

Uso de esferas de alginato e de biopolímeros extraídos de lodo granular como material adsorvente na remoção de fósforo



Use of alginate and biopolymer spheres extracted from granular sludge as adsorbent material in the removal of phosphorus




- **Data de entrada:**
02/04/2019
- **Data de aprovação:**
09/04/2019

Patrícia Dall' Agnol¹ | Sebastian Ladnorg² | Bruna Scandolaro Magnus³ | Nelson Libardi Junior¹ | Rejane Helena Ribeiro da Costa^{1*}

DOI: <https://doi.org/10.36659/dae.2020.067>

ORCID ID

Dall' Agnol P  <https://orcid.org/0000-0002-1235-5613>
Ladnorg S  <https://orcid.org/0000-0002-0624-8184>

Magnus BS  <https://orcid.org/0000-0003-1340-6205>
Libardi N  <https://orcid.org/0000-0001-8149-648X>
Costa RHR  <https://orcid.org/0000-0002-6039-7076>

Resumo

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

Palavras-chave: *Alginate-like exopolymer*. Lodo granular aeróbio. Adsorção de fósforo. Reator de batelada sequencial.

Abstract

Estimates of reduction of mineral reserves have increased the current demand for new sources of phosphorus. In parallel, new technologies seek efficient ways to remove this nutrient from the aquatic environment due to its interference in the quality of water resources. In this sense, and encompassing the concepts of circular economy applied to biorefinery in effluent treatment plants, this study proposes the recovery of a biopolymer present in aerobic granular sludge (AGS). The ALE (alginate-like exopolymer) biopolymer, extracted from a sequential pilot batch reactor, fed with actual sanitary effluent, was tested as an adsorbent material to remove phosphorus from liquid samples. The removal efficiencies obtained at equilibrium time (Ere) were 27% for the ALE beads and 18% for commercial alginate beads.

Keywords: *Alginate-like exopolymer. Aerobic granular sludge. Phosphorus adsorption. Sequential batch reactor.*

¹ Universidade Federal de Santa Catarina - Florianópolis - Santa Catarina - Brasil

² Universidade de Bochum - Bochum - Alemanha.

³ Universidade Federal de Pernambuco - Recife - Pernambuco - Brasil.

* **Autora correspondente:** rejane.costa@ufsc.br.

1 INTRODUÇÃO

O fósforo e o nitrogênio são importantes para a produção de alimentos: mais de 95% do produto da mineração de fósforo e 88% da amônia são destinados apenas para a produção de fertilizantes e suplementação animal (APODACA, 2018). Dois cenários antagônicos têm voltado a atenção para esses nutrientes. O primeiro é a crescente demanda, com impacto na possibilidade de escassez das reservas minerais e um aumento do preço (VON HORN, SARTORIUS, 2009). O segundo é o aporte desses nutrientes nos corpos hídricos devido ao escoamento superficial, ao lançamento de esgotos sem tratamento e ao tratamento ineficiente na remoção de nutrientes (VON SPERLING, 2005). No Brasil, os índices de coleta e tratamento são de apenas 48% e 45% respectivamente (INSTITUTO TRATA BRASIL, 2016), o que acarreta em entradas de nutrientes nos corpos hídricos já que 20% de todo o fósforo consumido é excretado pelos humanos (BATSTONE et al., 2015). O fósforo residual do tratamento de efluentes se agrega à partículas sólidas e precipita junto ao lodo do tratamento de esgoto (VAN DER HOEK, DE FOUIJ, STRUKER, 2016).

Considerando o potencial de poluição do lodo decorrente do tipo de esgoto tratado, e da quantidade gerada, que pode chegar à ordem de milhões de toneladas anual (YANG; ZHANG, WANG, 2015), os custos com os processos de tratamento e disposição desse resíduo representam mais da metade do total necessário para tratar os efluentes (TAY, 1986). Alternativas ao descarte do lodo, como a recuperação de produtos com valor agregado a partir do lodo, mostram-se interessantes (EGLE et al., 2016). Neste sentido, começaram a surgir novas unidades industriais denominadas 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 reaproveitamento de resíduos em produtos interessantes economicamente (PUYOL et al., 2017). Uma biorrefinaria aplicada à ETE (Estação de Tratamento de Efluente) permite utilizar outros potenciais de uso do lodo, como, por exemplo, para obter material adsorvente (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; NANCHARAIH, 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) (NANCHARAIH, 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). O LGA apresenta várias vantagens em comparação com o lodo ativado convencional, pois apresenta excelente capacidade de sedimentação, tem estrutura microbiana densa e forte, é capaz de uma alta retenção de biomassa, tem a capacidade de suportar alta carga orgânica e é tolerante à toxicidade (LI et al., 2014; LIN et al., 2015).

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 semelhantes 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 decorrentes da aeração (TAY, LIU, LIU,

2001; NANCHARAI AH, REDDY, 2017). Além disso, a estabilidade e a formação dos grânulos podem estar associadas ao EPS (principalmente polissacarídeos e proteínas) (SARMA, TAY, CHU, 2017). Apesar de o 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). Assim, o ALE tem potencial em aplicações industriais, como: aumentar a resistência do papel à água (LIN et al., 2015); ser um produto para produção de fertilizantes agrícolas; na indústria da construção para o melhoramento das características do material de construção (por exemplo, resistência ao fogo) ou como espessante para tintas (VAN LEEUWEN et al., 2018). Estudos realizados com materiais adsorventes em forma de esferas compostas 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 também apresenta potencial para atuar como material adsorvente para remover poluentes, assim como já foi observado para o alginato.

Assim, este trabalho busca explorar uma nova aplicação para o LGA: utilizar o ALE extraído do lodo para remover fósforo de amostras líquidas. Essa aplicação minimiza o volume de lodo descartado, apresenta uma finalidade mais nobre para um dos subprodutos do lodo (o biopolímero ALE) e possibilita remover fósforo presente

na água, permitindo que as esferas de ALE enriquecidas com fósforo sejam possíveis fontes de nutriente. Foram apresentados os resultados comparativos entre eficiência de remoção, capacidade de adsorção e de modelos cinéticos para esferas de ALE e alginato comercial.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Operação do reator granular sequencial

O ALE foi extraído do lodo granular de um RBSG em escala piloto alimentado com efluentes sanitários do município de Florianópolis - SC sem o uso de inóculo. Foram utilizadas amostras de lodo descartadas ao longo de 556 dias operação do sistema. O reator foi dimensionado em uma coluna cilíndrica de acrílico, com 3,0 m de altura e 0,25 m de diâmetro interno, altura útil de 2,24 m, volume útil de 110 L e aeração com uma vazão de 32 L ar/min. A alimentação do reator era realizada com troca volumétrica (Venchimento/Vreator), obtida por meio das duas opções de alturas de descarte que permitiam entradas distintas de esgoto (volumes de 71,7 L e 63,3 L). A estratégia de operação consistiu em etapas de nitrificação e desnitrificação alternadas com enchimento escalonado (NDAE) com fases de repouso e aeração intermitentes. Durante a NDAE foram configurados três blocos de enchimento (20 min), seguidos de fase anóxica (10 min) e aeração (20 min), e após finalizado o enchimento, foram alternados 7 períodos de aeração e anóxica (repouso), que eram ajustados para períodos de chuva (VELHO et al., 2017).

2.2 Extração e preparação das esferas de biopolímeros

Foi utilizada a metodologia proposta por Felz et al. (2016) para extrair o biopolímero presente no LGA. A extração de ALE inicia pela obtenção do EPS a partir da fase sólida de amostras de lodo

granular obtidas por centrifugação em aproximadamente 4880 rpm (Alc International, PK120, Italy) durante 25 min. Na primeira etapa ocorre uma extração alcalina em solução de carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3), sob agitação, elevada temperatura, onde por centrifugação o EPS que é solubilizado no sobrenadante é utilizado na etapa seguinte. A segunda etapa consiste na correção do pH do sobrenadante para $2,2 \pm 0,05$ utilizando soluções de 0,5 M NaOH e 0,5 M HCl. Posteriormente é feita uma nova centrifugação para a retirada do ALE, que se obtém na forma de pellet sedimentado. Para obter o ALE em forma de beads é feita a correção para o pH 8,5 e o pellet é gotejado em uma solução de 2,5% de CaCl_2 (16,5 g de $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dissolvidos em 500 ml de água ultrapura).

Os rendimentos nas etapas de extração de ALE 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).

2.3 Preparação das esferas de alginato

Uma solução de alginato de sódio a 0,5% foi preparada dissolvendo 2,5g de alginato de sódio ($\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$) em 500 ml de água ultrapura, utilizando um agitador magnético (THELGA, TMA10R, BR) durante 1 h sob temperatura ambiente. Adicionalmente foram preparados 500 ml de uma solução de cloreto de cálcio a 2,5 %. Para a preparação das esferas utilizou-se a técnica de gelificação ionotrópica, onde com uma bureta a solução viscosa de alginato foi gotejada sobre a solução de cloreto de cálcio em agitação lenta (MAHMOOD et al, 2015). As esferas foram mantidas na solução de cloreto de cálcio por 30 min, lavadas com água destilada e armazenadas em água destilada (a 2°C) até o uso.

2.4 Ensaios de umidade

O teor de umidade das esferas foi obtido pelo método gravimétrico descrito no método ASTM D-2216 (1992) e calculado pela Eq. 1. O resultado da umidade permite encontrar a massa seca das esferas (Eq.2), que é utilizada no cálculo da dose de adsorvente utilizada pela Eq. 3.

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

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

$$d_{\text{s}} = \frac{M_{\text{s}}}{V} \quad (3)$$

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 úmida de esfera (g); M_{s} - massa seca de esfera (g); d_{s} - dose seca de adsorvente (g/L) e V - volume inicial de solução utilizada (L).

2.5 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. Em um banho termostático agitado (MARQ LABOR, BM/DR, Brasil), foram mantidos frascos *Erlenmeyer* de 200 mL fechados e os seguintes parâmetros iniciais foram fixados: temperatura do banho em 25°C; agitação recíproca de 200 rpm; massa úmida de esferas de 5 g; 100 ml da solução de fósforo contendo 100 mg P.L^{-1} e pH inicial de 9,0.

As curvas cinéticas de adsorção foram plotadas com os 11 pontos de coleta, sendo retiradas 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 foram com 3 h e 6 h de experimento. As amostras coletadas correspondem apenas ao sobrenadante, e a 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), 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, realizados com 100 mL de água ultrapura em frascos *Erlenmeyer* de 200 mL, um deles contendo esferas de biopolímero, e outro, esferas de alginato. Isso possibilitou a obtenção de um branco da amostra para os mesmos intervalos de coleta em que foram realizadas as coletas das amostras sintéticas de fósforo.

2.6 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 Eq. 4 (WANG et al., 2016) e a Eq.5 (NASCIMENTO et al., 2014), respectivamente.

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

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

Onde ER_t (%), C_i e C_t ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) são as eficiências de remoção, concentrações de fósforo na solução

inicial e final respectivamente. Na Eq. 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 essas variáveis foi obtido por meio 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. Os modelos cinéticos servem para compreender a interação entre o adsorvente e o adsorvato no equilíbrio e descrever a velocidade para a reação de adsorção ocorrer (MOUSSOUT et al., 2018). As formas lineares e não lineares dos modelos foram geradas no programa *Statistica*® 8.0, com um intervalo de confiança de 95%, e obtendo as constantes (K_1 e K_2) e o $q_{e \text{ modelo}}$. Os modelos não lineares foram ajustados por meio 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 proporção que a variável independente pode explicar a variável dependente. E o valor de R (coeficiente de correlação) que mostra a associação entre duas variáveis ao avaliar relações lineares (NASCIMENTO et al., 2014). Nos modelos não lineares, o valor de R é nulo e o valor de R^2 foi obtido pela Eq. 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.

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

Quadro 1 - Resultados do modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

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

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

Os valores de $q_{e\text{mod}}$ obtidos pelos modelos cinéticos foram comparados com os dados obtidos experimentalmente e calcularam-se os erros absolutos (E_A) e erros relativos (E_r) por meio das Eqs.7 e 8 respectivamente. A Fig. 1 apresenta uma síntese da metodologia adotada neste trabalho.

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

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



Figura 1 - Fluxograma com etapas envolvidas na da metodologia para o estudo de adsorção utilizando ALE.

3 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 $18 \pm 3\%$, 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.

Os valores do pH registrados ao longo do experimento mostram uma redução para os dois materiais adsorventes. O valor inicial da solução sintética de fósforo caiu de $8,9 \pm 0,1$ para $7,4 \pm 0,1$ 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). A Fig. 2 mostra a turbidez adquirida pelas amostras ao longo do experimento e a deposição de sólidos no fundo dos tubos após de 2h. Considerando que o pH da solução determina as espécies dominantes de ortofosfato, ou seja, influencia a força de atração eletrostática e, portanto, diferentes formas de fósforo podem estar disponíveis (AJMAL et al., 2018), pode-se atribuir a opacidade da amostra devido à ligação e cristalização de íons de cálcio e fósforo (FERREIRA, OLIVEIRA, ROCHA, 2003; MEKMENE et al., 2009).

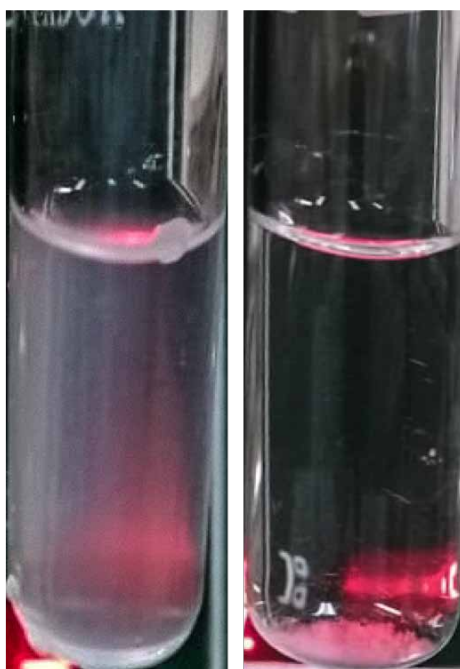


Figura 2 - Adsorção com esferas de alginato: amostra homogênea (esquerda) e amostra heterogênea mostra sólidos depositados no fundo do tubo (direita).

Além disso, observou-se que as concentrações de fósforo foram menores quando houve remoção dos cristais por meio da sedimentação (amostra heterogênea), do que quando as partículas estavam na amostra líquida analisada (amostra homogênea). Por exemplo, ao comparar

as amostras homogêneas com as heterogêneas coletadas em $t=120$ min, houve um incremento da concentração nas amostras homogêneas de aproximadamente 26 mg P/L 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 e 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 para as esferas de alginato e 50 min para as esferas de ALE.

Na Fig. 3 observa-se que o adsorvente ALE apresentou os melhores resultados no equilíbrio quando comparado com as esferas de alginato. Além disso, 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. 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 compõem as esferas. Assim, para as análises dos modelos cinéticos optou-se por utilizar os resultados das amostras heterogêneas, onde a sedimentação por 2 horas representa uma separação de fases, como se realiza em estudos de adsorção (BISWAS et al., 2008; WANG et al., 2016).

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*).

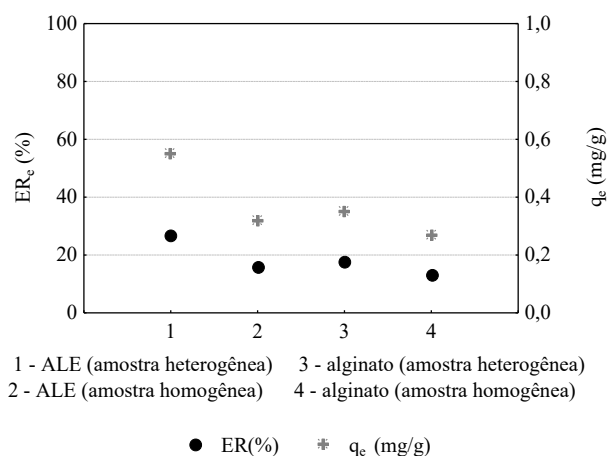


Figura 3 - Comparativo entre a eficiência de remoção e capacidade de adsorção no equilíbrio para as esferas de ALE e Alginato em amostra homogêneas e heterogêneas.

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 $q_{m\acute{a}x} = q_e$, 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 $q_{m\acute{a}x}$ não foi atribuído como sendo q_e , e 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 Fig. 4. 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).

Para aplicar o modelo linear de PSO, foi possível utilizar todos os pontos amostrais, conforme mostra a Fig. 5. É possível observar que de forma geral os pontos experimentais ficaram dentro do intervalo de confiança, com exceção dos pontos nos tempos de 20 min, 120 min e 180 min. Nesses 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.

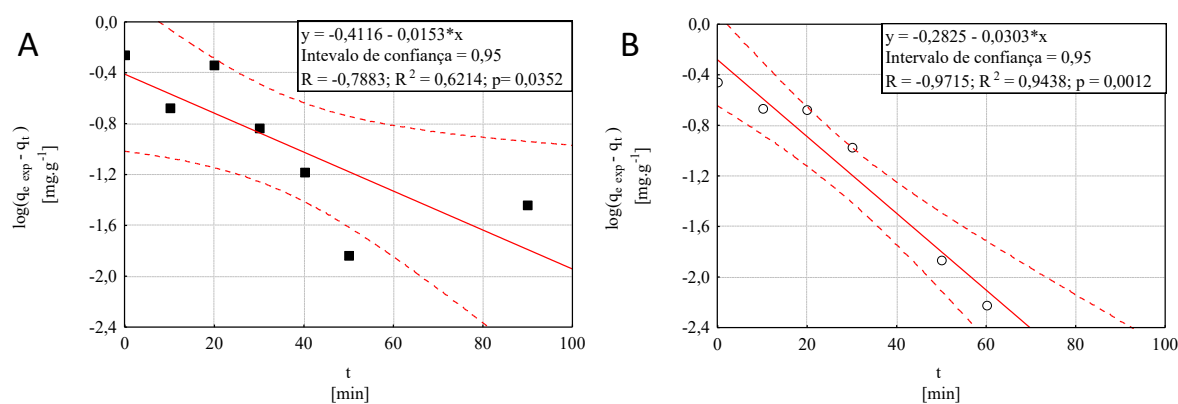


Figura 4 - Modelo linear de pseudo-primeira ordem em um intervalo de confiança de 95% (- -): A) esferas de ALE e B) esferas de alginato.

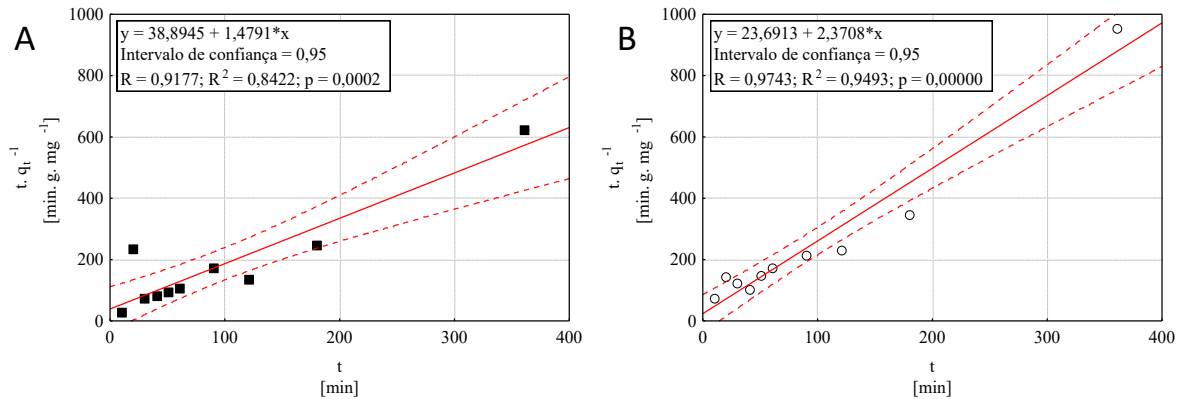


Figura 5 - Modelo linear de pseudo-segunda ordem em um intervalo de confiança de 95% (- -): A) esferas de ALE e B) esferas de alginato.

Após obter os parâmetros desconhecidos ($q_{e\text{ mod}}$, 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 próximos 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 de os 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-se E_r de 54% na estimativa do $q_{e\text{ mod}}$ mesmo com um R^2 de 0,97 e com a curva fitando quase todos os pontos experimentais como mostra a Fig. 6B. 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).

Na Fig. 6A observa-se o ajuste não linear para a curva cinética do adsorvente ALE e na Fig. 6B 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.

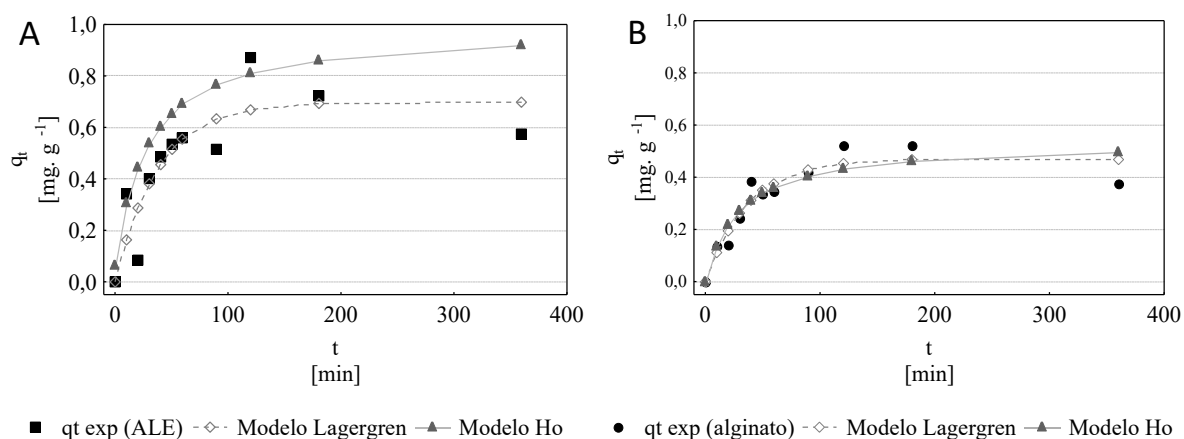


Figura 6 - Modelos não lineares de PPO (Lagergren) e PSO (Ho) ajustados nos valores experimentais da capacidade de adsorção (q_t) ao utilizar esferas: A) ALE e B) alginato.

Entretanto, 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).

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 ($q_{e\ mod}$, 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 $p > 0,05$.

Tabela 1 - Resultados do modelo cinético de primeira ordem.

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

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

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

Ajuste	Material adsorvente	$q_{e\text{ exp}}$	$q_{e\text{ mod}}$	K_1	R	R ²	E_A	E_r
		mg.g ⁻¹	mg.g ⁻¹	min ⁻¹			mg.g ⁻¹	%
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 et al., 2015) ¹	0,62	0,72	0,0298		0,99	0,10	16
	(LI, CUI, PEI, 2018) ²	11,84	12,69	0,0002		0,99	0,85	7
	(BISWAS et al., 2008) ³	47,50	49,00	0,0002		0,99	1,50	3

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

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 Eq.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 (Eq.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 ($q_e = 21,07$ mg/g) essa capacidade de adsorção fica na mesma ordem de grandeza dos resultados registrados por Li, Cui e Pei (2018) ($q_e = 11,84$ mg/g) e por Biswas et al. (2008) ($q_e = 47,50$ 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).

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 et al., 2015) ¹	Não específica	0,62
(LI, CUI, PEI, 2018) ²	seca	11,84
(BISWAS et al., 2008) ³	seca	47,50

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

4 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 necessária uma etapa de separação das fases por meio 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.

5 AGRADECIMENTOS

Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (Capes) - Código de financiamento 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

6 CONTRIBUIÇÃO DOS AUTORES

Todos os autores contribuíram de forma igualitária.

7 REFERÊNCIAS

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. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.05.084>

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. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(00\)00233-8](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(00)00233-8)

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21 ed., Washington: APHA. 2005.

APODACA, L. Nitrogen (fixed)—ammonia. In: **Mineral commodity summaries 2018**. U.S.Geological Survey, 2018. Disponível em: <<https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/>>. Acesso em 14 nov. 2018.

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.

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. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.10.021>

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 zirco-

- nium. **Bioresource technology**, v. 99, n. 18, p. 8685-8690, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.015>
- CORRÊA, H. S.; COSTA, K. M. B.; SANTOS, M. L.; SANTOS, J. H. M.; MÂNCIO, 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. <https://doi.org/10.5151/chemeng-cobeq2014-0270-26252-163214>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.07.019>
- 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 Visual Experiments**, v.115, p. 1-8, 2016. <https://doi.org/10.3791/54534>
- 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. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(03\)00899-6](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(03)00899-6)
- HASSAN, A. F.; ABDEL-MOHSEN, A. M.; FOU DA, 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. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.10.104>
- 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. <https://doi.org/10.1080/09593331708616362>
- IEA - International Energy Agency, OECD - Organization for Economic Co-operation and Development. **From 1st- to 2nd-generation biofuel technologies: An overview of current industry and RD&D activities**. OECD/IEA, 2008. Disponível em: <https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/2nd_Biofuel_Gen.pdf>. Acesso em: 14 nov, 2018.
- INSTITUTO TRATA BRASIL. **Esgoto**. Trata Brasil, 2016. Disponível em: <<http://www.tratabrasil.org.br/saneamento/principais-estatisticas/no-brasil/esgoto>>. Acesso em: 20 nov.2018.
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.12.010>
- LAGERGREN, S. **About the theory of so-called adsorption of soluble substances**. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, v. 24, n.4, p. 1-39, 1898.
- LI, J.; DING, L. B.; CAI, A.; HUANG, G. X.; HORN, H. Aerobic sludge granulation in a full-scale sequencing batch reactor. **Bio- Med Research International**, v. 2014, p.1-12, 2014. <https://doi.org/10.1155/2014/268789>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.02.056>
- 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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.03.019>
- LIN, Y. M.; NIEROP, K. G. J.; GIRBAL-NEUHAUSER, E.; ADRIAANSE, M.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M. Sustainable polysaccharide-based bio-material recovered from waste aerobic granular sludge as a surface coating material. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 4, p. 24-29, 2015. <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2015.06.002>
- 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. <https://doi.org/10.5897/AJEST2014.1784>
- 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. <https://doi.org/10.1051/dst/2009019>
- 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.
- MOUSSOUT, H.; AHLAFI, H.; AAZZA, M.; MAGHAT, H. Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models. **Karbla International Journal of Modern Science** v. 4, n. 2, p. 244-254, 2018.
- NANCHARAIAH, Y. V.; REDDY, G. K. K. Aerobic granular sludge technology: mechanisms of granulation and biotechnological applications. **Bioresource technology**, v. 247, p. 1128-1143, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.131>
- 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.
- 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. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.02106>
- SARMA, S. J.; TAY, J. H.; CHU, A. Finding knowledge gaps in aerobic granulation technology. **Trends in Biotechnology**, v. 35, n. 1, 66-78, 2017. <https://doi.org/10.1016/j.tibtech.2016.07.003>

TAY, J. W. Potential use of sludge ash as construction material. **Resources and conservation**, v.13, n. 1, p. 53-58, 1986. [https://doi.org/10.1016/0166-3097\(86\)90006-4](https://doi.org/10.1016/0166-3097(86)90006-4)

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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.04.014>

VAN DER HOEK, J. P.; DE FOUIJ, 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. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.05.012>

VAN LEEUWEN, K.; VRIES, E.; KOOP, S.; ROEST, K.. The energy & raw material factory: Role and potential contribution to the circular economy of the Netherlands. **Environmental management**, v. 61, n. 5, p. 786-795, 2018. <https://doi.org/10.1007/s00267-018-0995-8>

VELHO, V. F.; MAGNUS, B. S.; DAUDT, G.C.; XAVIER, J. A.; GUIMARÃES, L. B.; COSTA, R. H. R. Effect of COD/N ratio on N₂O produc-

tion during nitrogen removal by aerobic granular sludge. **Water Science and Technology**, v. 12, n.76, p.3452-3460, 2017. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.502>

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. **Anais...**

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

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. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(16\)64340-6](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64340-6)

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. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.002>