto é a potencial ligação e precipitação do cálcio e cloreto com elementos da solução sintética (K_2HPO_4). A identificação em peso porcentual de fósforo e potássio (Tabela 11) após a adsorção é resultado do processo de adsorção e da ligação de partículas na superfície das esferas de ALE. No entanto, existe uma redução da massa percentual de cálcio e cloro, comparativamente entre as esferas antes e após a adsorção, possivelmente devido à precipitação desses elementos com potássio e fósforo por sua afinidade química.

Outros elementos observados pela análise EDS são classificados como metais e não são comuns em águas residuárias reais. Os picos de raios-X para Nb, Tc, P e Au (2.166, 2.424, 2.013 e 2.120 KeV, respectivamente) foram muito semelhantes, podendo se sobrepor. O ouro (Au) como material de revestimento para a preparação do MEV pode se sobrepor aos raios X produzidos a partir dos elementos da amostra. Além disso, Rb tem um pico de 1.694 keV, um valor muito próximo ao Na (1.041 keV) e Al (1.486 keV), possivelmente havendo sobreposição destes elementos, já que o Al faz parte da composição do material de suporte para as análises de MEV e EDS.

O espectro FTIR-ATR das esferas de ALE antes (linha azul) e após a remoção do fósforo (linha roxa) da Figura 24 mostra a semelhança entre os dois espectros. O comprimento de onda de 3370 cm^{-1} está associado ao grupo hidroxila livre na simetria da vibração da ligação H-O-H. As vibrações alifáticas de alongamento em C-H são observadas em $2945\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. As faixas em torno de $1656\text{-}1432\text{ cm}^{-1}$ correspondem ao alongamento simétrico e assimétrico da vibração dos íons carboxilato (O-C-O) (SILVERSTEIN et al., 2005). Uma aproximação nos espectros mostra um comprimento de onda em 1240 cm^{-1} , indicando a presença de éster acetílico. De acordo com Luo et al. (2019), a região de alongamento de P-O é geralmente observada na faixa de $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$.

Figura 24 - (A) análise por FTIR das esferas ALE antes (linha azul) e após (linha roxa) o processo de remoção do fósforo. (B) aproximação da análise FTIR para os espectros entre $1500\text{ e }500\text{ cm}^{-1}$.



A identificação de grupos hidroxilas livres no FTIR indica que ambas as amostras apresentaram características higroscópicas, como observado na região de alta frequência com as vibrações de alongamento das ligações O-H (MANUJA et al., 2014), indicando a presença de umidade na amostra. A identificação de ésteres acetílicos correspondentes à produção de alginato bacteriano também é relatada no alginato de algas marinhas (KAZY et al., 2002). Finalmente, o fósforo nas esferas foi identificado após a remoção do fósforo da amostra líquida como um pequeno deslocamento entre os picos $1000 - 1079 \text{ cm}^{-1}$ em torno da linha azul, o que indica a adsorção do fosfato pelo polímero. No entanto, isso também indica que a interação química entre o polímero e o fósforo é fraca e não foram observadas alterações químicas substanciais na amostra após a adsorção.

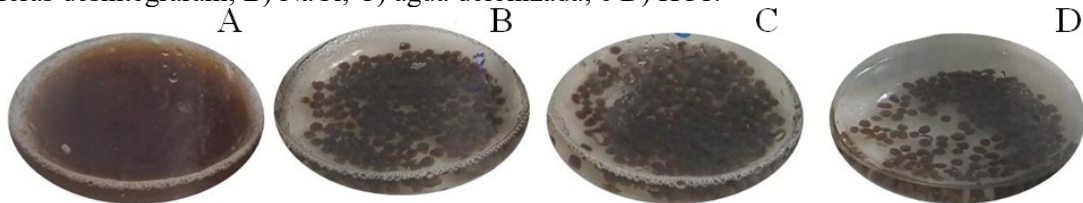
Em alguns casos, a quimisorção e a fisiossorção podem ocorrer simultaneamente, assim analisar o comportamento cinético pode não ser suficiente para identificar e diferenciar esses processos. Ambos os casos podem ter velocidade baixa ou alta para alcançar o equilíbrio, conseqüentemente apresentarão alta ou baixa energia de ativação (NASCIMENTO et al., 204). A baixa interação química relatada pela análise de FTIR (Figura 24) deve ser cuidadosamente avaliada. As quimisorções são caracterizadas apenas pela ligação dos locais ativos nos adsorventes (NASCIMENTO et al., 204). Como a análise por FTIR utilizou apenas uma alíquota macerada das esferas de ALE, pode ter havido a seleção e avaliação de uma pequena parte dos sítios ativos das esferas, subestimando assim o teor de fósforo. Além disso, existem processos complexos entre fosfato, OH e substâncias húmicas, presentes na composição da esfera e/ou na solução sintética (LIU et al., 2016). De acordo com as condições da solução e a quantidade de P adsorvido, há interferências na liberação da matéria orgânica. Os processos de hidrólise e troca de ligantes também influenciam o processo de adsorção (LIU et al., 2016).

5.3.4 Dessorção de fósforo

O processo de regeneração de biossorventes (por exemplo, das esferas de ALE) é de extrema importância, tanto para a recuperação da substância de interesse aderida (por exemplo, fósforo), quanto para reestabelecer os sítios ativos do biossorvente para sua reutilização. No entanto, poucos estudos foram realizados nesse sentido, embora os testes dos processos de regeneração sejam importantes para analisar a viabilidade econômica do material e minimizar o desperdício produzido (KUMAR et al., 2019; YADAV et al., 2018). Os resultados obtidos nos ensaios de dessorção de fósforo efetuados no presente trabalho estão

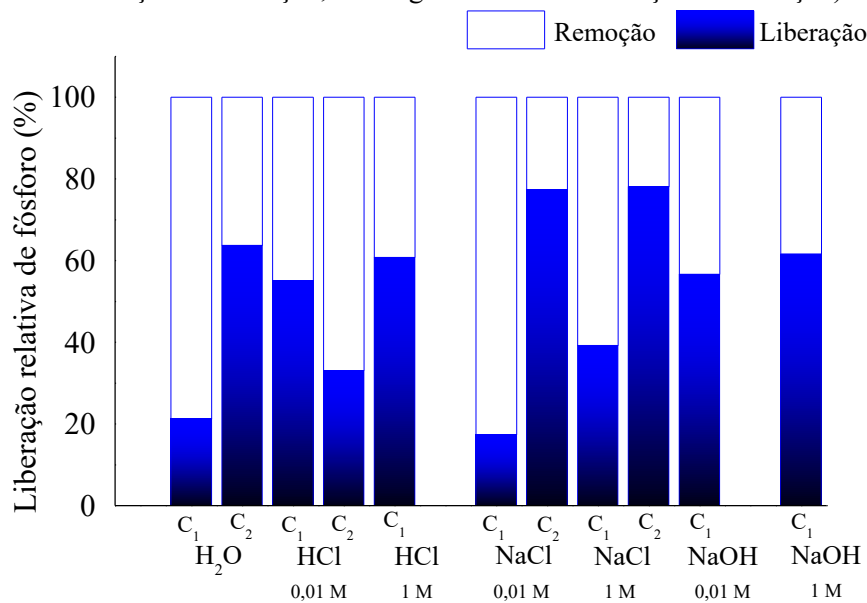
apresentados nas Figuras 25 e 26. Na Figura 25 visualiza-se a condição das esferas após o processo de regeneração para diferentes soluções (NaOH, NaCl, água deionizada e HCl) usadas nos ensaios, e na Figura 26 têm-se os percentuais de dessorção de fósforo nessas soluções para dois ciclos de regeneração.

Figura 25 - Esferas de ALE após a regeneração usando diferentes soluções: A) NaOH, solução na qual as esferas desintegraram; B) NaCl; C) água deionizada; e D) HCl.



Fonte: Autor (2020).

Figura 26 - Porcentagem relativa de dessorção de fósforo em diferentes soluções de dessorção (C1: primeiro ciclo de remoção e dessorção; C2: segundo ciclo de remoção e dessorção).



Para o primeiro ciclo, as soluções de HCl resultaram em uma dessorção de fósforo aderido de 55,05 % e 60,80 % para 0,01 M e 1 M, respectivamente. Resultados da mesma ordem de grandeza foram obtidos para soluções de NaOH, onde a menor concentração liberou 56,60 % e a mais alta 61,60 %. No entanto, não foi possível realizar um segundo ciclo, uma vez que a solução de NaOH causou a desintegração das esferas de ALE (Figura 25 A). O uso de HCl 0,01 M como solução de dessorção resultou em uma dessorção de fósforo de 33,06% no segundo ciclo. O segundo ciclo usando HCl 1 M não resultou em nenhuma remoção de

fósforo. Para NaCl, o segundo ciclo apresentou a maior dessorção relativa de fósforo, sendo 78% para 1 M e 0,01 M de solução.

O uso de uma solução alcalina como NaOH tem sido sugerido como solução de dessorção para recuperação de fosfato, uma vez que os íons hidróxido atuam como uma forte base de Lewis, em concentrações de 0,1 M a 1 M (KUMAR et al., 2019). No entanto, o uso desta base causou a desintegração das esferas de ALE e um segundo ciclo de regeneração não foi possível. Esse fenômeno de desintegração está relacionado ao contato do alginato com soluções alcalinas, discutido anteriormente. De acordo com Kumar et al. (2019), tanto a quimisorção quanto a precipitação na superfície podem ocorrer dependendo da natureza do biossorvente. Os precipitados de cálcio podem ser formados e bloquear os sítios ativos das esferas de ALE.

Utilizando NaCl e água deionizada como soluções de regeneração, o segundo ciclo apresentou a maior dessorção relativa de fósforo. No entanto, isso ocorreu devido ao baixo fósforo adsorvido no segundo ciclo, que foi eficientemente liberado. Esse comportamento também foi observado por Kumar et al. (2018), usando adsorventes à base de óxido de ferro para remoção de fósforo das águas residuárias.

Como as esferas de ALE possuem cálcio em sua estrutura, que provavelmente interage com o fosfato em soluções formando precipitados, os sucessivos ciclos de adsorção e regeneração serão impactados negativamente. Portanto, do ponto de vista tecnológico, utilizar as esferas de ALE enriquecidas com fósforo como material pós-adsorção parece ser mais promissor. As esferas poderiam então ser usadas ao serem desintegradas como um material de liberação lenta de fósforo (REDDY et al., 2017). Como a maior parte dos compostos das esferas de ALE é orgânica, as esferas enriquecidas com ALE podem ser usadas na agricultura ou na alimentação animal, após estudos detalhados sobre sua possível toxicidade e composição nutricional.

5.4 CONCLUSÕES

Neste estudo, foi possível extrair e recuperar ALE de LGA produzido em um RBSG em escala piloto com rendimentos semelhantes aos obtidos em outros estudos. As esferas de ALE mostraram maior remoção de fósforo ($49,54 \pm 2,23$ %) das amostras líquidas, que o alginato comercial ($36,78 \pm 2,10$ %). A dose de esferas, o pH, a temperatura e a concentração inicial de fósforo influenciaram na quantidade de fósforo removida. As técnicas de caracterização do ALE, antes e após os ensaios de adsorção, indicaram que houve um

processo de remoção de fósforo que foi mais influenciado pela adsorção do que pela precipitação. Os ensaios de regeneração das esferas de ALE mostraram que é possível recuperar o fósforo das esferas, entretanto deve-se encontrar uma solução que aumente o ciclo de vida das esferas de ALE. Uma possibilidade para isso seria a combinação de soluções e ácidas e alcalis.

O ALE é um material com potencial para ser usado como biossorvente, com possibilidade de ser utilizado para melhorar a qualidade da água em termos de remoção de fósforo. Este material enriquecido com fosfato pode ser estudado como uma fonte de fósforo em uma ampla gama de aplicações. Entretanto, devem ser realizados estudos de caracterização química e compatibilidade biológica para cumprir os parâmetros legais para o uso agrícola de resíduos de lodo como fertilizantes.

6 RESULTADOS ARTIGO 3: POTENCIALIDADES NO USO DE BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR COMO FONTE DE FERTILIZANTE PÓS-ADSORÇÃO DE FÓSFORO DA URINA HUMANA *

RESUMO: As jazidas de fósforo, que são a principal fonte deste nutriente para a produção de fertilizantes fosfatados, estão previstas para acabar nos próximos anos. Assim, em linha com os conceitos da economia circular e biorrefinaria, há uma tendência em pensar em novos mecanismos para viabilizar o uso das estações de tratamento de efluentes como uma fonte de nutrientes, como por exemplo, o fósforo e outros materiais com alto valor agregado. Paralelamente, no campo do “EcoSaneamento”, também tem sido pesquisada a aplicação da urina humana como fonte de nutrientes. Considerando que a urina é rica em fósforo e que a adsorção é um método com inúmeras vantagens na remoção de compostos resistentes e de difícil remoção, este estudo visa testar a aplicação de um biopolímero extraído do lodo aeróbio granular, o alginate-like exopolymer (ALE), como material adsorvente para a remoção de fósforo presente em urina humana. A metodologia compreendeu ensaios de adsorção; traçado de isotermas e aplicação de modelos cinéticos e termodinâmicos; e testes de recuperação do fósforo e caracterização de amostras de ALE e de lodo granular aeróbio para uso como fertilizantes de solos. O ALE foi capaz de remover cerca de 60% do fósforo presente na urina. Observou-se que o processo de adsorção pode ser influenciado por variáveis como o pH, sendo que em um pH=6 foi possível obter máxima remoção de fósforo com mínima precipitação. Entretanto, a composição complexa da urina influenciou na capacidade de remoção em comparação com a aplicação do ALE para remover fósforo de amostras sintéticas. Os testes de caracterização do ALE e do lodo de esgoto estão dentro dos limites estabelecidos na CONAMA 375/2006 que regulamenta o uso de lodo de esgoto na agricultura. O modelo de Lagmuir foi o melhor ajustado aos dados experimentais e o processo de adsorção é caracterizado como quimiossorção.

Palavras-chave: Adsorção de fósforo. Urina humana. Biofertilizante. *Alginate-like exopolymer*. Lodo granular aeróbio.

* Trabalho aprovado para apresentação oral no evento: THESSALONIKI 2020 - 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, com o título “Phosphorus biosorption using sludge waste: The role of ALE (alginate-like exopolymer) recovered from aerobic granular sludge” – Anexo E

6.1 INTRODUÇÃO

No Brasil, o Decreto Federal n ° 8.384/2014 classifica como fertilizantes orgânicos o “produto natural de origem vegetal ou animal, contendo um ou mais nutrientes de plantas”. Além disso, este mesmo decreto reporta que, o Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K) são considerados macronutrientes para as plantas. A demanda por fertilizantes vem aumentando a cada ano, segundo dados da Associação Nacional para Difusão de Adubos- ANDA (2019) entre 2016 e 2019 houve um aumento de 10% na quantidade de fertilizantes importados para o Brasil. Entretanto, estimativas indicam a escassez do fósforo, um dos nutrientes utilizados como fertilizantes, nos próximos anos (CORDELL et al., 2009; EGGLE et al., 2016). Portanto há um crescente interesse em alternativas que fechem o ciclo do fósforo.

O fósforo presente nos alimentos é eliminado quase que em sua totalidade pela urina e fezes (SCHRODER et al., 2010). A urina humana tem elevadas concentrações de fósforo, apresentando valores acima de 300 mgP L⁻¹ (UDERT, 2002; LAHR et al., 2016 WEI et al., 2018), o que indica que mais de 50% de todo o fósforo consumido é eliminado apenas na urina (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006). Segundo o conceito de “Eco Saneamento”, pode-se considerar, portanto que a urina e as fezes são fontes de recursos (ESREY et al., 2001). Além disso, a urina contém pequenas quantidades de metais e baixas concentrações de microorganismos, sendo, portanto considerada livre de patógenos que conferem risco à saúde pública, exceção à *Schistosoma haematobium* em regiões endêmicas, assim é atrativa como fonte de nutrientes para a agricultura (HEINONEN-TANSKI; VAN WIJK-SIJBESMA, 2005). Utilizar a urina com esse propósito pode auxiliar a produção agrícola e reduzir os custos e a necessidade de processos avançados de tratamento de águas residuais para remover fósforo dos efluentes tratados (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006).

Em algumas regiões do mundo são utilizados banheiros segregados, onde é realizada a separação da urina e fezes *in loco* para sua reutilização (JOHANSSON et al., 2001; ESREY et al., 2001; HÖGLUND, 2001). A urina representa apenas 1% do volume dos efluentes sanitários produzidos, assim a separação da urina diminui a diluição dos nutrientes e o volume de efluentes a ser tratado (HÖGLUND, 2001; JOHANSSON et al., 2001). Em termos energéticos a urina pode ser transportada por até 100 km e ainda assim tem maior eficiência energética do que ao utilizar fertilizantes minerais (JOHANSSON et al., 2001). Entretanto, deve-se ter cautela com o uso da urina na agricultura, já que mesmo em banheiros segregados pode haver contaminação cruzada entre urina e fezes, sendo esta a principal causa de

contaminação microbiológica na urina (WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006). Para eliminar os patógenos e minimizar os riscos de transmissão de doenças através do uso da urina na agricultura, algumas técnicas podem ser aplicadas como: (i) armazenamento da urina, (ii) controle da temperatura e do pH e (iii) diluição da urina (JOHANSSON et al., 2001; UDERT, 2002; WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2006).

Apesar de promissor, o uso direto da urina e fezes como fonte de nutrientes é limitado tanto por fatores culturais como por falta de incentivos políticos e regulatórios (ESREY et al., 2001; JOHANSSON et al., 2001). No Brasil não existe uma regulamentação específica que forneça orientações para o uso da urina como fertilizantes (BOTTO, 2013). Entretanto, o Ministério da Agricultura brasileiro apresenta informações sobre o uso de urina de vacas no tratamento de sementes e em adubação de plantas (MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO, 2016). Em termos legais, no Brasil, a resolução que mais se aproxima da utilização de resíduos sanitários na agricultura é a resolução CONAMA nº 375/2006 que determina alguns parâmetros para a utilização do lodo do tratamento de esgotos na agricultura. Para recuperar e reutilizar o fósforo presente nos efluentes, outra opção, além do uso de banheiros segregados com aplicação direta da urina como fertilizante (JOHANSSON et al., 2001), é a utilização de outras técnicas como: processos industriais de recuperação de fósforo (SCHRODER et al., 2010; METCALF; EDDY, 2016); precipitação de estruvita ou fosfato de cálcio, que entretanto pode favorecer a co-precipitação de outras substâncias (DECREY et al., 2011); remoção biológica de fósforo (UDERT, 2002) e adsorção seletiva (GUAN et al. 2020; DOX et al., 2019).

Nesse contexto, adsorção de fósforo com foco na aplicação do material pós-adsorção como fertilizantes é uma alternativa promissora. Entretanto, ao propor um novo adsorvente, devem-se seguir etapas de validação do material. Inicia-se pela caracterização física do adsorvente, posteriormente são realizados testes com diferentes condições operacionais a fim de obter as isotermas e modelos cinéticos para ajustar modelos teóricos computacionais. Primeiramente são realizados experimentos em escala de bancada a volume fixo, posteriormente, se houver um bom desempenho e viabilidade econômica, são realizados testes em escala reduzida com volume variável, e por fim o material é aplicado em uma escala real e comercial (ADSORPTION RESEARCH, 2019).

Ao avaliar as isotermas de adsorção é possível obter a capacidade de adsorção teórica de um material adsorvente (METCALF; EDDY, 2016) e estudar as condições de equilíbrio que são governadas pela termodinâmica (TAN; HAMEED, 2017). Para interpretar o significado do comportamento das isotermas é possível utilizar a classificação proposta pela

IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), indicada para estudos entre o meio gasoso e sólido e para a adsorção entre o meio sólido e líquido, a classificação mais adequada é a proposta por Giles et al. (1960). O formato da porção inicial das isotermas infere sobre os mecanismos e tendências envolvidos na adsorção, sendo propostas quatro classes distintas (GILES et al., 1960).

Existem vários modelos de isotermas de adsorção, sua escolha deve levar em conta as especificidades de cada um deles em relação aos materiais utilizados na adsorção. A isoterma do tipo L, também chamada de isoterma normal ou de Langmuir, é capaz de descrever grande parte dos materiais adsorventes. Outro modelo muito popular é o modelo de Freundlich (SINGH et al., 2018). O modelo de Sips é um agrupamento dos dois citados anteriormente (NASCIMENTO et al., 2014).

Neste sentido, e levando em consideração os resultados apresentados nos artigos anteriores, este trabalho tem como objetivos estudar o comportamento do ALE como material adsorvente, seu uso como biossorvente na remoção de fósforo de urina humana e o potencial como fertilizante de solos. A metodologia empregada compreendeu: (1) avaliar o comportamento da adsorção utilizando um valor de pH otimizado de acordo com o delineamento experimental; (2) avaliar as isotermas, os modelos cinéticos e termodinâmicos; (3) testar a recuperação de fósforo presente em urina humana; e (4) realizar a caracterização de amostras de ALE e de lodo granular a fim de avaliar o atendimento aos requisitos da CONAMA nº 375/2006 para aplicação no solo.

6.2 MATERIAIS E MÉTODOS

6.2.1 Reator 2

A fonte de lodo utilizadas nesta etapa do estudo é o mesmo reator descrito na seção 5.2.1 com a diferença em relação à estratégia operacional, quando o percentual de volume de tratamento passou de 50% do volume do reator (Estratégia Operacional 1- E1) para 75% (Estratégia Operacional 2 – E2), o que acarretou em maior carga orgânica de entrada no reator e uma operação similar à operação em uma estação de tratamento em escala real.

6.2.2 Otimização das variáveis experimentais

Os resultados dos modelos experimentais apresentados na seção 5.3 forneceram os intervalos de valores que os fatores/parâmetros poderiam assumir, a fim de otimizar e maximizar a eficiência de remoção de fósforo. Assim, considerando que o pH mostrou ter influência sobre a precipitação de fosfato de cálcio durante a adsorção, foram realizados experimentos testando um valor intermediário de pH=6,0. Este valor foi selecionado por estar entre o valor máximo (pH=8,0) e mínimo (pH=4,0) utilizados no delineamento experimental. Além disso, foi comparado o resultado da variação do pH sobre a concentração inicial de fósforo na solução sintética, sendo testadas as concentrações de 10 mgP L⁻¹ e 100 mgP L⁻¹ a uma temperatura fixa de 45°C.

Este experimento objetivou relacionar a eficiência de remoção, a precipitação de partículas e a adsorção real de fósforo pelo ALE. Para isso, além da comparação entre os diferentes valores de pH, foram realizadas comparações também entre as amostras centrifugadas (2.753 g por 2 min) e amostras não centrifugadas antes da determinação de fósforo. A etapa de separação de fases foi inserida já que os resultados da Seção 4.3 indicaram a formação de precipitado pós-adsorção.

6.2.3 Caracterização do lodo e do ALE

6.2.3.1 Caracterização segundo a resolução CONAMA 375/2006

Foram quantificados os metais presentes nas amostras de lodo granular e de ALE, antes da reticulação em forma de esferas, seguindo as determinações da resolução CONAMA nº375/2006 para utilização de lodo na agricultura. Para analisar os metais presentes nas amostras de ALE e de lodo foi utilizado o método 3120-B (APHA, 2005), sendo realizada digestão ácida e leitura em espectrômetros de emissão atômica com plasma ICP/OES. Complementarmente foi quantificado o nitrogênio total através do Método 4500-N B (APHA, 2005), que consiste em uma digestão ácida, neutralização e destilação com indicador de ácido bórico, com determinação obtida através de titulação ácido/base.

6.2.3.2 Avaliação da reticulação das esferas de ALE

Durante o processo de extração do lodo nesta terceira fase experimental, houve períodos em que o ALE extraído do lodo granular não apresentou as mesmas características de reticulação obtidas pelo lodo do reator 2 durante a primeira estratégia (E1) (Seção 4.2.2). Para buscar entender a relação entre as características do lodo e as propriedades de reticulação, as amostras de lodo do R1 e R2 nas estratégias E1 e E2 foram quantificadas em termos de: (i) sólidos totais (ST), sólidos totais fixos (STF) e sólidos totais voláteis (STV) pelo método nº 2540 do Standard Methods (APHA, 2005) considerando o lodo centrífugado a 2.150 g (KASVI, K14-4000, BR) por 30 min, (ii) proteínas (PN), (iii) polissacarídeos (PS); e (iv) IVL₃₀, seguindo as metodologias apresentada na seção 3.1. Para a realização das análises de PN e PS houve uma etapa preliminar de extração de EPS seguindo a metodologia proposta por Felz et al. (2016), sendo possível também obter o rendimento percentual de extração de EPS e ALE conforme a metodologia apresentada na seção 3.1.

6.2.4 Modelos relacionados à adsorção – Amostra sintética

Antes da comercialização e uso em escala de um novo adsorvente é necessário caracterizar o material e conhecer o comportamento durante a remoção do adsorvato (ADSORPTION RESEARCH, 2019). Para isso devem-se avaliar os modelos cinéticos (Quadro 2) e os modelos de isotermas (Quadro 3), e obter as variáveis termodinâmicas.

As isotermas foram obtidas através de experimentos que avaliaram 10 valores diferentes de concentrações da solução sintética de fósforo, testadas em três temperaturas distintas. Foram mantidos constantes o pH inicial, em um valor de 6,0, e a dose de esferas de 4,5 g.L⁻¹. Com o resultado da capacidade de adsorção após 60 min de experimento, para cada concentração inicial, foi possível realizar um ajuste não-linear utilizando o programa Origin® com ajuste por iterações sucessivas. De forma geral, os modelos não-lineares tendem a apresentar melhores resultados em relação ao linear, sendo a qualidade do ajuste avaliada através dos valores de R² (coeficiente de ajuste de regressão) e do erro (NASCIMENTO et al., 2014). Com o resultado do modelo de isoterma de Langmuir foi possível obter o fator de separação R_L (Equação 13), onde: K_L coeficiente de adsorção de Langmuir (L mg⁻¹) e C_I a concentração inicial de fósforo (mg P L⁻¹). Através do valor de R_L é possível fazer inferências sobre a preferência do adsorvato em se ligar à fase sólida ou líquida (NASCIMENTO et al., 2014).

$$R_L = \frac{1}{(1+C_I \times K_L)} \quad \text{Equação 13}$$

Modelos de Isotermas	Forma não-linear	Constantes obtidas pelo ajuste do modelo
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	K_L, q_m
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	K_F, n
Redlich–Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^g}$	K_R, a_R, g
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$	K_S, β_S, a_S
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(k_t C_e)$	K_T, b

q_m capacidade de sorção monocamada (mg g^{-1}); K_L constante da isoterma de Langmuir (L mg^{-1}); K_F constante da isoterma de Freundlich ($\text{mg}^{1-1/n} \text{L}^{1/n}/\text{g}$); n intensidade de adsorção; K_R constante da isoterma de Redlich–Peterson (L g^{-1}); a_R constante de isoterma de Redlich–Peterson (L mg^{-1}); g expoente da isoterma de Redlich–Peterson; K_S constante do modelo de isoterma de Sips (L g^{-1}); β_S coeficiente de heterogeneidade da superfície do bioadsorvente; a_S coeficiente de afinidade; K_T constante do modelo de isoterma de Tempkin (L g^{-1}); b constante relacionada ao calor de biossorção (J g mol^{-2}).

Quadro 3 - Modelos de isotermas aplicados na amostra sintética de fósforo.

Os modelos cinéticos foram obtidos para três temperaturas, sendo mantidas constantes as seguintes variáveis: pH inicial de 6,0, concentração inicial da solução sintética de fósforo com 80 mg P.L^{-1} (escolha baseada no resultado das isotermas, onde essa concentração apresentou melhor eficiência de remoção de fósforo) e dose de esferas de ALE $4,5 \text{ g. L}^{-1}$.

Por fim, para as análises termodinâmicas considerou-se a equação de Van't Hoff (Equação 14) como base para obter as variáveis termodinâmicas ΔH_{ads} (mudança padrão de entalpia de adsorção) e ΔS_{ads} (mudança padrão de entropia de adsorção). Para este estudo foi realizada a análise através de um ajuste linear usando o gráfico de $\ln K_{\text{ads}}$ versus o inverso da temperatura em Kelvin. Através da equação de reta obtida para este ajuste gráfico, é possível comparar os coeficientes linear e angular com a Equação 14 e obter as variáveis termodinâmicas de interesse. Cabe ressaltar que o K_{ads} é obtido pelo ajuste dos diferentes modelos de isotermas (Quadro 3) em ao menos três temperaturas. Neste experimento foram realizados testes de adsorção a 25°C , 35°C e 45°C , sendo que para cada um destes experimentos foram ajustados cinco diferentes modelos de isotermas (Quadro 3).

Conseqüentemente foram obtidos três valores de K_{ads} , um para cada temperatura, resultando em cinco modelos de ajuste termodinâmicos, um para cada modelo de isoterma. Na Equação do ajuste gráfico linear (Equação 14) considera-se a temperatura em Kelvin e o R como sendo a constante dos gases ($8,3144 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$).

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S_{ads}}{R} - \frac{\Delta H_{ads}}{RT} \quad \text{Equação 14}$$

Para calcular o ΔG_{ads} (mudança de energia livre padrão de Gibbs) utiliza-se a relação entre os três parâmetros termodinâmicos citados anteriormente aplicados na Equação 15.

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T \Delta S_{ads} \quad \text{Equação 15}$$

6.2.5 Adsorção de fósforo utilizando amostras reais

6.2.5.1 Caracterização da urina antes e após a adsorção

Para avaliar a eficiência de remoção de fósforo foram testadas amostras de urina bruta coletadas em banheiros femininos no Departamento de Engenharia Sanitária da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras foram quantificadas antes e após a adsorção, em termos de: (i) DQO utilizando o método colorimétrico adaptada do Standard Methods 3500 B (APHA, 2005); (ii) nitrogênio amoniacal, método colorimétrico de Nessler com amostra filtrada em membrana de acetato $0,45 \mu\text{m}$ (VOGEL, 1981); (iii) série de sólidos suspensos foi obtida segundo o método 2540 do Standard Methods (APHA, 2005) através da filtração da amostra em membrana de fibra de vidro $0,45 \mu\text{m}$, secagem em estufa a 105°C e mufla a 450°C ; (iv) turbidez obtida por um turbidímetro de bancada (MS TECNOPON, TB-2000); (v) ortofosfato pela análise colorimétrica do ácido ascórbico descrito na seção 3.3 e (vi) pH pelo pH-metro de bancada (MS TECNOPON, mPA210).

6.2.5.2 Testes com urina – bruta e diluída

Com base nos resultados que serão apresentados na seção 6.3.1, o pH da urina foi ajustado para 6,0 e o experimento foi realizado a uma temperatura de 45°C e dose de esferas de ALE de $4,5 \text{ g L}^{-1}$. Além dos testes realizados com amostra de urina bruta (100 mgP L^{-1}),

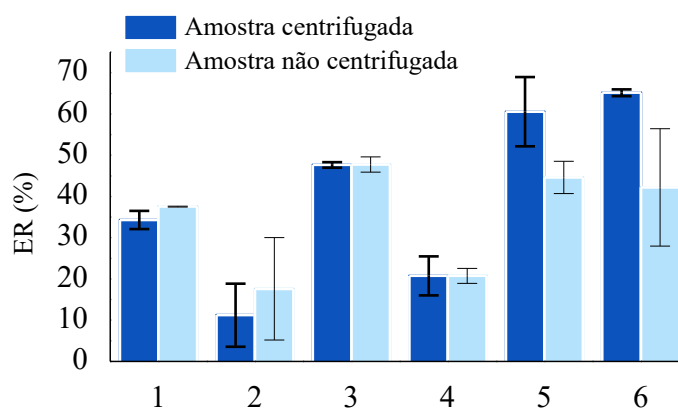
também foi testada a eficiência de remoção de fósforo através das esferas de ALE considerando uma diluição da amostra de urina de 5 e 10 vezes.

6.3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.3.1 Definição das condições experimentais em termos de pH

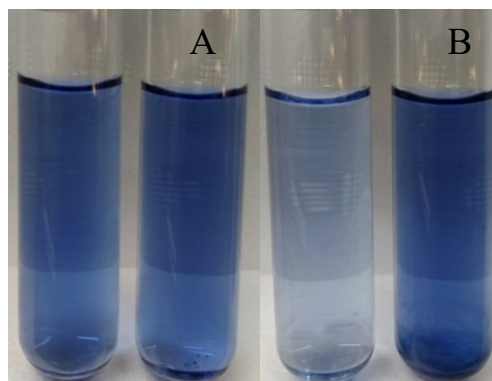
Nos testes executados para verificar a influência do pH foram testados três valores: pH=4, 6 e 8 e seu efeito no processo de adsorção para a remoção de fósforo de amostras sintéticas. Observa-se na Figura 27 que em pH = 4,0 e pH=8,0, tanto para a concentração inicial de 10 mgP L⁻¹ como para 100 mgP L⁻¹, há uma diferença entre os percentuais de remoção de fósforo nas amostras centrifugadas e não centrifugadas. Para pH = 8,0 a diferença na eficiência de remoção pode ser 23% maior nas amostras centrifugadas.

Figura 27 - Comparação das eficiências de remoção para diferentes condições de pH e concentração da solução sintética de fósforo, sendo: (1) pH 4, Ci= 10 mgP L⁻¹; (2) pH 4 , Ci=100 mgP L⁻¹; (3) pH 6, Ci= 10 mgP L⁻¹; (4) pH 6 , Ci=100 mgP L⁻¹; (5) pH 8, Ci= 10 mgP L⁻¹; (6) pH 8 , Ci=100 mgP L⁻¹.



No entanto, para o pH =6,0 observou-se um resultado diferente, já que para as duas concentrações iniciais de fósforo testadas a eficiência de remoção coincide tanto para as amostras centrifugadas como para as não centrifugadas. Após a adsorção, a amostra com pH = 6,0 apresentou a mesma coloração nas amostras centrifugadas e não centrifugadas (Figura 28 A). Em contrapartida, uma coloração mais clara é observada na amostra centrifugada em pH=8,0 (Figura 28 B), o que está relacionado diretamente com uma menor concentração de fósforo presente na amostra após a adsorção. Assim, para o pH 4 e 8 é possível inferir que ocorre a combinação de precipitação e adsorção, enquanto que para o pH 6 prevelece a adsorção.

Figura 28 - Amostra de solução sintética de fósforo pós-sorção (A) pH=6,0; (B) pH=8,0 sendo o tubo da esquerda amostra centrifugada e tubo da direita não-centrifugado.



Fonte: Autor (2020).

Considerando os resultados obtidos apresentados na Figura 27 e, que para o biopolímero ALE pode ocorrer processo análogo à desintegração observada para esferas de alginato em solução com pH acima de 7,4 (CHUANG et al., 2017; HUA et al., 2010), estipulou-se o uso do pH=6,0 na solução para os testes de adsorção de fósforo com as amostras de urina humana. Esse valor possibilita obter um máximo valor de remoção de fósforo com mínima precipitação e desintegração das esferas de ALE.

6.3.2 Caracterização do lodo granular e do ALE

6.3.2.1 Caracterização segundo CONAMA 375/2006

Os resultados obtidos para as amostras de lodo granular e de ALE quanto à sua caracterização química e comparação com a legislação (CONAMA 375/2006) estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados dos parâmetros inorgânicos quantificados nas amostras de lodo granular e de ALE do reator R2, comparação com resolução CONAMA 375/2006 para uso de lodo no solo.

Parâmetro	Limite Conama 375/2006 (mg kg⁻¹)	Lodo Reator 2 (mg kg⁻¹)	ALE Reator 2 (mg kg⁻¹)
Alumínio		637	31,3
Antimônio		0,041	< 0,010
Arsênio	41	0,175	0,012
Bário	1300	<20	< 20
Berílio		< 2	< 2
Bismuto		1,890	0,050
Boro		< 20	< 20
Cádmio	39	< 0,10	< 0,10
Cálcio		1343	8,4
Chumbo	300	< 1,00	< 1,00
Cobalto		< 2,00	< 2,00
Cobre	1500	22,10	2,74
Cromo	1000	3,44	< 1,0
Estanho		< 20	<20
Estrôncio		4,75	< 0,20
Ferro		832	25,4
Ítrio		0,801	0,038
Lítio		3,48	0,06
Magnésio		294	< 5
Manganês		21,4	<5
Mercúrio	17	0,056	0,011
Nitrogênio total Kjeldahl		7074	1458
Paládio		< 5	< 5
Platina		< 5	< 5
Potássio		120	22
Ródio		< 5	< 5
Selênio	100	0,141	< 0,010
Silício		89,8	31,6
Sódio		180	434
Tálio		< 2	< 2

Parâmetro	Limite Conama 375/2006 (mg kg⁻¹)	Lodo Reator 2 (mg kg⁻¹)	ALE Reator 2 (mg kg⁻¹)
Telúrio		0,018	< 0,010
Urânio		0,43	0,10
Vanádio		< 5	< 5
Zinco	2800	62,80	5,26

Todos os elementos analisados diminuíram no ALE em comparação ao lodo granular, o que pode estar relacionado ao processo de extração do ALE. Já que a partir do lodo se obtém primeiramente o EPS, e desta fração o ALE é extraído. Considerando que a proporção de obtenção de EPS é maior que a de ALE, já que para EPS é obtido 15 ml de EPS/1g de lodo, enquanto para o ALE é de 1,5 mL de ALE/ 1g de lodo, seria necessário analisar a presença dos metais no EPS a fim de confirmar o balanço de massa dos metais presentes no lodo, EPS e ALE.

Todos os parâmetros analisados (Tabela 12) estão dentro dos limites estipulados pela CONAMA 375/2006. Ao comprar a aplicação do lodo no solo, com outros processos de destinação final do lodo, como o uso de aterros sanitários, a aplicação na agricultura é uma alternativa interessante do ponto de vista ambiental devido à ciclagem de nutrientes (CORRÊA, CORRÊA, 2001; SAMPAIO, 2013). Entretanto, segundo a resolução CONAMA 357/2006 faz-se necessário caracterizar e comparar o potencial agrônômico do material, e do solo com potencial aplicação, para realizar o balanço de nutrientes.

Adicionalmente, devem-se considerar também os indicadores microbiológicos, como as concentrações máximas de coliformes termotolerantes, ovos de helmintos, *Salmonella* e vírus (Resolução CONAMA 375/2006). Outro cuidado é com a incorporação de compostos persistentes, como metais e pesticidas, no solo proveniente do lodo. A aplicação no solo de carvão de lodo de esgoto, descartado do tratamento de efluentes municipal, possibilita a imobilização de metais como cádmio e chumbo. Em contrapartida a aplicação de lodo bruto libera esses elementos para o solo ao longo do tempo (PENIDO et al., 2019). Assim, dependendo da qualidade do lodo, pode haver um impacto negativo sobre as plantas presentes. Ao avaliar a presença de metais em plantas que receberam lodo ativado, com e sem tratamento (utilizando irradiação por raios gama), Lajayer et al. (2019) observaram valores elevados de metais, acima dos limites permitidos pela FAO / OMS e pela Comissão Européia, para ambos os tratamentos. Por outro lado, empresas de saneamento no estado do Paraná fazem constantemente a aplicação agrícola do lodo após higienização alcalina. No período de

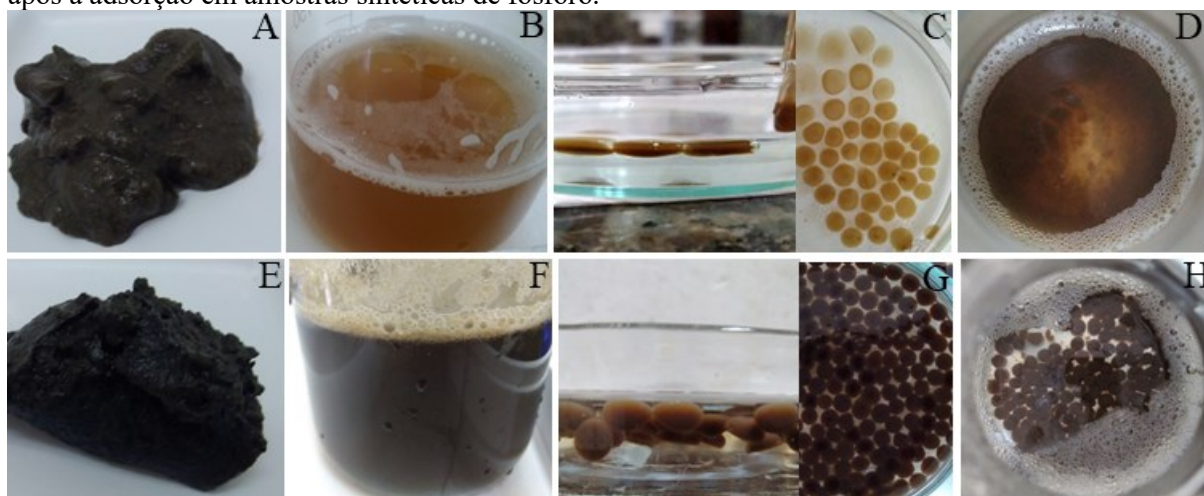
2011 a 2013 foram aplicadas 107 mil toneladas de lodo em áreas agrícolas (BITTENCOURT; AISSE; SERRAT, 2017).

Assim, a aplicação de lodo na agricultura pode trazer riscos de contaminação por metais pesados, micropoluentes e patógenos, já que essas contribuições tendem a precipitar juntamente com o lodo durante o tratamento dos esgotos (PROSAB, 1999). Para minimizar os riscos da aplicação de lodo em áreas agrícolas, uma alternativa é buscar fontes de esgoto com menores riscos. Por exemplo, o lodo proveniente de indústrias agro-alimentícias é rico em matéria orgânica e nutrientes, e apresenta baixas ou nulas concentrações de metais e organismos patógenos (PASCUAL et al., 2018). Além disso, para que a incorporação dos biossólidos com aplicação no solo seja viável financeiramente, é necessário que existam incentivos e demanda de mercado (CORRÊA, CORRÊA, 2001).

6.3.2.2 Avaliação da reticulação das esferas de ALE

A formação das esferas de ALE está relacionada à composição do lodo, que é consequência do esgoto afluente no reator, segundo Schambeck et al. (2019) as propriedades gelificantes do ALE são governadas principalmente pelos ácidos húmicos presentes no ALE. Assim, observou-se que ao longo do monitoramento dos reatores houve diferença na qualidade do ALE extraído e conseqüentemente nas esferas formadas. Comparando as duas estratégias adotadas para o reator R2, observou-se que, ao final da estratégia E2, o reator passou por um processo de desestabilização do lodo devido a problemas técnicos que impediram a entrada de esgoto sanitário, causando uma perda de biomassa. Nas Figuras 29 A à D visualizam-se fotos do lodo obtido do reator, durante esta desestabilização e as esferas obtidas pouco resistentes à agitação. A estratégia E2 voltou a fornecer lodo com qualidade suficiente para a formação de esferas de ALE ao final de aproximadamente 120 dias de operação. Ao comparar a estratégia E2 (na fase em que esteve desestabilizada) com a E1 (Figuras 29 E à H) do reator R1 é possível observar uma diferença visível entre as esferas.

Figura 29 - Comparação visual entre o lodo, ALE e esferas obtidas com o lodo granular do RBSG, na E2 (A-D) e na E1 (E-H). Sendo as figuras (A) e (E) amostras de lodo centrifugadas; (B) e (F) ALE extraído do lodo; (C) e (G) esferas reticuladas, vistas de perfil e superior; (D) e (H) esferas de ALE após a adsorção em amostras sintéticas de fósforo.



Fonte: Autor (2020).

A estabilidade do lodo aeróbio ainda é um dos desafios desta tecnologia, já que o lodo demora muitos dias para ser considerado maduro (> 100 dias) e sua manutenção é sensível à condição operacional do reator (GUIMARÃES et al, 2018). A mesma dificuldade em se obter lodo granular do Reator 2 após sua desestabilização foi observada para o início da estratégia operacional do lodo no Reator 1 (MAGNUS, 2019). Uma análise quantitativa em termos de alguns parâmetros monitorados (Tabela 13) destaca dois aspectos: (i) o lodo na E1 do reator 2 apresentou os maiores valores em termos de PN, PS e sólidos, sendo este o lodo que havia produzido as esferas mais resistente (Figuras 29 E à H) e (ii) observou-se uma similaridade das características do lodo produzido no reator 1 após 120 da sua partida e do lodo produzido no reator 2 após 120 dias antes da desestabilização na E2, indicando que até este período o lodo produzido não apresentava as características suficientes para a formação de esferas resistentes.

Tabela 13 - Monitoramento da qualidade do lodo nos reatores R1 e R2 em diferentes estratégias de operação.

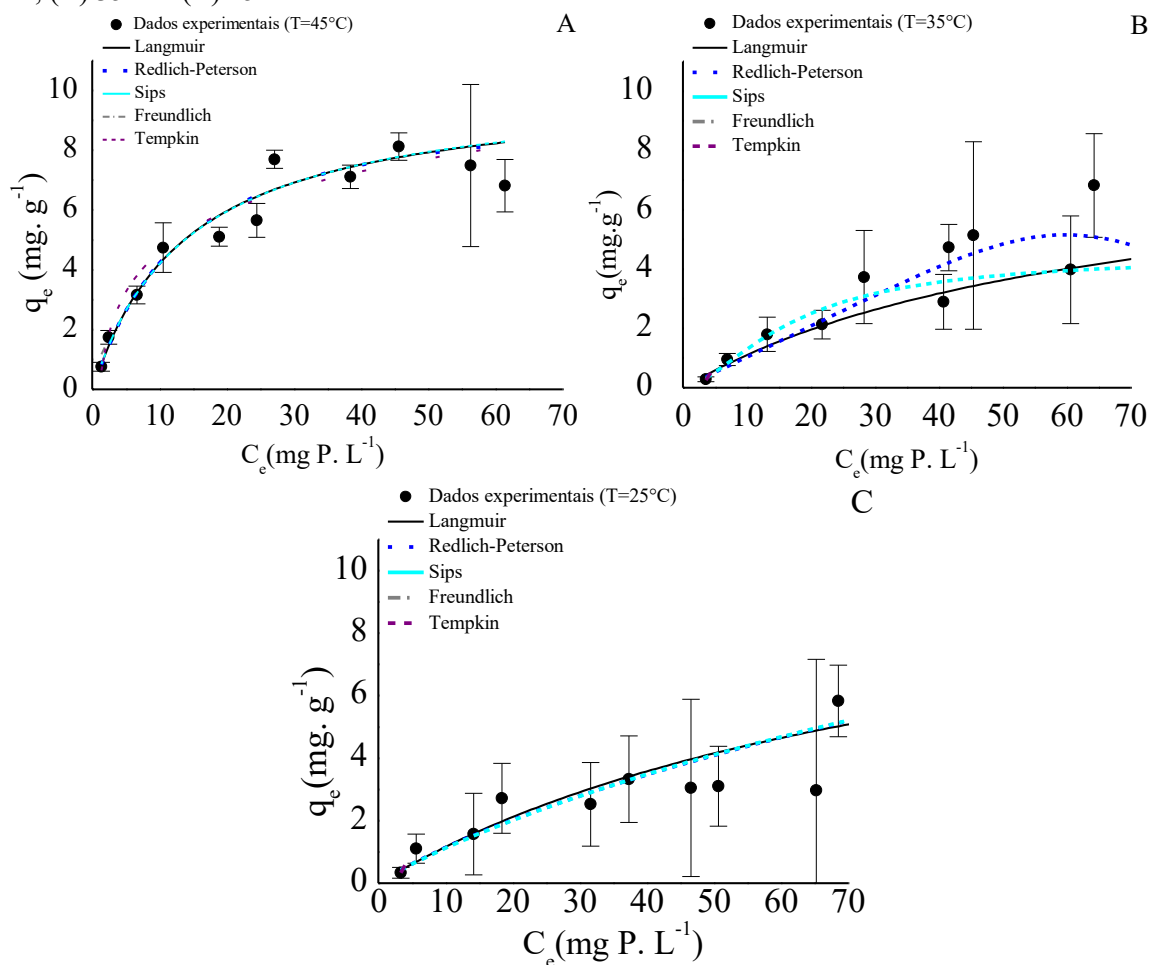
Análise	Amostra	Estratégia	Concentração
Proteína (mg L ⁻¹)	R1		591±26
	R2	E1	928 ±32
	R2	E2	574±18
Polissacarídeos (mg L ⁻¹)	R1		145±9
	R2	E1	511±20
	R2	E2	250±22
IVL ₃₀ (mL g SST ⁻¹)	R1		58
	R2	E1	42
	R2	E2	107
ST (mg ST g lodo ⁻¹)	R1		72,5±0,3
	R2	E1	112,5±0,9
	R2	E2	66±0,9
SF (mg SF g lodo ⁻¹)	R1		24±2
	R2	E1	33±5
	R2	E2	36±10
SV (mg SV g lodo ⁻¹)	R1		49±2
	R2	E1	79±6
	R2	E2	30±10
Rendimento (mg SV _{EPS} g SV _{LODO} ⁻¹)	R1		123
	R2	E1	113
	R2	E2	222
Rendimento (mg SV _{ALE} g SV _{LODO} ⁻¹)	R1		130
	R2	E1	183
	R2	E2	231

6.3.3 Modelos de adsorção

6.3.3.1 Modelos de Isotermas

As isotermas de adsorção determinadas utilizando o ALE como biossorvente mostram que para as três temperaturas testadas as curvas assumem forma côncava (Figura 30). Esse formato, segundo a classificação de Giles, indica que essas isotermas se equadrariam na classe “L”. Isso mostra que o contaminante adsorvido tem alta afinidade pela superfície e que a adsorção é favorável. Entretanto quanto mais sítios são preenchidos há uma maior dificuldade em preencher um sítio livre (LAWRENCE et al., 2000). As isotermas do tipo L também são conhecidas como isotermas de Langmuir, portanto (i) a adsorção ocorre em camadas (horizontalmente) ou (ii) existe competição da superfície do adsorvente pelo solvente (ANDIA, 2009).

Figura 30 - Modelos de isotermas ajustados para esferas de ALE em três temperaturas distintas: (A) 45°C; (B) 35°C e (C) 25°C.



Na Tabela 14 estão apresentados os resultados das constantes obtidas para cada um dos modelos de isotermas ajustados. Comparando os resultados para as diferentes temperaturas é possível concluir que para $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ todos os modelos apresentaram similaridade no valor de R^2 , se mantendo acima de 0,9. Para $T=35\text{ }^{\circ}\text{C}$ o modelo de Redlich–Peterson melhor se ajustou ($R^2 = 0,911$), enquanto que para $T=45^{\circ}\text{C}$ também foi observada similaridade nos ajustes, sendo que o modelo Langmuir apresentou maior R^2 (0,967).

A máxima capacidade de adsorção teórica estimada pelo modelo de Langmuir foi observada em $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (11,49 mg P g⁻¹). Considerando que o melhor modelo para os dados experimentais foi o de Langmuir é possível prever que a superfície tem número fixo de sítios para a adsorção sendo limitada à mono camada e considerada reversível (ANDIA, 2009). Alta afinidade (B) indica que o valor de K_L é baixo e q_m é alto, já que a afinidade é definida como $B = 1/K_L$ (ANDIA, 2009). Seguindo esta análise verifica-se que os valores de K_L oscilaram entre 0,01 e 0,07 L mg⁻¹, ou seja, existe uma boa afinidade entre o adsorvente e o adsorvato.

A constante experimental (n) do modelo de Freundlich indica o efeito da concentração na capacidade de adsorção, ou seja, é a intensidade da adsorção, e a constante (K_F) está relacionada à distribuição dos sítios ativos (ANDIA, 2009). Com base nesta análise observa-se que a intensidade da adsorção foi maior para $T = 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($n = 1,826 \pm 0,208$). A isoterma de Tempkin dá indicativos sobre o tipo de processo envolvido, como b aumenta para um aumento da temperatura, de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ para $35\text{ }^{\circ}\text{C}$, pode-se dizer que ocorre um processo endotérmico. Em contrapartida, para a variação de $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ o processo pode ser classificado como exotérmico (ANDIA, 2009). Ao avaliar a isoterma de Redlich–Peterson e observar o valor de g, que varia entre 0 e 1, pode-se concluir que como em $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ o valor de $g = 1,028 \pm 0,262e$, a isoterma resultante é a Langmuir, caso o valor fosse 0, resultaria na Equação da Lei de Henry (ANDIA, 2009). Por fim, considerando que a equação de Sips é o resultado de Langmuir e Freundlich juntos, este modelo irá apresentar o comportamento limite da equação, relacionando às mínimas concentrações à isoterma de Freundlich e as máximas à de Langmuir (ANDIA, 2009).

Tabela 14 - Resultados dos ajustes dos modelos não-lineares de isoterma em três temperaturas.

Isoterma	Constantes obtidas pelo ajuste	25°C			35 °C			45°C		
		K	R ²	Outras constantes	K	R ²	Outras constantes	K	R ²	Outras constantes
Langmuir	K _L , q _m	K _L =0,011±0,006	0,915	q _m =11,49±4,48	K _L =0,015±0,008	0,848	q _m =8,39±3,22	K _L =0,071±0,018	0,967	q _m =10,16±0,99
Freundlich	K _F , n	K _F =0,165±0,047	0,915	n=1,220±0,117	K _F =0,160±0,058	0,782	n=1,272±0,173	K _F =1,036±0,213	0,937	n=1,826±0,208
Redlich–Peterson	K _R , a _R , g	K _R =0,153±0,138	0,907	a _R =0,087±0,555 g = 0,589±1,125	K _R =0,104±0,012	0,911	a _R =1,207 x 10 ⁻¹¹ ± 5,435x10 ⁻¹⁰ g=5,761±10,262	K _R =0,705±0,198	0,963	a _R =0,062±0,079 g=1,028±0,262
Sips	K _S , β _S , a _S	K _S =0,149±0,069	0,905	β _S =0,904±0,272 a _S =0,007±0,016	K _S =0,044±0,029	0,894	β _S =1,622±0,358 a _S =0,010±0,005	K _S =0,734±0,213	0,963	β _S =0,988±0,208 a _S =0,071±0,019
Tempkin	K _T , b	K _T =0,396±0,033	0,916	b=1866,17±178,58	K _T =0,353±0,028	0,897	b=2087,71±223,78	K _T =1,101±0,155	0,958	b=1373,18±91,06

q_m capacidade de sorção monocamada (mg g⁻¹); K_L constante da isoterma de Langmuir (L mg⁻¹); K_F constante da isoterma de Freundlich (mg^{1-1/n} L^{1/n}/g); n intensidade de adsorção; K_R constante da isoterma de Redlich–Peterson (L g⁻¹); a_R constante de isoterma de Redlich–Peterson (L mg⁻¹); g expoente da isoterma de Redlich–Peterson; K_S constante do modelo de isoterma de Sips (Lg⁻¹); β_S coeficiente de heterogeneidade da superfície do bioadsorvente ; a_Scoeficiente de afinidade; K_T constante do modelo de isoterma de Tempkin (L g⁻¹); b constante relacionada ao calor de biossorção (J g mol⁻²).

Com base nos resultados da constante de isoterma do modelo de Langmuir foram calculados os coeficientes de separação. Na Tabela 15 estão apresentados os resultados do fator de separação para as dez concentrações iniciais de fósforo, nas três temperaturas utilizadas na obtenção das isotermas.

Tabela 15 - Resultado do coeficiente de separação (para cada intervalo de tempo e média) para diferentes temperaturas.

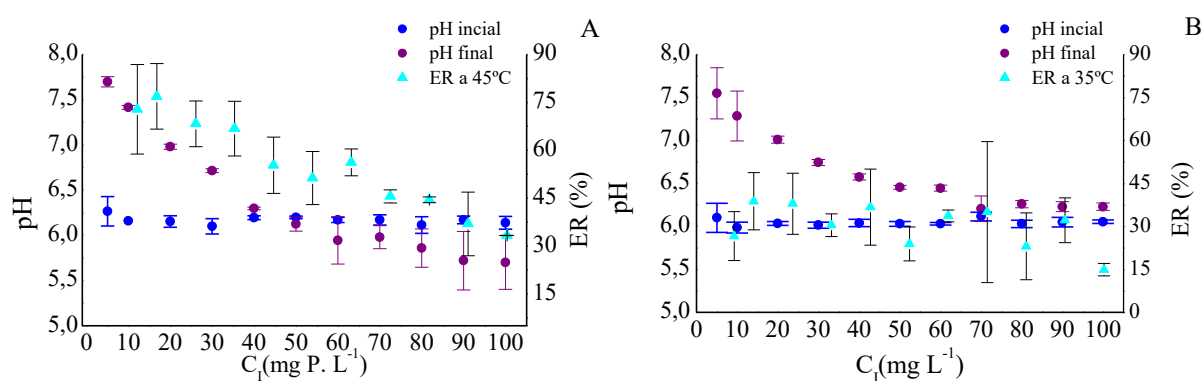
C_i (mg P L ⁻¹)	R_L (T = 25°C)	R_L (T = 35°C)	R_L (T = 45°C)
5	0,947	0,986	0,934
10	0,898	0,986	0,934
20	0,816	0,988	0,934
30	0,747	0,989	0,934
40	0,689	0,990	0,934
50	0,639	0,990	0,934
60	0,596	0,991	0,934
70	0,558	0,992	0,934
80	0,525	0,992	0,934
90	0,496	0,992	0,934
100	0,469	0,993	0,934

Os valores médios de R_L para 25 °C, 35°C e 45°C foram respectivamente de $0,671 \pm 0,163$; $0,990 \pm 0,002$ e $0,934 \pm 0,0$. De acordo com o valor de R_L a adsorção pode ser considerada favorável se assumir valores entre 0 e 1 e desfavorável quando for acima de 1; descreve uma isoterma linear quando $R_L=1$ e é irreversível quando for zero (MOHAMMED, 2011; NASCIMENTO et al., 2014). Os resultados dos fatores de separação mostram que nas três temperaturas a adsorção é considerada favorável. Entretanto a 25 °C observa-se uma variação nos valores de R_L para as diferentes concentrações iniciais de fósforo, diferentemente do que se observa nas temperaturas de 35 °C e 45 °C, para as quais todas as concentrações são igualmente favoráveis, apresentando para cada uma destas temperaturas um desvio padrão próximo de zero.

Ao analisar o comportamento do pH para as diferentes concentrações de fósforo (Figura 31), observa-se que há uma tendência de que o pH final se aproxime do pH inicial (fixado para todas as concentrações de fósforo a um valor de 6,0). A partir da concentração de 40 mgP L⁻¹ para 45°C, e de 70 mgP L⁻¹ para 35°C o pH final se iguala ou fica abaixo de 6,0.

Isto está relacionado ao valor de pK_a , que indica os graus de ionização, ou seja, com pH acima do valor do pK_a haverá a doação de próton de hidrogênio para o meio, que ionizado irá baixar o pH do meio (CURY; TENUTA; TABCHOURY, 2017). Isso implica na influência do pH na determinação das espécies relevantes e dominantes de ortofosfato, influenciando a força de atração eletrostática (AJMAL *et al.*, 2018).

Figura 31 - Análise do pH para diferentes concentrações iniciais, comparativo entre pH inicial e final da solução: (A) 45°C e (B) 35°C.



6.3.3.2 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos objetivam determinar a velocidade do processo de adsorção e examinar o mecanismo de controle, no estudo de novos materiais os modelos servem para complementar a análise de viabilidade (NASCIMENTO *et al.* 2014). As cinéticas são curvas obtidas por meio da quantificação da adsorção ao longo do tempo (TAN; HAMEED, 2017). Nas Tabelas 16 e 17 estão apresentados os resultados dos ajustes dos modelos para PPO e PSO respectivamente.

Tabela 16 - Ajuste de modelo não-linear PPO para esferas de ALE em diferentes temperaturas.

Ajuste	Temperatura °C	q_{emod} (mgg^{-1})	K_1 (min^{-1})	Reduced Chi-Sqr	R^2
Não linear	25	3,07±0,17	8,00	0,62	0,63
	35	3,70±0,14	14,18	0,41	0,79
	45	6,34±0,21	0,38	0,70	0,86

Tabela 17 - Ajuste de modelo não-linear PSO para esferas de ALE em diferentes temperaturas.

Ajuste	Temperatura °C	q_{emod} (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Reduced Chi-Sqr	R ²
Não linear	25	3,07 ± 0,49	5,57 x 10 ⁴⁴ ± 2,14 x 10 ⁴⁴	0,62	0,63
	35	3,70 ± 0,14	-3,02 x 10 ⁴⁴ ± 1,16 x 10 ⁴⁵	0,41	0,79
	45	6,19±0,21	1,12 x 10 ⁴⁵ ± 1,19 x 10 ⁴⁵	0,76	0,85

Em termos do R² os modelos a 45 °C apresentaram melhor ajuste com os dados experimentais. Ao comparar os dois modelos a uma mesma temperatura, tanto para o modelo PPO como para o PSO, os valores para a capacidade de adsorção foram iguais. A maior capacidade de adsorção no equilíbrio foi obtida para T = 45 °C, correspondendo a 6,19±0,21 mg g⁻¹.

Para analisar a qualidade da regressão do ajuste dos modelos cinéticos é preciso observar os valores assumidos para o R², e adicionalmente realizar uma análise em termos dos resíduos (ORIGIN LAB, 2019). Os resíduos correspondem à diferença entre os valores observados (dados experimentais) e os valores preditos pelo modelo, assim espera-se que um modelo bem ajustado tenha uma distribuição aleatória em torno de zero para o gráfico das variáveis independentes *versus* os resíduos, e uma distribuição normal para o histograma dos resíduos (ORIGIN LAB, 2019). As Figuras 32 à 34 mostram essas análises, sendo comparados em cada figura os modelos PPO (Figuras de A-C) com o de PSO (Figuras de D-F).

Figura 32 - Análise dos modelos cinéticos não-lineares para $T=45^{\circ}\text{C}$. (A) ajuste do modelo de PPO com os dados experimentais; (B) e (C) análise dos resíduos do modelo PPO; (D) ajuste do modelo de PSO com os dados experimentais; (E) e (F) análise dos resíduos do modelo de PSO.

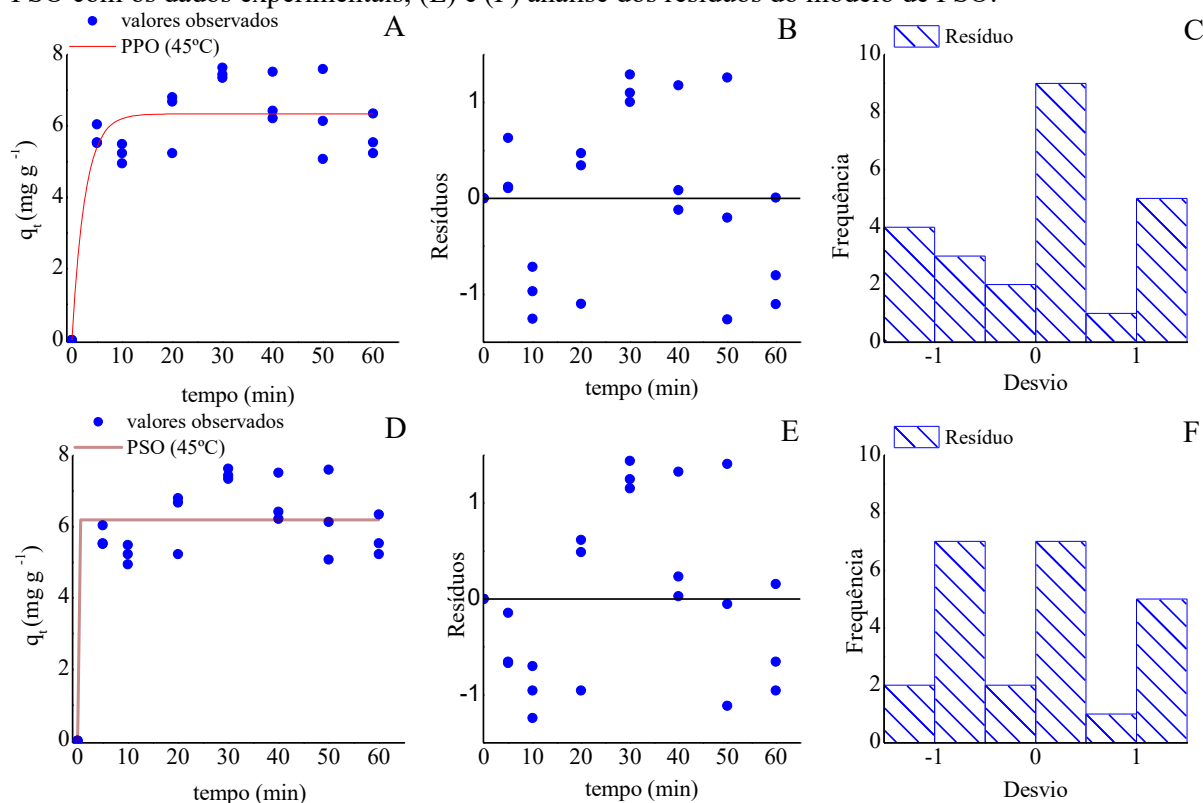


Figura 33 - Análise dos modelos cinéticos não-lineares para $T=35^{\circ}\text{C}$. (A) ajuste do modelo de PPO com os dados experimentais; (B) e (C) análise dos resíduos do modelo PPO; (D) ajuste do modelo de PSO com os dados experimentais; (E) e (F) análise dos resíduos do modelo de PSO.

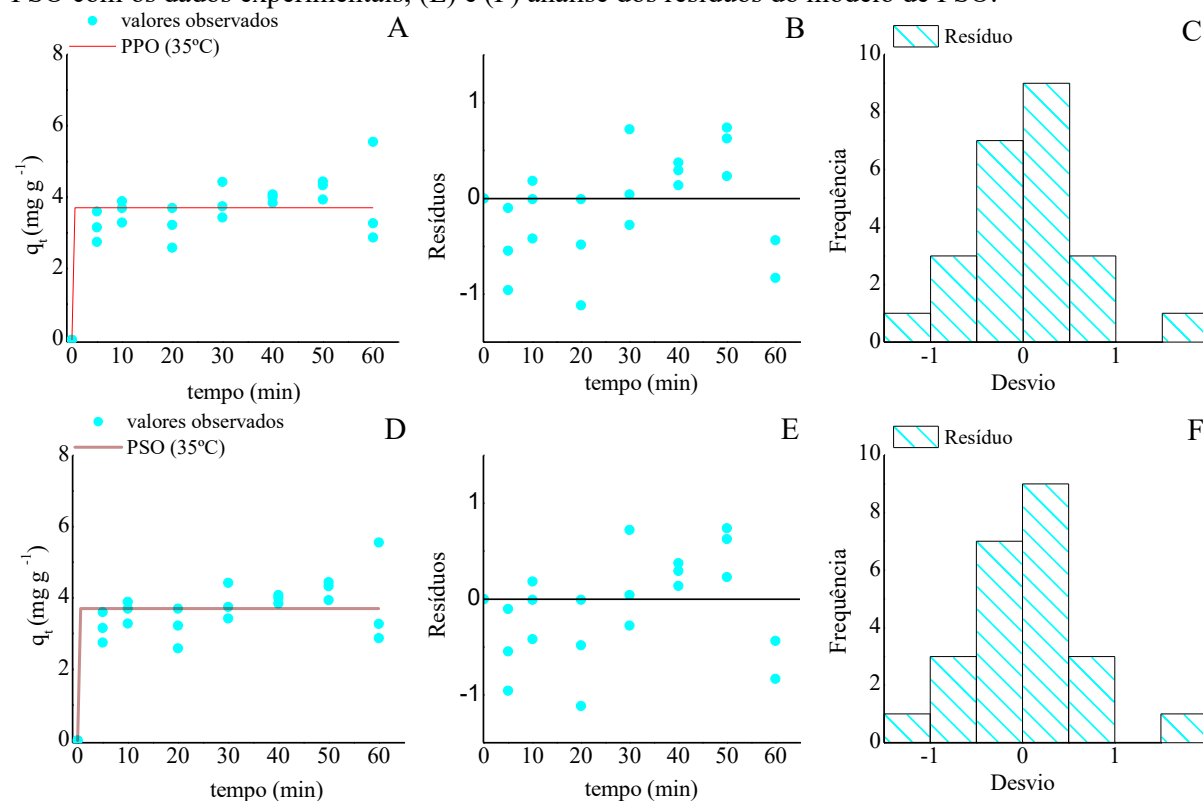
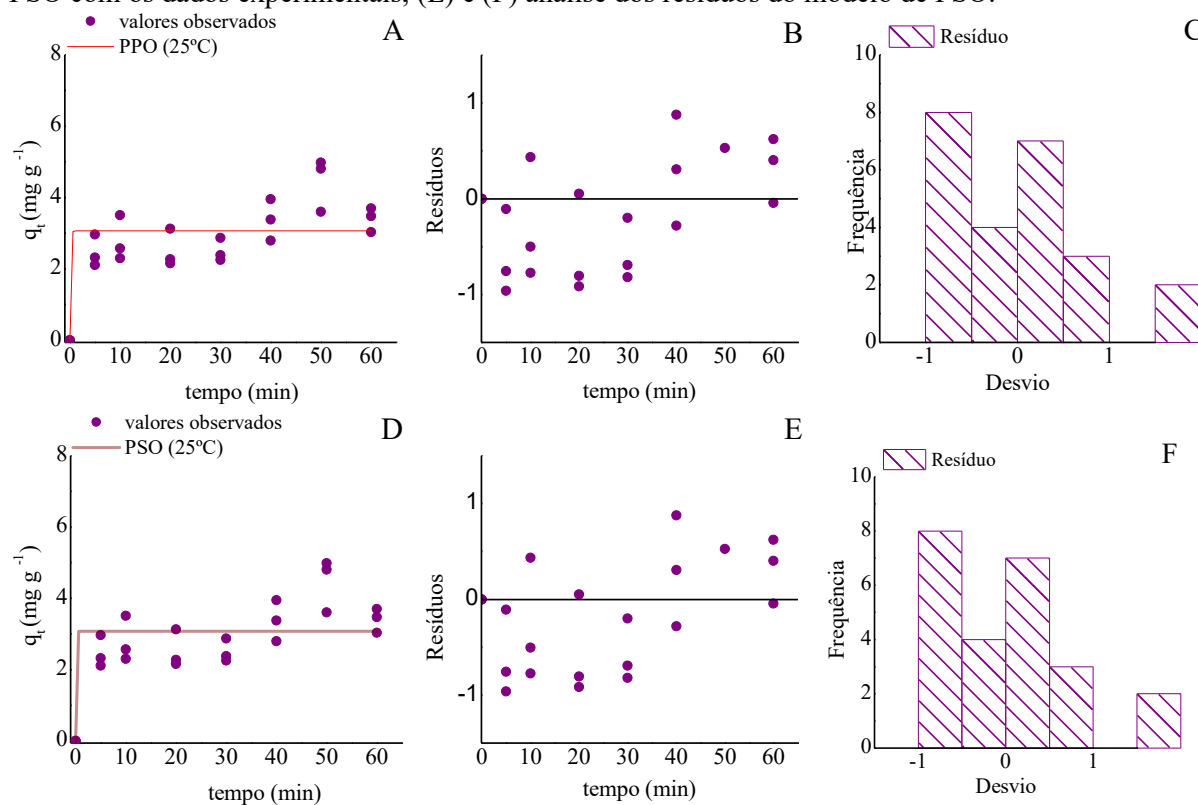


Figura 34 - Análise dos modelos cinéticos não-lineares para $T=25^{\circ}\text{C}$. (A) ajuste do modelo de PPO com os dados experimentais; (B) e (C) análise dos resíduos do modelo PPO; (D) ajuste do modelo de PSO com os dados experimentais; (E) e (F) análise dos resíduos do modelo de PSO.



Os resultados das cinéticas mostram que os gráficos tendem a atingir o equilíbrio com menos e 10 min de experimento. Isso mostra que o processo é rápido, o que pode estar relacionado também com os resultados obtidos para as isotermas. Se considerar o modelo de Redlich–Peterson, o melhor ajuste foi obtido a 45°C , e como o valor de g é aproximadamente 1, pode-se dizer que o modelo de Langmuir se ajusta bem. Adicionalmente, o modelo de Langmuir apresentou R^2 acima de 0,8 para as três temperaturas, podendo ser usado para descrever os processos envolvidos na adsorção utilizando ALE. Portanto, pode-se considerar uma adsorção em monocamada o que explica a rapidez da adsorção.

Entretanto, as análises gráficas das cinéticas mostram que os dados experimentais (que foram realizados em triplicatas) oscilam em cada intervalo de tempo amostral, por isso as curvas do ajuste dos modelos não se sobrepõem exatamente aos pontos. Isso pode explicar os valores de R^2 que poderiam ser mais próximos a 0,9 e 1,0 caso as réplicas fossem mais constantes. Consequentemente isso reflete nos resultados dos resíduos (Figuras 32 à 34), que apesar de estarem distribuídos aleatoriamente em torno de 0 só apresentam distribuição com tendência à normalidade para 35°C (Figuras 33 C e 33 F).

6.3.3.3 Modelos termodinâmicos

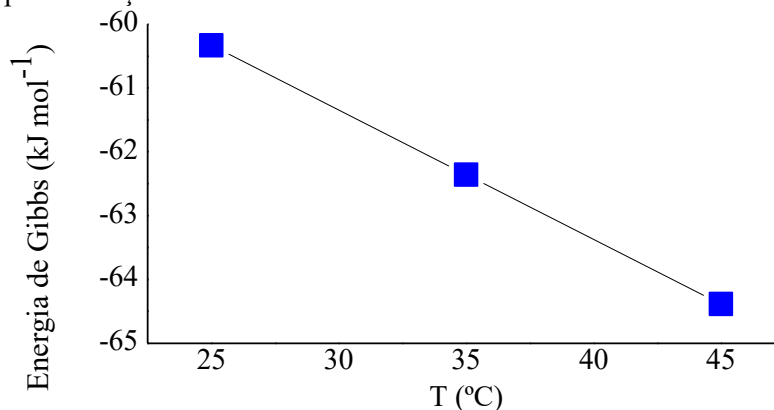
As análises termodinâmicas permitem obter a capacidade máxima de adsorção, fornecem informações sobre a heterogeneidade da superfície, indicam se o processo envolvido é espontâneo ou não, e se é um processo físico ou químico de adsorção. Processos espontâneos apresentam mudança de energia livre padrão $\Delta G_{ads} < 0$ (NASCIMENTO et al., 2014). Na Tabela 18 estão apresentados os resultados para as variáveis termodinâmicas obtidas através de ajustes lineares.

Tabela 18 - Resultado dos modelos termodinâmicos.

Modelo	ΔH	ΔS	R^2	T	ΔG
	kJ mol^{-1}	J mol K^{-1}		K	kJ mol^{-1}
Freundlich	71,7	223,03	0,72	298	-66,4
				308	-68,7
				318	-70,9
Langmuir	72,0	202,6	0,86	298	-60,3
				308	-62,4
				318	-64,4
Redlich–Peterson	59,1	179,6	0,55	298	-53,5
				308	-55,3
				318	-57,1
Sips	61,2	183,9	0,31	298	-54,8
				308	-56,6
				318	-58,4
Tempkin	39,8	123,8	0,65	298	-36,9
				308	-38,2
				318	-39,4

Considerando que o modelo termodinâmico que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o obtido pelas isotermas de Langmuir com R^2 de 0,86 é apresentada na Figura 35 a relação da energia livre de Gibbs para um aumento de temperatura.

Figura 35 - Efeito da temperatura nos parâmetros termodinâmicos de energia livre de adsorção usando esferas de ALE para remoção de fósforo.



A variação da entalpia (ΔH) positiva indica que a reação é endotérmica, variação de entropia (ΔS) positiva indica que estão envolvidos mecanismos dissociativos e, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) negativa mostra que o processo é espontâneo e endotérmico (SAHA; CHOWDHURY, 2011). No processo endotérmico o fósforo removido precisa deslocar mais de uma molécula de água para que seja adsorvido, o que faz com que o ΔH seja positivo (SAHA; CHOWDHURY, 2011). O tipo de adsorção que ocorre pode ser visualizado pela magnitude de ΔH , valores de calor mais baixo, entre 2,1 e 20,9 kJ mol⁻¹, indicam fisissorção e, valores entre 80 e 200 kJ mol⁻¹, quimissorção (SAHA; CHOWDHURY, 2011; NASCIMENTO et al., 2014). Assim para a adsorção com esferas de ALE ocorre quimissorção.

6.3.4 Remoção de fósforo em amostra real

Os testes realizados com urina bruta mostram que houve um aumento da concentração de todos os parâmetros tanto para as amostras como no branco (Tabela 19). Observa-se que uma pequena variação entre o pH inicial e final (0,28) e remoção nula de fósforo em 60 min de experimento. Nas amostras sintéticas, mesmos para as condições em que a variação entre o pH inicial e final foi abaixo de 0,1 ponto (Figura 31) foi possível obter remoção de 51 % ($T = 45^{\circ}\text{C}$ e $C_i = 70 \text{ mgP L}^{-1}$) e de 35% ($T = 35^{\circ}\text{C}$ e $C_i = 50 \text{ mgP.L}^{-1}$). Isso

indica que, mesmo em processos de adsorção em que não ocorra alteração no pH é possível obter remoções significativas de fósforo através de processos físicos de adsorção. A comparação entre a turbidez e a concentração de sólidos antes e após a adsorção mostra que há uma liberação das partículas das esferas na solução.

Tabela 19 - Resultados da caracterização da amostra de urina feminina *in natura* antes e após a adsorção utilizando esferas de ALE como bioissorvente em comparação com as concentrações da literatura.

Parâmetro	Amostra	Antes da adsorção	Após 60 min de adsorção	Urina feminina (MAGRI, 2013)
DQO (mg O ₂ L ⁻¹)	Urina Bruta	2778± 221	3897± 205	8430
	Branco**	*	1035	*
Amônia (mg L ⁻¹)	Urina Bruta	276± 11	352 ± 41	875
	Branco	*	133	*
Turbidez (NTU)	Urina Bruta	1,8 ± 0,04	151± 80	*
	Branco	*	24,00	*
Ortofosfato (mg L ⁻¹)	Urina Bruta	141± 4	144± 4	408
	Branco	*	0,10	*
SST (mg L ⁻¹)	Urina Bruta	165± 22	7933± 91	430
SSV (mg L ⁻¹)	Urina Bruta	76± 18	490± 115	15341
SSF (mgL ⁻¹)	Urina Bruta	90± 9	303± 32	11767
pH	Urina Bruta	6,00	6,28	6,12

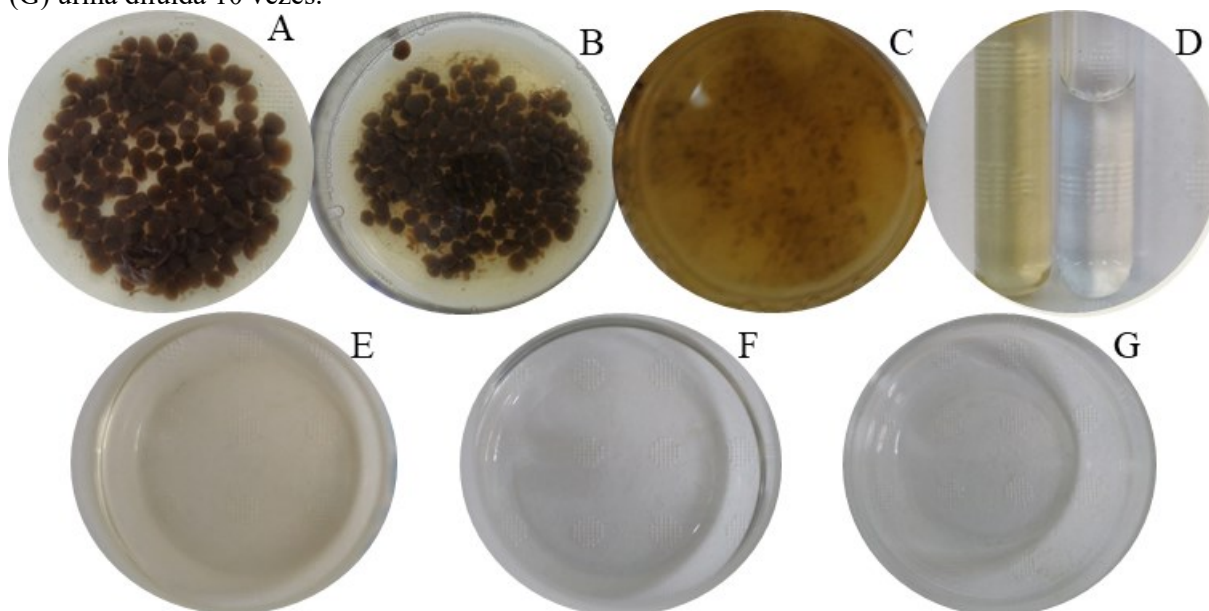
*Não foi determinado **Água deionizada com esferas de ALE.

Em termos dos valores obtidos para os parâmetros analisados na urina fresca *in natura*, observou-se variações significativas para diferentes fontes (UDERT, 2002; RANDALL, NAIDOO, 2018). Ao comparar o trabalho realizado por Magri (2013) observa-se

que as concentrações para urina feminina foram aproximadamente 3 vezes maiores para os parâmetros químicos, e acima de 100 vezes maiores para os sólidos (Tabela 19).

Na Figura 36 é possível comparar a aparência das esferas antes e após a adsorção (Figuras 36 A à 35 B). Ao final do processo a amostra de urina ficou turva e com coloração mais escura (Figura 36 C) do que a urina *in natura* (Figura 36 E) devido à liberação de parte das esferas e da reação de liberação de compostos na amostra. Por isso, as amostras de urina após a adsorção foram diluídas (Figura 35 D) para a determinação das concentrações pelos métodos colorimétricos.

Figura 36 - Imagens das esferas e das amostras de urina: (A) esferas em solução de urina concentrada antes da adsorção; (B) esferas em urina concentrada após a adsorção; (C) solução de urina após a retirada das esferas de ALE; (D) amostra de urina pós adsorção (esquerda) e amostra diluída pós adsorção para a determinação de fósforo (direita); (E) urina *in natura* fresca; (F) urina diluída 5 vezes; (G) urina diluída 10 vezes.



Fonte: Autor (2020).

Para a remoção de fósforo, a adsorção pode ser considerada vantajosa em relação aos processos de precipitação já que é conhecida por ser uma forma de remover fósforo puro, sem a interferência e remoção concomitante de outros compostos presentes na urina (GUAN et al., (2020). Entretanto, os resultados da Tabela 19 indicam que ocorreu uma competição pelos sítios ativos do material adsorvente. Podendo ser resultado da composição complexa da urina (UDERT et al., 2006), já que outras substâncias como medicamentos, por exemplo, podem ter afinidades semelhantes ao fósforo fazendo com que sejam removidos concomitantemente (SENDROWSKI, BOYER, 2013). Isso conseqüentemente pode causar redução na remoção

de fósforo em relação aos resultados obtidos para a amostra sintética. Este resultado indica que as esferas adsorventes apresentam limitação de remoção ao considerar amostras reais (GUAN, 2020).

Neste sentido, os testes com urina fresca diluída (5 e 10 vezes) buscaram minimizar os efeitos dos compostos presentes na urina. Os resultados da Tabela 20 mostram que para uma maior diluição (10 vezes) a eficiência de remoção atinge os mesmos níveis obtidos para as amostras sintéticas. Além disso, com a diluição de 5 vezes há uma grande variação entre as réplicas, interferindo em elevados desvios.

Tabela 20 - Eficiência da remoção de fósforo com amostras de urina diluída. Condições operacionais: tempo de reação de 60 min; pH=6,0 e T= 45°C.

Diluição da urina	Eficiência de remoção (%)
5	9,0± 15,6
10	61,3 ± 0,8

Para a diluição de 10 vezes da amostra de urina foi possível obter remoção de 61% e capacidade de adsorção de $16,4 \pm 0,4 \text{ mgP g}^{-1}$. Este resultado é similar ao obtido para outros materiais adsorventes (GUAN, 2020; JIANG et al., 2016; SENDROWSKI, BOYER, 2013). Além da diluição das amostras, uma alternativa para minimizar os efeitos de competição durante a adsorção de fósforo é o armazenamento da urina antes dos experimentos. Pois reduções significativas nas concentrações dos compostos da urina podem ser obtidas através deste procedimento (UDERT, 2002).

Países como Alemanha e Suíça já têm uma ampla gama de alternativas para a recuperação de fósforo presente no lodo de esgoto (RANDALL; NAIDOO, 2018). Estudos de adsorção com foco em obtenção de nutrientes a partir de urina real ainda são incipientes (GUAN, 2020). Assim, deve-se pensar em mecanismos que realizem a seletividade do fósforo durante a adsorção e que minimizem a co-precipitação/ co-remoção de outros compostos como metais e fármacos que inviabilizem o uso do adsorvente pós-adsorção na agricultura.

7 CONCLUSÃO

Através da otimização do pH foi possível obter máxima remoção de fósforo com mínima precipitação. A caracterização do ALE e do lodo mostrou que para as duas amostras os limites estabelecidos pela Resolução CONAMA nº 375/2006 foram respeitados. Para as

amostras de ALE as concentrações foram inferiores aos valores obtidos para o lodo, o que indica que no processo anterior à obtenção de ALE, parte dos compostos são retidos no EPS. Considerando apenas os parâmetros inorgânicos constantes nesta resolução, é possível a aplicação segura no solo das esferas de ALE pós-adsorção de fósforo. Entretanto, faz-se necessária complementar a caracterização em termos das variáveis microbiológicas.

Os resultados sobre a avaliação da reticulação das esferas de ALE para lodos obtidos em diferentes reatores piloto em diferentes estágios de operação, mostram que parece haver uma relação entre a composição de polissacarídeos e proteínas e a estabilidade do lodo em termos da reticulação das esferas. Para fazer inferências mais seguras sobre isso é necessário que seja feita um acompanhamento do lodo, de suas características e da obtenção de esferas resistentes ao longo do tempo de operação do reator.

Os estudos sobre os modelos de isotermas mostraram que o processo de adsorção de fósforo presente em amostras sintéticas é favorável ao utilizar o ALE como adsorvente. O modelo de isoterma de Langmuir foi o melhor ajustado o que indica que a adsorção ocorre em monocamadas horizontais. Além disso, os valores dos coeficientes de separação obtidos pelas constantes de Langmuir mostram boa afinidade entre o adsorvato e o adsorvente. As cinéticas apresentaram ajuste similar entre os modelos de PPO e PSO, a adsorção é rápida, entre 5 e 10 min, que pode ser explicada por ocorrer mais superficialmente ao adsorvente, em monocamada. Por fim, os modelos termodinâmicos foram melhor ajustados para as constantes de Langmuir. As constantes termodinâmicas ajustadas mostram que ocorre uma reação endotérmica, espontânea e caracterizada por quimiossorção.

A capacidade de adsorção obtida pelas esferas de ALE ao remover fósforo da urina apresenta ordem de grandeza semelhante a outros estudos de obtenção de fósforo através de processos de adsorção. Entretanto, o ALE se mostrou um material com capacidade de remoção limitada, ao se considerar uma amostra de composição complexa como é o caso da urina humana. Isso ocorre pela presença de outros compostos que competem pelos sítios ativos ocupados apenas pelo fósforo ao utilizar amostra sintética de fósforo.

Os resultados mostram que através dos modelos teóricos de adsorção é possível compreender os mecanismos envolvidos. As esferas de ALE têm potencial de uso como fonte secundária de fósforo pós-adsorção, porém é necessária uma caracterização mais ampla dos compostos presentes no ALE e na urina.

8 CONCLUSÕES GERAIS E RECOMENDAÇÕES

8.1 CONCLUSÕES GERAIS

Para as condições experimentais, integrando-se as três etapas utilizadas no trabalho, foram estabelecidas as seguintes conclusões integradas:

1. A metodologia de extração de ALE, adaptada para aumentar a quantidade de biopolímero, forneceu resultados, em termos do rendimento de extração, similares à metodologia original. Sendo possível obter, para diferentes reatores em diferentes estratégias operacionais, percentuais de recuperação de ALE que variaram entre 13% e 23%
2. Os resultados de eficiência de remoção e capacidade de adsorção mostram que o ALE é um material comparável a outros materiais estudados, e obteve eficiências de remoção acima de 50% em condições de maximização da remoção, sendo inclusive melhor do que a remoção de fósforo com esferas de alginato.
3. A otimização das variáveis que interferem na adsorção, como pH, dose de esferas, temperatura e concentração de fósforo, permitiram ajustar modelos teóricos de adsorção, os quais forneceram uma compreensão mais ampla do processo.
4. Em uma composição complexa de efluentes, o ALE interage com outras substâncias, limitando a capacidade de remoção de fósforo, como foi observado para amostras de urina humana. Assim, a capacidade de remoção de fósforo foi reduzida em comparação ao uso de soluções sintéticas como fonte de fósforo.
5. O uso das esferas de ALE para remoção de fósforo das águas residuárias e sua aplicação como material de liberação lenta de fósforo mostrou-se promissor, considerando a demanda mundial pela recuperação e reaproveitamento de produtos de valor agregado a partir de resíduos.

8.2 RECOMENDAÇÕES

O uso do ALE como material biossorvente para remoção de fósforo é uma forma de reaproveitar um subproduto do lodo, reduzindo a quantidade de lodo residual e recuperando fósforo do meio líquido. Dessa forma, novos estudos sobre a possível aplicação deste biomaterial enriquecido com fósforo como fonte secundária deste nutriente devem ser incentivados.

Neste sentido, uma sugestão para trabalhos futuros seria estudar modificações físicas e químicas nas esferas de ALE para: aumentar sua seletividade em relação ao fosfato, no sentido de obter maiores capacidades de remoção e ciclos de regeneração e utilizar mecanismos para deixar as esferas mais rígidas e estáveis ao processo de agitação. Essas são condições importantes para tornar esse bioproduto mais viável economicamente e para expandir sua vida útil como biossorvente. No entanto, qualquer alteração nas esferas de ALE deve ser feita com o objetivo de manter as esferas como um material não tóxico, que possa ser usado como fonte secundária de fósforo.

A baixa aceitação do mercado por produtos recuperados do lodo de águas residuárias ainda é um obstáculo para aplicações mais nobres. Porém, as áreas: ambiental e agrícola podem ser consideradas como nichos promissores para a aplicação do ALE. Assim, faz-se necessário relacionar a qualidade dos efluentes com a qualidade do lodo e ALE obtidos, a fim de atender aos parâmetros de controle estabelecidos pela resolução CONAMA 375/2006 para aplicação na agricultura.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S.H.; ISMAIL, I.M.; MOSTAFA, T.M.; SULAYMON, A.H. Biosorption of heavy metals: a review. **Journal of Chemical Science and Technology**, v. 3, n. 4, p. 74-102, 2014.
- ADAV, S. S.; LEE, D. J.; TAY, J. H. Extracellular polymeric substances and structural stability of aerobic granule. **Water Research**, v. 42, n. 6-7, p.1644-1650, 2008.
- ADSORPTION RESEARCH. **How does ARI approach process development?** Adsorption Research, 2016. Disponível em: <<http://www.adsorption.com/frequently-asked-questions/>>. Acesso em: 15 nov. 2018.
- AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; DONG, R.; WU, S. Probing the efficiency of magnetically modified biomass-derived biochar for effective phosphate removal. **Journal of Environmental Management**, v. 253, p. 109730, 2020.
- AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; USMAN, M.; KIZITO, S.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 528, p. 145-155, 2018.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, n. 5, p. 431-439, 2000.
- AL RAWASHDEH, R.; MAXWELL, P. The evolution and prospects of the phosphate industry. **Mineral Economics**, Berlim, v. 24, n. 1, p. 15-27, 2011.
- ANDIA, J. P. M. **Remoção de boro de águas e efluentes de petróleo por adsorção**. 2009. 138f. Tese (Doutorado no programa de Engenharia de Materiais e Processos Químicos e Metalúrgicos) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio, Rio de Janeiro, 2009.
- ANDREOLI, C. V.; PINTO, M. A. T. Introdução. In: ANDREOLI, C. V. *Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final*. Rio de Janeiro: ABES, 2001. XXI-XXIV.
- APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed., Washington: APHA. 2005.
- APODACA, L. **Nitrogen (fixed)—ammonia**. In: Mineral commodity summaries 2018.U.S.Geological Survey, 2018. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>>. Acesso em: 14 nov. 2018.
- ARAÚJO, I. S.; OLIVEIRA, J. L. R.; ALVES, R. G. C. M.; FILHO, P B.; COSTA, R. H. R. Avaliação de sistema de tratamento de dejetos suínos instalado no estado de Santa Catarina. **Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental**, v. 16, p. 745-753, 2012.
- ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS (ANDA). **Macro indicadores sobre fertilizantes, 2019**. Disponível em:< <http://anda.org.br/estatisticas/>>. Acesso em: 29 jan. 2020.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock, D2216-92**. Philadelphia: USA. 1992.

BACELO, H.; PINTOR, A.M.A.; SANTOS, S.C.R.; BOAVENTURA, R.A.R.; BOTELHO, C.M.S. Performance and prospects of different adsorbents for phosphorus uptake and recovery from water. **Chemical Engineering Journal**, v. 381, p. 122566, 2020.

BASSIN, J.P.; KLEEREBEZEM, R.; DEZOTTI, M.; VAN LOOSDRECHT, M.C.M. Simultaneous nitrogen and phosphate removal in aerobic granular sludge reactors operated at different temperatures. **Water Research**, Oxford, v. 46, n. 12, p. 3805-3816, 2012.

BISWAS, B. K.; INOUE, K.; GHIMIRE, K.N.; HARADA, H.; OHTO, K.; KAWAKITA, H. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium. **Bioresource Technology**, v. 99, n. 18, p. 8685-8690, 2008.

BITTENCOURT, S.; AISSE, M. M.; SERRAT, B. M. Gestão do uso agrícola do lodo de esgoto: estudo de caso do estado do Paraná, Brasil. **Engenharia Sanitária e Ambiental**, v. 22, n. 6, p. 1129-1139, 2017.

BIXLER, H. J.; PORSE, H. A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry. **Journal of Applied Phycology**, v. 23, n. 3, p. 321-335, 2011.

BOTTO, M. P. **Utilização da urina humana como biofertilizante para produção de alimentos e energia: caracterização, uso na agricultura e recuperação de nutrientes**. 2013. 271f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - Universidade Federal do Ceará – UFC, Fortaleza, 2013.

BOYD, A.; CHAKRABARTY, A. M. *Pseudomonas aeruginosa* biofilms: role of the alginate exopolysaccharide. **Journal of Industrial Microbiology**, v. 15, n. 3, p. 162-168, 1995.

BRASIL. Decreto Federal N ° 8.384, de 29 dezembro de 2014. **Dispõe sobre a inspeção e fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes ou biofertilizantes destinados à agricultura**. 2014.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 357, de 17 de março de 2005. **Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes**. 2005.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 375, de 29 de agosto de 2006. **Define critérios e procedimentos, para o uso agrícola de lodos de esgoto gerados em estações de tratamento de esgoto sanitário**. 2006.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 430, de 13 de maio de 2011. **Dispõe sobre condições e padrões de lançamento de efluentes**. 2011.

BURWELL, R. L. Part II: Heterogeneous Catalysis. In: EVERETT, D. H. Manual of symbols and terminology for physicochemical quantities and units—Appendix II: **Definitions, terminology and symbols in colloid and surface chemistry**. Pure and Applied Chemistry, 1976. 31(4), 72-90p.

CAN, M.Y.; YILDIZ, E. Phosphate removal from water by fly ash: Factorial experimental design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 135, p. 165-170, 2006.

CANADIAN COUNCIL OF MINISTERS OF THE ENVIRONMENT (CCME). *Guidance document for the beneficial use of municipal biosolids, municipal sludge and treated septage*. Manitoba : CCME, 2012.

CENTRO NACIONAL DE PESQUISA DE SOLOS - EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2017. 573p. Disponível em: <<https://www.infoteca.cnptia.embrapa.br/handle/doc/1085209>>. Acesso em: 06 jul. 2019.

CHANG, M. Y.; JUANG, R. S. Equilibrium and kinetic studies on the adsorption of surfactant, organic acids and dyes from water onto natural biopolymers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 269, n. 1-3, p. 35-46. 2005.

CHEN, J.; TENDEYONG, F.; YIACOUMI, S. Equilibrium and kinetic studies of copper ion uptake by calcium alginate. **Environmental Science & Technology**, v. 31, n.5, p. 1433-1439, 1997.

CHEN, Q.; QIN, J.; SUN, P.; ZWIWEN, C.; SHEN, G. Cow dung-derived engineered biochar for reclaiming phosphate from aqueous solution and its validation as slow-release fertilizer in soil-crop system. **Journal of Cleaner Production**, v. 172, p. 2009-2018, 2018.

CHUANG, J.J.; HUANG, Y. Y.; LO, S. H.; HSU, T. F.; HUANG, W. Y.; HUANG, S. L.; LIN, Y. S. Effects of pH on the shape of alginate particles and its release behavior, **International Journal of Polymer Science**, v. 2017, p. 1-9. 2017.

CIEŚLIK, B.; KONIECZKA, P. A review of phosphorus recovery methods at various steps of wastewater treatment and sewage sludge management. The concept of “no solid waste generation” and analytical methods. **Journal of Cleaner Production**, v. 142, p. 1728-1740, 2017.

COMPANHIA DE SANEAMENTO DO PARANÁ – SANEPAR; PROGRAMA DE PESQUISA EM SANEAMENTO BÁSICO – PROSAB. **Uso e manejo do lodo de esgoto na agricultura**. 1999. Disponível em: <https://www.finep.gov.br/images/apoio-e-financiamento/historico-de-programas/prosab/uso_manejo_lodo_agricultura.pdf>. Acesso em: 01 fev. 2020.

CORDELL, D.; DRANGERT, J.O.; WHITE, S. The story of phosphorus: global food security and food for thought. **Global Environmental Change**, v. 19, n. 2, p. 292-305, 2009.

CORRÊA, H. S.; COSTA, K. M. B.; SANTOS, M. L.; SANTOS, J. H. M.; MANCIO, A. A.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T. Adsorção de ácidos graxos livres presentes em biocombustíveis empregando lama vermelha e alumina ativadas termicamente como adsorventes. **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 2, p.1-7, 2015.

CORRÊA, R. S.; CORRÊA, A. S. Valoração de biossólidos como fertilizantes e condicionantes de solos. **SANARE (Revista Técnica da SANEPAR)**, v. 16, n. 2, p. 49-56, 2001.

COSTA, R. H R.; MARCHAND, B.I.V.; VOLTOLINNI, C. A.; GUIMARÃES, L.B.; HOFFMANN, H.; VELHO, V.F.; MOHEDANO, R. A. Effectiveness of phosphorus removal

in an SBR using co-precipitation with ferric chloride, and its effects on microbial activity. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, v. 36, p. 785-795, 2019.

CRUZ, A. C.; PEREIRA, F. S.; FIGUEIREDO, V. S. Fertilizantes organominerais de resíduos do agronegócio: avaliação do potencial econômico brasileiro. In: GOMES, S. B., BARCELLOS, V., FONSECA, J. A., Rocha, P. V. *O apoio ao desenvolvimento do setor de aeroespacia e defesa: visões da experiência internacional*. Rio de Janeiro : BNDES Setorial, 2017, p. 137-187.

CURY, A. J.; TENUTA, L. M. A.; TABCHOURY, C. P.M. Conceitos de pH, sistemas tampão e solubilidade: aplicação na odontologia. In: CURY, A. J., TENUTA, L. M. A., TABCHOURY, C. P.M. *Bioquímica Oral: Série Abeno: Odontologia Essencial - Parte Básica*. Artes médicas, 2017, p.11-25.

DALL' AGNOL, P.; JUNIOR, N. L.; MULLER, J. M.; XAVIER, J. A.; GONZAGA, D. D.; COSTA, R. H.R. A comparative study of phosphorus removal using biopolymer from aerobic granular sludge: A factorial experimental evaluation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2019.

DAVIS, R.; MARKHAM, J.; KINCHIN, C.; GRUNDL, N.; TAN, E. C. D.; HUMBIRD, D. Process design and economics for the production of algal biomass: algal biomass production in open pond systems and processing through dewatering for downstream conversion. National laboratory of the U.S. Department of Energy Office of Energy Efficiency & Renewable Energy Operated by the Alliance for Sustainable Energy (2016).

DE GISI, S.; LOFRANO, G.; GRASSI, M.; NOTARNICOLA, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 9, p. 10-40, 2016.

DE KREUK, M. K.; PRONK, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Formation of aerobic granules and conversion processes in an aerobic granular sludge reactor at moderate and low temperatures. **Water Research**, v. 39, p. 4476-4484, 2005.

DECREY, L.; UDERT, K. M.; TILLEY, E.; PECSON, B. M.; KOHN, T. Fate of the pathogen indicators phage Φ X174 and *Ascaris suum* eggs during the production of struvite fertilizer from source-separated urine. **Water research**, v. 45, n. 16, p. 4960-4972, 2011.

DEVI, P.; SAROHA, A.K. Utilization of sludge based adsorbents for the removal of various pollutants: A review. **Science of the Total Environment**, v. 578, p. 16-33, 2017.

DIAZ, R.J.; ROSENBERG, R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. **Science**, v. 321, n. 5891, p. 926-929, 2008.

DOMINGOS, D. G. Uso de alginato e np-magnetita para a agregação de lodo biológico no tratamento de esgoto sanitário.2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2019.

DOMINGUES, M.T.; BUENO, C.C.; WATANABE, C.H.; FRACETO, L.F.; LOYOLA-LICEA, J.C.; CROWLEY, D.; ROSA, A.H. Polymeric alginate microspheres containing biochar to immobilize phosphate ions. **Chemical Engineering Transactions**, v. 37, p. 109-114, 2014.

DOX, K.; PAREIJN, R.; EVERAERT, M.; SMOLDERS, E. Phosphorus recycling from urine using layered double hydroxides: A kinetic study. **Applied Clay Science**, v. 182, p. 105255.

DUBOIS, M.; GILLES, K.A.; HAMILTON, J.K.; REBERS, P.A.; SMITH, F. Colorimetric method for determination of sugars and related substances. **Analytical Chemistry**, v. 28, n 3, p. 350-356, 1956.

EGLE, L.; RECHBERG, H.; KRAMPE, J.; ZESSNER, M. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. **Science of The Total Environment**, v. 571, p. 522-542, 2016.

ESREY, S. A.; ANDERSSON, I.; HILLERS, A.; SAWYER, R.. (2001). *Closing the loop: ecological sanitation for food security*. SARAR Transformación SC, Tepoztlán, Mexico.

FELZ, S.; AL-ZUHAIRY, S.; AARSTAD, O. A.; VAN LOOSDRECHT, M. C.; LIN, Y. M. Extraction of structural extracellular polymeric substances from aerobic granular sludge. **Journal of Visualized Experiments**, v. 115, p. 54534, 2016.

FELZ, V.; PASCALLE, M. C. M.; VAN LOOSDRECHT, Y. M. LIN; Chemical characterization methods for the analysis of structural extracellular polymeric substances (EPS). **Water Research**, v. 157, n. 15, 201-208, 2019.

FERREIRA, A.; OLIVEIRA, C.; ROCHA, F. The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate. **Journal of Crystal Growth**, v. 252, n. 4, p. 599-611, 2003.

FERREIRA, J. M.; DA SILVA, F.L.H.; ALSINA, O. L.S.; OLIVEIRA, L.S.C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

FERREIRA, J. M.; DA SILVA, F.L.H.; ALSINA, O. L.S.; OLIVEIRA, L.S.C.; CAVALCANTI, E. B.; GOMES, W. C. Estudo do equilíbrio e cinética da biossorção do Pb^{2+} por *Saccharomyces cerevisiae*. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1188-1193, 2007.

GAO, J.; ZHANG, Q.; SU, K.; CHEN, R.; PENG, Y. Biosorption of Acid Yellow 17 from aqueous solution by non-living aerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 174, p; 1-3, 2010.

GIESEN, A.; DE BRUIN, L. M. M.; NIERMANS, R. P.; VAN DER ROEST, H. F. Advancements in the application of aerobic granular biomass technology for sustainable treatment of wastewater. **Water Practice and Technology**, v. 8, n. 1, p. 47-54, 2013.

GONG, G.; YE, S.; TIAN, Y.; WANG, Q.; NI, J.; CHEN, Y. Preparation of a new sorbent with hydrated lime and blast furnace slag for phosphorus removal from aqueous solution. **Journal of Hazardous Materials**, v. 166, n. 2-3, p. 714-719, 2009.

GUAN, T.; KUANG, Y; LI, X.; FANG, J.; FANG, W.; WU, D. The recovery of phosphorus from source-separated urine by repeatedly usable magnetic Fe_3O_4 ZrO_2 nanoparticles under acidic conditions. **Environment International**, v. 134, p. 105322, 2020.

GUIMARÃES, D.; AMARAL, G.; MAIA, G.; LEMOS, M.; ITO, M.; CUSTODIO, S. **Suinocultura: estrutura da cadeia produtiva, panorama do setor no Brasil e no mundo e**

o apoio do BNDES. In: GOMES, S.B.; BARCELLOS, V.; FONSECA, J.A.; Rocha, P. V. *O apoio ao desenvolvimento do setor de aeroespço e defesa: visões da experiência internacional.* Rio de Janeiro: BNDES Setorial, 2017b, p. 137-187.

GUIMARÃES, L. B. **Caracterização microbiológica do lodo granular na remoção de nutrientes e potencial de recuperação de exopolímeros de efluentes em reatores em bateladas sequenciais.** Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2017a.

GUIMARÃES, L. B.; WAGNER, J.; AKABOCI, T. R. V.; DAUDT, G. C.; NIELSEN, P. H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; WEISSBRODT, D. G.; DA COSTA, R. H. R. Elucidating performance failures in use of granular sludge for nutrient removal from domestic wastewater in a warm coastal climate region. **Environmental Technology**, v. 22, p. 1-33, 2018.

HALL, J. **Ecological and economical balance for sludge management options.** In: *Proceedings of the workshop on Problems around sludge.* Italy: Workshop on Problems Around Sludge, 1999, p.155-173. Disponível em: <<https://ec.europa.eu/environment/archives/waste/sludge/pdf/workshoppart1.pdf>>. Acesso em: 15 jan. 2020.

HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOUDA, M. M. G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. **Carbohydrate Polymers**, v. 102, p. 192-198, 2014.

HAUG, A.; SMIDSRØD, O. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. II. Comparison of different metal ions. **Acta Chemica Scandinavica**, v. 19, p. 341-351, 1965.

HECHT, H.; SREBNIK, S. Structural characterization of sodium alginate and calcium alginate, **Biomacromolecules**, v. 17, n. 6, p. 2160-2167, 2016.

HEINONEN-TANSKI, H.; VAN WIJK-SIJBESMA, C. Human excreta for plant production. **Bioresource technology**, v. 96, n. 4, p. 403-411, 2005.

HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.

HÖGLUND, C. **Evaluation of microbial health risks associated with the reuse of source-separated human urine.** 2001. 78f. Tese (Doutorado em Biotecnologia) - Royal Institute of Technology. Escandinávia, 2001.

HUA, S.; MA, H.; LI, X, YANG H., WANG A. pH-sensitive sodium alginate/poly (vinyl alcohol) hydrogel beads prepared by combined Ca²⁺ crosslinking and freezethawing cycles for controlled release of diclofenac sodium. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 46, n. 5, p. 517-523, 2010.

IBGE – Instituto Brasileiro de Geografia e estatística. **Pesquisa Nacional de Saneamento Básico.** IBGE, 2008. Disponível em: <<https://www.ibge.gov.br/estatisticas-novoportal/multidominio/meio-ambiente/9073-pesquisa-nacional-de-saneamento-basico.html?=&t=resultados>>. Acesso em: 14 nov. 2018.

IBRAM - Instituto brasileiro de mineração. Mais minérios, melhores condições para vencer os desafios do presente e do futuro. In: *A indústria Brasileira da mineração para o desenvolvimento do Brasil e a promoção da qualidade de vida do brasileiro*. IBRAM: Brasília, 2014. p. 15-27.

IEA - International Energy Agency, OECD - Organization for Economic Co-operation and Development. **From 1st- to 2nd-generation biofuel technologies: An overview of current industry and RD&D activities**. OECD/IEA, 2008. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Biofuel_Gen.pdf>. Acesso em: 14 nov, 2018.

INSTITUTO TRATA BRASIL. **Esgoto**. Trata Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>>. Acesso em: 20 nov.2018.

JASINSKI, S. M. **Phosphate Rock**. In: Mineral commodity summaries 2018. U.S.Geological Survey, 2018. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>>. Acesso em: 14 nov. 2018.

JIANG, S.; WANG, X.; YANG, S.; SHI, H. Characteristics of simultaneous ammonium and phosphate adsorption from hydrolysis urine onto natural loess. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 23, n. 3, p. 2628-2639, 2016.

JOHANSSON, M.; JÖNSSON, H.; HÖGLUND, C.; STINTZING, A. R.; RODHE, L. **Urine Separation, Closing the Nutrient Cycle**: Final Report On The R&D Project source-separated human urine, a future source of fertilizer for agriculture in the Stockholm region. 2001. Disponível em: <<https://pdfs.semanticscholar.org/c98d/91c042bbc41957cbff85344be032052de8b3.pdf>>. Acesso em: 27 dez., 2019.

JUNG, K. W.; JEONG, T. U.; KANG, H. J.; AHN, K. H. Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 211, p. 108-116, 2016a.

JUNG, K.W.; HWANG, M. J.; JEONG, T.U.; CHAU, D. M.; KIM, K.; AHN, K. H. Entrapment of powdered drinking water treatment residues in calcium-alginate beads for fluoride removal from actual industrial wastewater. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 39, p. 101-111, 2016b.

JUNG, W.; JEON, B. H.; CHO, D. W.; ROH H, S.; CHO, Y.; KIM, S. J.; LEE, D. S. Sorptive removal of heavy metals with nano-sized carbon immobilized alginate beads. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 26, p. 364-369, 2015.

JUNGLES, M. K. **Desenvolvimento de Grânulos Aeróbios no Tratamento de Esgoto Sanitário em Reatores Operados em Bateladas Sequenciais (RBS)**. 2011. 133p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2011.

KAZY, S. K.; SAR, P; SINGH, S.P.; SEM, A. K.; D’SOUZA, S.F. Extracellular polysaccharides of a copper-sensitive and a copper-resistant *Pseudomonas aeruginosa* strain:

synthesis, chemical nature and copper binding. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 18, n. 6, p. 583-588, 2002.

KHAN, M. N.; MOHAMMAD, F. Eutrophication: challenges and solutions. In: A. A.; GILL, S. Eutrophication: causes, consequences and control. Springer, Dordrecht, v.2, 2014.

KIM, C. K.; LEE, E. J. The controlled release of blue dextran from alginate beads. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 79, n. 1-3, p. 11-19, 1992.

KNAEBEL, K.S. **Adsorbent selection**. Adsorption Research Inc., 2011. Disponível em: <<http://www.adsorption.com/wp-content/uploads/2016/04/AdsorbentSel1B.pdf>>. Acesso em: 13 nov. 2018.

KNEIP, P. **Industrial Wastewater Discharge Limits: Phosphorus**. Psara Technologies, 2016. Disponível em: <<http://www.psara.com/publications/articles/industrial-wastewater-discharge-limits-phosphorus.aspx>>. Acesso em: 23 set. 2018

KOČÍ, V.; ROCHA, J. L.; ZAKUCIOVÁ, K. The concept of Circular Economy applied to CCS, waste and wastewater treatment technologies. In: *Annual International Conference on Sustainable Energy and Environmental Sciences*, 2016.

KRAAN, S. Algal polysaccharides, novel applications and outlook. In: CHANG, C.F. *Carbohydrates: comprehensive studies on glycobiology and glycotecnology*. InTech, Maastricht, 2012, p. 489–532.

KUMAR, P. S.; EJERSSA, W. W.; WEGENER, C. C.; KORVING, L.; DUGULAN, A. I.; TEMMINK, H.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; WITKAMP G. J. Understanding and improving the reusability of phosphate adsorbents for wastewater effluent polishing. **Water Research**, v. 145, p. 365-374, 2018.

KUMAR, P. S.; KORVINGM, L.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; WITKAMP, G. J. Adsorption as a technology to achieve ultra-low concentrations of phosphate: Research gaps and economic analysis. **Water Research X.**, v. 4, p. 1-17, 2019.

LADNORG, S.; JUNIOR, N. L.; DALL'AGNOL, P.; DOMINGOS, D. G.; MAGNUS, B.S.; WICHERN, M.; GEHRING, T.; DA COSTA, R.H.R. Alginate-like exopolymer extracted from aerobic granular sludge as biosorbent for methylene blue: Thermodynamic, kinetic and isotherm studies. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 3, p. 103081 (2019).

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. **Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar**, v. 24, n.4, p. 1-39, 1898.

LAGUNA, A.; OUATTARA, A.; GONZALES, R.O.; BARON, O.; FAMÁ, G.; MAMOUNI, R.E.; GUIOT, S.; MONROY, O.; MACARIE, H. A simple and low cost technique for determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 8, p. 1-8, 1999.

LAHR, R. H.; GOETSCH, H. E.; HAIG, S. J.; NOE-HAYS, A.; LOVE, N. G.; AGA, D. S.; BOT, C. B.; FOXMAN, B.; JIMENEZ, J.; LUO, T.; NACE, K.; RAMADUGU, K.; WIGGINTON, K. R. Urine bacterial community convergence through fertilizer production:

storage, pasteurization, and struvite precipitation. **Environmental Science & Technology**, v. 50, n. 21, p. 11619-11626, 2016.

LAJAYER, B. A.; NAJAFI, N.; MOGHISEH, E.; MOSAFERI, M.; HADIAN, J. Micronutrient and heavy metal concentrations in basil plant cultivated on irradiated and non-irradiated sewage sludge-treated soil and evaluation of human health risk. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 104, p. 141-150, 2019.

LANGERGRABER, G.; MUELLEGGER, E. Ecological Sanitation—a way to solve global sanitation problems? **Environment International**, v. 31, n. 3, p. 433-444, 2005.

LATA, S.; SINGH, P. K.; SAMADDER, S. R. Regeneration of adsorbents and recovery of heavy metals: a review. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 1461-1478, 2015.

LATURNUS, F.; VON ARNOLD, K.; GRON, C. Organic contaminants from sewage sludge applied to agricultural soils. False alarm regarding possible problems for food safety? (8pp). **Environmental Science and Pollution Research**, v. 14, p. 53-60, 2007.

LEITE, C. D.; MEIRA, A. L. **Urina de vaca na adubação de plantas**. Coordenação de Agroecologia - Ministério da Agricultura, 2017. Disponível em: <<http://agroecologia.gov.br/publicacoes/urina-de-vaca-na-aduba%C3%A7%C3%A3o-de-plantas>>. Acesso em: 05 jan. 2020.

LI, X.; CUI, J.; PEI, Y. Granulation of drinking water treatment residuals as applicable media for phosphorus removal. **Journal of Environmental Management**, v. 213, p. 36-46, 2018.

LIGHTFOOT, E. N.; GEANKOPLIS, C. J. Liquid-liquid and fluid-solid separation processes. In: *Transport Processes and Unit Operations*, 1994.

LIN, Y. M.; SHARMA, P. K.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. The chemical and mechanical differences between alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic flocculent sludge and aerobic granular sludge. **Water Research**, v. 47, n. 1, p. 57-65, 2013.

LIN, Y.; KREUK, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; ADIN, A. Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant. **Water Research**, v. 44, n. 11, p. 3355-3364, 2010.

LIU, L.; YOU, Q.; GIBSON, V.; HUANG, X.; CHEN, S.; YE, Z.; LIU, C. Treatment of swine wastewater in aerobic granular reactors: comparison of different seed granules as factors. **Frontiers of Environmental Science & Engineering**, v. 9, n. 6, p. 1139-1148, 2015.

LIU, R.; ZHAO, Y.; SIBILLE, C.; REN, B. Evaluation of natural organic matter release from alum sludge reuse in wastewater treatment and its role in P adsorption. **Chemical Engineering Journal**, v. 302, p. 120-127, 2016.

LIU, Y. Q.; MOY, B.; KONG, Y. H.; TAY, J. H. Formation, physical characteristics and microbial community structure of aerobic granules in a pilot-scale sequencing batch reactor for real wastewater treatment. **Enzyme Microbial Technology**, v. 46, p. 520-525, 2010.

LIU, Y. Q.; TAY, J. H. Influence of cycle time on kinetic behaviors of steady-state aerobic granules in sequencing batch reactors. **Enzyme Microbial Technology**, v. 41 p. 516–522, 2007.

LIU, Y.H.; KWAG, J. H.; KIM, J. H.; RA, C.S. Recovery of nitrogen and phosphorus by struvite crystallization from swine wastewater. **Desalination**, v. 277, n. 1-3, p. 364-369, 2011.

LOGANATHAN, P.; VIGNESWARAN, S.; KANDASAMY, J.; BOLAN, N.S. Removal and recovery of phosphate from water using sorption. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 44, n. 8, p. 847-907, 2014.

LOWRY, O.H.; ROSEBROUGH, N.J.; FARR, A.L.; RANDALL, R.J. Protein measurement with the Folin phenol reagent. **Journal of Biological Chemistry**, v. 193, n.1, p. 265-75, 1951.

LUNDSTEDT, T.; SEIFERT, E.; ABRAMO, L.; THELIN, B.; NYSTRÖM, A.; PETTERSEN, J.; BERGMAN, R. Experimental design and optimization. **Chemometrics and intelligent laboratory systems**, v. 42, n. 1-2, p. 3-40, 1998.

LUO, H.; ZENG, X.; LIAO, P.; RONG, H.; ZHANG, T.C.; ZHANG, Z.J.; MENG, X. Phosphorus removal and recovery from water with macroporous bead adsorbent constituted of alginate-Zr⁴⁺ and PNIPAM-interpenetrated networks. **International Journal Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1133-1144, 2019.

MAGNUS, B. S. **Efeito da configuração de ciclo e rotas metabólicas na produção e emissão de óxido nitroso em reator em bateladas sequenciais com lodo granular**. 2019. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis. 2019.

MAGRI, M. E. Aplicação de processos de estabilização e higienização de fezes e urina humanas em banheiros secos segregadores. 2013. 195f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC, Florianópolis. 2013.

MAHANINIA, M. H.; WILSON, L. D. Cross-linked chitosan beads for phosphate removal from aqueous solution. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 5, p. 42949-42959, 2015.

MAHANINIA, M. H.; WILSON, L. D. Modular cross-linked chitosan beads with calcium doping for enhanced adsorptive uptake of organophosphate anions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 45, p. 11706-11715, 2016.

MAHANINIA, M. H.; WILSON, L. D. Phosphate uptake studies of cross-linked chitosan bead materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 485, p. 201-212, 2017.

MAHMOOD, M.; NASIR, S.; JAMIL, N.; SHEIKH, A.; AKRAM, A. Adsorption studies of phosphate ions on alginate-calcium carbonate composite beads. **African Journal of Environmental Science and Technology**, v. 9, n. 3, p. 274-281, 2015.

MALIK, R.; RAMTEKE, D. S.; WATE, S. R. Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. **Waste Management**, v. 27, n. 9, p. 1129-1138, 2007.

MANDAL, S.; KUMAR, S. S.; KRISHNAMOORTHY, B.; BASU, S. K. Development and evaluation of calcium alginate beads prepared by sequential and simultaneous methods. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 46, n. 4, p. 785-793, 2010.

MANNING, D.; NIELSEN, M.M.; BRUHN, A.; SAAKE, B.; MEYER, A.S. Compositional variations of brown seaweeds *Laminaria digitata* and *Saccharina latissima* in Danish waters. **Journal of Applied Phycology**, v. 29, n. 3, p. 1493-1506.

MANUJA, A.; KUMAR, S.; DILBAGHI, N.; BHANJANA, G.; CHOPRA, M.; KAUR, H.; KUMAR, R.; MANUJA, B. K.; SINGH, S. K.; YADAV, S. C. Quinapyramine sulfate-loaded sodium alginate nanoparticles show enhanced trypanocidal activity. **Nanomedicine**, v. 9, n. 11, p. 1625- 1634, 2014.

MCHUGH, D. J. **A guide to the seaweed industry**. Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2003. Disponível em: <<http://www.fao.org/3/a-y4765e.pdf>> Acesso em: 15 set. 2018.

MEKMENE, O.; QUILLARD, S.; ROUILLON, T.; BOULER, J.; PIOT, M.; GAUCHERON, F. Effects of pH and Ca/P molar ratio on the quantity and crystalline structure of calcium phosphates obtained from aqueous solutions. **Dairy Science & Technology**, v. 89, n. 3-4, p. 301-316, 2009.

MENG, F.; LIU, D.; PAN, Y.; XI, L.; YANG, D.; HUANG, W. Enhanced amount and quality of alginate-like exopolysaccharides in aerobic granular sludge for the treatment of salty wastewater. **BioResources**, v. 14, n. 1, p. 139-165, 2018.

METCALF, L.; EDDY, H. P. *Tratamento de efluentes e recuperação de recursos*. 5 Ed. Tradução: HESPANHOL I, MIERZWA J C. New York : AMGH Editora Ltda, 2015. p.1980

MIKI, M. K. Solicitação de revisão da resolução CONAMA nº 375/06 que estabelece critérios e procedimentos para uso agrícola de lodo de esgoto. 2018. Disponível em : <https://www.abes-rs.org.br/novo/_materiais/materiais_5j18pz31lpo6.pdf>. Acesso em: 15 jul, 2019.

MOHEDANO, R. A.; COSTA, R. H. R.; HOFMANN, S. M.; BELLI FILHO, PAULO. Using full-scale duckweed ponds as the finish stage for swine waste treatment with a focus on organic matter degradation. **Water Science and Technology**, v. 69, p. 2147-2154, 2014.

MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbala International Journal of Modern Science**, v. 4, n. 2, p. 244-254, 2018.

MÜLLER, J. M.; ALEGRE, R. M. Alginate production by *Pseudomonas mendocina* in a stirred draft fermenter. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, v. 23, n. 5, p. 691-695, 2007.

MUSTAFA, S.; DILARA, B.; NARGIS, K.; NAEEM, A.; SHAHIDA, P. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 205, n. 3, p. 273-282, 2002.

NANCHARAI AH, Y. V.; REDDY, G. K. K. Aerobic granular sludge technology: mechanisms of granulation and biotechnological applications. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1128-1143, 2017.

NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.p. 255.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*. 1. ed. Campinas: Unicamp, 2001. 401p.

NGUYEN, N. T. **Adsorption Of Phosphorus From Wastewater Onto Biochar: Batch And Fixed-bed Column Studies**. Trabalho de conclusão de curso (Bacharel de Engenharia) – Departamento de Engenharia Ambiental. Universidade Metropolitana de Ciências Aplicadas, Finlândia: Helsinquia, 2015.

NOYOLA, A.; PADILLA-RIVERA, A.; MORGAN-SAGASTUME, J.M.; GURECA, L. P.; HERNÁNDEZ-PADILLA, F. Typology of municipal wastewater treatment technologies in Latin America. **Clean Soil Air Water**, v. 40, n. 9, p. 926-932, 2012.

OOSTERHUIS, M.; KNAAP, E.; KOORNNEEF, E. **Recovery of EPS from Aerobic Granular Sludge**. In: 3^o IWA Resource Recovery Conference, Venice, Italy (2019).

ORGANIZAÇÃO DAS NAÇÕES UNIDAS NO BRASIL – ONU BR. **Objetivo 6. Assegurar a disponibilidade e gestão sustentável da água e saneamento para todas e todos**. ONUBR, 2018. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/pos2015/ods6/>>. Acesso em: 03 dez. 2018

ORIGINLAB. **Interpreting Regression Results**. Disponível em: <https://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Residual-Plot-Analysis#Improving_the_regression_model_using_residuals_plots>. Acesso em: 10 jan., 2020.

PASCUAL, J. A.; MORALES, A. B.; AYUSO, L. M.; SEGURA, P.; ROS, M. Characterisation of sludge produced by the agri-food industry and recycling options for its agricultural uses in a typical Mediterranean area, the Segura River basin (Spain). **Waste Management**, v. 82, p. 118-128, 2018.

PENIDO, E. S.; MARTINS, G. C.; MENDES, T. B. M.; MELO, L. C. A.; DO ROSÁRIO GUIMARÃES, I.; GUILHERME, L. R. G. Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 172, p. 326-333, 2019.

PERETZ, S.; FLOREA-SPIROIU, M.; ANGHEL, D.; BALA, D.; STOIAN, S.; ZGHEREA, G. Preparation of Porous Calcium Alginate Beads and Their Use for Adsorption of O-Nitrophenol from Aqueous Solutions. In: ION A C, DASCALU D, CARJA G, CIREA M L. **New Applications of Nanomaterials**. 1^a Ed. Editura Academiei Române: București, p. 123-136, 2014.

PETEIRO, C. Alginate production from marine macroalgae, with emphasis on kelp farming. In: REHM, B. H. A.; MORADALI, M. F. **Alginates and Their Biomedical Applications**. Springer, Singapore, 2018. p. 27-66.

PLAZINSKI, W. Molecular basis of calcium binding by polyguluronate chains. Revising the egg-box model. **Journal of computational chemistry**, v. 32, n. 14, p. 2988-2995, 2011.

PRADHAN, S.K.; HOLOPAINEN, J.K.; WEISEL, J.; HEINONEN-TANSKI, H. Human urine and wood ash as plant nutrients for red beet (*Beta vulgaris*) cultivation: impacts on yield quality. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 58, n. 3, p. 2034-2039, 2010.

PRONK, M., DE KREUK, M.K., DE BRUIN, B., KAMMINGA, P., KLEEREBEZEM, R., VAN LOOSDRECHT, M.C.M, Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment, **Water Research**, v. 84, p. 207-217, 2015.

PRONK, M.; GIESEN, A.; THOMPSON, A.; ROBERTSON, S.; VAN LOOSDRECHT, M.C.N. Aerobic granular biomass technology: advancements in design, applications and further developments, **Water Practice & Technology**, v. 12, n. 4, p. 987-996, 2107.

PUYOL, D.; BATSTONE, D.J.; HÜLSEN, T.; ASTALS, S.; PECES, M.; KRÖMER, J. O. Resource recovery from wastewater by biological technologies: opportunities, challenges, and prospects. **Frontiers in Microbiology**, v. 7, p. 2106, 2017.

RAFIEE, M.; RAZMI, E.; MOHEBBI, S.; JAHANGIRI-RAD, M. Development of aerobic granular sludge for chemical industries wastewater treatment. **Health Scope**, v. 7, n. 2, p. e12443, 2018.

RAMOS, P. E.; SILVA, P.; ALARIO, M. M.; PASTRANA, L. M.; TEIXEIRA, J. A.; CERQUEIRA, M. A.; VICENTE, A. A. Effect of alginate molecular weight and M/G ratio in beads properties foreseeing the protection of probiotics. **Food Hydrocolloids**, v. 77, p. 8-16, 2018.

RANDALL, D. G.; NAIDOO, V. Urine: The liquid gold of wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 2627-2635, 2018.

REDDY, D.H.K.; VIJAYARAGHAVAN, K.; KIM, J.A.; YUN, Y.S. Valorisation of post-sorption materials: opportunities, strategies, and challenges. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 242, p. 35-58, 2017.

REIS, G. S.; CAZACLIU, B. G.; CORREA, C. R.; OVSYANNIKOVA, E.; KRUSE, A.; SAMPAIO, C. H.; LIMA, E. C.; DOTTO, G. L. Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertiliser. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 1 – 11, 2020.

RIETRA, R. P. J. J.; HIEMSTRA, T.; VAN RIEMSDIJK, W. H. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. **Environmental Science & Technology**, v. 35, n. 16, p. 3369-3374, 2001.

ROCKSTRÖM, J.; STEFFEN, W.; NOONE, K.; PERSSON, Å.; CHAPIN FS, III.; LAMBIN, E.F.; LENTON, T.M.; SCHEFFER, M.; FOLKE, C.; SCHELLNHUBER, H.J.; NYKVIST, B.; WIT, C.A.; HUGHES, T.; VAN DER LEEUW, S.; RODHE, H.; SÖRLIN, S.; SNYDER, P.K.; COSTANZA, R.; SVEDIN, U.; FALKENMARK, M.; KARLBERG, L.; CORELL, R.W.; FABRY, V.J.; HANSEN, J.; WALKER, B.; LIVERMAN, D.; RICHARDSON, K.; CRUTZEN, P.; FOLEY, J.A. A safe operating space for humanity. **Nature**, v. 461, n. 7263, p. 472-475, 2009.

ROYAL HASKONINGDHV. Kaumera Nereda® Gum: A New Innovation In Resource Recovery. Disponível em: <<https://www.royalhaskoningdhv.com/en-gb/specials/kaumera>>. Acesso em: 25 nov. 2019

SABRA, W.; ZENG, A. P. Microbial production of alginates: physiology and process aspects. In: REHM, B. H. A. **Alginates: Biology and Applications**. Springer, Berlin, Heidelberg, 2009. p. 153-173.

SAHA, P.; CHOWDHURY, S. Insight into adsorption thermodynamics. In: MIZUTANI, T. **Thermodynamics**, Croácia, 2011, p. 349-364.

SAMPAIO, A. Afinal, queremos ou não viabilizar o uso agrícola do lodo produzido em estações de esgoto sanitário? Uma avaliação crítica da Resolução CONAMA nº 375. **Revista DAE**, n. 193, 16 -27 p.,2013.

SANTA CATARINA. Lei nº 14.675, de 13 de abril de 2009. **Institui o Código Estadual do Meio Ambiente**. 2009.

SARMA, S. J.; TAY, J. H.; CHU, A. Finding knowledge gaps in aerobic granulation technology. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 1, 2017.

SCHAMBECK, C. M.; BÖNI, L.; FISCHER, P.; GIRBAL-NEUHAUSER, E.; BESSIÈRE, Y.; PAUL, E.; DA COSTA, R.H .R.; DERLON, N. **Influence of Wastewater Composition and Bioaggregates Types on the Properties of Alginate-Like Exopolymers**. In: 3º IWA Resource Recovery Conference, Venice, Italy (2019).

SCHÖNNING, C.; JÖNSSON, H.; DRANGERT, J. O. **Urine diversion–hygienic risks and microbial guidelines for reuse**. WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO Disponível em: < . https://www.who.int/water_sanitation_health/wastewater/urineguidelines.pdf>. Acesso em: 20 dez., 2019.

SCHRODER, J. J.; CORDELL, D.; SMIT, A. L.; ROSEMARIN, A. **Sustainable use of phosphorus**, 2010. Disponível em: < https://ec.europa.eu/environment/natres/pdf/phosphorus/sustainable_use_phosphorus.pdf>. Acesso em: 05 de jul, 2019.

SCHWARZENBECK, N.; ERLEY, R.; WILDERER, P.A. Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter. **Water Science and Technology**, 49(11-12): 41-46, 2004.

SENDROWSKI, A.; BOYER, T. H. Phosphate removal from urine using hybrid anion exchange resin. **Desalination**, v. 322, p. 104-112, 2013.

SENGAR, A.; BASHEER, F.; AZIZ, A.; FAROOQI, I. H. Aerobic Granulation Technology: Laboratory Studies to Full Scale Practices. **Journal of Cleaner Production**, v. 197, p. 616-632, 2018.

SEVIOUR, T.; PIJUANA, M.; NICHOLSON, T.; KELLER, J.; YUANA, Z. Gel-forming exopolysaccharides explain basic differences between structures of aerobic sludge granules and floccular sludges. **Water Research**, v. 43, p. 4469-4478, 2009.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J.; BRYCE, D. L. *Spectrometric Identification of organic compounds*, 7 ed., John Wiley & Sons Inc, USA, 464 p. 2005.

SIMHA, P.; GANESAPILLAI, M. Ecological sanitation and nutrient recovery from human urine: how far have we come? A review. **Sustainable Environment Research**, v. 27, n. 3, p. 107-116, 2017.

SINGH, N. B.; NAGPAL, G.; AGRAWAL, S.; RACHNA. Water purification by using Adsorbents: A Review. **Environmental Technology & Innovation**, v. 11, p. 187 -240, 2018.

SMITH, K. M, FOWLER, G. D., PULLKET, S., GRAHAM, N.J.D. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. **Water research**, v. 43, n. 10, p. 2569-2594, 2009.

SOUZA, G. C. C. F. **Dossiê técnico: Algas marinhas**. Serviço Brasileiro de Respostas Técnicas Instituto de Tecnologia do Paraná – TECPAR, 2012. Disponível em: <<http://www.respostatecnica.org.br/dossie-tecnico/downloadsDT/NDU4Ng==>>. Acesso em: 14 set. 2018.

SUJITHA, R.; RAVINDHRANATH, K. Extraction of phosphate from polluted waters using calcium alginate beads doped with active carbon derived from *A. aspera* plant as adsorbent. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2017, p. 1-13, 2017.

SUTHERLAND, I. W. Exopolysaccharides in biofilms, flocs and related structures. **Water Science and Technology**, v. 43, n. 6, p. 77-86, 2001.

TAY, J. H.; LIU, Q. S.; LIU, Y. The role of cellular polysaccharides in the formation and stability of aerobic granules. **Letters in Applied Microbiology**, v. 33, n. 3, p. 222-226, 2001.

TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. **Water Research**, v. 120, p. 88-116, 2017.

TRIFI, I.M.; TRIFI, B.; AYED, S.B.; HAMROUNI, B. Removal of phosphate by Donnan dialysis coupled with adsorption onto calcium alginate beads. **Water Science & Technology**, v. 80, n. 1, p. 117-125, 2019.

UDERT, K. M. **The fate of nitrogen and phosphorus in source-separated urine**. 2002. Tese (Doutorado Técnico em Ciências). Instituto Federal da Suíça, Zurich, 2002.

UDERT, K. M.; LARSEN, T. A.; GUJER, W. Fate of major compounds in source-separated urine. **Water Science and Technology**, v. 54, n. 11-12, p. 413-420, 2006.

VAN DER HOEK, J. P.; DE FOOIJ, H.; STRUKER, A. Wastewater as a resource: Strategies to recover resources from Amsterdam's wastewater. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 113, p. 53-64, 2016.

VAN DER ROEST, H.; VAN LOOSDRECHT, M.; LANGKAMP, E. J.; UIJTERLINDE, C. Recovery and reuse of alginate from granular Nereda sludge. **Water**, v. 21, p. 48, 2015.

VAN LEEUWEN, K.; DE VRIES, E.; KOOP, S.; ROEST, K. The Energy & Raw Materials Factory: Role and Potential Contribution to the Circular Economy of the Netherlands. **Environmental Management**, v. 61, n. 5, p. 786-795, 2018.

VASHI, H.; IORHEMEN, O. T.; TAY, J. H. Degradation of industrial tannin and lignin from pulp mill effluent by aerobic granular sludge technology. **Journal of Water Process Engineering**, v. 26, p. 38-45, 2018.

VAUCHEL, P.; LEROUX, K.; KAAS, R.; ARHALIASS, A.; BARON, R.; LEGRAND, J. Kinetics modeling of alginate alkaline extraction from *Laminaria digitata*. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 3, p. 1291-1296, 2009.

VELHO, V. F.; MAGNUS, B. S.; DAUDT, G. C.; XAVIER, J. A.; GUIMARÃES, L. B.; COSTA, R. H. R. Effect of COD/N ratio on N₂O production during nitrogen removal by aerobic granular sludge. **Water Science and Technology**, v. 76, n. 11-12, p. 3452-3460, 2017.

VELINGS, N. M.; MESTDAGH, M. M. Physico-chemical properties of alginate gel beads. **Polymer Gels and Networks**, v. 3, n. 3, p. 311-330, 1995.

VERSTER, B.; MADONSELA, Z.; MINNAAR, S.; COHEN, B.; HARRISON, S.T.L. Introducing the wastewater biorefinery concept: A scoping study of poly-glutamic acid production from a bacillus-rich mixed culture using municipal wastewater. **Water Research**, p. 181, 2014.

VOGEL, A. I. *Química analítica qualitativa*. São Paulo: Mestre Jou, 1981. 665p.

VON HORN, J.; SARTORIUS, C. **Impact of supply and demand on the price development of phosphate (fertilizer)**. In: International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams. IWA Publishing, London, UK. 2009.

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3 Ed. Belo Horizonte : Editora, 2005. p.451.

VON SPERLING, M. Treatment systems used in Brazil: A survey from the National water agency. In: *Urban wastewater treatment in Brazil*. Inter-American Development Bank, 2016. 26- 40.

WAGNER, J. **Desenvolvimento de grânulos aeróbios e tratamento de esgoto doméstico em um reator em bateladas sequenciais (RBS) sob diferentes condições operacionais**. 2011. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2011.

WAGNER, J. **Processo de granulação aeróbia em reatores em bateladas sequenciais em condições de baixa carga orgânica**. 2015. 191f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2015.

WANG, D.; CHEN, N.; YU, Y.; HU, W.; FENG, C. Investigation on the adsorption of phosphorus by Fe-loaded ceramic adsorbent, **Journal of Colloid Interface Science**, v. 464, p. 277-284, 2016.

Wang, L.; Liu, X.; Lee, D. J.; Tay, J. H.; Zhang, Y.; Wan, C. L.; Chen, X. F. Recent advances on biosorption by aerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 253-270, 2018.

WANG, L.; LIU, X.; LEE, D.J.; TAY, J.H.; ZHANG, Y.; WAN, C.L.; CHEN, X.F. Recent advances on biosorption by aerobic granular sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 253-270, 2018.

WANG, L.; XIANG, L.; CHEN, X.; LEE, D.; TAY, J.; ZHANG, Y.; WAN, C. Biosorption of Sr (II) from aqueous solutions using aerobic granules: equilibrium and mechanisms. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 306, n. 1, p. 193-202, 2015.

WANG, Y.; YAO, W.; WANG, Q.; YANG, Z.; LIANG, L.; CHAI, L. Synthesis of phosphate-embedded calcium alginate beads for Pb (II) and Cd (II) sorption and immobilization in aqueous solutions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 26, n. 8, 2016.

WEI, S. P.; VAN ROSSUM, F.; VAN DE POL, G. J.; WINKLER, M. H. Recovery of phosphorus and nitrogen from human urine by struvite precipitation, air stripping and acid scrubbing: A pilot study. **Chemosphere**, v. 212, p. 1030-1037, 2018.

WORLD HEALTH ORGANIZATION – WHO. Guidelines for the safe use of wastewater, excreta and greywater - Policy and regulatory aspects. (v. 1) ISBN 92 4 154682 4. (v. 1), 2006.

XAVIER, J. A. **Granulação e estabilidade de lodo granular aeróbio desenvolvido em reator em bateladas sequenciais operado em diferentes condições operacionais**. 2019. Exame de qualificação (Doutorado Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2019.

XAVIER, J. A. **Granulação Natural da Biomassa em Reator Operado em Bateladas Sequenciais Para Tratamento de Esgoto Sanitário**. 2017. 141f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, Florianópolis, 2017.

Xue, W.; Zeng, Q.; Lin, S.; Zan, F.; Hao, T.; Lin, Y.; Van Loosdrecht, M. C. M.; Chen, G. Recovery of high-value and scarce resources from biological wastewater treatment: Sulfated polysaccharides. **Water Research**, v. 163, p. 114889, 2019.

YADAV, K. K.; GUPTA, N.; KUMAR, V.; KHAN, S. A.; KUMAR, A. A review of emerging adsorbents and current demand for defluoridation of water: bright future in water sustainability. **Environment International**, v. 111, p. 80-108, 2018.

YANG, G.; ZHANG, G.; WANG, H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. **Water Research**, v. 78, p. 60-73, 2015.

ZHAO, Y.; WANG, J.; LUAN, Z.; PENG, X.; LIANG, Z.; SHI, L. Removal of phosphate from aqueous solution by red mud using a factorial design. **Journal of Hazardous Materials**, v. 165, p. 1193-1199, 2009.

ZHOU, K.; BARJENBRUCH, M.; KABBE, C.; INIAL, G.; REMY, C. Phosphorus recovery from municipal and fertilizer wastewater: China's potential and perspective. **Journal of Environmental Sciences**, v. 52, p. 151-159, 2017.

APÊNDICE A – Matriz do delineamento experimental e os resultados do delineamento fatorial completo 2^4 para a eficiência de remoção de fósforo (%).

Identificação do experimento	Fatores				Resultados da Eficiência de Remoção de Fósforo (%)					
	T	pH	C	d	Réplicas	Esferas de ALE	Esferas de ALGINATO	Réplicas	Esferas de ALE	Esferas de ALGINATO
1	-1	-1	-1	-1	1	0.53	2.16	2	0,00	7,14
2	-1	-1	1	-1	1	13.50	1.67	2	18.32	0.00
3	-1	-1	-1	1	1	12.81	12.90	2	17.04	12.68
4	-1	-1	1	1	1	21.87	34.68	2	20.09	38.87
5	-1	1	-1	-1	1	9.13	6.53	2	0.00	4.87
6	-1	1	1	-1	1	20.91	25.35	2	3.79	23.54
7	-1	1	-1	1	1	20.95	16.73	2	25.03	15.85
8	-1	1	1	1	1	61.07	44.32	2	67.55	42.61
9	1	-1	-1	-1	1	0.00	0.00	2	3.28	1.00
10	1	-1	1	-1	1	0.00	0.00	2	3.45	18.48
11	1	-1	-1	1	1	51.76	2.11	2	47.31	10.79
12	1	-1	1	1	1	23.28	11.04	2	18.53	8.94
13	1	1	-1	-1	1	11.19	1.73	2	2.72	0.86
14	1	1	1	-1	1	25.55	33.39	2	18.87	18.52
15	1	1	-1	1	1	68.96	8.85	2	63.10	34.76
16	1	1	1	1	1	72.80	47.71	2	72.20	56.78

APÊNDICE B – Resultado da análise ANOVA para o modelo experimental das esferas de alginato. Resultado apresentado apenas para os parâmetros significativos.

Fatores	SQ	df	MS	F	p
pH	1,511.53	1	1,511.53	33.30	0.00003
C	2,226.60	1	2,226.60	49.05	0.00000
d	2,022.23	1	2,022.23	44.55	0.00001
pH * C	587.66	1	587.66	12.94	0.00241
Falta de ajuste	1,235.16	11	112.29	2.47	0.04874
Puro Erro	726.36	16	45.40		
Total SQ	8,309.54	31			

SQ – soma de quadrados; df – graus de liberdade; MS – média da soma de quadrados; F – número de Fisher e *p* – *p* valor.

APÊNDICE C – Resultado da análise ANOVA para o modelo experimental das esferas de ALE. Resultado apresentado apenas para os parâmetros significativos.

Fatores	SQ	df	MS	F	p
T	907.50	1	907.50	41.74	0.00001
pH	2,665.13	1	2,665.13	122.58	0.00000
C	511.76	1	511.76	23.54	0.00018
d	8,881.71	1	8,881.710	408.49	0.00000
T * C	752.98	1	752.98	34.63	0.00002
T* d	931.51	1	931.51	42.84	0.00001
pH * C	754.08	1	754.08	34.68	0.00002
pH * d	1,079.85	1	1,079.85	49.67	0.00000
Falta de ajuste	1,351.09	7	193.01	8.88	0.00017
Puro Erro	347.88	16	21.74		
Total SQ	18,183.49	31			

SQ – soma de quadrados; df – graus de liberdade; MS – média da soma de quadrados; F – número de Fisher e *p* – *p* valor.

APÊNDICE D – Tabela com resultado dos coeficientes de regressão para o modelo experimental das esferas de ALE.

Fator	Coefficiente de regressão	Erro padrão puro erro	t (16)	p
Média/ Interc.	24.86	0.82	30.16	0.00000
T	5.33	0.82	6.46	0.00001
pH	9.13	0.82	11.07	0.00000
C	4.00	0.82	4.85	0.00018
d	16.66	0.82	20.21	0.00000
T * C	-4.85	0.82	-5.88	0.00002
T * d	5.40	0.82	6.55	0.00001
pH * C	4.85	0.82	5.89	0.00002
pH * d	5.81	0.82	7.05	0.00000

APÊNDICE E – Tabela com resultado dos coeficientes de regressão para o modelo experimental das esferas de alginato.

Fator	Coefficiente de regressão	Erro padrão puro erro	t (16)	p
Mean/Interc.	17.03	1.19	14.30	0.00000
pH	6.87	1.19	5.77	0.00003
C	8.34	1.19	7.00	0.00000
d	7.95	1.19	6.67	0.00001
pH * C	4.29	1.19	3.60	0.00241

ANEXO A – Aceite do artigo correspondente à Seção 4 para publicação na Revista DAE disponível para consulta no site: <http://revistadae.com.br/site/artigos- aprovados/>

Revista DAE <no-reply@revistadae.com.br>
para eu ▾

ter., 9 de abr. 15:49 ☆ ↶

Prezado Autor,

Uma mensagem da administração foi enviada referente ao artigo abaixo:

Código do artigo: 5J1J08J08J

Mensagem: Prezada autora Patrícia Dall Agnol

Seu artigo foi aprovado e entrará para a listagem cronológica de publicações. Peço que me encaminhe o texto completo em word com os minicurrículos inseridos e imagens e figuras em arquivo a parte onde foram gerados para não perder a resolução necessária. Atenciosamente Engª Iara Chao - Editora científica email ichao@sabesp.com.br e tel 11 3388-9422

...

Para maiores detalhes efetue o login como autor no site.

Revista DAE
www.revistadae.com.br

revista
DAE



busca...

Home	Revista DAE	Edições e Artigos	Notícias	Eventos	Autores e Pareceristas	Fale Conosco
------	-------------	-------------------	----------	---------	------------------------	--------------

Lista de Artigos Enviados

Clique no código do artigo para acompanhar o histórico de avaliação.

	Código	Título	Data	Status
	5J1J08J08J	USO DE ESFERAS DE ALGINATO E DE BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR COMO MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO	02/04/2019	Aprovado

ANEXO B – Aceite do artigo correspondente à Seção 5 para publicação na Revista “Journal of Environmental Chemical Engineering” disponível para consulta:

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103541>



A comparative study of phosphorus removal using biopolymer from aerobic granular sludge: A factorial experimental evaluation

Patricia Dall' Agnol^{a,*}, Nelson Libardi Junior^a, José Miguel Muller^b, Jéssica Antunes Xavier^a, Dayane Gonzaga Domingos^a, Rejane Helena Ribeiro da Costa^a

^a Department of Sanitary and Environmental Engineering, Federal University of Santa Catarina – UFSC, 88040-970, Florianópolis, Brazil

^b Department of Food Engineering, Federal University of Santa Catarina – UFSC, 88040-970, Florianópolis, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Phosphorus removal
Biosorption
Alginate-like exopolymer
Phosphorus recovery
Aerobic granular sludge

ABSTRACT

This work presented an integrated approach to recover nutrients and biomaterials from wastewater, resulting in a phosphorus-enriched biomaterial with the potential for additional applications. The present investigation explored phosphorus removal from liquid samples using ALE recovered from aerobic granular sludge. The pH of the phosphorus solution, dosage of ALE beads, temperature and initial phosphorous concentration were factors tested through a factorial experimental design, with the results compared with commercial seaweed alginate. The ALE recovery from discarded aerobic sludge granules was $21.29 \pm 1.57\%$. ALE beads demonstrated the potential to remove phosphorus ($49.54 \pm 2.23\%$) from liquid samples better than commercial seaweed alginate ($36.78 \pm 2.10\%$). The results from the factorial experiment indicated pH and dosage of ALE beads as the main parameters for phosphorus removal. Regeneration of ALE beads and the phosphorus recovery experiments showed the potential of using this biomaterial as a biodegradable phosphorus slow-release source.

1. Introduction

Phosphorus is widely used in animal feed, detergents, beverages, chemical pesticides and water treatment [1]. Phosphorus and nitrogen are essential nutrients for food production; more than 95% of the mined phosphorus and 88% of ammonia are used for fertilizer production and animal supplementation [2]. Two antagonistic scenarios have focused attention on these nutrients. First, is the contribution of these nutrients to water bodies through runoff, untreated sewage disposal and inefficient nutrient removal [3]. Second, phosphorus demand is increasing, primarily for agricultural use, which is having an impact on mineral reserves and, consequently, on prices. Furthermore, phosphate deposits are lacking in some regions of the world. Known reserves are centered in Morocco, China and the United States and are thus subjected to international political influences, making them dependent on importation and market fluctuations [1,4,5]. Humanity is mining five times more phosphorus than is used, due to losses at each stage of processing, from rock mining through the food chain. It is estimated that phosphate reserves could be exhausted in the next 50–100 years, leading the European Commission to classify phosphate as a critical raw material [4,5]. Close to 100% of the ingested phosphorus is excreted in urine and feces, accounting for a yearly load of 3 million tons, turning

wastewater treatment plants into phosphorus “hotspots” [4]. The excess of nutrients produces a hypertrophic environment. In aquatic ecosystems, enrichment with nutrients like phosphorus is termed eutrophication. Eutrophication of water resources is considered to be the leading cause of changes in surface water quality, which restricts water usage [6].

Adsorption has been employed as a promising technique for the removal and recovery of phosphorus because of its cost-effectiveness, simplicity, insensitivity to toxic pollutants, biodegradability and environmental-friendliness [7]. Different types of adsorbents have been produced from wastes that are capable of removing phosphate from liquids samples [8,9]. An alternative is to turn some waste in adsorbents [8,10–12] or using bio-based materials [13–17]. Bio-based materials deriving from natural resources, called biosorbents, are naturally occurring, renewable, and have lower costs compared to synthetic adsorbents. In addition, they have high adsorption capacity, properly remove potentially hazardous materials, and have low environmental risks [5,18]. Biosorbents could be converted into value-added post-sorption by-products that can be applied to other uses, e.g., as fertilizers in agriculture. This characteristic can overcome the main drawback of the adsorption technique—the non-destructive nature of non-biological adsorbents [5,19].

* Corresponding author.

E-mail address: patricia.dall@gmail.com (P. Dall' Agnol).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103541>

Received 17 September 2019; Received in revised form 5 November 2019; Accepted 12 November 2019
2213-3437/ © 2019 Elsevier Ltd. All rights reserved.

ANEXO C – Artigo publicado nos Anais Eletrônicos e apresentado no 30º Congresso da ABES. Disponível em: <http://abes-dn.org.br/abeseventos/30cbesa-natal/anais-eletronicos/>



**II-028 - USO DE ESFERAS DE ALGINATO E DE BIOPOLÍMEROS
EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR COMO MATERIAL ADSORVENTE NA
REMOÇÃO DE FÓSFORO**

Patrícia Dall' Agnol ⁽¹⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade Federal do Paraná. Mestranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Sebastian Ladnorg ⁽²⁾

Engenheiro Civil pelo Instituto de Gestão de Águas Urbanas e Engenharia Ambiental da Universidade de Bochum, Alemanha.

Bruna Scandolaro Magnus ⁽³⁾

Engenheira Sanitarista e Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina. Doutoranda em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina.

Nelson Libardi Junior ⁽⁴⁾

Engenheiro Ambiental pela Universidade da Região de Joinville. Mestre em Engenharia de Processos pela Universidade da Região de Joinville. Doutor em Engenharia de Bioprocessos e Biotecnologia pela Universidade Federal do Paraná. Pós-doutorando no departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina. Professor do Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina.

Rejane Helena Ribeiro da Costa ⁽⁵⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal da Paraíba. Mestre em Hidráulica e Saneamento pela Universidade de São Paulo. Mestre em Engenharia de Processos Industriais pelo Instituto Nacional de Ciências Aplicadas de Toulouse. Doutora em Tratamento de Efluentes pelo Instituto Nacional de Ciências Aplicadas. Professora Titular e pesquisadora no departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Catarina.

Endereço⁽¹⁾: Campus Universitário Reitor João David Ferreira Lima, s/nº - Bairro Trindade - Florianópolis – SC CEP: 88040-900 – Brasil - Tel: +55 (48) 37217743 – e-mail: patricia.dallagnol@posgrad.ufsc.br

RESUMO

Há uma demanda atual por fontes alternativas de fósforo, pois as estimativas indicam uma redução das reservas minerais. Paralelamente novas tecnologias buscam estudar formas eficientes de remover este nutriente do meio aquático devido à sua interferência na qualidade dos recursos hídricos. Neste sentido, e englobando os conceitos de economia circular aplicados às biorrefinarias em estações de tratamento de efluentes, este estudo propõe a recuperação de um biopolímero presente no lodo granular aeróbio (LGA). O biopolímero ALE (*alginate-like exopolymer*), extraído do LGA de um reator piloto alimentado com efluente sanitário real, foi reticulado em esferas e testado como material adsorvente para remover fósforo de amostras líquidas. A comparação entre os adsorventes produzidos com ALE e alginato comercial foi realizada considerando a similaridade entre algumas propriedades do ALE e do alginato, principalmente com relação à capacidade de transição entre líquido e gel. Além disso, alguns estudos já apontavam a capacidade das esferas de alginato de adsorver fósforo em amostras líquidas. Os resultados apresentados representam a etapa preliminar dos testes de adsorção. As eficiências de remoção obtidas no tempo de equilíbrio (ER_e) foram de 27% para o ALE e de 18% para o alginato comercial. Os resultados deste trabalho orientarão estudos mais aprofundados sobre as condições ótimas de adsorção e dessorção de fósforo ao utilizar adsorventes compostos de ALE, visando no futuro o uso das esferas enriquecidas com fósforo como fonte secundária deste nutriente.

PALAVRAS-CHAVE: *Alginates-like exopolysaccharide*, lodo granular aeróbio, adsorção de fósforo, reator de batelada sequencial.

INTRODUÇÃO

O fósforo e o nitrogênio são importantes para a produção de alimentos e conseqüentemente para a manutenção da vida na Terra. Mais de 95% do produto da mineração de fósforo e 88% da amônia são destinados apenas para a produção de fertilizantes e suplementação animal (JASINSKI, 2018; APODACA, 2018). O nitrogênio e



30° CONGRESSO ABES 2019
Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental
Natal | RN - 16 a 19 de Junho



C E R T I F I C A D O

Certificamos que o(a) Sr(a)

Patrícia Dall

Participou do 30 CBESA, realizado em Natal, RN, de 16 a 19 de junho de 2019, como autor(a) de 1 trabalho técnicos listado abaixo.

Certificado No: 45A

Roberval Tavares de Souza
Presidente Nacional da Abes

Maria Geny Formiga de Farias
Presidente da ABES Seção Rio Grande do Norte

II-028 : Apresentação Oral

USO DE ESFERAS DE ALGINATO E DE BIOPOLÍMEROS EXTRAÍDOS DE LODO GRANULAR COMO MATERIAL ADSORVENTE NA REMOÇÃO DE FÓSFORO

ANEXO D – Artigo publicado nos anais do evento e apresentado no 3rd IWA Resource Recovery Conference 2019 (ISBN: 9788894470000).



Recovery of ALE (Alginate-like Exopolymer) from Aerobic Granular Sludge and Application as Phosphorus Adsorbent

P. Dall' Agnol⁺, N. Libardi⁺⁺, J.A. Xavier⁺⁺⁺, R.H.R. Da Costa^{****}

⁺Federal University of Santa Catarina, Sanitary and Environmental Engineering Department, Trindade University Campus, Delfino Conti Street., PO Box 476, Zip Code 88040-970, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil. patticia.dall@gmail.com, nelson.libardi@ufsc.br, jes_antunes@hotmail.com, rejane.costa@ufsc.br^{****}

Abstract: This work aims the recovery of ALE (alginate-like exopolymer) from aerobic granular sludge and its application as phosphorus adsorbent in liquid samples. The solution pH, adsorbent mass, temperature and initial phosphorous concentration were tested through the factorial experimental design to determine the best adsorption conditions. The ALE yield of 21% was recovered from aerobic granules. The highest phosphorus removal efficiency (72.8%) was achieved using solution pH of 8.0, initial phosphorus concentration of 100 mg/L and adsorbent mass of 0.158 g at 45 °C. The highest adsorption capacity (57.7 mg/g) was achieved using lower ALE beads mass (0.016 g).

Keywords: Alginate-like exopolysaccharide; aerobic granular sludge; phosphorus adsorption.

INTRODUCTION According to the circular economy concept, the recovery of value-added products is an interesting and sustainable alternative for the excess sludge produced in wastewater treatment plants (WWTP's). The use of sludge as adsorbent material (Li et al. 2018) and the recovery of alginate-like exopolysaccharides (ALE) from aerobic granular sludge have been proposed (Lin et al. 2010; Felz et al. 2016). ALE have similar characteristics compared to seaweed alginate, like the hydrogel behavior (Lin et al, 2010). Phosphorus is a necessary nutrient for plant and human growth and its mining rocks sources are becoming scarce. Meanwhile there is a huge availability of this nutrient in effluents like piggery waste, a potential source of nutrient recovery. So, this study aimed to use of ALE extracted from aerobic granular sludge to adsorb phosphorus from liquid samples, focusing on the evaluation of experimental conditions that increase the phosphorus removal efficiency and adsorbent capacity.

MATERIAL AND METHODS ALE was extracted from aerobic granular sludge discharged from a pilot-scale (1000 L) Granular Sequencing Batch Reactor (GSBR) fed with sanitary wastewater. The extraction method was adapted from Felz et al., (2016). Adsorption experiments were conducted in Erlenmeyer flasks with 40 mL of K₂HPO₄ solution, with reciprocal agitation in water bath, during 2 hours. The K₂HPO₄ initial concentration, adsorbent (alginate or ALE beads) mass, pH and temperature were tested in a 2⁴ full factorial design (four factors each, at two levels), according to the Table 1. The characterization of ALE as adsorbent material before and after adsorption tests was performed with scanning electron microscopy (SEM), dispersive energy spectroscopy (EDS) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

ANEXO E – Trabalho aprovado para apresentação oral no evento: THESSALONIKI 2020 - 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, com o título “Phosphorus biosorption using sludge waste: The role of ALE (alginate-like exopolysaccharide) recovered from aerobic granular sludge”.



Patricia Dall' Agnol <patricia.dall@gmail.com>

THESSALONIKI 2020 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management, 17-20 June 2020, Thessaloniki, Greece, www.thessaloniki2020.uest.gr; DECISION OF THE SCIENTIFIC COMMITTEE

Konstantinos Moustakas <konmoust@central.ntua.gr>

29 de janeiro de 2020 13:25

Para: nelson.libardi@gmail.com

Cc: patricia.dall@gmail.com, jes_antunes@hotmail.com, dudacoradinis@hotmail.com, rejanehcosta@gmail.com

We are pleased to announce that your abstract submitted for the **THESSALONIKI 2020 8th International Conference on Sustainable Solid Waste Management** with title “**Phosphorus biosorption using sludge waste: The role of ALE (alginate-like exopolymer) recovered from aerobic granular sludge**” has been accepted for **ORAL** presentation by the THESSALONIKI 2020 Scientific Committee. **500 abstracts** have already been received from all over the world.

We would kindly like to ask you to reply whether you accept or decline the invitation by **20th February 2020** so that we are able to release the draft Conference Programme early in March 2020. You are invited to submit your full manuscript until **30th April 2020**. Please use the **guidelines available at the conference website** for the **full paper submission**.

The Conference presentations will take place on **17th, 18th & 19th June 2020** and an **extensive technical tour/site visit** has been planned for **20th June 2020**. Please note that **all high quality papers of the conference (either presented orally or by poster)** will be published in one of the ten **collaborating Journals**.