

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

Patrícia Dall' Agnol ⁽¹⁾

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

Sebastian Ladnorg ⁽²⁾

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

Bruna Scandolaro Magnus ⁽³⁾

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

Nelson Libardi Junior ⁽⁴⁾

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

Rejane Helena Ribeiro da Costa ⁽⁵⁾

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

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

RESUMO

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

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

INTRODUÇÃO

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

o fósforo não possuem substitutos equivalentes, o que fomenta uma crescente demanda por esses nutrientes, aumentando o preço da tonelada e diminuindo as reservas minerais, que para a extração de fósforo podem reduzir-se à metade até 2030 (VON HORN, SARTORIUS, 2009). Em contrapartida, dados apontam que cerca de 20% de todo o fósforo consumido é excretado pelos humanos (BATSTONE *et al.*, 2015) o que contribui com desequilíbrios nos ambientes aquáticos. Isso ocorre porque grande parte dos nutrientes consumidos na alimentação retorna ao ambiente, seja através dos esgotos, devido aos baixos índices de coleta e tratamento que, por exemplo, no Brasil são de apenas 48% e 45% respectivamente (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2016), ou por meio do escoamento superficial nas áreas de plantio (VON SPERLING, 2005). Paralelamente a estes aportes, há ainda o fósforo residual do tratamento de efluentes que, além de ser lançado e contaminar os corpos hídricos, se agrega com partículas sólidas e precipita junto ao lodo do tratamento de esgoto (VAN DER HOEK, DE FOUIJ, STRUKER, 2016).

Assim, considerando o potencial de poluição do lodo decorrente do tipo de esgoto tratado, os custos com os processos de tratamento e disposição deste resíduo podem chegar a mais da metade do total necessário para tratar os efluentes (TAY, 1986). No Brasil, estima-se que a produção anual de lodo seco nas estações de tratamento de efluentes (ETE) esteja na ordem de 200 mil toneladas (ANDREOLI, 2001), enquanto que nos EUA, China e em países europeus esses valores chegam à ordem de milhões de toneladas (EPA, 1999; YANG; ZHANG, WANG, 2015; LATURNUS, VON ARNOLD, GRON, 2007). Alternativas ao descarte do lodo, como o uso do lodo proveniente de unidades gerenciadoras de lodo (UGL) na forma de aditivo agrícola é limitado e restrito em alguns países, assim a recuperação de produtos com valor agregado a partir do lodo mostra-se uma opção interessante (EGLE *et al.*, 2016). Neste sentido, começaram a surgir novas unidades industriais denominadas de biorrefinarias, que permitem a obtenção de coprodutos de alto valor agregado a partir da biomassa residual englobando os conceitos da economia circular (IEA, OECD, 2008). Os conceitos de economia circular, dentre outros aspectos, preveem menor desperdício, maximização de uso dos recursos, transformação e o reaproveitamento de resíduos em produtos interessantes economicamente (PUYOL *et al.*, 2017). Uma biorrefinaria aplicada a ETE permite utilizar outros potenciais de uso do lodo, como por exemplo, para obter material adsorvente (SMITH *et al.*, 2009; LI, CUI, PEI, 2018) e biopolímeros como o EPS (*extracellular polymeric substances*,) e o *alginate-like exopolymer* (ALE) presentes em lodos granulares (LIN *et al.*, 2010; FELZ *et al.*, 2016; NANCHARAI AH, REDDY, 2017).

Os lodos granulares aeróbios (LGA) são resultados do sistema de lodo ativado, mundialmente utilizado, e que modificado resultou no reator em bateladas sequenciais granular (RBSG) (NANCHARAI AH, REDDY, 2017). No RBSG parâmetros operacionais, tais como a configuração do reator (relação altura/diâmetro) e forças físicas de cisalhamento devido à vazão de ar, fazem com que a biomassa se agregue formando os grânulos (METCALF, EDDY, 2016). Os micro-organismos presentes em lodos granulares ou floculados excretam o EPS e as bactérias dos gêneros *Pseudomonas* e *Azotobacter* produzem o ALE, substância que tem características de hidrogel semelhante ao alginato produzido por macroalgas, o que confere ao EPS capacidade de transição entre sólido e gel (LIN *et al.*, 2010). Embora não haja uma diferença físico-química substancial entre o EPS floculento e o granular (SEVIOUR *et al.*, 2009), acredita-se que as bactérias nos reatores granulares são induzidas a produzir mais EPS devido às forças de cisalhamento, decorrente da aeração (TAY, LIU, LIU, 2001; NANCHARAI AH, REDDY, 2017). Apesar do lodo floculento também produzir EPS, cabe ressaltar que testes realizados por Lin *et al.* (2010) indicaram que em presença de CaCl_2 o ALE de lodo granular forma esferas de gel com alta estabilidade mecânica, o que não foi observado para o EPS extraído da mesma maneira no lodo floculento.

Sobre as características do biopolímero ALE pode-se considerar: (i) a capacidade de formar esferas na presença de Ca^{+2} (NANCHARAI AH, REDDY, 2017); (ii) a capacidade de gelificação semelhante ao alginato comercial (LIN *et al.*, 2010); e (iii) que compõe de 15 a 20% do grânulo (FELZ *et al.*, 2016). Estudos realizados com materiais adsorventes em forma de esferas compostos por alginato obtiveram remoção significativa de metais (JUNG *et al.*, 2015), fósforo (MAHMOOD *et al.*, 2015) e corantes (HASSAN, ABDEL-MOHSEN, FOU DA, 2014) em amostras líquidas. Assim, pode-se considerar que o biopolímero (ALE) extraído de lodos granulares apresenta potencial para atuar como material adsorvente para remover poluentes assim como já foi observado para o alginato.

Considerando as características do ALE, que indicam potencial de uso como material adsorvente de poluentes, este trabalho busca explorar uma nova aplicação para o LGA: utilizar o ALE extraído do lodo para remover fósforo de amostras líquidas. Esta aplicação minimiza o volume de lodo descartado, apresenta uma finalidade mais nobre para um dos subprodutos do lodo (o biopolímero ALE), possibilita remover fósforo presente na

água e estimula estudos futuros sobre a utilização das esferas de ALE contendo fósforo como uma fonte secundária deste elemento.

O lodo utilizado neste estudo foi obtido de um RBSG operado em escala piloto operado no tratamento de efluente sanitário real do município de Florianópolis- SC. Serão apresentadas as metodologias de extração do biomaterial ALE, sua reticulação em esferas e os resultados obtidos após a utilização das esferas de ALE para remover fósforo de uma solução sintética. Considerando algumas similaridades entre as propriedades do ALE e do alginato comercial extraído de algas, optou-se por avaliar tanto o potencial de adsorção do material obtido do lodo como das esferas de alginato. Os resultados para os dois materiais adsorventes foram comparados em termos da eficiência de remoção, capacidade de adsorção e de modelos cinéticos.

MATERIAIS E MÉTODOS

EXTRAÇÃO E PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE BIOPOLÍMEROS

O biopolímero ALE foi extraído do LGA de um reator em bateladas sequenciais, em escala piloto (100 L), alimentado com esgoto sanitário. Foram utilizadas amostras de lodo descartadas ao longo de 556 dias de operação do reator, sendo que o sistema operou com nitrificação e desnitrificação alternadas com enchimento escalonado (NDAE), com fases de repouso e aeração intermitentes. Foi utilizada a metodologia proposta por Felz *et al.* (2016) onde através da extração alcalina em solução de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) obteve-se o EPS, e pela correção para um pH ácido, o biopolímero foi extraído na forma de *pellet* após a centrifugação. Para obter o biopolímero em forma de esferas foi feita a correção para o pH 8,5 e o *pellet* foi gotejado em uma solução de 2,5% de CaCl_2 . Os rendimentos nas etapas de extração foram obtidos por meio dos testes de sólidos totais (ST) e sólidos voláteis (SV) realizados em triplicata de acordo com a metodologia estabelecida pelo *Standard Methods* (APHA, 2005) e utilizada por Felz *et al.* (2016).

PREPARAÇÃO DAS ESFERAS DE ALGINATO

Para a preparação das esferas de alginato aplicou-se a técnica de gelificação ionotrópica, que consiste no gotejamento de uma solução viscosa de alginato de sódio a 0,5% sobre uma solução de cloreto de cálcio a 2,5 % em agitação lenta (KIM, LEE, 1992; MAHMOOD *et al.*, 2015). Os *beads* foram mantidos na solução de cloreto de cálcio por 30 min, lavados com água destilada e armazenados em água destilada, refrigerados a 2°C até o uso.

ENSAIOS DE UMIDADE

O teor de umidade presente nas esferas reticuladas foi calculado pelo método gravimétrico (diferença entre a massa seca e úmida) descrito no método ASTM D-2216 (1992) e apresentado na Equação 1. Os resultados de umidade permitem obter o valor da massa seca das esferas (Equação 2) que é utilizado para obter também a dose utilizada de adsorvente através da Equação (3).

$$w = \left[\frac{(M_{CWS} - M_{CS})}{(M_{CWS} - M_C)} \right] \cdot 100 = \frac{(M_w)}{(M_{WS})} \cdot 100 \quad \text{Equação (1)}$$

Onde w - teor de umidade (%); M_{CWS} - massa do recipiente com esfera úmida (g); M_{CS} - massa do recipiente com esfera seca (g); M_C - massa do recipiente seco e preparado em mufla (g); M_w - massa de água (g); M_{WS} - massa das esferas úmidas (g).

$$M_s = M_w \cdot \left(1,0 - \frac{w}{100} \right) \quad \text{Equação (2)}$$

Onde M_s - massa de esferas secas (g)

$$d_s = \frac{M_s}{V} \quad \text{Equação (3)}$$

Sendo d_s – dose seca de adsorvente (g/L) e V - volume inicial de solução utilizada (L).

TESTE DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção de bancada foram conduzidos em leito móvel, ou seja, as esferas permaneceram em agitação e contato com a solução sintética de fósforo (K_2HPO_4). Os testes foram realizados em caráter exploratório, durante 6h a fim de observar o comportamento dos materiais sob algumas condições de controle pré-estabelecidas. Frascos *Erlenmeyer* de 200 mL fechados com papel alumínio foram inseridos em um banho termostático agitado (MARQ LABOR, BM/DR, Brasil) e os seguintes parâmetros iniciais foram fixados: temperatura do banho em 25°C; agitação recíproca constante de 200 rpm; 5 g de esferas (úmidos); 100 ml da solução de fósforo contendo 100 mgP.L⁻¹ e pH inicial de 9,0.

As curvas cinéticas de adsorção foram plotadas com 11 pontos, para coletas de alíquotas de 3,5 ml de amostra a cada 10 min na primeira hora de adsorção; duas alíquotas com intervalo de 30 min até completar a segunda hora de experimento e a partir de então, as amostragens ocorreram com 3 h e 6 h de experimento. As amostras coletadas representam apenas o sobrenadante, já que a mesma massa inicial de esferas foi mantida nos frascos até o final do experimento. Foram avaliados os resultados das amostras agitadas (logo após a coleta), denominadas de “amostra homogênea”, e em amostras paradas (com análise sendo realizada após 2h da coleta, para a sedimentação do material em suspensão e separação do sobrenadante), denominadas de “amostra heterogênea”. As concentrações de fósforo foram quantificadas por meio do método colorimétrico do ácido ascórbico descrito no *Standard Methods* (APHA, 2005). Para leitura de ortofosfato foi utilizado um espectrofotômetro (HACH, DR3900, Brasil) em comprimento de onda de 880 nm.

Foram testadas amostras em branco para os materiais adsorventes, sendo que o teste em branco foi obtido usando um frasco *Erlenmeyer* de 200 mL contendo esferas de biopolímero e outro com esferas de alginato, ambos com 100 mL de água ultrapura. Isso possibilitou a obtenção de um branco da amostra para os mesmos intervalos de coleta em que foram realizadas as coletas das amostras sintéticas de fósforo.

AValiação MATEMÁTICA DA ADSORÇÃO

Foram obtidas a eficiência de remoção (ER_t) e a capacidade de adsorção (q_t) em cada intervalo de tempo usando a Equação (4) (WANG *et al.*, 2016) e a Equação 5 (NASCIMENTO *et al.*, 2014), respectivamente.

$$ER_t = \frac{C_i - C_t}{C_i} \cdot 100 \quad \text{Equação (4)}$$

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

Onde ER_t (%), C_i e C_t (mg. L⁻¹) são as eficiências de remoção, concentrações de fósforo na solução inicial e final respectivamente. Na equação (5) q_t (mg de adsorvato. g de adsorvente⁻¹) é a capacidade de adsorção em cada intervalo de tempo de coleta; V (L) é o volume inicial de solução utilizada; m (g) a massa úmida de adsorvente. Cabe ressaltar que q_t , C_t e ER_t podem ser obtidas para um tempo qualquer ou para o tempo de equilíbrio (q_e , C_e e ER_e). Para obter esses valores no equilíbrio foi utilizado um método gráfico de aproximação, sendo traçada uma reta paralela ao eixo x nos três gráficos de tempo *versus* as variáveis q_t , C_t e ER_t sendo que o equilíbrio cinético para estas variáveis foi obtido através da média dos pontos que cruzaram e/ou mais se aproximaram da reta.

Com os resultados de q_t foram aplicados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO) na forma linear e não linear, apresentados no Quadro 1. Estes são os modelos cinéticos mais comuns para descrever o processo de adsorção baseado em cinéticas de reações químicas (LIMA, ADEBAYO, MACHADO, 2015). Os modelos cinéticos servem para compreender a interação entre o adsorvente e o adsorvato no equilíbrio (MOUSSOUT *et al.*, 2018) e descrever sobre a velocidade para a reação de adsorção ocorrer. As formas lineares e não lineares dos modelos foram geradas no programa Statistica® 8.0, com um intervalo de confiança de 95%, sendo possível obter as constantes (K_1 e K_2) e o $q_{e \text{ modelo}}$. Os modelos não lineares foram ajustados através da estimação interativa pelo método de Gauss-Newton. Além disso, foram obtidos os coeficientes de ajustes de cada modelo, sendo o valor de R^2 (coeficiente de determinação ou regressão) relacionado à qualidade do ajuste da regressão, ou seja, indicando a proporção que a variável independente pode explicar a variável dependente. E o valor de R (coeficiente de correlação) indica a associação entre duas variáveis ao avaliar relações lineares (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Para os modelos

não lineares o valor de R é sempre nulo e o valor de R² foi obtido pela Equação (6). Sendo SQR a soma dos quadrados da regressão, SQE a soma dos quadrados dos erros ou resíduos e SQT a soma dos quadrados total.

$$R^2 = \frac{SQR}{SQT} = 1 - \frac{SQE}{SQT} \quad \text{Equação (6)}$$

Quadro I - Resumo dos modelos cinéticos aplicados.

Modelo cinético	Forma não linear	Forma linear	Gráfico	Constante obtida pelo ajuste	Fonte
PPO	$q_t = q_e \cdot (1 - e^{-K_1 \cdot t})$	$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) \cdot t$	$\log(q_e - q_t) \text{ versus } t$	K ₁ e q _{e mod}	LAGERGREN, 1898
PSO	$q_t = \frac{K_2 \cdot q_e^2 \cdot t}{1 + K_2 \cdot q_e \cdot t}$	$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t$	$\frac{t}{q_t} \text{ versus } t$	K ₂ e q _{e mod}	HO <i>et al.</i> , 1996

Onde: K₁ constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (min⁻¹); K₂ constante da taxa de adsorção de pseudo-segunda ordem (g . mg⁻¹ min⁻¹)

Os valores de q_{e mod} obtidos pelos modelos cinéticos são comparados com os dados obtidos experimentalmente sendo possível calcular os erros absolutos (E_A) e erros relativos (E_r) através das equações 7 e 8 respectivamente.

$$E_A = \left| (q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ mod}}) \right| \quad \text{Equação (7)}$$

$$E_r = \left| \frac{(q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ mod}})}{q_{e \text{ exp}}} \right| \cdot 100 \quad \text{Equação (8)}$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O rendimento de recuperação de ALE do LGA foi de 175 ± 30 mg de ALE/ g de lodo, o que corresponde a uma eficiência de extração de 18 ± 3%, resultado semelhante ao obtido por Lin *et al.* (2010) de 160 ± 4 mg/g, concluindo que o ALE é um dos exopolissacarídeos dominantes no grânulo.

Durante os experimentos, a cada coleta das alíquotas, foram registrados os valores do pH, sendo que observou-se uma redução do pH inicial da solução ao usar ambos os materiais adsorventes. O valor inicial da solução sintética de fósforo foi de 8,9 ± 0,1 para 7,4 ± 0,1 ao final de 6h de experimento. Para as esferas de alginato, o pH apresentou tendência de estabilização após 200 min, enquanto para as esferas de ALE foi após 120 min. Estudos que utilizam soluções de cálcio para precipitação de fósforo em efluentes mostram que o resultado da precipitação espontânea de fosfato de cálcio acarreta em diminuição do pH do meio, podendo ocorrer a estabilização do pH após 120 min de contato (MEKMENE *et al.*, 2009). Observou-se que, ao longo do tempo, as amostras coletadas adquiriram turbidez. O pH da solução determina as espécies relevantes e dominantes de ortofosfato, ou seja, o pH influencia a força de atração eletrostática e, portanto, diferentes formas de fósforo podem estar disponíveis (AJMAL *et al.*, 2018). Desta maneira, pode-se atribuir a opacidade da amostra devido à ligação e cristalização de íons de cálcio e fósforo (FERREIRA, OLIVEIRA, ROCHA, 2003; MEKMENE *et al.*, 2009). A cada coleta as amostras ficaram em repouso por aproximadamente 2h e observou-se a deposição de sólidos no fundo dos tubos, a Figura 1 mostra esse efeito ao utilizar esferas de alginato como adsorvente.

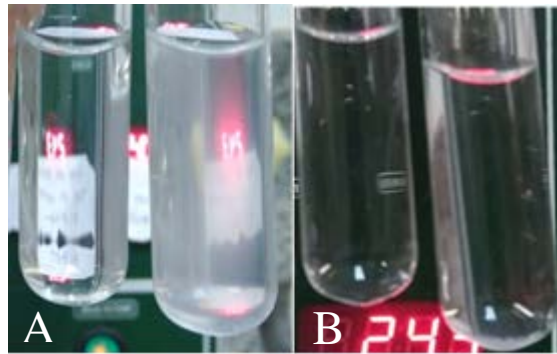


Figura 1 – Adsorção com esferas de alginato: A) Amostra homogênea, coletada ao final do experimento, teste em branco (tubo da esquerda) e amostra com solução de fósforo (tubo da direita); B) Amostra heterogênea (2h de descanso) mostra sólidos depositados no fundo do tubo (tubo da direita).

A curva de calibração para quantificação de fósforo pelo método do ácido ascórbico foi realizada com 7 pontos em triplicata, resultando em um coeficiente de regressão de 0,99. Observou-se que as concentrações de fósforo foram menores quando houve remoção dos cristais através da sedimentação (amostra heterogênea), do que quando as partículas estavam na amostra líquida analisada (amostra homogênea). Por exemplo, ao comparar as amostras homogêneas com as heterogêneas coletadas em $t=120$ min, houve um incremento da concentração nas amostras homogêneas de aproximadamente 26 mg P/L para o ALE e de 19 mg P/L para o alginato.

As cinéticas de fósforo apresentaram decaimento das concentrações de fósforo nos primeiros 120 min, oscilando após esse período corroborando a situação análoga relatada no experimento realizado por Corrêa *et al.*, (2015). Assim, as condições de equilíbrio foram estimadas por médias dos pontos determinados por um método gráfico de aproximação, o que impossibilitou obter valores exatos de C_e e q_e de cada material adsorvente. Desta forma a tendência de atingir o equilíbrio da adsorção foi observada a partir de 40 min e para as esferas de alginato e 50 min para as esferas de ALE.

Na Figura 2 observa-se que para as amostras heterogêneas de ALE (ponto 1) e de alginato (ponto 3) os valores da eficiência de remoção (ER_e) e capacidade de remoção (q_e) foram superiores às amostras homogêneas, sendo de 27% para o ALE (amostra heterogênea) e de 18% para o alginato (amostra heterogênea). Isso indica que o precipitado esbranquiçado corresponde a uma fração de fósforo que estava presente inicialmente na solução, mas que não se ligou na superfície dos materiais adsorvente. Portanto, os materiais adsorventes removem parte do fósforo por adsorção na superfície das esferas e parte por precipitação química decorrente da presença de íons de cálcio que compõe as esferas. Assim para as análises dos modelos cinéticos optou-se por utilizar os resultados das amostras heterogêneas, para as quais foi realizada uma separação das fases, assim como se observa nos estudos sobre adsorção (BISWAS *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2016). A Figura 2 também aponta que o adsorvente ALE apresentou os melhores resultados no equilíbrio quando comparado com as esferas de alginato.

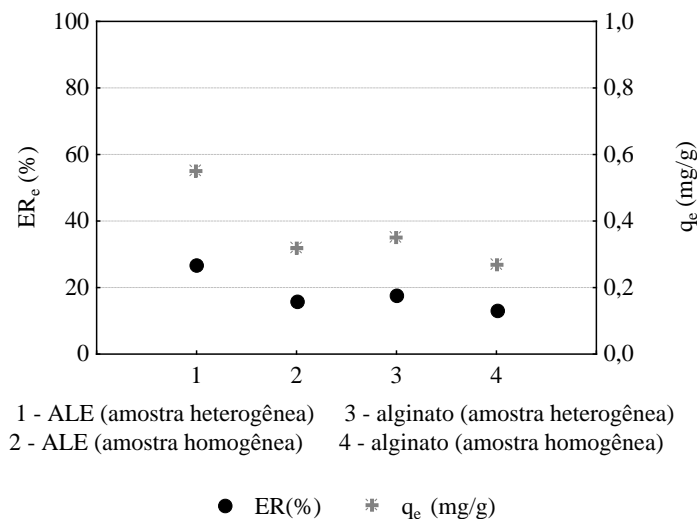


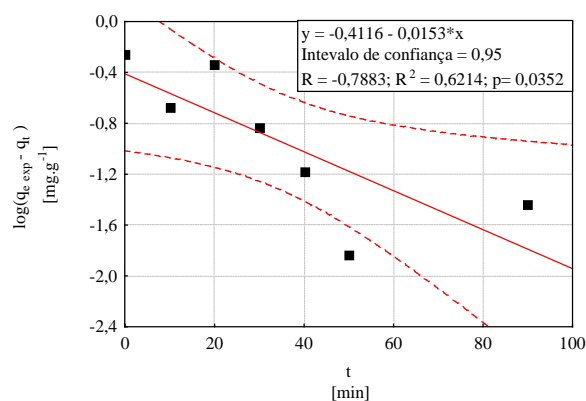
Figura 2 – Comparativo entre a eficiência de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio para as esferas de ALE e Alginato em amostra homogêneas e heterogêneas.

Foi possível encontrar valores acima do estimado para o equilíbrio, sendo que para o ALE a $ER_{máx}$ foi de 31% e 43% para as amostras homogêneas e heterogêneas, respectivamente. E para o alginato $ER_{máx}$ foi de 24% e 26% para as amostras homogêneas e heterogêneas, respectivamente. Para os dois adsorventes esses valores foram obtidos em 90 min para as amostras homogêneas e em 120 min para as heterogêneas. Entretanto cabe ressaltar que esses valores máximos podem corresponder apenas a dados extremos (*outliers*).

Ao analisar as concentrações das amostras em branco observou-se que as esferas de alginato não liberaram fósforo para o meio. Nas esferas de biopolímero houve um pequeno incremento na concentração das amostras em branco (~1,0 mg P/L), formação do precipitado esbranquiçado e incremento na turbidez da amostra decorrente da fragmentação do material adsorvente. Assim os resultados das amostras em branco devem ser descontados das concentrações de cada amostra analisada e uma etapa de separação das fases (sólidas e líquidas) precisa ser adicionada.

Para aplicar os modelos lineares de PPO é necessário que o maior valor de q_t seja atribuído como sendo o q_e , caso contrário não é possível calcular o logaritmo de um número negativo (logaritmo da diferença entre q_e e q_t). Ao aplicar o modelo linear de PPO considerando $q_{máx} = q_e$ os ajustes não foram satisfatórios, fornecendo coeficientes de regressão (R^2) abaixo de 0,40. Assim, considerou-se a aproximação gráfica do equilíbrio, mesmo tendo em vista que obter uma atribuição correta do valor de q_e é um problema recorrente nos estudos de adsorção (TRAN *et al.*, 2017). A simplificação escolhida para atribuir o valor de q_e foi necessária já que os testes de adsorção foram realizados sem réplicas, o que prejudicou a interpretação das oscilações (*outliers*) registradas para q_t (aumento e diminuição) mesmo após atingir o valor máximo. Assim, o $q_{máx}$ não foi atribuído como sendo q_e assim alguns pontos foram removidos do ajuste linear do modelo de PPO, sendo que para o ALE foi possível utilizar 7 dos 11 pontos amostrais e, para o alginato foram utilizados 6 pontos, os resultados estão apresentados na Figura 3. Apesar disso os pontos incluídos no modelo abrangem os primeiros minutos da cinética, o que é mais relevante para o modelo de PPO que é mais apropriado entre os 20 e 30 min iniciais (HO, MCKAY, 1998).

A



B

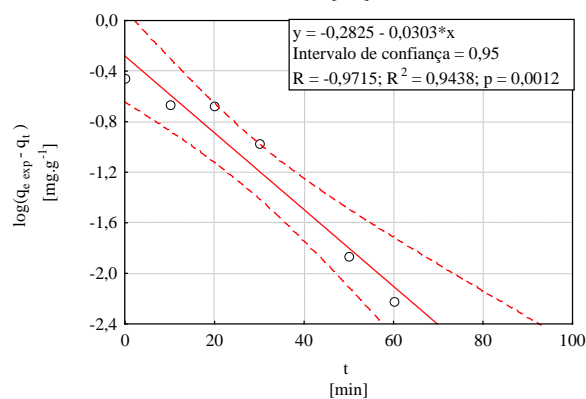


Figura 3 – Modelo linear de pseudo-primeira ordem em um intervalo de confiança de 95% (- -): A) esferas de ALE e B) esferas de alginato.

Para aplicar o modelo linear de pseudo-segunda ordem foi possível utilizar todos os pontos amostrais, conforme mostra a Figura 4. É possível observar que de forma geral que os pontos experimentais ficaram dentro do intervalo de confiança, com exceção dos pontos nos tempos de 20 min, 120 min e 180 min. Nestes intervalos de tempo observou-se que o q_t sofreu uma mudança abrupta, ou seja, foram registradas oscilações na cinética de adsorção por isso o modelo não conseguiu se ajustar.

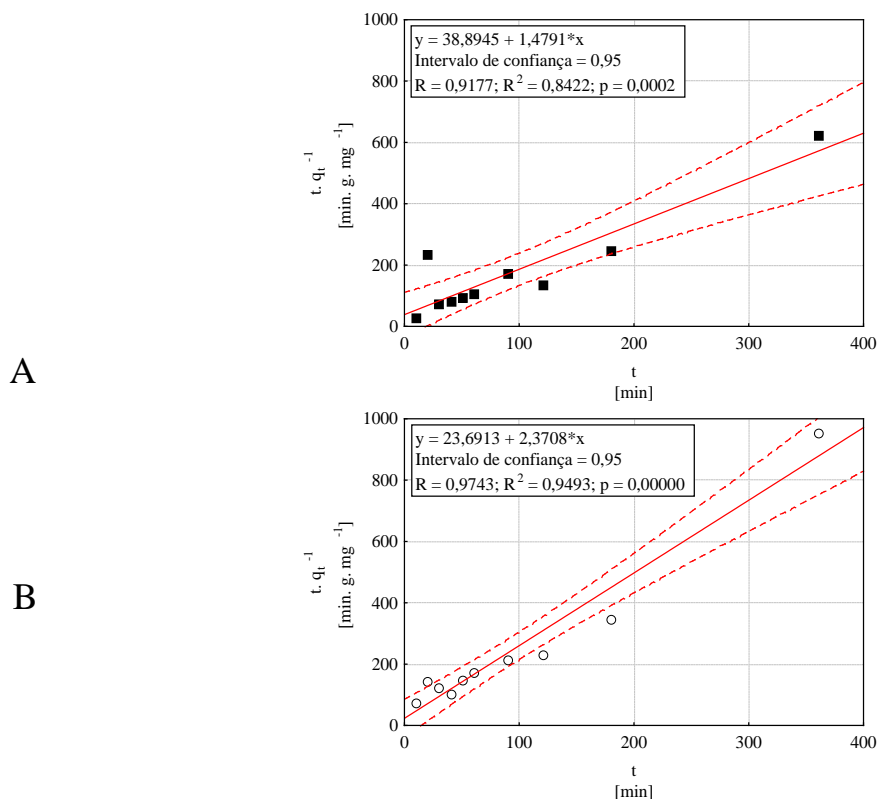


Figura 4 – Modelo linear de pseudo-segunda ordem em um intervalo de confiança de 95% (- -): A) esferas de ALE e B) esferas de alginato.

Após obter os parâmetros desconhecidos ($q_{e\ mod}$, K_1 e K_2) os valores experimentais e modelados foram comparados e os erros foram calculados. Os resultados comparativos para o modelo de PPO na forma linear e não linear estão apresentados na Tabela 1, e na Tabela 2 os resultados para o modelo de PSO. Na tabela 1 e 2 foram comparados os resultados deste estudo com três trabalhos de adsorção de fósforo que utilizaram outros materiais adsorventes.

Observa-se que tanto para o alginato como para o ALE o modelo melhor ajustado é o de PSO. Esse resultado está de acordo com a literatura (MAHMOOD *et al.*, 2015; LI, CUI, PEI, 2018; BISWAS *et al.*, 2008), onde apesar da semelhança dos valores de R^2 entre os dois modelos aplicados, apenas o modelo linear de PSO apresentou valores de R^2 próximo de 1,00. Entretanto um destaque é dado ao fato de que nos estudos comparativos não foram testadas as formas não lineares dos modelos cinéticos, apesar dos modelos não lineares apresentarem melhor capacidade de estimar as variáveis desconhecidas (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Para ajustar o modelo de PPO na forma linear o valor da capacidade de adsorção no equilíbrio é essencial para gerar o gráfico de $\log(q_e - q_t)$ pelo tempo. Assim a oscilação das concentrações nas cinéticas gerou uma dificuldade em observar o ponto de equilíbrio. Portanto os erros relativos elevados podem ser explicados por esta estimativa, já que até mesmo para a análise dos modelos não lineares os erros foram elevados. Por exemplo, para as esferas e alginato no modelo não linear de PSO apresentaram Er de 54% na estimativa do $q_{e\ mod}$ mesmo com um R^2 de 0,97 e com a curva fitando quase todos os pontos experimentais como mostra a Figura 6. Assim, deve-se considerar: repetir os experimentos de adsorção para confirmar os resultados obtidos; realizar os cálculos de extrapolação a fim de estimar a capacidade de adsorção no equilíbrio em um tempo infinito ou refazer as estimativas por tentativa e erro (AKSU, TEZER, 2000).

Tabela 1 - Resultados do modelo cinético de primeira ordem.

Ajuste	Material adsorvente	$q_e \text{ exp}$ mg.g ⁻¹	$q_e \text{ mod}$ mg.g ⁻¹	K_1 min ⁻¹	R	R ²	E_A mg.g ⁻¹	E_r %
Linear	Esferas de alginato	0,35 ± 0,03	0,52	-0,0700	-0,97	0,94	0,17	49
	Esferas de ALE	0,55 ± 0,03	0,39	-0,0352	-0,79	0,62	0,16	29
Não linear	Esferas de alginato	0,35 ± 0,03	0,47	0,0270	0,00	0,98	0,12	34
	Esferas de ALE	0,55 ± 0,03	0,70	0,0265	0,00	0,95	0,15	27
Linear	(MAHMOOD <i>et al.</i> , 2015) ¹	0,62	0,55	-0,0023		0,66	0,07	12
Linear	(LI, CUI, PEI, 2018) ²	11,84	10,87	0,0017		0,98	0,97	8
Linear	(BISWAS <i>et al.</i> , 2008) ³	47,50	38,84	0,0032		0,97	8,66	18

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

Tabela 2 - Resultado do modelo cinético de pseudo-segunda ordem.

Ajuste	Material adsorvente	$q_e \text{ exp}$ mg.g ⁻¹	$q_e \text{ mod}$ mg.g ⁻¹	K_2 g. mg ⁻¹ . min ⁻¹	R	R ²	E_A mg.g ⁻¹	E_r %
Linear	Esferas de Alginato	0,35 ± 0,03	0,42	0,2372	0,97	0,95	0,07	20
	Esferas de ALE	0,55 ± 0,03	0,68	0,0562	0,92	0,84	0,13	24
Não linear	Esferas de Alginato	0,35 ± 0,03	0,54	0,0649	0,00	0,97	0,19	54
	Esferas de ALE	0,55 ± 0,03	0,79	0,0443	0,00	0,94	0,24	44
Linear	(MAHMOOD <i>et al.</i> , 2015) ¹	0,62	0,72	0,0298		0,99	0,10	16
Linear	(LI, CUI, PEI, 2018) ²	11,84	12,69	0,0002		0,99	0,85	7
Linear	(BISWAS <i>et al.</i> , 2008) ³	47,50	49,00	0,0002		0,99	1,50	3

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

Comparando os modelos lineares e não lineares de PPO e PSO (Tabela 1 e Tabela 2), com base no maior coeficiente de regressão, pode-se observar que o modelo melhor ajustado para o ALE foi o não linear de PPO ($R^2=0,95$) e erro relativo de 27%. E o melhor ajuste para a adsorção utilizando as esferas de alginato também foi observada para o modelo não linear de PPO ($R^2 = 0,98$ e $E_r = 34\%$). As estimativas dos parâmetros desconhecidos ($q_e \text{ mod}$, K_1 e K_2) foram estatisticamente significativas ($p<0,05$), exceto para os valores obtidos para o modelo não linear de PSO, onde as constantes K_2 de ALE apresentaram $p>0,05$.

Na Figura 5 observa-se o ajuste não linear para a curva cinética do adsorvente ALE e na Figura 6 para o alginato. Ambos os modelos, o de PPO e PSO, foram bem ajustados aos pontos experimentais do alginato, diferentemente do observado para o ALE, para o qual é possível considerar que o modelo de PPO (modelo de Lagergren) se ajustou para a maioria dos pontos experimentais. Para entender os mecanismos envolvidos na adsorção e fazer considerações precisas sobre a relação entre os modelos ajustados faz-se necessária uma análise aprofundada em termos da caracterização do material adsorvente, como por exemplo, por meio de análises da superfície química (por FTIR - espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier e pH_{PZC} - ponto de carga zero), morfologia (MEV- microscopia eletrônica de varredura) e propriedades texturais (área superficial, volume dos poros) (TRAN *et al.*, 2017).

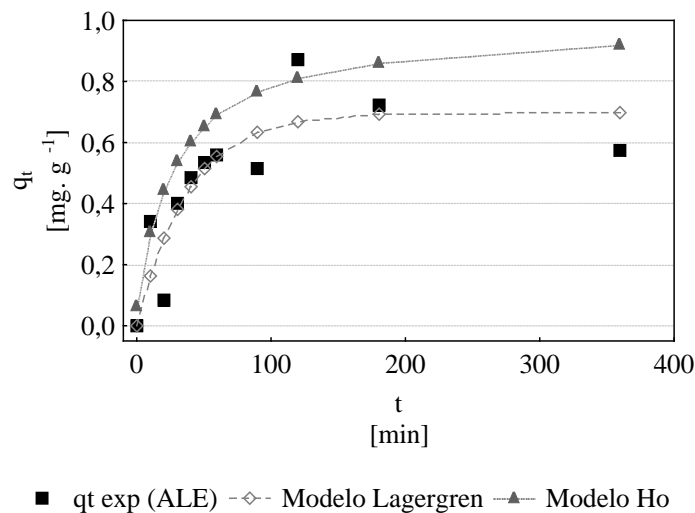


Figura 5 - Ajuste dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (Lagergren) e pseudo-segunda ordem (Ho) para os valores experimentais da capacidade de adsorção (q_t) ao utilizar esferas de ALE.

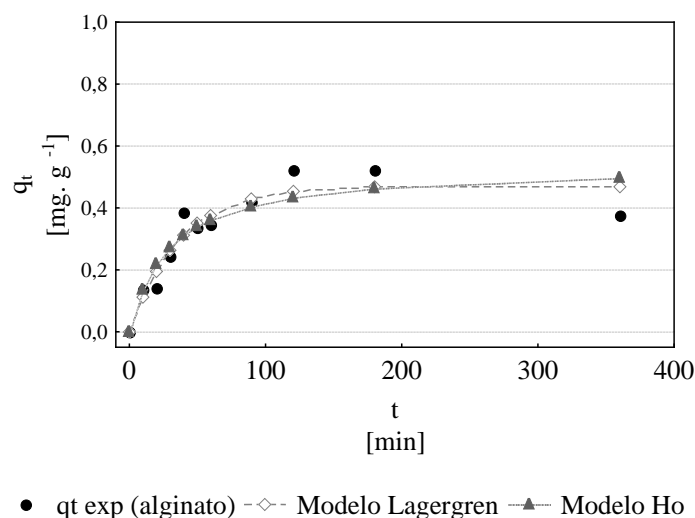


Figura 6 - Ajuste dos modelos não lineares de pseudo-primeira ordem (Lagergren) e pseudo-segunda (Ho) ordem para os valores experimentais da capacidade de adsorção (q_t) ao utilizar esferas de alginato.

O teor de umidade das esferas de ALE foi de 97,4%, assim a massa úmida de 5g pode ser expressa em massa seca em 0,1295 pelo cálculo da Equação 2. O que corresponde a uma dose de esferas aplicadas inicialmente de 1,3 g/L. Um aspecto observado ao comparar os valores obtidos de $q_{e \text{ exp}}$ com os dados da literatura foi a divergência entre as ordens de grandeza para esta variável. Apesar de Tran *et al.* (2017) explicitar que a massa utilizada no cálculo da capacidade de adsorção (Equação 5) refere-se à massa seca do adsorvente, para o uso do ALE e alginato o cálculo de q_e foi obtido pela massa úmida. Alguns resultados como os obtidos por Mahmood *et al.* (2015) não explicitam a condição da massa usada no cálculo. Entretanto ao comparar os resultados de q_e (Tabela 3) observa-se que o resultado obtido por Mahmood *et al.* (2015) se assemelha, em termos da ordem de grandeza, aos resultados de q_e experimental obtidos utilizando o valor de massa úmida. Ao confrontar os resultados com o cálculo de q_e em razão da massa seca observa-se que para o ALE ($q_e = 21,07 \text{ mg/g}$) essa capacidade de adsorção fica na mesma ordem de grandeza dos resultados registrados por Li, Cui e Pei (2018) ($q_e = 11,84 \text{ mg/g}$) e por Biswas *et al.* (2008) ($q_e = 47,50 \text{ mg/g}$). Isso mostra que ao comparar o comportamento de adsorventes distintos deve-se ter atenção na forma como os resultados foram obtidos para que haja consistência na comparação.

Tabela 3 - Comparação entre os resultados de capacidade de adsorção (q_e) calculados a partir da massa seca e úmida.

Adsorvente	Estado da massa usada no cálculo de q_e	q_e experimental (mg.g ⁻¹)
Esferas de ALE	seca	21,07 ± 1,04
Esferas de Alginato	seca	13,68 ± 0,97
Esferas de ALE	úmida	0,55 ± 0,03
Esferas de Alginato	úmida	0,35 ± 0,03
(MAHMOOD <i>et al.</i> , 2015) ¹	Não especifica	0,62
(LI, CUI, PEI, 2018) ²	seca	11,84
(BISWAS <i>et al.</i> , 2008) ³	seca	47,50

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

CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados pode-se concluir que:

- (i) o processo de adsorção afeta o pH do meio e há a formação de partículas sólidas
- (ii) a remoção de fósforo é parte causada pela adsorção e parte por precipitação química ocasionada pela ligação entre íons de cálcio e fósforo. Assim faz-se necessário uma etapa de separação das fases através de centrifugação ou filtração antes da quantificação de fósforo nas amostras;
- (iii) no equilíbrio, o ALE obteve resultados superiores às esferas de alginato tanto para a eficiência de remoção como na capacidade de adsorção. Valores maiores também foram obtidos para as amostras heterogêneas (com separação das fases);
- (iv) a condição de equilíbrio pode ser observada a partir de 40 min para as esferas de alginato e 50 min para as esferas de ALE;
- (v) as esferas de ALE liberaram para o meio uma pequena concentração de fósforo (~1,0 mg P/L) ao final de 6h de experimento. A composição das esferas é predominantemente líquida, já que o teor de umidade foi de 97,4%. Essas informações mostram que é necessário caracterizar com mais detalhes o novo material adsorvente e investigar a sua composição.
- (vi) foi possível obter resultados coerentes com a literatura em termos do uso do alginato como material adsorvente e observar que o ALE tem potencial de uso como um novo biomaterial obtido a partir de um subproduto, como o lodo excedente de um processo de tratamento de efluentes.

Ao utilizar o ALE como material adsorvente de fósforo é possível encontrar uma forma tanto de reaproveitar um subproduto do lodo, reduzir a quantidade de lodo residual, recuperar fósforo do meio líquido e incentivar novos estudos sobre a possível aplicação deste biomaterial enriquecido com fósforo como fonte secundária deste nutriente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AJMAL, Z.; MUHMOOD, A.; USMAN, M.; KIZITO, S.; LU, J.; DONG, R.; WU, S. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of colloid and interface science*, v. 528, p. 145-155, 2018.
2. AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature. *Process Biochemistry*, v.36, n. 5, p. 431-439, 2000.
3. ANDREOLI, C. V.; PINTO, M. A. T. Introdução. In: ANDREOLI, C. V. Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final. Rio de Janeiro: ABES, 2001. XXI-XXIV.
4. APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21 ed., Washington: APHA. 2005.
5. APODACA, L. Nitrogen (fixed)—ammonia. In: Mineral commodity summaries 2018. U.S. Geological Survey, 2018. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>>. Acesso em 14 nov. 2018.
6. ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for laboratory determination of water (moisture) content of soil and rock, D2216-92. Philadelphia: USA. 1992.

7. BATSTONE, D. J.; HÜLSEN, T.; MEHTA, C. M.; KELLER, J. Platforms for energy and nutrient recovery from domestic wastewater: a review. *Chemosphere*, v. 140, p. 2-11, 2015.
8. BISWAS, B. K.; INOUE, K.; GHIMIRE, K.N.; HARADA, H.; OHTO, K.; KAWAKITA, H. Removal and recovery of phosphorus from water by means of adsorption onto orange waste gel loaded with zirconium. *Bioresource technology*, v. 99, n. 18, p. 8685-8690, 2008.
9. CORRÊA, H. S.; COSTA, K. M. B.; SANTOS, M. L.; SANTOS, J. H. M.; MANCIO, A. A.; MOTA, S. A. P.; MACHADO, N. T. Adsorção de ácidos graxos livres presentes em biocombustíveis empregando lama vermelha e alumina ativadas termicamente como adsorventes. *Blucher Chemical Engineering Proceedings*, v. 1, n.2, p.1-7, 2015.
10. 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.
11. EPA - ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Biosolids generation, use, and disposal in The United States. Washington: United States Environmental Protection Agency. 1999.
12. FELZ, S.; AL-ZUHAIIRY, S.; AARSTAD O, A.; VAN LOOSDRECHT, M. C.; LIN, Y. M. Extraction of Structural Extracellular Polymeric Substances from Aerobic Granular Sludge. *Journal of Visual Experiments*, v.115, p. 1-8, 2016.
13. FERREIRA, A.; OLIVEIRA, C.; ROCHA, F. The different phases in the precipitation of dicalcium phosphate dihydrate. *Journal of Crystal Growth*, v. 252, n. 4, p. 599-611, 2003.
14. HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOUADA, M. M. G. Comparative study of calcium alginate, activated carbon, and their composite beads on methylene blue adsorption. *Carbohydrate polymers*, v. 102, p. 192-198, 2014.
15. HO, Y.S.; WASE, D.A.J.; FORSTER, C.F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, v.17, n. 1, p. 71- 77, 1996.
16. HO, Y. S.; MCKAY, G. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process safety and environmental protection*, v. 76, n. 4, p. 332-340, 1998.
17. IEA - International Energy Agency, OECD - Organization for Economic Co-operation and Development. From 1st- to 2nd-generation biofuel technologies: An overview of current industry and RD&D activities. OECD/IEA, 2008. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Biofuel_Gen.pdf>. Acesso em: 14 nov, 2018.
18. INSTITUTO TRATA BRASIL. Esgoto. Trata Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>>. Acesso em: 20 nov.2018.
19. JASINSKI, S. M. Phosphate Rock. In: Mineral commodity summaries 2018. U.S.Geological Survey, 2018. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>>. Acesso em: 14 nov. 2018.
20. JUNG, W.; JEON, B. H.; CHO, D. W.; ROH, H. S.; CHO, Y.; KIM, S. J.; LEE, D. S. Sorptive removal of heavy metals with nano-sized carbon immobilized alginate beads. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v.26, p. 364-369, 2015.
21. KIM, C. K.; LEE, E. J. The controlled release of blue dextran from alginate beads. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 79, p. 11-19, 1992.
22. LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, n.4, p. 1-39, 1898.
23. LATURNUS, F.; VON ARNOLD, K.; GRON, C. Organic contaminants from sewage sludge applied to agricultural soils. False alarm regarding possible problems for food safety? *Environmental Science and Pollution Research-International*, v. 14, p. 53-60, 2007.
24. LI, X.; CUI, J.; PEI, Y. Granulation of drinking water treatment residuals as applicable media for phosphorus removal. *Journal of environmental management*, v. 213, p. 36-46, 2018.
25. LIMA, E. C.; ADEBAYO, M. A.; MACHADO, F. M. Chapter 3 - Kinetic and Equilibrium Models of Adsorption.. In: Bergmann, C.P.; Machado, F.M. (Ed.). *Carbon Nanomaterials as Adsorbents for Environmental and Biological Applications*, 2015. p. 33-69.
26. LIN, Y.; KREUK, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; ADIN, A. Characterization of alginate-like exopolysaccharides isolated from aerobic granular sludge in pilot-plant. *Water research*, v. 44, n. 11, p.3355-3364, 2010.
27. MAHMOOD, Z.; 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.

28. 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.
29. 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.
30. 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.
31. NANCHARIAH, Y. V.; REDDY, G. K. K. Aerobic granular sludge technology: mechanisms of granulation and biotechnological applications. *Bioresource technology*, v. 247, p. 1128-1143, 2017.
32. NASCIMENTO, R. F.; DE LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. Equilíbrio da Adsorção. In: *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
33. PUYOL, D.; BATSTONE, D.J.; HÜLSEN, T.; ASTALS, S.; PECES, M., KRÖMER, J. O. Resource recovery from wastewater by biological technologies: opportunities, challenges, and prospects. *Frontiers in microbiology*, v. 7, p. 1-23, 2017.
34. SMITH, K. M.; FOWLER, G. D.; PULLKET, S.; GRAHAM, N. D. J. Sewage sludge-based adsorbents: a review of their production, properties and use in water treatment applications. *Water research*, v. 43, n. 10, p. 2569-2594, 2009.
35. WANG, Y.; YAO, W.; WANG, Q.; YANG, Z.; LIANG, L.; CHAI, L. Synthesis of phosphate-embedded calcium alginate beads for Pb (II) and Cd (II) sorption and immobilization in aqueous solutions. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 26, n. 8, p. 2230-2237, 2016.
36. TAY, J. W. Potential use of sludge ash as construction material. *Resources and conservation*, v.13, n. 1, p. 53-58, 1986.
37. TRAN, H. N.; YOU, S. J.; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, A.; CHAO, H. P. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review. *Water research*, v. 120, p. 88-116, 2017.
38. VAN DER HOEK, J. P.; DE FOIJ, H.; STRUKER, A. Wastewater as a resource: Strategies to recover resources from Amsterdam's wastewater. *Resources, Conservation and Recycling*, v. 113, p. 53 -64, 2016.
39. VON HORN, J.; SARTORIUS, C. Impact of supply and demand on the price development of phosphate (fertilizer). In: *International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*. IWA Publishing, London, UK. 2009.
40. VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos. 3 Ed. Belo Horizonte : Editora, 2005. p.451.
41. YANG, G.; ZHANG, G.; WANG, H. Current state of sludge production, management, treatment and disposal in China. *Water research*, v. 78, p. 60 -73, 2015.