



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

Amábile Cabral

**Recuperação de biopolímeros de lodo biológico e seu uso como bioissorvente de fósforo
de efluentes**

Florianópolis

2023

Amábile Cabral

Recuperação de biopolímeros de lodo biológico e seu uso como bioissorvente de fósforo de efluentes

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

Orientadora: Prof.(a) Rejane Helena Ribeiro da Costa, Dra.

Coorientador: Prof. Nelson Libardi Junior, Dr.

Florianópolis

Julho de 2023

Cabral, Amábile

Recuperação de biopolímeros de lodo biológico e seu uso como biossorvente de fósforo de efluentes / Amábile Cabral ; orientador, Rejane Helena Ribeiro da Costa, coorientador, Nelson Libardi Junior, 2023.

87 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Engenharia Ambiental. 2. Fósforo. 3. Recuperação de recursos. 4. Biossorvente. 5. Lodo biológico. I. da Costa, Rejane Helena Ribeiro. II. Junior, Nelson Libardi. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental. IV. Título.

Amábile Cabral

Recuperação de biopolímeros de lodo biológico e seu uso como biossorvente de fósforo de efluentes

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado, em 13 de julho de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Maria Eliza Nagel Hassemer, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Lorena Bittencourt Guimarães Thibau, Dr.(a)
Centro universitário do planalto de Araxá

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.



Alexandra Rodrigues Finotti
Coordenação do Programa de Pós-Graduação



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

Florianópolis, 2023

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos os colegas e amigos do LABEFLU, que compartilharam durante o tempo desta pesquisa muitas histórias, parcerias e ensinamentos, em especial aos meus orientadores, professora Rejane H. R. Costa, que me disponibilizou a oportunidade de participar desse projeto e sempre demonstrou preocupação, carinho e respeito durante todo o processo sob sua orientação, e ao professor Nelson Libardi Junior, que foi extremamente paciente e compreensivo em todas as fases da pesquisa e também nas diferentes fases da vida que passaram nestes anos.

Agradeço a minha família pelo suporte, particularmente minha mãe, Adiles M. Cardoso, pela sua presença, preocupação e amor incondicional na minha vida sempre.

Agradeço aos meus amigos Jorge E. Nunes, Rainara B. Aldebrand, Francielly da Rosa e Nathan P. A. V. Costa, que torceram por mim, vibraram a cada experimento que dava certo, encorajaram-me em todo o processo e me apoiaram emocionalmente. Agradeço ao apoio experimental da bolsista de iniciação científica Carolina Gommersbach.

Agradeço aos técnicos do Laboratório de Materiais (LABMAT), Laboratório de Engenharia Biológica (LiEB), Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), da Central de Análises do Departamento de Química e do Instituto SENAI de Tecnologia Ambiental de Blumenau, que deram suporte ou realizaram análises para a caracterização do bioissorvente durante os estudos, e também a todos do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFSC, que têm seu corpo docente e técnico comprometido com a qualidade e excelência do ensino. Em especial, agradeço ao Laboratório de Reúso das Águas (LARA) pela disponibilização de amostra de efluente de suinocultura para realização dos experimentos.

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

Por fim, agradeço a Deus, pela vida, saúde, por iluminar nossos caminhos e nos dar forças para continuar.

RESUMO

A recuperação de recursos a partir das estações de tratamento de efluentes (ETE) é uma estratégia promissora que inclui princípios que regem a economia circular, onde se agrega valor aos subprodutos gerados. Biopolímeros com característica de hidrogel (*alginate-like exopolymer-ALE*) podem ser recuperados do lodo biológico residual e serem utilizados em aplicações ambientais, como material adsorvente de nutrientes presentes em efluentes. O fósforo, como um nutriente importante e com crescente escassez, pode ser recuperado de efluentes por meio de processos de adsorção, para posterior uso como insumo na agricultura. Nesta ótica, este trabalho teve por objetivo o estudo da recuperação de ALE de lodo residual de processos aeróbios de tratamento de efluentes, e posterior aplicação como adsorvente de fósforo de efluente sintético e real. O trabalho foi delineado nas seguintes etapas: (1) avaliação da recuperação de biopolímeros de lodo ativado (LA) residual de uma ETE em escala real e de lodo granular aeróbio (LGA) de um reator em bateladas sequenciais piloto; (2) avaliação da mistura de ALE recuperado de LA e alginato de sódio para a melhoria de sua estrutura como adsorvente; (3) estudos de modelos cinéticos e de isotermas de adsorção utilizando efluente sintético; (4) avaliação da adsorção de fósforo utilizando efluente real da suinocultura; e (5) caracterização do bioadsorvente quanto ao seu potencial de aplicação como bioadsorvente na agricultura. O rendimento de recuperação de ALE do LA ($187 \pm 13 \text{ mg SV}_{\text{ALE}}/\text{gSV}_{\text{Lodo}}$) foi próximo ao obtido do LGA ($220 \pm 20 \text{ mg SV}_{\text{ALE}}/\text{gSV}_{\text{Lodo}}$). No lodo, há a presença de microrganismos relacionados à produção de biopolímeros e de enzimas extracelulares. A proporção de 2,5% de alginato (m/m) no bioadsorvente manteve sua integridade estrutural durante o ensaio de adsorção, que apresentou uma eficiência de remoção de fósforo de 53%. A condição ótima para realização da adsorção foi em pH 8, concentração inicial de fósforo no efluente sintético de 100 mgP/L e dose de bioadsorvente de 0,39 g/L (peso seco) (15 g/L peso úmido). O equilíbrio do processo de adsorção foi atingido após 10 minutos, o modelo de isoterma de Langmuir e o modelo cinético PPO foram os que apresentaram os melhores ajustes aos dados experimentais, resultando no q_{max} de 8,164 mg/gALE. Com efluente de suinocultura, observou-se capacidade de adsorção de 8,58 mg/gALE, eficiência de remoção de 78% utilizando 15 g/L de bioadsorvente. O adsorvente apresentou em sua composição substâncias húmicas ($663,6 \pm 51,7 \text{ mg/gSV}_{\text{ALE}}$) e ácido glucurônico ($482,3 \pm 97,2 \text{ mg/gSV}_{\text{ALE}}$), os quais em conjunto com elementos como o enxofre e o fósforo, indicam o potencial uso agrícola do ALE extraído de LA, de acordo com a legislação para aplicação de bioadsorventes na agricultura.

Palavras-chave: Fósforo; Lodo biológico; Bioadsorvente; Recuperação de recursos; Exopolímero do tipo alginato.

ABSTRACT

The resource recovery from Wastewater Treatment Plants (WWTP) is a promising strategy that includes circular economy principles, and that can add value to the process by-products. Biopolymers with hydrogel properties (alginate-like exopolymer-ALE) can be recovered from residual biological sludge and be used in environmental applications, such as adsorbent material for nutrients present in effluents. Phosphorus, as an important nutrient with increasing scarcity, can be recovered from effluents through adsorption processes, for later use as a nutrient input in agriculture. In this sense, this work aimed to study the recovery of ALE from residual sludge from aerobic processes of wastewater treatment, and subsequent application as a phosphorus adsorbent in synthetic and real effluent. The work comprised (1) the evaluation of biopolymer recovery from residual activated sludge from a full-scale Conventional Activated Sludge (CAS) WWTP and from aerobic granular sludge (AGS) from a pilot scale sequential batch reactor (SBR); (2) evaluation of ALE mixture recovered from CAS and alginate to improve its structure as an adsorbent; (3) studies of kinetic models and adsorption isotherms using synthetic effluent; (4) evaluation of phosphorus adsorption using real swine effluent and; (5) characterization of the adsorbent in terms of its potential application as a biosolid in agriculture. The ALE recovery yield from CAS (18.7%) was close to that obtained from AGS (22%). In the sludge, there are microorganisms correlated with the production of biopolymers and extracellular enzymes. The proportion of the ALE and alginate of 2.5% (w/w) was most adequate for adsorption. In this condition, the biosorbent showed a phosphorus removal efficiency of 53%, in addition to maintaining its structural integrity. The optimal condition for carrying out the adsorption was at pH 8, initial phosphorus concentration in the synthetic effluent of 100mgP/L, and adsorbent dose of 0.39g/L (dry weight) (15g/L wet weight). The Langmuir isotherm model and the PPO kinetic model best fitted to the experimental data, resulting in q_{\max} of 8,164 mg/gALE. With the use of swine effluent, a phosphorus removal efficiency of 78% was achieved with a dosage of 15 g/L of adsorbent. The adsorbent presented in its composition humic substances (663.6 ± 51.7 mg/gSV_{ALE}) and glucuronic acid (482.3 ± 97.2 mg/gSV_{ALE}), which together with elements such as sulfur and phosphorus, suggest to the ALE recovered from CAS the potential agricultural use, according to the legislation for the application of biosolids in agriculture.

Key-words: Phosphorus; Biological sludge; Biosorbent; Resource Recovery; Alginate-like exopolymer

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - ETE Convencional (A) e ETE Convencional acoplada a biorrefinaria (B).....	19
Figura 2 - Fluxograma do desenvolvimento das atividades deste trabalho.....	30
Figura 3 - Esquema simplificado da extração do ALE.....	32
Figura 4 - Aspecto das esferas antes da adsorção compostas por ALE (A), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 2,5% (m/v) (B), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 5% (m/v) (C), mistura de ALE com Alginato de sódio a 10% (m/v) (D), e pós-adsorção de esferas compostas de ALE (E), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 2,5% (m/v) (F), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 5% (m/v) (G), mistura de ALE com Alginato de sódio a 10% (m/v) (H).....	43
Figura 5 – Imagem aérea da ETE Insular com a localização dos pontos de coleta de lodo.....	44
Figura 6 - Aspecto das esferas compostas por ALE e Alginato de Sódio a 2,5% (v/v), extraídas do lodo do decantador secundário, antes (A) e depois (E) da adsorção; lodo adensado, antes (B) e depois (D) da adsorção; e lodo centrifugado, antes (C) e depois (F) da adsorção.....	46
Figura 7 - Diversidade microbiana em nível de filo para as amostras de lodo coletadas na ETE Insular.....	47
Figura 8 - Caracterização do ALE a partir das proteínas (BSA), substâncias húmicas, açúcares neutros (Glc) e ácido glucurônico (Glu).....	49
Figura 9 - Resultados do ensaio prévio de adsorção Eixo Y: %ER e Eixo X: parâmetro variável: pH 8 e 4 com C 100 mgP/L; D 0.39g/L; T25°C; parâmetro variável: D 3.95 e 0.39g/L com C 100mgP/L; pH 8; T25°C; e parâmetro variável: C 100 e 10mgP/L com pH 8; D 3,95g/L; T25°C.....	50
Figura 10 - Determinação do tempo de equilíbrio para o ensaio de adsorção.....	52
Figura 11 - Modelos cinéticos de adsorção aplicados ao ensaio realizado.....	54
Figura 12 - Ajuste dos modelos aplicados para isotermas nos dados experimentais aplicados a 25°C.....	55
Figura 13 - Ajuste dos modelos aplicados para isotermas nos dados experimentais aplicados a 35°C.....	56
Figura 14 - Ajuste dos modelos aplicados para isotermas nos dados experimentais aplicados a 45°C.....	56

Figura 15 - Concentração inicial e final de fósforo total do efluente de suinocultura, para 150 e 15 g/L de biossorvente.....	59
Figura 16 - Concentração inicial e final de DQO do efluente de suinocultura, para 150 e 15 g/L de biossorvente.....	60
Figura 17 - Concentração inicial e final de nitrogênio amoniacal do efluente de suinocultura, para 150 e 15 g/L de biossorvente.....	60
Figura 18 - Variação da concentração de fósforo total, nitrogênio amoniacal e DQO do efluente de suinocultura, para 150 g/L de biossorvente ao longo do ensaio de adsorção.	61
Figura 19 - Variação da concentração de fósforo total, nitrogênio amoniacal e DQO do efluente de suinocultura, para 15 g/L de biossorvente ao longo do ensaio de adsorção.	61
Figura 20 - Análise por FTIR das esferas biossorventes antes (linha roxa) e após (linha azul) do processo de adsorção.	63
Figura 21 – Imagens de MEV do biossorvente, em diferentes ampliações, antes do processo de adsorção: (A)1000x; (B)5000x; (C)10000x; (D)20000x; (E)40000x.....	64
Figura 22 – Análise de EDS do biossorvente antes (A) e após (B) o processo de adsorção de efluente de suinocultura.....	65
Figura 23 - Imagens de MEV do biossorvente, em diferentes ampliações, depois do processo de adsorção. Condição das esferas: pH=8; Concentração inicial de fósforo total de 100 mg/L e dose de esferas secas de 0,95 g/L: (F)1000x; (G)5000x; (H)10000x; (I)20000x; (J)40000x.....	65
Figura 24 - Esquema proposto de uso de biopolímeros como material adsorvente de fósforo e como material de liberação de nutrientes para a agricultura.	68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros operacionais do experimento prévio de adsorção para definição de mistura ALE e Alginato de Sódio	34
Tabela 2 - Delineamento experimental para determinação dos níveis das condições de adsorção.....	35
Tabela 3 - Modelos cinéticos não-lineares aplicados no experimento.....	36
Tabela 4 - Modelos de isotermas na forma não-linear a serem aplicados no experimento.....	37
Tabela 5- Rendimento das extrações de ALE de LGA e LA e comparação com resultados da literatura.....	41
Tabela 6 - Resultados do experimento prévio de adsorção utilizando diferentes proporções de mistura de alginato e ALE.....	42
Tabela 7 - Resultados obtidos para os 3 tipos de lodo testados.....	45
Tabela 8 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos.....	54
Tabela 9 - Parâmetros resultantes dos modelos de isotermas aplicados.....	57
Tabela 10 - Resultados de eficiência de remoção e de capacidade de adsorção de fósforo total utilizando 150 e 15 g/L de bioissorvente.....	59
Tabela 11 - Resultados dos parâmetros inorgânicos quantificados no bioissorvente antes e depois da adsorção, em comparação com Resolução CONAMA 498/2020 para produção e aplicação de bioossólidos em solo.....	66

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral.....	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	RECUPERAÇÃO DE RECURSOS DE EFLUENTES NO CONTEXTO DE ECONOMIA CIRCULAR	18
2.2	RECUPERAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS: Características e propriedades	20
2.3	RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO.....	21
2.4	EFLUENTE DA SUINOCULTURA	23
2.5	ADSORÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO.....	24
2.6	BIOPOLÍMEROS PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E APLICAÇÃO NA AGRICULTURA	27
3	METODOLOGIA.....	30
3.1	EXTRAÇÃO DE ALE DO LODO BIOLÓGICO.....	31
3.2	PREPARAÇÃO DAS ESFERAS BIOSSORVENTES DE ALE E ALGINATO	31
3.3	DETERMINAÇÃO DA MELHOR PROPORÇÃO DE ALE E ALGINATO NAS ESFERAS BIOSSORVENTES.....	33
3.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO	34
3.4.1	Definição das condições experimentais para adsorção de fósforo.....	35
3.4.2	Determinação do tempo de equilíbrio, modelos cinéticos e avaliação de isotermas	35
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO BIOSSORVENTE	38
3.5.1	Análises morfológicas, físico-químicas e microbiológicas.....	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	40
4.1	RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ALE	41

4.2	OBTENÇÃO DE PROPORÇÃO DE ALE E ALGINATO PARA AS ESFERAS BIOSSORVENTES DE FÓSFORO.....	42
4.3	AVALIAÇÃO DO TIPO DE LODO UTILIZADO PARA OS EXPERIMENTOS.....	
4.3.1	Avaliação da concentração de polissacarídeos e proteínas do ALE.....	48
4.4	ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM EFLUENTE SINTÉTICO	50
4.4.1	Avaliação dos parâmetros de adsorção.....	50
4.4.2	Determinação do tempo de equilíbrio e cinética da adsorção	52
4.4.3	Isotermas de adsorção	55
4.5	ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM EFLUENTE DA SUINOCULTURA	58
4.5.1	Caracterização do biossorvente e potencial de aplicação	62
5	CONCLUSÕES.....	69
5.1	RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	70
	REFERÊNCIAS.....	72

1 INTRODUÇÃO

A utilização em larga escala do fósforo como fertilizante contribui com a escassez de suas reservas minerais. Estimam-se que as reservas de fosfato possam se esgotar no próximo século, por isso, a Comissão Europeia, formada pelo Parlamento Europeu, Comitê Econômico e Social e o Comitê das Regiões, classificou o fosfato como uma matéria-prima crítica (CORDELL *et al.*, 2009; EGGLE *et al.*, 2016). Neste cenário, aumentam os estímulos ao aproveitamento dos resíduos e efluentes para a recuperação de nutrientes como o fósforo (BRASIL, 2016).

Dentre os principais efluentes com elevados teores de fósforo, destacam-se os dejetos suínos, os quais apresentam outros componentes poluentes como o nitrogênio e alguns metais, como o zinco e o cobre. De acordo com Montalvo *et al.* (2020), o efluente bruto da suinocultura pode conter teores de fósforo na ordem de 2700 mg Pt/L, enquanto a concentração média de fósforo em efluente doméstico é de 5 mg Pt/L (METCALF; EDDY, 2016). A biodigestão anaeróbia desses dejetos, apesar de remover grande parte da carga orgânica, é apenas uma etapa do processo de tratamento (OLIVEIRA; HIGARASHI, 2006), concentrando, no entanto, o teor de nutrientes, o que melhora a característica do efluente para utilização agrícola (OLIVER e NETO, 2008).

O processo de adsorção tem sido empregado como uma técnica promissora para remover e recuperar os nutrientes de efluentes diversos, entre eles o fósforo (WANG *et al.*, 2018). O fósforo adsorvido pode então ser reutilizado na agricultura, diminuindo a necessidade de fertilizantes provenientes das reservas minerais (EGGLE *et al.*, 2016).

Alguns materiais adsorventes provenientes de recursos naturais são chamados de biossorventes, sendo renováveis, podendo ser decompostos quando descartados, além de possuírem custo reduzido quando comparados aos adsorventes sintéticos (ABBAS *et al.*, 2014; EGGLE *et al.*, 2016). Os biossorventes, quando utilizados para remover nutrientes que se encontram em resíduos, agregam valor ao processo de adsorção pois podem ser reutilizados.

O lodo biológico gerado nos processos de tratamento de efluentes é uma fonte de biopolímeros que podem ser extraídos e reutilizados, seguindo os princípios da economia circular que considera a transformação de resíduos em produtos com valor agregado e de interesse econômico (PUYOL *et al.*, 2017; PELLIS *et al.*, 2021).

Neste contexto, o Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), vinculado ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS) da Universidade Federal de

Santa Catarina (UFSC), vem desenvolvendo pesquisas sobre o tema “recuperação de biopolímeros de lodos e sua utilização como material bioissorvente”. Citam-se os trabalhos de Guimarães (2017), cujo estudo enfatiza o forte potencial de bactérias acumuladoras de fósforo (*polyphosphate accumulating organisms* - PAO), de crescimento lento, para estimular a recuperação de exopolímeros de reatores com lodo granular aeróbio (LGA). Nesse estudo, o desenvolvimento de uma matriz complexa de macromoléculas e material inorgânico conferiu ao exopolímero extraído do LGA um comportamento típico de alginato, com características de um hidrogel. Nessa ótica, Schambeck *et al.* (2020b) quantificaram a produção, recuperação e utilização do exopolímero do tipo alginato (*alginate-like exopolymer* - ALE) extraído de LGA e de lodo proveniente de sistemas de lodos ativados (LA), onde foi verificado que a extração de ALE de LGA rendeu até 236 ± 27 mg_{ALE}/g_{lodo} e o LA até 187 ± 94 mg_{ALE}/g_{lodo}, e que o ALE extraído possuía características de hidrogel e outras propriedades relevantes para uso industrial.

Nos estudos de Ladnorg *et al.* (2019) verificou-se o uso de esferas de ALE como material bioissorvente para o azul de metileno, comparando-as com esferas de alginato de sódio, sendo obtido 69% de eficiência de remoção do corante pelas esferas de ALE, valor próximo ao obtido para as esferas de alginato (79%). Na sequência, Fortebraccio (2020) estudou o uso de esferas bioisorventes de ALE extraído de LGA e esferas de LGA e alginato de sódio, em ensaios de adsorção de efluente têxtil sintético, contendo corantes azo (*Remazol Black e Levafix Brilliant Red*). Os melhores resultados foram obtidos com as esferas de LGA e alginato de sódio, onde observou-se remoção de 80% do corante, no tempo de 60 minutos, usando pH 2,0 e concentração de corante de 150 mg/L. Em paralelo, Dall’Agnol (2020), estudou as esferas de ALE como bioissorvente de fósforo de efluente sintético. O bioissorvente apresentou potencial para adsorção de fósforo de amostras líquidas, no entanto, sofreu desintegração durante os experimentos, liberando para o meio reacional resíduos e aumentando os valores de alguns parâmetros de qualidade do efluente, como a demanda química de oxigênio (DQO), o nitrogênio amoniacal e o teor de sólidos.

Em vista desses resultados, para que este material seja considerado como um bioissorvente para remoção de fósforo e seu reaproveitamento como fonte deste nutriente em outras aplicações, notou-se a necessidade de estudos adicionais para: (a) melhorar a estabilidade estrutural do bioissorvente; e (b) determinar sua capacidade de adsorção utilizando efluentes reais; que constituem objetivos do presente trabalho de pesquisa.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Avaliar o potencial de biopolímeros extraídos de lodo biológico como bioissorvente de fósforo presente em efluentes, visando sua reutilização como fonte de nutrientes para aplicação agrícola.

1.1.2 Objetivos Específicos

Para atingir o objetivo geral da pesquisa, foram delineados os objetivos específicos, abrangendo estudos sobre:

- Avaliar o rendimento e as características de biopolímeros extraídos de lodo granular (LGA) produzido em reator piloto operado em bateladas sequenciais (RBS) e de lodo produzido em sistema de lodos ativados (LA) em escala real;
- Definir a proporção ótima da mistura de ALE e alginato de sódio para produzir um material bioissorvente, na forma de esferas, com estabilidade estrutural;
- Ajustar modelos teóricos cinéticos e isotermas de adsorção para as esferas do bioissorvente produzido (mistura ALE e alginato de sódio);
- Avaliar a capacidade máxima de adsorção das esferas do bioissorvente para remoção de fósforo presente em efluente de suinocultura;
- Avaliar o material pós-adsorção como fonte de fósforo e outros nutrientes, visando sua aplicação na agricultura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 RECUPERAÇÃO DE RECURSOS DE EFLUENTES NO CONTEXTO DE ECONOMIA CIRCULAR

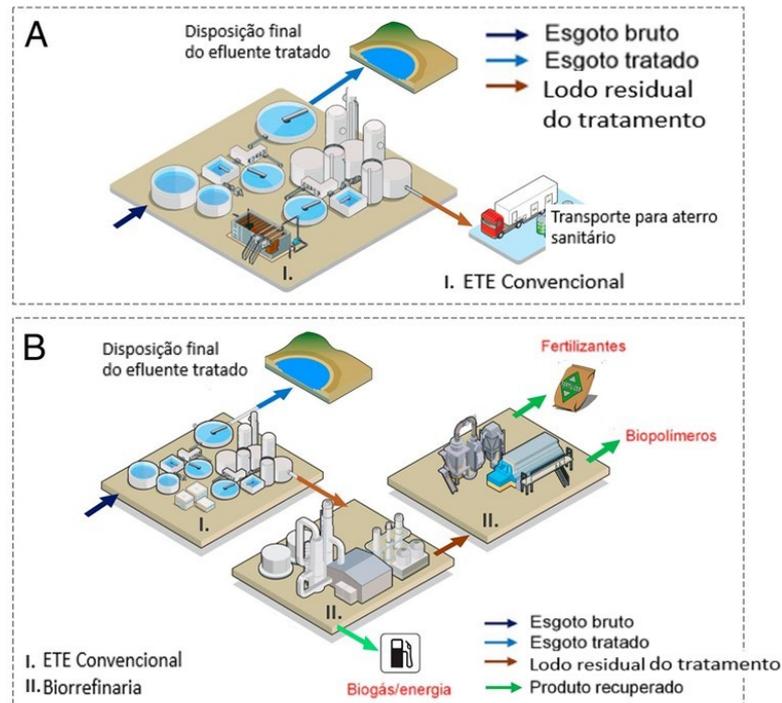
A substituição de matérias-primas não renováveis por fontes renováveis é um tema amplamente discutido na atualidade. Os resíduos gerados em diversos processos são recursos a serem recuperados, no sentido de resolver problemas ambientais emergentes (MOHAN *et al.*, 2016; PELLIS *et al.*, 2021). Como uma matéria-prima alternativa, os resíduos podem disponibilizar biomassa, materiais recicláveis e produtos químicos de interesse econômico (NIZAMI *et al.*, 2017). Nesse cenário, surge o conceito de biorrefinarias, onde resíduos, vistos como substâncias sem valor agregado que acarretam custos, podem ser fonte de matérias-primas renováveis (MOHAN *et al.*, 2016). Assim, as biorrefinarias auxiliam na transição da economia linear para a economia circular (NIZAMI *et al.*, 2017).

O lodo de esgoto proveniente de processos de tratamentos biológicos de efluentes é uma fonte de biomateriais a serem recuperados (LIN *et al.*, 2015; ZHANG; HU; LEE, 2016). A recuperação de recursos nas estações de tratamento de efluentes (ETE) reduz a quantidade de resíduo a ser tratado, diminui custos operacionais, agrega valor ao lodo produzido e promove o desenvolvimento do conceito de biorrefinaria por meio da recuperação de recursos (FENG *et al.* 2021).

No contexto de economia circular, as ETE surgem como um bom exemplo de biorrefinaria, e segundo Sam e Dulekgurgen (2015), constituem locais de obtenção de produtos com valor agregado e aplicações como recuperação de nutrientes, biogás e biopolímeros. Na Figura 1 é apresentado um esquema comparativo entre uma ETE convencional e uma ETE no conceito de biorrefinaria (WANG *et al.*, 2015).

Os produtos gerados pelas biorrefinarias dependem das características dos resíduos que nela são tratados. Além das ETE, os resíduos agroindustriais e resíduos sólidos orgânicos municipais podem gerar biocombustíveis e energia, entre outros materiais, quando o seu tratamento é realizado com o intuito de agregar valor ao produto final (NIZAMI *et al.*, 2017).

Figura 1 - ETE Convencional (A) e ETE Convencional acoplada a biorrefinaria (B).



Fonte: Adaptado Wang *et al.* 2015.

No Brasil, as estações de tratamento de esgoto já estão sendo reconhecidas como biorrefinarias. Há estudos do uso agrícola do lodo de esgoto por instituições como a Embrapa, o Instituto Agrônomo de Campinas (IAC) e as Companhias de Saneamento Básico dos Estados de São Paulo (SABESP) e do Paraná (SANEPAR), bem como, do Distrito Federal (CAESB) e da cidade de Jundiaí, SP (CSJ) (BITTENCOURT, S.; AISSÉ, M. M.; SERRAT, B. M., 2017), além de projetos de beneficiamento de biogás para produção de biometano para uso veicular. Na década de 80, houve a tentativa de implementação desse sistema nas ETE de Pinheiros e Leopoldina, e atualmente o projeto é aplicado na ETE de Franca, gerenciadas pela SABESP (MIKI, R. E., 2018), além de projetos como os encontrados nas ETE de Ibitiré (MG) e Ribeirão Preto (SP), que aproveitam o biogás, gerado no processo de tratamento do efluente na própria estação, para a secagem do lodo centrifugado e/ou geração de energia elétrica (BRASIL, 2017).

2.2 RECUPERAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS: CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES

Os polímeros sintéticos são em sua maioria produzidos a partir de produtos petroquímicos, não apresentando biodegradabilidade, ademais, como sua fonte não é renovável, faz-se necessário a produção de novos compostos biodegradáveis com potencial de suprir a demanda desses produtos (AVÉROUS; POLLET, 2012; MOHAN *et al.*, 2016). Assim, produtos provenientes de biomassa são considerados como possíveis substitutos dos polímeros sintéticos (ANDERSON; ISLAM; PRATHER, 2018).

A matriz de substâncias poliméricas extracelulares (*extracellular polymeric substances - EPS*) da biomassa do lodo é fonte de biopolímeros para diversos usos (FREITAS; TORRES; REIS, 2017). Os biomateriais recuperados do lodo biológico podem ser utilizados na produção de energia, bioplásticos, biopolímeros e materiais de construção, entre outros (SHI *et al.*, 2018).

O ALE (*alginate-like exopolymer*) é uma substância presente no EPS, com características de hidrogel, que pode ser extraído de biomassa de flocos ou de grânulos de processos biológicos de tratamento de efluentes (LIN *et al.*, 2010; LIN; SHARMA; VAN LOOSDRECHT, 2013; SCHAMBECK *et al.*, 2020b). Ele é o principal constituinte do EPS para a formação de gel e apresenta características semelhantes ao alginato, que é um polissacarídeo produzido por algas e bactérias (GUIMARÃES, 2017; LIN *et al.*, 2018). Este biopolímero possui cargas negativas, e quando em contato com cátions bivalentes resulta em uma solução viscosa em forma de hidrogel (REMMINGHORST; REHM, 2006), formado por polímeros hidrofílicos, com presença de poros e alta capacidade de absorção de água (BORTOLIN *et al.*, 2012; LEE; MOONEY, 2012). O método mais utilizado para preparação do hidrogel, a partir de uma solução aquosa de alginato, é a combinação com agentes iônicos reticulantes, como os cátions bivalentes de Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+} , sendo que o mais utilizado entre eles é o Ca^{2+} (PAWAR; EDGAR, 2012).

O alginato é composto principalmente de ácidos manurônicos (M) e gulurônicos (G) que podem variar, de acordo com sua fonte, na posição em sua estrutura, o que afeta as propriedades físicas do alginato e seus derivados (LEE; MOONEY, 2012). Possui propriedades espessantes, estabilizantes e gelificantes, possibilitando sua aplicação na

indústria de alimentos, papel, agricultura, impressão, cosméticos, têxtil, farmacêutica e médica (BORTOLIN *et al.*, 2012; HAY *et al.*, 2013; LEE; MOONEY, 2012).

Por apresentar características semelhantes ao alginato, o ALE também apresenta diversas aplicações industriais como material impermeabilizante à água e retardante de chamas de superfícies, assim como potencial bioissorvente de corantes e fósforo (DALL'AGNOL *et al.*, 2020; SCHAMBECK *et al.*, 2020a; KIM *et al.*, 2020; LADNORG *et al.*, 2019; LIN *et al.*, 2015). O ALE, recuperado do lodo de tratamento de efluentes, mostra-se um produto de grande valor agregado quando comparado a recuperação de biogás, bioplástico, fósforo e celulose nas ETE. As condições de mercado atuais favorecem a produção de ALE a partir de esgoto doméstico (VAN DER HOEK; FOOIJ; STRUKER, 2016), sua extração em escala comercial já é realizada na Holanda, onde o ALE é conhecido comercialmente como Kaumera[®] (KIM *et al.*, 2020).

No estudo e desenvolvimento de novos materiais, para utilização como adsorventes, deve-se considerar a eficiência de remoção (ER), viabilidade econômica, minimização de resíduos produzidos durante o processo, disponibilidade, toxicidade, acesso, capacidade de dessorção e regeneração do novo material (LIGHTFOOT; GEANKOPLIS, 1994; SAMADDER, 2015; SINGH *et al.*, 2018; YADAV *et al.*, 2018). Além desses parâmetros, é necessário avaliar também a capacidade de adsorção, seletividade, regenerabilidade, cinética e a compatibilidade do material utilizado com o adsorbato (KNAEBEL, 2011).

2.3 RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

O fósforo (P) é um recurso não renovável, essencial para a produção de alimentos. A distribuição heterogênea de P é um fator geopolítico problemático, sendo que o Marrocos detém mais de 77% dos recursos mundiais, e em conjunto com a China e os EUA, esses países apresentam dois terços da produção global. Cerca de 60% do total de fósforo utilizado na agricultura brasileira é importado e a dependência por fertilizantes à base de fósforo vai duplicar até 2050 (WITHERS *et al.*, 2018). A longo prazo haverá aumento na demanda, menor qualidade e maiores custos de produção, o que resultará no aumento do preço dos fertilizantes (COOPER; CARLIELL-MARQUET, 2013). Estima-se que os recursos minerais de fósforo se esgotem até o final do século 21 (CHRISTEL *et al.*, 2014). De acordo com Cordell *et al.* (2009), as reservas de fósforo podem ser exauridas nos próximos 50 a 100 anos devido ao seu excessivo uso como fertilizante na agricultura.

O uso de fertilizantes minerais influencia os ciclos biogeoquímicos de nutrientes, particularmente N e P, que quando não gerenciados são carreados e podem causar a eutrofização de ambientes aquáticos, assim, o fósforo se espalha no meio ambiente e seus depósitos não renováveis diminuem, tornando-os escassos (SVANBACK *et al.*, 2019).

A utilização do P é ineficiente, já que cerca de 80% do que é extraído de recursos não renováveis não são aproveitados. A maioria se perde em resíduos de alimentos, é carreada até águas subterrâneas e superficiais, se acumula no solo ou sedimentos. Porém, o uso eficiente de fósforo e sua reciclagem podem ser melhorados por meio da reutilização de resíduos animais, alimentares e humanos (CHEN; GRAEDEL, 2016; OTT; RECHBERGER, 2012).

O fósforo recuperado também pode ser colocado no mercado para competir com os fertilizantes químicos (HUKARI *et al.*, 2016), sendo que sua disponibilidade é um dos fatores para se tornar competitivo. Nesse aspecto, o fertilizante a base de fósforo pode ser produzido a partir de diferentes tipos de resíduos: resíduos municipais, agrícolas e alimentares (VANEECKHAUTE *et al.*, 2016).

Existe a possibilidade de recuperar o fósforo de resíduos por meio da digestão anaeróbia de esterco animal - produção de bioenergia e mineralização anaeróbia do nutriente no digestato (VANEECKHAUTE *et al.*, 2016). A biodigestão pode fechar o ciclo de nutrientes para produzir substitutos de fertilizantes (VANEECKHAUTE *et al.*, 2013).

Igualmente, a compostagem e a incineração da biomassa proveniente dos resíduos são citadas como viáveis para recuperação de nutrientes (BIAN *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2019), além disso, o lodo proveniente do tratamento de efluentes e suas cinzas podem ser uma boa fonte de fósforo para acrescentar na composição de formulações de fertilizantes (CHOJNACKA; MOUSTAKAS; WITEK-KROWIAK, 2019).

É possível recuperar esses nutrientes por processos de adsorção. Os adsorventes comumente utilizados para remoção de fósforo são: óxidos/hidróxidos metálicos, adsorventes a base de minerais carbonatados, minerais argilosos, zeólitas, biocarvões, polímeros, resíduos de construção e de demolição e materiais biológicos e membranas filtrantes (BACELO *et al.*, 2020; COSTA *et al.*, 2019; METCALF; EDDY, 2015; REIS *et al.*, 2020). Em particular, o lodo ativado (LA) e o lodo granular aeróbio (LGA) disponibilizam um exopolímero (ALE) com características de biossorvente capaz de adsorver nutrientes como o fósforo, para posterior aplicação como fertilizante na agricultura (DALL'AGNOL, 2020; SCHAMBECK *et al.* 2020a).

A recuperação de fósforo de efluentes vem sendo reportada utilizando diferentes métodos, como a cristalização da estruvita, uso direto do lodo, ou processos termoquímicos. Li *et al.* (2020; 2021) ressaltam que a implementação em escala real ainda é um desafio devido à eficiência, custos e riscos ambientais.

O fator econômico é um dos principais pontos que dificulta a implementação da recuperação de fósforo, pois a extração a partir da rocha fosfática ainda é barata (BAHGAT *et al.*, 2023). Para a recuperação de fósforo das águas residuárias, em grande escala, têm-se estimados valores que podem iniciar em €2/kgP e serem superiores a €10/kgP (EGLE *et al.*, 2016; MOLINOS-SENANTE *et al.*, 2011), enquanto o valor do fósforo na rocha fosfática é inferior a €1/KgP (BAHGAT *et al.*, 2023). Entretanto, Dai *et al.* (2020) pontuam que a recuperação de fósforo evita o lançamento deste nutriente em corpos hídricos e reduz a exploração de rochas fosfáticas, reduzindo o impacto ambiental. Além disso, em linha com o conceito de economia circular, o fósforo recuperado pode ser utilizado para outros fins como nutriente para agricultura.

2.4 EFLUENTE DA SUINOCULTURA

A suinocultura corresponde a 28,38% da produção agropecuária brasileira e a 40,28% das exportações do País (ABPA, 2018; ABCS SEBRAE, 2016). No Estado de Santa Catarina, em 2020, a suinocultura superou o valor da produção de frangos pela primeira vez em 20 anos, e atualmente é a principal atividade agrônômica do Estado. A produção de suínos se tornou responsável por 19,2% do valor bruto de produção (VBP) catarinense, alcançando um valor de R\$ 6,47 bilhões. As receitas geradas pela cadeia produtiva, na fase de criação dos animais, foram 35% maiores do que em 2018 (EPAGRI, 2020).

Apesar de toda essa contribuição econômica, a suinocultura é uma atividade que gera resíduos com elevado potencial poluidor demandando tratamento adequado. De fato, a produção tem mudado nas últimas décadas, deixando de ser sistema de criação extensiva, tornando-se sistemas de produção com confinamento intensivo, e assim concentrando os resíduos gerados nas propriedades. As diversas propriedades no Estado de Santa Catarina caracterizam uma fonte de poluição difusa (RESENDE *et al.*, 2012).

Os processos para tratamento de dejetos suínos geralmente são constituídos por sistemas anaeróbios (biodigestores, reator UASB, lagoas de decantação, lagoas anaeróbias) e/ou sistemas aeróbios (lagoa facultativa aeróbia e lagoa de maturação) e pós-tratamento (lagoas com plantas macrófitas; filtro de pedras; reservatórios de estabilização) (VELHO *et al.*, 2012; ARAÚJO *et al.*, 2012; MOHEDANO *et al.*, 2012).

A digestão anaeróbia é uma tecnologia intensamente estudada e aplicada para o tratamento de dejetos suínos (AMARAL *et al.*, 2016, DA SILVA *et al.*, 2019), porém, sua eficiência pode não ser suficiente para alcançar os padrões da legislação ambiental para lançamento em corpos receptores. Os dejetos suínos, após seu tratamento por biodigestor anaeróbio, ainda podem conter 8.758 mg/L de demanda química de oxigênio (DQO), 1.492 mg/L de demanda bioquímica de oxigênio (DBO), 1.159 mg/L de nitrogênio amoniacal (N-NH₄) e 215 mg/L de fósforo total (Pt) (MOHEDANO *et al.*, 2012).

Em estudos com sistema de lagoas e reservatórios de estabilização, observou-se remoção de fósforo total em cerca de 80%, no entanto, o efluente final ainda apresentou concentrações entre 100 e 120 mg Pt/L, necessitando um pós-tratamento para que possa ser lançado nos corpos receptores sem prejuízo ao meio ambiente (ARAÚJO *et al.*, 2012; VELHO *et al.*, 2012),

2.5 ADSORÇÃO PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO

A adsorção é referenciada como uma das técnicas com maior potencial para ser utilizada na remoção de poluentes e recuperação de nutriente, quando comparada a outros processos, devido a sua simplicidade, baixo custo, sustentabilidade e possibilidade de reutilização do adsorvente (WEI *et al.* 2015; LADNORG *et al.* 2019).

A adsorção é um fenômeno de interações físico-químicas de superfície em que o adsorbato é transferido da fase fluída (líquida ou gás) para o adsorvente, normalmente em fase sólida. Os processos de adsorção podem ser classificados como físicos e químicos, sendo que nos processos físicos (fisissorção) ligações intermoleculares fracas entre adsorvente e adsorbato são estabelecidas (pontes de van der Waals), e nos processos químicos (quimissorção) são estabelecidas ligações interatômicas fortes entre adsorvente e adsorbato (ligação covalentes) (WORCH, 2012).

Algumas características tanto do adsorvente quanto do adsorbato podem influenciar a eficiência do processo de adsorção. No caso do adsorvente, a área superficial, porosidade, densidade, hidrofobicidade e grupos funcionais exercem grande influência e, no caso do adsorbato, a sua polaridade, solubilidade e tamanho das moléculas são fatores intervenientes diretos no processo de adsorção (COONEY, 1998).

Esta técnica já tem sido reportada como uma das mais eficientes para a recuperação de fósforo de efluentes ricos neste nutriente (BACELO *et al.*, 2020; KUMAR *et al.*, 2019, SINGH *et al.*, 2018). A maior parte dos estudos sobre adsorção de fósforo é realizada utilizando efluente sintético, com concentrações variando entre 10 a 1000 mg/L. A recuperação de fósforo utilizando vários adsorventes vem sendo reportada, embora sua aplicação em escala real ainda seja incipiente (CHRISPIM *et al.*, 2019; DOS REIS *et al.*, 2020b, 2020a).

A relação entre adsorvente e adsorbato pode ser explicada pelas isotermas, que são obtidas para o cálculo da capacidade de adsorção em condições fixas de equilíbrio de adsorção e temperatura. Os modelos de isotermas mais reportados na literatura são os de Langmuir, Freundlich, Sips e Redlich-Peterson. Através das isotermas é possível obter informações relevantes como os mecanismos de interação, propriedades dos adsorventes, estimar o quanto pode ser adsorvido bem como determinar a afinidade entre adsorvente e adsorbato (AL-GHOUTI; DA'ANA., 2020; BENI; ESMAEILI, 2020).

O modelo de isoterma de Langmuir (LANGMUIR, 1918) é um modelo empírico utilizado quando são consideradas superfícies homogêneas e planas e é o mais utilizado. A teoria da isoterma de Langmuir baseia-se nas seguintes premissas: (a) a adsorção ocorre em sítios de ligação específicos da superfície do adsorvente em que apenas uma molécula de adsorbato pode se ligar; (b) o modelo considera que todos os sítios de ligação possuem a mesma entalpia e, por isso, há uma homogeneidade energética; (c) não há interação entre moléculas adjacentes; (d) a interação de adsorvente e adsorbato envolve a formação de uma monocamada de soluto sobre a superfície do adsorbato.

Conforme Devi e Saroha (2017), a isoterma de Langmuir é um dos melhores modelos para descrever o processo de adsorção de fósforo utilizando lodo de ETE, com valores de capacidade de adsorção variando de 20-90 mg/g. Embora seja um modelo utilizado para a comparação de diferentes adsorventes, possui limitações quando utilizado em processos de adsorção utilizando materiais residuais, já que é um modelo que considera homogeneidade e,

biossorventes são, em geral, altamente heterogêneos devido sua natureza residual (AL-GHOUTI; DA'ANA., 2020; BENI; ESMAEILI, 2020).

O modelo de isoterma de Freundlich (FREUNDLICH, 1906) é outro modelo empírico considerado para superfícies heterogêneas e não governado pela formação de monocamada, como no caso da isoterma de Langmuir. Neste caso, as moléculas de soluto possuem diferentes afinidades pelos sítios de ligação, bem como uma distribuição desigual das energias de ligação (AL-GHOUTI; DA'ANA., 2020).

A combinação de aspectos das isotermas de Langmuir e de Freundlich dá origem ao modelo de Sips (SIPS, 1948), também conhecido como modelos Langmuir-Freundlich. Este modelo considera a adsorção em monocamada em superfícies heterogêneas com distribuição assimétrica das energias. Ele teoricamente soluciona os problemas de concentrações elevadas encontrados no modelo de Freundlich (AL-GHOUTI; DA'ANA., 2020). A isoterma de Redlich-Peterson (REDLICH; PETERSON, 1959) é um modelo de 3 parâmetros, adequada para interpretar amplo espectro de concentrações testadas e mecanismos de adsorção tanto em superfícies homogêneas quanto heterogêneas (AL-GHOUTI; DA'ANA., 2020).

A cinética de adsorção é definida como a taxa de remoção de soluto da fase líquida, envolvendo fenômenos de transferências de massa, sendo o principal parâmetro para o dimensionamento, otimização e controle dos processos de adsorção. Para a análise da cinética de adsorção, vários modelos foram desenvolvidos, que podem ser classificados de maneira geral em modelos de adsorção por reação e por difusão (VIEGAS *et al.*, 2014). Os modelos de Pseudo-primeira ordem (PPO) (LAGERGREN, 1898), Pseudo-segunda ordem (PSO) (HO; MCKAY, 1998), Elovich (BENI; ESMAEILI, 2020) e Weber e Morris (WEBER; MORRIS, 1963) são amplamente utilizados, e consideram que o processo se dá exclusivamente pela adsorção do soluto pelo adsorvente, sendo que fenômenos de difusão intra-partícula são desconsiderados. O modelo de PPO considera a velocidade de remoção do soluto proporcional ao número de sítios ativos do adsorvente, enquanto o modelo de PSO considera que cada molécula de soluto ocupa dois sítios de ligação. O modelo de Elovich considera um processo de adsorção em duas etapas, sendo uma rápida e outra lenta. Ao contrário dos outros modelos, o modelo de Weber e Morris considera a difusão intra-partícula, este e outros modelos, como o modelo de Boyd, pertence à classe dos modelos de 3 fases em que a difusão intra-partícula e a resistência à camada líquida são aspectos considerados.

Os parâmetros termodinâmicos permitem determinar estimativas do processo de adsorção, indicando se o processo é espontâneo, e se trata de um processo de adsorção física, química ou ambos (NASCIMENTO *et al.* 2014). Os parâmetros termodinâmicos avaliados são a variação da energia livre de Gibbs (ΔG°), variação da entalpia (ΔH) e variação da entropia (ΔS). Em processos de adsorção espontâneos, o parâmetro ΔG° é negativo sendo que o aumento da temperatura resulta no aumento dos valores de ΔG° . Valores positivos de ΔH° indicam reações endotérmicas, sendo que valores abaixo de 80 kJ mol^{-1} indicam fenômenos físicos de adsorção. Já valores positivos de ΔS indicam processos endotérmicos, em que mecanismos dissociativos estão envolvidos. A adsorção de fósforo tem sido reportada como processo endotérmico, em que o aumento de temperatura aumenta a transferência de massa. Estas afirmações têm aplicação prática no dimensionamento de processos de aumento de escala para adsorção (KUMAR *et al.*, 2019).

Dall'Agnoll *et al.* (2019) utilizaram esferas de ALE, obtendo eficiências de remoção de 49,54%, sendo o valor superior ao obtido utilizando esferas de alginato ($36,78 \pm 2.10\%$). Os autores verificaram, através de planejamento fatorial dos experimentos, que os principais parâmetros que interferem na adsorção de fósforo por esferas de ALE foram o pH e a dosagem de esferas de ALE. Apesar dos valores promissores de eficiências de remoção, os autores constataram que as esferas se desintegram, principalmente após processos de dessorção, o que inviabilizou o reuso do adsorvente.

2.6 BIOPOLÍMEROS PARA RECUPERAÇÃO DE FÓSFORO E APLICAÇÃO NA AGRICULTURA

A valorização de resíduos para o desenvolvimento de novos fertilizantes envolve investigações de seu desempenho em sistema real, realização de análises químicas do solo, resposta do cultivo à utilização do fertilizante e sua eficiência comparada com os produtos comerciais de referência (SIGURNJAK *et al.*, 2016; VANEECKHAUTE *et al.*, 2016).

A incorporação de novas tecnologias que utilizam uma base de matéria-prima renovável possui limitações para sua adequação à grande escala adotada em instalações de produção de fertilizantes. As instalações industriais requerem grande quantidade de matéria-prima bem como sua padronização. Fertilizantes à base de fósforo utilizam cerca de 60 toneladas de matéria-prima padronizada por hora (CHOJNACKA; MOUSTAKAS; WITEK-KROWIAK, 2019).

A construção de instalações de pequena escala, no local de geração de resíduos, é uma solução prática para a implementação de tecnologias baseadas em matérias-primas de base biológica. A utilização local dos resíduos de biomassa resolveria as dificuldades de coleta e transporte, pois os resíduos biológicos podem sofrer transformações durante esses processos, como a decomposição anaeróbia que causa emissão de odores e perigo sanitário (CHOJNACKA; MOUSTAKAS; WITEK-KROWIAK, 2019). Isso permite seu manejo adequado para obter energia ou materiais, incluindo fertilizantes de boa qualidade (CIESIELCZUK *et al.*, 2018).

Assim, alguns fatores como políticas nacionais, subsídios, criação de infraestrutura para coleta, manuseio, armazenamento e distribuição, são citados para convencer os agricultores a utilizar fertilizantes produzidos a partir de recursos renováveis (WANG *et al.*, 2018). Em um estudo realizado com agricultores em países europeus, foram indicados como principais fatores a alta disponibilidade do produto e o preço, levados em consideração para a substituição dos fertilizantes químicos para biológicos (biofertilizantes), que devem representar até 45% do valor pago pelos fertilizantes químicos (TUR-CARDONA *et al.*, 2018).

Biopolímeros têm sido reportados como materiais com propriedades interessantes como a adsorção e posterior liberação de fósforo como nutriente a ser utilizado em agricultura de precisão. Biopolímeros são adsorventes biodegradáveis, possuem elevada retenção de água, possuem micronutrientes disponíveis, além do fósforo, que podem atuar como estimulantes de crescimento vegetal. Sendo assim, possuem potencial de aplicação não somente como adsorvente, mas também como um material pós-adsorção para aplicação em agricultura como fonte alternativa de fósforo (MIKULA *et al.*, 2020). Na agricultura de alta precisão, os biopolímeros que possuem características de hidrogel podem ser utilizados como fertilizantes de liberação controlada. Como possuem elevado teor de umidade, a presença de polissacarídeos e proteínas em sua estrutura aumenta a biodisponibilidade dos micronutrientes para absorção pelos vegetais (PELLIS *et al.*, 2021; MIKULA *et al.*, 2020).

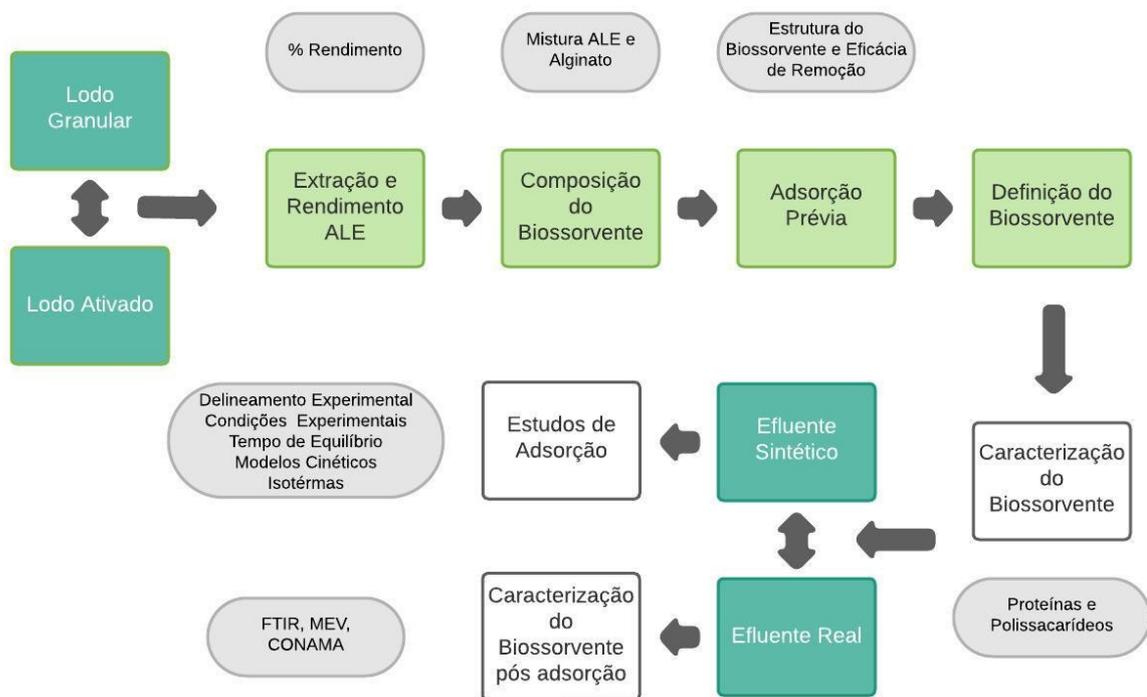
O uso do ALE extraído do lodo residual de plantas de tratamento pode trazer muitos benefícios, no entanto deve-se observar a legislação brasileira específica para a produção e aplicação de biossólidos em solos, de acordo com o Conselho Nacional do Meio Ambiente (Resolução CONAMA 498/2020).

Sendo assim, a implementação do uso de biopolímeros extraídos de lodo residual de ETE como material adsorvente de fósforo, para seu posterior uso como fonte alternativa deste nutriente para agricultura, necessita de investigação mais aprofundada que permita dar subsídios para sua aplicação real.

3 METODOLOGIA

A parte experimental da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU) e no Laboratório Integrado de Meio Ambiente (LIMA), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (ENS), da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), em Florianópolis, tendo como objetivo o estudo do ALE como material biossorvente na forma de esferas, obtido a partir de lodo descartado de reator operado em bateladas sequenciais (RBS) com lodo granular aeróbio (LGA), em escala piloto, e de lodo residual da Estação de Tratamento de Efluentes Insular de Florianópolis, que utiliza o processo de lodos ativados. Um fluxograma com as principais etapas da pesquisa está apresentado na Figura 2.

Figura 2 - Fluxograma do desenvolvimento das atividades deste trabalho.



Fonte: o autor.

3.1 EXTRAÇÃO DE ALE DO LODO BIOLÓGICO

O procedimento de extração do ALE do lodo biológico foi adaptado da metodologia proposta por Felz *et al.* (2016), que consiste em uma maior obtenção de EPS e ALE com o aumento proporcional em 5 vezes em termos da massa de reagentes, lodo e volume de água especificados na metodologia original (DALL'AGNOL, 2020). Iniciou-se com a centrifugação da amostra de licor misto a 2.150 g por 30 min (KASVI, K14-4000, BR), para aumentar a concentração de sólidos na amostra. Após a centrifugação, o sedimento foi transferido para frascos Erlenmeyer de 250 mL para extração alcalina com Na_2CO_3 a 80°C e agitado por 35 min a 400 rpm. Uma nova centrifugação foi realizada a 2.150 g por 25 minutos para separar o EPS na fração sobrenadante. A partir do EPS, extraiu-se o ALE por adição de HCl 1M ao pH final de $2,2 \pm 0,05$ com a amostra sendo agitada a aproximadamente 100 rpm, centrifugando novamente a amostra e então o ALE era recuperado em forma de *pellet*.

O rendimento de extração de ALE do LGA e do LA foi calculado com base nas análises de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV), realizadas em triplicatas (APHA, 2017; Felz *et al.*, 2016), de acordo com a Equação 1, em que η corresponde ao rendimento (%); SV_{ALE} corresponde aos SV da amostra de ALE (mg/L) e SV_{LODO} corresponde aos SV da amostra de lodo centrifugado (mg/L).

$$\eta = \frac{SV_{\text{ALE}}}{SV_{\text{LODO}}} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

3.2 PREPARAÇÃO DAS ESFERAS BIOSORVENTES DE ALE E ALGINATO

O processo de preparação das esferas biossorventes de ALE consistiu inicialmente no ajuste do pH do *pellet* previamente obtido no processo de extração para 8,5, utilizando uma solução de 0,5M de NaOH (10 g de NaOH solubilizados em 500 mL de água ultrapura). Em seguida, o ALE era gotejado utilizando uma pipeta Pasteur para a formação das esferas de ALE, em uma solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) de 12,5% (m/v), seguindo o protocolo descrito por Felz *et al.* (2016), preparada solubilizando 16,5 g de CaCl_2 em 500 mL de água ultrapura, em agitação lenta. Na Figura 3 é apresentado um esquema simplificado da extração até a reticulação do ALE.

Figura 3 - Esquema simplificado da extração do ALE.



Fonte: o autor.

Para a preparação das esferas de alginato de sódio, utilizou-se uma solução viscosa de alginato a 1% (m/v) (5g de alginato de sódio ($C_6H_7O_6Na$) dissolvida em 500 mL de água ultrapura), gotejada utilizando uma bureta em uma solução de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) de 2,5% (m/v), solubilizando 16,5 g de $CaCl_2$ em 500 ml de água ultrapura, em agitação lenta (KIM; LEE, 1992; MAHMOOD *et al.*, 2015).

Após a formação, as esferas permanecem 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 eram mantidas submersas em água deionizada por 5 min, em seguida, lavadas novamente antes de sua utilização (JUNG *et al.*, 2016).

3.3 DETERMINAÇÃO DA MELHOR PROPORÇÃO DE ALE E ALGINATO NAS ESFERAS BIOSORVENTES

A formação das esferas biosorventes da mistura de ALE e da solução de alginato de sódio a 1% (m/v) foi estudada em três proporções: 2,5%, 5% e 10% da solução de alginato em relação a massa de ALE(g). Tais proporções foram obtidas a partir das misturas de 0,375g da solução de alginato em 14,625g de ALE; 0,750g da solução de alginato em 14,250g de ALE e 1,5g da solução de alginato em 13,5g de ALE, respectivamente. A homogeneização da mistura foi realizada de maneira lenta, manual, com bastão de vidro.

O experimento prévio de adsorção de bancada foi realizado em leito móvel, com agitação constante das esferas em contato com a solução sintética de fósforo (KH_2PO_4) em um banho termostático agitado (MARQ LABOR, BM/DR, Brasil), operado a 133 rpm durante um tempo fixado de 90 min a 25°C, seguindo o proposto por Dall’Agnol *et al.* (2020).

O efluente sintético de fósforo utilizado no experimento preliminar de adsorção foi obtido pela diluição de uma solução sintética padrão (100 mgP/L) contendo 0,5617 g de fosfato de potássio (KH_2PO_4) após secagem em estufa a 105°C por 24h e solubilizado em 1 L de água ultrapura.

Após a adsorção, as amostras foram centrifugadas (KASVI, K14-4000, BR) com rotação de 2.150 g por 2 min. A análise para verificar qual proporção de mistura era a mais adequada para dar continuidade a pesquisa se deu a partir das análises de remoção do fósforo total (Pt) e da demanda química de oxigênio (DQO) realizadas para o sobrenadante das amostras. Essa verificação é importante visto que Dall’Agnol *et al.* (2020) observaram que os valores de DQO aumentaram no efluente após o processo de adsorção pelo biossorvente formado integralmente de ALE, o que diminui a qualidade do efluente tratado.

A concentração de fósforo total foi determinada pelo método colorimétrico do ácido vanadomolibdosfosfórico descrito no *Standard Methods* (APHA, 2017), e a DQO foi determinada pelo método colorimétrico - Método 508, descrito no *Standard Methods* (APHA, 2017). Para leitura das amostras foi utilizado espectrofotômetro da marca HACH, modelo DR3900.

A eficiência de remoção de fósforo da solução sintética do experimento prévio ER (%) para cada uma das amostras, é apresentada na Equação 2, e foi calculada com base nas análises de fósforo total, considerando a concentração inicial da solução C_0 (mgP/L) e a concentração final C_f (mgP/L) medida após o experimento.

$$ER = \frac{C_0 - C_f}{C_0} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

A DQO inicial do efluente sintético foi comparada à DQO das amostras após o ensaio de adsorção, para verificar se houve acréscimo na concentração desse parâmetro, ou seja, se o bioissorvente aumenta a DQO do efluente. Na Tabela 1, estão listados os parâmetros operacionais do experimento prévio de adsorção para a definição de mistura de ALE e alginato de sódio, para formação do bioissorvente.

Tabela 1 - Parâmetros operacionais do experimento prévio de adsorção para definição de mistura ALE e Alginato de Sódio

Parâmetros operacionais	Valores Aplicados
Volume de Solução (mL)	50
pH da solução	8,9
Concentração inicial do adsorbato (mgP/L)	131±11
DQO inicial do adsorbato (mgO ₂ /L)	34±4
Condição de uso do bioissorvente	Úmida
Concentração de CaCl ₂ para reticulação das esferas (%)	12,5
Massa úmida de bioissorvente (g)	2,5
Tempo de contato (min)	90
Agitação constante (rpm)	133
Temperatura (°C)	25
Número de pontos amostrais	1
Volume coletado por amostra (mL)	10
Número de réplicas	3

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

Os estudos de adsorção foram realizados após os experimentos prévios para verificar qual a proporção de ALE e alginato na composição do bioissorvente que resulta em aumento de adsorção de P e menor liberação de resíduos para o meio reacional.

Os ensaios foram aplicados inicialmente no processo de adsorção com efluente sintético, para verificar o comportamento do adsorvente, sua interação com o adsorbato, qual o mecanismo que ocorre na adsorção, e após, foram repetidas as condições ótimas para o ensaio de adsorção com efluente real, de suinocultura.

3.4.1 Definição das condições experimentais para adsorção de fósforo

Os parâmetros pH (4,0 e 8,0), concentração seca de esferas de bioissorvente (0,39 e 3,95 g/L) e concentração inicial de P (10 e 100 mg/L) foram testadas quanto à sua influência sobre a capacidade de adsorção (q , mgP/gALE). Os experimentos foram realizados usando o delineamento *one-at-a-time*, ou seja, fixando-se dois parâmetros e variando um por vez, em dois níveis. As condições experimentais são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 - Delineamento experimental para determinação dos níveis das condições de adsorção.

Experimento	pH	Concentração de bioissorvente (g/L)	Concentração inicial de P (mg/L)
1	8,0	3,95	100
	4,0	3,95	100
2	8,0	3,95	100
	8,0	0,39	100
3	8,0	0,39	100
	8,0	0,39	10

3.4.2 Determinação do tempo de equilíbrio, modelos cinéticos e avaliação de isotermas

Os experimentos de adsorção foram realizados utilizando solução de KH_2PO_4 nas diluições desejadas a partir de uma solução estoque (100 mgP/L), em batelada, com leito móvel, em frascos Erlenmeyer de 250 mL, sendo mantidos a temperatura de 25°C e agitação em banho termostático agitado (MARQ LABOR, BM/DR, Brasil) operado a 133 rpm.

A capacidade de adsorção no equilíbrio foi calculada de acordo com a equação 3, sendo que C_0 e C_t se referem às concentrações inicial e final de fósforo da amostra (mgP/L), W se refere à concentração de adsorbato (mg/L) e V se refere ao volume da solução sintética de fósforo (mL).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_t)}{W} \times V \quad \text{Equação 3}$$

A determinação do tempo de equilíbrio tem por objetivo verificar o comportamento do adsorvente e estabelecer o momento em que o processo de adsorção chega no equilíbrio. Tal experimento ocorreu em um período de 720 min, com o efluente sintético em contato com as esferas, como o descrito no tópico 3.5, em experimento de batelada em leito móvel. O ensaio ocorreu nas condições ótimas verificadas no experimento anterior, apresentado no item 3.6.1.

Com esse ensaio, pode-se realizar a verificação de modelos cinéticos lineares e não lineares para a adsorção, que mostra como ocorre a interação entre o adsorvente e o adsorbato no equilíbrio, e a velocidade da reação de adsorção (MOUSSOUT *et al.*, 2018). A verificação dos modelos foi realizada com o auxílio do programa Statistica® 8.0. Os modelos cinéticos não-lineares de pseudo primeira ordem (PPO) e pseudo segunda ordem (PSO) e Elovich foram testados, representados pelas equações apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Modelos cinéticos não-lineares aplicados no experimento.

Modelo cinético	Equação não-linear
Pseudo primeira ordem	$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t})$
Pseudo segunda ordem	$q_t = \frac{K_2 q_e^2 t}{1 + K_2 q_e t}$
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln (1 + \alpha \beta t)$

Após a determinação do tempo de equilíbrio, as isotermas foram obtidas a partir de experimentos com 10 valores diferentes de concentrações da solução sintética de fósforo, testadas em três temperaturas distintas, mantendo constante o pH e a dose de esferas nas condições definidas como ótimas no item 3.6.1. Para cada concentração inicial, é possível realizar o ajuste do modelo utilizando o programa Origin®. As isotermas de Langmuir, Freundlich, Redlich-Peterson e Sips estão representadas em sua forma não linear na Tabela 4:

Tabela 4 - Modelos de isotermas na forma não-linear a serem aplicados no experimento

Isoterma	Equação não-linear
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^b}$
Sips	$q_e = \frac{K_S C_e^{\beta_S}}{1 + a_S C_e^{\beta_S}}$

3.4.3 Ensaios de adsorção com efluente real

Dejetos suínos foram utilizados nos experimentos com efluente real, coletados de um biodigestor anaeróbio, instalado em uma propriedade rural localizada no município de Jaguaruna, Santa Catarina. O efluente foi coletado e mantido congelado até seu uso nos experimentos.

No estudo de Araújo *et al.* (2012), o efluente bruto da suinocultura apresentou concentração elevada de fósforo total (300 a 400 mg Pt/L) e após o tratamento em sistema de lagoas, foram obtidos valores em torno de 100-120 mg Pt/L, adequados para o processo de adsorção (CHRISPIM *et al.*, 2019). Dessa forma, previamente aos ensaios, o efluente real foi diluído 25 vezes, para que a concentração final de fósforo fosse próxima a 100 mgP/L, condição que foi também estudada nos testes com efluente sintético. O efluente foi previamente caracterizado quanto aos parâmetros NH₃-N, Pt, DQO, pH e teor de sólidos (APHA, 2017).

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos Erlenmeyer de 250 mL, contendo 100 mL de efluente previamente diluído e a doses de adsorvente de 0,39 e 3,95 g/L, em base seca. Em base úmida esta concentração corresponde à 15 e 150 g/L de adsorvente. A concentração inicial de fósforo foi ajustada para próximo à 100 mgP/L, pH inicial de 8, temperatura de 25°C e agitação de 100 rpm em banho termostaticado. Aliquotas de 10 mL do efluente foram retirados nos tempos de 0, 5, 15, 30 e 60 min, quando o ensaio foi encerrado.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIOSORVENTE

3.5.1 Análises morfológicas, físico-químicas e microbiológicas

Para a determinação da concentração de proteínas (PN) foi adotado o método de Lowry modificado (FROLUND *et al.*, 1995), que permite determinar sua concentração considerando a interferência das substâncias húmicas. Felz *et al.* (2020) verificaram a importância dessas substâncias na matriz do EPS secretado nas ligações químicas entre as partículas em conjunto com as proteínas. O método utiliza albumina de soro bovino (BSA), ácidos húmicos e sal sódico, como padrões (0 a 1000 mg/L). Nesta análise, 1 mL de amostra foi misturado com 5 mL de reagente A ou B, os diferenciando pela presença de CuSO_4 na sua composição. Na sequência, após 10 min de incubação em temperatura ambiente, 0,5 mL de Folin-Ciocalteu (1N) foi adicionado. Essa solução foi então misturada e deixada em repouso em temperatura ambiente e em ausência de luz durante 30 min, até a leitura da absorbância em comprimento de curva único, 720 nm. A concentração tanto de proteínas quanto de substâncias húmicas foi quantificada a partir das Equações 4, 5 e 6.

$$A_{total} = A_{proteina} + A_{humico} \quad \text{Equação 4}$$

$$A_{proteina} = 1.25 (A_{total} - A_{tampão}) \quad \text{Equação 5}$$

$$A_{humico} = A_{tampão} - 0.2A_{proteina} \quad \text{Equação 6}$$

Onde:

A_{total} = Absorbância medida na amostra contendo reagente com CuSO_4

$A_{tampão}$ = Absorbância medida na amostra contendo reagente sem CuSO_4

$A_{proteina}$ = Absorbância resultante referente às proteínas

$A_{húmico}$ = Absorbância resultante referente às substâncias húmicas

Após a obtenção das absorbâncias respectivas às proteínas e substâncias húmicas, os resultados foram convertidos em mg de BSA ou mg ácidos húmicos por g de SSV a partir das curvas de calibração.

Os polissacarídeos (PS) foram determinados utilizando uma adaptação do método clássico da antrona desenvolvido por Rondel *et al.* (2013), o qual permite quantificar as

frações de açúcares neutros e urônicos em um único experimento. Esse método consiste na leitura em dois comprimentos de onda diferentes (560 nm e 620 nm) após hidrólise ácida e a reação de monômeros osídicos com o reagente da antrona. Glicose e ácido gulurônico (0 a 200mg/L e 0 a 500mg/L, respectivamente) foram utilizados como padrões para essa análise. As medições foram feitas em triplicatas e os resultados desses parâmetros foram expressos em função da concentração de sólidos voláteis durante o momento de coleta das amostras. O experimento ocorreu a partir da mistura de 2mL da amostra com 4mL do reagente antrona (2g/L, dissolvido em H₂SO₄ 98%), mantendo a relação 1:2 entre amostra e reagente. Os tubos utilizados eram cobertos com papel alumínio antes da adição do reagente, de modo a assegurar a ausência de luz durante a reação e a melhor condução do calor para o frasco, e colocados em um banho-maria (100°C) durante 15min. A amostra era resfriada antes da leitura nos dois comprimentos de onda sugeridos, 560nm e 620nm. A quantificação dos açúcares urônicos e neutros foi determinada usando as Equações 7 e 8.

$$[Glc] = \frac{(A_{560} \times b_{620} - A_{620} \times b_{560})}{(a_{560} \times b_{620} - a_{620} \times b_{560})} \quad \text{Equação 7}$$

$$[Gla] = \frac{(A_{560} \times a_{620} - A_{620} \times a_{560})}{(a_{620} \times b_{560} - a_{560} \times b_{620})} \quad \text{Equação 8}$$

Onde:

[Glc] = concentração de açúcares neutros expresso em mg de glicose equivalente;

[Gla] = concentração de açúcares urônicos expresso em mg de ácido glucurônico equivalente;

A_i = absorvância da amostra no comprimento de onda i (560 nm ou 620 nm);

a_i = coeficiente angular da curva de calibração do padrão glicose no comprimento de onda i;

b_i = coeficiente angular da curva de calibração do padrão ácido glucurônico no comprimento de onda i.

Os resultados obtidos pelas equações 7 e 8 foram então convertidos para mg do padrão utilizado por g de SSV.

A análise de morfologia das esferas foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) da marca TESCAN, modelo VEGAN3 com EDS integrado, realizada no

Laboratório de Materiais da UFSC (LABMAT). Para a análise de MEV, as amostras foram previamente liofilizadas em um liofilizador de bancada (Liotop L101, Brasil), no Laboratório de Engenharia Biológica da UFSC (LiEB).

A realização da análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) ocorreu, primeiramente, por meio da preparação das amostras, condicionando-as em estufa por 105°C, por aproximadamente 1 hora, e posteriormente armazenadas em dessecador até a realização das leituras. Estas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina. As medidas foram realizadas com um espectrômetro FTIR (Agilent, modelo Carry 660), com um acessório de refletância total atenuada horizontal (ZnSe), com uma média de 20 varreduras no intervalo 4000 - 650cm⁻¹ e resolução de 4 cm⁻¹.

O biossorvente ainda foi caracterizado segundo os parâmetros apontados na Resolução CONAMA 498/2020 que define os critérios e procedimentos para a produção e aplicação de biossólidos em solos. As análises foram realizadas junto ao Instituto Senai de Tecnologia Ambiental, localizado na cidade de Blumenau, SC. A concentração de metais nas amostras foi realizada de acordo com o método 3120-B (APHA, 2017), utilizando digestão ácida seguida de Espectrometria de Emissão Óptica por Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES 5800, Agilent, USA). Nitrito e nitrato foram determinados através de cromatografia de íons através do método 4110B (APHA, 2017), sólidos totais e voláteis de acordo com o método 2540 (APHA, 2017) e pH pelo método 4500 (APHA, 2017).

A caracterização da comunidade microbiana foi realizada por meio do sequenciamento do DNA de amostras de lodo. O DNA, previamente extraído utilizando kit de extração (MoBio Laboratories Inc., USA), foi utilizado para sequenciamento de nova geração do gene 16S rRNA nas regiões V3/V4, de acordo com protocolo de análise (Neopropecta Microbiome Technologies, Brazil). A amplificação do 16rRNA V3/V4 foi realizada utilizando os *primers* 341F (CCTACGGGRRSGCAGCAG) e 806R (GGACTACHVGGGTWTCTAAT). As bibliotecas de 16S rRNA foram sequenciadas usando o sistema MiSeq Sequencing System (Illumina Inc., USA) (Neopropecta Microbiome Technologies, Brazil).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 RENDIMENTO DA EXTRAÇÃO DE ALE

Uma síntese dos resultados de extração e rendimentos de recuperação de ALE, obtidos a partir do LGA e LA residuais está apresentada na Tabela 5.

Tabela 5- Rendimento das extrações de ALE de LGA e LA e comparação com resultados da literatura.

Rendimento de extração de ALE ($mg\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$)		Referência
LGA	LA	
220±20	187±13	Este trabalho
-	120-300	Chen <i>et al.</i> (2022); Li <i>et al.</i> (2022)
-	92,9-187,9	Li <i>et al.</i> (2021)
236±27	187±94	Schambeck <i>et al.</i> (2020a)
213±16	-	Dall'Agnol <i>et al.</i> (2020)
-	72±6	Lin <i>et al.</i> (2013)
160±4	-	Lin <i>et al.</i> (2010)

O rendimento médio das extrações de ALE de LGA foi de $220\pm 20\text{mg}\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$, que corresponde a eficiência de extração de 22%, semelhante ao obtido por Dall'Agnol *et al.* (2020) ($213\pm 16\text{mg}\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$); Schambeck *et al.* (2020a) ($236\pm 27\text{mg}\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$); e Lin *et al.* (2010) ($160\pm 4\text{mg}\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$).

O rendimento médio da extração de ALE do LA foi de $187\pm 13\text{mg}\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$, correspondendo a uma eficiência de extração de 18,7%. Tais rendimentos se assemelham ao apresentado por Schambeck *et al.* (2020a) de $187\pm 94\text{mg}\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$, e encontram-se dentro da faixa de concentração reportada por Lin *et al.* (2013). Chen *et al.* (2022) em citação a Li *et al.* (2022) reportaram uma faixa de recuperação de ALE de lodo ativado de até $300\text{mg}\ SV_{ALE}/gSV_{lodo}$. Entretanto, estes resultados superiores foram relatados utilizando efluente sintético contendo amido, e com a manipulação das temperaturas e relação C:N do processo.

Embora os rendimentos de recuperação de ALE a partir de LGA reportados na literatura até o momento são, em geral, superiores, o ALE recuperado de LA possui maior perspectiva de uso. O sistema de LA (10%), ao lado das Lagoas de Estabilização de Esgoto (37%) e dos Reatores Anaeróbios (35%), são os processos mais utilizados nas ETE no Brasil (FERREIRA *et al.*, 2021; CHERNICHARO *et al.*, 2018). Apesar de ser uma tecnologia que teve seu desenvolvimento iniciado em 1914, por Lockert e Ardern, na Inglaterra, pesquisas continuam sendo realizadas, principalmente sobre o metabolismo dos microrganismos para a remoção de

nutrientes, bem como sobre a sua viabilidade na recuperação de recursos, como é o caso dos biopolímeros extracelulares como o ALE (WANNER, J. 2021; JENKINS; WANNER 2014).

4.2 OBTENÇÃO DE PROPORÇÃO DE ALE E ALGINATO PARA AS ESFERAS BIOSORVENTES DE FÓSFORO

A primeira etapa do experimento preliminar foi realizada com o ALE extraído do sistema biológico de tratamento por LA da ETE Insular (Florianópolis).

O experimento foi realizado com esferas compostas por (1) ALE; (2) alginato de sódio; (3) mistura de ALE com 2,5%(m/m) de alginato de sódio; (4) mistura de ALE com 5%(m/m) de alginato de sódio; e (5) mistura de ALE com 10%(m/m) de alginato de sódio.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados obtidos para DQO e Pt no experimento preliminar de adsorção. A eficiência de remoção de fósforo da solução sintética das esferas, produzidas pela mistura de ALE de LA com alginato, foram semelhantes, de 53% para as misturas com 2,5%(m/m) e 10%(m/m) de alginato e 52% para a mistura contendo 5%(m/m) de alginato.

Tabela 6 - Resultados do experimento prévio de adsorção utilizando diferentes proporções de mistura de alginato e ALE.

Amostra	***DQO pós-adsorção (mg/L)	Aumento DQO (%)	**Pt pós-adsorção (mg P/L)	Eficiência de remoção Pt (%)
Alginato	20±2	*	66±5	50
ALE	243±8	619	56±5	57
2,5%	40±1	19	61±3	53
5%	50±3	49	63±2	52
10%	39±3	17	62±1	53

* Houve diminuição de DQO nesta amostra.

** Concentração inicial de fósforo: 131±11 mg/L

*** Concentração inicial de DQO: 34±4 mg/L

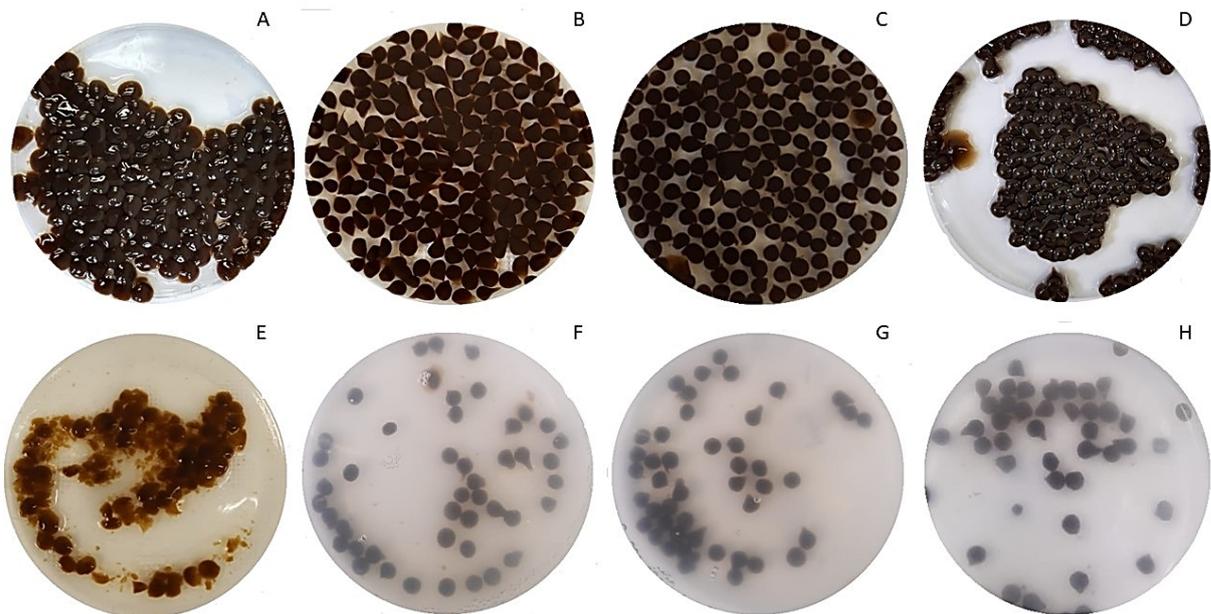
Os resultados de DQO pós-adsorção indicam que, para as diferentes proporções testadas de mistura de ALE e alginato, a DQO pós-adsorção da solução sintética (40-50 mg/L) foi menor, quando comparado ao valor obtido para as esferas constituídas apenas de ALE como

biossorvente (243 mg/L), embora essa amostra tenha apresentado remoção de 57% de Pt. Esse resultado também foi confirmado no estudo de Dall’Agnol (2020).

Durante o experimento, houve diminuição no pH da solução, cujo valor inicial era de $8,9\pm 0,2$, e ao final de $6,5\pm 0,3$. Mekmene *et al.* (2009) relacionam a diminuição do pH do meio devido à interação do cálcio com o fósforo, levando à precipitação de fosfato de cálcio.

Em síntese, nos ensaios preliminares, observou-se que para as esferas compostas pela mistura de ALE e alginato, a DQO final da solução foi menor, independente da proporção, comparada às esferas formadas por ALE, também foi observado eficiência superior a 50% na remoção de Pt. Assim, pode-se inferir que a mistura é benéfica para a utilização deste material como biossorvente de fósforo. Na Figura 4 são apresentadas as esferas antes e após a adsorção, onde é possível observar que a adição de alginato de sódio ao ALE aumenta a rigidez da esfera, que apresenta um formato mais definido em sua formação e permanece íntegra após o experimento prévio de adsorção.

Figura 4 - Aspecto das esferas antes da adsorção compostas por ALE (A), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 2,5% (m/v) (B), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 5% (m/v) (C), mistura de ALE com Alginato de sódio a 10% (m/v) (D), e pós-adsorção de esferas compostas de ALE (E), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 2,5% (m/v) (F), mistura de ALE com Alginato de Sódio a 5% (m/v) (G), mistura de ALE com Alginato de sódio a 10% (m/v) (H).



Para selecionar a mais adequada entre as misturas testadas, foram consideradas a remoção de fósforo, a DQO final do efluente e a quantidade de alginato de sódio utilizada na mistura, pois este é um produto com elevado custo que encarece a produção do biossorvente.

Sendo assim, visto que as esferas compostas de ALE e alginato a 2,5%(m/m) e 10%(m/m) tiveram um desempenho semelhante, e a esfera produzida com 2,5%(m/m) de alginato apresenta menor quantidade deste produto nas misturas testadas, escolheu-se esta proporção como a mais adequada para a continuidade dos estudos de adsorção de fósforo com este bioissorvente.

4.3 AVALIAÇÃO DO TIPO DE LODO UTILIZADO PARA OS EXPERIMENTOS

Nesta etapa, foi avaliada a influência da origem do lodo utilizado para a recuperação de ALE, formação das esferas e adsorção de fósforo. Na ETE Insular de Florianópolis (CASAN), as opções disponibilizadas para coleta de lodo, ao longo das etapas do processo de tratamento do efluente, foram: o lodo do decantador secundário que retorna ao tanque de aeração (Recirculado); o lodo adensado; e o lodo centrifugado, que é o lodo adensado acrescido de polímeros que ajudam no processo de centrifugação. A localização da coleta de cada tipo de lodo está apresentada na Figura 5 nos pontos: A (decantadores secundários para retorno do lodo ao sistema), B (adensador de lodo por gravidade) e C (desaguamento por centrifugação), respectivamente.

Figura 5 – Imagem aérea da ETE Insular com a localização dos pontos de coleta de lodo.



Fonte: Adaptado de CASAN, 2020.

Foram determinados os teores de sólidos voláteis das amostras e o rendimento da extração de ALE para cada tipo de lodo, além das análises de DQO e Pt após a adsorção para cada tipo de lodo.

Tabela 7 - Resultados obtidos para os 3 tipos de lodo testados.

Tipo de lodo	Relação de sólidos do lodo (g_{SV}/g_{lodo})	Rendimento de extração de ALE ($mg\ SV_{ALE}/g\ SV_{lodo}$)	Pt pós-adsorção ($mg\ P/L$)*	Remoção Pt (%)	DQO pós-adsorção (mg/L)**	Remoção DQO (%)
Recirculado	0,051	203±7	32±1	70	28± 1	18,4
Adensado	0,055	183±10	32±1	70	27± 2	21,5
Centrifugado	0,124	175±23	33±2	68	33±3	4,1

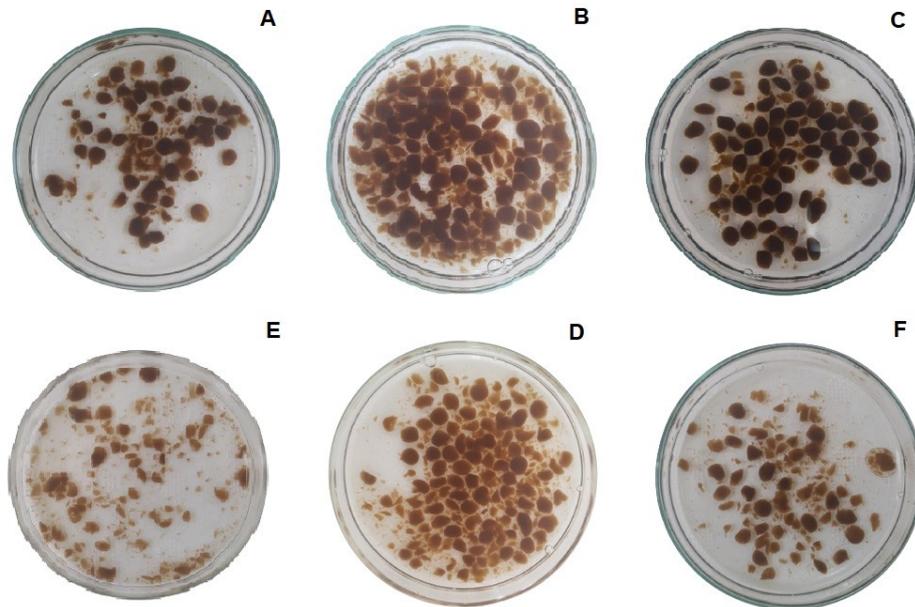
* Concentração inicial de fosfato: 131±11 mg/L

** Concentração inicial de DQO: 34±4 mg/L

Apesar de serem retirados de diferentes etapas do tratamento na ETE, os três tipos de lodo apresentaram características semelhantes. Os rendimentos da extração de ALE foram aproximados, variando de 175±23 a 203±7 $mg\ SV_{ALE}/g\ SV_{lodo}$ nos três tipos de lodo, assim como a eficiência da remoção de fósforo que ficou entre 68 e 70% e de remoção de DQO variando de 4 a 21%.

Na Figura 6, são apresentadas as esferas formadas pelo ALE e o alginato de sódio em uma concentração de 2,5% (v/v) antes e após o processo de adsorção do efluente sintético. Nota-se que as esferas produzidas com o lodo coletado no adensador e após a centrifugação mantiveram melhor sua estrutura após o processo de adsorção, quando comparadas àquelas produzidas com o lodo do decantador secundário. Sendo assim, os processos de adensamento e centrifugação alteraram de alguma forma a produção dos biopolímeros do lodo biológico, favorecendo a formação das esferas com alginato.

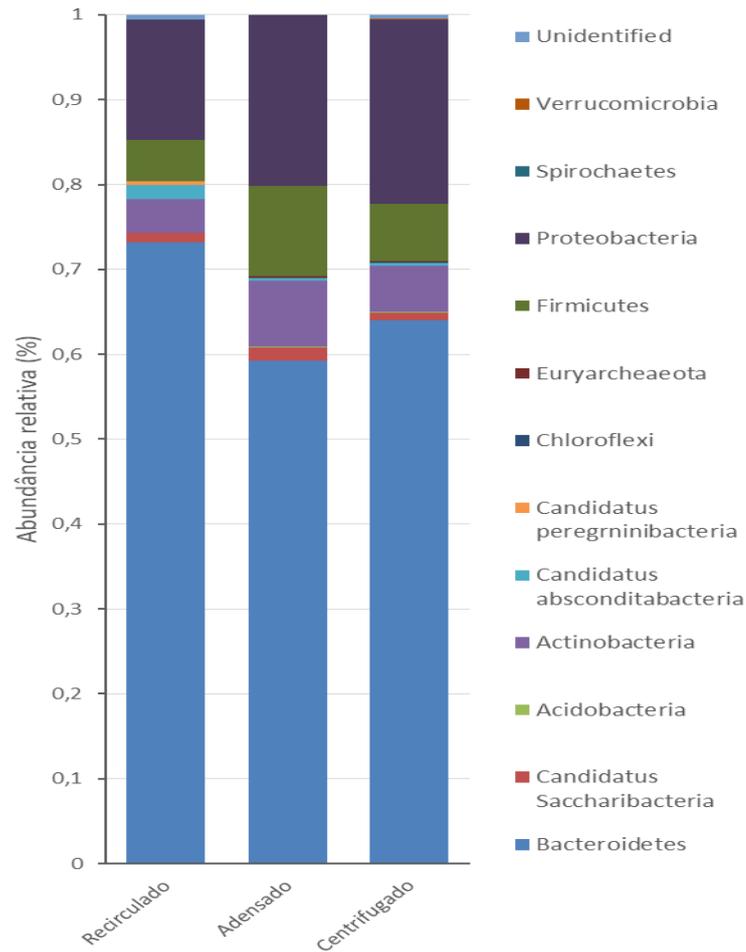
Figura 6 - Aspecto das esferas compostas por ALE e Alginato de Sódio a 2,5% (v/v), extraídas do lodo do decantador secundário, antes (A) e depois (E) da adsorção; lodo adensado, antes (B) e depois (D) da adsorção; e lodo centrifugado, antes (C) e depois (F) da adsorção.



Fonte: o autor.

Na Figura 7 estão apresentados os perfis das comunidades microbianas, em nível de filo, encontradas nas amostras de lodo recirculado, lodo adensado e lodo centrifugado, coletados para a extração de ALE.

Figura 7 - Diversidade microbiana em nível de filo para as amostras de lodo coletadas na ETE Insular.



Fonte: o autor.

Conforme Figura 7, os filos dominantes para o lodo recirculado, adensado e centrifugado foram *Bacteroidetes* (73,2%, 59,25%, 64,0%), *Proteobacteria* (14,2%, 20,1%, 21,6%), *Firmicutes* (4,7%, 10,7%, 6,8%) e *Actinobacteria* (4%, 7,7%, 5,4%), respectivamente. De acordo com Li *et al.* (2021), os filos *Proteobacteria*, *Chloroflexi* e *Bacteroidetes* foram os dominantes em amostras de biomassa de sistema de lodos ativados convencional amostrados em 8 ETE na China. Os autores encontraram elevados coeficientes de correlação entre *Firmicutes* ($R^2 = 0,76$), *Bacteroidetes* ($R^2 = 0,58$) e *Proteobacteria* ($R^2 = 0,41$) e a produção de biopolímeros. *Proteobacteria* foi o filo bacteriano mais abundante encontrado por Frutuoso *et al.* (2023), durante a operação de um reator em bateladas sequenciais com foco no desenvolvimento de lodo granular aeróbio.

A família dominante nas três amostras de lodo foi *Saprospiraceae*, representando 32,2% para o lodo recirculado, 50,6% para o adensado e 30,4% para o centrifugado. Esta família já foi referenciada pela sua correlação com a produção de biopolímeros, com o processo de

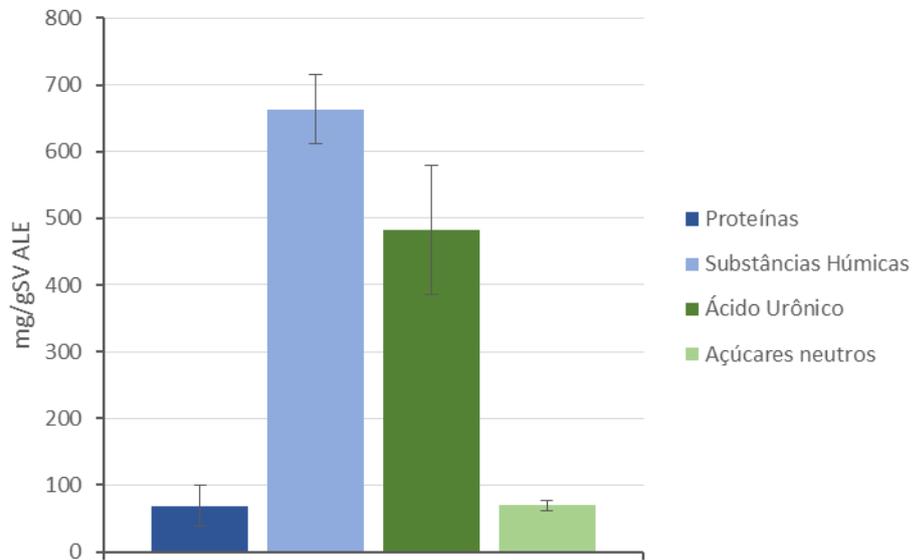
desnitrificação e pela produção de enzimas extracelulares, que resultam em elevado teor de proteínas (Li *et al.*, 2021).

Os resultados apresentados indicam que não houve grande diferença na composição da comunidade microbiana dos lodos utilizados para a extração de ALE, seguindo o perfil apresentado quanto ao rendimento de extração de ALE. A hipótese de que as condições dos processos unitários de adensamento ou centrifugação poderiam alterar a microbiota e a composição de biopolímeros foi refutada. Assim, levando em consideração que o processo de centrifugação já é uma operação unitária utilizada na ETE, e que o lodo produzido possui baixo teor de água, este seria o lodo mais adequado para a extração de ALE no caso desta ETE. Do ponto de vista tecnológico, o lodo coletado do processo de centrifugação seria o mais interessante, já que é aquele que seria enviado ao aterro sanitário, e possui o potencial para sua valorização.

4.3.1 Avaliação da concentração de polissacarídeos e proteínas do ALE

O ALE extraído do lodo recuperado após a etapa de centrifugação da ETE foi analisado quanto ao seu teor de proteínas e polissacarídeos, conforme apresentado na Figura 8, expressas na forma de proteínas, substâncias húmicas, açúcares neutros e ácido glucurônico. As amostras de ALE apresentaram quantidade significativa de substâncias húmicas ($663,6 \pm 51,7 \text{ mg}_{\text{subs.húmicas}}/\text{gSV}_{\text{ALE}}$) e ácido glucurônico ($482,3 \pm 97,2 \text{ mg}_{\text{ácido glucurônico}}/\text{gSV}_{\text{ALE}}$), e em quantidades menores proteínas e açúcares neutros, $69,2 \pm 31,3 \text{ mg}_{\text{proteínas}}/\text{gSV}_{\text{ALE}}$ e $69,3 \pm 6,8 \text{ mg}_{\text{açúcares neutros}}/\text{gSV}_{\text{ALE}}$, respectivamente. A presença representativa de ácido glucurônico e uma menor concentração de açúcares neutros também foram observados por Schambeck *et al.* (2020b), que obteve $254 \pm 32 \text{ mg}_{\text{ácido glucurônico}}/\text{gSV}_{\text{ALE}}$ e os açúcares neutros variando de acordo com o tipo de lodo que houve a extração do ALE de $34 \pm 5 \text{ mg}_{\text{açúcares neutros}}/\text{gSV}_{\text{ALE}}$ e $53 \pm 1 \text{ mg}_{\text{açúcares neutros}}/\text{gSV}_{\text{ALE}}$. Os resultados obtidos nas análises corroboram com encontrado na literatura, onde o ALE apresenta em sua composição uma mistura complexa de polissacarídeos, proteínas e ácidos húmicos (LIN *et al.*, 2010; SAM; DULEKGURGEN, 2015; SCHAMBECK *et al.*, 2020b).

Figura 8 - Caracterização do ALE a partir das proteínas (BSA), substâncias húmicas, açúcares neutros (Glc) e ácido glucurônico (Glu).



Fonte: o autor.

A disponibilidade de água nos solos é uma característica importante para que o solo seja considerado fértil, dessa forma, produtores utilizam substâncias que ajudam na retenção da água no solo em conjunto com fertilizantes para garantir uma boa safra mesmo durante períodos secos (LÓPEZ *et al.*, 2013; YEL; AHMETLI, 2010). A presença do ácido glucurônico confere ao ALE a característica de hidrogel, que é uma das tecnologias utilizadas na agricultura para disponibilizar água para as plantas. O hidrogel é uma substância com grande capacidade de absorção de água, capaz de armazenar e disponibilizar para a planta, agindo como um agente tamponante contra o estresse hídrico temporário, diminuindo problemas relacionados a disponibilidade irregular ou deficitária de água (AZEVEDO *et al.*, 2002; PREVEDELLO, LOYOLA, 2007; ABEDI-KOUPAI *et al.*, 2008).

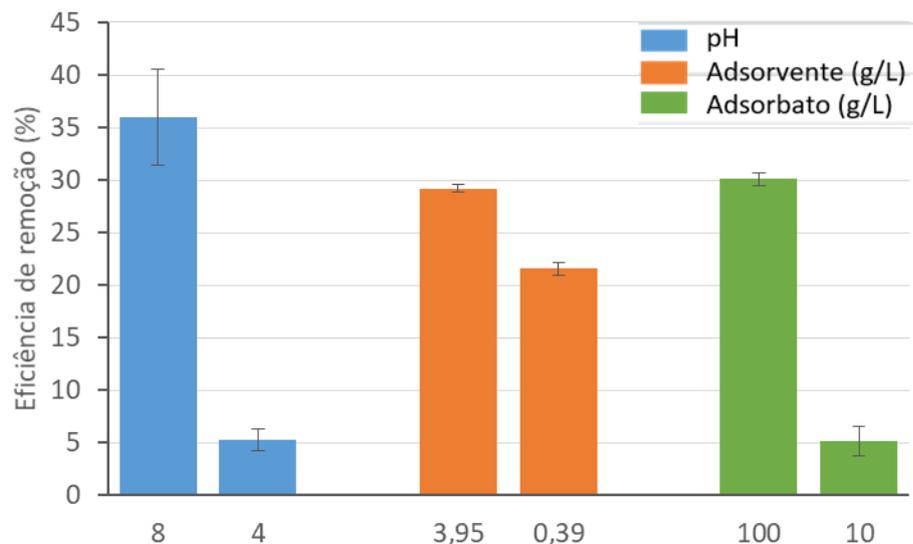
As substâncias húmicas, presentes no ALE, auxiliam na germinação e desenvolvimento das raízes das plantas, pois contribuem para retenção de calor devido a sua coloração e ainda ajudam na retenção de água no solo pois facilita a infiltração da água, agindo como uma esponja devido à grande área superficial e presença de cargas elétricas internas (OLIVEIRA, 2011; NOVOTNY, 2002). Dessa forma, as propriedades das substâncias presentes no ALE podem ser aplicadas em diversas áreas incluindo a agricultura, como um envoltório de liberação de diferentes substâncias, entre elas, fertilizantes no solo (PEÑA-MÉNDEZ *et al.*, 2005; SCHAMBECK *et al.*, 2020b).

4.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM EFLUENTE SINTÉTICO

4.4.1 Avaliação dos parâmetros de adsorção

Figura 9, é possível observar os dados resultantes do experimento variando um fator e mantendo o restante constante para a eficiência de remoção (%ER) e para a capacidade de adsorção (q). Para a %ER, quando aplicada variação no pH, de 8 e 4, a %ER foi de $36,0\% \pm 4,6$ e $5,3\% \pm 1$, respectivamente. Para a dosagem de biossorvente (D) de 3,95 g/L, houve uma %ER de $29,2\% \pm 0,4$, e D de 0,39, a %ER foi de $21,6\% \pm 0,6$. Quando se varia a concentração de fósforo na solução sintética (C) entre 100 mgP/L e 10 mgP/L, há uma %ER de $30,1\% \pm 0,6$ e $5,2\% \pm 1,4$, respectivamente. Avaliando-se a ER como resposta, o processo de adsorção é otimizado quando aplicados os níveis de maior pH (8,0), maior concentração de biossorvente (3,95 g/L) e maior concentração inicial de adsorbato, ou seja, de fósforo em solução (100 mg/L).

Figura 9 - Resultados do ensaio prévio de adsorção Eixo Y: %ER e Eixo X: parâmetro variável: pH 8 e 4 com C 100 mgP/L; D 0.39g/L; T25°C; parâmetro variável: D 3.95 e 0.39g/L com C 100mgP/L; pH 8; T25°C; e parâmetro variável: C 100 e 10mgP/L com pH 8; D 3,95g/L; T25°C.



Fonte: o autor.

Para a capacidade de adsorção (q), quando aplicada variação no pH, de 8 e 4, a q foi de $2,4 \pm 0,3$ e $0,4 \pm 0,1$ mgP/gALE, respectivamente. Para D de $3,95 \text{ g/L}^1$, houve uma q de $0,2 \pm 0,003$ mgP/gALE, e D de $0,39 \text{ g/L}$, a q (mgP/gALE) foi de $1,5 \pm 0,04$. Quando se varia a C de 100 mgP/L para 10 mgP/L , o sistema apresenta q de $0,2 \pm 0,004$ e $0,004 \pm 0,001$ mgP/gALE, respectivamente.

O uso da maior dose de adsorvente utilizada no experimento ($3,95 \text{ g/L}$) representou apenas um pequeno aumento comparado ao uso da menor dose ($0,39 \text{ g/L}$). Entretanto, o uso da menor dose representa um aumento do valor de capacidade de adsorção, já que quanto mais adsorvente é utilizado, menor é a capacidade de adsorção. Além disso, vale destacar que a maior dosagem de adsorvente seco ($3,95 \text{ g/L}$) representa 150 g/L de adsorvente úmido, ou seja, na forma que é utilizado no ensaio. Esta quantidade necessita de exaustivas e dispendiosas etapas de recuperação para a obtenção de ALE. Sendo assim, para os próximos experimentos, optou-se por utilizar a concentração baixa de adsorvente.

Dall’Agnol *et al.* (2021) utilizaram o pH 8,0 em experimentos de adsorção de fósforo, valor que resultou na maior eficiência de remoção (65%), entretanto, houve a desintegração das esferas de ALE. A adição de alginato na proporção de 2,5% (m/m) ao ALE extraído do lodo centrifugado foi capaz de manter a integridade das esferas de ALE, mesmo quando a adsorção foi realizada em pH 8,0. Os autores relataram que a remoção de fósforo foi devida aos mecanismos de adsorção e precipitação, que ocorreram de forma conjunta, quando utilizado pH de 8,0. De acordo com Usman *et al.* (2022), o fenômeno de precipitação do fósforo na superfície ocorre principalmente quando o adsorvente possui íons metálicos em sua formulação, como é o caso do Ca^{2+} utilizado para a formação das esferas biossorbentes de alginato+ALE.

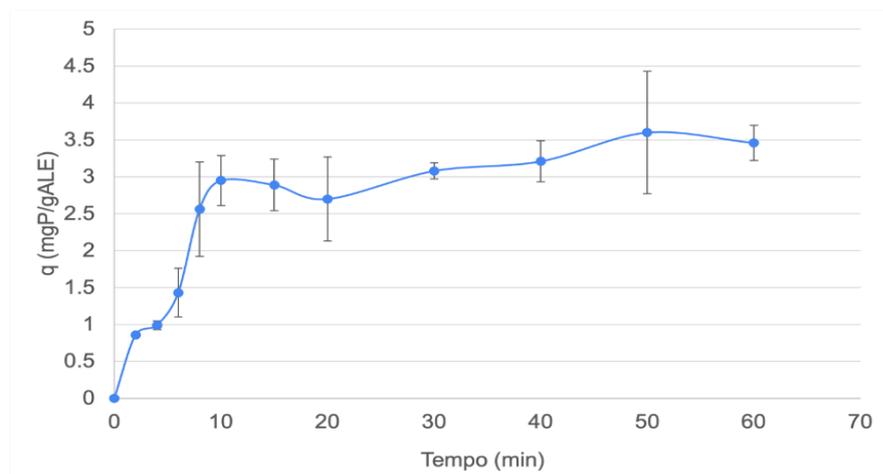
O pH da solução (adsorbato) pode ter um efeito crítico sobre a eficiência do processo de adsorção pois a carga superficial do adsorvente se altera de acordo com a adsorção dos íons de fósforo. As principais formas de fosfato em solução ácida são H_2PO_4^- e HPO_4^{2-} , enquanto que em condições alcalinas e neutras, PO_4^{3-} . Em condições alcalinas, maior quantidade de OH^- fica disponível, ocorrendo uma possível competição entre OH^- e PO_4^{3-} . O OH^- na superfície do adsorvente leva à repulsão do PO_4^{3-} , devido à carga negativa de ambos (USMAN *et al.*, 2022). Sendo assim, no caso deste experimento, o pH 8,0 pode não ter sido tão alcalino para que as forças repulsivas evitassem a adsorção. Além disso, o processo de

precipitação pode ter ocorrido, resultando em maior eficiência de remoção de fosfato, corroborando os resultados encontrados por Dall’Agnol *et al.* (2021).

4.4.2 Determinação do tempo de equilíbrio e cinética da adsorção

O equilíbrio do processo de adsorção foi atingido antes de 60 minutos, conforme pode ser visualizado na Figura 10. De acordo com os desvios padrão apresentados, após 10 minutos já não é mais observada diferença entre os valores de capacidade de adsorção.

Figura 10 - Determinação do tempo de equilíbrio para o ensaio de adsorção.



Fonte: o autor.

Dall’Agnol *et al.* (2021) já haviam reportado que o tempo de equilíbrio era atingido após 20 minutos para a adsorção de fósforo utilizando esferas de ALE. Ladnorg *et al.* (2019) relataram que o tempo de equilíbrio para a adsorção do corante azul de metileno utilizando esferas de ALE foi de 60 minutos, porém tempos inferiores já demonstraram equilíbrio do processo. Igualmente, Fortebraccio (2020) utilizou o tempo de 60 minutos como um tempo padrão para os ensaios de adsorção de efluente têxtil, utilizando esferas bioSORVENTES (LGA + ALE e LGA + alginato de sódio). Dessa forma, os experimentos posteriores foram realizados em 30 minutos, para garantir que o equilíbrio fosse atingido durante todos os experimentos.

Os modelos cinéticos de adsorção demonstram como ocorre a interação entre o adsorvente e o adsorbato no equilíbrio, bem como a velocidade da reação de adsorção (MOUSSOUT *et al.*, 2018). A verificação dos modelos foi realizada com o auxílio do

programa Statistica® 8.0. Foram aplicados os modelos cinéticos não-lineares de pseudo primeira ordem (PPO), pseudo segunda ordem (PSO) e Elovich, representados pelas equações apresentadas na Tabela 3.

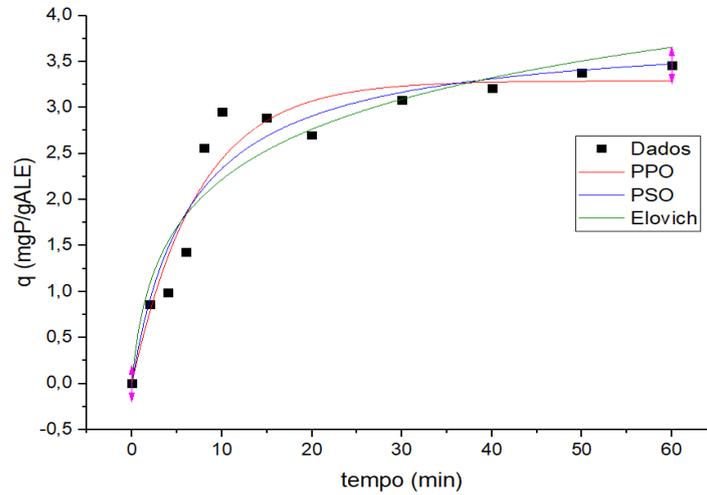
O modelo PPO avalia se a cinética de adsorção ocorre por difusão externa, independente da concentração do adsorbato (MALIK, 2003), o modelo PSO supõem que a taxa de adsorção depende da quantidade da espécie química adsorvida na superfície do adsorvente e a quantidade adsorvida no estado de equilíbrio (HO *et al.*, 1998), e no modelo de Elovich é suposto que as superfícies sólidas são heterogêneas e que nem dessorção nem interações entre as espécies adsorvidas afetam a cinética de adsorção com baixa cobertura de superfície, mais comumente visualizado em adsorção nos sistemas de gás/sólido (RUDZINSK, W.; EVERETT. D. H., 1992).

Nos ensaios para a determinação do modelo cinético, foi utilizada a concentração inicial de fosfato de 100 mgP/L a 25°C e pH 8, para reproduzir as condições ótimas testadas anteriormente. A aplicação dos modelos PPO e PSO resultou em uma boa representação dos pontos amostrais, com base na análise dos coeficientes de determinação, que foram, respectivamente, 0,93 e 0,92, enquanto que o modelo cinético de Elovich apresentou o coeficiente 0,89.

Os modelos PSO e Elovich não chegaram ao tempo de equilíbrio durante o ensaio, porém com o passar do tempo no ensaio de adsorção, as esferas de ALE vão se degradando, portanto, não é viável o incremento de tempo ao ensaio, visto que as esferas se diluem, impossibilitando a retirada do adsorvente do meio líquido. Desta forma, para realizar os cálculos de comparação entre os modelos, foi aplicado o tempo de equilíbrio determinado no modelo PPO (30 minutos) para determinação dos parâmetros dos modelos de PSO e Elovich.

O modelo PPO atingiu o tempo de equilíbrio em aproximadamente 30min (Figura 11), a partir desse momento, se aumentado o tempo de contato, o efeito sobre a quantidade de adsorção é pouco significativo. Este modelo ainda apresentou a capacidade de adsorção no equilíbrio ($q_{e_{mod}}$ de $3,29 \pm 0,15$ mg/g) semelhante a capacidade de adsorção obtida experimentalmente ($q_{e_{exp}}$ de 3,22 mg/g), demonstrando que o modelo cinético PPO explica melhor o sistema, onde a adsorção ocorre principalmente pelo contato superficial inicial, de maneira física, entre o adsorvente (esferas de ALE com alginato) e adsorbato (fósforo presente na solução), corroborando os resultados obtidos nos estudos de Kumar *et al.* (2019) e Dall’Agnol *et al.* (2021).

Figura 11 - Modelos cinéticos de adsorção aplicados ao ensaio realizado.



Fonte: o autor.

O modelo de Elovich apresentou a taxa de adsorção inicial e a constante de dessorção com valores semelhantes, conforme apresentado na Tabela 8. O modelo de Elovich indica um comportamento de quimissorção, onde ocorre uma modificação da propriedade das substâncias envolvidas, sendo um processo irreversível. Para um melhor ajuste a esse modelo, a taxa de adsorção inicial deve ter uma grandeza superior a constante de dessorção, dessa forma implica que a ligação entre as substâncias analisadas é muito favorável (RUDZINSK, W.; EVERETT. D. H., 1992). Sendo assim, por apresentarem valores semelhantes, considerando ainda que não houve a determinação do tempo de equilíbrio no experimento proposto, esse modelo não é representativo para o estudo realizado.

Tabela 8 - Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos

Modelos	Parâmetros				
PPO	$q_{e_{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	$q_{e_{mod}}(\text{mg g}^{-1})$	$K_1(\text{min}^{-1})$	-	R^2
	3,22	$3,29 \pm 0,15$	$0,13 \pm 0,02$		0,93
PSO	$q_{e_{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	$q_{e_{mod}}(\text{mg/ g}^{-1})$	$K_2(\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$h(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	R^2
	3,16	$3,85 \pm 0,27$	$0,04 \pm 0,01$	0,59	0,92
Elovich	$q_{e_{exp}}(\text{mg g}^{-1})$	$\beta(\text{mg g}^{-1})$	$\alpha(\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1})$	-	R^2
	3,79	$0,83 \pm 0,23$	$0,89 \pm 0,52$		0,89

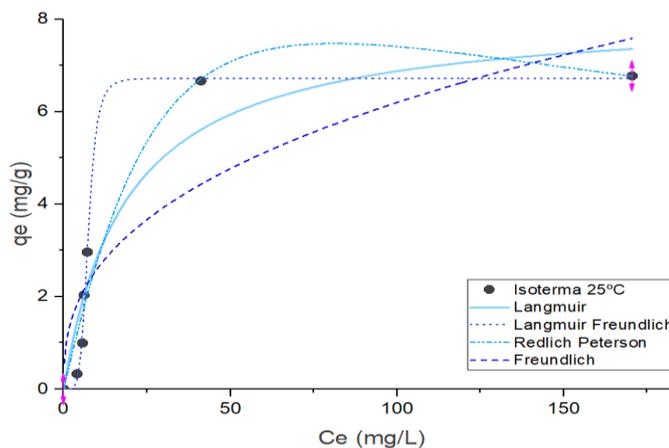
4.4.3 Isotermas de adsorção

Para o estudo das isotermas de adsorção, foram testados 4 modelos conforme apresentado nas Figura 12, 13 e Figura 14, em 3 temperaturas diferentes, 25°C, 35°C e 45°C, concentração inicial de fosfato de 100 mgP/L e pH 8, para reproduzir as condições ótimas testadas previamente.

De acordo com a classificação de Giles, as isotermas apresentadas são do tipo L (para 25 e 35°C) e do tipo C (para 45°C). No tipo L, há afinidade entre adsorvente e adsorbato e que a adsorção é favorável, porém quanto mais sítios são preenchidos, maior a dificuldade de preencher um sítio livre. Já no tipo C, indica uma heterogeneidade na superfície de adsorção, com diferentes graus de solubilidade para o soluto (GILES *et al.*, 1960; LAWRENCE *et al.*, 2000; ANDIA, 2009).

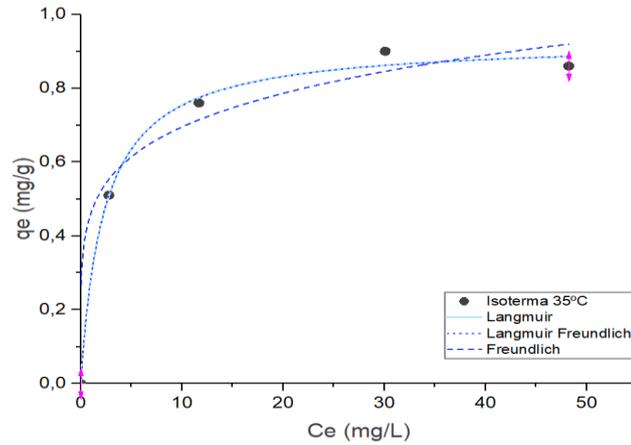
Apenas na temperatura de 25°C houve convergência de todos os modelos para os dados aplicados, sendo assim, serão apresentados os modelos que convergiram para representar o comportamento da adsorção, os que não se adequaram, foram descartados.

Figura 12 - Ajuste dos modelos aplicados para isotermas nos dados experimentais aplicados a 25°C.



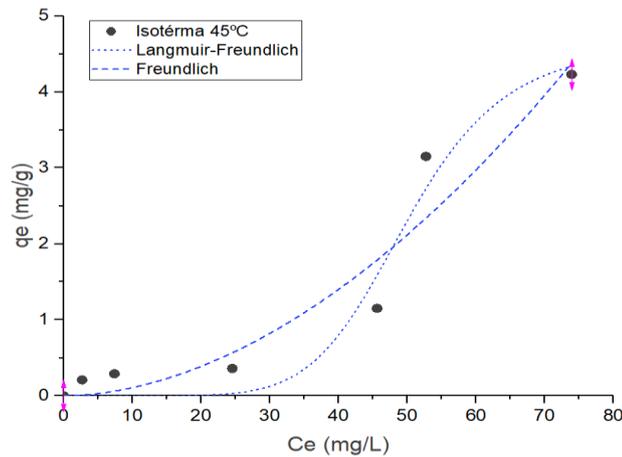
Fonte: o autor.

Figura 13 - Ajuste dos modelos aplicados para isotermas nos dados experimentais aplicados a 35°C.



Fonte: o autor.

Figura 14 - Ajuste dos modelos aplicados para isotermas nos dados experimentais aplicados a 45°C.



Fonte: o autor.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores da q (mg/g) e parâmetros de cada modelo aplicado. Valores de R^2 próximos a 1 foram constatados nos modelos aplicados, com exceção do modelo de Freundlich, que para as temperaturas de 25 e 35 °C, apresentou R^2 de 0,755 e 0,886, indicando menor assertividade na representação do fenômeno de adsorção. Foram desconsiderados também os modelos que apresentaram o parâmetro K próximo a zero,

indicando pouca afinidade do adsorvente e adsorbato (Langmuir-Freundlich para 25 e 45°C), ou onde este parâmetro apresentou seu desvio alto com relação ao seu valor absoluto, Freundlich a 45°C, o que implica em maiores erros associados ao modelo.

Tabela 9 - Parâmetros resultantes dos modelos de isotermas aplicados

Modelos	Parâmetros	Temperatura °C		
		25	35	45
Langmuir	q_{\max} (mg/g)	8,164±1,116	0,928 ± 0,024	-
	K_L (L/mg)	0,053±0,021	0,434 ± 0,064	-
	R^2	0,917	0,996	-
Freundlich	K_F (mg ^{1-(1/n)} L ^{-1/n} /g)	1,083 ± 0,584	0,461 ± 0,074	0,00149 ± 0,003
	n	0,379 ± 0,122	0,178 ± 0,050	1,856 ± 0,489
	R^2	0,755	0,886	0,917
Langmuir-Freundlich	q_{\max} (mg/g)	6,720 ± 0,135	0,930 ± 0,076	4,620 ± 1,106
	K_S (L/g)	0,000014 ± 0,000023	0,438 ± 0,146	0
	n	5,576 ± 0,868	0,986 ± 0,382	6,988 ± 21,800
	R^2	0,997	0,996	0,963
Redlich-Peterson	K_{RP} (L/g)	0,307 ± 0,082	-	-
	a_{RP} (L/mg)	0,004 ± 0,007	-	-
	b	1,428±0,291	-	-
	R^2	0,957	-	-

O maior valor de q_{\max} foi de 8,164 mg/g a 25°C, no modelo de Langmuir, apresentando um K de 0,053. A adequação a esse modelo indica que há uma monocamada do adsorbato que cobre a superfície do adsorvente.

Não foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos referentes à adsorção do fósforo pelo biossorvente, pois em nenhum dos modelos houve a definição dos parâmetros nas três temperaturas, o que é necessário para a realização desses cálculos.

4.5 ENSAIOS DE ADSORÇÃO COM EFLUENTE DA SUINOCULTURA

O efluente do biodigestor anaeróbio, utilizado neste estudo, apresentou concentrações iniciais de fósforo total, DQO e nitrogênio amoniacal de 3250 ± 445 mg/L, 24620 ± 3970 mg/L e 7380 ± 650 mg/L, respectivamente, e o pH teve valor médio de 9,05. A amostra utilizada neste experimento foi coletada diretamente dentro de um biodigestor, o que pode ter resultado nos elevados valores, quando comparados aos tratados por biodigestores anaeróbios reportados por Mohedano *et al.*, (2014). Nos ensaios com efluente sintético, a concentração máxima de fósforo utilizada foi de 100 mg/L, dessa forma, foi realizada uma diluição de 25 vezes do efluente real de suinocultura, para que as condições iniciais dos experimentos ficassem semelhantes às condições anteriormente estudadas com efluente sintético e o encontrado na literatura após tratamento em sistemas de lagoas (ARAÚJO *et al.*, 2012). O efluente diluído apresentou um pH próximo a 8,0, adequado para o processo de adsorção, valor também usado nos testes com efluente sintético.

Nos ensaios de adsorção foram testadas duas concentrações de bioissorvente (15 e 150 g/L), a capacidade de adsorção do fósforo total, a eficiência de remoção e o pH estão apresentados na Tabela 10.

As concentrações de bioissorvente aplicadas nos ensaios apresentaram diferenças significativas na eficiência e na capacidade de adsorção de fósforo total, sendo que com 150 g/L foi possível remover aproximadamente 79% do fósforo total presente na amostra de efluente real diluído, enquanto que na concentração de 15 g/L a remoção foi de apenas 34 %. Esses valores corroboram com os estudos de Schambeck *et al.* (2020a), os quais verificaram que o ALE foi eficiente, quando aplicado em efluente doméstico, como adsorvente para remoção de íons PO_4^{3-} , constatando que a remoção de PO_4^{3-} aumentou com o incremento na dosagem de adsorvente, de aproximadamente 30% para 80% de remoção.

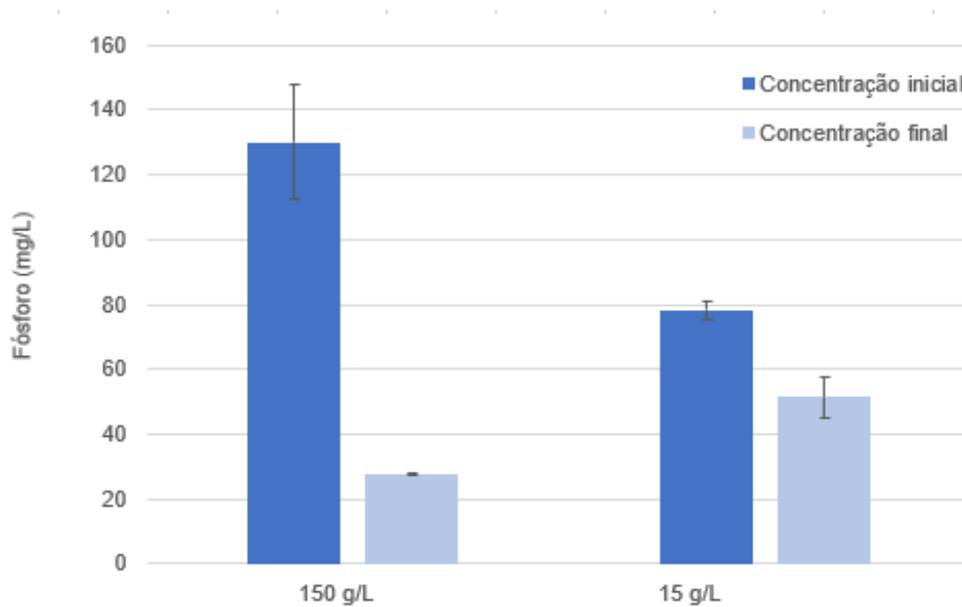
A remoção de aproximadamente 79% de fósforo total dos dejetos suínos, que tinha uma concentração inicial de aproximadamente 100 mg/L, sugere que este bioissorvente possui potencial para utilização como um material de recuperação do fósforo.

Nas Figura 15 a Figura 17 são apresentadas as concentrações iniciais e finais de fósforo total, DQO e nitrogênio amoniacal, assim como suas variações ao longo dos ensaios de adsorção (Figura 18 e Figura 19), para as duas concentrações de bioissorvente estudadas.

Tabela 10 - Resultados de eficiência de remoção e de capacidade de adsorção de fósforo total utilizando 150 e 15 g/L de biossorvente

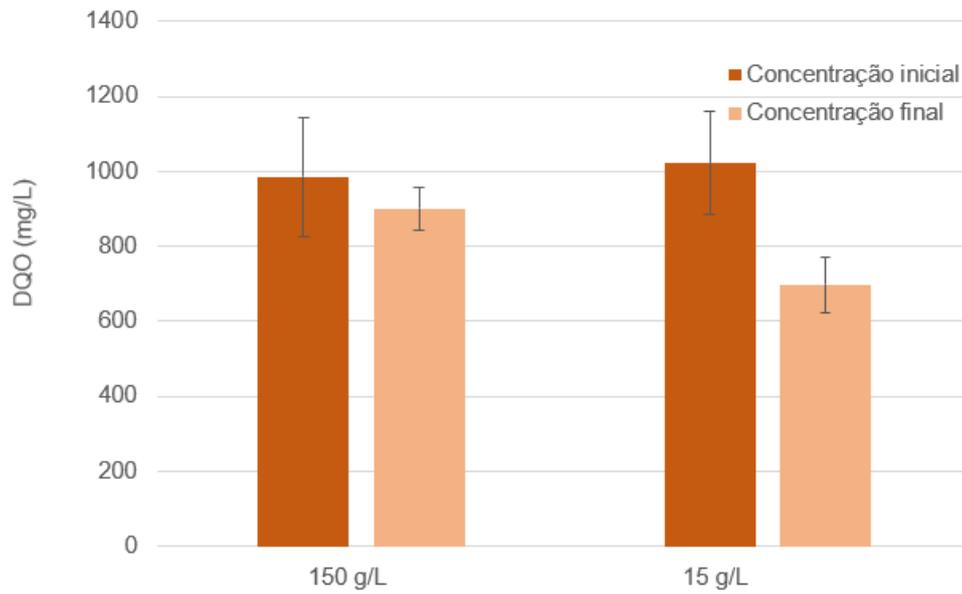
Concentração de biossorvente (g/L)	Tempo (min)	Eficiência de Remoção (%)	Capacidade de Adsorção (mg/gALE)	pH
15	0	0	0	8,94
	60	34,19 ± 8,16	8,58 ± 1,06	8,41
150	0	0	0	8,96
	60	78,9 ± 0,27	0,46 ± 0,01	8,58

Figura 15 - Concentração inicial e final de fósforo total do efluente de suinocultura, para 150 e 15 g/L de biossorvente.



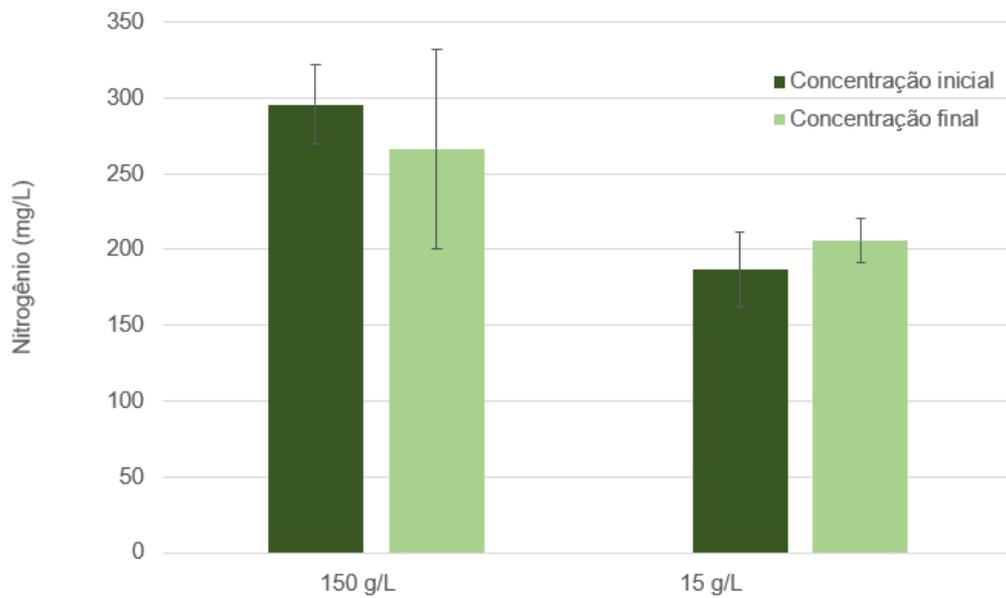
Fonte: o autor.

Figura 16 - Concentração inicial e final de DQO do efluente de suinocultura, para 150 e 15 g/L de biossorvente.



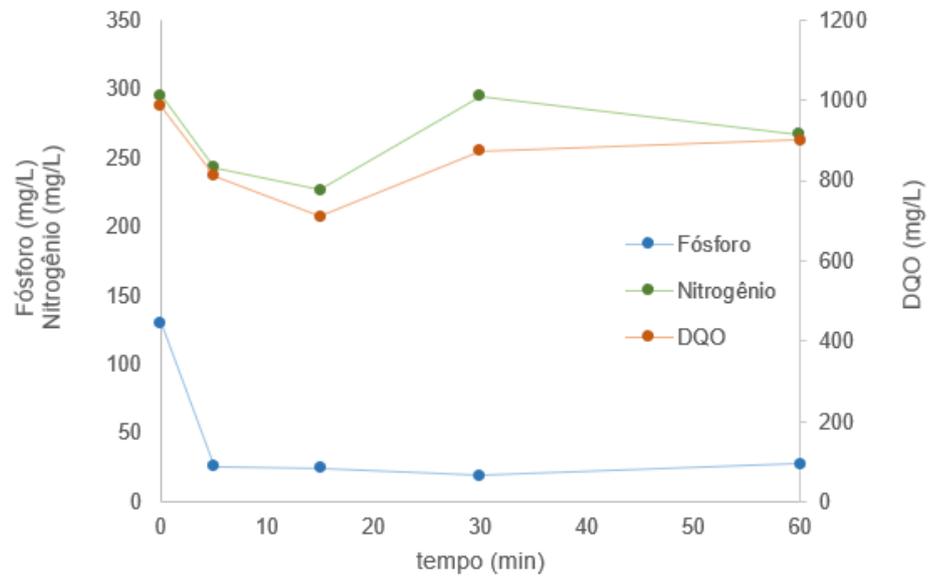
Fonte: o autor.

Figura 17 - Concentração inicial e final de nitrogênio amoniacal do efluente de suinocultura, para 150 e 15 g/L de biossorvente.



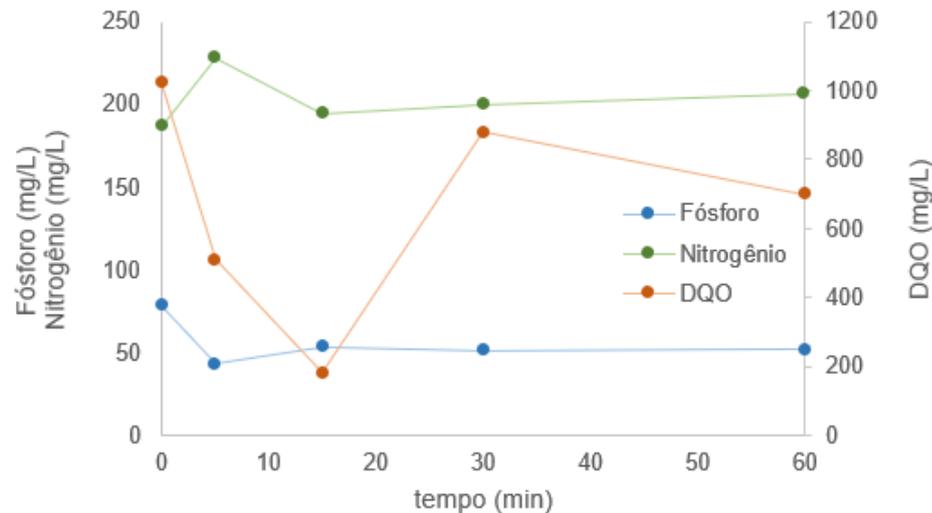
Fonte: o autor.

Figura 18 - Variação da concentração de fósforo total, nitrogênio amoniacal e DQO do efluente de suinocultura, para 150 g/L de biossorvente ao longo do ensaio de adsorção.



Fonte: o autor.

Figura 19 - Variação da concentração de fósforo total, nitrogênio amoniacal e DQO do efluente de suinocultura, para 15 g/L de biossorvente ao longo do ensaio de adsorção.



Fonte: o autor.

Apesar de haver liberação de detritos do biossorvente para o meio durante os ensaios de adsorção, e considerando que sua composição é principalmente de

proteínas, polissacarídeos, ácidos húmicos e compostos fosfatados (FELZ *et al.*, 2019; SCHAMBECK *et al.*, 2020a), houve pouca variação na DQO durante os ensaios. Tais resultados indicam que a mistura do ALE com o alginato de sódio, para a formação do biossorbente, ajuda a manter sua integridade no processo de adsorção.

O nitrogênio amoniacal se manteve constante conforme apresentado nas Figura 18 e Figura 19. A não influência do nitrogênio nos processos de adsorção de fósforo por hidrogéis ou ALE também foi observada por Zheng e Wang (2010).

O processo de adsorção entrou em equilíbrio nos primeiros 15 min de ensaio, independente da dosagem de biossorbente aplicada, e a capacidade máxima de adsorção de fósforo verificada foi de $8,58 \pm 0,75$ mg/gALE (Tabela 10), convergindo com os estudos realizados com o efluente sintético, apresentados no tópico 4.4.3, onde o modelo de isoterma de Langmuir apresentou q_{\max} de 8,164 mg/gALE. Isso consolida a hipótese de a adsorção ocorrer com o adsorbato formando uma monocamada no biossorbente, de maneira rápida, até ocupar os sítios ativos, quando a adsorção finaliza, como exemplifica o modelo de Langmuir.

4.5.1 Caracterização do biossorbente e potencial de aplicação

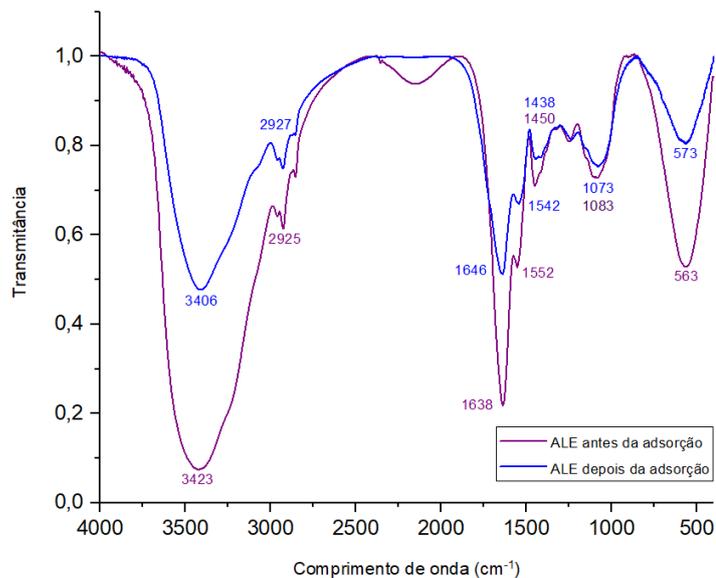
O biossorbente composto por ALE e alginato de sódio, antes e depois do processo de adsorção com efluente de suinocultura, foi caracterizado pela análise de FTIR, conforme apresentado na Figura 20. Foram destacados picos fortes e de grande faixa na região de $3650 - 3200$ cm^{-1} , associados às vibrações das ligações de O-H (SILVERSTEIN *et al.*, 2005; PAVIA *et al.*, 2010), enquanto os picos próximos a 3000 cm^{-1} são relacionados a ligações do tipo C-H (PAVIA *et al.*, 2010).

Na região $1850 - 1630$ cm^{-1} há um pico de absorção que em forma e intensidade caracterizam a ligação carbonila (C=O) (PAVIA *et al.*, 2010), tais picos, ainda se sobrepõem a presença de picos na região de 1700 e 1200 cm^{-1} , que são associados à presença de proteínas, identificados entre as faixas $1700 - 1600$ cm^{-1} como alongamento de C=O associado às proteínas (proteínas-amida I). Na região $1600 - 1500$ cm^{-1} , são identificados picos como vibrações de flexão de N-H e alongamento de C-N, em -CO-NH de proteínas (proteínas-amida II), e na faixa de $1300 - 1200$ cm^{-1} os picos são associados a compostos com grupos carboxílicos e semelhantes a hidrocarbonetos, estiramento de C-H associado a lipídios e vibrações de estiramento C-N em proteínas (proteínas-amida III) (KARAKAS *et al.*, 2020).

Na região $1300 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ há um pico que é associado a ligação C-O (PAVIA *et al.*, 2010), tal região é sobreposta a faixa de $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$, que é identificada com a presença de polissacarídeos e ácidos nucleicos (KARAKAS *et al.*, 2020). A faixa de $1000 - 1100 \text{ cm}^{-1}$ também está associada ao alongamento P-O (LUO *et al.*, 2019). As faixas abaixo de 667 cm^{-1} são relacionadas a brometos e iodetos (PAVIA *et al.*, 2010).

O deslocamento entre os picos $1083 - 1073 \text{ cm}^{-1}$ pode indicar a adsorção do fósforo pelo ALE, porém, a diferença entre os picos apresentados é pequena, o que sugere que a interação química entre o ALE e o fósforo é fraca, deve-se considerar que a análise utiliza uma alíquota macerada das esferas bioSORVENTES, o que pode influenciar nos resultados subestimando ou superestimando a presença dos compostos.

Figura 20 - Análise por FTIR das esferas bioSORVENTES antes (linha roxa) e após (linha azul) do processo de adsorção.



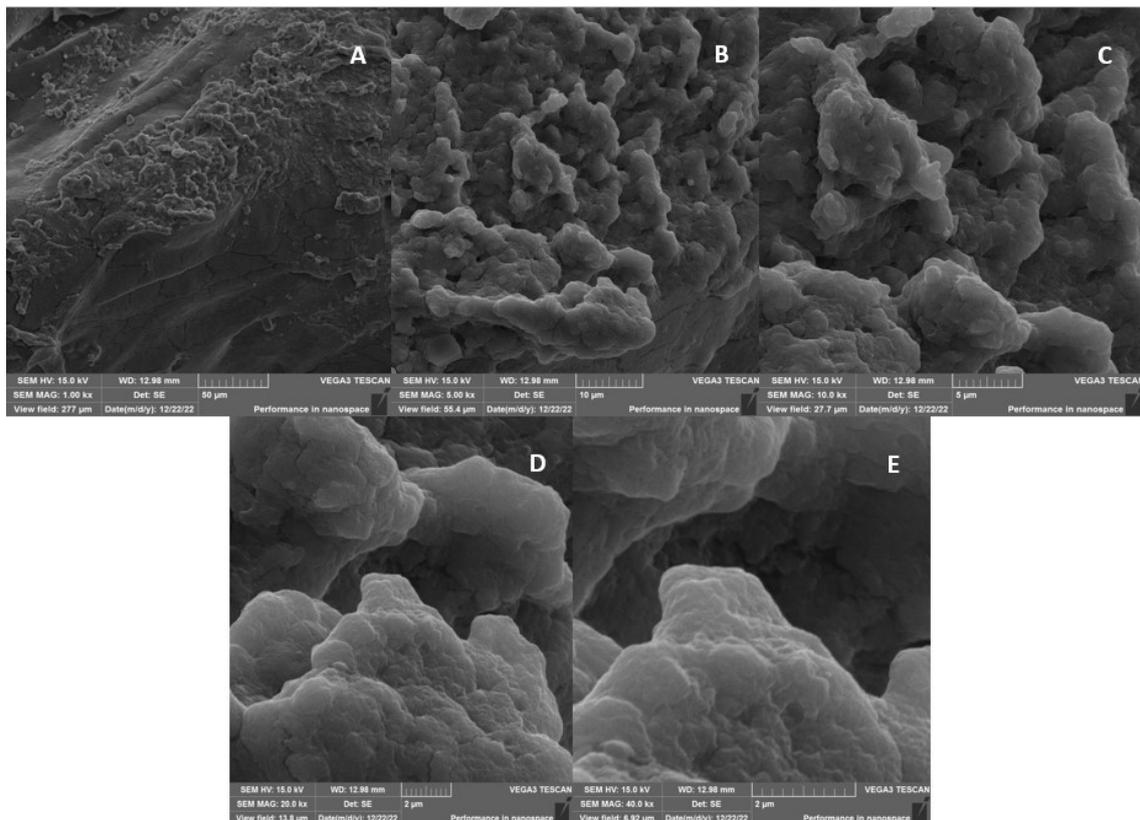
Fonte: o autor.

As imagens capturadas via MEV, antes e depois do processo de adsorção com o efluente de suinocultura, são apresentadas nas Figuras 21 e 23, respectivamente. É observado nas imagens que a superfície se apresenta irregular e áspera que pode indicar fortes ligações cruzadas com Ca^{2+} (Schambeck *et al.*, 2020b), também pode ser atribuída à evaporação da água e encolhimento da superfície (Minh *et al.*, 2020). A análise de EDS realizada na amostra indica a que as esferas de ALE com alginato são compostas principalmente de carbono, cloro, oxigênio, cálcio e sódio (Figura 22), corroborando os estudos apresentados nesse tema

(DALL' AGNOL *et al.*, 2020; CYDZIK-KWIATKOWSKA *et al.*, 2022) e semelhante a composição de esferas apenas de alginato de sódio, que apresenta como principais elementos o carbono, hidrogênio, sódio e oxigênio (RAMOS *et al.*, 2018).

O cálcio e o cloro presentes na composição das esferas está associado ao uso da solução de CaCl_2 para reticulação das esferas (ABLOUH *et al.*, 2019; DALL' AGNOL *et al.*, 2020).

Figura 21 – Imagens de MEV do biossorbente, em diferentes magnificações, antes do processo de adsorção: (A)1000x; (B)5000x; (C)10000x; (D)20000x; (E)40000x.



Após o processo de adsorção, é possível observar algumas partículas aderidas aos poros presentes na superfície do biossorbente. Na análise EDS após o processo de adsorção observou-se o aparecimento de elementos como fósforo, enxofre, nitrogênio, potássio e magnésio, que antes do processo de adsorção não foram observados (Figura 22). Além disso, Cl e Ca que são elementos presentes nos reagentes do processo de reticulação das esferas, sofreram redução após a adsorção, o que pode estar associado a remoção do excesso desses elementos provenientes da reticulação das esferas durante a agitação no processo de adsorção

ou a ocorrência de uma ligação e precipitação do cálcio e cloro com elementos afins presentes no adsorbato (DALL'AGNOL, 2020).

Figura 22 – Análise de EDS do biossorbente antes (A) e após (B) o processo de adsorção de efluente de suinocultura.

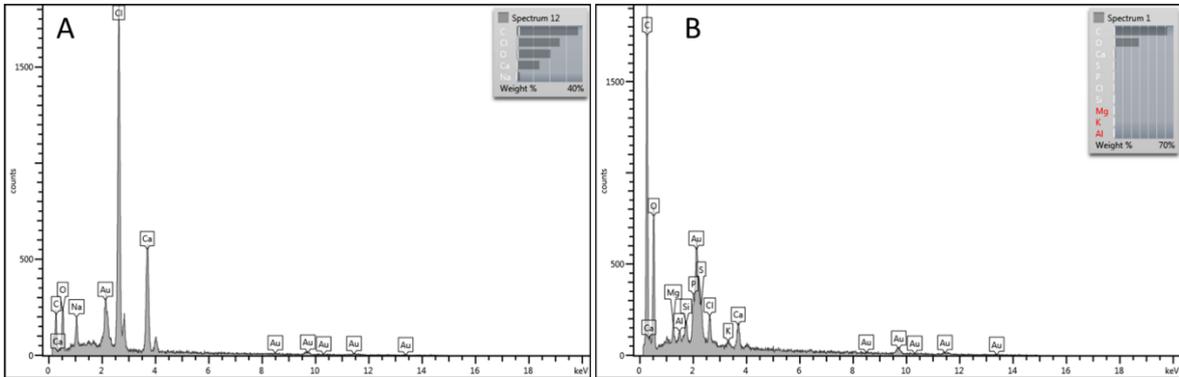
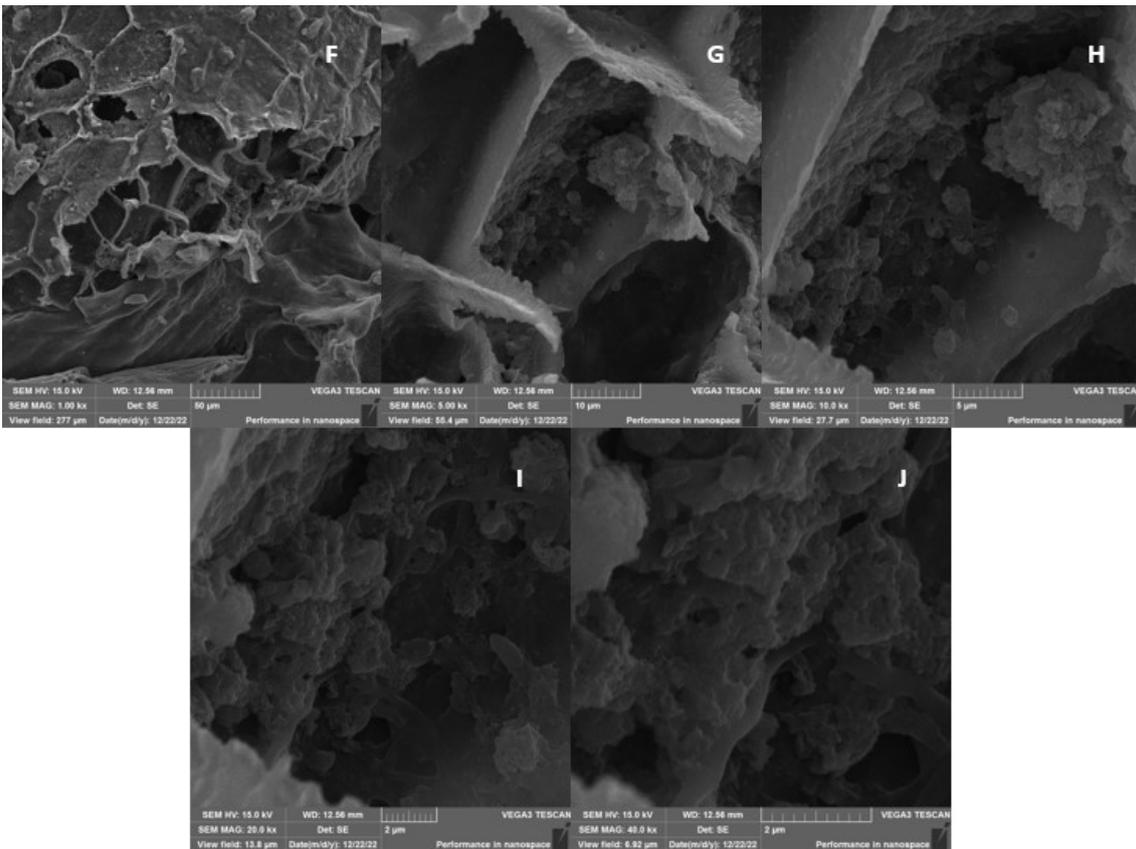


Figura 23 - Imagens de MEV do biossorbente, em diferentes magnificações, depois do processo de adsorção. Condição das esferas: pH=8; Concentração inicial de fósforo total de 100 mg/L e dose de esferas secas de 0,95 g/L: (F)1000x; (G)5000x; (H)10000x; (I)20000x; (J)40000x.



Na Tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos nas análises de parâmetros inorgânicos das esferas de bioissorvente, realizadas para comparação com os parâmetros apresentados na Resolução CONAMA 498/2020, antes e depois do processo de adsorção em efluente de suinocultura.

Alguns dos parâmetros analisados apresentaram aumento de concentração quando comparados antes e depois do processo de adsorção, como o arsênio, bário, cádmio, cobre, fósforo, magnésio, potássio e zinco, indicando que houve a adesão desses elementos provenientes do adsorbato no bioissorvente. Entretanto, outros parâmetros apresentaram diminuição após o processo de adsorção, como o cálcio, chumbo, cromo, enxofre, molibdênio, níquel, selênio e sódio, indicando uma liberação desses elementos do bioissorvente para o meio.

A ocorrência de metais pesados no bioissorvente antes da adsorção é devido à presença desses elementos no lodo proveniente da ETE, utilizado para a extração do ALE, porém, é necessária a análise desse lodo para confirmar essa hipótese.

Tabela 11 - Resultados dos parâmetros inorgânicos quantificados no bioissorvente antes e depois da adsorção, em comparação com Resolução CONAMA 498/2020 para produção e aplicação de bio sólidos em solo.

Parâmetros Analisados (mg kg ⁻¹)	CONAMA 498/2020 (mg kg ⁻¹)		Bioissorvente antes da adsorção (mg kg ⁻¹)	Bioissorvente depois da adsorção (mg kg ⁻¹)
	CLASSE 1	CLASSE 2		
Arsênio	41	75	0,042	0,049
Bário	1300	1300	0,367	0,671
Cádmio	39	85	0,002	0,006
Cálcio	ND	ND	7928	505
Chumbo	300	840	0,098	0,037
Cobre	1500	4300	3,248	9,573
Cromo	1000	3000	0,106	0,088
Enxofre	ND	ND	43	29
Fósforo	ND	ND	269	293
Magnésio	ND	ND	1,710	166
Molibdênio	50	75	0,396	0,191
Níquel	420	420	0,128	0,093
Nitrato	ND	ND	<3	<3
Nitrito	ND	ND	<3	<3
Potássio	ND	ND	5,993	58
Selênio	36	100	0,016	<0,010
Sódio	ND	ND	307	36
Zinco	2800	7500	2,845	11
pH	-	-	5,5	6,5

Sólidos Totais (mg/L)	-	-	39	35
Sólidos Totais Voláteis (mg/L)	-	-	30	31

ND – Parâmetro não definido na Resolução CONAMA 498/2020.

Todos os parâmetros analisados (Tabela 11) estão dentro dos limites apresentados pela Resolução CONAMA 498/2020. Uma característica interessante do bioissorvente é a presença de elementos antes e depois do processo de adsorção, que servem como estimuladores para o crescimento de plantas, como o enxofre e o fósforo. É importante identificar a origem desses elementos, os benefícios às plantas e os elementos que passaram os limites impostos na resolução, para adequar a extração do biopolímeros e o processo de adsorção à posterior utilização do bioissorvente em solos.

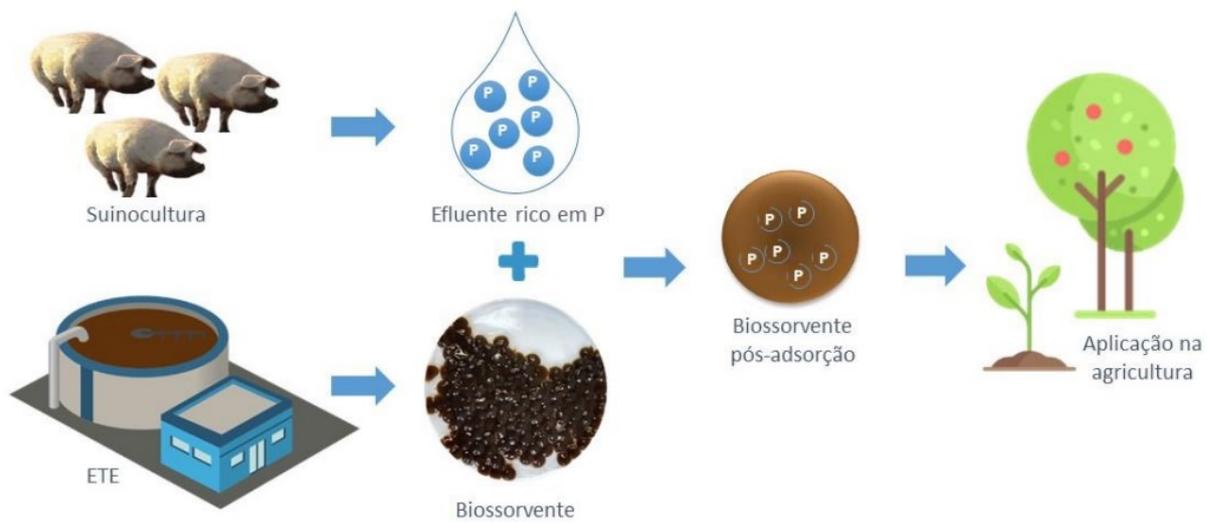
Segundo Wei *et al.* (2019), as proteínas contidas no biopolímero extraído do lodo possuem a capacidade de adsorver Cd^{2+} e Cu^{2+} , enquanto as substâncias húmicas possuem a predileção por adsorver Zn^{2+} . Foi observado um aumento da concentração destes metais no adsorvente após o processo de adsorção.

Os biopolímeros possuem características que os tornam interessantes para seu uso direto, bem como após a adsorção de fósforo ou outros nutrientes. De acordo com estudos anteriores conduzidos por Dall’Agnoll *et al.* (2021), esferas de ALE após o processo de adsorção se desintegram, demonstrando seu potencial para sua aplicação como insumo de liberação controlada na agricultura. De acordo com os autores, tanto o fósforo que foi adsorvido, como o próprio adsorvente, servem como nutrientes para cultivares. A sua característica de hidrogel possui potencial de uso em agricultura de precisão, devido sua capacidade de retenção de água e disponibilidade de micronutrientes e fatores de crescimento vegetal (MIKULA *et al.*, 2021).

Em função dos resultados obtidos, é possível verificar que o ALE apresenta características em sua composição, antes e depois do processo de adsorção, que fomentam a perspectiva do seu uso como insumo agrícola, auxilia na implementação de princípios de economia circular na ETE, valorizando um subproduto que é descartado e ainda pode contribuir, nesse cenário, com o gerenciamento da escassez de elementos amplamente utilizados na agricultura.

Na Figura 24 é apresentado um esquema de proposta do uso do bioissorvente testado como material adsorvente de fósforo de efluentes que contenham elevado teor deste nutriente, e seu posterior uso como um bioossólido a ser aplicado na agricultura.

Figura 24 - Esquema proposto de uso de biopolímeros como material adsorvente de fósforo e como material de liberação de nutrientes para a agricultura.



Fonte: o autor.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, o ALE foi avaliado quanto à sua recuperação de lodo biológico residual e posterior utilização na forma de biossorvente, para adsorção de fósforo de efluentes. Para as condições experimentais aplicadas na pesquisa, respondendo aos objetivos específicos, pode-se concluir que:

Os rendimentos de recuperação de ALE de LA e de LGA foram similares, em torno de $220 \text{ mg SV}_{\text{ALE}}/\text{g SV}_{\text{lodo}}$, que corresponde a eficiência de extração de 22 %. Ressalta-se, porém, que o LA apresenta maior perspectiva de aplicação, pois os sistemas de lodos ativados são amplamente utilizados em estações de tratamento de esgotos no Brasil. A família dominante nas amostras foi *Saprosiraceae*, representando 32,2% para o lodo recirculado, 50,6% para o adensado e 30,4% para o centrifugado. Esta família é referenciada pela sua correlação com a produção de biopolímeros e pela produção de enzimas extracelulares, que resultam em elevado teor de proteínas.

O LA residual centrifugado apresentou-se com características desejáveis para o processo de extração de ALE, como baixo teor de umidade. O ALE extraído desse lodo apresentou em sua composição uma mistura complexa de polissacarídeos, proteínas e ácidos húmicos. Em complemento, a centrifugação é um processo unitário comumente utilizado para desaguamento de lodo, e pode ser vantajoso para a implementação de um processo piloto de extração de ALE junto às estações de tratamento.

Para conferir maior estabilidade estrutural às esferas biossorbentes durante o processo de adsorção, optou-se por uma mistura de ALE e alginato de sódio na menor concentração testada (2,5%), que conferiu eficiência de remoção de fósforo superior a 50%. As esferas mantiveram sua integridade quando comparas àquelas sem a adição de alginato.

A condição ótima testada para os ensaios de adsorção foi com a concentração do efluente sintético de 100 mgP/L e pH 8, com dose seca de esferas de 0,39 g/L correspondendo

a 15 g/L de esferas úmidas. O equilíbrio do processo de adsorção foi atingido após 10 minutos, a isoterma de Langmuir e o modelo cinético de PPO se adequaram ao sistema. Os estudos sugerem que a adsorção ocorre principalmente pelo contato superficial inicial entre as esferas e o fósforo presente na solução, formando uma monocamada do adsorbato que cobre a superfície do bioissorvente, resultando no q_{\max} de 8,164 mg/gALE.

Nos experimentos utilizando efluente de suinocultura, nas mesmas condições usadas com o efluente sintético, o equilíbrio do processo de adsorção ocorreu nos primeiros 15 minutos de ensaio, independente da dose de bioissorvente aplicada. Utilizando a dose úmida de 150 g/L foi possível remover aproximadamente 79% do fósforo total presente na amostra de efluente real. A capacidade de adsorção obtida no estudo com efluente real de suinocultura (8,58 mg/gALE), utilizando 15 g/L de dose de bioissorvente, assemelha-se aos resultados obtidos no estudo cinético com efluente sintético (8,164 mg/g), utilizando a mesma dose de bioissorvente, validando os modelos estudados para explicar os fenômenos de adsorção.

De acordo com a avaliação da composição inorgânica do bioissorvente, antes e após o processo de adsorção do efluente real, houve o aumento da concentração de alguns elementos, como o arsênio, bário, cádmio, cobre, fósforo, magnésio, potássio e zinco, e houve a diminuição da concentração de outros elementos, como o cálcio, chumbo, cromo, enxofre, molibdênio, níquel, selênio e sódio, indicando a liberação desses elementos do bioissorvente para o meio. Entretanto, o bioissorvente está em acordo com a Resolução CONAMA 498/2020, que define os critérios e procedimentos para a produção e aplicação de biossólidos em solos. Assim, ele pode ser utilizado para a remoção de fósforo de efluentes com elevada concentração deste elemento, como é o caso daqueles de biodigestores anaeróbios tratando efluente de suinocultura. Após a adsorção, o bioissorvente, rico em fósforo e outros elementos, possui potencial para ser utilizado na agricultura. Em complemento, as análises de proteínas e polissacarídeos indicaram que o ALE que forma o bioissorvente possui comportamento de hidrogel, sugerindo sua aplicabilidade em processos agrícolas para manter a umidade dos solos e para a liberação controlada de macro e microelementos.

5.1 RECOMENDAÇÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Diante dos resultados obtidos no estudo de recuperação de ALE de lodo biológico e na forma de bioissorvente (ALE + Alginato de sódio) para adsorção de fósforo de efluente de

suinocultura, visando sua reutilização como fonte de nutrientes para aplicação agrícola, têm-se algumas recomendações para pesquisas futuras:

- Avaliar a afinidade do ALE com diferentes elementos químicos no processo de adsorção, compatíveis com sua aplicação na agricultura.
- Explorar o potencial do ALE sem a passagem pelo processo de adsorção para aplicação agrícola, visto que ele apresenta características de hidrogel, interessante para este uso.
- Realizar a análise de risco microbiológico associado ao processo, desde a extração do ALE, até a disposição final do biossorvente na agricultura.
- Realizar estudos que auxiliem na verificação do uso do ALE como insumo agrícola considerando as legislações específicas para esse caso.

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.

ABEDI-KOUPAI, J.; SOHRAB, F.; SWARBRICK, G. Evaluation of hydrogel application on soil water retention characteristics. **Journal of Plant Nutrition**, v.31, p.317-331, 2008.

ABLOUH, E. H.; HANANI, Z.; ELADLANI, N.; RHAZI, M.; TAOURIRTE, M. Chitosan microspheres/sodium alginate hybrid beads: an eficiente green adsorbent for heavy metals removal from aqueous solutions. **Sustainable Environment Research**. v.29, 2019.

AL-GHOUTI, M.A., DA'ANA, D.A., 2020. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials** 393, 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>

ANDERSON, L. A.; ISLAM, M. A.; PRATHER, K. L. J. Synthetic biology strategies for improving microbial synthesis of “green” biopolymers. **Journal of Biological Chemistry**, [S. l.], v. 293, n. 14, p. 5053–5061, 2018.

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.

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater**. 23 ed., Washington: APHA. 2017.

ARAÚJO, I.; OLIVEIRA, J. L. R.; ALVES, E. G. C.; BELLI FILHO, P.; da 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, n.7, p. 745-753, 2012.

AVÉROUS, L.; POLLET, E. Biodegradable Polymers. **Environmental Silicate Nanobiocomposites**, 1ª ed. Londres: Springer-Verlag London, 2012. 450p.

AZEVEDO, T. L. F.; BERTONHA, A.; GONCALVEZ, A. C. A. Uso de hidrogel na agricultura. **Revista do Programa de Ciências Agroambientais**, Alta Floresta, v. 1, n. 1, p. 23-31, 2002.

BAHGAT, N. T.; WILFERT, P.; KORVING, L.; VAN LOOSDRECHT, M. Integrated resource recovery from aerobic granular sludge plants. **Water Research**, v. 234, 2023.

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, 2020.

BENI, A.A., ESMAEILI, A. Biosorption, an efficient method for removing heavy metals from industrial effluents: A Review. **Environmental Technology and Innovation**, v.17, 2020.

BIAN, B.; HU, X.; ZHANG, S.; LV, C.; YANG, Z.; YANG, W.; ZHANG, L. Pilot-scale composting of typical multiple agricultural wastes: Parameter optimization and mechanisms. **Bioresource Technology**. v.287, 2019.

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

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Investigação do Processo de Absorção de Água de Hidrogéis de Polissacarídeo: Efeito da Carga Iônica, Presença de Sais, Concentrações de Monômero e Polissacarídeo. **Polímeros**, [S. l.], v. 22, n. 4, p. 311–317, 2012.

BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Suinocultura de baixa emissão de carbono**. Brasília, 2016. 96 p.

BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Regional. **Exemplos de usinas de aproveitamento de biogás no Brasil – PROBIOGÁS**. Brasília, 2017. 13 p.

BRASIL. Resolução CONAMA N° 498, de 19 de agosto de 2020. **Define critérios e procedimentos para produção e aplicação de biossólido em solos, e dá outras providências**, 2020.

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, M.; GRAEDEL, T.E. A half-century of global phosphorus flows, stocks, production, consumption, recycling, and environmental impacts. **Global Environmental Change**. v. 36, p. 139–152, 2016.

CHEN, G. H.; LOOSDRECHT, M. C. M.; EKAMA, G. A.; BRDJANOVIC, D. **Biological Wastewater Treatment. Principles, Modeling and Design**. 2. ed. London: IWA Publishing, 2020.

CHEN, X.; LEE, Y.; YUAN, T.; LEI, Z.; ADACHI, Y.; ZHANG, Z.; LIN, Y.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. A review on recovery of extracellular biopolymers from flocculent and granular activated sludge: Cognition, key influencing factors, applications, and challenges. **Bioresource Technology**, 2022.

CHERNICHARO, C. A.; BRESSANI-RIBEIRO, T.; PEGORINI, E.; POSSETTI, G. R. C.; MIKI, M. K.; NONATO, S. Contribuição para o aprimoramento de projeto, construção e operação de reatores UASB aplicados ao tratamento de esgoto sanitário – Parte 1: Tópicos de interesse. **Revista DAE – edição especial**, v.66, n. 214, p.5-16, 2018.

CHOJNACKA, K., MOUSTAKAS, K.; WITEK-KROWIAK, A. Bio-based fertilizers: a practical approach towards circular economy. **Bioresource Technology**, v.295, 2019.

CHRISPIM, M.C., SCHOLZ, M., NOLASCO, M.A. Phosphorus recovery from municipal wastewater treatment: Critical review of challenges and opportunities for developing countries. **Journal of Environmental Management**, v.248, 2019.

CHRISTEL, W.; BRUUN, S.; MAGID, J.; JENSEN, L. Phosphorus availability from the solid fraction of pig slurry is altered by composting or thermal treatment. **Bioresource Technology**. v. 169, p. 543–551, 2014.

CIESIELCZUK, T.; ROSIK-DULEWSKA, C.; POLUSZYNSKA, J.; MILEK, D.; SZEWCZYK, A.; SLAWINSLA, I. Acute toxicity of experimental fertilizers made of spent coffee grounds. **Waste Biomass Valorization**, v. 9, p. 2157–2164, 2018.

COONEY, D. O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**. Florida: CRC Press, 1998.

COOPER, J.; CARLIELL-MARQUET, C. A substance flow analysis of phosphorus in the UK food production and consumption system. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 74, p. 82–100, 2013.

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.

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.

COSTA, N. P. A. V.; LIBARDI, N.; SCHAMBECK, C. M.; FILHO, P. B.; COSTA, R. H. R. Impact of additive application on the establishment of fast and stable aerobic granulation. **Applied Microbiology and Biotechnology**. v.104, n.13, p. 5697-5709, 2020.

CYDZIK-KWIATKOWSKA, A.; GUSIATIN, M. Z.; ZIELINSKA, M.; WOJNOWSKA-BARYLA, I.; KULIKOWSKA, D.; BERNAT, K. Alginate-like polymers from full-scale aerobic granular sludge: contents, recovery, characterization, and application for cadmium adsorption. **Scientific Reports**, v.12, 2022.

DAI, Y., WANG, W., LU, L., YAN, L., YU, D. Utilization of biochar for the removal of nitrogen and phosphorus. **Journal of Cleaner Production**, v. 257, 2020.

DALL'AGNOL, P. **Aplicação de biopolímero de lodo granular aeróbio como material biossorvente de fósforo de amostras líquidas e seu potencial uso como fertilizante pós-adsorção**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Florianópolis, p. 149. 2020.

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**, 2020.

DOS REIS, G.S., GRIGORE CAZACLIU, B., RODRIGUEZ CORREA, C., OVSYANNIKOVA, E., KRUSE, A., HOFFMANN SAMPAIO, C., LIMA, E.C., DOTTO, G.L., 2020a. Adsorption and recovery of phosphate from aqueous solution by the construction and demolition wastes sludge and its potential use as phosphate-based fertilizer. **Journal of Environmental Chemistry and Engineering**, v. 8, 2020a.

DOS REIS, G.S., THUE, P.S., CAZACLIU, B.G., LIMA, E.C., SAMPAIO, C.H., QUATTRONE, M., OVSYANNIKOVA, E., KRUSE, A., DOTTO, G.L. Effect of concrete carbonation on phosphate removal through adsorption process and its potential application as fertilizer. **Journal of Cleaner Production**, v. 256, 2020b.

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.

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, S.; VERMEULEN, P.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; LIN, Y. M. Chemical characterization methods for the analysis of structural extracellular polymeric substances (EPS). **Water Resources**, v. 157, p. 201-208, 2019.

FENG, C.; LOTTI, T.; CANZIANI, R.; LIN, Y.; TAGLIABUE, C.; MALPEI, F. Extracellular biopolymers recovered as raw biomaterials from waste granular sludge and potential applications: A critical review. **Science of the Total Environment**, v. 753, 2021.

FERREIRA, M.M.; FIORE, F.A.; SARON, A.; DA SILVA, G.H.R. Systematic review of the last 20 years of research on decentralized domestic wastewater treatment in Brazil: state of the art and potentials. **Water Science & Technology**, 2021.

FORTEBRACCIO, P. **Adsorption of synthetic textile wastewater using granular sludge and its biopolymers**. Thesis. Sapienza University of Rome. 2020.

FREITAS, F.; TORRES, C. A. V.; REIS, M. A. M. Engineering aspects of microbial exopolysaccharide production. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 245, p. 1674–1683, 2017.

FREUNDLICH, H. Over the adsorption in the solution. **Journal Physical Chemistry**, v. 57, p. 384–410, 1906.

FROLUND, B.; GRIEBE, T.; NIELSEN, P. H. Enzymatic activity in the activated-sludge floc matrix. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 43, n. 4, p. 755–761, 1995.

FRUTUOSO, F. K. A., DOS SANTOS, A. F., FRANÇA, L. L. S., BARROS, A.R.M., DOS SANTOS, A.B. Influence of salt addition to stimulating biopolymers production in aerobic granular sludge systems. **Chemosphere**. v. 311, 137006, 2023.

GILES, C.H.; et al. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific areas of solids. **Journal of the Chemical Society**, p. 3973- 3993, 1960.

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, 2017.

HAY, I. D; REHMAN, Z. U.; MORADALI, M. F.; WANG, Y.; REHM, B. H. A. Microbial alginate production, modification and its applications. **Microbial Biotechnology**, [S. l.], v. 6, n. 6, p. 637–650, 2013.

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, p.332–340, 1998.

HUKARI, S.; HERMANN, L.; NATTORP, A. From wastewater to fertilizers - Technical overview and critical review of European legislation governing phosphorus recycling. **Science of the Total Environment**. v. 542, p. 1127–1135, 2016.

JENKINS, D.; WANNER, J. **Activated Sludge: 100 years and counting**. London: IWA Publishing, 2014. 464 p.

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, 2016.

KARAKAS, I.; STANLEY, S. B.; CETIN, E.; DULEKGURGEN, E.; YILMAZ, G. Resource recovery from an aerobic granular sludge process treating domestic wastewater. **Journal of Water Process Engineering**. v.34, 2020.

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.

KIM, N. K.; MAO, N.; LIN, R.; BHATTACHARYYA, D.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; LIN, Y. Flame retardant property of flax fabrics coated by extracellular polymeric substances recovered from both activated sludge and aerobic granular sludge. **Water Research**, [S. l.], v. 170, p. 115344, 2020.

KNAEBEL, K.S. **Adsorbent selection**. Adsorption Research Inc., 2011. Disponível em: <<http://www.adsorption.com/wp-content/uploads/2016/04/AdsorbentSel1B.pdf>>. Acesso em: 20 fev. 2021.

KUMAR, P.S., KORVING, 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, 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, 2019.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. K. Sven. **Vetenskapsakademiens Handl.** v. 24, p.1-39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum.

Journal of the American Chemical Society, v. 40, p. 1362–1403, 1918.

LAWRENCE, M. A. M.; DAVIES, N. A.; EDWARDS, P. A.; TAYLOR, M. G.; & SIMKISS, K. Can adsorption isotherms predict sediment bioavailability? **Chemosphere**, v. 41, p. 1091-1100, 2000.

LEE, K. Y.; MOONEY, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, [S. l.], v. 37, n. 1, p. 106–126, 2012.

LI, B., DONG, S.L., HUANG, Y.F., LI, P., YU, W., WANG, G.Q., YOUNG, B. Toward a decision support framework for sustainable phosphorus management: A case study of China. **Journal of Cleaner Production**, v. 279, 2021.

LI, B., LI, P., ZENG, X.C., YU, W., HUANG, Y.F., WANG, G.Q., YOUNG, B.R. Assessing the sustainability of phosphorus use in China: Flow patterns from 1980 to 2015. **Science of the Total Environment**, v.704, 2020.

LI, J., HAO, X., GAN, W., LOOSDRECHT, M. C. M., WU, Y. Enhancing extraction of alginate like extracellular polymers (ALE) from flocculent sludge by surfactants. **Science of the Total Environment**, v.837, 2022.

LI, J.; HAO, X.; GAN, W.; VAN LOODSRECHT, M. C. M.; WU, Y. Recovery of extracellular biopolymers from conventional activated sludge: Potential, characteristics and limitation. **Water Research**, v. 205, 2021.

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

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

LIN, Y. M.; NIEROP, K. G. J.; GIRBAL-NEUHAUSER, E.; ADRIAANSE, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Sustainable polysaccharide-based biomaterial recovered from waste aerobic granular sludge as a surface coating material. **Sustainable Materials and Technologies**, [S. l.], v. 4, p. 24–29, 2015.

LIN, Y.; REINO, C.; CARRERA, J.; PEREZ, J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Glycosylated amyloid-like proteins in the structural extracellular polymers of aerobic granular sludge enriched with ammonium-oxidizing bacteria. **Microbiology Open**, [S. l.], v. 7, n. 6, p. 1–13, 2018.

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**, [S. l.], v. 47, n. 1, p. 57–65, 2013.

LÓPEZ, R. H.; BALMORI, D. M.; GARCÍA, A. C.; GONZÁLEZ, O. L. H.; IZQUIERDO, F. G. Propiedades químicas y química-físicas de derivados estructurales de ácidos húmicos obtenidos de vermicompost. Actividad biológica. **Revista Ciências Técnicas Agropecuárias**, v. 2(22), p. 55-60, 2013.

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.

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- Zr^{4+} and PNIPAM-interpenetrated networks. **International Journal Biological Macromolecules**, v. 126, p. 1133-1144, 2019.

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.

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.

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, R. E. Biometano produzido a partir de biogás de ETEs e seu uso como combustível veicular. **Revista DAE**, v.66, n.209, p. 6-16, 2018.

MIKULA, K., IZYDORCZYK, G., SKRZYPCZAK, D., MIRONIUK, M., MOUSTAKAS, K., WITEK-KROWIAK, A., CHOJNACKA, K. Controlled release micronutrient fertilizers for precision agriculture – A review. **Science of the Total Environment**, v. 712, 2020.

MINH, V. X.; DUNG, K. T. T.; LAN, P. T.; HANH, L. T. M.; DUNG, N. T. Study on Ni (II) adsorption by calcium alginate beads. **Vietnam Journal of Chemistry**, v.58, p. 358-363, 2020.

MOHAN, S. V. et al. Waste biorefinery models towards sustainable circular bioeconomy: Critical review and future perspectives. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 215, p. 2–12, 2016.

MOHEDANO, R. A.; COSTA, R. H. R.; TAVARES, F. A.; BELLI FILHO, P. High nutrient removal rate from swine wastes and protein biomass production by full-scale duckweed ponds. **Bioresource Technology**, v. 112, p. 98–104, 2012.

MOHEDANO, R. A.; COSTA, R. H R; HOFMANN, S. M.; BELLI FILHO, P. . 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, 2014.

MOLINOS-SENANTE, M.; HERNÁNDEZ-SANCHO, F.; SALA-GARRIDO, R. GARRIDO-BASERBA, M. Economic Feasibility Study for Phosphorus Recovery Processes. **AMBIO**, v. 40, 2011.

MONTALVO, S.; HUILINIR, C.; CASTILLO, A.; PAGÉS-DÍAZ, J.; GUERRERO, L. Carbon, nitrogen and phosphorus recovery from liquid swine wastes: a review. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**. v. 95, n. 9, p. 2295-2300, 2020.

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.

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

NIZAMI, A. S. et al. Waste biorefineries: Enabling circular economies in developing countries. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 241, p. 1101–1117, 2017.

NOVOTNY, E. H. **Estudos espectroscópicos e cromatográficos de substâncias húmicas de solos sob diferentes sistemas de preparo**. 2002. Tese (Doutorado em Ciências - Físico Química). Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos.

OLIVER, A. P. M.; NETO, A. A. S. Manual de treinamento em biodigestão. Salvador: **Instituto Winrock – Brasil**, 2008.

OLIVEIRA, P. A. V.; HIGARASHI, M. M. **Geração e utilização de biogás em unidades de produção de suínos**. Concórdia: Embrapa Suínos e Aves. (Série Documentos DOC-115), 2006.

OLIVEIRA, E. A. B. **Avaliação de método alternativo para extração e fracionamento de substâncias húmicas em fertilizantes orgânicos**. Dissertação (Mestrado em Agricultura Tropical e Subtropical). Instituto Agronômico de Campinas. Campinas, 2011.

OTT, C.; RECHBERGER, H. The European phosphorus balance. **Resources, Conservation and Recycling**. v. 60, p. 159–172, 2012.

PAVIA, D.L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G.S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PAWAR, S. N.; EDGAR, K. J. Alginate derivatization: A review of chemistry, properties and applications. **Biomaterials**, [S. l.], v. 33, n. 11, p. 3279–3305, 2012.

PELLIS, A.; MALINCONICO, M.; GUARNERI, A.; GARDOSI, L. Renewable polymers and plastics: Performance beyond the green. **New Biotechnology**, v. 60, p. 146-158. 2021.

PEÑA-MÉNDEZ, E. M.; HAVEL, J.; PATOCKA, J. Humic substances-compounds of still unknown structure: applications in agriculture, industry, environment, and biomedicine. **Journal of Applied Biomedicine**, p 13-24, 2005.

POORMAND, H.; LEILI, M.; KHAZAEI, M. Adsorption of methylene blue from aqueous solutions using water treatment sludge modified with sodium alginate as a low cost adsorbent. **Water Science & Technology**, v. 75, p. 281-295, 2017.

PREVEDELLO, C. L.; LOYOLA, J. M. T. Efeito de polímeros hidroretentores na infiltração da água no solo. **Scientia Agraria**, Curitiba, v. 8, n. 3, p. 313-317, 2007.

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.

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, 2017.

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.

REDLICH, O. J. D. L.; PETERSON, D. L. A useful adsorption isotherm. **Journal of Physical Chemistry**, n.6, v.63, p.1024-1024, 1959.

REMMINGHORST, U.; REHM, B. H. A. Bacterial alginates: From biosynthesis to applications. **Biotechnology Letters**, [S. l.], v. 28, n. 21, p. 1701–1712, 2006.

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 fertilizer. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 8, n. 1, p. 1 – 11, 2020.

RONDEL, C.; MARCATO-ROMAIN, C. E.; GIRBAL-NEUHAUSER, E. Development and validation of a colorimetric assay for simultaneous quantification of neutral and uronic sugars. **Water Research**, v. 47, n. 8, p. 2901–2908, 2013.

SAM, S. B.; DULEKGURGEN, E. Characterization of exopolysaccharides from floccular and aerobic granular activated sludge as alginate-like-exoPS. **Desalination and Water Treatment**, [S. l.], v. 7, n. 3, 2015.

SCHAMBECK, C. M. **Recuperação de polímeros semelhantes ao alginato a partir de lodo biológico de esgoto: quantificação, caracterização e aplicação**. Florianópolis. 2019. 176p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal de Santa Catarina.

SCHAMBECK, C. M., MAGNUS, B. S., DE SOUZA, L. C. R., LEITE, W. R. M., DERLON, N., GUIMARÃES, L. B., & DA COSTA, R. H. R. Biopolymers recovery: dynamics and characterization of alginate-like exopolymers in an aerobic granular sludge system treating municipal wastewater without sludge inoculum. **Journal of Environmental Management**, 263, 110394, 2020a.

SCHAMBECK, C. M., GIRBAL-NEUHAUSER, E., BONI, L.; FISCHER, P., BESSIÈRE, Y., PAUL, E., DA COSTA, R. H. R. DERLON, N. Chemical and physical properties of

alginate-like exopolymers of aerobic granules and flocs produced from different wastewaters. **Bioresource Technology**, v. 312, n. May, p. 123632, 2020b.

SCHWARZENBECK, N.; ERLEY, R.; WILDERER, P. A. Aerobic granular sludge in an SBR-system treating wastewater rich in particulate matter. **Water Science & Technology**, v. 49, n. 11–12, p. 41–46, 2004.

SHI, S.; XU, G.; YU, H.; ZHANG, Z. Strategies of valorization of sludge from wastewater treatment. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, [S. l.], v. 93, n. December, p. 936–944, 2018.

SIGURNJAK, I.; MICHELS, E.; CRAPPÉ, S.; BUYSSENS, S.; TACJ, F.M.G.; MEERS, E.; Utilization of derivatives from nutrient recovery processes as alternatives for fossilbased mineral fertilizers in commercial greenhouse production of *Lactuca sativa L.* **Scientia Horticulturae**, v. 198, p. 267–276, 2016.

SILVA, F. C.; CRUZ, N. C.; TARELHO, L. A. C.; RODRIGUES, S. M. Use of biomass ash-based materials as soil fertilizers: Critical review of the existing regulatory framework. **Journal of Cleaner Production**, v. 214, p. 112–124, 2019.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**, 2005.

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

SIPS, R. Combined form of Langmuir and Freundlich equations. **Journal of Chemistry and Physics**, 1948.

SVANBACK, A.; MCCRACKIN, M. L.; SWANEY, D. P.; LINEFUR, H.; GUSTAFSSON, B. G.; HOWARTH, R. W.; HUMBORG, C. Reducing agricultural nutrient surpluses in a large catchment – Links to livestock density. **Science of the Total Environment**. v. 648, p. 1549–1559, 2019.

TUR-CARDONA, J.; BONNICHSEN, O.; SPEELMAN, S.; VERSPECHT, A.; CARPENTIER, L.; DEBRUYNE, L.; MARCHAND, F.; JACOBSEN, B.H.; BUYSSE, J. Farmers' reasons to accept bio-based fertilizers: a choice experiment in seven different European countries. **Journal of Cleaner Production**. n. 197, p. 406-416, 2018.

USMAN, M. O.; ATURAGABA, G; NTALE, M; NYAKAIRU, G. W. A review of adsorption techniques for removal of phosphates from wastewater. **Water Science & Technology**. v.86, 2022.

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

VANEECKHAUTE, C.; JANDA, J.; VANROLLEGHEM, P.A.; TACK, F.M.G.; MEERS, E. Phosphorus use efficiency of bio-based fertilizers: bioavailability and fractionation. **Pedosphere**. n. 26, p. 310–325, 2016.

VANEECKHAUTE, C.; MEERS, E.; MICHELS, E.; GHEKIERE, G.; ACCOE, F; TACK, F.M.G. Closing the nutrient cycle by using bio-digestion waste derivatives as synthetic fertilizer substitutes: a field experiment. **Biomass Bioenergy**. v. 55, p. 175–189, 2013.

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, Y.; ZHU, Y.; ZHANG, S.; WANG, Y. What could promote farmers to replace chemical fertilizers with organic fertilizers? **Journal of Cleaner Production**, v.199, p. 882–890, 2018.

WANG, X.; MCCARTY, P. L.; LIU, J.; REN, N.; LEE, D.; YU, H.; QIAN, Y.; QU, J. Probabilistic evaluation of integrating resource recovery into wastewater treatment to improve environmental sustainability. **Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America**, [S. l.], v. 112, n. 5, p. 1630–1635, 2015.

WANNER, J. The development in biological wastewater treatment over the last 50 years. **Water Science & Technology**, p. 274-283, 2021.

WEI, D. B.; WANG, H. H. N. G. O.W.; GUO, F.; HAN, X.; WANG, B.; DU, Q. Wei, Role of extracellular polymeric substances in biosorption of dye wastewater using aerobic granular sludge, **Bioresource Technology**. v.185, p. 14–20, 2015.

WEI, L.; LI, J.; SHUE, M.; WANG, S.; LI, Q.; QIN, K.; JIANG, J.; DING, J.; ZHAO, Q. Adsorption behaviors of Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+} onto proteins, humic acid, and polysaccharides extracted from sludge EPS: Sorption properties and mechanisms, **Bioresource Technology**. V. 291, 121868. 2019.

WITHERS, P. J. A.; RODRIGUES, M.; SOLTANGHEISI, A.; DE CARVALHO, T. S.; GUILHERME, L. R. G.; BENITES, V. D. M.; GATIBONI, L. C.; DE SOUSA, D. M. G.; NUNES, R. D. S.; ROSOLEM, C. A.; ANDREOTE, F. D.; OLIVEIRA, A; DE COUTINHO, E. L. M.; PAVINATO, P. S. Transitions to sustainable management of phosphorus in Brazilian agriculture. **Science Reports**, v.8, p. 1–13, 2018.

WORCH, E. **Adsorption Technology in Water Treatment: fundamentals, processes and modeling**. Berlim: Walter de Gruyter GmbH, 2012.

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.

YEL, E.; AHMETLI, G. Environmental dilemma of humic substances: being absorbents and being carcinogens. **International Journal of Environmental Science and Developments**, v. 1(6), p. 73- 76, 2015.

ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D. J. Aerobic granular processes: Current research trends. **Bioresource Technology**, [S. l.], v. 210, p. 74–80, 2016.

ZHENG, Y.; WANG, A. Nitrate adsorption using Poly(dimethyl diallyl ammonium chloride)/polyacrylamide hydrogel. **Chemical Engineering Journal**, v. 55, p. 3494-3500, 2010.