

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS
CAMPUS POÇOS DE CALDAS**

MARCOS MARTINS SILVA

Desenvolvimento de biossorvente a partir de lodo anaeróbio granular para aplicação em sistemas de remoção de fosfato e em sistemas de remoção de íons metálicos

Poços de Caldas/MG
2022

MARCOS MARTINS SILVA

Desenvolvimento de biossorvente a partir de lodo anaeróbio granular para aplicação em sistemas de remoção de fosfato e em sistemas de remoção de íons metálicos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pelo Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Federal de Alfenas. Linha de pesquisa: Tratamento de Efluentes.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Renata Piacentini Rodriguez.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Tania Regina Giraldi

Poços de Caldas/MG

2022

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Silva , Marcos Martins .

Desenvolvimento de biossorvente a partir de lodo anaeróbio granular para aplicação em sistemas de remoção de fosfato e em sistemas de remoção de íons metálicos / Marcos Martins Silva . - Poços de Caldas, MG, 2022.

85 f. : il. -

Orientador(a): Renata Piacentini Rodriguez .

Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia Ambiental) -
Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2022.

Bibliografia.

1. Adsorção. 2. Fosfato. 3. Zinco. 4. Níquel. 5. Cromo . I. Rodriguez ,
Renata Piacentini , orient. II. Título.

DESENVOLVIMENTO DE BIORSORVENTE A PARTIR DE LODO ANAERÓBIO GRANULAR PARA APLICAÇÃO EM SISTEMAS DE REMOÇÃO DE FOSFATO E EM SISTEMAS DE REMOÇÃO DE ÍONS METÁLICOS

A Banca examinadora abaixo-assinada aprova a Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Alfenas. Área de concentração: Ciência e Engenharia Ambiental

Aprovada em: 29 de agosto de 2022

Profa. Dra. Renata Piacentini Rodriguez
Instituição: Universidade Federal de Alfenas

Prof. Dr. Marcelo Zaiat
Instituição: Universidade de São Paulo

Profa. Dra. Giselle Patrícia Sancinetti
Instituição: Universidade Federal de Alfenas



Documento assinado eletronicamente por **Renata Piacentini Rodriguez, Professor do Magistério Superior**, em 03/10/2022, às 15:42, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Giselle Patrícia Sancinetti, Professor do Magistério Superior**, em 03/10/2022, às 21:46, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcelo Zaiat, Usuário Externo**, em 04/10/2022, às 09:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.unifal-mg.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0830563** e o código CRC **514C5B77**.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço à Deus, por toda minha saúde, força e perseverança, diante de tantos recomeços que ele me proporcionou viver até aqui, sempre me deixando mais próximo dos meus sonhos.

Agradeço aos meus pais, pelo apoio incondicional durante esses 7 anos de graduações e mestrado, eu amo muito vocês. Também agradeço a minha avó paterna, Juvenil, pelo apoio e por ouvir minhas conversas, e no final dizer a típica frase: Mas Marcos, ainda tem coisas para você aprender nessa escola?

Agradeço à minha orientadora Renata, a professora e amiga que sempre vai ser um exemplo para mim, que também me deu a primeira aula de biorremediação, ainda no segundo período da graduação, me fez apaixonar pela Engenharia Ambiental, e tem me apoiado há 4 anos, com projetos de iniciação científica, e mestrado. Agradeço a minha coorientadora Tania, a professora que me deu a primeira aula de laboratório, esteve presente na minha primeira banca de TCC, e agora no mestrado, me apresentou esse maravilhoso mundo dos materiais.

À todas as minhas amigas do laboratório, pelas conversas, desabafos, risadas e compartilhamento de planos futuros. Agradeço a Bianca, pela amizade que iniciou no mestrado, e por todo apoio nesses dois anos. Agradeço também a Jéssica, amiga que apareceu na minha vida nesses últimos meses do mestrado.

À Juliana Kawanishi, por todo o apoio, conversas, pedais e ensinamentos desde a época do IC.

À Juliana servidora, pessoa muito querida por todos do laboratório, pelo o apoio, na maioria das vezes fazendo coisas que nem caberiam a ela.

Aos técnicos Bruno, Guilherme, Cochise e Cristiano, por toda a ajuda durante os experimentos, e em especial, ao Adriano, que além de ser um amigo, me ajudou com todas as análises de metais nos últimos capítulos do mestrado, e também ao professor Gian por disponibilizar seu laboratório para as análises.

À todos os professores do PPGCEA, Renata, Brito, Giselle, Turci, Gunther e Damasceno, pelos ensinamentos.

E por fim, à Unifal – MG, por me acolher durante esses 7 anos de estudos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

A remoção de determinadas classes de poluentes de águas residuárias é ainda um desafio para os projetos de engenharia, como por exemplo, quando o objetivo envolve a remoção de fósforo e de metais. O acúmulo de fósforo no meio ambiente é prejudicial à natureza e às formas de vida aquáticas, sendo as fontes antropogênicas, como as atividades agrícolas e industriais, as principais responsáveis nesse processo. A remoção de fósforo de águas residuárias nos sistemas convencionais de tratamento biológico (lodos ativados ou sistemas anaeróbios) é eficiente, porém, depende de projetos de estações de tratamento de esgoto e/ou efluentes complexas e com custo elevado de operação. Em adição à problemática de acúmulo e remoção de fósforo, estão as águas contaminadas por metais, que quando presentes no meio ambiente acarretam a diversos problemas à natureza e à saúde humana. A adsorção utilizando materiais biológicos como adsorventes (biossorção) tem apresentado resultados satisfatórios para remoção de poluentes ambientais, entretanto, poucos trabalhos foram conduzidos utilizando a biossorção para a remoção de fósforo e, no caso de metais, existe ainda uma grande lacuna a respeito de métodos eficientes envolvendo a remoção desse tipo de poluente. Esse trabalho avaliou a biossorção de fósforo e dos metais zinco, níquel e cromo, utilizando pastilhas confeccionadas com lodo anaeróbio granular como biossorventes. A metodologia desse trabalho foi dividida em três fases. A primeira baseou-se na caracterização do lodo anaeróbio granular, desenvolvimento e caracterização da pastilha, e aplicação em sistemas de biossorção de fosfato, zinco, níquel e cromo. A segunda etapa baseou-se na realização de estudos cinéticos e de isotermas de adsorção e a terceira etapa incluiu testes de dessorção do íon fosfato, zinco, níquel e cromo da pastilha. Na caracterização do lodo anaeróbio granular foi observada alta degradação do mesmo em função da temperatura, com 82,22% de perda de massa em 650°C. A pastilha usada como biossorvente apresentou eficiência entre 70 a 79% na remoção de fosfato para as concentrações 30 a 360 mg/L, em até 144h, e entre 68 e 92,41% para os metais zinco, níquel e cromo após 96h de contato. No caso dos metais, pode-se observar que os valores de eficiência diminuem em função do aumento da concentração de metais na solução aquosa. Mais de um modelo cinético se ajustou aos dados obtidos para a remoção de fosfato o que mostra que o processo de adsorção pode ser controlado por mais de um tipo de mecanismo, para metais, apenas o modelo de pseudo segunda ordem apresentou ajuste satisfatório. Para as isotermas de zinco e níquel, os modelos de ajustes de Langmuir e Freundlich foram bem ajustados, para cromo, o ajuste a tais modelos não ocorreu de maneira satisfatória, porém, o processo de adsorção se mostrou favorável para os 3 metais. O desenvolvimento de pastilhas de lodo anaeróbio granular e sua aplicação em sistemas de biossorção mostrou-se uma rota de interesse ambiental e econômico, com elevadas eficiências de remoção dos poluentes testados.

Palavras-chave: adsorção; fosfato; zinco; níquel; cromo; cinética de adsorção; pastilha; biossorventes; isoterma de adsorção.

ABSTRACT

The removal of certain classes of pollutants from wastewater is still a challenge for engineering projects, for example, when the objective involves the removal of phosphorus and metals. The accumulation of phosphorus in the environment is harmful to nature and aquatic life forms, and anthropogenic sources, such as agricultural and industrial activities, are primarily responsible for this process. The removal of phosphorus from wastewater in conventional biological treatment systems (activated sludge or anaerobic systems) is efficient, however, it depends on complex and expensive sewage and/or effluent treatment plant projects. In addition to the problem of phosphorus accumulation and removal, there are water contaminated by metals, which when present in the environment cause several problems to nature and human health. Adsorption using biological materials as adsorbents (biosorption) has shown satisfactory results for the removal of numerous environmental pollutants, however, few studies have been conducted using biosorption for phosphorus removal and, in the case of metals, there is still a large gap regarding efficient methods involving the removal of this type of pollutant. This work evaluated the biosorption of phosphorus and the metals zinc, nickel and chromium, using pellets made with granular anaerobic sludge as biosorbents. The methodology of this work was divided into three phases. The first was based on the characterization of granular anaerobic sludge, development and characterization of the pellet, and application in phosphate, zinc, nickel and chromium biosorption systems. The second stage was based on the performance of kinetic and adsorption isotherm studies and the third stage included tests of desorption of the phosphate ion, zinc, nickel and chromium of the tablet. In the characterization of the granular anaerobic sludge, it was observed its high degradation as a function of temperature, with 82.22% of mass loss at 650°C. The tablet used as a biosorbent showed efficiency between 70 and 79% in the removal of phosphate for concentrations from 30 to 360 mg/L, in up to 144h, and between 68 and 92.41% for the metals zinc, nickel and chromium after 96h of contact. In the case of metals, it can be observed that the efficiency values decrease as a function of the increase in the concentration of metals in the aqueous solution. More than one kinetic model was fitted to the data obtained for phosphate removal, which shows that the adsorption process can be controlled by more than one type of mechanism, for metals, only the pseudo second order model showed a satisfactory fit. For zinc and nickel isotherms, the Langmuir and Freundlich fit models were well fitted, for chromium, the fit to such models did not occur satisfactorily, however, the adsorption process was favorable for the 3 metals. The development of granular anaerobic sludge pellets and their application in biosorption systems proved to be a route of environmental and economic interest, with high removal efficiencies of the tested pollutants.

Keywords: adsorption; phosphate; zinc; nickel; chrome; adsorption kinetics; tablet; biosorbents; adsorption isotherm.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formatos principais das isotermas de adsorção.....	30
Figura 2 - Fluxograma das etapas do projeto.....	31
Figura 3 - Análise térmica do lodo granular anaeróbio previamente à síntese das pastilhas....	43
Figura 4 - Difratograma de raios x do lodo anaeróbio granular.....	44
Figura 5 - Espectros de FTR do lodo granular anaeróbio para as temperaturas de secagem de 90, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600° C.....	45
Figura 6 - Imagens de MEV da pastilha.....	49
Figura 7 - Eficiência máxima de remoção de fosfato em função das concentrações iniciais...	50
Figura 8 - Espectro de FTIR da pastilha antes do ensaio de biossorção (vermelho) e após o ensaio de biossorção (preto).....	52
Figura 9 - Modelos cinéticos de primeira ordem de fosfato.....	54
Figura 10 - Modelos cinéticos de Elovich de fosfato.....	55
Figura 11 - Modelos cinéticos de Weber e Morris de fosfato.....	57
Figura 12 - Isoterma de adsorção de fosfato.....	58
Figura 13 – Isotermas de fosfato.....	59
Figura 14 - Eficiências de remoção de zinco, cromo e níquel pela pastilha biossorvente.....	60
Figura 15 - Modelo de pseudo segunda ordem de 10 mg/L.....	64
Figura 16 - Modelo de pseudo segunda ordem de 50 mg/L.....	64
Figura 17 – Modelo de pseudo segunda ordem de 100 mg/L.....	65
Figura 18 – Modelo de Elovich de 10 mg/L e 25 mg/L.....	67
Figura 19 - Modelo de Elovich de 50 mg/L.....	67
Figura 20 - Modelo de Elovich de 100 mg/L.....	68
Figura 21 - Modelo de Weber e Morris de 10 mg/L e 25 mg/L.....	70
Figura 22 - Modelo de Weber e Morris de 50 mg/L.....	70
Figura 23 - Modelo de Weber e Morris de 100 mg/L.....	71
Figura 24 - Isotermas.....	72
Figura 25 - Isotermas de Langmuir.....	73
Figura 26 - Isotermas de Freundlich.....	74

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resumo das condições iniciais experimentais de fosfato.....	33
Tabela 2 - Resumo das condições experimentais de fosfato.....	34
Tabela 3 - Resumo das condições experimentais de metais.....	35
Tabela 4 - Perda de massa do lodo em função do aumento de temperatura.....	44
Tabela 5 - Resumo das bandas e grupos funcionais obtidos.....	47
Tabela 6 - Resumo dos resultados obtidos nos experimentos.....	51
Tabela 7 - Parâmetros obtidos no Modelo de pseudo segunda ordem.....	53
Tabela 8 - Parâmetros obtidos no modelo de Elovich.....	55
Tabela 9 - Parâmetros obtidos no modelo de Weber e Morris.....	56
Tabela 10 - Resultados de dessorção de fosfato da pastilha.....	59
Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos nos experimentos de metais.....	61
Tabela 12 - Parâmetros obtidos no modelo de pseudo segunda ordem.....	63
Tabela 13 - Parâmetros obtidos no modelo de Elovich.....	66
Tabela 14 - Parâmetros obtidos no modelo de Weber e Morris.....	69
Tabela 15 - Diluições para a curva de calibração.....	84

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVO	13
3 REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1 FÓSFORO: OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO	14
3.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FÓSFORO	16
3.2.1 Remoção biológica aprimorada de fosfato (EBPR)	16
3.2.2 Precipitação química de fósforo	18
3.2.3 Adsorção química	18
3.3 METAIS: OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO	19
3.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS.....	22
3.4.1 Bioacumulação	23
3.5 APLICAÇÃO DA BIOSSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES	24
3.5.1 Bioissorção de fosfato	25
3.5.2 Bioissorção de metais	26
3.5.3 Variáveis que interferem no processo de bioissorção	27
3.5.4 Cinética do processo de bioissorção	27
3.5.5 Isotermas de adsorção	28
4 METODOLOGIA	30
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES	30
4.1.1 Análise térmica (TGA e DTG)	31
4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR	31
4.1.3 Difratometria de raios X - DRX	31
4.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA PASTILHA.....	31
4.3 MICROSCOPIA DA PASTILHA	32
4.4.1 Ensaio de fosfato	32
4.4.2 Ensaio de metais	33
4.5 ANÁLISES	34

4.5.1 Análises de fosfato	34
4.5.2 Análises de metais	34
4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO	34
4.7 EQUACIONAMENTO CINÉTICO	35
4.7.1 Modelo de pseudo primeira ordem	36
4.7.2 Modelo de pseudo segunda ordem	37
4.7.3 Modelo de Weber e Morris	38
4.7.4 Modelo de Elovich	38
4.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	39
4.8.1 Isoterma de Langmuir	39
4.8.2 Isoterma de Freundlich	40
5 RESULTADOS	42
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO E DAS PASTILHAS BIOSORVENTES	42
5.1.1 Análise térmica (TGA e DTG)	42
5.1.2 Difractometria de raios X - DRX	43
5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR	44
5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da pastilha	48
5.2 REMOÇÃO DE PO_4^{3-}	48
5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) - PASTILHA.....	51
5.4 ANÁLISE CINÉTICA DO ÍON PO_4^{3-}	51
5.4.1 Modelo de pseudo segunda ordem	52
5.4.2 Modelo de pseudo segunda ordem	52
5.4.3 Modelo de Elovich	53
5.4.4 Modelo de Weber e Morris	55
5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - FOSFATO	56
5.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO	58
5.7 REMOÇÃO DE METAIS.....	59

5.8 ANÁLISE CINÉTICA DE METAIS.....	61
5.8.1 Modelo de pseudo primeira ordem.....	61
5.8.2 Modelo de pseudo segunda ordem.....	61
5.8.3 Modelo de Elovich.....	65
5.8.4 Modelo de Weber e Morris.....	68
5.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - METAIS.....	71
6 CONCLUSÃO	75
REFERÊNCIAS.....	77
APÊNDICES	85

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de atividades agrícolas e industriais fazem parte do cotidiano da população do século XXI, visando bem-estar social, econômico, e o suprimento das necessidades da população atual. Porém, o acelerado desenvolvimento dessas atividades ocasiona problemas ambientais, entre eles, o aumento da concentração de poluentes na natureza, como fósforo e metais. As atividades de metalurgia, mineração, produção agrícola e de fertilizantes, despejos de esgotos e efluentes industriais, são os principais responsáveis por aumentar a concentração desses compostos na água e no meio ambiente (BURAKOV *et al.*, 2018).

O fósforo é um nutriente de fontes finitas encontrado naturalmente no meio ambiente, principalmente na composição de rochas fosfáticas. O seu ciclo biogeoquímico envolve plantas, animais e microrganismos, e se inicia por meio de processos intempéricos como chuva, sol e vento sobre as rochas. Em decorrência do aumento dos processos produtivos, tem-se observado o aumento de compostos fosfatados no meio ambiente, que são provenientes de indústrias de fertilizantes e produtos alimentícios, agricultura e esgotos (JACOB-LOPES; MARONEZE; ZEPKA; VIEIRA; QUEIROZ, 2014). Diante desse problema, vários processos para a remoção dos compostos fosfatados têm sido aplicados para a resolução desse problema, como os meios convencionais de precipitação química e adsorção química, que possuem em sua maioria alto custo e grande geração de resíduos, e os meios biológicos, como remoção biológica aprimorada de fosfato (EBPR), e biossorção, que se caracterizam por novas tecnologias que se mostram eficientes, porém, ainda necessitam de mais desenvolvimento e aplicações (JACOB-LOPES; MARONEZE; ZEPKA; VIEIRA; QUEIROZ, 2014).

A maioria dos metais está presente na composição de solos, em baixas concentrações e disponíveis para plantas e organismos vivos. Porém, em decorrência do aumento das atividades antrópicas, tem-se observado o aumento da concentração de tais compostos em todas as esferas ambientais. Dentre as empresas geradoras de resíduos contendo metais, pode-se citar a indústria metalúrgica e de mineração (PAGNANELLI *et al.*, 2010). A remoção de tais compostos pode ser feita através de técnicas abióticas como adsorção química, troca iônica, precipitação química e filtrações em membrana, porém tais técnicas não são sustentáveis, apresentam custo relativamente alto, e geram resíduos que necessitam de tratamento posterior, e também por meios bióticos, como bioacumulação e biossorção, técnicas as que ganharam destaque nos

últimos anos, por serem sustentáveis, e apresentar menor custo, quando comparadas as técnicas de remoção tradicionais (PAGNANELLI; CRUZ VIGGI; TORO, 2010).

Diante disso, a bioadsorção é uma técnica promissora, derivada da adsorção, que consiste na aplicação de materiais biológicos, denominados bioadsorventes, que podem ter origem microbiana, vegetal, e até animal, na remoção de compostos de interesse, podendo ou não ser contaminantes, como metais e fósforo, nesse caso. A adsorção ocorre através da aderência dos compostos de interesse na superfície ou no interior do adsorvente, e tal processo depende diretamente de variáveis como temperatura, pH, características entre a relação adsorvato x adsorvente, características físicas do bioadsorvente como porosidade e superfície (HADIANI *et al.*, 2018).

O lodo anaeróbio granular proveniente de estações de tratamento de efluentes ou de esgoto tem sido destacado pela literatura, como citado por Aslan, Yildiz e Ozturk (2018), Pagliaccia *et al.* (2022), e Cai, Liu, Tuo, Liu e Zhu (2014), como um adsorvente de grande potencial adsorptivo, pois considerando-se a relação custo-desempenho, a biomassa anaeróbia e os seus derivados apresentam-se como os preferenciais, pois eles são facilmente disponíveis e são mais baratos que os adsorventes sintéticos, como as resinas trocadoras de íons ou zeólitas. E apesar da eficiência dos bioadsorventes brutos ser menor do que a do adsorvente sintético, pode-se otimizar o desempenho do primeiro através das modificações na composição da superfície, que além de garantirem uma melhor eficiência, tornam os adsorventes mais seletivos (KUMAR *et al.*, 2018).

Assim, o foco deste projeto foi ampliar o entendimento dos mecanismos de remoção de metais e de fósforo por bioadsorção utilizando biomassa anaeróbia granular. Neste projeto, os metais zinco, níquel e cromo foram selecionados para os testes de bancada, pois constituem-se metais normalmente presentes em efluentes oriundos de operações de mineração, processos de galvanoplastia e produção de ligas metálicas, além da sua importante toxicidade em termos ambientais. O fósforo foi o outro poluente de interesse, em função da dificuldade de remoção deste composto por rotas tradicionais de tratamento de esgotos. Foram parâmetros de avaliação: a eficiência de remoção dos metais e do fósforo pelo processo de bioadsorção, os modelos cinéticos que melhor descreveram os processos de bioadsorção observados e o estudo das isotermas de bioadsorção para cada uma das condições analisadas

2 OBJETIVO

O principal objetivo desse trabalho foi avaliar o potencial adsorptivo de fosfato, zinco, níquel e cromo, por uma pastilha biossorvente composta por lodo anaeróbio granular.

Os objetivos específicos foram:

- a) Realização da caracterização do lodo anaeróbio granular.
- b) Obtenção e estabilização da pastilha biossorvente em meio aquoso.
- c) Avaliação dos modelos cinéticos de pseudo primeira ordem, modelo de pseudo segunda ordem, modelo de Weber e Morris e modelo de Elovich.
- d) Obtenção da isoterma de adsorção de fosfato, zinco, níquel e cromo.
- e) Realização de testes de dessorção dos compostos testados nos processos de biossorção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 FÓSFORO: OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO

Na natureza, o fósforo é encontrado principalmente na forma de íons fosfato, PO_4^{3-} . Os compostos de fosfato são encontrados em rochas sedimentares, e são liberados naturalmente através do intemperismo e, assim, lixiviados para águas superficiais e solos. Outras fontes naturais de fosfato podem ser as cinzas vulcânicas e poeiras minerais (CARPENTER, 2008).

A incorporação de compostos fosfatados acontece no solo através das plantas e, assim, são incorporados por outras formas de vida através da cadeia alimentar. Quando presente no corpo dos organismos vivos, o fósforo retorna ao meio para poder ser reaproveitado (JACOB-LOPES; MARONEZE; ZEPKA; VIEIRA; QUEIROZ, 2014). Nesse momento, entram em ação as bactérias fosfolizantes, que atuam na decomposição de matéria orgânica. Essas bactérias tornam o fósforo disponível na forma de um composto solúvel, que é facilmente transportado dissolvido em água. O fósforo, então, pode ser levado para rios, lagos e mares, por exemplo. Em ambientes aquáticos, o fósforo sedimenta-se e é incorporados a rochas que estão em formação (CHISLOCK *et al.*, 2013).

O fósforo pode ser encontrado em solução de forma inorgânica e orgânica, sendo a que a forma orgânica aumenta com o aumento da matéria orgânica e com a diminuição do pH. Em solos, a forma química do fósforo depende do pH. Na faixa entre 4,0 e 8,0 predomina a forma H_2PO_4 , sendo esta a principal forma de absorção pelas plantas (KLEIN *et al.*, 2012).

Em efluentes industriais e domésticos, o fósforo pode ser encontrado em 3 formas, sendo a primeira como fosfatos orgânicos, os fosfoglicerídeos e ácidos nucleicos. A segunda forma, são os ortofosfatos, que são representados pelos radicais (PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} e $H_2PO_4^-$), que se combinam com cátions formando sais inorgânicos nas águas, e por fim, a terceira forma, os polifosfatos, que são componentes principais de detergentes (KLEIN *et al.*, 2012).

Embora o fósforo possua um elevado potencial poluidor, ele está entre os elementos químicos essenciais para os seres vivos. Sua função essencial está presente como constituinte das membranas celulares, participando de inúmeros processos metabólicos. Nas células, encontra-se ligado a moléculas que participam de processos fundamentais ligados a bioenergética celular. O fósforo é também o centro de armazenamento e processamento de informação genética, fazendo parte das moléculas de RNA e DNA. Assim, atua na integridade

e reprodução, transporte de nutrientes, metabolismo energético e regulação de processos metabólicos essenciais (ELSER, 2012).

Atualmente, a velocidade de exploração do fósforo é bastante elevada, sendo muito superior às suas taxas de retorno ao ciclo de origem, devido as necessidades antrópicas para as cadeias produtivas ligadas principalmente a fertilizantes e produtos limpeza. O grande volume de exploração desse nutriente, atrelado ao acúmulo do mesmo em corpos d'água desencadeia grandes preocupações sobre impactos econômicos, sociais e ambientais graves e, muitas vezes, irreversíveis (CARVÃO, 2020).

O acúmulo de fósforo em águas superficiais é o principal responsável pela eutrofização, que advém da drenagem de fertilizantes agrícolas, águas pluviais de cidades, detergentes, rejeitos de minas e drenagem de dejetos (humanos e animais). A eutrofização consiste no enriquecimento das águas por nutrientes, o que proporciona um rápido crescimento do fitoplâncton e, conseqüentemente, o aumento da turbidez da água. O aumento da turbidez dificulta a entrada de luz solar nas águas de maior profundidade, e assim as algas, ali presentes, ficam impossibilitadas de realizar a fotossíntese, que acabam por morrer e entram em decomposição. A perda da vegetação aquática acarreta a diminuição do alimento, a perda de habitats e a redução drástica dos níveis de oxigênio (SILVA, 2020).

A agroindústria é uma importante fonte geradora de fósforo nas suas diferentes formas, o que inclui espécies reativas, ácido-hidrolisáveis e orgânicas, tanto na forma dissolvida quanto suspensa. As matérias-primas não incorporadas no produto final ocasionam a geração de águas residuárias com substanciais concentrações de fósforo. Em geral, os efluentes agroindustriais apresentam composição de fósforo total variando entre 1 a 300 g/m³ (CARVÃO, 2020).

No Brasil, a Resolução CONAMA nº 357/2005 é a resolução que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água e diretrizes ambientais para o enquadramento, bem como estabelecia condições e padrões de lançamento de efluentes. Tal Resolução foi complementada Resolução CONAMA Nº 430/2011. Ao contrário da Resolução nº 357/2005 que definia as concentrações de fósforo em ambientes aquáticos de acordo com a classificação de cursos d'água, a Resolução nº 430/2011 cita que cabe ao órgão ambiental definir padrões específicos para o parâmetro fósforo no caso de lançamento de efluentes em corpos receptores com registro histórico de floração de cianobactérias, em trechos onde ocorra a captação para abastecimento público.

Diante deste cenário, surge a necessidade de remoção e recuperação dos compostos fosfatados de águas residuárias, sendo a remoção possível por métodos químicos (precipitação química e

adsorção) ou biológicos (sistemas bacterianos, uso de macroalgas e microalgas) (JACOB-LOPES; MARONEZE; ZEPKA; VIEIRA; QUEIROZ, 2014)

3.2 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE FÓSFORO

3.2.1 Remoção biológica aprimorada de fosfato (EBPR)

O sistema EBPR, do inglês *Enhanced Biological Phosphorus Removal*, é baseado no uso de um grupo específico de bactérias acumuladoras de fosfato (PAO), que tem a capacidade de acumular o fosfato total dissolvido presente nas águas residuárias em condições de anaerobiose ou aerobiose (YUAN *et al.*, 2012).

Com a alternância da disponibilidade de oxigênio, os microrganismos selecionados assimilam maiores quantidades de fosfato do que quando comparados as rotas metabólicas usuais. Quando as condições de anaerobiose são aplicadas, os microrganismos consomem a matéria orgânica que pode ser facilmente biodegradável e, conseqüentemente, armazenam energia na forma de polihidroxialcanoatos intracelulares (PHAs) com paralela liberação de fosfato para o efluente (YUAN *et al.*, 2012). Na sequência do processo, as reações ocorrem em condições de aerobiose, e os PHAs armazenados são oxidados para produzir energia para a captação de fosfato, reposição de glicogênio e crescimento celular, resultando na conversão do fosfato presente no efluente em biomassa microbiana (GEBREMARIAM *et al.*, 2011).

Considerando os processos em reatores de EBPR, observa-se uma produção de elevados volumes de lodo, com alto teor de fósforo, sendo necessário o gerenciamento do resíduo sólido. Dentre as principais abordagens, pode-se citar a aplicação direta do lodo no solo como biofertilizante ou a liberação de fósforo do lodo por meio de métodos químicos de adsorção ou precipitação. Porém, a recuperação de fósforo dos lodos ou de sistemas de tratamento de esgotos ainda apresenta grandes desafios técnicos e econômicos que limitam o seu reuso, sendo necessário maiores esforços para a eficiência de recuperação e maior alocação de recursos (ZHOU *et al.*, 2017).

Estudos anteriores (LI; REN; WANG; KANG, 2010; SHEN; CHEN; ZHOU, 2017) relatam que é bastante desafiador aplicar sistemas de remoção biológica aprimorada de fósforo em altas temperaturas (>25° C), uma vez que os microrganismos acumuladores de glicogênio (GAOs) teriam a dominância dos processos de acúmulo sobre os microrganismos acumuladores de fosfato (PAO).

Li, Ren, Wang e Kang (2010) investigaram a influência da temperatura na absorção intracelular e na remoção de fósforo em um sistema de remoção biológica aprimorada de fósforo (EBPR). O sistema investigado era composto por 3 reatores de batelada sequenciais (SBR) em sequência anaeróbia/aeróbia, com temperaturas de 5, 15 e 25°C. Na remoção de fósforo, o processo de absorção intracelular foi o processo dominante de remoção, sendo responsável por uma eficiência superior a 80%. Quando o sistema foi estabilizado nas condições ideais, ou seja, onde as condições operacionais do reator visavam o favorecimento dos microrganismos acumuladores de fosfato, a eficiência de remoção atingiu o valor de 95%.

Ong, Chua, Huang, Ngoh e You (2016) acompanharam por 2 anos um sistema de remoção biológica aprimorada de fósforo (EBPR) de reatores operados em bateladas sequencias (SRB) operados a 28° C. A comunidade microbiana foi monitorada por meio da hibridização de fluorescência *in situ* (FISH), e foi observada a dominância de microrganismos acumuladores de fosfato (PAO) sobre os microrganismos acumuladores de glicogênio (GAO). Durante o período estudado, houve remoção de 85% de carbono e 99% de fósforo provenientes de águas residuárias.

As bactérias poli-P são definidas como microrganismos capazes de absorver fósforo em excesso do requerido para o crescimento celular, e para que seja estabelecida uma população de bactérias poli-P em um sistema biológico é necessário a implantação de uma sequência anaeróbia-aeróbia (FARIA; KOETZ; SANTOS; NUNES, 2006).

Uma vantagem relacionada a utilização de bactérias poli-P é que a taxa de decaimento de tais microrganismos a 20° C é 0,04 d⁻¹, enquanto a taxa de decaimento de bactérias heterotróficas aeróbias de aplicação comum em sistemas de tratamento de efluentes é em torno de 0,24 d⁻¹ (VAN HAANDEL *et al.*, 1999).

A fração de bactérias poli-P de um sistema de tratamento de efluente é determinada pela fração de substrato obtida na fase aeróbia do processo, que poderá ser limitada pela concentração de fósforo disponível ou pelo substrato (FARIA; KOETZ; SANTOS; NUNES, 2006).

Para que a remoção biológica de fósforo ocorra, é necessária a implantação de condições operacionais específicas de carbono e nitrogênio no sistema, atrelados a altos rendimentos de biomassa e tempos curtos de retenção de lodo, visando um acúmulo de microrganismos acumuladores de polifosfato (PAOs) (MONCLÚS; SIPMA; FERRERO; RODRIGUEZ-RODA; COMAS, 2010).

Monclús, Sipma, Ferrero, Rodriguez-Roda e Comas (2010) avaliaram o desempenho de uma planta piloto de um reator biológico de membrana (MBR) para a remoção de nutrientes

durante 210 dias de operação de um sistema de tratamento de esgoto, visando a remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo. Os pesquisadores observaram altas eficiências de remoção biológica dos nutrientes, com 92% de DQO e 89% de nitrogênio, respectivamente. No decorrer da operação do sistema, os pesquisadores alcançaram remoção de 92% de fósforo, em virtude do acúmulo dos microrganismos poli-P.

3.2.2 Precipitação química de fósforo

A tecnologia de precipitação química de fósforo vem sendo aplicada há mais de 70 anos. A utilização desse processo em efluentes envolve a adição de um sal de um metal bivalente ou trivalente, causando a precipitação de um fosfato de metal insolúvel, que pode ser separado por sedimentação (RITTMANN; MAYER; WESTERHOFF; EDWARDS, 2011).

A precipitação química de fósforo se caracteriza como um processo bastante flexível, que pode ser aplicado em diversos estágios do processo de tratamento de efluentes, podendo consistir em uma precipitação primária, secundária, ou até terciária (JACOB-LOPES; MARONEZE; ZEPKA; VIEIRA; QUEIROZ, 2014).

Dentre as vantagens da precipitação química de fósforo, pode-se citar a agilidade do processo, controle operacional simplificado e independência de temperatura de reação (RITTMANN; MAYER; WESTERHOFF; EDWARDS, 2011). Os sais mais comumente aplicados nesse processo são a base de íons de Fe, Al, Ca e Mg, sendo a escolha uma função da eficiência de remoção e da qualidade do lodo formado (MARONEZE *et al.*, 2014).

Com relação as eficiências dos processos de precipitação química de fósforo, remoções de até 95% são comumente observadas na literatura, como relatado por Fytianos *et al.* (1998) e Özacar and Şengil (2003). Em contrapartida, o lodo produzido é de difícil reuso, sendo normalmente descartado como resíduo sólido industrial em aterros controlados (JACOB-LOPES; MARONEZE; ZEPKA; VIEIRA; QUEIROZ, 2014).

3.2.3 Adsorção química

A tecnologia de adsorção de fósforo é baseada na acumulação desse composto na interface entre duas fases (água poluída e adsorvente sólido). O mecanismo de remoção baseia-se no desequilíbrio das forças de atração, sendo estas as responsáveis pela adsorção (ALI *et al.*, 2012).

Uma ampla gama de materiais pode ser utilizada como sorvente para esse tipo de processo, como óxidos e hidróxidos de metal, cinzas, argilas quimicamente modificadas, carbono ativado, alumina ativada, zeólitas e polímeros sintéticos (RAMASAHAAM *et al.*, 2014).

Muitos adsorventes alternativos podem ser preparados a partir de uma ampla variedade de matérias-primas abundantes e baratas, com elevado teor de carbono orgânico, visando baixo custo e sustentabilidade (ALI *et al.*, 2012). Os desempenhos são elevados, geralmente na ordem de 90% de eficiência de remoção. (RAMASAHAAM *et al.*, 2014).

Zhang *et al.* (2009) testaram um adsorvente binário de Fe-Mn com uma razão molar de 6:1 para a remoção de fosfato de água residuária sintética obtida a partir do sal KH_2PO_4 . Os autores obtiveram a capacidade máxima de sorção de 36,6 mg/g de fosfato a pH 5,60, sendo tal processo altamente dependente do pH.

Xiong e Peng (2008) desenvolveram um adsorvente de diatomita modificada com ferrihidrita na adsorção de fósforo. Os autores testaram a adsorção em dois valores de pH, sendo estes 4 e 8,5 e, assim como relatado em outros trabalhos da literatura, o processo se mostrou dependente do pH, pois em valores de pH=4, a capacidade máxima de adsorção da diatomita modificada com ferrihidrita foi de 10,2 mg de P/g de adsorvente, e em pH= 8,5 a capacidade máxima de adsorção foi aumentada para 13,6 mg de P/g de adsorvente.

Xia *et al.* (2021) estudaram a aplicação de dois adsorventes para a remoção de fósforo feito de membrana composta com funções de adsorção e filtração. As membranas eram compostas por carbono com a presença e sem a presença de dopagem com óxido de lantânio. Os experimentos foram conduzidos sobre pH=7,0 com soluções sintéticas de fósforo. Os autores obtiveram capacidades máximas de adsorção de 48,80 mg de P/g de adsorvente com dopagem, e 37,70 mg de P/g de adsorvente com dopagem.

3.3 METAIS: OCORRÊNCIA E CONTAMINAÇÃO

A maioria dos metais está presente naturalmente em solos, porém, em baixas concentrações e em formas disponíveis para plantas e organismos vivos. Porém, em decorrência da intensificação dos processos de produção, observa-se o enriquecimento de metais nos diversos compartimentos ambientais (BROADLEY *et al.*, 2006).

O zinco é um dos metais essenciais para a vida, e que se encontra amplamente distribuído no corpo humano, sendo constituinte de proteínas, ácidos nucleicos, agente

estimulador da atividade de mais de 100 enzimas, promove o bom funcionamento do sistema imunológico, além de ser necessário em processos de cicatrização (ANDREAZZA; CAMARGO; ANTONIOLLI; QUADRO; BARCELOS, 2019). Na natureza, o zinco é o 23º elemento mais abundante, podendo ser encontrado em praticamente todos os ambientes. Sua forma natural é encontrada em rochas, podendo ser de forma orgânica e inorgânica, e está disponível principalmente na forma Zn^{2+} (FERNANDES *et al.*, 2011). Dentre as contaminações do meio ambiente por este metal devido a atividades antrópicas, podem-se citar as indústrias metalúrgicas e de galvanoplastia, mineração, esgotos, agricultura e indústrias de fertilizantes (BROADLEY; WHITE; HAMMOND; ZELKO; LUX, 2007).

O níquel é o 24º metal mais abundante da crosta terrestre, quando na forma metálica, é branco, dúctil e maleável, além de possuir resistência à corrosão e oxidação pelo ar, água e agentes alcalinos (ANDRADE *et al.*, 2000). O mineral níquel é obtido através da exploração de minérios sulfetados e lateríticos, sendo encontrado em todos os tipos de solo, e também emitido por vulcões. Nos processos produtivos atuais, o níquel é utilizado em mais de 300 mil produtos, que variam desde instrumentos de uso militar, moedas, automóveis, aeronaves, catalizadores, baterias recarregáveis e galvanoplastia (LIMA., 2011).

O cromo é o 10º elemento mais abundante da terra, é um metal de cor acinzentada, porém lustroso, sendo um metal muito resistente a corrosão e ao ataque químico de soluções básicas ou ácidas em temperatura ambiente. A indústria metalúrgica é a grande consumidora de cromo, juntamente com a indústria de refratários. Na indústria química, a aplicação do cromo ocorre em catalisadores, inibidores de corrosão, cromagem, pigmentos e em tingimentos (MATOS; NÓBREGA; SOUZA; NOGUEIRA, 2008).

Grandes quantidades de efluentes contendo metais são descartados no meio ambiente todos os anos devido a atividades naturais e humanas (BURAKOV *et al.*, 2018). Dentre as causas naturais podem-se citar erosão no solo, atividades vulcânicas, intemperismo de rochas e minerais, e quanto as atividades antropogênicas, as principais fontes de poluição são extração de minerais, tratamento de água, atividades de metalurgia, revestimentos de metais, baterias, indústria nuclear, geração de energia nuclear, atividades agrícolas, entre outros (BURAKOV *et al.*, 2018).

As águas residuárias provenientes de atividades antropogênicas citadas anteriormente são as principais responsáveis pelas altas concentrações de metais na natureza, uma vez que tais efluentes possuem em sua composição altas concentrações de metais, dessa forma surge a necessidade de desenvolver métodos de tratamento para esse efluente (BURAKOV *et al.*, 2018).

Porém, é válido ressaltar que mesmo em baixas concentrações, os metais são perigosos para a saúde humana, podendo causar problemas como retardo do crescimento, disseminação de câncer, danos aos órgãos, comprometimento do sistema nervoso, e alguns casos mais graves, morte (YE *et al.*, 2017).

A poluição causada por íons de metais no ambiente pode ter efeitos negativos nas comunidades microbianas benéficas da terra, interrompendo processos essenciais como nitrificação, desnitrificação, e decomposição da matéria orgânica, portanto, protegendo a água e o solo contra esse tipo de contaminação protege-se também a saúde humana e outros ecossistemas (ESMAEILI; BENI, 2015).

Dentre as empresas geradoras de resíduos contendo metais, podem-se citar as indústrias metalúrgicas, nas quais se inserem os processos de galvanoplastia. São processos industriais do setor de tratamento de superfície que se destinam à eletrodeposição de metais em áreas preparadas por processos químicos e eletrolíticos, que conferem maior durabilidade à peça devido à proteção contra agentes corrosivos, melhoria da resistência mecânica, preparação para operações de soldagem, isolamento elétrico e aspectos decorativos. Neste cenário, os despejos industriais dos processos de galvanoplastia causam, em geral, graves problemas de poluição hídrica por conterem metais, que acima de determinadas concentrações podem ser tóxicos ao ambiente e ao ser humano (PAGNANELLI *et al.*, 2010).

Nos processos de galvanoplastia são utilizados banhos de características ácidas e alcalinas, contendo sais de cobre, níquel, cromo, ouro, zinco, prata, estanho, entre outros. Por exemplo, no processo de galvanização conhecido por cromagem por imersão, a preparação da peça ocorre por meio de banhos químicos controlados (lavagens, desengraxes, decapagem e ativação) capazes de remover impurezas, metais de base desgastados, ou simplesmente para o preparo bruto da peça. As lavagens consecutivas são necessárias para remover os próprios produtos químicos usados no processo de decapagem, desengraxe, ativação e cromagem e, por isso, durante todo o tratamento tem-se uma grande geração de efluente líquido de elevada acidez e contendo metais (ZHANG *et al.*, 2017).

Nesse cenário, diversos tipos de tratamento são utilizados na remoção de metais da água, entre eles, bioprecipitação, precipitação química, biossorção em materiais orgânicos usados como substrato para o crescimento de biomassa ou biossorção na superfície de bactérias presentes no meio (PAGNANELLI; CRUZ VIGGI; TORO, 2010). Resultados da literatura indicam que resíduos agrícolas, resíduos florestais, resíduos de animais e lodo municipal possuem a capacidade de adsorção de metais pesados, e, portanto, podem ser utilizados como biossorbentes (ZHANG *et al.*, 2020).

3.4 PROCESSOS DE REMOÇÃO DE METAIS

Muitas técnicas foram desenvolvidas para o tratamento de efluentes que possuem metais em sua composição, sendo divididas em abióticas e bióticas. Dentre as técnicas abióticas, estão a precipitação química, adsorção, troca iônica, filtrações em membranas e eletroquímica. Porém, tais tecnologias possuem um custo relativamente alto, não são sustentáveis e geram lodo, que necessita de tratamento posterior (PAGNANELLI; VIGGI; TORO, 2010).

A precipitação química é o processo mais utilizado em indústrias, devido a simplicidade do controle do processo, eficácia na remoção de metais, e um custo menor quando comparado a outras técnicas abióticas. Tal processo se caracteriza no controle de pH para que ocorra a conversão de íons metálicos em outros compostos menos solúveis, sendo possível efetuar a remoção através de meios físicos como sedimentação, flotação ou filtração (ZHANG; GU; CEN; LI; HE; LI; CHEN, 2018). A precipitação química é muito utilizada para efluentes com concentrações de metais menores que 100 mg/L, porém a formação de lodo em tal processo é muito elevada (HADIANI *et al.*, 2018).

As tecnologias de adsorção em carvão ativado, troca iônica e de membrana são métodos que necessitam de maiores recursos financeiros, principalmente quando a geração de água residual é elevada e a concentração de contaminantes é baixa, não sendo viáveis para o tratamento em grande escala (HADIANI *et al.*, 2018).

A eletrodialise é uma técnica que utiliza membranas que atuam através da variação de potencial elétrico, acarretando uma troca iônica através de correntes elétricas que são responsáveis pela separação de cátions e ânions (GHERASIM; KřIVČÍK; MIKULÁLEK, 2014). Tal técnica pode ser aplicada em diversos metais como cobre, zinco, cromo, chumbo, níquel e prata (BARAKAT, 2011). Na literatura podem ser encontrados eficiências de remoção entre 90 a 100% de metais em águas residuárias (NEMATI; HOSSEINI; SHABANIAN, 2017). A eletrodialise é um processo que utiliza pequena quantidade de produtos químicos e possui elevada recuperação de água, porém, apresenta elevado custo operacional e alto consumo de energia (NEMATI; HOSSEINI; SHABANIAN, 2017).

Atualmente, os processos bióticos vêm se destacando e ganhando atenção em pesquisas devido ao seu baixo custo quando comparado as técnicas abióticas, e a sustentabilidade que tais tratamentos oferecem. Em muitos casos, o tratamento biológico em que os efluentes são submetidos ocorre em reatores biológicos, com o objetivo de remover os contaminantes

metálicos através da biosorção e/ou bioprecipitação (PAGNANELLI; CRUZ VIGGI; TORO, 2010).

3.4.1 Bioacumulação

A bioacumulação é um processo complexo de remoção de metais provenientes de águas residuárias por meio de células vivas (HANSDA *et al.*, 2016). O processo ocorre em duas etapas, sendo a primeira a absorção de metal na superfície celular, processo conhecido como ligação extracelular e que independe do metabolismo. A segunda etapa, dependente do metabolismo, é um processo relativamente lento, que é responsável pela penetração e/ou transporte de íons metálicos até a membrana celular, processo conhecido como ligação intracelular (CHOJNACKA, 2010).

Dentre as vantagens do processo de bioacumulação, pode-se citar a não necessidade de cultivo de biomassa isolada, a alta eficiência de remoção de metais, uma vez que é possível atingir valores pequenos de metais residuais do efluente, porque as células oferecem sítios de ligações em sua superfície e no interior. Como desvantagem, o processo de acúmulo intracelular é dependente do metabolismo, o que pode resultar na interrupção do processo em decorrência da morte da biomassa (HANSDA *et al.*, 2016).

Kumar e Gaur (2011) estudaram a bioacumulação de zinco e chumbo por microrganismos isolados a partir de amostras de solos irrigados com águas residuárias industriais. A análise do solo coletado mostrou a presença de vários metais como arsênio, cobalto, cromo, cobre, ferro, magnésio, manganês, níquel, chumbo e zinco. Os autores obtiveram 14 grupos microbianos isolados, sendo 2 mais resistentes a metais testados na bioacumulação. Para o primeiro isolado microbiano, as concentrações inibitórias de zinco e chumbo foram, respectivamente 960 e 100 $\mu\text{g/mL}$, e para o segundo isolado, 100 e 500 $\mu\text{g/mL}$, respectivamente. Para o primeiro isolado microbiano, a bioacumulação de cobre ocorreu de maneira bastante significativa após 3 dias, com eficiência de remoção de 57%. Para o segundo isolado microbiano, a remoção de zinco através da bioacumulação apresentou eficiência de 46%.

Utami, Harianie, Dunyana e Romaidi (2020) estudaram a bioacumulação de bactérias resistentes a chumbo provenientes de uma amostra de efluente de um campo de petróleo do distrito de Bojonegoro na Indonésia. Os experimentos foram conduzidos sobre concentrações 0 a 10 mM de cloreto de chumbo, e os pesquisadores observaram que à medida que a

concentração de chumbo era aumentada, as colônias bacterianas diminuía, e dos 21 isolados bacterianos, apenas 6 conseguiram resistir a concentração de 10 mM de chumbo. Além disso, os pesquisadores observaram que conforme a bioacumulação de chumbo aumentava, a capacidade do grupo bacteriano de acumular tal metal também aumentava. O grupo mais resistente ao chumbo foi selecionado para a aplicação no processo de bioacumulação, e as concentrações de 100 e 200 μM foram testadas, com eficiências de bioacumulação de 28,62 e 54,54%, respectivamente.

3.5 APLICAÇÃO DA BIOSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE POLUENTES

A biossorção é uma técnica que surgiu a partir da adsorção e consiste na utilização de adsorventes de origem biológica, sendo, portanto, um processo de baixo custo operacional, menor geração de lodo, alta eficiência de remoção de contaminantes e que possibilita o tratamento de efluentes muito diluídos (HADIANI *et al.*, 2018). Dentre os inúmeros materiais que podem ser utilizados como biossorventes estão as algas, os fungos, as bactérias, as plantas e as leveduras (HADIANI *et al.*, 2018),

A adsorção envolve aspectos de transferência de massa, em que materiais sólidos são capazes de concentrar substâncias que estejam em estado líquido ou gasoso, permitindo assim que ocorra a separação dos componentes desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material sólido é denominada de adsorvato e a superfície sólida onde o adsorvato se acumula é denominado de adsorvente (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

O processo de biossorção apresenta diversas vantagens em relações aos métodos convencionais de remoção de contaminantes de águas residuárias, como, por exemplo, a utilização de materiais renováveis naturalmente abundantes e de baixo custo, a capacidade de tratar grandes volumes com uma rápida cinética, elevada seletividade em termos de remoção e recuperação de compostos de interesse, baixo investimento e baixo custo operacional (ABBAS *et al.*, 2014).

Os biossorventes também podem ser divididos em duas categorias: biomassa ativa e biomassa inativa. A biomassa inativa apresenta maior estabilidade química do que a biomassa ativa, em contrapartida, a biomassa ativa possui mais pontos de ligação para a aderência de materiais, possibilitando maior poder de interação uma vez que quando as células da biomassa são inativadas, elas podem perder grupos funcionais durante o processo de inativação. Porém, quando se utiliza biomassa ativa, o sistema está suscetível a problemas como a toxicidade

causada pelos contaminantes e, além disso, exige um maior controle nas condições do meio devido a sobrevivência dos microrganismos (UTGIKAR *et al.*, 2000).

Segundo Ahluwalia e Goyal (2007), e Utgikar *et al.* (2000), a biomassa inativa apresenta mais facilidade em aderir aos íons de interesse devido a sua composição química e a não necessidade de manter condições do meio para a manutenção e desenvolvimento de microrganismos.

Biossorventes compostos de biomassa ativa e inativa têm se mostrado muito eficazes para a remoção de metais e compostos orgânicos, porém, para a remoção de nutrientes, a literatura vigente se mostra carente de trabalhos desse tipo (O'REILLY *et al.*, 2012).

Segundo Elgarahy, Elwakeel, Mohammad e Elshoubaky (2021), as perspectivas futuras sobre a biosorção envolvem a maior abrangência de estudos relacionados com preocupações sobre a sustentabilidade, riscos para a saúde humana, do meio ambiente, e também, para a melhoria dos biossorventes estudados, no enfoque de uma remoção mais efetiva de metais, corantes e até fármacos, para que seja possível a competição com métodos convencionais de remoção desses contaminantes. Alguns estudos de pré tratamentos nos biossorventes como sonicação, liofilização, e incorporação de novos grupos funcionais provocam melhorias nos processos de sorção, conforme relatados por Dai, Zhou, Tang, XI, Ouyang, Liu, Huang e Adesina (2020), Zhang, Xu, Cai, Cheng e Ding (2020) e Znad *et al.* (2021)

3.5.1 Biossorção de fosfato

Li, Jiang, Wu e Zhou (2013) estudaram a aplicação de lodo residual proveniente de estações de tratamento de água da China em processos de biossorção de fósforo, proveniente de água residual sintética, obtida a partir de uma solução de KH_2PO_4 , com concentração de 100 mg-P/L. Os pesquisadores avaliaram lodos provenientes de 5 estações de tratamento sendo estas: Shijiazhuang, Chengdu, Liupanshui, Suzhou e Taiyuan, e obtiveram as seguintes capacidades máximas de biossorção: 20,408 mg-P/kg, 15,625 mg-P/kg, 15,385 mg-P/kg, 90,909 mg-P/kg e 4167 mg-P/kg.

Dall'agnol, Libardi, Silva e Costa (2021) investigaram os mecanismos da adsorção de fósforo, parâmetros cinéticos e isotérmicos, utilizando exopolímeros esféricos de alginato extraídos de lodo anaeróbio residual de um sistema de tratamento de esgotos municipal de Florianópolis. Os experimentos foram conduzidos usando de água residual sintética, obtida a partir de uma solução de KH_2PO_4 , com concentrações variando de 5 a 100 mg/L de PO_4 , e

tempo de contato de 6 horas. Ao final do experimento, os autores obtiveram a capacidade máxima de adsorção de 9,12 mg- PO_4/g .

3.5.2 Biossorção de metais

Aslan, Yildiz e Ozturk (2018) estudaram a biossorção de níquel por uma biomassa proveniente de uma estação de tratamento de esgotos do município de Sivas na Turquia. A biomassa utilizada foi retirada de uma unidade de decantação da estação de tratamento, tal lodo foi previamente lavado para a remoção de impurezas e seco a 60°C por 48 horas, e posteriormente macerado. As soluções de níquel testadas foram obtidas a partir do sal $NiCl_2$, com as concentrações entre 5 a 50 mg Ni/L . Os autores obtiveram a capacidade máxima de adsorção de 13,5 mg $Ni(II)/g$ de biossorvente com 120 min de tempo de contato, com remoção eficiência de remoção de 54% em pH 7,0.

Pagliaccia *et al.* (2022) estudaram a biossorção de metais por exopolissacarídeos (EPS) de lodo granular proveniente de um reator Anammox de esgoto municipal da cidade de Roterdã na Holanda. Os autores testaram soluções aquosas sintéticas de Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+} . Com a concentração de 500 mg/L para cada metal, os autores obtiveram as capacidades máximas de adsorção de 36,1, 48,2, 49,8 e 103,7 mg/g, com 6 horas de tempo de contato para cada metal, respectivamente.

Cai *et al.* (2014) utilizaram grânulos de lodo anaeróbio granular na biossorção de Zn^{2+} em solução aquosa obtida a partir da dissolução de nitrato de zinco em água destilada. Os autores trabalharam com concentrações entre 40 a 120 mg/L de Zn^{2+} , sob pH 7,0, e com tempo de contato de 5 horas, e eficiências de 94, 93, 87, 83,8 e 74,6% sob as concentrações de 40, 60, 80 100 e 120 mg/L de Zn^{2+} , respectivamente.

Kalola e Desai (2019) avaliaram a biossorção de Cr(VI) por uma bactéria gram-negativa halotolerante *Halomonas* sp. DK4 isolada de um lodo residual de galvanoplastia. Os autores observaram que a inibição das atividades metabólicas da bactéria *Halomonas* sp. DK4 ocorreu em 250 mg/L de Cr(VI). Sob concentração de 100 mg/L de Cr(VI), a eficiência de biossorção de tal metal pela *Halomonas* sp. DK4 de soluções aquosas em 48h, e na presença de NaCl 15%, a bactéria adsorveu 59% de Cr(VI) em 72h. Sob condições de equilíbrio, foi obtido a capacidade máxima de adsorção de 150,7 mg/g de Cr(VI), com uma eficiência de 70,3% de remoção

3.5.3 Variáveis que interferem no processo de biossorção

O processo de biossorção é influenciado por diversos fatores que, quando controlados, otimizam sua eficácia. A temperatura, pH, dose do biosorvente, tempo de reação, agitação e as propriedades do material, como: tamanho do biosorvente, área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição do tamanho de poros, e outras características químicas nos grupos funcionais de sua superfície são os mais relevantes (BENI; ESMAEILI, 2020)

A temperatura é considerada um dos parâmetros mais importantes em processos de biossorção, pois ela está relacionada com a energia cinética do produto de interesse de biossorção, e um aumento ou diminuição da temperatura influencia diretamente na quantidade de material adsorvido pela biomassa (FAROOQ *et al.*, 2010)

O pH da solução é o parâmetro mais importante de todo o processo, ele não influencia apenas a especiação dos íons da adsorção, mas também as cargas nos sítios de sorção da biomassa. É muito importante considerar o estado iônico dos grupos funcionais dos biossorbentes, bem como a química da solução a ser adsorvida em diferentes valores de pH (FAROOQ *et al.*, 2010).

A composição da parede celular da biomassa é mais um dos fatores que afetam a atividade da biossorção. Os grupos funcionais aniônicos presentes nos ácidos peptidoglicano e teicóico de bactérias Gram-positivas e os peptidoglicanos fosfolipídicos e lipopolissacarídeos de bactérias Gram-negativas possuem a capacidade de ligar-se aos metais aumentando o desempenho do processo de adsorção (PAGNANELLI; CRUZ VIGGI; TORO, 2010).

3.5.4 Cinética do processo de biossorção

A cinética de um processo de biossorção pode ser definida como a taxa de remoção de soluto, a qual é controlada pelo tempo de residência do adsorvato na interface entre a fase sólida e líquida. Um estudo cinético detalhado sobre os processos de biossorção fornece informações sobre o tipo de mecanismo de adsorção e quais são as etapas de controle da velocidade do sistema (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Com a modelagem cinética é possível realizar a aplicação de modelos cinéticos teóricos que descrevem o comportamento experimental através de parâmetros calculados. Alguns dos

modelos cinéticos utilizados para caracterizar o mecanismo de biossorção são: Langmuir, pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich, Crank, Boyd, Bangham, e Weber e Morris (LI *et al.*, 2013).

Segundo Febrianto *et al.* (2009), um processo de biossorção ocorre em 3 etapas, sendo a primeira o transporte de adsorvato da solução para a superfície externa do adsorvente por difusão da camada limite de líquido, seguido de uma difusão do adsorvato da superfície externa para a superfície dos poros do adsorvente, e finalmente, a adsorção do adsorvato nos sítios ativos no interior dos poros.

A cinética de adsorção pode ser interpretada como uma taxa de remoção de adsorvato em relação ao tempo, e tal processo resulta na transferência de massa das partículas do adsorvato presentes no meio aquoso para o interior do adsorvente (Nascimento *et al.*, 2014).

3.5.5 Isotermas de adsorção

No decorrer do tempo em um processo de adsorção, a concentração de adsorvato tende a diminuir até um valor constante, e a partir desse ponto, não se observam variações da concentração do adsorvato com o tempo, o que indica que a quantidade adsorvida está em equilíbrio com a quantidade desorvida (CECHINEL, 2013). Tal estado é conhecido como equilíbrio de adsorção (SEADER *et al.*, 2011).

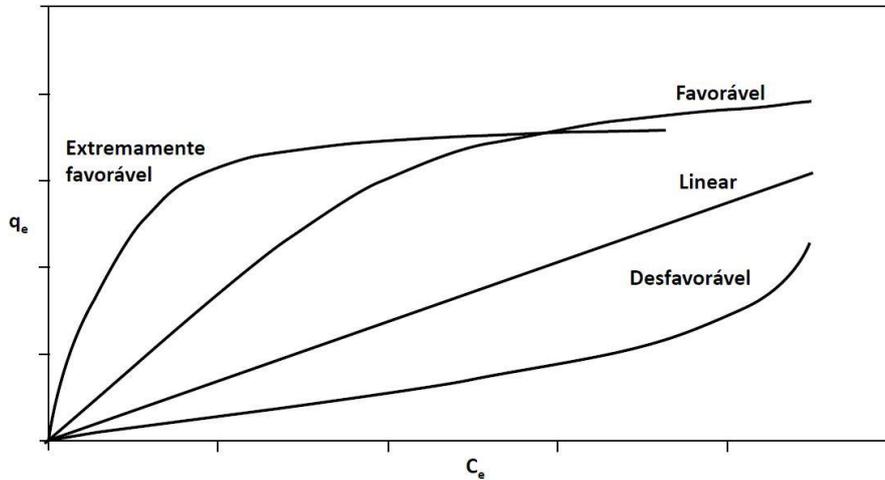
As isotermas de adsorção são utilizadas para descrever as relações de equilíbrio entre a quantidade de um elemento adsorvido e a quantidade restante deste elemento na solução final (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Diversas equações foram desenvolvidas para se descrever as isotermas de adsorção, com destaques para Langmuir, Freundlich, BET e Redlich-Peterson. Para processos de tratamento de efluentes, na representação de equilíbrio nos processos de adsorção, os modelos mais utilizados são as isotermas de Langmuir e Freundlich (CECHINEL, 2013).

Para se avaliar a adsorção através das isotermas em termos quantitativos, é necessário colocar um adsorvente em contato com uma solução que contém o adsorvato até que o equilíbrio seja atingido. Depois, isola-se o líquido e obtém-se a concentração de equilíbrio em solução (C_e), dada em mg/L, e a quantidade de material adsorvido (q_e), dada em mg/g (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Os gráficos obtidos a partir desses dados são as isotermas, e são capazes de fornecer informações importantes acerca do processo de adsorção (SEADER *et al.*, 2011).

A Figura 1 exemplifica os principais formatos para isotermas de adsorção.

Figura 1 - Formatos principais das isotermas de adsorção



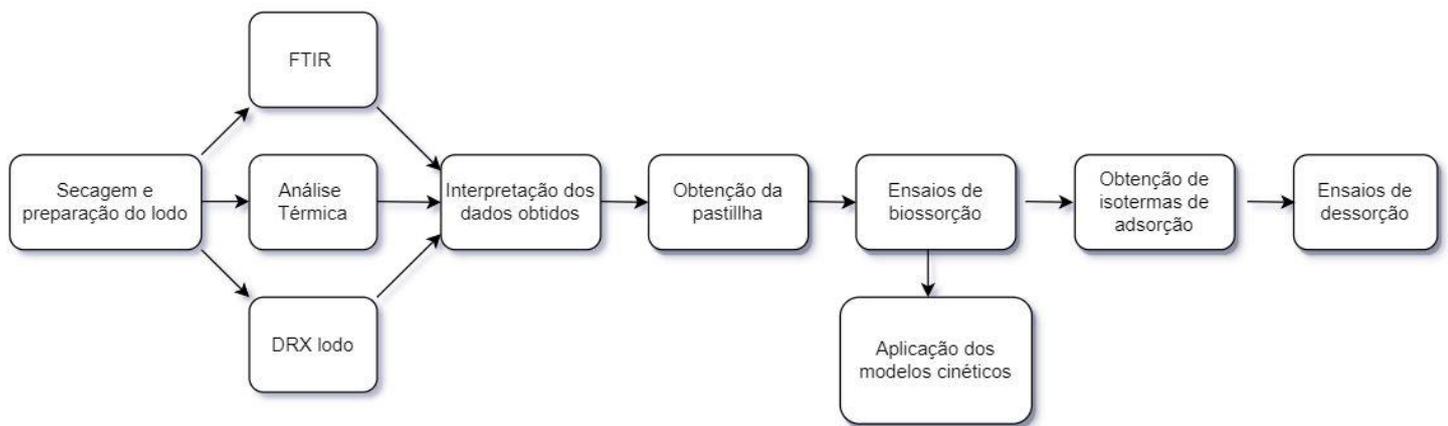
Fonte: Nascimento *et al.* (2014, p. 26).

Na Figura 1 podem ser identificadas as quatro principais formas que uma isoterma pode ter: linear, favorável, desfavorável e extremamente favorável. Na isoterma linear, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio para o adsorvato na fase líquida. A isoterma favorável, onde a isoterma assume um formato côncavo para baixo, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. Para o caso desfavorável, com formato de concavidade para cima, a capacidade de remoção só é satisfatória em altas concentrações de adsorvato, uma vez que a massa de adsorvato retida por unidade de massa de adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida. A isoterma extremamente favorável é observada quando a superfície do adsorvente possui alta afinidade pelo soluto adsorvido (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4 METODOLOGIA

O presente trabalho consistiu em três fases principais. A primeira baseou-se na caracterização do lodo granular anaeróbio, que foi realizada no Laboratório de Biotecnologia (BIOTEC) e no Laboratório de Materiais (LABMAT). A segunda fase foi a obtenção da pastilha que foi utilizada como bioissorvente, e tal etapa foi realizada no Laboratório das Engenharias, na Universidade Federal de Alfenas. A terceira fase desse projeto incluiu os ensaios de bioissorção do íon fosfato e os ensaios de bioissorção de metais, e posteriormente, os testes de dessorção, que foram realizadas no Laboratório de Biotecnologia também na Universidade Federal de Alfenas (Fig. 2)

Figura 2 - Fluxograma das etapas do projeto



Fonte: Do Autor.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOSSORVENTES

O bioissorvente foi preparado a partir de biomassa granular proveniente de um reator UASB utilizado no tratamento de efluentes de abatedouros de aves (Avicultura Dacar, Tietê-SP, Brasil). Este bioissorvente será denominado *lodo*.

Análises preliminares foram realizadas para a determinar a melhor temperatura de secagem do lodo, visando minimizar perdas dos grupos funcionais presentes no mesmo, em função da temperatura. Para isso, primeiramente realizou-se análise térmica, a fim de verificar a perda de massa do lodo com o aumento da temperatura. Também foi realizada Espectroscopia na região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Para a realização destas

análises, o lodo foi seco em mufla nas temperaturas de 90, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600° C, por 24 horas, para cada temperatura.

4.1.1 Análise térmica (TGA e DTG)

A análise termogravimétrica (TGA) foi utilizada para identificar variações de massa e estabilidade térmica. As medidas foram realizadas em equipamento da Jupiter® modelo STA 449 F3, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, utilizando-se uma faixa de temperatura de 20° a 800°C e uma taxa de aquecimento padrão de 10°C/min. A amostra foi colocada em cadinho de alumina e o gás de purga utilizado foi o ar sintético, com fluxo padrão de 100 mL/min.

4.1.2 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier - FTIR

As análises de FTIR foram realizadas em um equipamento da Agilent® modelo Cary 630 FTIR Spectrometer, na UNIFAL-MG campus Poços de Caldas, em modo de reflectância total atenuada (ATR) com varredura entre 4000 a 500 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} .

4.1.3 Difractometria de raios X - DRX

O lodo granular anaeróbio foi analisado por DRX para a verificação de sua cristalinidade. Foi utilizado um equipamento *Shimadzu* XRD-6100, de 30kV, a 30mA, usando radiação Cu-K α e monocromador de grafite. Realizou-se varredura padrão, com intervalo de 2θ de 5 a 85° e passo de 0,02. As análises foram realizadas em um equipamento instalado na Universidade Federal de Catalão - UFCAT.

4.2 PROCESSO DE OBTENÇÃO DA PASTILHA

O processo de obtenção da pastilha está em análise de patente, e, portanto, não pôde ser descrito.

4.3 MICROSCOPIA DA PASTILHA

As pastilhas biossorventes foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com o objetivo de caracterizar as morfologias das partículas, com aumento de 50 e 500 vezes. As imagens foram feitas na Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), na cidade de São Carlos – SP, com o equipamento JEOL JSM 6701F, da marca SEM.

4.4 ENSAIOS DE BIOSSORÇÃO

4.4.1 Ensaios de fosfato

A solução de $P-PO_4^{3-}$ foi obtida pela dissolução de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) de marca Synth, com pureza de 99% em água deionizada. As concentrações iniciais dos experimentos executados foram 108, 184 e 360 mg/L em termos de fosfato ($P - PO_4^{3-}$), e tais experimentos visaram a obtenção de resultados para o estudo cinético, ou seja, variando-se o tempo de contato. Um resumo das condições experimentais dos experimentos está disposto na Tabela 1.

Tabela 1 - Resumo das condições iniciais experimentais de fosfato

Experimento	Concentração de $P - PO_4^{3-}$ (mg/L)	Tempos de Análise (h)
1	108	24, 74, 120, 144 e 168
2	184	24, 72, 120, 144 e 168
3	360	3, 6, 12, 18, 24, 48, 96, 144 e 240

Fonte: Do Autor.

Os experimentos foram conduzidos em triplicata, a partir da imersão da pastilha em 100 mL de solução de $P-PO_4^{3-}$ em béqueres de 250 mL, selados com filme plástico e mantidos em agitação de 150 rpm a 30° C em uma incubadora shaker refrigerada.

A retirada de amostras se deu de modo destrutivo, ou seja, a retirada de volume de solução dos béqueres compromete a sequência do experimento em questão em termos de concentração de $P-PO_4^{3-}$, pois não há como garantir que a solução resultante no béquer não seja comprometida, assim, foram realizados experimentos independentes em triplicata para cada tempo de análise.

Após a realização dos ensaios de bioadsorção para o estudo cinético com as concentrações citadas anteriormente e, com o objetivo de obter a isoterma de adsorção de fosfato, foram realizados novos experimentos com as concentrações de 30, 70, 140, 220, 250, 280 e 340 em termos de fosfato ($mg\ P - PO_4^{3-}/L$), com o tempo de contato igual a 144 horas, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 - Resumo das condições experimentais de fosfato

Experimento	Concentração de $P - PO_4^{3-}$ (mg/L)
1	30
2	70
3	108
4	140
5	184
6	220
7	250
8	280
9	340
10	360

Fonte: Do Autor.

4.4.2 Ensaios de metais

As soluções de metais utilizadas nos experimentos de bioadsorção foram obtidas a partir de dissoluções de reagentes analíticos. Para a solução de zinco, foi utilizado o reagente $ZnCl_2$, com pureza de 97%, da marca Neon, a solução de níquel foi obtida a partir do reagente $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, de pureza 98%, da marca Synth, e a solução de cromo, obtida a partir do reagente $CrCl_2$, de pureza 93%, da marca Êxodo Científica.

Nos experimentos de metais, foram testadas 6 concentrações para cada metal, e também com diferentes tempos, com o objetivo de realizar estudos cinéticos e obter a isoterma de adsorção de cada metal. As concentrações e os tempos testados foram os mesmos para cada metal, sendo as concentrações 10, 25, 35, 50, 75 e 100 mg/L, e os tempos de análise 24, 48, 72, 96 e 144 horas. O pH dos experimentos não foi controlado, para zinco, inicialmente a solução possuía pH igual a 7,20, após 24 horas de imersão da pastilha 6,19, e finalmente, 5,91 após 96h. Para níquel, o pH inicial da solução era 4,20, após 24 horas de imersão da pastilha 6,10, e 4,83

após 96h. Para cromo, o pH inicial da solução era 3,40, após 24 horas de imersão da pastilha 3,71, e 3,34 após 96h

Os experimentos foram conduzidos em triplicata, a partir da imersão da pastilha em 100 mL de solução metais em béqueres de 250 mL, selados com filme plástico e mantidos em agitação de 150 rpm a 30° C em uma incubadora shaker. Posteriormente, as amostras foram filtradas a vácuo em filtro de membrana mista de ésteres de 0,2 μm e transferidas para tubos Falcons com 30 μL de uma solução de HNO_3 (10%). Um resumo das condições experimentais está disposto na Tabela 3.

Tabela 3 - Resumo das condições experimentais de metais

Experimento	Concentrações (mg/L)	Tempos de análise (h)
Zinco	10, 25, 35, 50, 75 e 100	24, 48, 72, 96 e 144
Níquel	10, 25, 35, 50, 75 e 100	24, 48, 72, 96 e 144
Cromo	10, 25, 35, 50, 75 e 100	24, 48, 72, 96 e 144

Fonte: Do Autor.

4.5 ANÁLISES

4.5.1 Análises de fosfato

As análises da concentração de fosfato total foram realizadas a partir do método de Strickland e Parsons (1960) e Valderrama (1981), que está descrito nos apêndices.

4.5.2 Análises de metais

A determinação da concentração de metais em solução foi realizada por espectrometria de absorção atômica por chama (Espectrômetro de Absorção Atômica contrAA 800; Analytik Jena).

4.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

Após os ensaios de biossorção, foi avaliado o processo de dessorção, ou seja, a instabilidade da capacidade da pastilha em reter os íons fosfato. Tal finalidade impacta diretamente sobre como o descarte da mesma deve ocorrer após sua aplicação em processos de biossorção, uma vez que os íons PO_4^{3-} e os metais não podem ser liberados no ambiente natural.

Outra justificativa que corrobora a realização dos ensaios de dessorção é a recuperação de fosfato e metais, uma vez que as reservas globais são finitas, e se tratando de processos produtivos, a obtenção de técnicas de baixo custo atreladas a sustentabilidade sempre é bem vista.

Os ensaios de dessorção de fosfato foram conduzidos em triplicata com as pastilhas que foram utilizadas nos ensaios de bioadsorção com as concentrações de 30 e 360 mg/L de PO_4^{3-} . Após a retirada das pastilhas da solução contendo fosfato, as mesmas foram imersas em 100 mL de água deionizada livre de fosfato, e mantidas em agitação em 150 rpm, durante 20 dias. Após os 20 dias, foram executadas análises para medir a concentração de fosfato na água seguindo o método de Strickland & Parsons (1960) e Valderrama (1981).

As dessorções das pastilhas dos ensaios de metais não foram testadas em ensaios de dessorção, devido a dificuldades laboratoriais relacionadas ao equipamento de absorção atômica por chama (Espectrômetro de Absorção Atômica contra AA 800; Analytik Jena).

4.7 EQUACIONAMENTO CINÉTICO

Os modelos cinéticos foram utilizados para auxiliar na identificação do mecanismo responsável pelo processo de adsorção e podem ser classificados em duas categorias: modelos de reação e modelos de difusão (AL-DEGS *et al.*, 2006). Entre os modelos de reação têm-se: modelo de pseudo primeira ordem, modelo de pseudo segunda ordem e modelo de Elovich. Contudo, algumas vezes os dados experimentais não são bem representados por eles e por isso outros modelos são aplicados, como o modelo de Weber e Morris (modelo de difusão). Os modelos de difusão assumem que a difusão intrapartícula é a etapa limitante da taxa de bioadsorção e os modelos de reação consideram que a etapa limitante da taxa de bioadsorção ocorre devido a aspectos de quimioadsorção (LIU; LIU, 2008). Neste trabalho, foram utilizados os modelos de pseudo primeira ordem, pseudo segunda ordem, Elovich, e Weber e Morris

Para qualquer um dos modelos, inicialmente, calculou-se a quantidade de fósforo adsorvida por massa de biomassa (pastilha) no decorrer do tempo, ou seja, a capacidade de remoção de íons de PO_4^{3-} do sistema de bioadsorção para o bioadsorvente testado. A Equação 1 foi utilizada para obtenção da capacidade de bioadsorção.

$$q(t) = \frac{v \times (c_0 - c(t))}{m} \quad (1)$$

Onde: $q(t)$ é a quantidade adsorvida de zinco por massa de biossorvente (mg/g);

v é o volume da solução (L);

c_0 é a concentração inicial dos íons PO_4^{3-} na solução (mg/L),

$c(t)$ é a concentração dos íons de PO_4^{3-} na solução no tempo t (mg/L);

m é a massa do biossorvente seca (g).

4.7.1 Modelo de pseudo primeira ordem

A expressão do modelo pseudo 1ª ordem desenvolvida por Lagergren é dada pela Equação 2, a qual é utilizada quando a taxa de adsorção aos sítios de ligação é proporcional ao número de sítios não ocupados no biossorvente. Essa expressão é bastante utilizada para sistemas de adsorção em superfícies sólidas imersas em uma solução líquida contendo o soluto (NASCIMENTO *et al.*, 2014; SILVA, 2019).

$$\frac{dq_1}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2)$$

Onde: k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem (min^{-1});

q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de biomassa de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g).

Ao integrar a Equação 2 e aplicar as seguintes condições de contorno, $q_t = 0$ e $t = 0$, têm-se a Equação 3:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

Nesse caso, a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira ordem pode ser obtida por meio do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t .

4.7.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo pseudo segunda ordem (Eq. 4) é utilizado quando a taxa de ocupação dos sítios do adsorvente é proporcional ao quadrado do número de locais não ocupados (KUMAR; GAUR, 2011; NASCIMENTO et al., 2014):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (4)$$

Onde: k_2 é a constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem (g/mg.min);
 q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de biomassa de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g).

Ao integrar a Equação 4 do mesmo modo à Equação 1, resulta-se na Equação 5:

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (5)$$

E ao linearizar a Equação 5, tem-se a Equação 6:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (6)$$

A constante da taxa de adsorção de pseudo segunda ordem e a quantidade adsorvida por grama de biomassa de adsorvente no equilíbrio podem ser encontradas pela curva (t/q_t) versus t , por meio do intercepto e da inclinação da curva construída.

A constante obtida pelo modelo de pseudo segunda ordem baseia-se no fato de que a quimiossorção é a etapa limitante do processo de biossorção, com isso, o sistema depende da capacidade de adsorção do biossorvente, a qual é relacionada com a quantidade de sítios ativos disponíveis (SILVA, 2019).

4.7.3 Modelo de Weber e Morris

O modelo de Weber e Morris, também conhecido como modelo de difusão intrapartícula, uma vez que o mecanismo limitador da taxa de adsorção é a etapa da difusão das moléculas no fluido para o interior dos poros, afirma que a adsorção varia quase proporcionalmente com a metade da potência de tempo ($t^{0,5}$). A Equação 7 descreve o modelo de Weber e Morris (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$q_t = k_d \times t^{0,5} + C \quad (7)$$

Onde: q_t é a quantidade de adsorvato adsorvida na fase sólida (mg/g) no tempo t (min);

K_d é o coeficiente de difusão intrapartícula (mg/g.min);

C é uma constante relacionada com a resistência à difusão (mg/g);

Por meio da curva q_t versus $t^{0,5}$ é possível obter o valor de K_d e C , utilizando a inclinação da reta e a intersecção da curva, respectivamente. A obtenção desses valores pode auxiliar na interpretação do processo, como na espessura da camada limite, pois acredita-se que o valor de C seja diretamente proporcional ao efeito da camada limite no sistema de adsorção. Através da construção desse modelo, pode-se inferir que se durante os estágios iniciais do processo de adsorção, o coeficiente linear for igual a zero, pode-se afirmar que a difusão intraporo controla o processo de adsorção. Todavia, se o coeficiente linear for diferente de zero, pode-se afirmar que o processo de adsorção é controlado por uma difusão intrafilme e, nesse caso, a espessura dessa camada limite pode ser relacionada ao valor do coeficiente linear (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.7.4 Modelo de Elovich

O modelo cinético de Elovich, inicialmente, foi construído para descrever o processo de adsorção química de um gás na superfície de um material sólido, contudo, esse modelo vem sendo aplicado para descrever, também, o processo de adsorção de várias substâncias em meio líquido. A Equação 8 descreve o modelo cinético de Elovich (NASCIMENTO *et al.*, 2014):

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \times e^{-\beta q_t} \quad (8)$$

E a Equação não linear derivada da Equação 8 está descrita pela Equação 9:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (9)$$

Onde: α é a taxa de adsorção inicial (mg/g.min);

β é a constante de adsorção (mg/g);

q_t é a quantidade de adsorvato adsorvido por quantidade de adsorvente (mg/g) no tempo t (min).

Integrando a Equação 9 e aplicando as seguintes condições de contorno, $q_t = 0$ e $t = 0$, têm-se a Equação 10 na sua forma linear:

$$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (10)$$

Através da Equação 10 é possível construir uma curva q versus $\ln(t)$, onde pode-se obter os valores dos parâmetros α e β .

A equação de Elovich descreve o mecanismo de adsorção química, ou seja, a interação entre o adsorvente e o adsorvato é apresentada por uma reação química (WU; TSENG; JUANG, 2009).

4.8 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

4.8.1 Isoterma de Langmuir

A equação do modelo Langmuir é uma das equações mais utilizadas para a representação dos processos de adsorção, porém, tal modelo tem como base algumas limitações: de que a adsorção é limitada a uma cobertura em monocamada, que os sítios da superfície são todos iguais, energeticamente equivalentes, e cada sítio é capaz de acomodar somente um átomo ou molécula adsorvido, e que a capacidade que uma molécula possui em ser adsorvida em um determinado local independe da sua ocupação ou interação com os sítios vizinhos (LIU, YU, 2009). A equação de Langmuir é descrita pela Equação 11.

$$q_e = \frac{q_{max}K_L C_e}{1+K_L C_e} \quad (11)$$

Onde:

q_e é a quantidade de íon adsorvido no sólido na condição de equilíbrio [mg/g];

q_{max} é a capacidade máxima ou efetiva de adsorção [mg/g];

K_L é a constante de Langmuir com relação à energia de adsorção [L/mg];

C_e é a concentração da espécie em solução no equilíbrio [mg/L];

Rearranjando a Equação 11 de Langmuir para sua forma linear, a fim de se conseguir determinar os valores de K_L e q_{max} (NASCIMENTO *et al.*, 2014), temos a Equação 12:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad (12)$$

Para definir o formato das isotermas de adsorção, pode-se calcular um parâmetro de fator adimensional, conhecido por parâmetro de equilíbrio (R_L). Esse fator pode ser definido e calculado através da Equação 13, estruturada com bases em parâmetros essenciais fornecidos através da isoterma de Langmuir.

$$R_L = \frac{1}{1+K_L q_{max}} \quad (13)$$

Com o parâmetro R_L calculado, aponta-se que a isoterma é do tipo desfavorável quando o parâmetro de equilíbrio é maior que 1 ($R_L > 1$), do tipo linear para quando o parâmetro é igual a 1 ($R_L = 1$), irreversível para quando o parâmetro for igual a zero ($R_L = 0$) e favorável para quando o parâmetro fica entre 0 e 1 ($0 < R_L < 1$) (NASCIMENTO *et al.*, 2014).

4.8.2 Isoterma de Freundlich

O modelo de isoterma proposto por Freundlich foi um dos primeiros de relacionar a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Este modelo considera a heterogeneidade que o sólido tem em sua superfície, e que a adsorção ocorre em locais que

possuem diferenças energéticas. O modelo de Freundlich também pode ser aplicado para a adsorção de mais de uma camada (JEPPU; CLEMENT, 2012). A equação para este modelo é disposta na Equação 14.

$$q_e = K_F C^{1/n} \quad (14)$$

Onde:

q_e é a quantidade de espécies adsorvidas no sólido na condição de equilíbrio [mg/g];

C_e é a concentração de espécies em solução no equilíbrio [mg/L];

K_F é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich [mg/g];

$1/n$ é a constante que está relacionada à heterogeneidade da superfície;

Aplicando-se os logaritmos na Equação 14, pode-se obter a forma linearizada deste modelo, que está disposta na Equação 15:

$$\log q_e = \log K_F + \log C_e \quad (15)$$

Os parâmetros K_F e $1/n$ podem ser determinados com o auxílio de regressão, a partir da curva $\log q_e$ versus $\log C_e$, sendo o coeficiente angular igual a $1/n$, e o coeficiente linear igual a $\log K_F$ (FEBRIANTO *et al.*, 2009).

De maneira geral, no modelo de Freundlich, a adsorção pode ser considerada favorável quando n (constante de Freundlich) tem valores entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor o de $1/n$), mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente. Caso o valor de $1/n$ for igual a 1, isso indica uma adsorção linear, em que as energias são iguais para todos os sítios. Sendo assim, para valores de n entre 1 e 10 a isoterma é favorável; para valores de n menores que 1, é desfavorável e, para valores de n iguais a zero, é irreversível (Jeppu e Clement (2012); NASCIMENTO *et al.*, 2014).

5 RESULTADOS

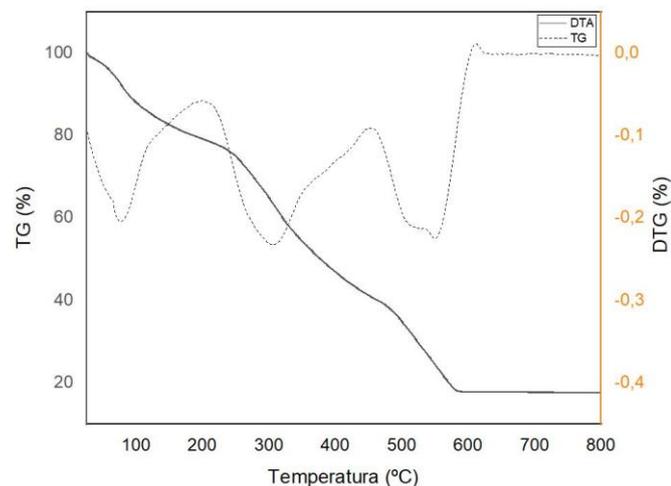
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO LODO E DAS PASTILHAS BIOSORVENTES

5.1.1 Análise térmica (TGA e DTG)

A curva de análise térmica diferencial (TG) do lodo anaeróbio granular realizada anteriormente à síntese das pastilhas apresentou rápido declínio, que indica perda de massa em função do aumento de temperatura (Fig. 3). Tal perda ocorreu de maneira bastante significativa, com cerca de 82% de perda de massa até os 580°C, sendo associada a decomposição do lodo, em altas temperaturas.

A curva de termogravimetria derivada (DTG) está associada a derivada da curva TG, onde os degraus da curva TG são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridos pela amostra. É possível observar 3 picos, onde a perda de massa ocorre de maneira mais intensa, nas temperaturas 220, 454 e 612° C. Até 150° C ocorre perda de água, e até 250° C a perda de massa está relacionada a decomposição da matéria orgânica.

Figura 3 - Análise térmica do lodo granular anaeróbio previamente à síntese das pastilhas



Fonte: Do Autor

A Tabela 4 apresenta um resumo da perda de massa do lodo em função da temperatura.

Tabela 4 - Perda de massa do lodo em função do aumento de temperatura

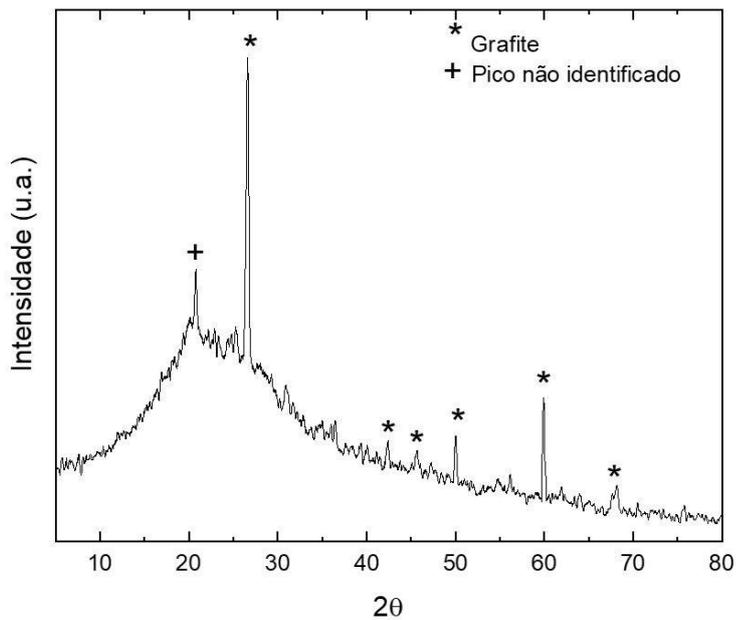
Temperatura (°C)	Perda de massa (%)
50	3,00
100	12,00
150	18,00
200	20,80
250	25,00
300	35,02
350	45,60
400	53,06
450	58,84
500	65,10
600	75,78
650	82,22
700	82,25

Fonte: Do Autor.

5.1.2 Difractometria de raios X - DRX

A Figura 4 apresenta o Difratoograma de raios x do lodo anaeróbico granular.

Figura 4 - Difratoograma de raios x do lodo anaeróbico granular



Fonte: Do Autor.

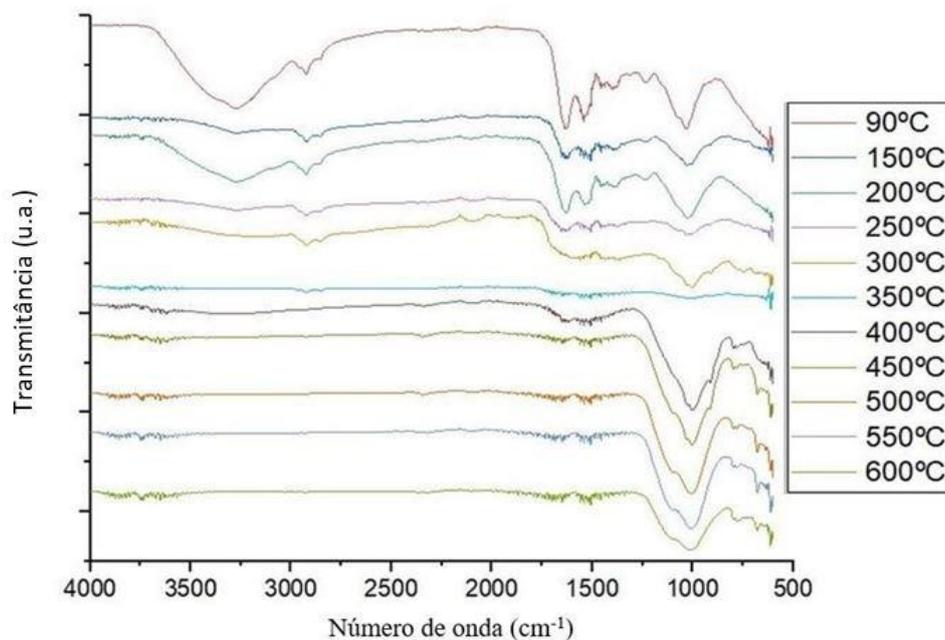
Observa-se, entre 10 e 40 graus, um halo no Difratoograma. Este halo é característico de materiais amorfos. No entanto, verifica-se também a presença de picos correspondentes a fase C (grafite), conforme ficha JCPDS nº 13.148. A formação desta fase pode ser oriunda do tratamento térmico realizado a 250°C no tempo de 8 horas. O pico localizado em 20,8 graus não foi identificado.

Corroborando os resultados com os espectros de FTIR, é possível concluir que com o tratamento térmico a 250°C, a integridade dos grupos funcionais se manteve. No entanto, verificou-se também a presença do carbono grafite.

5.1.3 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier – FTIR

A Figura 5 apresenta os espectros de FTIR obtidos a partir das amostras submetidas a diferentes temperaturas de secagem. Os espectros de FTIR foram coletados na faixa de 4000 cm^{-1} a 500 cm^{-1} , e foram verificadas bandas de absorção nas diversas regiões do espectro.

Figura 5 - Espectros de FTR do lodo granular anaeróbico para as temperaturas de secagem de 90, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550 e 600° C



Fonte: Do Autor.

Nos espectros de 90, 150, e 200° C, foi observado na região de 3250 cm^{-1} uma banda característica de água, que desaparece a partir e 300° C. Em 2960 cm^{-1} e 2925 cm^{-1} foram observadas duas bandas, sendo estas características de grupos metil e metilenos, que se mantém estáveis até a temperatura de 350° C, temperatura em que o experimento foi repetido, para validação dos resultados, uma vez que apresenta comportamento distinto, quando comparado com temperaturas mais altas de secagem. Estes dados corroboram com os resultados obtidos por análise térmica, em que verificou-se significativa perda de massa (82%) até a faixa de temperatura de 350°C. Na região de 1634 cm^{-1} e 1627 cm^{-1} foram observadas duas bandas características de amidas primárias, e em 1540 cm^{-1} foram observadas duas bandas que correspondem a grupos de amidas secundárias. Tais bandas desaparecem com o aumento e temperatura, porém em 650° C ainda aparecem, mesmo que em pequena intensidade.

A região entre 1250 e 1000 cm^{-1} é atribuída a grupos de ligações do tipo C-O de funções de carboidratos e álcoois, que refletem a ocorrência de polissacarídeos e celulose, e nessa região foi observada uma banda de 1034 cm^{-1} e outra em 1024 cm^{-1} . Tais grupos funcionais se mostraram bastante resistentes ao aumento de temperatura, pois prevaleceram até a temperatura de 650° C. Na região entre 1070 e 1000 cm^{-1} , foram observadas bandas relacionadas a vibrações de grupos OH (hidroxilas) de compostos minerais.

A partir de 300° C, observa-se que a degradação do lodo ocorre de maneira mais intensa, diminuindo significativamente a prevalência das bandas dos grupos funcionais presentes, porém, observa-se que nos espectros obtidos nas temperaturas de 300, 350, 400, 450 e 500° C, há formação de uma nova banda em 2340 cm^{-1} , que é característico de grupos nitrilas ($C \equiv N$), e a permanência de duas bandas em 1028 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} , atribuídos a grupos orgânicos correspondentes a carboidratos e álcoois. A partir da temperatura de secagem de 350° C, observa-se a formação de novas bandas na região de 1000 a 650 cm^{-1} , onde ocorrem em grande intensidade grupos alcenos, e foram observadas bandas características em 800, 780, 676 e 611 cm^{-1} , que prevalecem até a temperatura de 600° C.

Silva *et al.* (2012) realizaram análises de FTIR de um lodo anaeróbio desidratado em 200°C, proveniente de um reator UASB de tratamento de esgoto doméstico da cidade de Uberlândia MG, e obtiveram resultados similares ao presente trabalho, com as bandas de 2963 e 2920 cm^{-1} relacionadas a ligações C-H de grupos metil e metilenos, picos em 1655 e 1545 cm^{-1} relacionadas a amidas primárias e secundárias, e por fim, na região entre 1070 e 1000 cm^{-1} , que os autores atribuíram as bandas relacionadas a vibrações de grupos OH (hidroxilas) de compostos minerais presentes no lodo analisado.

Shi *et al.* (2015) realizaram análises de FTIR de um lodo granular anaeróbio seco em 60°C após aplicação de biossorção de azul de metileno e PB (II), e obtiveram uma banda correspondente a água, em 3260 cm^{-1} , em 2925 cm^{-1} grupos metil, e grupos de amidas primárias em 1655 cm^{-1} . Em 1542 cm^{-1} , os autores obtiveram uma banda de amida secundária, e por fim, na região de 1064 cm^{-1} foi observado um pico correspondente a grupos de carboidratos e álcoois.

Zhai *et al.* (2011) realizaram análises de FTIR em lodos de esgoto obtidos de uma estação de tratamento, provenientes da área urbana de Changsha. O lodo foi previamente desidratado em temperaturas entre 105 e 730°C, e os autores obtiveram resultados bastante similares aos presentes neste trabalho. Dentre os resultados obtidos pelos autores pode-se citar uma banda em 3292 cm^{-1} , atribuídos a grupos hidroxilas provenientes da água, entre 3000 e 2800 cm^{-1} que corresponde a grupos de cadeias alifáticas (C-H), em 1720 cm^{-1} atribuídos a grupos cetônicos e carbonilos. Na região de 1100 e 1000 cm^{-1} foram obtidos grupos de ligações C-O, que correspondem a carboidratos e álcoois, o que, segundo aos autores reflete a existência de polissacarídeos e celulose.

A Tabela 5 apresenta um resumo sobre os grupos funcionais encontrados no lodo.

Tabela 5 - Resumo das bandas e grupos funcionais obtidos.

(continua)

Número de Onda (cm^{-1})	Composto	Referência
3250	água	do autor
2960 e 2925	grupos metil e metilenos	do autor
1634 e 1627	amidas primárias	do autor
1540	amidas secundárias	do autor
1034 e 1024	carboidratos, álcoois, polissacarídeos e celulose	do autor
1070 e 1000	grupos cetônicos e carbonilos	do autor
2963 e 2920	grupos metil e metilenos	(Silva <i>et al.</i> , 2012)
1655 e 1545	amidas primárias e secundárias	(Silva <i>et al.</i> , 2012)
1070 e 1000	grupos hidroxilas e compostos minerais	(Silva <i>et al.</i> , 2012)
3260	água	(Shi <i>et al.</i> , 2015)
2925	grupos metil	(Shi <i>et al.</i> , 2015)

Tabela 5 - Resumo das bandas e grupos funcionais obtidos.

(conclusão)

Número de Onda (cm^{-1})	Composto	Referência
1655	amida primária	(Shi <i>et al.</i> , 2015)
1542	amida secundária	(Shi <i>et al.</i> , 2015)
1064	carboidratos e álcoois	(Shi <i>et al.</i> , 2015)
3292	água	(Zhai <i>et al.</i> , 2011)
3000 e 2800	cadeias alifáticas	(Zhai <i>et al.</i> , 2011)
1720	grupos cetônicos e carbonilos	(Zhai <i>et al.</i> , 2011)
1100 e 1000	carboidratos, álcoois, polissacarídeos e celulose	(Zhai <i>et al.</i> , 2011)
Após a temperatura de secagem de lodo a 300° C foram observados os novos grupos funcionais descritos abaixo.		
2340	grupos nitrilas	do autor
800, 780, 676 e 611	grupos alcenos	do autor

Fonte: Do Autor

O tratamento térmico de lodo realizado nesse trabalho, juntamente com as análises térmicas (TG e DTG), e Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR se mostrou de suma importância para a obtenção da pastilha como biossorvente para a remoção de fosfato e íons metálicos

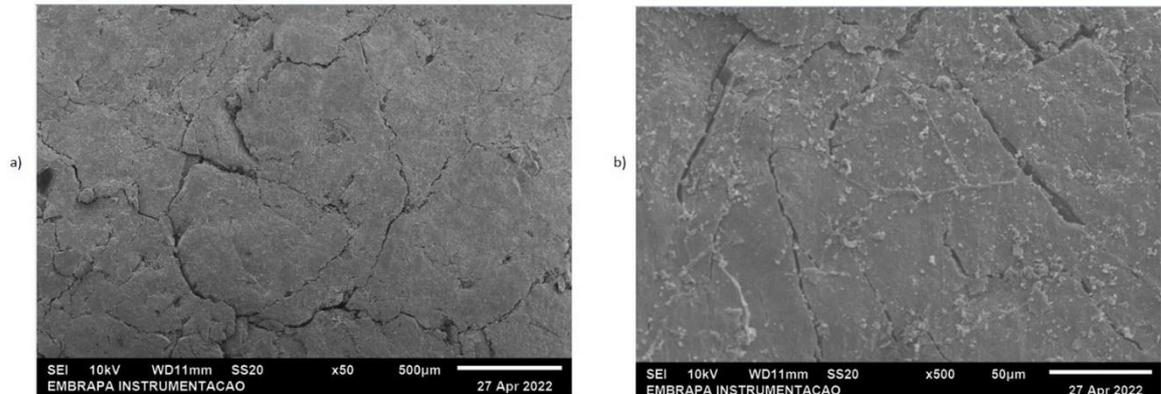
Um dos objetivos do trabalho foi a obtenção de uma pastilha estável em meio aquoso, o que só foi possível alcançar com o tratamento térmico. Porém, ao mesmo tempo, era preciso que a pastilha apresentasse uma estrutura íntegra de grupos funcionais provenientes do lodo, uma vez que conforme descrito, com o aumento de temperatura do tratamento, ocorre a perda de massa, e conseqüentemente a decomposição dos grupos funcionais nele presente. Assim, com os resultados das caracterizações foi possível realizar o delineamento de todas as informações obtidas, para viabilizar a obtenção de uma pastilha aplicável nos processos de biossorção.

Em virtude da análise de registro de patente, não foi exposta a temperatura de tratamento térmico da pastilha escolhida para o trabalho.

5.1.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) da pastilha

A Figura 6 apresenta imagens de MEV da pastilha. Na imagem obtida com aumento de 50 vezes (6a), observa-se material com alto grau de compactação, e a presença de rachaduras por toda a extensão da pastilha. Ao verificar a imagem da amostra com maior aumento, 500 vezes (6b), é possível verificar que, além das rachaduras, há também a presença de pequenos grãos sobre a superfície compacta da pastilha. A presença tanto de rachaduras quanto dos pequenos grãos podem ser fatores favoráveis nos processos de adsorção. As rachaduras permitem maior penetração do adsorvente, e os grãos podem gerar aumento da rugosidade da superfície da pastilha, proporcionando assim maior superfície de contato na amostra

Figura 6 - Imagens de MEV da pastilha



Fonte: Do autor.

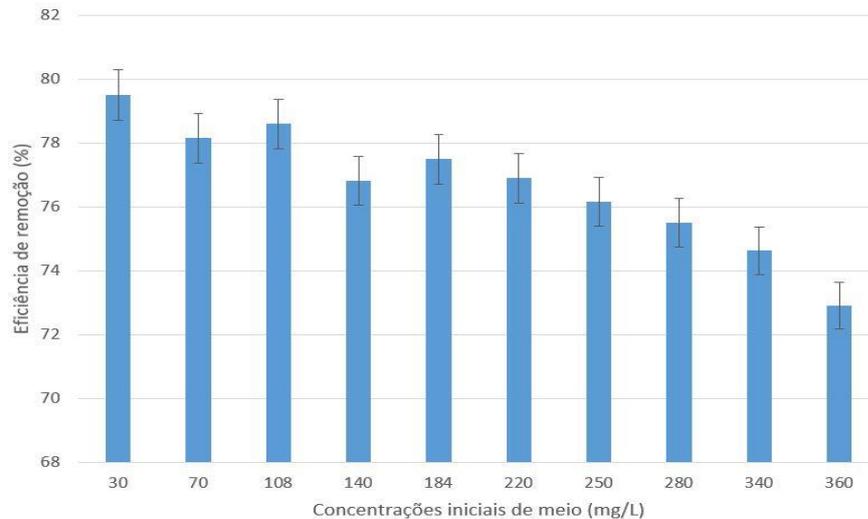
Legenda: a) aumento de 50x.

b) aumento de 500x.

5.2 REMOÇÃO DE PO_4^{3-}

A realização de ensaios com concentrações diferentes foi necessária para verificar o potencial da pastilha para a biossorção do íon fosfato, determinar o equilíbrio de adsorção e a quantidade máxima de íons fosfato que poderiam ser adsorvidos pela pastilha. O equilíbrio de adsorção é atingido quando a concentração de soluto na fase aquosa torna-se constante.

Figura 7 - Eficiência máxima de remoção de fosfato em função das concentrações iniciais



Fonte: Do Autor.

Em termos de eficiência de remoção de fosfato, a pastilha apresenta uma remoção máxima próxima de 80% (Fig. 7) quando a concentração inicial de fosfato é de 30 mg l^{-1} . Esta remoção é inferior aos valores de remoção por EBPR discutidos que chegam a 90% de remoção, como relatados por Monclús et al. (2010), e Ong, Chua, Huang, Ngho e You (2016), e para os processos de remoção como precipitação química, onde os valores de eficiência são próximos a 90%, como relatado por Özacar and Şengil (2003). Porém, é válido ressaltar a sustentabilidade do material que a pastilha é composta. Em geral observa-se queda na remoção máxima da pastilha em função do aumento da concentração inicial de fosfato, sendo que menor remoção encontrada foi de $73 \pm 0,73\%$ para os ensaios com 360 mg l^{-1} de fosfato inicial.

O ensaio de 108 mg/L de PO_4^{3-} foi conduzido com retirada de amostras nos tempos de 24, 72, 120, 144 e 168 horas, com o equilíbrio acontecendo no tempo de 144 horas. No total, houve remoção de $78,60 \pm 0,78\%$ do fosfato total presente nas amostras, com concentração resultante de 12 mg/L de íons fosfato na solução aquosa. O ensaio de 184 mg/L de PO_4^{3-} foi conduzido com retirada de amostras nos tempos de 24, 72, 120, 144 e 168 horas, com o equilíbrio acontecendo em 144 horas. No total, houve remoção de $77,50 \pm 0,77\%$ do fosfato total presente nas amostras, com concentração resultante de 39 mg/L de íons fosfato na solução aquosa. O ensaio de 360 mg/L de PO_4^{3-} foi conduzido com retirada de amostras nos tempos de 3, 6, 12, 18, 24, 48, 96, 144 e 240 horas, com o equilíbrio acontecendo em 144 horas. No total, houve remoção de $72,91 \pm 0,72\%$ do fosfato total presente nas amostras, com concentração resultante de 85 mg/L de íons fosfato na solução aquosa.

A Tabela 6 apresenta um resumo dos resultados obtidos nos experimentos de biossorção de fosfato.

Tabela 6 - Resumo dos resultados obtidos nos experimentos de fosfato

Concentração Inicial (mg P – PO ₄ ³⁻ /L)	Massa de biossorvente (g)	Remoção Máxima (%)	Tempo de Equilíbrio (h)	qt (mg/g)
30	2,5	79,52±1,50	144	0,95±0,024
70		78,15±1,50		2,19±0,055
108		78,60±1,50		3,39±0,085
140		76,80±1,50		4,30±0,107
184		78,80±1,50		5,80±0,145
220		76,90±1,50		6,83±0,170
250		76,10±1,50		7,61±0,190
280		75,50±1,50		8,45±0,212
340		74,60±1,50		10,14±0,253
360		72,91±1,50		10,49±0,262

Fonte: Do Autor.

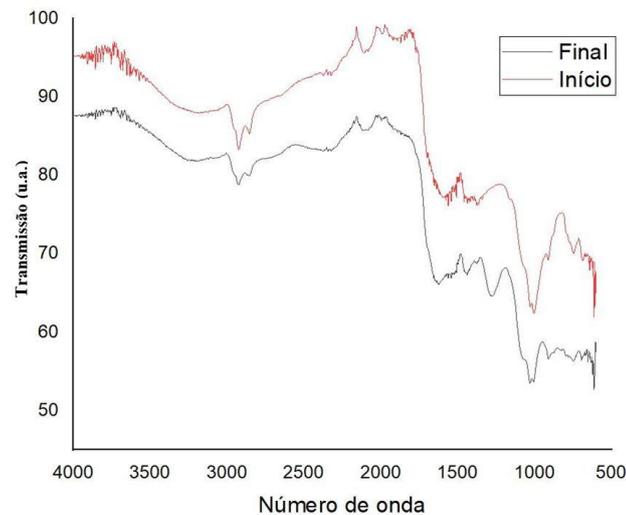
Concentrações iniciais elevadas de adsorvato atingem maiores quantidades de adsorção por unidade de biossorvente (LI *et al.*, 2013; MALAMIS; KATSOU, 2013; NASCIMENTO *et al.*, 2014). Quando o sistema é operado com baixas concentrações de adsorvato, a proporção entre os íons de adsorvato e a quantidade de biossorvente é baixa, porém, em maiores concentrações de adsorvatos, os cátions estão mais disponíveis para serem adsorvidos e, dessa forma, maior será a quantidade de adsorvatos adsorvidos por massa de adsorvente. Tal comportamento foi verificado entre os experimentos de baixa e alta concentração, uma vez que o aumento de concentração de fosfato provocou diferentes respostas na adsorção, e conseqüentemente, maiores taxas de capacidade de adsorção.

A capacidade máxima de adsorção de fosfato de um adsorvente composto de Fe-Mn foi de 36,60 mg/g (Zhang *et al.*, 2009), de 13,6 mg/g com um adsorvente de ferrihidrita (XIONG; PENG, 2008) e de 48,80 mg/g para um adsorvente composto por carbono dopado com ácido de lantânio Zhang, Xia, Hong, Chen e Liu (2020). Comparativamente a pastilha de lodo anaeróbio para o ensaio de alta concentração (360 mg-PO₄/L) apresentou capacidade de adsorção de 10,49 mg/g de biossorvente, valor inferior ao encontrado para adsorventes químicos. Se tratando de adsorventes biológicos, os autores Dall'agnol, Libardi, Silva e Costa (2021) obtiveram a capacidade máxima de adsorção 9,12 mg-PO₄/g utilizando exopolímeros esféricos de alginato extraídos de lodo anaeróbio residual de um sistema de tratamento de esgotos municipal de Florianópolis.

5.3 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) - PASTILHA

Após a realização do ensaio de biossorção, as pastilhas foram retiradas da imersão em solução aquosa e novamente analisadas no equipamento de FTIR (Fig. 8).

Figura 8 - Espectro de FTIR da pastilha antes do ensaio de biossorção (vermelho) e após o ensaio de biossorção (preto)



Fonte: Do Autor.

Analisando a Figura 8, observa-se uma mudança da distribuição de bandas entre os espectros inicial e final na região de 1500 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} . Tais mudanças podem ser atribuídas ao processo de adsorção do íon fosfato pela pastilha. Além disso, observa-se a formação de uma nova banda em 1282 cm^{-1} , que corresponde a área onde ao aparecimento de bandas características do fosfato.

Elzinga e Sparks (2007) realizaram estudos de FTIR das regiões características das bandas correspondentes a vários compostos fosfatados, e relataram que tais compostos aparecem na região do espectro entre 1300 cm^{-1} e 800 cm^{-1} .

5.4 ANÁLISE CINÉTICA DO ÍON PO_4^{3-}

A modelagem cinética para o íon PO_4^{3-} foi realizada conforme as equações de 1 a 10. A avaliação da representatividade dos modelos cinéticos com relação aos dados foi analisada conforme o coeficiente de regressão linear (R^2). Valores próximos a 1,0 apresentam um ajuste

satisfatório aos dados experimentais analisados, e assim, podem representar os sistemas de biossorção, para este trabalho, valores de coeficiente de regressão linear (R^2) iguais ou superiores a 0,95 foram considerados valores satisfatórios de ajustes.

5.4.1 Modelo de pseudo segunda ordem

Nesse trabalho, a aplicação do modelo de pseudo primeira ordem mostrou-se inaplicável para as concentrações de fosfato testadas nos experimentos cinéticos, uma vez que, a capacidade de adsorção (q_t) é maior que a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), tornando o modelo inviável para representação de alguns dados experimentais.

5.4.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem foi desenvolvido com base nas Equações 4, 5 e 6 (Tabela 7).

Tabela 7 - Parâmetros obtidos no Modelo de pseudo segunda ordem

Concentração	Parâmetros	Valor
108 mg/L	q_e exp (mg/g)	3,275
	q_e cal(mg/g)	4,757
	k_2 (g/mg.min)	0,0030
	R^2	0,970
184 mg/L	q_e exp (mg/g)	4,904
	q_e cal(mg/g)	7,087
	k_2 (g/mg.min)	0,002
	R^2	0,994
360 mg/L	q_e exp (mg/g)	7,700
	q_e cal(mg/g)	7,750
	k_2 (g/mg.min)	0,015
	R^2	0,990

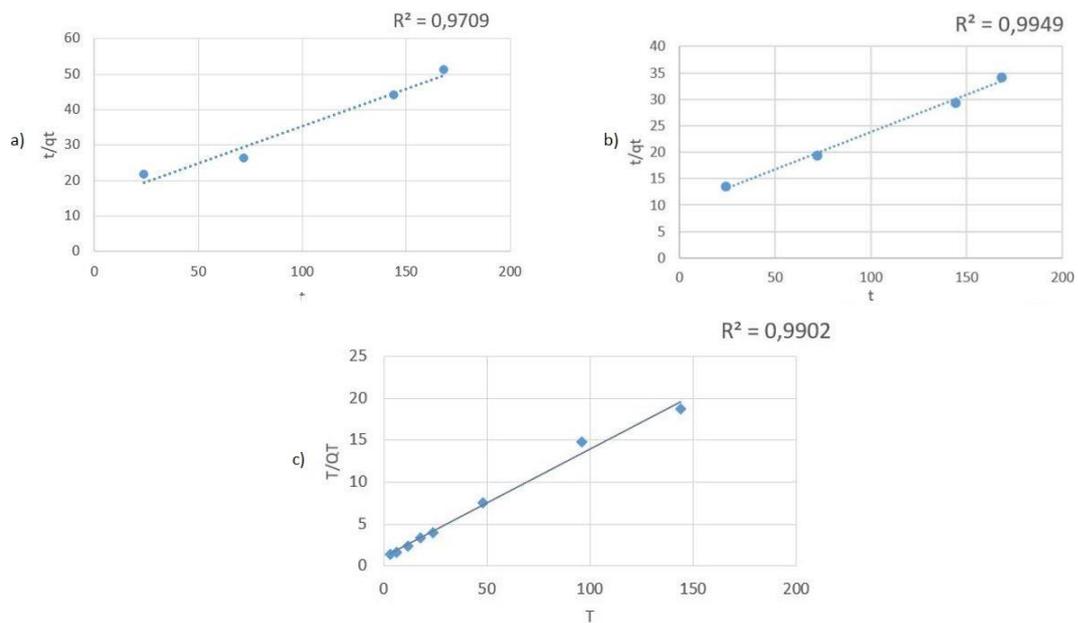
Fonte: Do Autor.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 6, observa-se que todas as concentrações de fosfato testadas apresentaram valores de coeficiente de regressão linear (R^2) superior a 0,95, porém, o ensaio de 108 mg de PO_4^{3-}/L , apresentou valores de q_e exp e q_e cal bastante distantes entre si, e assim o ajuste dessa concentração ao modelo de pseudo segunda ordem foi comprometido.

Para as concentrações de 184 e 360 mg de PO_4^{3-}/L houve bom ajuste ao modelo de pseudo segunda ordem, uma vez que apresentaram respectivamente, valores de $R^2 = 0,994$, $q_e \text{ exp} = 4,919$ e $q_e \text{ cal} = 4,775$, e $R^2 = 0,990$, $q_e \text{ exp} = 8,200$ e $q_e \text{ cal} = 8,097$.

Os gráficos obtidos a partir do modelo de pseudo de segunda ordem estão disponíveis nas Figuras 13 a 15.

Figura 9 - Modelos cinéticos de segunda ordem



Fonte: Do autor.

Legenda: a) 108 mg - PO_4/L .

b) 184 mg - PO_4/L .

c) 360 mg - PO_4/L .

5.4.3 Modelo de Elovich

Para a aplicação da cinética desenvolvida pela equação de Elovich utilizou-se a Equação 10 para obtenção dos parâmetros α e β . O parâmetro α está relacionado com a taxa em que a sorção ocorre e o β está com o tamanho da superfície de ligação e com a energia de ativação para quimiossorção (Tabela 8).

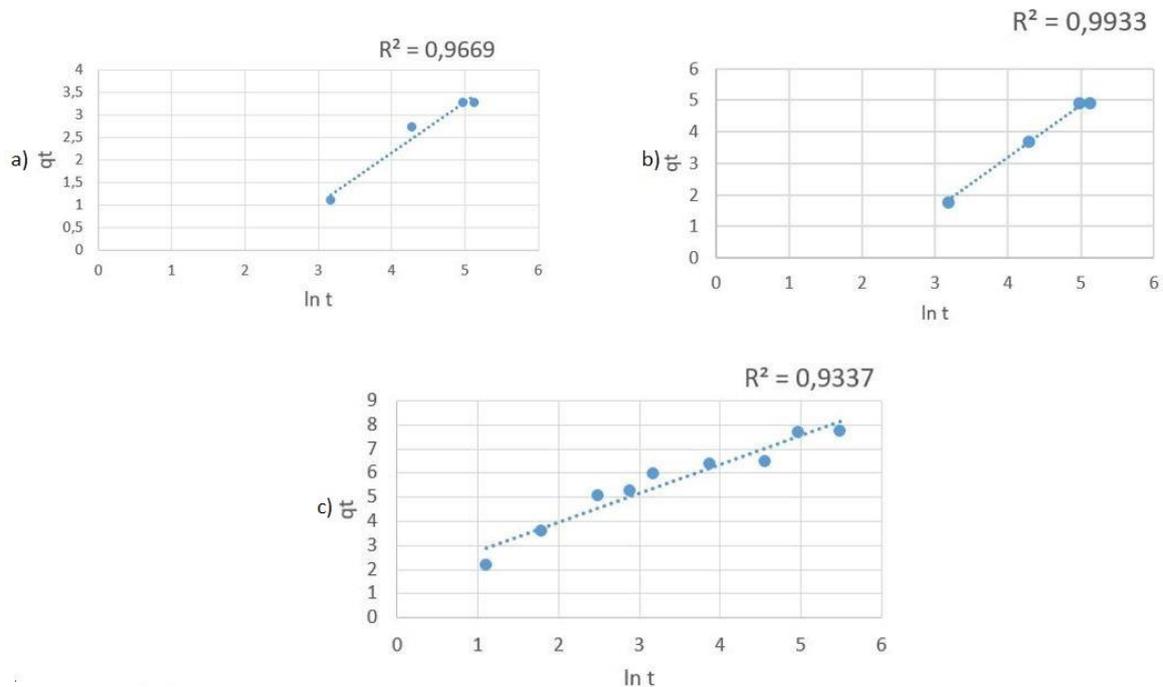
Tabela 8 - Parâmetros obtidos no modelo de Elovich

Concentração	Parâmetros	Valor
108 mg/L	α (mg/g.min)	0,139
	β (mg/g)	0,879
	R^2	0,966
184 mg/L	α (mg/g.min)	0,206
	β (mg/g)	0,621
	R^2	0,993
360 mg/L	α (mg/g.min)	4,434
	β (mg/g)	0,837
	R^2	0,933

Fonte: Do Autor.

Analisando os valores de R^2 para os sistemas de biossorção testados, verifica-se que as concentrações de 108 e 184 mg de PO_4^{3-} apresentaram respectivamente valores de 0,966 e 0,993, o que indica um bom ajuste ao modelo de Elovich para ambas concentrações. Quando os dados experimentais apresentam um bom ajuste com o modelo de Elovich, pode-se afirmar que o processo de sorção é controlado pela quimissorção (ELKADY; IBRAHIM; EL-LATIF, 2011).

Figura 10. Modelos cinéticos de Elovich



Fonte: Do Autor.

Legenda: (a) 108- PO_4/L .

(b) 84 - PO_4/L .

(c) 360 mg - PO_4/L .

5.4.4 Modelo de Weber e Morris

A aplicação da cinética do modelo de Weber e Morris foi realizada a partir da equação 7. O parâmetro K_d representa a constante de velocidade de difusão intrapartícula e o parâmetro C está relacionado com a espessura da camada limite que se forma na superfície da partícula do adsorvente, sendo que quanto maior o valor de C , maior o efeito limitante da camada.

Tabela 9: Parâmetros obtidos no modelo de Weber e Morris

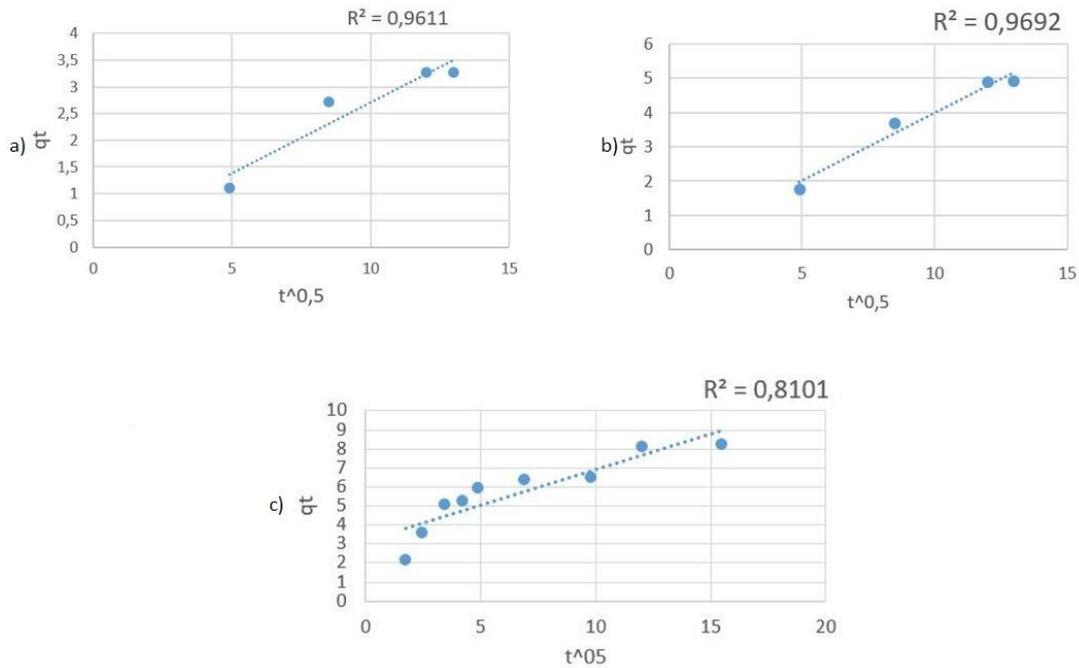
Concentração	Parâmetros	Valor
108 mg/L	K_d (mg/g.min)	0,322
	C (mg/g)	0,291
	R^2	0,961
184 mg/L	K_d (mg/g.min)	0,389
	C (mg/g)	0,052
	R^2	0,969
360 mg/L	K_d (mg/g.min)	0,374
	C (mg/g)	3,155
	R^2	0,810

Fonte: Do Autor.

Avaliando os valores de R^2 para as concentrações dos sistemas de bioadsorção de PO_4^{3-} , observa-se que o sistema de 360 mg/L de PO_4^{3-} apresentou um valor de 0,810, e assim, conclui-se que tal concentração não se ajustou ao modelo de Weber e Morris. As outras concentrações dos sistemas de bioadsorção apresentaram valores de R^2 superiores a 0,85 e, assim, se ajustam ao modelo em questão (Figuras 11 a, b e c).

O modelo de Weber e Morris pode ser inteiramente controlado pela difusão intrapartícula quando a reta ($t^{0,5}$ versus q_t) passa pela origem, o que não aconteceu para nenhum dos sistemas com as concentrações de PO_4^{3-} testadas neste trabalho, e assim, pode-se dizer que a adsorção em tais sistemas ocorreu por múltiplos mecanismos cuja etapa inicial consistiu na adsorção na superfície do adsorvente.

Figura 11 - Modelos cinéticos de Weber e Morris



Fonte: Do Autor

Legenda: (a) 108 mg - PO₄/L.

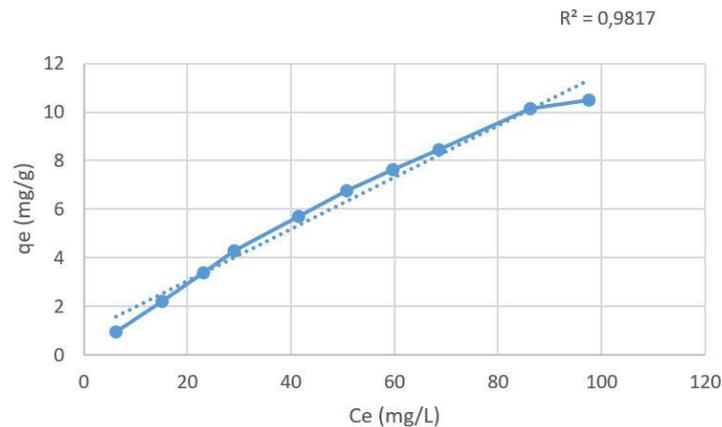
(b) 184 mg - PO₄/L.

(c) 360 mg - PO₄/L.

5.5 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - FOSFATO

A isoterma de adsorção de fosfato que relaciona q_e e C_e (Fig. 10) se assemelha a um perfil linear, de acordo com Nascimento et al. (2014). Nas isotermas lineares, a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio para o adsorvato na fase líquida (NASCIMENTO et al., 2014). Além disso, as isotermas lineares ocorrem em adsorventes com superfície muito homogênea. Com o objetivo de comprovar o mecanismo envolvido na adsorção, os dados foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich.

Figura 12: Isoterma de adsorção de fosfato

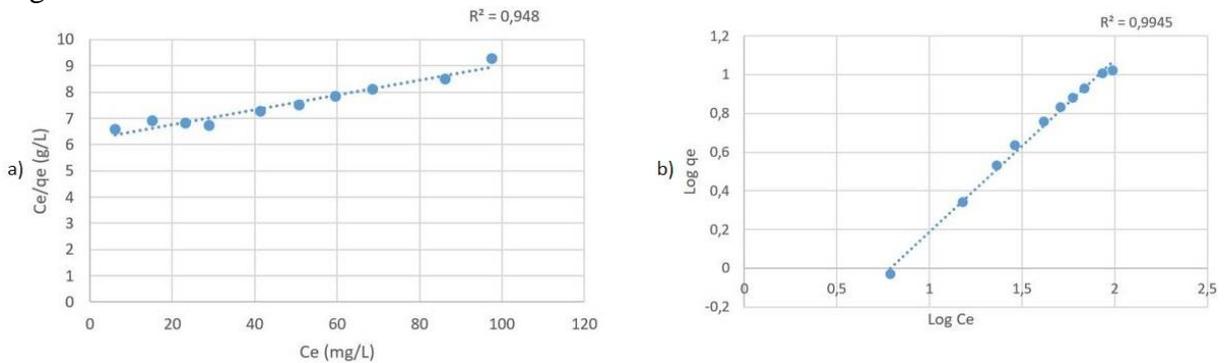


Fonte: Do Autor.

Os modelos de Langmuir e Freundlich (Fig. 13a e 13b) foram ajustados aos dados experimentais e percebe-se que o melhor ajuste dos dados ocorreu para a isoterma de Freundlich, com um ajuste de 0,9945, e os valores de n e k_f iguais a 1,12 e 4,98 respectivamente. O valor da constante n igual a 1,12 indica uma isoterma favorável, e a constante k_f igual a 4,98 mg/g é a constante de capacidade de adsorção de Freundlich. Para a isoterma de Langmuir, o ajuste de 0,948 apresenta um valor aceitável para um sistema biológico, com o valor de R_l igual a 0,86, o que indica que a isoterma é favorável, além do valor de estimativa 35,58 mg/g de capacidade de adsorção máxima.

Os autores Dall'agnol, Libardi, Silva e Costa (2021) obtiveram uma isoterma de Langmuir de fosfato, com os experimentos de temperatura em 35°C, com os parâmetros R_l igual a 0,0129 e a estimativa de capacidade máxima de adsorção ($q_{máx}$) igual a 9,1259 mg/g. Na literatura vigente, existem poucos trabalhos sobre bioadsorção de fosfato, e assim, efetuar uma boa comparação de dados experimentais fica comprometida, além do fato de que cada material bioadsorvente tem suas respectivas características, pré-tratamentos, dopagem e até condições experimentais heterogêneas, que influenciam significativamente o resultado de adsorção.

Figura 13: Isotermas de fosfato



Fonte: Do Autor.

Legenda: (a) Langmuir

(b) Freundlich, de fosfato.

5.6 ENSAIOS DE DESSORÇÃO

Como descrito anteriormente no item 4.6 da metodologia, os experimentos de dessorção foram realizados com as concentrações de 30 e 360 mg/L de PO_4^{3-} , e após 20 dias em agitação, mediu-se a concentração de íon fosfato na água em que as pastilhas estavam imersas.

Em ambos os sistemas de concentrações testadas observou-se que a dessorção do íon fosfato presente na pastilha ocorreu para a água, com valores próximos a 3,50% da concentração adsorvida nos sistemas de 30 mg/L de PO_4^{3-} , e valores próximos a 7,80% da concentração adsorvida nos sistemas de 360 mg/L de PO_4^{3-} . A Tabela 10 apresenta um resumo dos resultados obtidos.

Tabela 10: Resultados de dessorção de fosfato da pastilha

Pastilha Testada	Concentração Adsorvida (mg)	Concentração Medida	Dessorção (%)
30 mg	12	0,48; 0,52; 0,60	3,50
360 mg	205	28,10; 26,90; 29,40	7,80

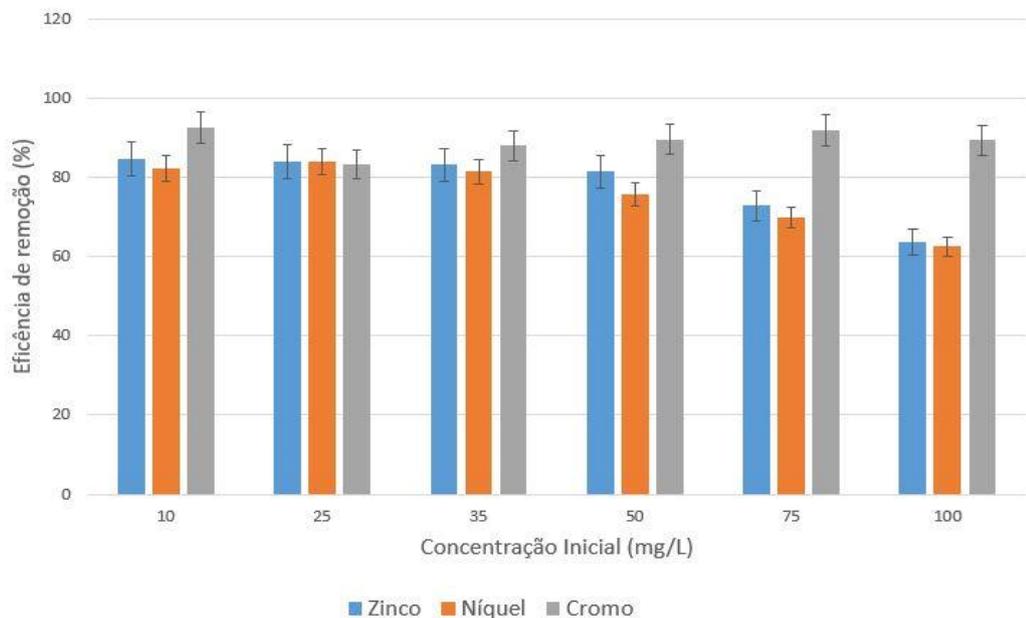
Fonte: Do Autor.

Analisando os valores obtidos de dessorção, fica evidente que a pastilha biossorvente utilizada nesse presente projeto apresenta estabilidade na retenção de íons PO_4^{3-} , e assim, fica evidente o potencial para a aplicação e desenvolvimento de biossorbentes para a remoção de compostos fosfatados.

5.7 REMOÇÃO DE METAIS

A aplicação das pastilhas biossorventes foi avaliada para soluções contendo zinco, cromo e níquel, sendo as eficiências de remoção apresentadas na Figura 14.

Figura 14: Eficiências de remoção de zinco, cromo e níquel pela pastilha biossorvente



Fonte: Do Autor.

A eficiência de biossorção para zinco ficou entre 63,58 e 86,70%, com o tempo de equilíbrio ocorrido em 72h para o experimento de 10 mg-Zn/L, e em 96h para as demais concentrações (25, 35, 50, 75 e 100 mg-Zn/L). A capacidade máxima de adsorção de zinco obtida nos experimentos foi de 2,54 mg/g de biossorvente, para o experimento contendo 100 mg-Zn/L iniciais.

Em comparação com a literatura, o valor de capacidade máxima de adsorção de zinco igual a 2,543 mg/g é menor do que o obtido por Pagliaccia *et al.* (2022), que foi igual a 49 mg/g, e o de 131,47 mg/g obtidos por Cai *et al.* (2014), ambos utilizando lodo anaeróbio granular. Em termos de eficiência de remoção, Cai *et al.* (2014) obtiveram valores entre 74,6 a 94,93% de remoção de zinco para concentrações entre 40 e 120 mg-Zn/L, e tais valores estão próximos aos obtidos pela pastilha biossorventes neste presente trabalho.

Nos experimentos de bioadsorção de níquel, os valores de eficiência de remoção estiveram entre 62,50 e 83,95%, com o tempo de equilíbrio ocorrido em 72h para o experimento de 10 mg-Ni/L, e em e em 96h para as demais concentrações (25, 35, 50, 75 e 100 mg-Ni/L). Além disso, a capacidade máxima de adsorção de níquel obtida foi de 2,54 mg/g de bioadsorvente. A capacidade máxima de adsorção de níquel igual a 2,54 mg/g é menor que o obtido por Aslan *et al.* (2018), que foi igual a 13,50 mg/g e Pagliaccia *et al.* (2022), que obtiveram 48,20 mg/g. Em termos de eficiência de remoção de níquel, os autores Pagliaccia *et al.* (2022) obtiveram valores próximos a 54%.

Nos experimentos de bioadsorção de cromo, os valores de eficiência de remoção estiveram entre 83,63 e 92,41%, com tempo de equilíbrio em 72h para os experimentos de 25, 35, 50, 75 e 100 mg-Cr/L. Além disso, a capacidade máxima de adsorção de cromo obtida foi igual a 3,57 mg/g, que é menor que o obtido por Kalola e Desai (2019), que foi igual a 150,70 mg/g, com eficiência de 70,30%. Em termos de eficiência de remoção de cromo, os autores Sadeghi *et al.* (2020) obtiveram valores próximos a 82,40%.

A Tabela 11 apresenta um resumo dos resultados obtidos nos experimentos de bioadsorção dos 3 metais testados, nota-se que o tempo de equilíbrio para o ensaio de cromo de 10 mg/L não está descrito, uma vez que entre 24 e 48 horas de experimentos, as concentrações de tal metal atingiram valores próximos a zero, e assim, não foi possível definir o tempo de equilíbrio.

Tabela 11 - Resumo dos resultados obtidos nos experimentos de metais.

Ci (mg/L)	Zinco		Níquel		Cromo	
	Remoção (%) ± desvio (%)	qt (mg/g)	Remoção (%) ± desvio (%)	qt (mg/g)	Remoção (%) ± desvio (%)	qt (mg/g)
10	84,70±2,1	0,338±0,02	82,19±2,80	0,328±0,02	92,41±3,94	0,569±0,02
25	83,92±6,0	0,839±0,05	83,95±4,6	0,839±0,03	83,63 ±3,87	0,793±0,03
35	83,13±2,7	1,165±0,03	81,37±4,2	1,127±0,04	87,85±4,02	1,153±0,04
50	81,39±6,9	1,627±0,11	75,74±3,4	1,514±0,05	89,56±2,92	1,791±0,05
75	72,74±4,3	2,182±0,09	69,74±2,2	2,092±0,04	91,71±3,03	2,751±0,08
100	63,58±4,4	2,543±0,11	62,50±1,7	2,500±0,11	89,28±3,94	3,571±0,14

Fonte: Do Autor.

5.8 ANÁLISE CINÉTICA DE METAIS

As modelagens cinéticas para os metais foram realizadas conforme as equações de 1 a 10, para as concentrações de 10, 50 e 100 mg/L de cada metal. A avaliação da representatividade dos modelos cinéticos com relação aos dados foi analisada conforme o coeficiente de regressão linear (R^2). Valores próximos a 1,0 apresentam um ajuste satisfatório aos dados experimentais analisados, e assim, podem representar os sistemas de biosorção. Para este trabalho, valores de coeficiente de regressão linear (R^2) iguais ou superiores a 0,95 foram considerados valores satisfatórios de ajustes. É importante ressaltar, que para os experimentos de cromo, não foi possível obter os valores de tempo de equilíbrio para a concentração de 10 mg/L, então a cinética para tal metal foi testada para as concentrações de 25, 50 e 100 mg-Cr/L.

5.8.1 Modelo de pseudo primeira ordem

Nesse trabalho, a aplicação do modelo de pseudo primeira ordem mostrou-se inaplicável para as concentrações de metais testadas nos experimentos cinéticos, uma vez que, a capacidade de adsorção (q_t) é maior que a capacidade de adsorção no equilíbrio (q_e), tornando o modelo inviável para representação de alguns dados experimentais.

5.8.2 Modelo de pseudo segunda ordem

O modelo de pseudo segunda ordem foi desenvolvido com base nas Equações 4, 5 e 6 (Tabela 14). Todas as concentrações testadas para zinco, níquel e cromo, no modelo cinético de pseudo segunda ordem apresentaram valores de coeficientes de ajuste R^2 satisfatórios, uma vez que todos resultaram em ajuste superior a 0,95. Analisando a semelhança entre os parâmetros q_e exp e q_e cal para zinco, observa-se que, para as 3 concentrações testadas, os valores ficaram próximos entre si, e assim, pode-se afirmar que as 3 concentrações se ajustaram ao modelo de pseudo segunda ordem.

Para níquel, observa-se que os parâmetros q_e cal e q_e exp ficaram distantes entre si para a concentração de 50 mg-Ni/L, e assim, tal concentração não se ajustou corretamente ao modelo de pseudo segunda ordem, porém, para 10 e 100 mg-Ni/L, o ajuste ocorreu de maneira satisfatória, uma vez que os valores de q_e exp e q_e cal ficaram próximos entre si.

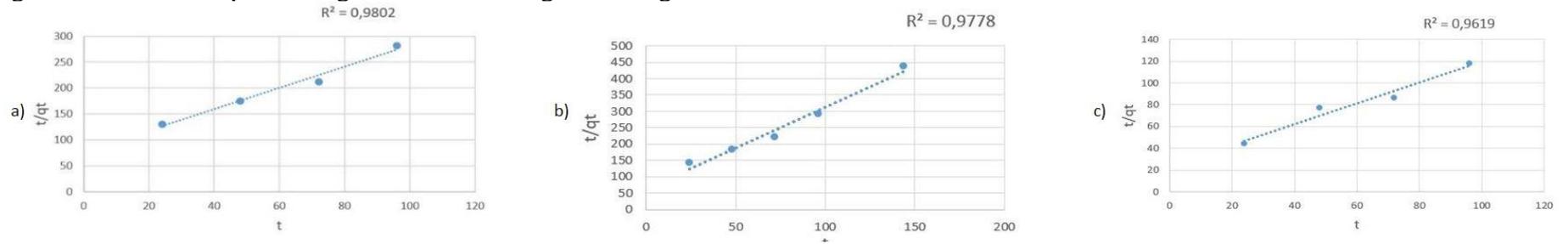
Para cromo, observa-se que apenas a concentração de 25 mg-Cr/L se ajustou ao modelo de pseudo segunda ordem, uma vez que q_e exp e q_e cal ficaram próximos entre si, para as outras concentrações, tais valores ficaram distantes. A Tabela 12 apresenta os dados obtidos com o ajuste.

Tabela 12 - Parâmetros obtidos no modelo de pseudo segunda ordem

Concentração	Parâmetros	Zinco	Níquel	Cromo
10 mg/L (25 mg/L - cromo)	q_e exp (mg/g)	0,339	0,325	0,833
	q_e cal(mg/g)	0,490	0,402	1,041
	k_2 (g/mg.min)	0,053	0,094	0,038
	R^2	0,980	0,977	0,961
50 mg/L	q_e exp (mg/g)	1,620	1,509	1,796
	q_e cal(mg/g)	1,926	2,044	2,012
	k_2 (g/mg.min)	0,022	0,011	0,033
	R^2	0,991	0,975	0,992
100 mg/L	q_e exp (mg/g)	2,541	2,485	3,526
	q_e cal(mg/g)	2,738	2,704	2,738
	k_2 (g/mg.min)	0,039	0,037	0,039
	R^2	0,998	0,998	0,995

Fonte: Do Autor.

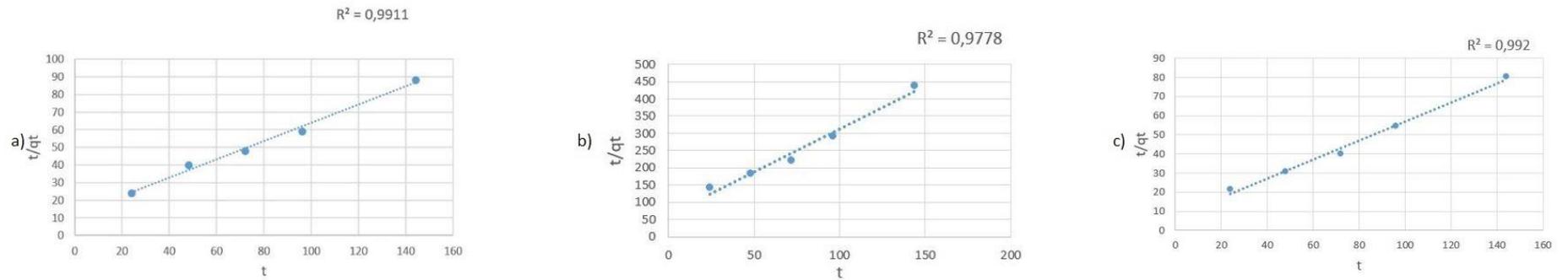
Figura 15. Modelo de pseudo segunda ordem 10 mg/L e 25 mg/L



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) zinco (10 mg/L).
 b) níquel (10 mg/L).
 c) cromo (25 mg/L).

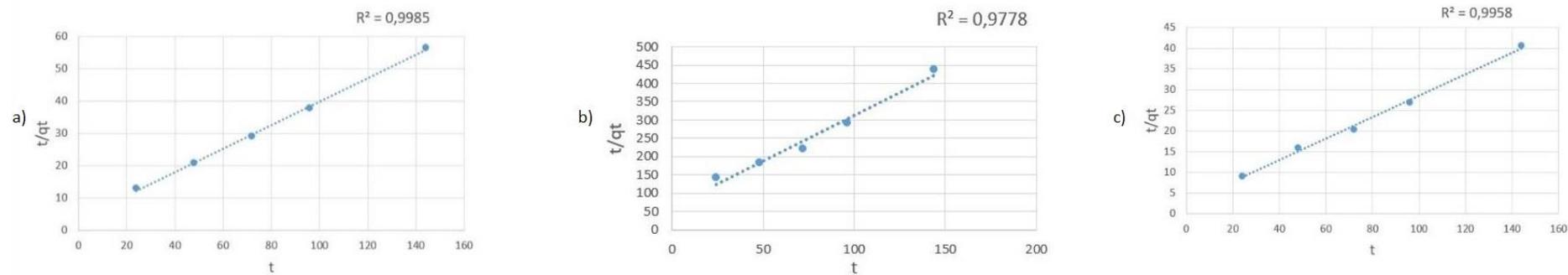
Figura 16. Modelo de pseudo segunda ordem de 50 mg/L



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (50 mg/L).
 b) Níquel (50 mg/L).
 c) Cromo (50 mg/L).

Figura 17. Modelo de pseudo segunda ordem de 100 mg/L



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (100 mg/L).

b) Níquel (100mg/L).

c) Cromo (100 mg/L).

5.8.3 Modelo de Elovich

Para a aplicação da cinética desenvolvida pela equação de Elovich utilizou-se a Equação 10 para obtenção dos parâmetros α e β . O parâmetro α está relacionado com a taxa em que a sorção ocorre e o β está com o tamanho da superfície de ligação e com a energia de ativação para quimiossorção (Tabela 13).

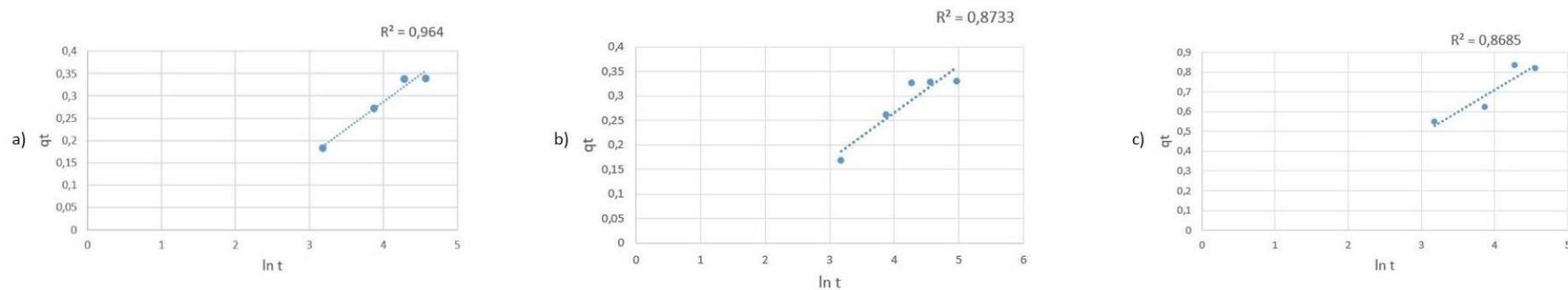
Tabela 13 - Parâmetros obtidos no modelo de Elovich

Concentração	Parâmetros	Zinco	Níquel	Cromo
10 mg/L (25 mg/L – cromo)	α (mg/g.min)	0,023	0,028	0,101
	β (mg/g)	8,257	10,482	4,535
	R^2	0,964	0,873	0,868
50 mg/L	α (mg/g.min)	0,204	0,087	0,374
	β (mg/g)	2,529	1,973	2,576
	R^2	0,933	0,945	0,838
100 mg/L	α (mg/g.min)	2,402	1,800	3,117
	β (mg/g)	2,549	2,468	1,807
	R^2	0,882	0,878	0,870

Fonte: Do Autor.

Somente o experimento com a concentração de 10 mg-Zn/L se ajustou ao modelo de Elovich, uma vez que o coeficiente de ajuste R^2 obtido foi igual a 0,964. As concentrações de 50 e 100 mg-Zn/l não apresentaram valores satisfatórios de R^2 , e assim, não se ajustaram ao modelo de Elovich. Para níquel, nenhuma das concentrações testadas apresentou valores satisfatórios de R^2 , e o mesmo ocorreu para cromo.

Figura 18 - Modelo de Elovich 10 mg/L e 25 mg/L



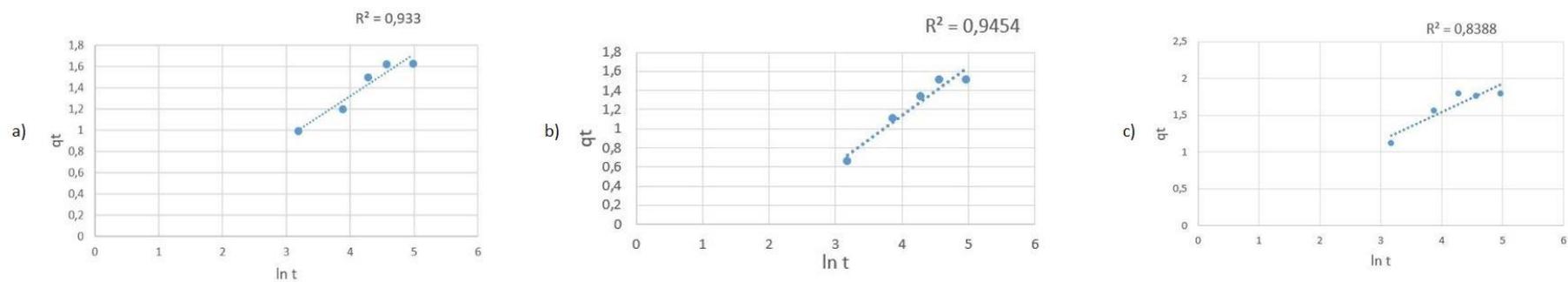
Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (10mg/L).

b) Níquel (10 mg/L).

c) Cromo (25 mg/L).

Figura 19 - Modelo de Elovich de 50 mg/L



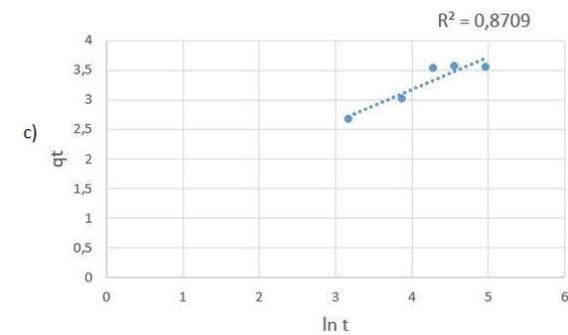
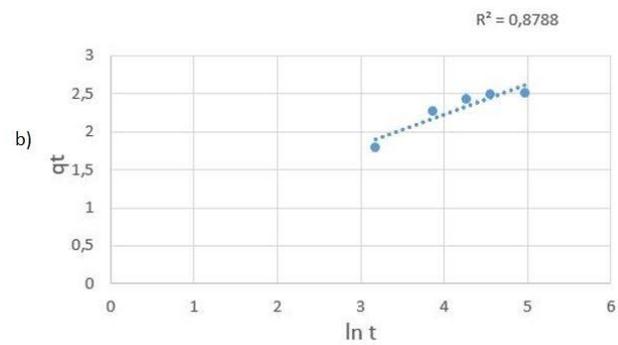
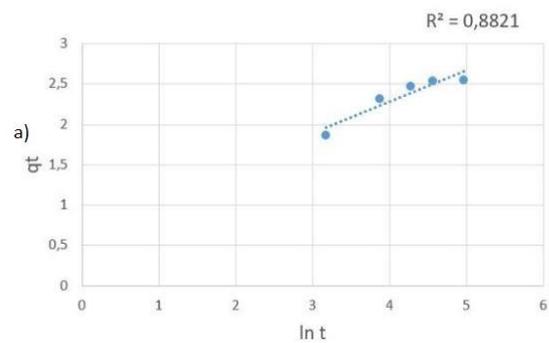
Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (50 mg/L).

b) Níquel (50 mg/L).

c) Cromo (50 mg/L).

Figura 20 – Modelo de Elovich de 100 mg/L



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (100 mg/L).

b) Níquel (100 mg/L).

c) Cromo (100 mg/L).

5.8.4 Modelo de Weber e Morris

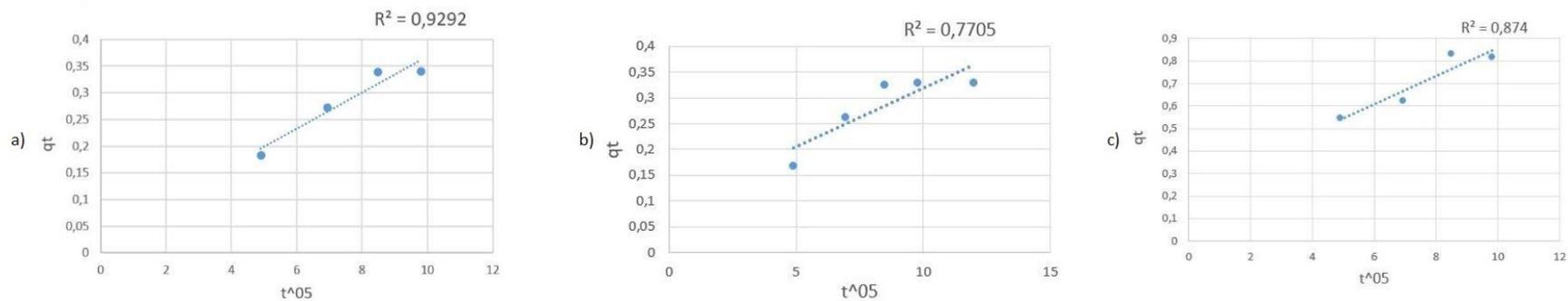
A aplicação da cinética do modelo de Weber e Morris foi realizada a partir da equação 7. O parâmetro K_d representa a constante de velocidade de difusão intrapartícula e o parâmetro C está relacionado com a espessura da camada limite que se forma na superfície da partícula do adsorvente, sendo que quanto maior o valor de C , maior o efeito limitante da camada. Nenhuma concentração testada para zinco, níquel e cromo apresentou valores satisfatórios de coeficiente R^2 , e assim, nenhum dos experimentos se ajustou ao modelo de Weber e Morris.

Tabela 14 - Parâmetros obtidos no modelo de Weber e Morris

Concentração	Parâmetros	Zinco	Níquel	Cromo
10 mg/L (25 mg/L – cromo)	K_d (mg/g.min)	0,033	0,022	0,063
	C (mg/g)	0,028	0,091	0,230
	R^2	0,929	0,6891	0,874
50 mg/L	K_d (mg/g.min)	0,097	0,123	0,091
	C (mg/g)	0,586	0,187	0,835
	R^2	0,883	0,869	0,726
100 mg/L	K_d (mg/g.min)	0,093	0,096	0,133
	C (mg/g)	1,562	1,484	2,138
	R^2	0,776	0,772	0,793

Fonte: Do Autor.

Figura 21 - Modelo de Weber e Morris de 10 mg/L e 25 mg/L



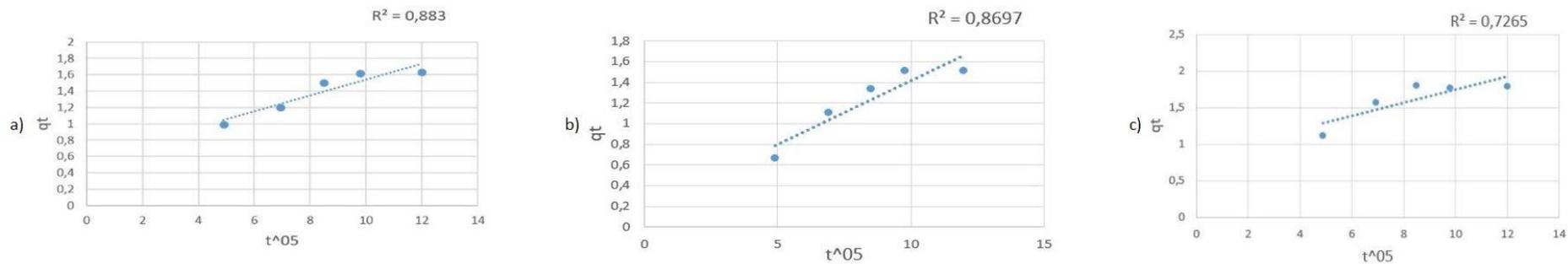
Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (10 mg/L).

b) Níquel (10 mg/L).

c) Cromo (25 mg/L).

Figura 22 - Modelo de Weber e Morris de 50 mg/L



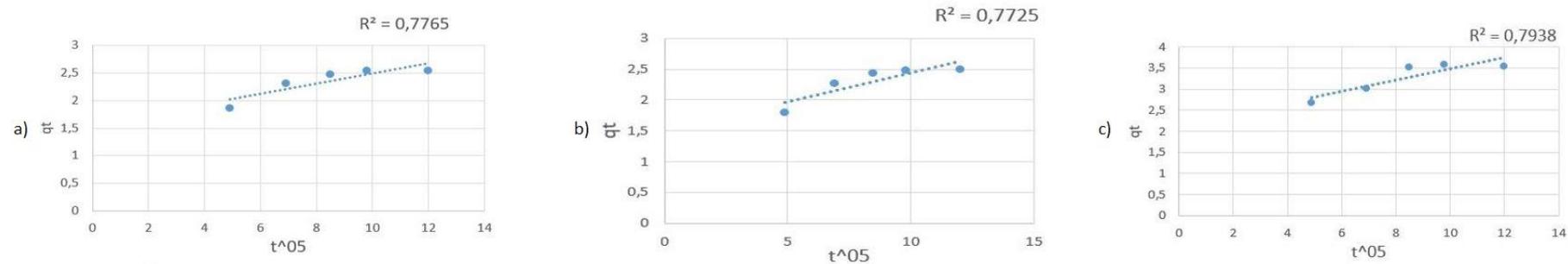
Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (50 mg/L).

b) Níquel (50 mg/L).

c) Cromo (50 mg/L).

Figura 23 - Modelo de Weber e Morris de 100 mg/L



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco (100 mg/L).

b) Níquel (100 mg/L).

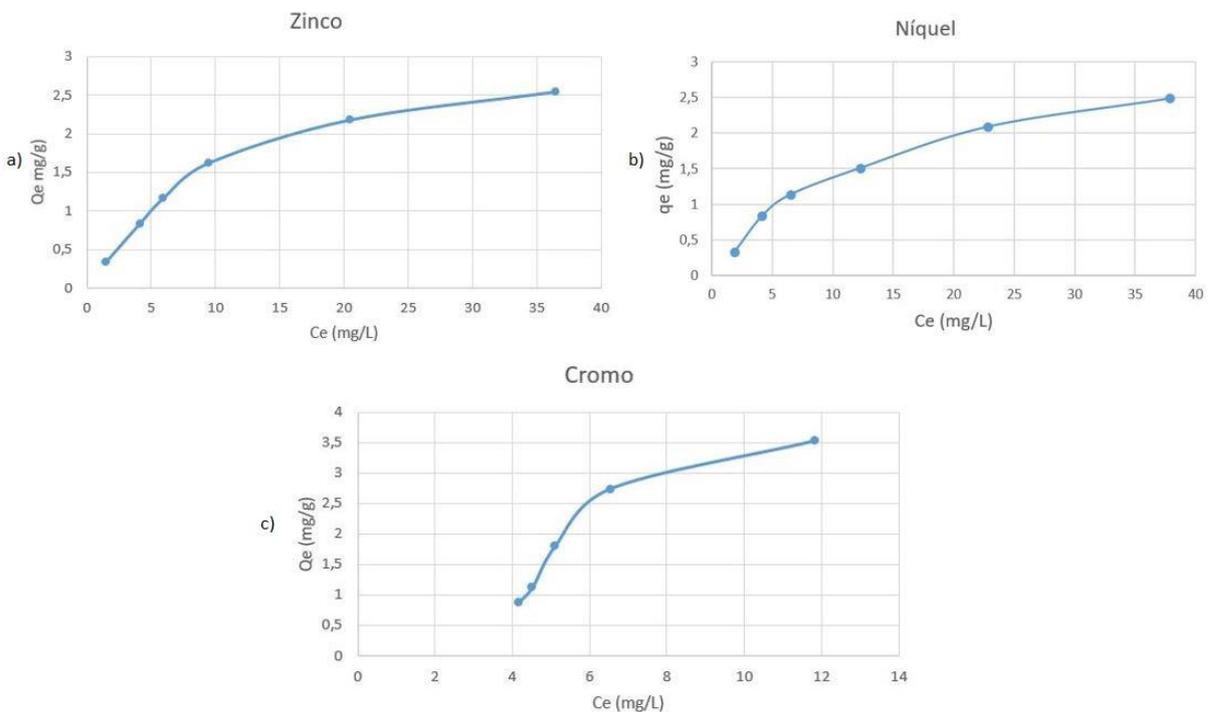
c) Cromo (100 mg/L).

5.9 ISOTERMAS DE ADSORÇÃO - METAIS

As isotermas de adsorção de zinco, níquel e cromo que relacionam q_e e C_e (Fig. 20a, 20b e 20c, respectivamente) se assemelham a um perfil favorável, de acordo com Nascimento *et al.* (2014). A isoterma de cromo foi obtida com 5 pontos de concentrações, uma vez que não foi possível obter o tempo de equilíbrio no experimento de 10 mg-Cr/L.

Figura 24 - Isotermas

Fonte: Do Autor.

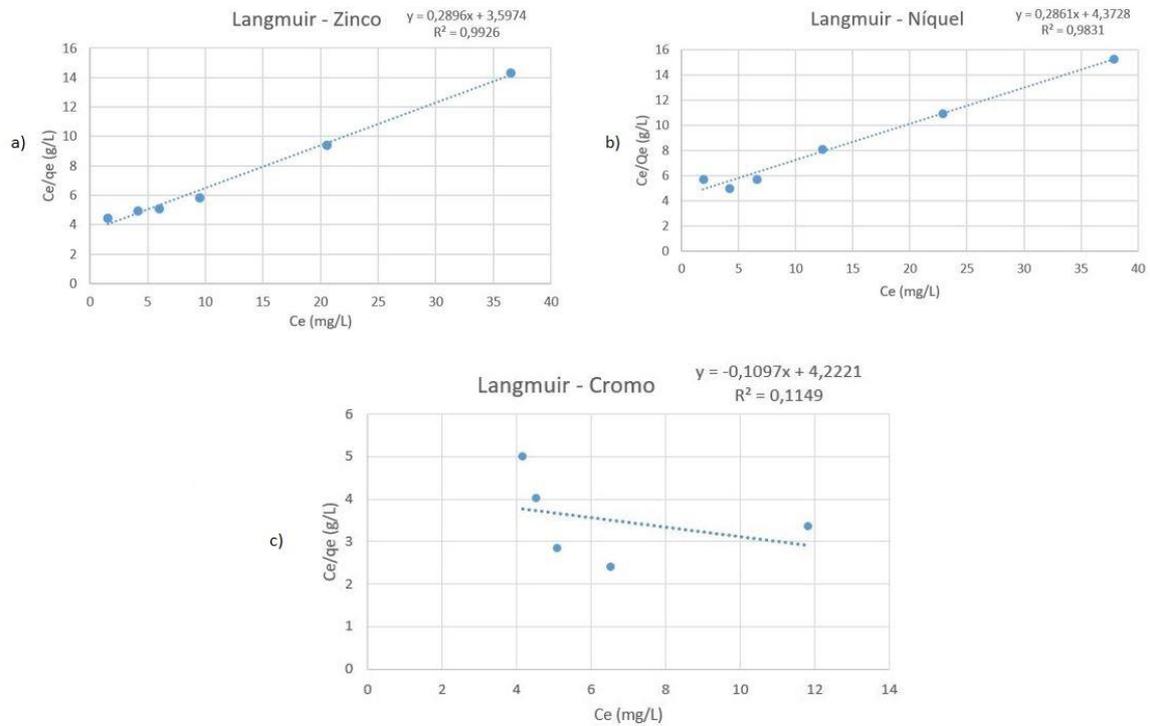


Legenda: a) Zinco.
b) Níquel.
c) Cromo.

Nas isotermas favoráveis, a isoterma assume um formato côncavo para baixo, há uma capacidade de remoção relativamente alta com relação ao processo de adsorção, mesmo para quantidades menores de adsorvato no fluido. Além disso, as isotermas favoráveis ocorrem quando os adsorventes possuem características adequadas para adsorção (NASCIMENTO *et al.*, 2014). Com o objetivo de comprovar o mecanismo envolvido na adsorção, os dados foram ajustados de acordo com as isotermas de Langmuir e Freundlich.

As Figuras 11a, 11b e 11c representam os ajustes de Langmuir de zinco, níquel e cromo, respectivamente.

Figura 25 - Isotermas de Langmuir



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco.

b) Níquel.

c) Cromo.

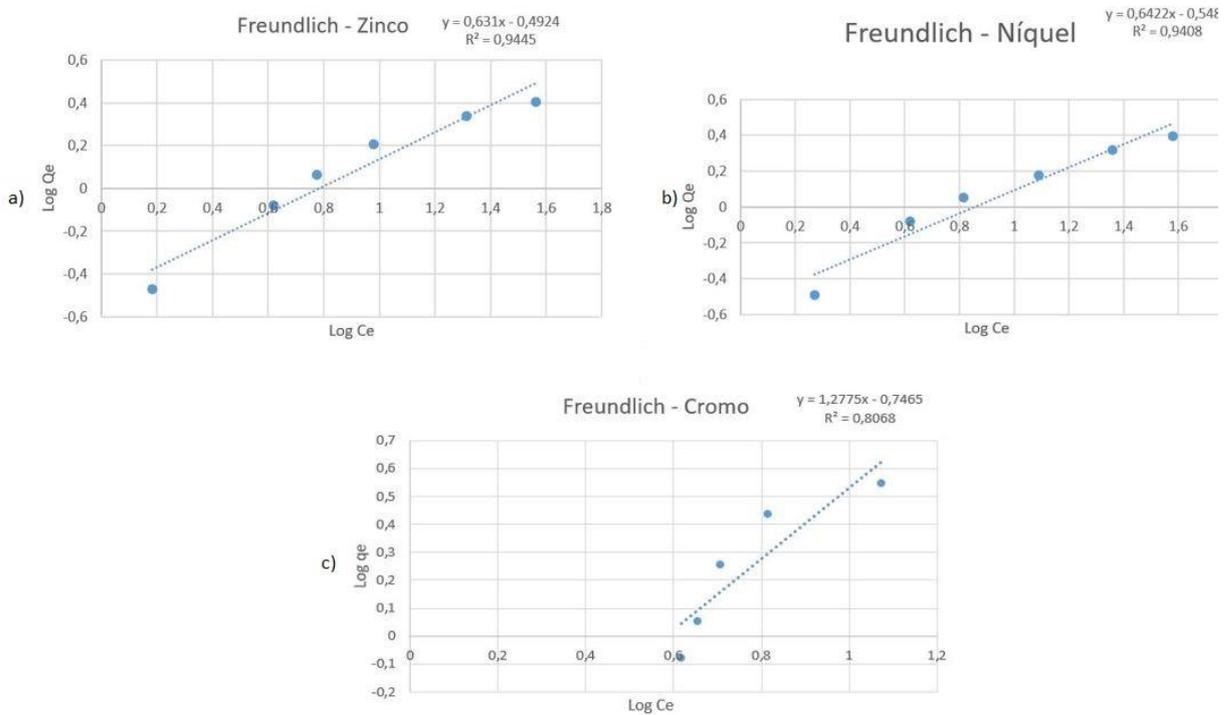
Para zinco, o modelo de Langmuir ajustou-se com um coeficiente de ajuste R^2 igual a 0,9926, com a estimativas de $q_{m\acute{a}x}$ igual a 3,453 mg/g, e R_L igual a 0,0027, o que indica que a isoterma obtida é favorável. Para níquel, a ajuste de Langmuir resultou em um valor de ajuste R^2 igual a 0,9831, com a estimativas de $q_{m\acute{a}x}$ igual a 3,495 mg/g, e R_L igual a 0,018, o que indica que a isoterma obtida também é favorável. Para cromo, os valores obtidos da divisão C_e/q_e diminuíram de acordo com o aumento da concentração de metal, sendo um comportamento oposto do ocorrido com zinco e níquel, e assim, o ajuste de Langmuir assumiu um formato de reta decrescente, com um R^2 igual a 0,1149, assim, não houve ajuste, o que compromete a obtenção das estimativas $q_{m\acute{a}x}$ e R_L .

Os autores Kargi e Cikla (2006) obtiveram uma isoterma de Langmuir de zinco com os parâmetros R^2 igual a 0,94 e com a estimativa de $q_{m\acute{a}x}$ igual a 82,60 mg/g de um biossorvente proveniente de lodo residual de efluentes de tinta, dopado com peróxido de hidrogênio, e Aslan, Yildiz e Ozturk (2018) obtiveram parâmetros de níquel da isoterma de Langmuir R^2 igual a 0,8486, com a estimativa de $q_{m\acute{a}x}$ igual a 4,171 mg/g e R_L 0,0137. É válido ressaltar a diferença

numérica entre os valores deste projeto e dos encontrados na literatura, porém, se tratando de classificação de isothermas, fica evidente pela isoterma de adsorção de zinco que o processo de biossorção de tal metal é favorável. Em relação as capacidades máximas de adsorção obtidas, é válido ressaltar que cada material biossorvente tem suas respectivas características, além de pré-tratamentos, dopagem e até condições experimentais heterogêneas, que influenciam significativamente o resultado de adsorção.

As Figuras 26a, 26b, e 256c representam os ajustes de Freundlich de zinco, níquel e cromo, respectivamente.

Figura 26: Isothermas de Freundlich



Fonte: Do Autor.

Legenda: a) Zinco.

b) Níquel.

c) Cromo.

Para Freundlich, os valores de coeficiente R^2 ficaram um pouco abaixo do considerado satisfatório para esse trabalho, sendo 0,9445, 0,9408, e 0,8056 para zinco, níquel, e cromo, respectivamente. Para zinco, o valor da estimativa constante de Freundlich (n) foi de 2,03, o que indica que a isoterma é favorável, e para níquel o valor da estimativa constante de Freundlich (n) foi de 1,82, o que também indica que a isoterma é favorável, o que também ocorre para cromo, com a estimativa constante de Freundlich (n) igual a 1,34.

Os autores Kargi e Cikla (2006) obtiveram parâmetros de uma isoterma de níquel ajustada para o modelo de Freundlich com os parâmetros R^2 igual 0,92, e constante de Freundlich (n) igual a 7,40, e os autores Aslan *et al.* (2018) obtiveram parâmetros de níquel da isoterma de Freundlich R^2 igual a 0,810, e constante de Freundlich (n) igual a 2,210, sendo ambas as isotermas favoráveis, uma vez que a constante n fica entre 1 e 10.

6 CONCLUSÃO

Esse trabalho avaliou de maneira abrangente o desenvolvimento e emprego de uma pastilha bioSORVENTE composta de lodo anaeróbio granular na bioSORÇÃO de fosfato, zinco, cromo e níquel. A aplicação da pastilha como bioSORVENTE se mostrou uma técnica promissora, algo que só foi possível devido a caracterização bem-sucedida do lodo relacionada a sua degradação em função da temperatura e grupos funcionais constituintes. As eficiências máximas de bioSORÇÃO do íon PO_4^{3-} foram próximas a 80%. A partir da avaliação dos modelos cinéticos pode-se concluir por meio do coeficiente de regressão linear (R^2) que o modelo de pseudo segunda ordem e de Elovich representaram bem a bioSORÇÃO de fósforo. Portanto, pode-se considerar que para um mesmo sistema ou condição experimental, a taxa de adsorção pode ser controlada por mais de um tipo de mecanismo, ou seja, o sistema de bioSORÇÃO pode ser controlado também por outro mecanismo subjacente. O processo de bioSORÇÃO de fosfato foi representado por uma isoterma do tipo linear, e se ajustou bem aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo em ambos os modelos classificada como processo favorável.

Para os metais zinco, níquel e cromo, as eficiências de remoção ficaram entre 62 e 92,41%. A partir da avaliação dos modelos cinéticos pode-se concluir por meio do coeficiente de regressão linear (R^2) que o modelo de pseudo segunda ordem apresentou uma elevada capacidade de ajuste em relação as concentrações de metais testadas. O processo de bioSORÇÃO de zinco, níquel e cromo foi representado por uma isoterma do tipo favorável, e os dados de zinco e níquel se ajustaram bem aos modelos de isotermas de Langmuir e Freundlich, sendo em ambos os modelos classificada como processo favorável, para cromo, o ajuste foi comprometido a tais modelos, porém, a classificação da isoterma obtida também foi favorável. Nesse sentido, destaca-se que o uso de técnicas de bioSORÇÃO para a remoção de fosfato e de metais utilizando pastilhas de lodo anaeróbio se mostrou uma técnica promissora, com elevadas taxas de remoção e possibilidade de ampliação tecnológica de sua aplicação.

Portanto, o uso de técnicas de bioSORÇÃO para metais e compostos fosfatados em águas residuárias sintéticas se mostrou eficiente, o que pode auxiliar o desenvolvimento de projetos para o tratamento de efluentes. Porém, é válido ressaltar que para efluentes reais, a eficiência de bioSORÇÃO pode ser diferente, devido a parâmetros operacionais, concentrações de compostos, e até a presença de outros compostos químicos que podem competir pela bioSORÇÃO, e assim, o estudo e aplicação de bioSORVENTES para efluentes reais se faz necessário para a continuidade de estudos, e até mesmo para agregar a literatura, que é bastante carente em termos de bioSORÇÃO em efluentes reais.

REFERÊNCIAS

- ABBAS, S. H. . et al. Biosorption of heavy metals: A Review. **Journal of Chemical Science and Technology**, [S.L.], v. 3, n. 4, p. 74–102, 2014.
- AHLUWALIA, S. S.; GOYAL, D. Microbial and plant derived biomass for removal of heavy metals from wastewater. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 98, n. 12, p. 2243–2257, 2007.
- AL-DEGS, Y. S. et al. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. **Water Research**, [S.L.], v. 40, n. 14, p. 2645–2658, 2006.
- ALI, Imran, et al. “Low Cost Adsorbents for the Removal of Organic Pollutants from Wastewater”. **Journal of Environmental Management**, [S.L.], vol. 113, dezembro de 2012, p. 170–83. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.08.028>.
- ANDRADE, Maria Lúcia Amarante de; CUNHA, Luiz Maurício da Silva; GANDR, Guilherme Tavares; RIBEIRO, Caio Cesar. NÍQUEL- Novos Parâmetros de Desenvolvimento: área de operações industriais 2 - ao2. **Mineração e Metalurgia**, Rio de Janeiro, [S.L.], v. 5, n. 1, p. 1-33, 12 abr. 2019. web.bndes.gov.br, <http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/16922>
- ANDREAZZA, Robson; CAMARGO, Flávio Anastácio de Oliveira; ANTONIOLLI, Zaida Inês; QUADRO, Maurício Silveira; BARCELOS, Amauri Antunes. Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Revista de Ciências Agrárias**, [S.L.], v. 5, n. 8, p. 1-6, 3 jan. 2019. Revista de Ciências Agrárias. <http://dx.doi.org/10.19084/RCA.16290>.
- ASLAN, Sukru; YILDIZ, Sayiter; OZTURK, Mustafa. Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ Ions From Aqueous Solutions Using Waste Dried Activated Sludge Biomass. **Polish Journal Of Chemical Technology**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 20-28, 1 set. 2018. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.2478/pjct-2018-0034>.
- BARAKAT, M.A.. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. **Arabian Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 4, n. 4, p. 361-377, out. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.07.019>.
- BENI, Ali Aghababai, e Akbar Esmaeili. “Biosorption, an Efficient Method for Removing Heavy Metals from Industrial Effluents: A Review”. **Environmental Technology & Innovation**, [S.L.], vol. 17, fevereiro de 2020, p. 100503. DOI.org (Crossref), doi:10.1016/j.eti.2019.100503.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Brasília, 2005.
- BROADLEY, Martin R.; WHITE, Philip J.; HAMMOND, John P.; ZELKO, Ivan; LUX, Alexander. Zinc in plants. **New Phytologist**, [S.L.], v. 173, n. 4, p. 677-702, 7 fev. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.01996.x>.

BURAKOV, A. E. et al. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [S.L.], v. 148, p. 702–712, 2018.

CAI, Jianbo; LIU, G.; TUO, Ye; LIU, Wei; ZHU, Duanwei. Zinc (II) Removal from Aqueous Solution by Biosorption with Aerobic Granular Sludge. **Journal Of Applied Sciences**, [S.L.], v. 14, n. 8, p. 833-837, 1 abr. 2014. Science Alert. <http://dx.doi.org/10.3923/jas.2014.833.837>.

CARVÃO, Adsorção de Fósforo Por Óxido-Hidróxido de Ferro Produzido A Partir de Lixiviado da Piritita da Mineração de. **JOANA POSTAL PASQUALINI**. 2020. 103 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Programa de Pósgraduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (Ppge3M), Escola de Engenharia, Instituição de Ensino Superior em Porto Alegre, Porto Alegre, 2020.

CECHINEL, M. A. P. **Aplicação de processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2013.

CHISÇOCK, Michael F., Enrique Doster, e Alan E. Wilson. "Eutrophication: Causes, Consequences, and Controls in Aquatic Ecosystems." **Nature Education Knowledge** 4, [S.L.], no. 4 (2013): 10.

CHOJNACKA, Katarzyna. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. **Environment International**, [S.L.], v. 36, n. 3, p. 299-307, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.12.001>.

CHOJNACKA, Katarzyna. Biosorption and bioaccumulation – the prospects for practical applications. **Environment International**, [S.L.], v. 36, n. 3, p. 299-307, abr. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2009.12.001>.

DAI, Yiming; ZHOU, Limin; TANG, Xiaohuan; XI, Ji; OUYANG, Jinbo; LIU, Zhirong; HUANG, Guolin; ADESINA, Adesoji A.. Macroporous ion-imprinted chitosan foams for the selective biosorption of U(VI) from aqueous solution. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 164, p. 4155-4164, dez. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.08.238>.

DALL'AGNOL, Patricia; LIBARDI, Nelson; SILVA, Eduarda Coradini da; COSTA, Rejane Helena Ribeiro da. Biosorption of Phosphorus Using Alginate-Like Exopolymers: investigation of removal mechanism, kinetic and thermodynamic properties. **Journal Of Polymers And The Environment**, [S.L.], v. 30, n. 2, p. 695-706, 9 jul. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-021-02232-0>.

ELGARAHY, A.M.; ELWAKEEL, K.Z.; MOHAMMAD, S.H.; ELSHOUBAKY, G.A.. A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process. **Cleaner Engineering And Technology**, [S.L.], v. 4, p. 100209, out. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.clet.2021.100209>.

ELKADY, M. F.; IBRAHIM, A. M.; EL-LATIF, M. M. A. Assessment of the adsorption kinetics, equilibrium and thermodynamic for the potential removal of reactive red dye using eggshell biocomposite beads. **Desalination**, [S.L.], v. 278, n. 1–3, p. 412–423, 2011.

ELSER, James J. Phosphorus: a limiting nutrient for humanity?. **Current Opinion In Biotechnology**, [S.L.], v. 23, n. 6, p. 833-838, dez. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.copbio.2012.03.001>.

ELZINGA, Evert J., e Donald L. Sparks. “Phosphate Adsorption onto Hematite: An in Situ ATR-FTIR Investigation of the Effects of PH and Loading Level on the Mode of Phosphate Surface Complexation”. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.L.], vol. 308, no 1, abril de 2007, p. 53–70. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.12.061>.

ESMAEILI, Akbar; BENI, Ali Aghababai. Novel membrane reactor design for heavy-metal removal by alginate nanoparticles. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [S.L.], v. 26, p. 122-128, jun. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.023>.

FARIA, Osvaldo Luís Vieira, et al. “Remoção de Fósforo de Efluentes Da Parboilização de Arroz Por Absorção Biológica Estimulada Em Reator Em Batelada Sequencial (RBS)”. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, [S.L.], vol. 26, no 2, junho de 2006, p. 309–17. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1590/S0101-20612006000200013>.

FAROOQ, Umar; KOZINSKI, Janusz A.; KHAN, Misbahul Ain; ATHAR, Makshoof. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents – A review of the recent literature. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 14, p. 5043-5053, jul. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2010.02.030>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852410003019?via%3Dihub>.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. **Journal of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 162, n. 2–3, p. 616–645, 2009.

FERNANDES CRUZ, Josilaine B. , Freire Soares, Henrique Uma revisão sobre o zinco. *Ensaio e Ciência: Ciências Biológicas, Agrárias e da Saúde* [en linea]. 2011, 15(1), 207-222[fecha de Consulta 24 de Junio de 2022]. ISSN: 1415-6938.

GEBREMARIAM, Seyoum Yami; BEUTEL, Marc W.; CHRISTIAN, David; HESS, Thomas F.. Research Advances and Challenges in the Microbiology of Enhanced Biological Phosphorus Removal-A Critical Review. **Water Environment Research**, [S.L.], v. 83, n. 3, p. 195-219, mar. 2011. Wiley. <http://dx.doi.org/10.2175/106143010x12780288628534>.

GHERASIM, Cristina-Veronica; KřIVČÍK, Jan; MIKULÁLEK, Petr. Investigation of batch electro dialysis process for removal of lead ions from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, [S.L.], v. 256, p. 324-334, nov. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2014.06.094>.

HADIANI, M. R. et al. Biosorption of low concentration levels of Lead (II) and Cadmium (II) from aqueous solution by *Saccharomyces cerevisiae*: Response surface methodology. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology** [S.L.], v. 15, n. May, p. 25–34, 2018.

HANSDA, Arti, et al. “A Comparative Review towards Potential of Microbial Cells for Heavy Metal Removal with Emphasis on Biosorption and Bioaccumulation”. **World Journal of Microbiology and Biotechnology**, [S.L.], vol. 32, no 10, agosto de 2016, p. 170. Springer Link, <https://doi.org/10.1007/s11274-016-2117-1>.

JACOB-LOPES, Eduardo; MARONEZE, Mariana Manzoni; ZEPKA, Leila Queiroz; VIEIRA, Juliana Guerra; QUEIROZ, Maria Isabel. A tecnologia de remoção de fósforo: gerenciamento do elemento em resíduos industriais. **Ambiente e Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science**, [S.L.], v. 9, n. 3, p. 447-458, 1 set. 2014. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrográficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/ambi-agua.1403>.

JEPPU, Gautham P., e T. Prabhakar Clement. “A Modified Langmuir-Freundlich Isotherm Model for Simulating PH-Dependent Adsorption Effects”. **Journal of Contaminant Hydrology**, [S.L.], vol. 129–130, março de 2012, p. 46–53. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jconhyd.2011.12.001>.

KALOLA, Vidhi; DESAI, Chirayu. Biosorption of Cr(VI) by Halomonas sp. DK4, a halotolerant bacterium isolated from chrome electroplating sludge. **Environmental Science And Pollution Research**, [S.L.], v. 27, n. 22, p. 27330-27344, 22 jul. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s11356-019-05942-0>.

KARGI, Fikret; CIKLA, Sinem. Biosorption of zinc(II) ions onto powdered waste sludge (PWS): kinetics and isotherms. **Enzyme And Microbial Technology**, [S.L.], v. 38, n. 5, p. 705-710, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enzmictec.2005.11.005>.

KUMAR, D.; GAUR, J. P. Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a Phormidium sp.-dominated cyanobacterial mat. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 102, n. 2, p. 633–640, 2011.

KUMAR, Vijay; SINGH, Simranjeet; KASHYAP, Nivedita; SINGLA, Sourav; BHADRECHA, Pooja; KAUR, Parvinder; DATTA, Shivika; KALIA, Arjun; SINGH, Joginder. Bioremediation of heavy metals by employing resistant microbial isolates from agricultural soil irrigated with Industrial Waste water. **Oriental Journal Of Chemistry**, [S.L.], v. 31, n. 1, p. 357-361, 28 mar. 2015. Oriental Scientific Publishing Company. <http://dx.doi.org/10.13005/ojc/310142>.

LI, Nan, et al. “Effect of Temperature on Intracellular Phosphorus Absorption and Extra-Cellular Phosphorus Removal in EBPR Process”. **Bioresource Technology** [S.L.], vol. 101, n° 15, agosto de 2010, p. 6265–68. *ScienceDirect*, <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.03.008>.

LI, Zifu, et al. “Experimental Investigation of Phosphorus Adsorption Capacity of the Waterworks Sludges from Five Cities in China”. **Ecological Engineering**, [S.L.], vol. 53, abril de 2013, p. 165–72. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2012.12.038>.

LIMA, Zilda Mendes de. **Nova Rota de Síntese de Nanopartículas de NiMn₂O₄ Usando o Método SOL-GEL Protéico**. 2011. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciência de de Materiais, Departamento de Engenharia e Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

LIU, Y.; LIU, Y. J. Biosorption isotherms, kinetics and thermodynamics. **Separation and Purification Technology**, [S.L.], v. 61, n. 3, p. 229–242, 2008.

LIU, Yu. “Some Consideration on the Langmuir Isotherm Equation”. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [S.L.], vol. 274, no 1, fevereiro de 2006, p. 34–36. ScienceDirect, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.08.029>.

LUBELLO, Claudio; LOTTI, Tommaso. Heavy metal biosorption by Extracellular Polymeric Substances (EPS) recovered from anammox granular sludge. *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 424, p. 126661, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126661>.

MALAMIS, S.; KATSOU, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 252–253, p. 428–461, 2013.

MATOS, Wladiana Oliveira; NÓBREGA, Joaquim de Araújo; SOUZA, Gilberto Batista de; NOGUEIRA, Ana Rita Araujo. Especificação redox de cromo em solo acidentalmente contaminado com solução sulfocrômica. *Química Nova*, [S.L.], v. 31, n. 6, p. 1450-1454, 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422008000600032>.

MICHALAK, I.; CHOJNACKA, K.; WITEK-KROWIAK, A. State of the art for the biosorption process - A review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, [S.L.], v. 170, n. 6, p. 1389–1416, 2013.

MONCLÚS, Hector, et al. “Biological Nutrient Removal in an MBR Treating Municipal Wastewater with Special Focus on Biological Phosphorus Removal”. *Bioresource Technology*, [S.L.], vol. 101, no 11, junho de 2010, p. 3984–91. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.01.038>.

Nanocomposite-Doped Membrane with Adsorption-Filtration Dual Functions”. *Chemical Engineering Journal*, [S.L.], vol. 405, fevereiro de 2021, p. 126924. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126924>.

NASCIMENTO, R. F. et al. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.

NEMATİ, M.; HOSSEINI, S.M.; SHABANIAN, M.. Novel electro dialysis cation exchange membrane prepared by 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid; heavy metal ions removal. *Journal Of Hazardous Materials*, [S.L.], v. 337, p. 90-104, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.04.074>.

O’Reilly, Andrew M., et al. “Nutrient Removal Using Biosorption Activated Media: Preliminary Biogeochemical Assessment of an Innovative Stormwater Infiltration Basin”. *Science of The Total Environment*, [S.L.], vol. 432, agosto de 2012, p. 227–42. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.05.083>

ONG, Ying Hui, et al. “The Microbial Community in a High-Temperature Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) Process”. *Sustainable Environment Research*, [S.L.], vol. 26, no 1, janeiro de 2016, p. 14–19. ScienceDirect, <https://doi.org/10.1016/j.serj.2016.04.001>

PAGLIACCIA, Benedetta; CARRETTI, Emiliano; SEVERI, Mirko; BERTI, Debora; LUBELLO, Claudio; LOTTI, Tommaso. Heavy metal biosorption by Extracellular Polymeric Substances (EPS) recovered from anammox granular sludge. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 424, p. 126661, fev. 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126661>

PAGNANELLI, F.; CRUZ VIGGI, C.; TORO, L. Isolation and quantification of cadmium removal mechanisms in batch reactors inoculated by sulphate reducing bacteria: Biosorption versus bioprecipitation. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 101, n. 9, p. 2981–2987, 2010.

RAMASAHAYAM, Sunil Kumar, et al. “A Comprehensive Review of Phosphorus Removal Technologies and Processes”. **Journal of Macromolecular Science**, [S.L.], Part A, vol. 51, no 6, junho de 2014, p. 538–45. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1080/10601325.2014.906271>.

RIBEIRO, Sabrina Dias; VIEIRA, Júlia Graciele; SILVA, Cleuzilene Vieira da; CERQUEIRA, Daniel Alves. Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 528, p. 72-75, jan. 2012. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.010>.

RITTMANN, Bruce E.; MAYER, Brooke; WESTERHOFF, Paul; EDWARDS, Mark. Capturing the lost phosphorus. **Chemosphere**, [S.L.], v. 84, n. 6, p. 846-853, ago. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.001>.

SADEGHI, R., SADEGHI, M., ABDIZADEH, R., SEDEHI, M., HASHEMZADEH CHALESHTORI, M., PARCHAMU BARJUI, S., ASADI AMIRABADI, M. Investigation of Biological Removal of Chromium (VI) Using the Isolated Bacteria from Industrial Wastewater of Mobarakeh Steel Complex in Isfahan. *Journal of Sabzevar University of Medical Sciences*, [S.L.], 2022; 28(6): 982-994.

SEADER, J. D. et al. **Separation Process Principles: Chemical and Biochemical Operations**. 3 ed. New York: J. Wiley. 2011.

SHEN, Nan, et al. “Multi-Cycle Operation of Enhanced Biological Phosphorus Removal (EBPR) with Different Carbon Sources under High Temperature”. **Water Research**, [S.L.], vol. 114, maio de 2017, p. 308–15. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.051>.

SHEN, Nan; CHEN, Yun; ZHOU, Yan. Multi-cycle operation of enhanced biological phosphorus removal (EBPR) with different carbon sources under high temperature. **Water Research**, [S.L.], v. 114, p. 308-315, maio 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.051>.

SHI, Li; WEI, Dong; NGO, Huu Hao; GUO, Wenshan; DU, Bin; WEI, Qin. Application of anaerobic granular sludge for competitive biosorption of methylene blue and Pb(II): fluorescence and response surface methodology. **Bioresource Technology**, [S.L.], v. 194, p. 297-304, out. 2015. Elsevier BV.

SILVA, A. J. F. DA. **Adsorção dos íons de cobre usando pó da palha da carnaúba e bentonita: estudo cinético, termodinâmico e de equilíbrio.** Tese (Doutora do Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2019.

SILVA, Hérica Cavalcante Dantas da. **EUTROFIZAÇÃO EM RESERVATÓRIOS TROPICAIS SEMIÁRIDOS: FONTES DE FÓSFORO E SUBSÍDIOS À MITIGAÇÃO.** 2020. 103 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Ambiental, Programa de Pósgraduação em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Estadual da Paraíba, Campina Grande, 2020.

SILVA, Jader de Oliveira; RODRIGUES FILHO, Guimes; MEIRELES, Carla da Silva; RIBEIRO, Sabrina Dias; VIEIRA, Júlia Graciele; SILVA, Cleuzilene Vieira da; CERQUEIRA, Daniel Alves. Thermal analysis and FTIR studies of sewage sludge produced in treatment plants. The case of sludge in the city of Uberlândia-MG, Brazil. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 528, p. 72-75, jan. 2012. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2011.11.010>.

SLAN, Sukru; YILDIZ, Sayiter; OZTURK, Mustafa. Biosorption of Cu²⁺ and Ni²⁺ Ions From Aqueous Solutions Using Waste Dried Activated Sludge Biomass. **Polish Journal Of Chemical Technology**, [S.L.], v. 20, n. 3, p. 20-28, 1 set. 2018. Walter de Gruyter GmbH.
<http://dx.doi.org/10.2478/pjct-2018-0034>.

SOUZA, F. H. M. **Estudo do potencial de biossorção do corante Rodamina B por células inativas de *Aspergillus oryzae*.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2019.

SOUZA, Vera Lúcia do Espírito Santo; SILVA, Gisele Rose da. **Agrominerais para o Brasil.** Rio de Janeiro: Cetem, 2010.

STRICKLAND, J. D. & PARSONS, T. R. A manual of seawater analysis. *Bull. Fihs. Res. Bel. Can.*, [S.L.], v.125, p.1-185. 1960.

TAN, K. L.; HAMEED, B. H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [S.L.], v. 74, p. 25–48, 2017.

UTAMI, U.; HARIANIE, L.; DUNYANA, N. R.; ROMAIDI. Lead-resistant bacteria isolated from oil wastewater sample for bioremediation of lead. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 81, n. 10, p. 2244-2249, 15 maio 2020. IWA Publishing.
<http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.281>.

UTGIKAR, V. et al. Treatment of acid mine drainage: I. Equilibrium biosorption of zinc and copper on non-viable activated sludge. **International Biodeterioration and Biodegradation**, [S.L.], v. 46, n. 1, p. 19–28, 2000.

VALDERRAMA, J.C. The simultaneous analysis of total nitrogen and phosphorus in natural waters. **Marine Chemistry**, [S.L.], v. 10, p.109-122,1981.

VALLENTYNE, J. R. *Introducción a la limnología - los lagos y el hombre*. Barcelona: Omega. 1978. 169 p.

VAN HAANDEL, A.; MARAIS, G. O comportamento do sistema de lodo ativado: Teoria e Aplicações para Projetos e Operação. Campina Grande: Epgraf, 1999, 472 p. ISBN 900-847. Xia Z, Zhang S, Wang Q, Zhang G, Fu Y, Lu H. Effects of Root Zone Warming on Maize Seedling Growth and Photosynthetic Characteristics Under Different Phosphorus Levels. *Front Plant Sci*. 2021 Dec 9;12:746152. doi: 10.3389/fpls.2021.746152. PMID: 34956256; PMCID: PMC8695918.

XIONG, Wenhui, e Jian PENG. “Development and Characterization of Ferrihydrite-Modified Diatomite as a Phosphorus Adsorbent”. **Water Research**, [S.L.], vol. 42, no 19, dezembro de 2008, p. 4869–77. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.watres.2008.09.030>.

YE, Maoyou; LI, Guojian; YAN, Pingfang; REN, Jie; ZHENG, Li; HAN, Dajian; SUN, Shuiyu; HUANG, Shaosong; ZHONG, Yujian. Removal of metals from lead-zinc mine tailings using bioleaching and followed by sulfide precipitation. **Chemosphere**, [S.L.], v. 185, p. 1189-1196, out. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.07.124>.

YUAN, Zhiguo, et al. “Phosphorus Recovery from Wastewater through Microbial Processes”. **Current Opinion in Biotechnology**, [S.L.], vol. 23, no 6, dezembro de 2012, p. 878–83. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.copbio.2012.08.001>.

ZHAI, Yunbo; PENG, Wenfeng; ZENG, Guangming; FU, Zongming; LAN, Yuanming; CHEN, Hongmei; WANG, Chang; FAN, Xiaopeng. Pyrolysis characteristics and kinetics of sewage sludge for different sizes and heating rates. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [S.L.], v. 107, n. 3, p. 1015-1022, 20 maio 2011. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-011-1644-0>.

ZHANG, Die; XU, Wei; CAI, Jie; CHENG, Shui-Yuan; DING, Wen-Ping. Citric acid-incorporated cellulose nanofibrous mats as food materials-based biosorbent for removal of hexavalent chromium from aqueous solutions. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 149, p. 459-466, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.199>.

ZHANG, Gaosheng, et al. “Removal of Phosphate from Water by a Fe–Mn Binary Oxide Adsorbent”. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.L.], vol. 335, no 2, julho de 2009, p. 168–74. DOI.org (Crossref), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.019>.

ZHANG, Ye; GU, April Z.; CEN, Tianyu; LI, Xiangyang; HE, Miao; LI, Dan; CHEN, Jianmin. Sub-inhibitory concentrations of heavy metals facilitate the horizontal transfer of plasmid-mediated antibiotic resistance genes in water environment. **Environmental Pollution**, [S.L.], v. 237, p. 74-82, jun. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2018.01.032>.

ZNAD, Hussein; AL-MOHAMMEDAWI, Hassan; AWUAL, Md Rabiul. Integrated pre-treatment stage of biosorbent – sonication for mixed brewery and restaurant effluents to enhance the photo-fermentative hydrogen production. **Biomass And Bioenergy**, [S.L.], v. 144, p. 105899, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2020.105899>.

APÊNDICE A - Método de Strickland e Parsons (1960) e Valderrama (1981)

Primeiramente foi necessário construir a curva padrão do fosfato a partir da solução padrão estoque de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4). Para tanto, foram adotados os seguintes procedimentos:

a. Solução Padrão: Solução estoque de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4), resultante da dissolução de 0,1757 g de KH_2PO_4 anidro em 1000 ml de água deionizada.

b. Reagente Misto: 12,5 ml da solução de Tartarato de Antimônio e Potássio (dissolução 0,34 g de tartarato de antimônio e potássio em 250 ml de água deionizada).

c. 25 ml da solução de molibdato de amônio (dissolução 15 g de paramolibdato PA em 500 ml de água deionizada).

d. 62,5 ml da solução de ácido sulfúrico. Adição de 140 ml de H_2SO_4 em 900 ml de água deionizada.

e. 25 ml da solução de ácido ascórbico. (dissolução de 1,35 g de ácido ascórbico PA em 25 ml de água deionizada).

f. Reagente de Oxidação (RO): Dissolução de 40 g de NaOH em 1000 ml de água deionizada. Dissolução de 50 g de persulfato de potássio e 30 g de ácido bórico em 350 ml da solução de NaOH. Posteriormente, completado até 1000 ml com água deionizada.

Em 10 balões volumétricos de 200 mL, foram realizadas diluições da solução padrão preparada no item a de acordo com as concentrações indicadas pela Tabela 15.

Tabela 15: Diluições para a curva de calibração.

Balão	Solução Padrão (mL)	Concentração Resultante ($\mu\text{g/L}$)
1	0,0	0,0
2	0,1	20,0
3	0,2	40,0
4	0,3	60,0
5	0,4	80,0
6	0,5	100,0
7	1,0	200,0
8	2,0	400,0
9	3,0	600,0
10	4,0	800,0

Fonte: Do autor.

Em provetas de 50 mL foram adicionados 30 mL de cada solução contida nos Balões e acrescentado 4 mL do Reagente de Oxidação (RO) e 3,4 mL do Reagente Misto, e esperado 30 minutos para reagir. As leituras foram realizadas em Espectrofotômetro a 882 nm, e as Absorbâncias foram plotadas na curva-padrão com equação da reta. Posteriormente, a equação da reta obtida foi comparada com a equação da Lei de Lambert-Beer, para obter a concentração de Fosfato Total ($\mu\text{g/L}$).

Para determinar a concentração de fosfato em amostras desconhecidas, foram tomados 30 ml da amostra sem filtrar, e adicionados 4 ml do Reagente de Oxidação (RO). As amostras foram tampadas com rolha e papel alumínio e autoclavadas a 1 atm, 120 °C, durante 30 minutos. Deixado esfriar, foram adicionados 3,4 ml do Reagente Misto, seguido de agitação. Para preparação do branco da amostra, foram utilizados 30 ml de água deionizada, 4 ml de Reagente de Oxidação, submetendo a digestão junto com as amostras, e após esfriar, foram adicionados 3,4 ml do Reagente Misto. As leituras foram realizadas após 30 minutos em Espectrofotômetro a 882 nm em cubeta de 1 cm. De posse dos dados de absorbância, concentração de Fosfato Total na amostra foi determinada a partir da equação da reta, segundo Lambert-Beer.