

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Daniele Nascimento de Araujo Silva



Imobilização de microrganismos em alginato visando o
tratamento de efluentes

RIO DE JANEIRO

2024

Daniele Nascimento de Araujo Silva

IMOBILIZAÇÃO DE MICRORGANISMOS EM ALGINATO VISANDO O
TRATAMENTO DE EFLUENTES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientador(es): Prof^a Dr^a Isabelli Dias Bassin - EQ/UFRJ
Prof. Dr. Ivaldo Itabaiana Júnior - EQ/UFRJ

Rio de Janeiro

2024

CIP - Catalogação na Publicação

S586i Silva, Daniele Nascimento de Araujo
Imobilização de microrganismos em alginato
visando o tratamento de efluentes / Daniele
Nascimento de Araujo Silva. -- Rio de Janeiro, 2024.
72 f.

Orientadora: Isabelli Dias Bassin.
Coorientador: Ivaldo Itabaiana Junior.
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Química Industrial, 2024.

1. Alginato. 2. Imobilização. 3. Efluente. I.
Bassin, Isabelli Dias, orient. II. Itabaiana
Junior, Ivaldo, coorient. III. Título.

Daniele Nascimento de Araujo Silva

IMOBILIZAÇÃO DE MICRORGANISMOS EM ALGINATO VISANDO O
TRATAMENTO DE EFLUENTES

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Escola de Química da Universidade Federal do
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos
necessários à obtenção do grau de Químico
Industrial.

Aprovado em 11 de janeiro de 2024.

Isabelli Dias Bassin, D.Sc., DEB/EQ/UFRJ

Ivaldo Itabaiana Jr., D.Sc., DEB/EQ/UFRJ

Felipe Pereira da Silva, M.Sc., DEB/EQ/UFRJ

Luana Barros Furtado, D.Sc., DPO/EQ/UFRJ

Rio de Janeiro
2024

*Dedico este trabalho aos meus pais, Roseane e José Luiz.
Meus primeiros professores e maiores incentivadores.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelo dom da vida, por todas as bênçãos e por permitir que eu chegassem até aqui. A Ele toda a glória.

Agradeço imensamente aos meus pais, Roseane e José Luiz, por todo o amor e compreensão, por serem os meus maiores fãs, professores e, principalmente, os melhores pais que eu poderia ter. Obrigada por me ensinarem o valor e a importância da educação. Amo vocês.

Agradeço também a minha irmã, Franciele, minha eterna dupla dinâmica nos estudos, nos perrengues e na vida. Obrigada por me mostrar que quase tudo tem uma solução.

Obrigada aos meus amigos, desde os tempos de colégio (alô, galera do CEFET) até a graduação, por todo o apoio, pelos conhecimentos compartilhados e por me ajudarem a chegar até aqui. E um agradecimento mais que especial àqueles que me aturaram nos momentos de surto nessa reta final de curso e, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, Nathalia, Carolina, Rafael, Gabriela, David e toda a galera do LTA, obrigada por tudo.

Agradeço especialmente aos meus orientadores, Isabelli Bassin e Ivaldo Itabaiana Jr, por todo o suporte e incentivo na realização deste trabalho. Sou grata também a todos os meus professores, pelos ensinamentos e pelas contribuições de cada um ao longo de toda minha trajetória acadêmica.

RESUMO

SILVA, Daniele Nascimento de Araujo. **Imobilização de microrganismos em alginato visando o tratamento de efluentes.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

A imobilização de microrganismos em matrizes poliméricas figura como uma alternativa tecnológica vantajosa para o emprego em sistemas biológicos de tratamento de efluentes pois, além de permitir a fixação da biomassa no reator, confere um ambiente favorável ao crescimento celular, protegendo a microbiota contra os estresses mecânicos e a toxicidade dos contaminantes. Dentre as matrizes poliméricas aplicáveis para esta finalidade, o alginato vem ganhando destaque nos últimos anos devido ao seu baixo custo e por se tratar de um biopolímero atóxico, biodegradável e biocompatível. Neste sentido, o presente trabalho avaliou a resistência mecânica e a durabilidade de esferas de alginato, contendo biomassa imobilizada, confeccionadas com diferentes concentrações de alginato (1, 3 e 5%) e proporções lodo de esgoto:alginato (0:1, 1:1 e 2:1 v/v). Para tal, as esferas foram acondicionadas em reatores com água destilada e mantidas em suspensão através de aeração contínua. O monitoramento do desgaste das esferas foi conduzido por meio de análises DQO, sólidos totais e turbidez da água dos reatores e também de parâmetros como teor de água, diâmetro e resistência mecânica das esferas. Como resultados, observou-se que a concentração de 1% de alginato não é adequada para a imobilização de microrganismos e aplicação em reatores de leito móvel, uma vez que romperam-se ao 4º dia de experimentos. As esferas confeccionadas com 3% e 5% de alginato demonstraram boa durabilidade, apresentando resistência mecânica acima de 70% e sinais de integridade até o 25º dia de análises e fragmentaram-se completamente por volta do 41º dia. No que diz respeito a uma futura aplicação das esferas em sistemas de tratamento biológico de efluentes, dentre as condições avaliadas, concluiu-se que as esferas de 3% de alginato e proporção lodo:alginato de 1:1, de uma maneira geral, exibiram os melhores resultados nos ensaios realizados.

Palavras-chave: Alginato. Imobilização. Efluente.

ABSTRACT

SILVA, Daniele Nascimento de Araujo. **Imobilização de microrganismos em alginato visando o tratamento de efluentes.** Rio de Janeiro, 2024. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Química Industrial) - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2024.

The immobilization of microorganisms in polymeric matrices is an advantageous technological alternative for use in biological effluent treatment systems because, in addition to allowing the fixation of biomass in the reactor, it provides a favorable environment for cell growth, protecting the microbiota against mechanical stress and the toxicity of contaminants. Among the polymeric matrices applicable for this purpose, alginate has gained prominence in recent years due to its low cost, non-toxicity, biodegradability and biocompatibility. The present work evaluated the mechanical resistance and durability of alginate beads, with immobilized biomass, produced using different alginate concentrations (1, 3 and 5%) and sewage sludge:alginate ratios (0:1, 1:1 and 2 :1 v/v). The beads were placed in reactors with distilled water and kept in suspension through continuous aeration. The beads' wear was monitored through COD, total solids and water turbidity analysis of the reactors' supernatant, as well as parameters such as water content, diameter and mechanical resistance of the beads. As a result, it was observed that the 1% concentration of alginate was not suitable for microorganisms immobilization and application in moving bed reactors, as they completely ruptured on the 4th day of experiments. The beads obtained using 3% and 5% alginate demonstrated good durability, presenting mechanical resistance above 70% and signs of integrity until the 25th day of analysis and completely fragmented around the 41st day. Regarding a future application of the alginate beads in biological wastewater treatment systems, it was concluded that the ones with 3% alginate and a sludge:alginate ratio of 1:1 exhibited the best results among the evaluated conditions.

Keywords: Alginate. Immobilization. Wastewater.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3.1 - Estrutura molecular dos resíduos gulurônicos e manurônicos do alginato.....	21
Figura 3.2 - Estrutura de “caixa de ovos” formada na gelificação ionotrópica do alginato.....	23
Figura 4.1 - Diagrama de blocos das etapas experimentais.....	26
Figura 4.2 - Diagrama de blocos para o preparo das esferas.....	28
Figura 4.3 - Esquema ilustrativo da preparação das esferas de alginato com biomassa.....	29
Figura 4.4 - Esquema ilustrativo da preparação das esferas de alginato isentas de biomassa..	29
Figura 4.5 - Aparato experimental utilizado na preparação das esferas de alginato.....	30
Figura 4.6 - Esquema ilustrativo da montagem dos sistemas reacionais.....	32
Figura 5.1 - Esferas de alginato com e sem biomassa.....	40
Figura 5.2 - Diâmetro das esferas ao longo do tempo.....	41
Figura 5.3 - Teor de água das esferas ao longo do tempo.....	42
Figura 5.4 - Resistência mecânica das esferas ao longo do tempo.....	44
Figura 5.5 - Turbidez dos reatores ao longo do tempo.....	46
Figura 5.6 - DQO total dos reatores ao longo do tempo.....	48
Figura 5.7 - ST dos reatores ao longo do tempo.....	50
Figura 5.8 - ST, STV e STF dos reatores com 3% de alginato ao longo do tempo.....	51
Figura 5.9 - ST, STV e STF dos reatores com 5% de alginato ao longo do tempo.....	52

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Análise de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV) e Sólidos Totais Fixos (STF) do lodo decantado.....	28
Tabela 5.1 - Resultados da ANOVA e do teste de média a posteriori para a variável DQO total.....	54
Tabela 5.2 - Resultados da ANOVA e do teste de média a posteriori para a variável ST.....	55
Tabela 5.3 - Comparaçāo entre as esferas de 3% 1:1 e 5% 2:1.....	56

LISTA DE QUADROS

Quadro 4.1 - Concentrações de alginato e lodo utilizadas na confecção das esferas.....	31
Quadro 4.2 - Metodologias e frequência das análises de monitoramento dos reatores.....	33
Quadro A.1 - Diâmetro das esferas ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em mm).....	66
Quadro A.2 - Diâmetro das esferas ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em mm).....	66
Quadro A.3 - Teor de água das esferas ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em %).....	67
Quadro A.4 - Teor de água esferas ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em %).....	67
Quadro A.5 - Resistência mecânica das esferas ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em %)....	68
Quadro A.6 - Resistência mecânica das esferas ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em %)...	68
Quadro A.7 - DQO total dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em gO ₂ /L).....	69
Quadro A.8 - DQO total dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em gO ₂ /L).....	69
Quadro A.9 - ST dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em g/L).....	70
Quadro A.10 - ST dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em g/L).....	70
Quadro A.11 - STV dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em g/L).....	71
Quadro A.12 - STV dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em g/L).....	71
Quadro A.13 - STF dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em g/L).....	72
Quadro A.14 - STF dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em g/L).....	72

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA *Analysis of Variance*

AS Alginato de Sódio

CONAMA Conselho Nacional do Meio Ambiente

DQO Demanda Química de Oxigênio

EPS Exopolissacarídeos

ETE Estação de Tratamento de Efluentes

MBBR *Moving Bed Biofilm Reactors*

PVA Álcool polivinílico

RBS Reator de Batelada Sequencial

SRB *Sulfate Reducing Bacteria*

ST Sólidos Totais

STF Sólidos Totais Fixos

STV Sólidos Totais Voláteis

TRH Tempo de Retenção Hidráulica

TRS Tempo de Retenção de Sólidos

UASB *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. OBJETIVO.....	15
2.1. OBJETIVO GERAL.....	15
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	15
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1. SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES.....	17
3.1.1. Sistemas com biomassa suspensa.....	18
3.1.2. Sistemas com biomassa imobilizada.....	19
3.2. ALGINATO.....	21
3.2.1. Mecanismos de gelificação do alginato.....	22
3.2.2. Microrganismos imobilizados em matrizes de alginato.....	24
4. METODOLOGIA.....	26
4.1. PREPARO DAS ESFERAS.....	27
4.2. SISTEMA REACIONAL.....	31
4.3. ANÁLISES DE MONITORAMENTO DOS REATORES.....	32
4.3.1. Diâmetro.....	33
4.3.2. Teor de água.....	33
4.3.3. Resistência mecânica.....	34
4.3.4. Turbidez.....	35
4.3.5. Demanda química de oxigênio (DQO).....	35
4.3.6. Sólidos totais, fixos e voláteis (ST, STF e STV).....	36
4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1. OBSERVAÇÕES INICIAIS SOBRE A IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA.....	39
5.2. Avaliação da resistência mecânica e durabilidade das esferas de alginato.....	40
5.2.1. Diâmetro.....	40
5.2.2. Teor de água.....	42
5.2.3. Resistência mecânica.....	43
5.2.4. Turbidez.....	45
5.2.5. Demanda química de oxigênio (DQO).....	47
5.2.6. Sólidos totais, fixos e voláteis.....	49
5.3. EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE LODO E ALGINATO.....	53
6. CONCLUSÃO.....	57
6.1. Perspectivas futuras.....	57
7. REFERÊNCIAS.....	59
APÊNDICE A - Resultados das análises de acompanhamento dos reatores, com respectivos valores médios e desvios-padrão.....	66

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a Lei nº 9.433 de 1997, conhecida como Lei das Águas (Brasil, 1997), e com o artigo 225 da Constituição Federal de 1988 (Brasil, 1988), a água é um bem de uso comum, essencial à qualidade de vida e cuja preservação é responsabilidade do Poder Público e de toda a coletividade. Além disso, é importante destacar que, por se tratar de um recurso natural limitado, e devido também ao ciclo fechado da água, a sua quantidade no planeta permanece praticamente inalterada há milhões de anos. Desta forma, apesar das questões naturais e geográficas de desigualdade de distribuição de água doce pelo mundo, a principal causa para o aumento da escassez de água em diversas localidades não se deve ao esgotamento deste recurso, mas sim à redução de sua disponibilidade em qualidade adequada para o consumo, majoritariamente devido à crescente poluição dos corpos hídricos pelo descarte de efluentes sem o tratamento adequado (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013; Sehar; Naz, 2016).

O termo efluente geralmente é utilizado para referir-se a um “despejo líquido proveniente de diversas atividades ou processos” (Brasil, 2011), englobando tanto as águas residuárias domésticas quanto os resíduos industriais. Dependendo da sua procedência, os efluentes podem conter diferentes tipos de contaminantes, desde matéria orgânica biodegradável a substâncias recalcitrantes e tóxicas que, se lançados ao meio ambiente sem o tratamento adequado, podem causar uma série de danos ambientais, como a contaminação de solos e desequilíbrios nos ecossistemas aquáticos. À vista disso, a remoção destes poluentes antes do seu lançamento no corpo receptor mostra-se como uma importante ferramenta de preservação ambiental, além de ser essencial para a manutenção da qualidade e do acesso à água.

Existem diversos processos físicos, químicos e biológicos voltados para o tratamento de efluentes, cuja escolha e aplicabilidade depende de fatores como tipo de contaminante, volume e características físico-químicas do despejo a ser tratado. Devido às suas vantagens no que diz respeito a custos de operação e menores riscos ao meio ambiente (Machineni, 2019; Sehar; Naz, 2016), após as etapas de tratamento preliminar e primário, nos quais são empregados processos físicos e físico-químicos, respectivamente, os métodos biológicos são empregados no tratamento secundário de efluentes, visando a degradação de compostos orgânicos e nutrientes, como nitrogênio e fósforo, em substâncias menos nocivas ao meio ambiente, como dióxido de carbono (CO_2), sais inorgânicos, entre outros (Osorio; Torres, 2009; Sowinska; Makowska, 2016).

Todavia, os tratamentos biológicos apresentam como uma de suas desvantagens a necessidade de manter os parâmetros físico-químicos do efluente, como pH e temperatura, dentro dos limites toleráveis pela biomassa do sistema, a fim de que sejam mantidas condições favoráveis ao desenvolvimento microbiano. Em decorrência disso, foram desenvolvidas, ao longo do tempo, diversas tecnologias com a finalidade de proteger a microbiota de possíveis variações e condições de estresse decorrentes de oscilações de carga e vazão, normalmente presentes em sistemas de tratamentos de efluentes, dentre as quais têm-se os reatores com biomassa aderida/imobilizada, também chamados de reatores com biofilme.

Nos sistemas de biomassa imobilizada, os microrganismos crescem aderidos a uma superfície ou na forma de aglomerados (grânulos), desfrutando de um ambiente de simbiose e de proteção física e química contra possíveis efeitos nocivos (Dang; Lovell, 2015; Machineni, 2019).

Um dos mecanismos largamente explorados atualmente para a implementação de reatores de biomassa imobilizada é a utilização de matrizes poliméricas como suporte para o crescimento microbiano, como a inoculação em géis de alginato. Em comparação com os demais materiais utilizados como suporte, os géis de alginato apresentam como vantagem uma boa biocompatibilidade e biodegradabilidade, além de ser atóxico e possuir um baixo custo (Rhim, 2004; Sachan et al., 2009).

Adicionalmente, os géis de alginato possuem outras características bastante convenientes quando empregados como meio para a imobilização microbiana para fins de tratamento de efluentes. As esferas de géis de alginato apresentam densidade próxima a da água (Li *et al.*, 2022), de maneira que estas podem ser facilmente mantidas em suspensão através dos sistemas de aeração dos reatores. Tem-se ainda que, devido à sua composição química, a matriz polimérica que compõe as esferas de alginato é dotada de um grande número de grupamentos hidroxila, o que confere uma elevada hidrofilicidade ao material e favorece a ligação dos microrganismos ao gel de alginato (Li *et al.*, 2022). Desta maneira, a biomassa tende a crescer tanto no interior quanto na superfície das esferas.

Devido às propriedades supracitadas, os géis de alginato mostram-se como uma alternativa tecnológica bastante promissora para a imobilização de microrganismos e posterior aplicação em sistemas de tratamento biológico de efluentes. No entanto, a literatura ainda carece de estudos sobre a aplicação do alginato neste contexto. Em razão disso, o presente trabalho teve por objetivo estudar um processo de imobilização de microrganismos, provenientes de lodo de esgoto secundário, em géis de alginato visando sua posterior aplicação em sistemas de tratamento de efluentes.

2. OBJETIVO

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho teve como objetivo realizar a imobilização de microrganismos em esferas de géis de alginato e avaliar as condições que conferem melhores características de resistência mecânica e durabilidade às esferas, visando sua posterior aplicação em sistemas de tratamento biológico de efluentes.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar a imobilização de microrganismos, provenientes de lodo de esgoto aeróbio, em esferas de alginato;
- Avaliar a resistência mecânica e a durabilidade das esferas de alginato, inoculadas com microrganismos, para diferentes concentrações de alginato e lodo de esgoto;
- Determinar, dentre as condições de concentração de alginato e lodo estudadas, qual a mais adequada para aplicações em sistemas de tratamento biológico de efluentes.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tratamento de efluentes líquidos consiste em operações, ou um conjunto destas, que têm por objetivo remover ou reduzir a concentração dos contaminantes presentes nos despejos líquidos, visando sua posterior reutilização ou retorno ao meio ambiente, minimizando-se os riscos à saúde humana e à natureza (Cheremisinoff, 2002; Metcalf e Eddy, 2016). O processo de tratamento de efluentes pode ser dividido em etapas (tratamentos preliminares, primários, secundários e terciários), geralmente empregadas em sequência umas das outras, e que se diferenciam principalmente quanto ao tipo de material removido e ao mecanismo ou tecnologia empregada em cada estágio.

No tratamento preliminar, tem-se como objetivo a remoção de sólidos suspensos grosseiros e materiais de maior granulometria que podem estar presentes nos efluentes líquidos, visando principalmente prevenir possíveis danos aos equipamentos das operações subsequentes (Metcalf e Eddy, 2016; Von Sperling, 2007). Nesta etapa, são empregados mecanismos físicos, como gradeamento, peneiramento, caixas de areia e flotadores, para a remoção de partículas como galhos, trapos, areias, óleos e graxas (Metcalf e Eddy, 2016).

Em seguida, o efluente segue para o tratamento primário, que tem por finalidade a remoção dos sólidos sedimentáveis e do material particulado suspenso de menor granulometria, incluindo parte da matéria orgânica em suspensão. Nesta etapa, são empregados processos físico-químicos, nos quais, além dos fenômenos físicos, como a gravidade e as forças de interação entre os corpos, a adição de reagentes químicos pode ser realizada visando-se uma degradação parcial dos poluentes, tornando-os mais facilmente tratáveis por outras técnicas. Dentre as tecnologias existentes, as operações de coagulação, sedimentação, precipitação química e filtração são largamente utilizadas para este fim (Metcalf e Eddy, 2016; Von Sperling, 2007).

Devido à sua capacidade de remover materiais particulados e conferir uma maior biodegradabilidade a substâncias recalcitrantes e tóxicas, muitas vezes os processos físico-químicos são empregados como tratamentos primários, precedendo os métodos biológicos, com o objetivo de proporcionar um ambiente adequado ao crescimento microbiano, promovendo ajustes como no pH e na vazão do efluente a ser tratado (Ahammad; Graham; Dolfing, 2020). Adicionalmente, os processos físico-químicos podem ser utilizados como tratamentos terciários, após o tratamento biológico, a fim de completar a remoção dos poluentes e/ou realizar o polimento e a desinfecção do efluente.

Apesar da versatilidade, os tratamentos físico-químicos têm como desvantagens o elevado custo dos reagentes utilizados, os quais, na grande maioria das vezes, não podem ser recuperados, e a geração de resíduos sólidos (lodo) que requerem etapas posteriores de tratamento para sua adequada disposição final (Machineni, 2019; Von Sperling, 2007).

O tratamento secundário, por sua vez, é realizado por métodos biológicos, ou seja, utiliza-se da atividade metabólica microbiana para promover a degradação dos contaminantes, em sua maioria compostos orgânicos biodegradáveis e também alguns nutrientes, como fósforo e nitrogênio (Ahammad; Graham; Dolfing, 2020; Metcalf e Eddy, 2016; Von Sperling, 2007). Nestes processos, os microrganismos, já presentes no efluente ou inoculados artificialmente, consomem os poluentes e os utilizam como fonte de energia e substrato para o crescimento celular, gerando como subprodutos majoritariamente substâncias menos nocivas, como CO₂, metano, sais inorgânicos e outros (Osorio; Torres, 2009; Sowinska; Makowska, 2016).

Quando em comparação com as tecnologias físico-químicas, os tratamentos biológicos têm como vantagens menores custos de implementação e operação, além de apresentarem menores riscos ao meio ambiente (Machineni, 2019; Sehar; Naz, 2016). Entretanto, vale a pena ressaltar que, similarmente aos processos físico-químicos, os tratamentos biológicos também levam à formação de lodo, majoritariamente decorrente do crescimento celular, e que deve ser separado do efluente tratado antes do seu descarte no meio ambiente.

Existem, atualmente, diversas tecnologias para o tratamento biológico de efluentes, tais como sistemas de lodos ativados, biofiltros, reatores de biofilme e lagoas de maturação aeróbias, anaeróbias e de aeração forçada. A aplicabilidade e a eficiência de cada sistema dependem de diversos fatores como tipo de contaminante e volume do efluente a ser tratado, além da viabilidade técnica e econômica (Ahammad; Graham; Dolfing, 2020; Machineni, 2019).

3.1. SISTEMAS DE TRATAMENTO BIOLÓGICO DE EFLUENTES

Uma vez que nos tratamentos biológicos a degradação dos poluentes ocorre majoritariamente por assimilação microbiana, tem-se que fatores como a concentração e a disposição da biomassa no meio exercem grande influência na aplicabilidade e eficiência dos sistemas (Von Sperling, 2007). Neste sentido, os processos biológicos podem ser classificados quanto à configuração estrutural da biomassa, sendo subdivididos em sistemas de crescimento suspenso e sistemas de biomassa imobilizada.

3.1.1. Sistemas com biomassa suspensa

Nos sistemas de crescimento suspenso, como os reatores de lodos ativados e os reatores anaeróbios de fluxo ascendente (UASB, do inglês *Upflow Anaerobic Sludge Blanket*) os microrganismos responsáveis pela degradação dos contaminantes não se encontram aderidos a nenhuma superfície, de maneira que consomem a matéria orgânica e os nutrientes disponíveis nas suas vizinhanças e crescem na forma de microcolônias dispersas no meio, também chamadas de flocos microbianos (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013; Machineni, 2019; Sehar; Naz, 2016). A agregação da biomassa na forma de flocos ocorre devido à presença de microrganismos filamentosos e formadores de floco que, quando presentes em quantidades equilibradas, conferem estrutura e formato adequado a estes aglomerados, permitindo sua sedimentação na forma de lodo (Lau; Strom; Jenkins, 1984; Sehar; Naz, 2016).

Neste tipo de configuração, após os reatores, nos quais ocorre a degradação dos poluentes, geralmente são empregados sedimentadores, que permitem a separação e a recirculação de parte da biomassa, descartando-se o lodo em excesso e mantendo a concentração de microrganismos no sistema aproximadamente constante (Ahammad; Graham; Dolfing, 2020; Ebrahimi; Najafpour, 2016). Em consequência disso, a eficiência deste tipo de sistema está diretamente relacionada à estabilidade e à sedimentabilidade dos flocos formados.

Outro parâmetro de grande importância na manutenção da concentração de biomassa, e, consequentemente, da eficiência de remoção de contaminantes, nos sistemas de crescimento suspenso é o tempo de retenção de sólidos (TRS), que diz respeito ao tempo médio que as células se mantêm em reciclo no conjunto reator-sedimentador antes de serem descartadas. Para que a quantidade de microrganismos no sistema mantenha-se estável, é necessário que ocorra o crescimento microbiano, logo, o TRS deve ser maior que o tempo de duplicação celular, de maneira a evitar o carreamento das células (mais conhecido como *washout*) para fora do sistema (Metcalf e Eddy, 2016).

Devido a tais características, os sistemas de biomassa suspensa são sensíveis à grandes variações de carga orgânica e de vazão de alimentação, que podem acarretar na desestruturação dos flocos microbianos e variações no TRS, ocasionando um *washout* dos microrganismos com consequente perda de eficiência e piora na qualidade do efluente tratado (Bassin *et al.*, 2016; Hu *et al.*, 2011; Sehar; Naz, 2016; Sowinska; Makowska, 2016).

Desta forma, pode-se inferir que o perfeito equilíbrio entre os microrganismos filamentosos e os formadores de floco, que compõem comunidade a microbiana dos reatores

de biomassa suspensa, figura como um ponto crítico para o adequado funcionamento destes sistemas, uma vez que influencia diretamente nos parâmetros de estabilidade e sedimentabilidade dos flocos e, consequentemente, no TRS dos reatores e na eficiência do tratamento. Desta forma, o desempenho satisfatório de sistemas de biomassa suspensa requer um rigoroso controle de variáveis como pH, carga orgânica e vazão do efluente a ser tratado.

3.1.2. Sistemas com biomassa imobilizada

Nos sistemas com biomassa imobilizada, o crescimento dos microrganismos ocorre na forma de biofilmes, que podem se desenvolver aderidos à superfície de um suporte ou estruturar-se na forma de grânulos densos de biomassa (Machineni, 2019; Metcalf e Eddy, 2016; Sehar; Naz, 2016). Neste tipo de configuração, a imobilização da biomassa pode ocorrer pela sua fixação em materiais de origem natural (como pedras, areia e resíduos vegetais), sintética (suportes plásticos) e na forma de agregados microbianos (formando grânulos, fazendo-se uso ou não de aditivos poliméricos) (Metcalf e Eddy, 2016; Sehar; Naz, 2016). Quanto à disposição nos reatores e ao contato com o efluente, os suportes ou grânulos de biomassa podem encontrar-se completamente submersos no meio líquido (como nos reatores biológicos de leito móvel - MBBR, do inglês *Moving Bed Biofilm Reactors* - e nos reatores de batelada sequencial - RBS - com lodo granular, respectivamente) ou apenas parcialmente, recebendo descargas contínuas ou intermitentes do efluente a ser tratado (como os biofiltros e biodiscos) (Sehar; Naz, 2016). Vale a pena destacar ainda que o formato e a área superficial dos suportes ou dos grânulos estão intimamente relacionados com a capacidade de retenção de biomassa do sistema, uma vez que quanto maior a área disponível para o crescimento do biofilme, maior a concentração de microrganismos (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013).

De uma maneira geral, os biofilmes podem ser definidos como uma comunidade microbiana, bastante diversificada e complexa, que tende a manter-se unida e/ou aderida à superfície do suporte pela produção de exopolissacarídeos (EPS) (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013; Machineni, 2019; Sehar; Naz, 2016; Sowinska; Makowska, 2016). Ao se aglomerarem nestas microcolônias multiespécies, além de desfrutarem de uma maior estabilidade mecânica e proteção contra estresses ambientais conferida pela barreira de EPS, os organismos participantes encontram-se numa espécie de simbiose e beneficiam-se mutuamente através de cooperações metabólicas, gradientes de concentração de nutrientes e compostos orgânicos e inorgânicos, além de uma maior capacidade de compartilhamento genético (Dang; Lovell,

2015; Machineni, 2019). Adicionalmente, ao formarem colônias microbianas, os microrganismos desfrutam ainda de um mecanismo chamado *quorum sensing*, no qual, devido à sua proximidade, as células estabelecem uma comunicação através da excreção de metabólitos e demais substâncias, que possibilita a expressão de características benéficas ao grupo, como melhores habilidades de adesão, replicação, produção de EPS, entre outros (Li; Tian, 2012).

Também em decorrência desta associação de diferentes microrganismos, os reatores de biomassa imobilizada apresentam uma maior tolerância a choques de carga e variações na vazão, bem como uma maior capacidade de degradação de compostos recalcitrantes (Ahmed; Al-Dhafeeri; Mydlarczyk, 2018; Machineni, 2019). Adicionalmente, a organização em biofilmes ocasiona o desenvolvimento de zonas aeróbias, anóxicas e anaeróbias no interior dos biofilmes (Ahmed; Al-Dhafeeri; Mydlarczyk, 2018; Metcalf e Eddy, 2016; Shahot *et al.*, 2014), possibilitando uma maior gama de mecanismos metabólicos para a degradação dos poluentes.

Quando comparados aos sistemas de crescimento suspenso, a imobilização dos microrganismos em suportes ou na forma de grânulos resulta em uma menor geração de lodo e permite a construção de reatores mais compactos, o que se traduz em um menor espaço de planta, menores custos operacionais e menor demanda energética (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013; Shahot *et al.*, 2014). Ademais, uma vez que a biomassa encontra-se retida e a sua manutenção no sistema independe da sua sedimentabilidade, há uma desassociação entre o TRS e o tempo de retenção hidráulica (TRH), o que permite a operação dos reatores de biofilme com menores TRH, sem, no entanto, prejudicar o desenvolvimento de microrganismos com velocidades de crescimento reduzidas (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013; Shahot *et al.*, 2014).

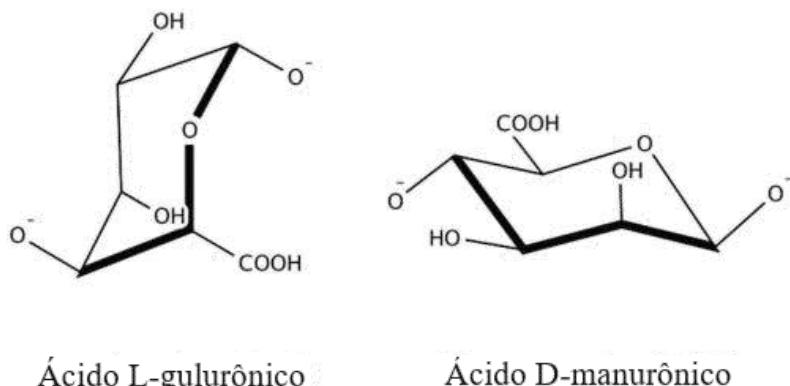
Em contrapartida, os reatores de biomassa aderida apresentam como desvantagem uma maior dificuldade de transferência de massa dos contaminantes e nutrientes do seio do fluido para o interior do biofilme (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013). No entanto, tais limitações podem ser amenizadas ao promover uma maior convecção no sistema através do emprego de agitadores e/ou aeradores.

Devido às suas muitas vantagens, os sistemas de biomassa imobilizada têm sido extensamente estudados e aprimorados nas últimas décadas. Neste sentido, a imobilização de microrganismos em matrizes poliméricas, como o alginato de sódio (AS), tem se tornado uma alternativa de destaque, principalmente devido ao seu baixo custo e simplicidade de operação (Blandino; Macías; Cantero, 1999; Guo *et al.*, 2021).

3.2. ALGINATO

O alginato é um heteropolissacarídeo linear composto por unidades de ácido β -D-manurônico e α -L-gulurônico (Figura 3.1) unidos por ligações glicosídicas do tipo β -1,4 (Blandino; Macías; Cantero, 1999; Marinho; Cazetta; Honorato, 2020; Müller; Santos; Brigido, 2011; Sachan *et al.*, 2009). Trata-se de um biopolímero comumente obtido a partir da extração de algas marinhas marrons ou ainda, em menor escala, produzido por bactérias do gênero *Azotobacter* e *Pseudomonas* (Marinho; Cazetta; Honorato, 2020; Müller; Santos; Brigido, 2011). Devido às suas propriedades de formar géis na presença de cátions polivalentes, geralmente bivalentes, e alterar a viscosidade do meio, bem como por ser atóxico, biodegradável e biocompatível, o alginato vem sendo utilizado para os mais diversos fins, como nas indústrias alimentícia, farmacêutica, química e ambiental (Rhim, 2004; Sachan *et al.*, 2009).

Figura 3.1 - Estrutura molecular dos resíduos gulurônicos e manurônicos do alginato



Fonte: Ching, Bansal e Bhandari (2017).

Quando na natureza, o alginato geralmente é encontrado na forma de sais insolúveis (tais como os alginatos de cálcio e magnésio) como constituinte das paredes celulares das algas ou como componente da matriz extracelular. Em se tratando das algas, que figuram como principal fonte de obtenção de alginato em larga escala, o processo de extração envolve, inicialmente, a secagem e a maceração das algas. Em seguida, este material é tratado com ácido inorgânico diluído, ocasionando a substituição dos cátions alcalinos terrosos por íons H^+ e a formação do ácido algínico, também insolúvel em meio aquoso. Posteriormente, prossegue-se com a adição de carbonato de sódio e o alginato de sódio, solúvel em água, é

obtido. Finalizada a extração, o alginato pode então ser purificado e convertido em sua forma ácida ou salina para comercialização (Sachan *et al.*, 2009).

3.2.1. Mecanismos de gelificação do alginato

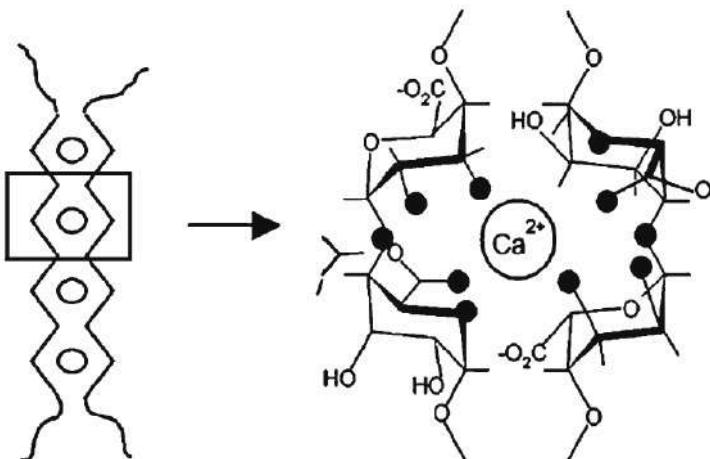
Os géis de alginato podem ser obtidos por duas principais técnicas, a reticulação iônica com cátions (ou mais conhecido pelo termo em inglês *ionic crosslink*) ou através da precipitação ácida.

A gelificação por precipitação ácida tem como princípio a formação do ácido algínico, insolúvel em meio aquoso, e ocorre quando o pH da solução é inferior ao pKa dos seus resíduos manurônicos e gulurônicos, levando à protonação dos grupos carboxila do alginato. Neste tipo de gelificação, a redução do pH do meio ocasiona um aumento das ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e carboxila dos resíduos gulurônicos, levando a um maior entrelaçamento entre as cadeias e, portanto, na formação do gel (Ching; Bansal; Bhandari, 2017; Hu *et al.*, 2021).

Vale ressaltar que, apesar de o pKa do alginato diferir do pKa de seus resíduos manurônico (pKa=3,38) e gulurônico (pKa=3,65) (Ching; Bansal; Bhandari, 2017), esse mantém-se negativamente carregado em uma extensa faixa de pH, necessitando de meios fortemente ácidos para promover a protonação dos grupos carboxila. Dessa maneira, a precipitação ácida tem uma aplicação restrita, uma vez que é necessário atingir valores consideravelmente baixos de pH para obter a formação de géis.

A reticulação iônica com cátions, ou gelificação ionotrópica, é a técnica de gelificação mais utilizada e relatada na literatura e baseia-se na afinidade que o alginato tem por cátions polivalentes. Nesta metodologia, cátions bi (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}) ou trivalentes (Al^{3+} , Fe^{3+}) interagem com dois ou mais resíduos gulurônicos, formando estruturas bi ou tridimensionais, comumente chamadas de “caixas de ovos” (Ching; Bansal; Bhandari, 2017) (Figura 3.2).

Figura 3.2 - Estrutura de “caixa de ovos” formada na gelificação ionotrópica do alginato



Fonte: Fu *et al.* (2011)

Na reticulação iônica, a depender da maneira como o agente gelificante é misturado ao alginato, a gelificação pode ser classificada como interna ou externa. Na gelificação interna, o contato do alginato com cátions ocorre de maneira gradativa e simultânea por todo o volume do polímero, obtendo-se um gel de características homogêneas (Ching; Bansal; Bhandari, 2017). Um exemplo de gelificação interna é o uso de cálcio na sua forma inerte, como carbonato de cálcio (CaCO_3) ou sulfato de cálcio (CaSO_4). Nesta técnica, o sal de cálcio é adicionado ao alginato em meio oleoso e, conforme os íons de Ca^{2+} são liberados, seja pela redução do pH ou pela solubilização lenta do sal, e interagem com o alginato, ocorre a formação do gel (Liu *et al.*, 2002).

Já na gelificação externa, o processo de formação do gel é regido pelo fenômeno da difusão, na qual os cátions migram de uma região de alta concentração para a solução de alginato (Ching; Bansal; Bhandari, 2017). Uma das formas mais comuns de gelificação externa é a extrusão, ou gotejamento, da solução de alginato em um recipiente contendo uma solução de íons de cálcio (Quong *et al.*, 1998). Neste processo, os íons Ca^{2+} difundem do seio da solução para o interior do alginato, interagindo progressivamente com a matriz polimérica, levando à formação do gel do exterior em direção ao centro (Ching; Bansal; Bhandari, 2017). Por conta do mecanismo de difusão, a gelificação externa resulta em géis menos homogêneos e cuja concentração de cátions e alginato tende a ser maior quanto mais próximo à superfície (Liu *et al.*, 2002).

3.2.2. Microrganismos imobilizados em matrizes de alginato

Há na literatura, atualmente, alguns estudos sobre a imobilização de microrganismos em géis de alginato para fins de tratamento de efluentes. Além de uma menor geração de lodo e possibilidade de atuação com menores TRH (Azizi; Valipour; Sithebe, 2013), a imobilização da biomassa proporciona um ambiente favorável ao crescimento microbiano, atuando como uma barreira física contra estresses externos (Covarrubias *et al.*, 2012).

Bustos-Terrones *et al.* (2022) examinaram a aplicabilidade da biomassa, proveniente de lodo de esgoto municipal, inoculada em esferas de alginato (2,5% m/v) para o tratamento de efluentes têxteis, avaliando a eficiência do tratamento em termos de remoção de DQO, de fósforo total e da presença de corante residual no efluente. Como resultados, obtiveram taxas de remoção de DQO e fósforo de 68,54% e 93,33%, respectivamente, após 12h de tratamento e alcançaram uma remoção de corante 95% após 60 minutos de tratamento.

Kiran, Pakshirajan e Das (2018) avaliaram o uso de bactérias redutoras de sulfato (SRB, do inglês *sulfate reducing bacteria*), imobilizadas em esferas de alginato, para a remoção de metais pesados (Pb(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Cd(II) e Zn(II)). Nos experimentos em batelada (72 h), os autores investigaram a eficiência do tratamento para concentrações iniciais de 10 mg/L e 50 mg/L e obtiveram remoções superiores a 95% para todos os metais avaliados para a concentração de 10 mg/L e acima de 85% para todos os metais, exceto o níquel (75%), para 50 mg/L iniciais de metal. Neste mesmo estudo, Kiran, Pakshirajan e Das (2018) reportaram ainda que as esferas demonstraram boa capacidade de remoção de metais, mesmo após sua reutilização em vários ciclos, e também quando empregadas em reatores contínuos, apresentando remoções acima de 75% para todos os metais. Os autores concluíram que a imobilização das SRBs em alginato contribuiu para reduzir o efeito tóxico de metais pesados sobre os microrganismos, uma vez que a precipitação destes contaminantes na superfície das esferas previnu seu contato direto com a biomassa.

Em seus estudos, Solé e Matamoros (2016) e Liu *et al.* (2012) encontraram que microalgas imobilizadas em géis de alginato apresentaram uma maior capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal e fósforo quando em comparação com sistemas de crescimento disperso. Tais resultados reforçam as vantagens da imobilização de biomassa em géis de alginato bem como sinalizam para a importância da condução de mais estudos acerca desta alternativa tecnológica.

Existem ainda trabalhos que buscaram, através da adição de polímeros sintéticos, como o PVA (álcool polivinílico) (Quan *et al.*, 2011; Cruz *et al.*, 2013; Dong, Zhang e Tu,

2017; Pang *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2017) e diversos outros materiais como argilas (Yu *et al.*, 2020; Zommere; Nikolajeva, 2017), biocarvão (proveniente da pirólise de biomassa) (Guo *et al.*, 2021) e goma de tamarindo (Zang *et al.*, 2011), melhorar as propriedades de estabilidade e resistência mecânica das esferas de alginato.

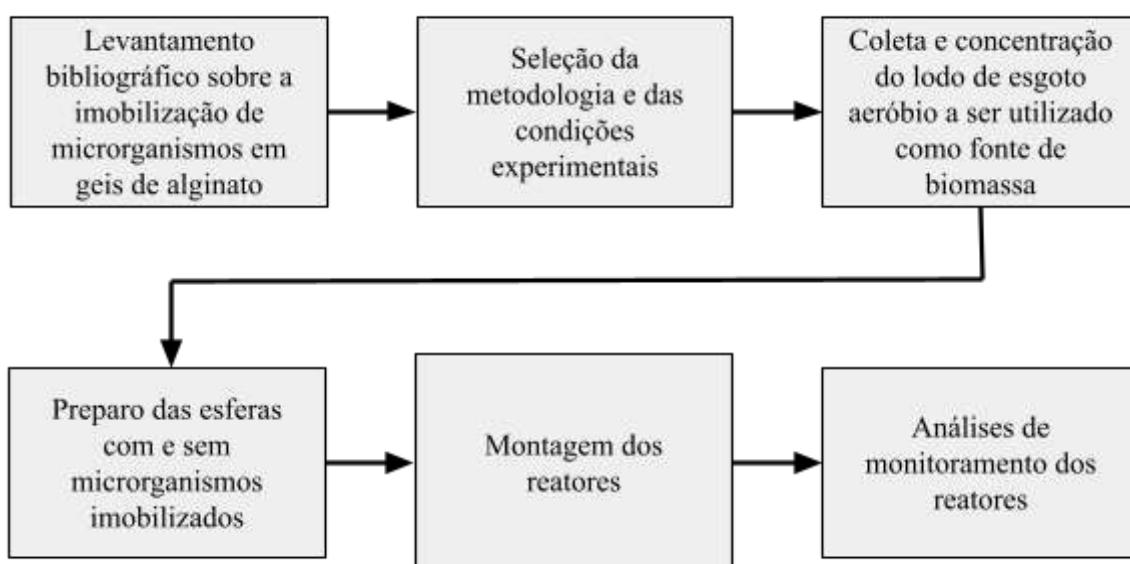
Banerjee *et al.* (2019) realizaram a imobilização de microalgas em alginato (1,5 - 4,5% m/v%) e investigaram o efeito da concentração de alginato na eficiência de remoção de nutrientes, na capacidade de adsorção e na estabilidade das esferas. Como resultados, os autores encontraram que, embora uma maior concentração de alginato resulte em esferas com maior resistência mecânica, estas também tendem a apresentar menores tamanhos de poro, o que dificulta os fenômenos de transferência de massa entre o interior das esferas e o seio do fluido e, portanto, acarreta em uma menor eficiência na remoção dos contaminantes.

No entanto, com exceção do trabalho de Banerjee *et al.* (2019), não foram encontrados estudos voltados para a avaliação da durabilidade das esferas e dos efeitos das concentrações de alginato e biomassa para a imobilização de microrganismos naturalmente ocorrentes em efluentes domésticos.

4. METODOLOGIA

As etapas deste estudo podem ser divididas, de uma maneira simplificada, em quatro grandes blocos, os quais são: a pesquisa bibliográfica sobre a imobilização de microrganismos em géis de alginato e a escolha da metodologia de imobilização a ser utilizada, o preparo das esferas, a montagem dos reatores e as análises de monitoramento dos reatores. O diagrama de blocos da Figura 4.1 traz, de maneira resumida, as etapas elaboradas ao longo do presente estudo.

Figura 4.1 - Diagrama de blocos das etapas experimentais



Fonte: Elaboração própria

As esferas foram produzidas nas concentrações de 1, 3 e 5% (m/v) de alginato e nas proporções de 0:1, 1:1 e 2:1 (v/v) de lodo de esgoto:solução de alginato. As esferas de alginato sem adição de lodo foram preparadas com objetivo de avaliar a influência da presença dos microrganismos no desgaste dos géis de alginato e como a ação microbiana pode, ou não, acelerar o processo de deterioração da matriz polimérica.

Como mecanismo para a gelificação do alginato, eleger-se a gelificação ionotrópica externa empregando-se solução de cloreto de cálcio (CaCl_2) a 3% como agente gelificante. A escolha do método de gelificação baseou-se, principalmente, nos estudos disponíveis na literatura, que, em sua grande maioria, utilizam desta técnica para a imobilização de células em géis de alginato (Banerjee *et al.*, 2019; Bustos-Terrones *et al.*, 2022; Sérgio; Bustos, 2009;

Solé;Matamoros, 2016). O método da gelificação por precipitação ácida, entretanto, não é aplicável ao contexto do presente experimento, uma vez que a redução acentuada do pH do meio, requerida para a formação do ácido algínico, poderia resultar na morte dos microrganismos do lodo utilizado como fonte de biomassa.

A concentração da solução de cloreto de cálcio foi fixada em 3% para todas as condições estudadas e teve como referência o trabalho de Banerjee *et al.* (2019). Em seus estudos, após avaliar géis de alginato confeccionados empregando-se soluções de CaCl_2 a 2, 3, 4, 5 e 6%, Banerjee *et al.* (2019) encontrou que a concentração de 3% de CaCl_2 resultou na matriz polimérica com as condições mais adequadas para a remoção de nutrientes, como fósforo e nitrogênio, por adsorção. Adicionalmente, outros estudos (Bustos-Terrones *et al.*, 2022; Jana *et al.*, 2016) também utilizaram a mesma concentração de cloreto de cálcio para obtenção de géis de alginato.

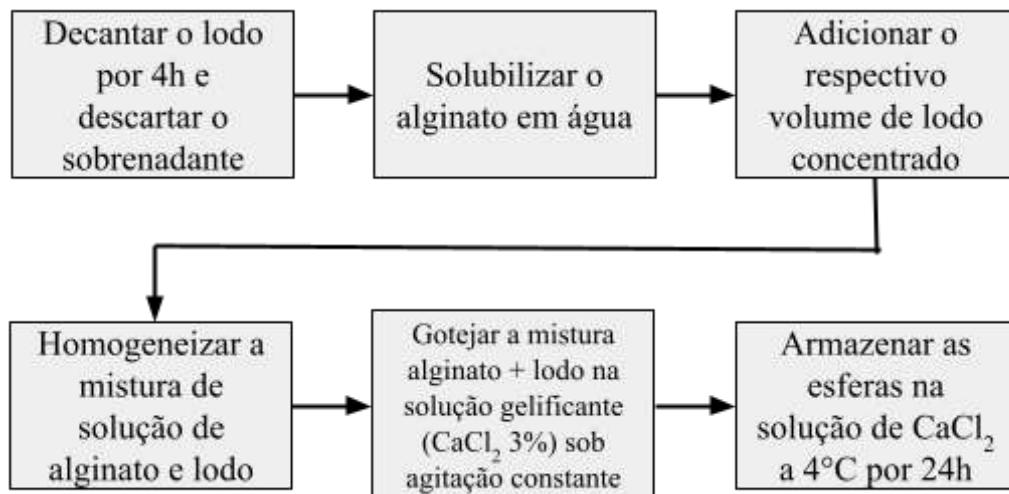
Para avaliação do desempenho das esferas em termos de resistência mecânica, durabilidade e integridade, foram montados nove reatores do tipo batelada simples, um para cada concentração de alginato e lodo respectivamente, e cuja agitação e suspensão das esferas foi promovida por meio de aeração. Os reatores foram monitorados ao longo de um período de tempo, realizando-se análises de DQO total, sólidos totais (fixos e voláteis) e turbidez da água dos reatores, com o objetivo de avaliar a perda de alginato e microrganismos para o meio, e também análises de resistência mecânica, diâmetro e teor de água das esferas, para acompanhamento do desgaste das esferas.

A metodologia de preparo das esferas e as análises realizadas para o acompanhamento da resistência mecânica e durabilidade das esferas foram baseadas nos trabalhos desenvolvidos por Bustos-Terrones *et al.* (2022) e Sam, Adnan e Ng (2021), com algumas modificações.

4.1. PREPARO DAS ESFERAS

O procedimento de preparo das esferas encontra-se resumido no diagrama de blocos da Figura 4.2. Para a confecção das esferas, inicialmente foram preparadas as soluções de alginato de sódio, dissolvido em água destilada à temperatura ambiente com auxílio de agitação manual e/ou magnética. As soluções de alginato foram preparadas em concentrações tais que, após a adição dos respectivos volumes de lodo concentrado, a concentração final de alginato na mistura final fosse de 1, 3 ou 5%, respectivamente. Após a completa dissolução do alginato em água, procedeu-se com a adição do volume correspondente de lodo concentrado sob agitação magnética constante.

Figura 4.2 - Diagrama de blocos para o preparo das esferas.



Fonte: Elaboração própria.

Os microrganismos utilizados para o preparo das esferas foram provenientes de lodos ativados obtidos do tanque de aeração prolongada de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) da cidade do Rio de Janeiro. Visando obter-se um material com uma elevada concentração de microrganismos, o lodo coletado foi decantado por aproximadamente 4 h, descartando-se o sobrenadante. O lodo concentrado foi caracterizado em termos de concentração de sólidos totais, fixos e voláteis, cujos resultados encontram-se dispostos na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Análise de Sólidos Totais (ST), Sólidos Totais Voláteis (STV) e Sólidos Totais Fixos (STF) do lodo decantado.

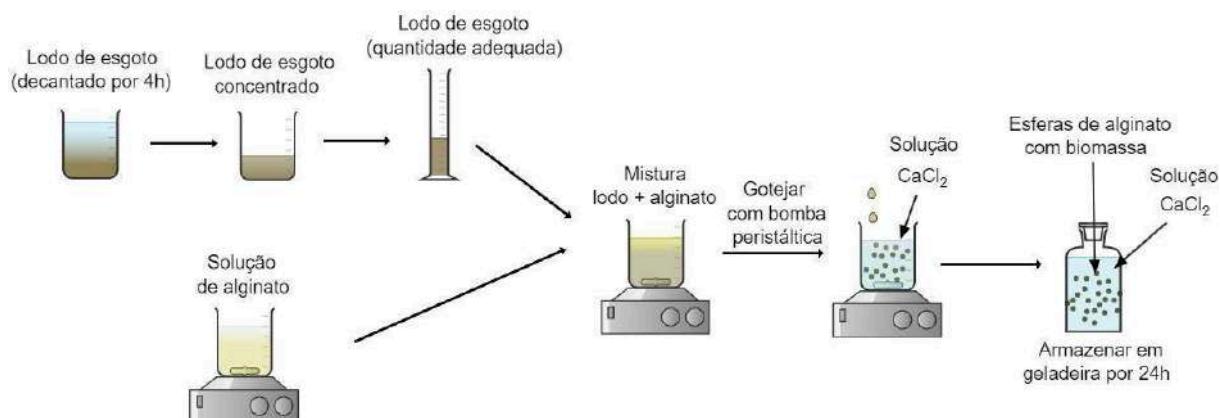
Sólidos totais (g/L)	Sólidos totais voláteis (g/L)	Sólidos totais fixos (g/L)
Lodo aeróbio decantado	9,18	7,72
		1,46

Fonte: Elaboração própria.

Após a completa homogeneização do lodo nas respectivas soluções de alginato, as misturas foram gotejadas em solução de cloreto de cálcio a 3% (m/v) para a gelificação do alginato e formação das esferas (Figuras 4.3, 4.4 e 4.5). Para o gotejamento, foi utilizada mangueira de silicone com diâmetro interno de aproximadamente 3 mm conectada a uma

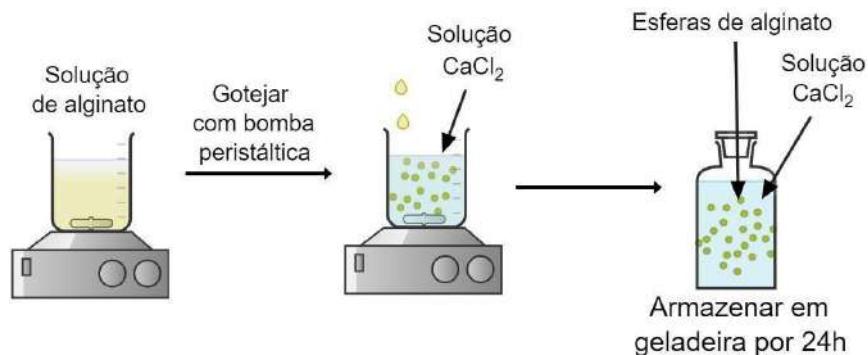
bomba peristáltica (Harvard Apparatus Peristaltic Pump, modelo 1201). Devido à diferença de viscosidade das misturas, por conta das diferentes concentrações de alginato, houve a necessidade de adequar a vazão da bomba a cada uma das soluções individualmente, visando obter-se um gotejamento constante e a formação de esferas homogêneas. A saída da mangueira foi posicionada a uma altura de 3-5 mm da superfície da solução de CaCl_2 , com o objetivo de evitar a deformação das esferas pelo impacto das gotas na superfície do líquido.

Figura 4.3 - Esquema ilustrativo da preparação das esferas de alginato com biomassa.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 4.4 - Esquema ilustrativo da preparação das esferas de alginato isentas de biomassa.



Fonte: Elaboração própria.

Figura 4.5 - Aparato experimental utilizado na preparação das esferas de alginato.



Fonte: Elaboração própria

Durante todo o gotejamento, a solução de CaCl_2 , na qual as misturas foram gotejadas, foi mantida sob agitação magnética constante, de maneira a evitar que as gotas caíssem umas sobre as outras levando à formação de grumos e esferas disformes. As misturas de lodo:alginato também foram mantidas sob agitação durante todo o processo de bombeamento/gotejamento, visando garantir a homogeneidade e prevenir a formação de precipitados ou a decantação do lodo.

Uma vez confeccionadas, as esferas de alginato foram mantidas na solução de cloreto de cálcio por 24 h em geladeira (4-8°C), a fim de permitir a completa gelificação do alginato. Transcorrido este período de tempo, as esferas foram enxaguadas três vezes, com aproximadamente 1 L de água destilada em cada enxágue, e armazenadas imersas em água destilada em recipientes de vidro fechados e acondicionados em geladeira a 4°C até sua utilização.

4.2. SISTEMA REACIONAL

Para cada condição de preparo das esferas, ou seja, cada concentração de alginato (AG%) e proporção lodo de esgoto: solução de alginato (LE:AG) utilizada (Quadro 4.1), foi montado um sistema reacional individual, que foi monitorado ao longo do experimento.

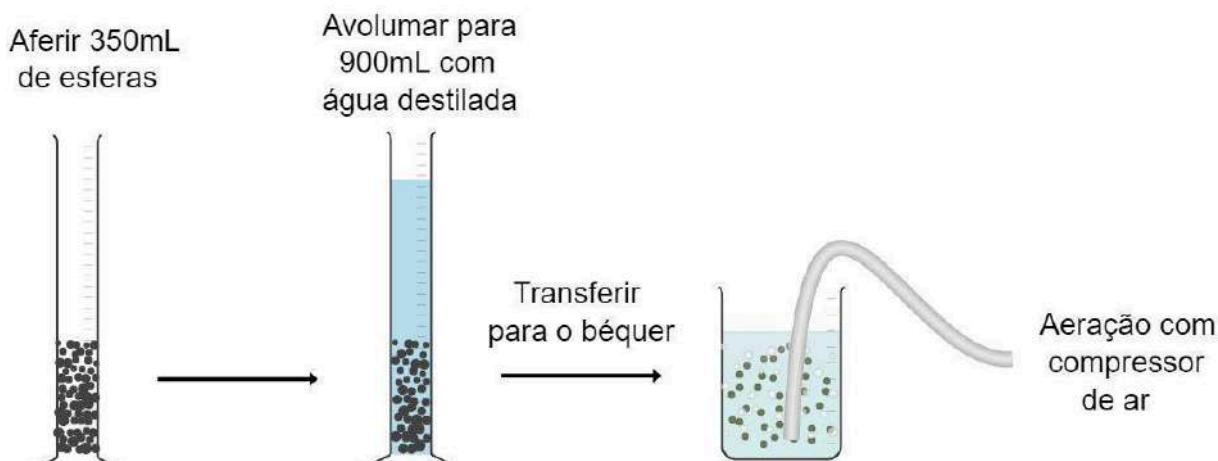
Quadro 4.1 - Concentrações de alginato e lodo utilizadas na confecção das esferas.

Concentração de alginato	Proporção lodo:alginato (v/v)	Nome da amostra
1%	0:1	1% 0
1%	1:1	1% 1:1
1%	2:1	1% 2:1
3%	0:1	3% 0
3%	1:1	3% 1:1
3%	2:1	3% 2:1
5%	0:1	5% 0
5%	1:1	5% 1:1
5%	2:1	5% 2:1

Fonte: Elaboração própria.

Os reatores foram montados em béqueres de 1 L, empregando-se um volume de trabalho de 900 mL e razão de recheio de 40%. Para tal, com auxílio de uma proveta, foram aferidos, aproximadamente, 350 mL de esferas e, em seguida, adicionou-se água destilada até completar o volume total de 900 mL e o conjunto esferas+água destilada foi transferido para o respectivo béquer (Figura 4.6).

Figura 4.6 - Esquema ilustrativo da montagem dos sistemas reacionais.



Fonte: Elaboração própria.

Para a aeração dos sistemas, foram empregados compressores de ar (Janeca, modelo AP-3500), com uma vazão de aproximadamente 2 L/min, conectados a um difusor poroso disposto na base dos reatores, de maneira a promover uma melhor distribuição das bolhas de ar e também manter as esferas em constante suspensão e agitação nos sistemas.

Por fim, para diminuir a perda de água por evaporação e evitar a entrada de quaisquer sujidades nos reatores, estes foram tampados com parafilme dotado de pequenos orifícios, visando permitir trocas gasosas com o ambiente externo.

4.3. ANÁLISES DE MONITORAMENTO DOS REATORES

As análises de acompanhamento dos reatores tiveram como objetivo, de uma maneira geral, avaliar a deterioração das esferas de alginato ao longo do tempo e a influência das concentrações de alginato e lodo na durabilidade das esferas. Para tal, foram coletadas amostras da água e das esferas de cada um dos reatores para a realização de ensaios físico-químicos e de resistência mecânica, com uma frequência de duas vezes na semana e intervalos médios de três a quatro dias entre as análises. Os ensaios e metodologias empregados encontram-se dispostos no Quadro 4.2.

Quadro 4.2 - Metodologias e frequência das análises de monitoramento dos reatores.

Parâmetro	Metodologia empregada	Frequência
Diâmetro	Medição direta com paquímetro	A cada 3-4 dias
Teor de água	Adaptado de Bustos-Terrones <i>et al.</i> (2022)	A cada 3-4 dias
Resistência mecânica	Adaptado de Sam, Adnan e Ng (2021)	A cada 3-4 dias
Turbidez	Método Nefelométrico (2130 B - APHA, 2017)	A cada 3-4 dias
Demanda química de oxigênio (DQO)	Digestão em refluxo fechado. Leitura em espectrofotômetro HACH®, modelo DR 3900 (5220 D – APHA, 2017)	A cada 3-4 dias
Sólidos totais (ST)	Secagem a 103-105°C (2540 B - APHA, 2017)	A cada 3-4 dias
Sólidos totais fixos (STF) e voláteis (STV)	Ignição a 550°C (2540 E - APHA, 2017)	A cada 3-4 dias

Fonte: Adaptado de Santos e Silva (2023).

4.3.1. Diâmetro

A análise do diâmetro das esferas teve como objetivo realizar o acompanhamento do tamanho das esferas e avaliar possíveis correlações entre o desgaste das esferas e a variação de diâmetro. A aferição do diâmetro das esferas foi realizada em triplicata com auxílio de um paquímetro digital e os resultados foram expressos em milímetros.

4.3.2. Teor de água

A análise de teor (ou fração) de água trata-se de um ensaio cuja finalidade é determinar a fração de água presente no interior das esferas. Em se tratando do encapsulamento de microrganismos em hidrogéis para fins de tratamento de efluentes, o teor de água fornece uma medida indireta da capacidade transferência de massa, como água, nutrientes e excreções metabólicas, entre o interior das esferas e o seio do fluido (Thankam; Muthu, 2014).

No contexto do monitoramento da deterioração das esferas de alginato, o teor de água mostra-se como um parâmetro que permite avaliar o aumento da porosidade do material, decorrente da perda de alginato e microrganismos para o meio, e que pode ser verificado pelo aumento do conteúdo de água das esferas.

A metodologia empregada nesta análise foi baseada no procedimento experimental descrito por Bustos-Terrones *et al.* (2022), com pequenas adaptações. Para a condução dos experimentos, primeiramente realizou-se a aferição da massa dos cadiinhos de alumínio vazios, obtendo-se a massa M_0 . Em seguida, coletou-se uma pequena quantidade de esferas dos respectivos reatores e, com auxílio de papel toalha, procedeu-se a remoção da umidade superficial das esferas. As esferas foram então acondicionadas nos cadiinhos, aferiu-se a massa (M_1) dos conjuntos cadiinho + amostra e esses foram levados para secagem em estufa a 40°C por 24 h. Transcorrido este período de tempo, os conjuntos foram resfriados até temperatura ambiente em dessecador e aferiu-se a massa final (M_2). As amostras foram analisadas em duplicatas e o teor de água foi calculado através da equação 1.

$$Teor\ de\ água\ (\%) = \frac{(M_1 - M_0) - (M_2 - M_0)}{(M_2 - M_0)} \times 100 \quad (\text{Equação 1})$$

4.3.3. Resistência mecânica

O ensaio de resistência mecânica é uma maneira semi-quantitativa de avaliar a capacidade das esferas de alginato em resistir aos choques mecânicos decorrentes da agitação da sua movimentação ao longo do reator e das colisões com as demais esferas presentes no meio. A metodologia utilizada nos experimentos de resistência mecânica foi baseada e adaptada do método empregado por Sam, Adnan e Ng (2021) em seu estudo de imobilização de microrganismos em esferas de PVA/alginato.

O método utilizado consistiu em adicionar 50 esferas de alginato, 25 pérolas de vidro (3-4 mm de diâmetro) e 5 mL de água destilada em bêqueres de 50 mL. Em seguida, os conjuntos foram colocados sob agitação em shaker orbital (NovaTécnica®, modelo NT 715) a 180 rpm por 24h em temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados em duplicatas e a resistência mecânica das esferas foi expressa em termos de porcentagem de esferas que mantiveram a sua integridade estrutural ao final do ensaio (equação 2).

$$Resistência\ mecânica\ (\%) = \frac{N_i - N_f}{N_i} \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: N_i = número inicial de esferas

N_f = número de esferas intactas ao final do ensaio

4.3.4. Turbidez

A turbidez de uma amostra líquida pode ser compreendida como o grau de espalhamento e absorção que um feixe de luz sofre ao atravessar o líquido em questão. Em amostras aquosas, a turbidez geralmente é causada pela presença de sólidos suspensos de baixa granulometria e coloides, além de plânctons e microrganismos (APHA, 2017).

Neste sentido, a análise da turbidez das amostras de água dos reatores teve como objetivo acompanhar a deterioração das esferas de alginato, uma vez que a dissolução do alginato no meio, bem como a liberação da biomassa, contribuem para o aumento da turbidez.

Para a determinação da turbidez das amostras empregou-se o método 2130 B do *Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017), fazendo uso do turbidímetro nefelométrico (Akrom®, modelo KR 2000). Nesta metodologia, um volume de aproximadamente 15 mL do sobrenadante dos reatores, ausente em esferas, foi adicionado na célula de leitura do equipamento e procedeu-se com a leitura da turbidez. A turbidez foi expressa em NTU (do inglês, *Nephelometric Turbidity Unit*).

Para amostras cuja turbidez encontrava-se acima do limite de leitura do equipamento (900 NTU), foi realizada a diluição com água destilada, previamente filtrada em membrana de nitrato de celulose de 0,45 µm. A turbidez das amostras diluídas foi calculada de acordo com a equação 3.

$$T = \frac{T_d(V_s + V_d)}{V_s} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: T = turbidez da amostra original (NTU)

T_d = turbidez da amostra diluída (NTU)

V_s = Volume da amostra original (mL)

V_d = volume da água de diluição (mL)

4.3.5. Demanda química de oxigênio (DQO)

A análise de demanda química de oxigênio (DQO) visa estimar, de maneira indireta, a concentração de matéria orgânica presente em uma determinada amostra. No contexto do presente trabalho, o ensaio de DQO foi realizado a fim de acompanhar o aumento da concentração de matéria orgânica na água dos reatores devido ao desgaste das esferas de alginato, e a consequente desestruturação da matriz polimérica e liberação da biomassa imobilizada.

A análise de DQO foi realizada de acordo com o método colorimétrico de refluxo fechado (5220 D) do *Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017). O ensaio consiste em promover a oxidação da matéria orgânica presente na amostra, empregando-se dicromato de potássio como agente oxidante em meio fortemente ácido. Nesta reação, conforme o dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$) é consumido, tem-se a redução dos íons cromo de Cr^{6+} , alaranjado, para Cr^{3+} , esverdeado. A redução do cromo é proporcional ao consumo de oxigênio pela amostra, de maneira que a alteração na coloração da solução permite a quantificação do oxigênio consumido por análise espectrofotométrica. Para amostras com concentrações de DQO na faixa de 100-1000 mg/L, a leitura da absorbância é realizada na região de comprimento de onda de 600 nm.

A análise de DQO dos sistemas avaliados foi realizada coletando-se amostras do sobrenadante de cada um dos reatores, sem etapas posteriores de filtração. Desta forma, valores obtidos referem-se à DQO total das amostras, que abrange a matéria orgânica suspensa e dissolvida. As amostras com DQO total superior a 1000 mgO₂/L, limite máximo da curva de calibração utilizada, foram diluídas com água destilada.

Para a condução dos experimentos, 2 mL de amostra, 1,2 mL de solução digestora (contendo dicromato de potássio, sulfato de mercúrio e ácido sulfúrico em meio aquoso) e 2,8 mL de solução catalítica (sulfato de prata em ácido sulfúrico P.A.) foram adicionados em tubos de ensaio do tipo HATCH, fechados e levados para aquecimento por 2 h a 150°C em blocos digestores (Alfakit, modelo AT 525). Posteriormente, após as amostras resfriarem até a temperatura ambiente, procedeu-se com a leitura da absorbância em espectrofotômetro (HACH®, modelo DR3900). A conversão da absorbância das amostras para valores de DQO, expressa em mgO₂/L, foi realizada empregando-se uma curva de calibração, elaborada utilizando-se soluções de diferentes concentrações biftalato de potássio como padrão.

4.3.6. Sólidos totais, fixos e voláteis (ST, STF e STV)

A análise de sólidos totais (ST) tem por objetivo determinar a concentração, em mg/L, de material sólido, dissolvido e suspenso, presente em uma determinada amostra. Os sólidos totais podem, ainda, ser subdivididos em sólidos totais voláteis (STV), que correspondem à fração orgânica do material sólido e que sofre decomposição quando submetido a temperaturas superiores a 550°C, e sólidos totais fixos (STF), referentes à parcela inorgânica do material sólido e é estável ao aquecimento a 550°C.

Em se tratando do monitoramento dos reatores, os ensaios de ST, STV e STF, tiveram como finalidade acompanhar o desgaste das esferas de alginato através dos incrementos, em termos de mg/L de material sólido, na água dos reatores causados pela dissolução do alginato e da liberação dos microrganismos para o meio. As análises de ST, STV e STF foram realizadas conforme o procedimento descrito nos métodos 2540 B e 2540 E, respectivamente, do *Standard Methods of the Examination of Water and Wastewater* (APHA, 2017).

Nesta metodologia, primeiramente os cadiinhos de porcelana, nos quais as amostras serão acondicionadas, foram levados para aquecimento em mufla a 550°C por 1 h, a fim de eliminar quaisquer impurezas que possam interferir na análise. Os cadiinhos foram resfriados até temperatura ambiente em dessecador e realizou-se a aferição da massa destes vazios, obtendo-se a massa M_0 . Em seguida, adicionou-se um volume (V) conhecido de amostra aos respectivos cadiinhos e o conjunto foi levado para secagem em estufa a 103-105°C por 24 h. Após a secagem e resfriamento até a temperatura ambiente em dessecador, aferiu-se a massa do cadiinho contendo a amostra seca (M_1) e o conjunto foi levado para incineração em mufla a 550°C por 1 h para eliminação dos sólidos voláteis. Novamente, os conjuntos foram acondicionados em dessecador para resfriar até a temperatura ambiente e aferiu-se a massa final (M_2). Os ensaios foram conduzidos em duplicata.

As concentrações de sólidos totais (ST), sólidos totais voláteis (STV) e sólidos totais fixos (STF) foram calculados conforme as equações 4, 5, 6:

$$ST \text{ (mg/L)} = \frac{(M_1 - M_0)}{V} \quad (\text{Equação 4})$$

$$STV \text{ (mg/L)} = \frac{(M_1 - M_2)}{V} \quad (\text{Equação 5})$$

$$STF \text{ (mg/L)} = \frac{(M_2 - M_0)}{V} \quad (\text{Equação 6})$$

4.4. ANÁLISE ESTATÍSTICA

No contexto do presente trabalho, a análise estatística dos dados foi utilizada como uma ferramenta para auxiliar na interpretação dos resultados obtidos, bem como na compreensão dos efeitos dos fatores envolvidos (concentração de alginato e concentração de lodo nas esferas) e na decisão da condição mais adequada para um futuro uso em reatores de tratamento biológico de efluentes.

Para tal, foram realizadas ANOVAs de dois fatores para os dados de DQO e ST, seguidas do teste de Fisher como teste de média *a posteriori*, empregando-se o software computacional XLSTAT (Addinsoft, New York, USA).

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. OBSERVAÇÕES INICIAIS SOBRE A IMOBILIZAÇÃO DA BIOMASSA

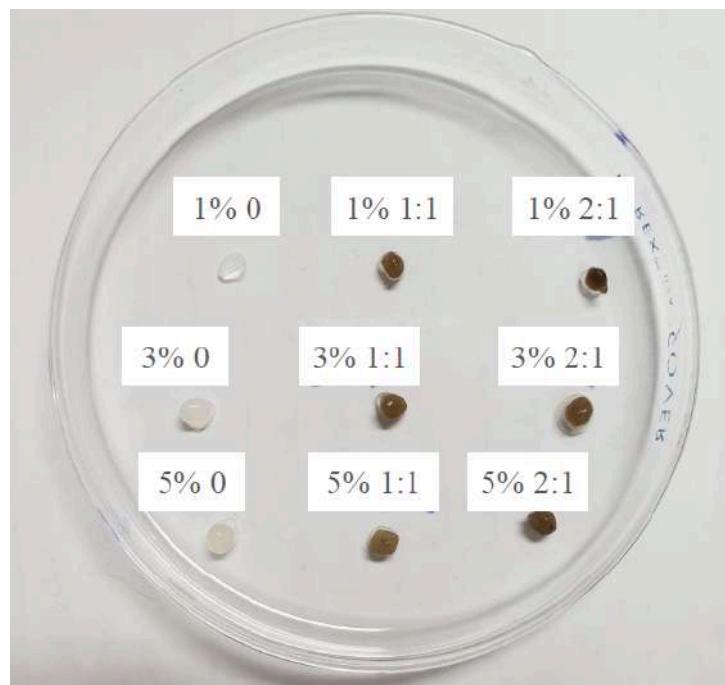
A confecção das esferas de alginato pelo método de gelificação ionotrópica externa foi satisfatória, obtendo-se esferas de formato esferóide uniforme e com tamanhos regulares para cada uma das condições avaliadas. Verificou-se que as esferas produzidas com concentração de alginato de 1% apresentaram diâmetros visivelmente inferiores às esferas com 3 e 5% de alginato, apesar de todas terem sido confeccionadas empregando-se mangueiras de mesmo diâmetro interno.

Em concordância com o relatado por Bustos-Terrones *et al.* (2020) em seu trabalho, notou-se que o formato e o tamanho das esferas dependiam fortemente da viscosidade da solução e da distância entre a saída da mangueira de gotejamento e a superfície da solução de CaCl_2 . Foi observado que, quanto mais elevada a concentração de alginato e, consequentemente, a viscosidade da solução, maiores eram as gotas e essas tinham uma melhor capacidade de resistir ao impacto ao atingir a superfície do líquido, mantendo o formato esférico e dando origem a esferas maiores.

Imediatamente após a sua produção, as esferas apresentaram textura maleável e frágil. No entanto, transcorridas as 24 h em repouso em solução de cloreto de cálcio em geladeira, adquiriram uma consistência gelatinosa e maior resistência à deformação.

Em relação à aparência e aspecto, as esferas obtidas apresentaram superfície levemente rugosa. As esferas confeccionadas sem adição de lodo exibiram coloração levemente amarelada, enquanto que aquelas produzidas com as proporções de lodo:alginato 1:1 e 2:1 adquiriram cores amarronzadas, tornando-se mais escuras quanto maior a parcela de lodo empregada (Figura 5.1).

Figura 5.1 - Esferas de alginato com e sem biomassa.



5.2. Avaliação da resistência mecânica e durabilidade das esferas de alginato

As esferas de 1% 1:1 e 1% 2:1 apresentaram uma baixa durabilidade e já se encontravam completamente deterioradas por volta do 4º dia de experimento, enquanto que as esferas contendo apenas alginato, 1% 0, demonstraram boa resistência mecânica até o final do experimento (41º dia). Entretanto, como o ensaio tem por finalidade avaliar a durabilidade de esferas de alginato inoculadas com microrganismos para fins de tratamento de efluentes, conclui-se, portanto, que as esferas com 1% de alginato não são adequadas para este fim. Desta forma, as análises e discussões de resultados serão realizadas apenas para as esferas contendo 3 e 5% de alginato e suas respectivas proporções de lodo.

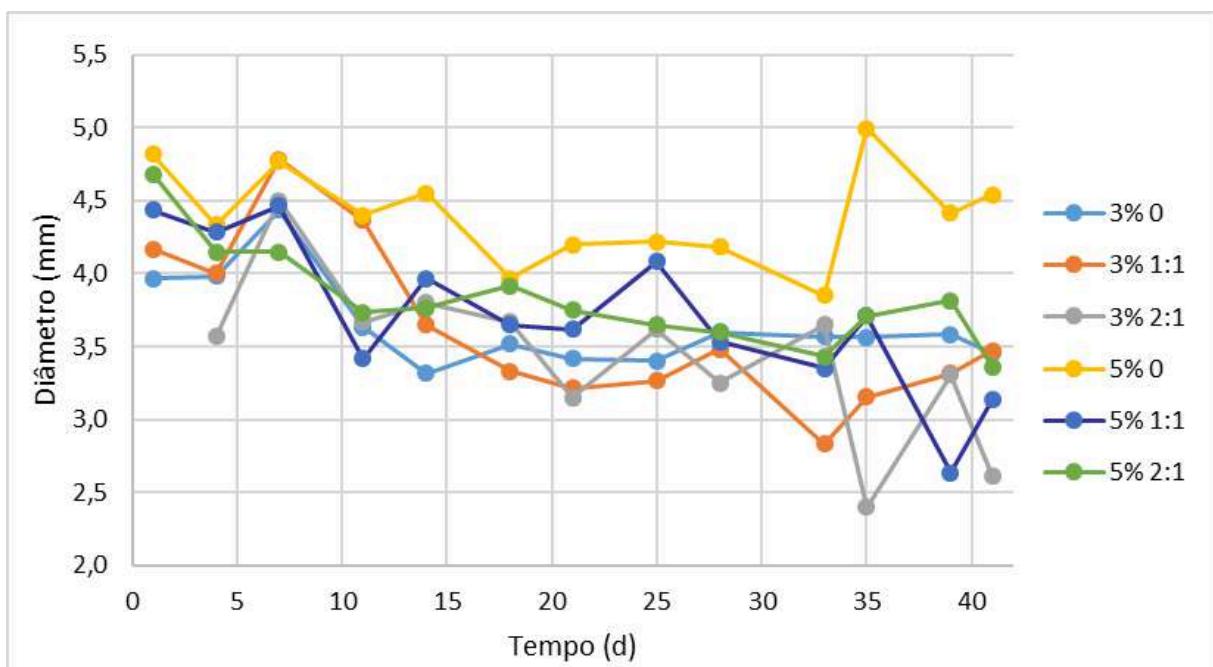
5.2.1. Diâmetro

Os resultados das análises de diâmetro das esferas durante todo o período do experimento encontram-se dispostos na Figura 5.2.

Com exceção das esferas contendo apenas alginato, 5% 0, que mostraram-se levemente maiores, as demais condições avaliadas apresentaram dimensões, entre 3-5 mm,

aproximadamente semelhantes durante os 41 dias de análises. Os diâmetros médios das esferas confeccionadas estão de acordo com os resultados obtidos por Bustos-Terrones *et al.* (2020), Solé e Matamoros (2016) e Banerjee *et al.* (2019), ao utilizarem alginato como matriz polimérica, em concentrações de 1,5 a 4,5%, para imobilização de microrganismos e encontraram esferas na faixa de 2-5 mm de diâmetro.

Figura 5.2 - Diâmetro das esferas ao longo do tempo.



* Valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se dispostos nos quadros A.1 e A.2 do apêndice A.

Fonte: Elaboração própria.

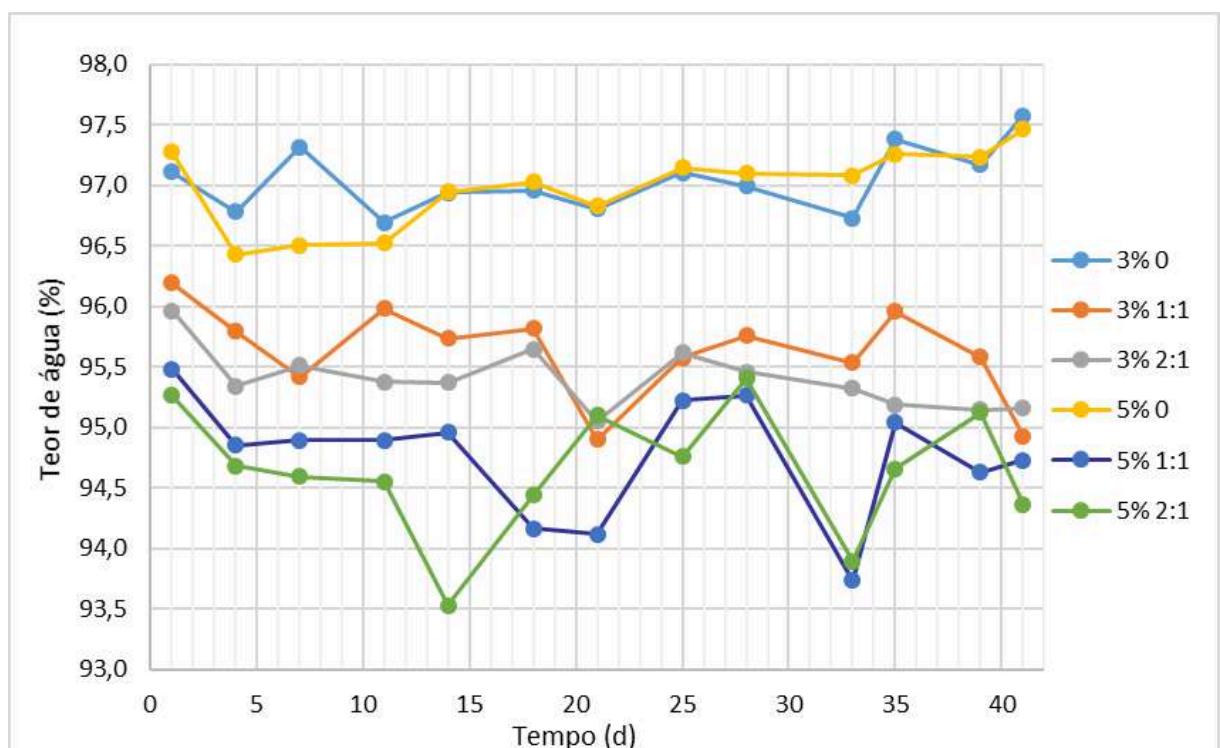
Quanto à variação ao longo do tempo, as amostras de 3% 0, 3% 1:1, 3% 2:1, 5% 1:1, e 5% 2:1 exibiram uma pequena tendência de diminuição de diâmetro, de aproximadamente 4-5 mm no início do experimento para em torno de 3-4 mm ao final dos 41 dias. Não foram encontrados na literatura dados sobre o acompanhamento da variação no diâmetro das esferas por períodos de tempo equivalentes ao realizado neste experimento. Em seu estudo, Cruz *et al.* (2013) identificaram que esferas de alginato, contendo ou não culturas de microalgas imobilizadas, não sofreram alterações significativas nas suas dimensões após um período de 96 h (4 dias), sob agitação de 150 rpm, em água estéril. No entanto, como o presente estudo realizou o monitoramento do diâmetro das esferas por um período consideravelmente maior, é possível que esta redução no tamanho das esferas seja resultante do desgaste sofrido devido

aos choques e colisões, ocasionando a erosão e consequente redução gradativa nas dimensões das esferas.

5.2.2. Teor de água

Ao analisar o conteúdo de água das esferas para as diferentes concentrações de alginato e lodo avaliadas, observou-se que as esferas sem microrganismos (3% 0 e 5% 0) apresentaram teores de água maiores que aquelas produzidas com adição de lodo (Figura 5.3). Isso ocorre porque a biomassa imobilizada tende a se alocar e crescer nos poros do gel de alginato (Li *et al.*, 2022), o que acarreta na redução da porosidade do material e, portanto, do espaço disponível para a entrada de moléculas de água.

Figura 5.3 - Teor de água das esferas ao longo do tempo.



* Valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se dispostos nos quadros A.3 e A.4 do apêndice A.

Fonte: Elaboração própria.

Com relação às esferas confeccionadas com a adição de lodo, as esferas com 3% de alginato, de uma maneira geral, exibiram uma maior fração de água do que as de 5% de alginato. Tais resultados estão em consonância com os estudos de Banerjee *et al.* (2019) e

Martinsen, Storrø e Skjåk-Bræk (1992), nos quais relatam que, conforme eleva-se a concentração de alginato nas esferas ($>3\%$), há uma maior reticulação da matriz polimérica, tornando-a mais densa e resultando em poros de menor dimensão, o que dificulta a transferência de massa entre as esferas e o meio aquoso. Neste sentido, esferas com uma maior concentração de alginato acomodam menores teores de água no seu interior.

As esferas contendo lodo demonstraram uma leve tendência de queda no teor de água ao longo do experimento, ao passo que as esferas de 3% 0 e 5% apresentaram resultados aproximadamente constantes até o 41º dia. É possível que tal redução seja decorrente do crescimento microbiano no interior das esferas, uma vez que estudos na literatura relatam a reprodução da biomassa inoculada e a existência de condições favoráveis à proliferação de microrganismos nos poros das matrizes de hidrogel (Li *et al.*, 2022; Banerjee *et al.*, 2019; Yujian *et al.*, 2006).

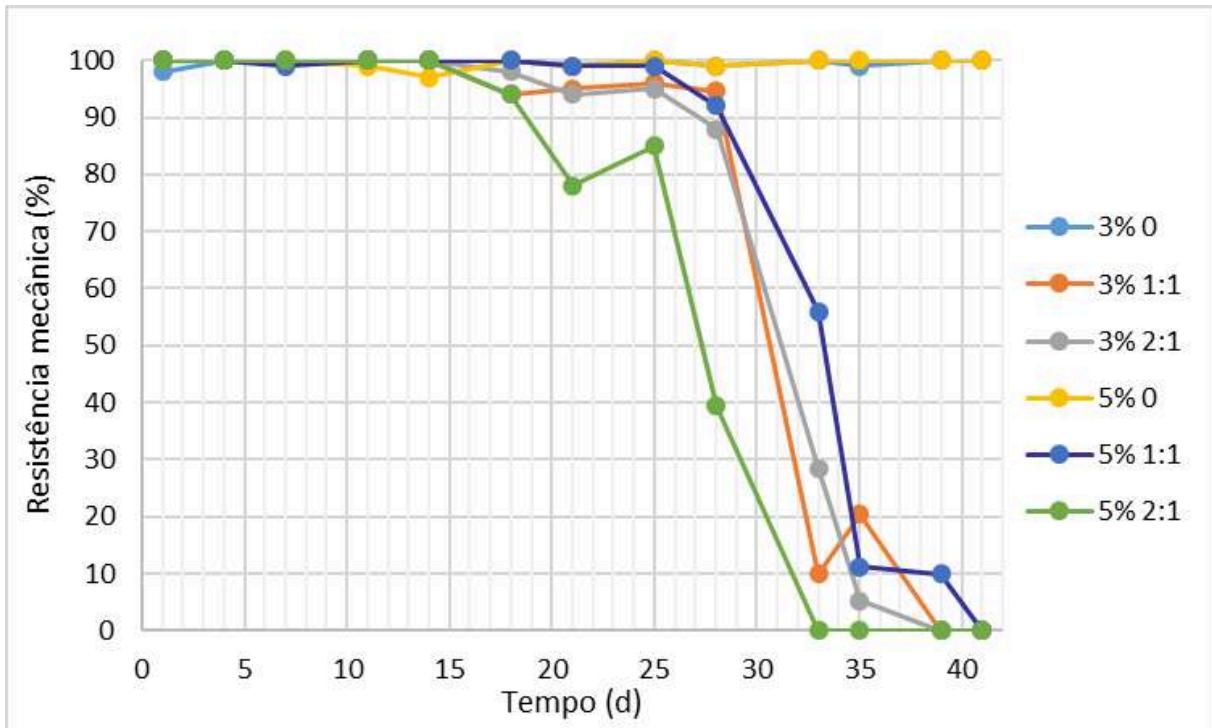
Em relação ao acompanhamento da integridade física das esferas, a análise de teor de água teve como objetivo verificar um possível aumento na porosidade da matriz polimérica, visualizado pelo aumento no conteúdo de água, em decorrência do desgaste do alginato e/ou do vazamento da biomassa para o meio. Para as esferas isentas de microrganismos, foi observado uma leve tendência de aumento no teor de água, sinalizando um acréscimo na porosidade do alginato em decorrência da deterioração causada pelos choques entre as esferas e também, em menor escala, pela dissolução de parte da matriz polimérica no meio aquoso (Bajpai; Sharma, 2004).

No entanto, para as esferas com adição de lodo, ocorreu um pequeno decréscimo no teor de água. Nestes casos, é possível que o aumento na porosidade causado pela perda de alginato e microrganismos para o meio tenha sido suplantado pelo crescimento da biomassa, resultando, ao final, na redução da porosidade do material e, consequentemente, do teor de água das esferas.

5.2.3. Resistência mecânica

Em termos de integridade física, até o 25º dia, aproximadamente, todas esferas avaliadas demonstraram desempenho satisfatório frente aos esforços sofridos nos ensaios de resistência mecânica, mantendo mais de 70% das esferas íntegras ao final das 24 h de teste (Figura 5.4). A partir do 28º dia, no entanto, houve um declínio acentuado na resistência mecânica nas esferas contendo microrganismos imobilizados (3% 1:1, 3% 2:1, 5% 1:1 e 5% 2:1), atingindo-se a completa desintegração das esferas ao final do experimento.

Figura 5.4 - Resistência mecânica das esferas ao longo do tempo.



* Valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se dispostos nos quadros A.5 e A.6 do apêndice A.

Fonte: Elaboração própria.

Em seus estudos, Cruz *et al.* (2013) identificaram que microrganismos naturalmente presentes em efluentes secundários possuem a capacidade de degradar géis de alginato e, portanto, contribuem para a redução significativa da resistência mecânica das esferas. No presente experimento, o lodo utilizado para o preparo das esferas com microrganismos imobilizados foi proveniente do tanque de aeração prolongada de uma ETE, logo, apresentava microbiota típica de efluentes secundários. Vale a pena ressaltar ainda que, como não houve a adição de efluentes ou qualquer outro substrato ao meio, o alginato das esferas era a única fonte de carbono disponível para o crescimento microbiano. Desta forma, provavelmente a redução na resistência mecânica desses sistemas ocorreu, majoritariamente, devido ao consumo do alginato pela própria biomassa inoculada.

Ao avaliar o gráfico (Figura 5.4), observou-se que as esferas de 3% 1:1, 3% 2:1 e 5% 1:1 perderam pouca resistência mecânica até o 25º dia de análises. No entanto, nos 28º e 33º dias, estas esferas sofreram uma perda considerável nas suas resistências mecânicas, saindo de, em média, 96%, 95% e 99% no 25º dia para 10%, 29% e 56%, respectivamente, no 33º dia. Por fim, do 35º dia em diante, seguiram perdendo resistência mecânica até sua completa

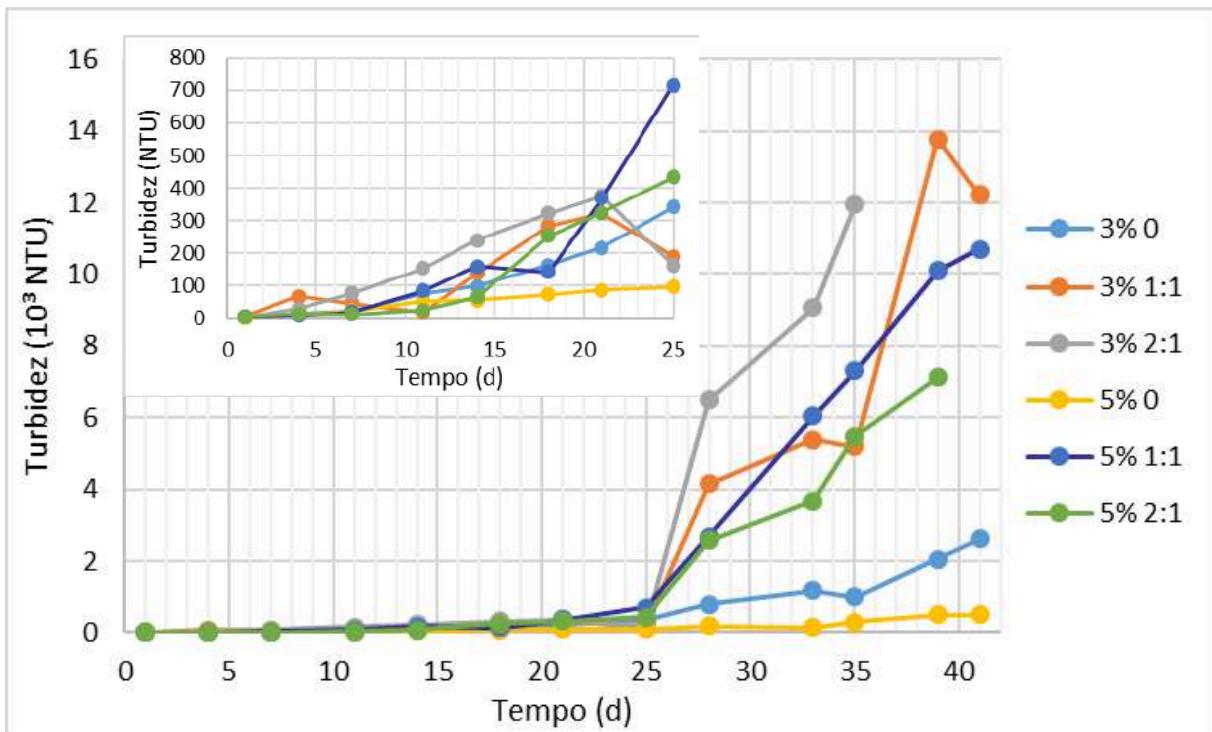
desintegração por volta do 41° dia. Por outro lado, as esferas de 5% 2:1 demonstraram uma perda de resistência mecânica mais intensa e acelerada que as demais, atingindo por volta dos 80% já entre os 21° e 25° dias, chegando aos 39% no 28° dia e rompendo-se completamente ao final das 24 h de ensaio já a partir do 33° dia de análises.

Desta forma, verificou-se que, em termos de resistência mecânica, as esferas de 3% 1:1, 3% 2:1 e 5% 1:1 apresentaram comportamentos aproximadamente similares, com uma tendência de redução bastante semelhante nas suas respectivas resistências mecânicas, enquanto que o sistema 5% 2:1 exibiu decréscimo mais acentuado. É possível que tal comportamento seja decorrente da combinação de elevada concentração de biomassa e grande disponibilidade de alginato como substrato, resultando em um maior crescimento microbiano no interior das esferas de 5% 2:1 e, portanto, a um enfraquecimento mais intenso das ligações cruzadas responsáveis pela força mecânica da matriz polimérica.

5.2.4. Turbidez

A partir dos resultados de turbidez (Figura 5.5), foi possível verificar que, para os sistemas nos quais não houve inoculação de microrganismos nas esferas (3% 0 e 5% 0), o aumento da turbidez ao longo do tempo ocorreu de maneira menos acentuada. Em vista disso, infere-se que o acréscimo da turbidez para os experimentos com a presença de lodo ocorreu devido à liberação de biomassa para o meio. Banerjee *et al.* (2019) e Bustos-Terrones *et al.* (2020) também observaram o aumento da turbidez do meio quando as esferas começaram a se desintegrar e houve a liberação das células imobilizadas.

Figura 5.5 - Turbidez dos reatores ao longo do tempo.



* Para fins de melhor disposição gráfica, os pontos dos dias 39 e 41 do sistema 3% 2:1 não foram plotados no gráfico pois atingiam valores acima de 30.000 NTU, dificultando a visualização dos demais.

** Não foi possível realizar a leitura da amostra referente ao ponto do dia 41 do sistema 5% 2:1 (erro no equipamento).

Fonte: Elaboração própria.

Ao avaliar a evolução da turbidez para os sistemas com microrganismos immobilizados, observou-se que, para as esferas 3% 2:1, o aumento da turbidez ocorreu de maneira mais pronunciada que para as demais, demonstrando uma menor capacidade de conter as células microbianas. Já quanto aos sistemas 3% 1:1 e 5% 1:1, esses apresentaram uma tendência semelhante no aumento da turbidez no decorrer do experimento, ao passo que o sistema 5% 2:1 resultou nos menores valores de turbidez dentre os ensaios com biomassa immobilizada.

É esperado que, quanto maior a concentração de alginato empregada na confecção do gel, menor seja a liberação de microrganismos para o meio, devido ao maior grau de reticulação da matriz polimérica, o que confere maior resistência mecânica e maior integridade física às esferas (Banerjee *et al.*, 2019). Este fato justifica a maior turbidez do sistema 3% 2:1, em comparação com os 3% 1:1 e 5% 1:1, por conterem mais alginato.

No que se refere à menor turbidez do sobrenadante do sistema 5% 2:1, em relação ao 5% 1:1, isso pode ter ocorrido devido à maior concentração de microrganismos no sistema 5% 2:1, que pode ter consumido matéria orgânica suspensa liberada no meio (como alginato e células mortas), responsáveis pela turbidez do sobrenadante.

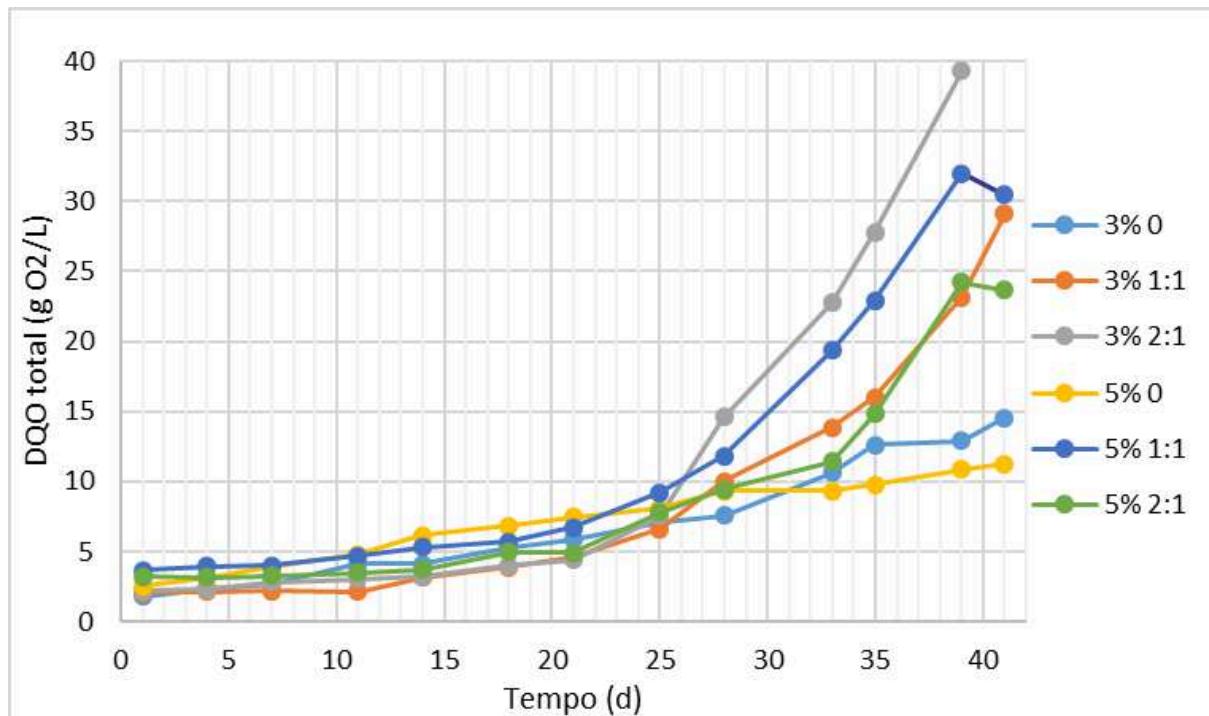
A partir do gráfico (Figura 5.5), observa-se ainda que a turbidez do sistema de 3% 1:1 apresentou um comportamento anômalo ao final do experimento, exibindo elevado crescimento no valor da turbidez entre os 35° (5.185 NTU) e 39° (13.761 NTU) seguido de uma pequena queda do 39° para o 41° dia (12.208 NTU). Vale a pena destacar que, nos últimos dias de experimento, as esferas de 3% 1:1 encontravam-se bastante desgastadas e fragilizadas, de maneira que uma fração considerável da biomassa já havia se desprendido da matriz polimérica e encontrava-se dispersa no meio. Desta forma, é possível que a variação atípica na turbidez do sistema 3% 1:1 observadas entre os dias 35 e 41 seja decorrente de uma grande liberação de microrganismos e alginato das esferas para o meio, levando a um aumento abrupto na turbidez do sobrenadante, seguida de um consumo da matéria orgânica suspensa pelos microrganismos livres no seio do fluido (agora já em grande quantidade).

Por fim, ao avaliar o grau de integridade física e durabilidade das esferas por meio dos resultados de turbidez, tem-se que, até o 25° dia de experimento, a turbidez dos sistemas cresceu de maneira aproximadamente linear, com as esferas sem biomassa apresentando valores de turbidez inferiores àquelas com microrganismos imobilizados. No entanto, do 25° dia em diante, observou-se que as esferas contendo biomassa exibiram uma taxa de aumento de turbidez muito mais acentuada do que nos dias anteriores. Essa mudança abrupta no perfil de crescimento da turbidez, somada aos resultados das análises de resistência mecânica, indica que, a partir do 25° dia de experimento, as esferas sofreram alterações significativas nas suas estruturas poliméricas, com perdas consideráveis de integridade física e resistência mecânica.

5.2.5. Demanda química de oxigênio (DQO)

Os resultados das análises de DQO total do sobrenadante dos sistemas permitem avaliar, de maneira indireta, porém quantitativa, o desgaste sofrido pelas esferas e a consequente liberação de alginato e biomassa para o meio. Conforme pode ser visualizado na Figura 5.6, no decorrer do experimento, houve um aumento na DQO total do meio para todas as condições de concentração de alginato e proporção lodo:alginato avaliadas, evidenciando a deterioração das esferas com o passar do tempo e a liberação de matéria orgânica para o meio.

Figura 5.6 - DQO total dos reatores ao longo do tempo.



* Para fins de melhor disposição gráfica, a DQO total do dia 41 do sistema 3% 2:1 (DQO total = 80,12 g O₂/L) não foi plotado no gráfico pois dificultava a visualização dos demais.

** Valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se dispostos nos quadros A.7 e A.8 do apêndice A.

Fonte: Elaboração própria.

A partir dos resultados de DQO total, foi verificado que, até o 25º dia de experimentos, todas esferas, com e sem microrganismos inoculados, apresentaram acréscimos de DQO total bastante semelhantes. No entanto, a partir do 28º dia, o aumento na concentração de matéria orgânica livre nos sistemas com biomassa imobilizada foi mais acentuado do que para as esferas sem microrganismos. Tais resultados sinalizam que a presença de microrganismos acarreta em um maior desgaste das esferas, resultando em uma maior concentração de matéria orgânica no sobrenadante do sistema.

Isso ocorre porque, nas esferas com biomassa imobilizada, além da contribuição para o aumento da DQO total do sistema causado pela liberação de alginato e células microbianas para o meio devido ao desgaste natural pelo atrito e choque entre as esferas, os microrganismos naturalmente ocorrentes em efluentes secundários, como é o caso do lodo utilizado neste experimento, possuem a capacidade de degradar geis de alginato (Cruz *et al.*, 2013). Neste contexto, a biomassa inoculada atua promovendo a ruptura das ligações cruzadas

das cadeias poliméricas que compõem as esferas, ocasionando o enfraquecimento da sua estrutura e, portanto, em uma liberação ainda mais acentuada de alginato e células microbianas para o meio, o que resulta em maiores valores de DQO total no sobrenadante destes sistemas, quando em comparação com as esferas sem microrganismos.

Em se tratando das esferas confeccionadas com a adição de lodo, a partir do 28º dia de análises, os sistemas de 3% 2:1 e 5% 1:1 apresentaram valores de DQO total médios superiores aos das condições de 3% 1:1 e 5% 2:1, evidenciando um maior grau deterioração de suas esferas.

Adicionalmente, a partir do gráfico (Figura 5.6), observa-se que os sistemas de 5% 1:1 e 5% 2:1 apresentaram uma queda no valor da DQO total do sobrenadante entre os dias 39 e 41, ao passo que para as esferas de 3% 1:1 e 3% 2:1 a DQO total aumentou continuamente. Uma possível explicação para estes resultados é que, devido à menor concentração de alginato nas esferas com 3%, estas já se encontravam bastante deterioradas nos dias finais de experimento, de maneira que apresentaram uma liberação mais acentuada de microrganismos e alginato para o meio. Já as esferas confeccionadas com 5% de alginato, por possuírem uma matriz polimérica mais densa, sofreram um desgaste menos intenso nesse intervalo de tempo (quando em comparação com as respectivas taxas de desgaste que vinham sofrendo em dias anteriores), de maneira que os microrganismos presentes no sistema foram capazes de promover um consumo do material orgânico disponível no sobrenadante em taxas maiores do que ocorreu a liberação de alginato e biomassa para o meio, o que resultou na redução do valor de DQO total destes sistemas.

Os resultados das análises sugerem que tanto a concentração de alginato quanto a proporção lodo:alginato empregadas em cada sistema exerceram influência nos valores de DQO total obtidos e, portanto, contribuem para a resistência e integridade das esferas. Desta forma, realizou-se uma análise estatística destes dados (Seção 5.3) para uma melhor compreensão dos fenômenos e variáveis envolvidos.

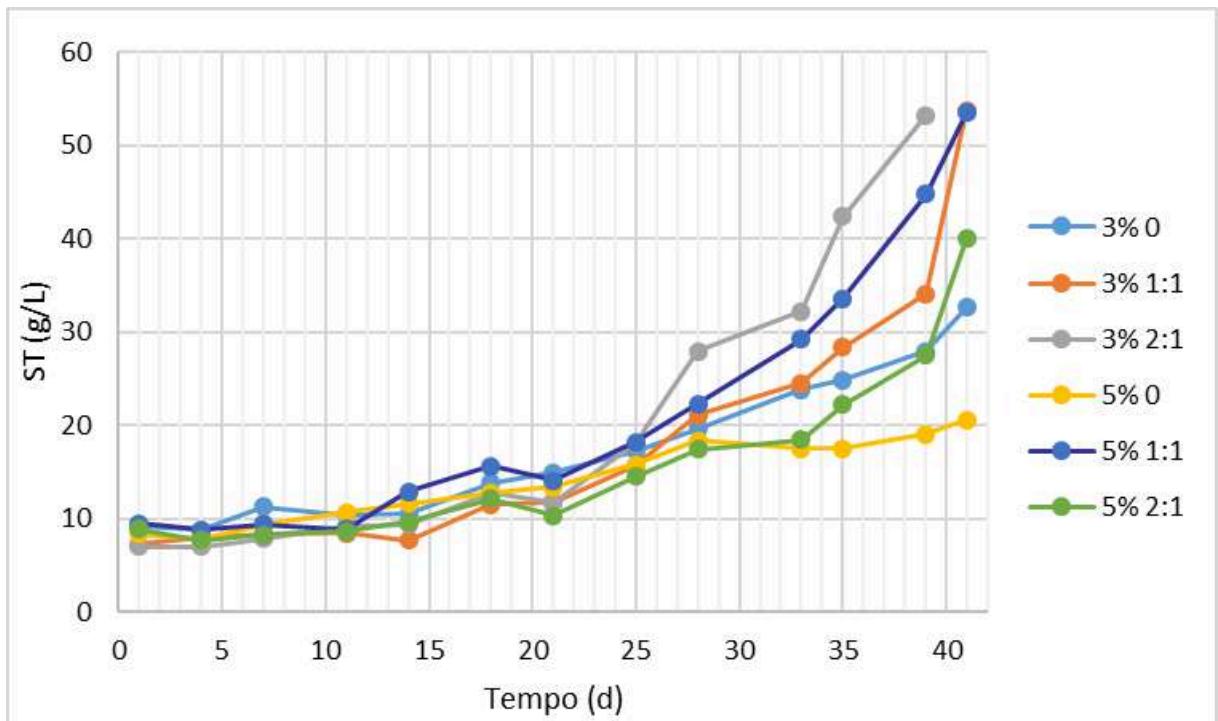
5.2.6. Sólidos totais, fixos e voláteis

De maneira bastante similar à DQO, os resultados das análises de sólidos totais também demonstram que, para todos os sistemas avaliados, houve um aumento na concentração de sólidos presentes no meio ao longo do tempo (figura 5.7). Tais resultados estão em acordo com os obtidos por Solé e Matamoros (2006), que também observaram o

aumento na concentração de SST em seus reatores contendo esferas de alginato, com ou sem microalgas inoculadas, num período de 10 dias.

Os resultados das análises de STV e STF encontram-se dispostos nas Figuras 5.8 e 5.9 e foram divididos quanto à concentração de alginato nas esferas apenas por questões de visualização nos gráficos.

Figura 5.7 - ST dos reatores ao longo do tempo.

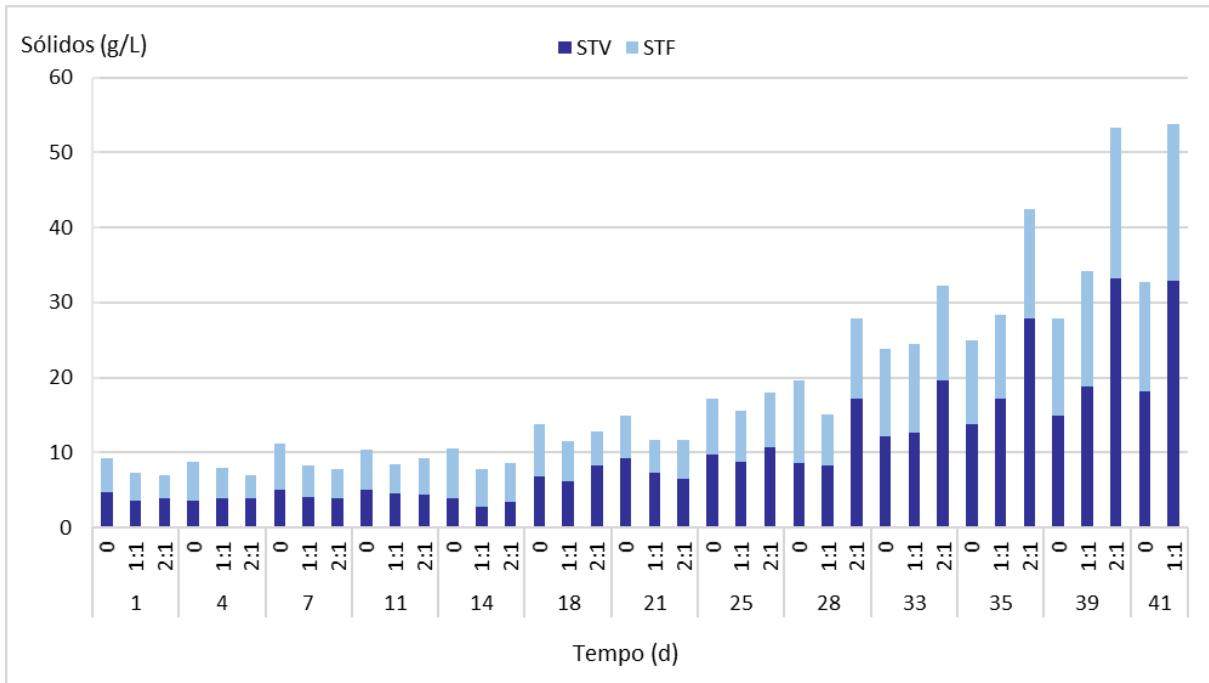


* Para fins de melhor disposição gráfica, os ST do dia 41 do sistema 3% 2:1 (ST=118,01 g/L) não foi plotado no gráfico pois dificultava a visualização dos demais.

** Valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se dispostos nos quadros A.9 e A.10 do apêndice A.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 5.8 - ST, STV e STF dos reatores com 3% de alginato ao longo do tempo.

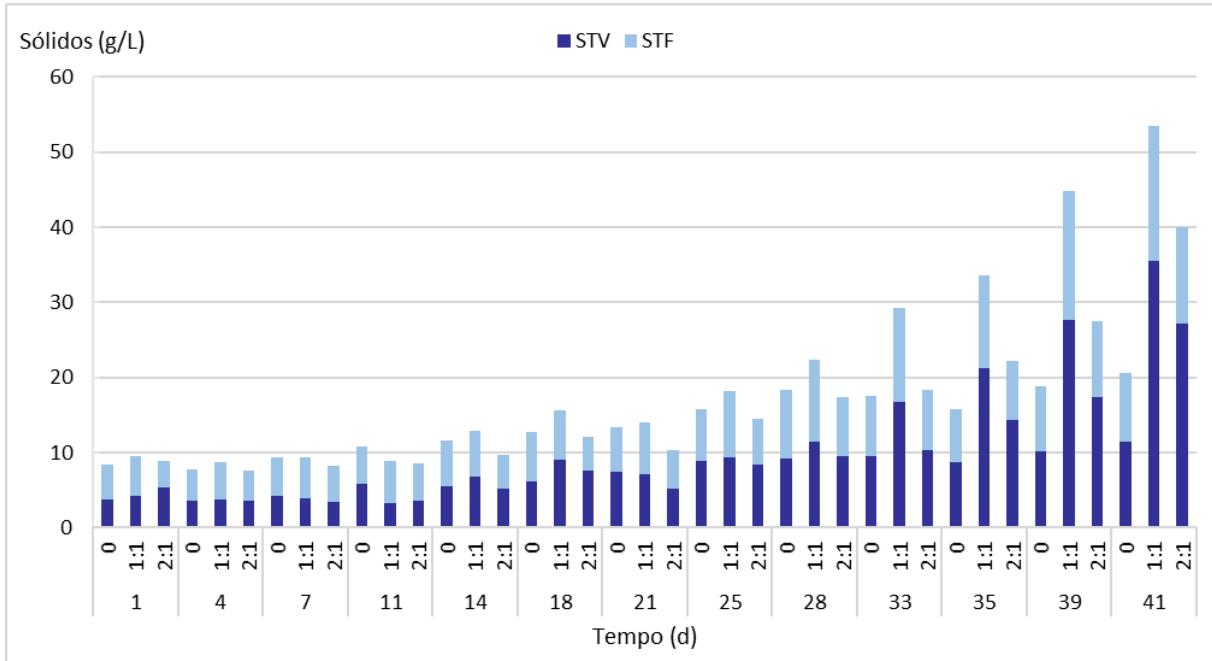


* Para fins de melhor disposição gráfica, o resultado das análises de sólidos do dia 41 para o sistema de 3% 2:1 (ST=118,01 g/L, STV=75,79 g/L e STF=42,22 g/L) não foi plotado no gráfico pois dificultava a visualização dos demais.

** Valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se dispostos nos quadros A.9, A.10, A.11, A.12, A.13 e A.14 do apêndice A.

Fonte: Elaboração própria.

Figura 5.9 - ST, STV e STF dos reatores com 5% de alginato ao longo do tempo.



* Valores médios e respectivos desvios-padrão encontram-se dispostos nos quadros A.9, A.10, A.11, A.12, A.13 e A.14 do apêndice A.

Fonte: Elaboração própria

A partir das informações das Figuras 5.8 e 5.9, que dividem os sólidos totais em termos de sólidos totais fixos e sólidos totais voláteis, verifica-se que, principalmente a partir do 18º dia, os sólidos presentes em todos os sistemas apresenta grande quantidade de material orgânico, vide a maior fração de STV nas amostras. Tais resultados corroboram com os de DQO total, indicando que a maior parte da turbidez observada nos sistemas deve-se à liberação de biomassa e alginato das esferas e, portanto, ao desgaste das esferas.

Em se tratando das esferas contendo biomassa inoculada, apesar de no 41º dia as esferas de 3% 1:1 e 5% 1:1 atingirem os mesmos valores de ST, entre os 33º e 39º dias, as esferas de 3% 2:1 e 5% 1:1 apresentaram maiores valores de ST do que os sistemas de 3% 1:1 e 5% 2:1. Tais resultados evidenciam o desgaste mais acelerado das esferas de 3% 2:1 e 5% 1:1, o que também corrobora com os resultados obtidos nas análises de DQO total.

Na seção 5.3, com auxílio de ferramentas estatísticas, foi realizada uma análise mais aprofundada do efeito da concentração de alginato e da proporção lodo:alginato na concentração de sólidos totais para as esferas com biomassa inoculada, visando um melhor entendimento das variáveis envolvidas na resistência e durabilidade das esferas.

5.3. EFEITO DAS CONCENTRAÇÕES DE LODO E ALGINATO

Baseado nos resultados obtidos nas análises de monitoramento dos reatores, foi possível identificar que as esferas contendo biomassa imobilizada, que são o principal foco deste trabalho, apresentaram uma durabilidade média de 25 a 28 dias. Após este período, foi verificada uma perda expressiva na integridade das esferas, evidenciado pelo aumento acentuado nos valores de DQO total, sólidos totais e turbidez do sobrenadante dos reatores, bem como pela piora no desempenho nos ensaios de resistência mecânica.

Entretanto, apenas pela simples comparação dos resultados destas análises, não foi possível definir, com exatidão, qual das condições estudadas resultou em esferas com maiores durabilidade e resistência mecânica. Neste sentido, foi realizada uma análise estatística dos resultados obtidos para as análises de DQO total e sólidos totais visando uma melhor interpretação dos dados, bem como compreender a influência das concentrações de alginato e lodo na integridade e durabilidade das esferas com biomassa inoculada e definir a condição de imobilização mais adequada. Os resultados destes ensaios para as esferas de 3% 1:1, 3% 2:1, 5% 1:1, 5% 2:1 foram comparados por meio de uma ANOVA de dois fatores, empregando-se o teste de Fisher como teste de média *a posteriori*, com 5% de significância.

Optou-se por realizar a análise estatística apenas dos dados de DQO total e sólidos totais devido ao seu caráter mais quantitativo e por possuírem uma metodologia de análise padronizada. Já as análises de diâmetro, teor de água e resistência mecânica, apesar de fornecerem dados de grande valor para o acompanhamento do desgaste das esferas, tratam-se de ensaios mais empíricos e de compreensão mais qualitativa. A aferição da turbidez da água dos sistemas foi feita apenas para uma única amostragem de cada dia de análise, o que impossibilitou a análise estatística dos dados pela inexistência de réplicas analíticas.

Conforme dissertado acima, após o 25º dia de análise, aproximadamente, as esferas com biomassa apresentaram uma perda acentuada da sua integridade física, evidenciada pelo aumento expressivo nos valores de DQO total, sólidos totais e turbidez dos sistemas. Dado que, no contexto de um tratamento biológico de efluentes, espera-se que os suportes sejam capazes de manter a biomassa imobilizada e evitar a dispersão dos microrganismos no meio, a análise estatística foi realizada para os dados do 25º dia de análises, considerando-se este período de tempo a vida útil das esferas.

Foram calculadas as ANOVAS, a 5% de significância, para as análises de DQO total e sólidos totais considerando-se os resultados obtidos entre as quatro condições estudadas (3% 1:1, 3% 2:1, 5% 1:1, 5% 2:1) para o 25º dia de análise. Para cada ANOVA tem-se que foram

avaliados dois fatores (concentração de alginato e proporção lodo:alginato), cada um com dois níveis (3% e 5%; 1:1 e 2:1, respectivamente) e como variável resposta o resultado da respectiva análise (DQO total ou sólidos totais). Os resultados encontram-se dispostos nas tabelas 5.1 e 5.2

Tabela 5.1 - Resultados da ANOVA e do teste de média a posteriori para a variável DQO total.

Fator	Valor p
Alginato	<0,0001; significativo
Lodo	0,220; não significativo
Alginato*Lodo	<0,0001; significativo
Amostra	DQO total (g O₂/L)¹
3% 1:1	6,59 ^a
3% 2:1	7,60 ^b
5% 1:1	9,25 ^c
5% 2:1	7,79 ^b

¹ Os índices ao lado dos valores indicam os resultados do teste de média *a posteriori*. Médias indicadas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Fisher ($\alpha=5\%$)

Fonte: Elaboração própria.

Tabela 5.2 - Resultados da ANOVA e do teste de média *a posteriori* para a variável ST.

Fator	Valor p
Alginato	0,031; significativo
Lodo	0,0008; significativo
Alginato*Lodo	<0,0001; significativo
Amostra	ST (g/L) ¹
3% 1:1	15,63 ^b
3% 2:1	18,04 ^c
5% 1:1	18,20 ^c
5% 2:1	14,53 ^a

¹ Os índices ao lado dos valores indicam os resultados do teste de média *a posteriori*. Médias indicadas pela mesma letra não diferem estatisticamente entre si pelo teste de Fisher ($\alpha=5\%$).

Fonte: Elaboração própria.

A partir dos resultados das ANOVAS, tem-se que, no que diz respeito ao aumento na DQO total do sistema, a variável concentração de alginato foi um fator significativo, mas a variável proporção lodo:alginato não. Já para os sólidos totais, tem-se que ambos fatores demonstram-se significativos. Entretanto, para ambas análises (DQO total e ST), o efeito da interação entre os fatores concentração de alginato e proporção lodo:alginato foi significativo, de maneira que a comparação dos resultados deve ser feita sempre entre as quatro condições avaliadas neste estudo. Prosseguiu-se, então, com o teste de Fisher como teste de média *a posteriori* para a identificação de quais valores diferem significativamente entre si. O resultado do teste de média *a posteriori* encontra-se nas Tabelas 5.1 e 5.2, nas quais, para cada análise, valores significativamente diferentes foram assinalados com letras diferentes.

De acordo com os resultados da ANOVA e do teste de média, em se tratando da DQO total, as esferas de 3% 1:1 apresentaram menor liberação de material orgânico para o meio e, portanto, um menor desgaste em comparação com as demais. Já em relação a análise de sólidos totais, as esferas de 5% 2:1 apresentaram um desempenho mais satisfatório.

Somando-se os resultados da análise estatística aos das demais análises anteriormente explicitadas (teor de água, diâmetro, resistência e turbidez) (Tabela 5.3), tem-se que as esferas confeccionadas empregando-se 3% de alginato e 1:1 de lodo:alginato apresentaram melhores resultados, mostrando-se as mais adequadas para a aplicação em sistemas de tratamento

biológico de efluentes. Apesar de apresentarem um desempenho inferior na análises de sólidos totais quando comparada com a condição de 5% 2:1, as esferas de 3% 1:1 apresentaram uma melhor resistência mecânica ao 25º dia, menor turbidez, menor diâmetro (que acarreta em uma maior área superficial) e maior teor de água (o que favorece as transferências de massa entre o interior e o exterior das esferas).

Tabela 5.3 - Comparaçao entre as esferas de 3% 1:1 e 5% 2:1.

Análise (no 25º dia)	3% 1:1	5% 2:1
DQO total (g O ₂ /L)	6,59	7,79
Sólidos totais (g/L)	15,63	14,53
Turbidez (NTU)	190,6	434,3
Resistência mecânica (%)	96	85
Teor de água (%)	95,58	94,76
Diâmetro (mm)	3,27	3,65

Fonte: Elaboração própria.

6. CONCLUSÃO

A partir da metodologia acima descrita, empregando-se o método da gelificação ionotrópica, foi possível realizar a imobilização de microrganismos provenientes de lodo de esgoto em esferas de alginato, as quais apresentaram formato e tamanho aproximadamente regulares.

Em se tratando do efeito da biomassa imobilizada na estabilidade dos géis de alginato, foi observado que a presença de microrganismos inoculados acarretou em uma redução da resistência mecânica e da durabilidade das esferas. As esferas de 3% 0 e 5% 0 apresentaram resultados promissores de resistência mecânica e mantiveram-se íntegras mesmo ao final dos 41 dias de ensaio, enquanto que as esferas com lodo de esgoto exibiram sinais de um desgaste acentuado a partir do 25º dia.

A concentração de 1% de alginato demonstrou-se inapropriada para a imobilização de microrganismos para a aplicação em reatores de leito móvel de tratamento biológico de efluentes, uma vez que as esferas obtidas com a presença de biomassa desintegraram-se completamente por volta do 4º dia de experimentos.

As esferas de 3% 1:1, 3% 2:1, 5% 1:1 e 5% 2:1 apresentaram uma durabilidade bastante similar, com resistência mecânica acima de 70% até o 25º dia. Após 25 dias, as esferas sofreram um processo de desgaste mais pronunciado, deteriorando-se integralmente até o 41º dia.

Por fim, com base nos resultados das análises de monitoramento dos reatores, e considerando uma durabilidade média de 25 dias, concluiu-se que as esferas de 3% 1:1 mostraram-se como as mais adequadas para o emprego de sistemas de tratamento biológico de efluentes.

6.1. Perspectivas futuras

O presente trabalho consistiu, de uma maneira simplificada, em um estudo exploratório com o objetivo de avaliar os efeitos das concentrações de alginato e lodo em parâmetros como resistência mecânica e durabilidade das esferas de alginato e identificar, dentre as condições avaliadas, qual apresenta-se como a mais adequada para a aplicação em um sistema de tratamento biológico de efluentes.

Neste sentido, sugere-se que, em trabalhos futuros, as esferas de 3% 1:1, indicadas neste estudo como a melhor condição dentre as avaliadas, sejam empregadas em um sistema

de tratamento biológico aeróbio de efluentes, em escala laboratorial, visando avaliar seu desempenho quanto a capacidade de degradação de poluentes.

7. REFERÊNCIAS

- AHAMMAD, S. Z.; GRAHAM, D. W.; DOLFING, J. Wastewater Treatment: Biological. In: FATH, B. D.; JØRGENSEN, S. E.; COLE, M. **Managing Water Resources and Hydrological Systems**. 2020. cap. 55, p. 561-574.
- AHMED, M. E.; AL-DHAFEERI, A.; MYDLARCZYK, A. Predominance of Attached Versus Suspended Growth in a Mixed-Growth, Continuous-Flow Biological Reactor Treating Primary-Treated Petrochemical Wastewater. **Arabian Journal for Science and Engineering**, v. 44, p. 4111–4117, 4 jun. 2018.
- APHA – AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, 2017, “**Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.**”, 23^a ed, American Water Works Association, Water Environment Federation, Washington, D.C..
- AZIZI, S.; VALIPOUR, A.; SITHEBE, T. Evaluation of Different Wastewater Treatment Processes and Development of a Modified Attached Growth Bioreactor as a Decentralized Approach for Small Communities. **The ScientificWorld Journal**, v. 2013, 12 nov. 2013.
- BANERJEE, S. *et al.* Effect of alginate concentration in wastewater nutrient removal using alginate-immobilized microalgae beads: Uptake kinetics and adsorption studies. **Biochemical Engineering Journal**, v. 149, 15 set. 2019.
- BAJPAI, S.K.; SHARMA, S. Investigation of swelling/degradation behaviour of alginate beads crosslinked with Ca²⁺ and Ba²⁺ ions. **Reactive and Functional Polymers**, v. 59, ed. 2, p. 129-140, mai. 2004.
- BASSIN, J. P. *et al.* Effect of increasing organic loading rates on the performance of moving-bed biofilm reactors filled with different support media: Assessing the activity of suspended and attached biomass fractions. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 100, p. 131-141, mar 2016.

BLANDINO, A.; MACÍAS, M.; CANTERO, D. Formation of Calcium Alginate Gel Capsules: Influence of Sodium Alginate and CaC12 Concentration on Gelation Kinetics. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 88, ed. 6, p. 686-689, 1999.

BRASIL. [Constituição (1988)]. Constituição da República Federativa do Brasil de 1988. Brasília, DF: Senado Federal, 1988.

BRASIL. Lei nº. 9.433, em 8 de janeiro de 1997. Institui a Política Nacional de Recursos Hídricos, cria o Sistema Nacional de Gerenciamento de Recursos Hídricos, regulamenta o inciso XIX do art. 21 da Constituição Federal, e altera o art. 1º da Lei nº. 8.001, de 13 de março de 1990, que modificou a Lei nº. 7.990, de 28 de dezembro de 1989. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 9 de janeiro de 1997.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. *Resolução nº 430 de 13 de maio de 2011*. Brasília, DF, 2011.

BUSTOS-TERRONES, Y.A. *et al.* Kinetics of a fixed bed reactor with immobilized microorganisms for the removal of organic matter and phosphorous. **Water Environment Research**, v. 92, ed. 11, p. 1956-1965, nov. 2020.

BUSTOS-TERRONES, Y.A. *et al.* Enhanced biological wastewater treatment using sodium alginate-immobilized microorganisms in a fluidized bed reactor. **Water Science and Engineering**, v. 15, ed. 2, p. 125-133, jun. 2022.

CHEREMISINOFF, N. P. **An Overview of Water and Waste- Water Treatment. In: HANDBOOK of Water and Wastewater Treatment Technologies**: Butterworth-Heinemann, 2002. cap. 1

CHING, S. H.; BANSAL, N.; BHANDARI, B. Alginate gel particles—A review of production techniques and physical properties. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 57, n. 6, p. 1133-1152, 13 fevereiro 2017.

COVARRUBIAS, S.A. *et al.* Alginate beads provide a beneficial physical barrier against native microorganisms in wastewater treated with immobilized bacteria and microalgae. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 93, p. 2669–2680, mar. 2012.

CRUZ, I. *et al.* Biological deterioration of alginate beads containing immobilized microalgae and bacteria during tertiary wastewater treatment. **Applied Microbiology and Biotechnology**, v. 97, p. 9847–9858, nov. 2013.

DANG, H.; LOVELL, C. Microbial Surface Colonization and Biofilm Development in Marine Environments. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 80, n. 1, p. 91-138, 23 dez. 2015.

DONG, Y.; ZHANG, Y.; TU, B. Immobilization of ammonia-oxidizing bacteria by polyvinyl alcohol and sodium alginate. **Brazilian Journal of Microbiology**, v. 48, ed. 3, p. 515-521, jul-set 2017.

EBRAHIMI, A.; NAJAFPOUR, G. D. Biological Treatment Processes: Suspended Growth vs. Attached Growth. **Iranica Journal of Energy & Environment**, v. 7, p. 114-123, 2016.

FU, S. *et al.* Relevance of Rheological Properties of Sodium Alginate in Solution to Calcium Alginate Gel Properties. **AAPS PharmSciTech**, v. 12, p. 453–460, 2011.

GUO, Q. *et al.* Application of Chlorella pyrenoidosa embedded biochar beads for water treatment. **Journal of Water Process Engineering**, v. 40, abr. 2021.

HU, B. *et al.* The effect of shock loads on SAF bioreactors for sewage treatment works. **Chemical Engineering Journal**, v. 166, ed. 1, p. 73-80, 1 jan. 2011.

HU, C. *et al.* Ions-induced gelation of alginate: Mechanisms and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 177, p. 578-588, 30 abr. 2021.

JANA, S. *et al.* Interpenetrating hydrogels of O-carboxymethyl Tamarind gum and alginate for monitoring delivery of acyclovir. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 92, p. 1034-1039, nov. 2016.

KIRAN, M. G.; PAKSHIRAJAN, K.; DAS, G. Heavy metal removal from aqueous solution using sodium alginate immobilized sulfate reducing bacteria: Mechanism and process optimization. **Journal of Environmental Management**, v. 218, p. 486-496, 15 jul. 2018.

LAU, A. O.; STROM, P. F.; JENKINS, D. The Competitive Growth of Floc-Forming and Filamentous Bacteria: A Model for Activated Sludge Bulking. **Journal (Water Pollution Control Federation)**, v. 56, n. 1, p. 52-61, jan 1984.

LI, L. *et al.* Study on the efficacy of sodium alginate gel particles immobilized microorganism SBBR for wastewater treatment. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, ed. 2, abr. 2022.

LI, Y.H.; TIAN, X. Quorum Sensing and Bacterial Social Interactions in Biofilms. **Sensors**, v. 12, ed. 3, p. 2519-2538, 2012.

LIU, X. D. *et al.* Characterization of structure and diffusion behaviour of Ca-alginate beads prepared with external or internal calcium sources. **Journal of Microencapsulation**, v. 19, n. 6, p. 775-782, 2002.

LIU, K. *et al.* Immobilization of Chlorella sorokiniana GXNN 01 in alginate for removal of N and P from synthetic wastewater. **Bioresource Technology**, v. 114, p. 26-32, jun. 2012.

MACHINENI, L. Review on biological wastewater treatment and resources recovery: attached and suspended growth systems. **Water Science & Technology**, v. 80, ed. 11, p. 2013-2026, 1 dez. 2019.

MARINHO, C. P. S. A.; CAZETTA, M. L.; HONORATO, T. L. Imobilização celular da levedura termotolerante Pichia kudriavzevii SD5 em alginato de cálcio para descoloração do azo corante Vermelho Congo. **MAGISTRA**, v. 30, p. 368–375, 2020.

MARTINSEN, A.; STORRØ, I.; SKJÅRK-BRAEK, G. Alginate as immobilization material: III. Diffusional properties. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 39, ed. 2, p. 186-194, 20 jan. 1992.

METCALF, L.; EDDY, H. P. **Tratamento de efluentes e recuperação de recursos.** 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2016.

MÜLLER, J. M.; SANTOS, R. L.; BRIGIDO, R. V. Produção de Alginato por Microrganismos. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 21, n. 4, p. 305-310, 2011.

OSORIO, F.; TORRES, J. C. Biogas purification from anaerobic digestion in a wastewater treatment plant for biofuel production. **Renewable Energy**, v. 34, ed. 10, p. 2164-2171, out 2009.

PANG, Y. *et al.* Cr(VI) reduction by *Pseudomonas aeruginosa* immobilized in a polyvinyl alcohol/sodium alginate matrix containing multi-walled carbon nanotubes. **Bioresource Technology**, v. 102, ed. 22, nov. 2011

QUAN, L.M. *et al.* Reject water treatment by improvement of whole cell anammox entrapment using polyvinyl alcohol/alginate gel. **Biodegradation**, v. 22, ed. 6, p. 1155-1167, nov. 2011.

QUONG, D. *et al.* External versus internal source of calcium during the gelation of alginate beads for DNA encapsulation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 57, p. 438-446, 20 fev. 1998.

RHIM, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **LWT - Food Science and Technology**, v. 37, ed. 3, p. 323-330, mai 2004.

SACHAN, N. K. *et al.* Sodium alginate: the wonder polymer for controlled drug delivery. **Journal of Pharmacy Research**, v. 2, ed. 7, p. 1191-1199, ago 2009.

SAM, S. P.; ADNAN, R.; NG, S. L. Statistical optimization of immobilization of activated sludge in PVA/alginate cryogel beads using response surface methodology for p-nitrophenol biodegradation. **Journal of Water Process Engineering**, v. 39, fev 2021.

SANTOS, J.S.; SILVA, V.R. **Avaliação do desempenho e estabilidade de um sistema de lodo granular aeróbio com adição de diferentes concentrações de fenol.** Orientador: João Paulo Bassin e Alan Douglas Lopes dos Santos Nunes. 2023. 69 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Químico Industrial e Engenheiro Químico) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2023.

SEHAR, S.; NAZ, I. Role of the Biofilms in Wastewater Treatment. In: DHANASEKARAN , D.; THAJUDDIN, N. **Microbial Biofilms - Importance and Applications.** 2016. cap. 7, p. 121-144.

SERGIO, A.M.D.; BUSTOS, T.Y. Biodegradation of wastewater pollutants by activated sludge encapsulated inside calcium-alginate beads in a tubular packed bed reactor. **Biodegradation**, v. 20, p. 709–715, set. 2009.

SHAHOT, K. *et al.* Review on Biofilm Processes for Wastewater Treatment. **Life Science Journal**, v. 11, p. 1-13, 2014.

SOLÉ, A.; MATAMOROS, V. Removal of endocrine disrupting compounds from wastewater by microalgae co-immobilized in alginate beads. **Chemosphere**, v. 164, p. 516-523, dez 2016.

SOWINSKA, A.; MAKOWSKA, M. Suspended and immobilized biomass in individual wastewater treatment systems SBR and SBBR. **Desalination and Water Treatment**, v. 57, ed. 50, p. 23610-23621, 25 jan. 2016.

THANKAM, F.G.; MUTHU, J. Alginate based hybrid copolymer hydrogels—Influence of pore morphology on cell–material interaction. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 235-244, 4 nov. 2014.

VON SPERLING, M.. **Biological Wastewater Treatment Series: Wastewater Characteristics, Treatment and Disposal – Volume 1**, 1^a ed. IWA Publishing, Londres. 2007.

XU, X. *et al.* Treatment of high-strength ammonium wastewater by polyvinyl alcohol–sodium alginate immobilization of activated sludge. **Process Biochemistry**, v. 63, p. 214-220, dez. 2017.

YU, X. *et al.* Immobilized-microbial bioaugmentation protects aerobic denitrification from heavy metal shock in an activated-sludge reactor. **Bioresource Technology**, v. 307, jul. 2020.

YUJIAN, W. *et al.* Immobilization of Acidithiobacillus ferrooxidans with complex of PVA and sodium alginate. **Polymer Degradation and Stability**, v. 91, ed. 10, p. 2408-2414, out. 2006.

ZHANG, J. *et al.* Characterization of Montmorillonite/Tamarind Gum/ Sodium Alginate Composite Gel Beads. **Journal of Composite Materials**, v. 45, ed. 3, p. 295-305, 2011.

ZOMMERE, Z.; NIKOLAJEVA, V. Immobilization of bacterial association in alginate beads for bioremediation of oil-contaminated lands. **Environmental and Experimental Biology**, v. 15, p. 105–111, 2017.

APÊNDICE A - Resultados das análises de acompanhamento dos reatores, com respectivos valores médios e desvios-padrão

*A leitura da turbidez do sobrenadante dos reatores, para cada dia de análise, foi realizada em amostragem única (sem replicatas), logo esta análise não possui valores médios nem desvios-padrão.

Quadro A.1 - Diâmetro das esferas ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em mm)

Amostra	Tempo (d)					
	1	4	7	11	14	18
3% 0	4,0 ± 0,3	4,0 ± 0,2	4,4 ± 0,4	3,6 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,5 ± 0,1
3% 1:1	4,2 ± 0,4	4,0 ± 0,3	4,8 ± 0,2	4,4 ± 0,3	3,7 ± 0,2	3,3 ± 0,2
3% 2:1	3,6 ± 0,2	4,5 ± 0,2	3,7 ± 0,3	3,8 ± 0,3	3,7 ± 0,4	3,15 ± 0,05
5% 0	4,8 ± 0,2	4,3 ± 0,3	4,8 ± 0,2	4,4 ± 0,4	4,6 ± 0,4	4,0 ± 0,4
5% 1:1	4,4 ± 0,2	4,3 ± 0,3	4,5 ± 0,2	3,4 ± 0,3	4,0 ± 0,4	3,65 ± 0,09
5% 2:1	4,7 ± 0,4	4,2 ± 0,2	4,2 ± 0,7	3,7 ± 0,1	3,8 ± 0,5	3,9 ± 0,3

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.2 - Diâmetro das esferas ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em mm)

Amostra	Tempo (d)						
	21	25	28	33	35	39	41
3% 0	3,4 ± 0,3	3,4 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,6 ± 0,2	3,6 ± 0,5	3,5 ± 0,3
3% 1:1	3,2 ± 0,2	3,3 ± 0,2	3,5 ± 0,1	2,8 ± 0,4	3,16 ± 0,08	3,3 ± 0,4	3,5 ± 0,3
3% 2:1	3,6 ± 0,4	3,3 ± 0,1	3,7 ± 0,4	2,4 ± 0,2	3,31 ± 0,04	2,6 ± 0,2	2,61 ± 0,09
5% 0	4,20 ± 0,05	4,2 ± 0,1	4,18 ± 0,03	3,9 ± 0,3	5,00 ± 0,07	4,4 ± 0,2	4,5 ± 0,1
5% 1:1	3,6 ± 0,1	4,1 ± 0,3	3,5 ± 0,2	3,35 ± 0,05	3,7 ± 0,2	2,6 ± 0,4	3,1 ± 0,4
5% 2:1	3,8 ± 0,1	3,7 ± 0,3	3,6 ± 0,3	3,4 ± 0,2	3,7 ± 0,3	3,8 ± 0,3	3,4 ± 0,2

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.3 - Teor de água das esferas ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em %)

Amostra	Tempo (d)					
	1	4	7	11	14	18
3% 0	97,11 ± 0,03	96,78 ± 0,02	97,3 ± 0,6	97 ± 5	96,94 ± 0,01	96,96 ± 0,07
3% 1:1	96,197 ± 0,002	95,80 ± 0,05	95,42 ± 0,05	96,0 ± 0,8	95,74 ± 0,09	95,82 ± 0,03
3% 2:1	95,97 ± 0,03	95,34 ± 0,07	95,51 ± 0,05	95,38 ± 0,17	95,65 ± 0,03	95,65 ± 0,04
5% 0	97,3 ± 0,7	96,43 ± 0,02	96,51 ± 0,02	97 ± 6	97,03 ± 0,8	97,03 ± 0,02
5% 1:1	95,48 ± 0,02	94,8556 ± 0,0006	94,90 ± 0,02	95 ± 3	94,17 ± 0,1	94,17 ± 0,05
5% 2:1	95,266 ± 0,007	94,69 ± 0,08	94,59 ± 0,01	93,53 ± 1	94,4 ± 0,02	94,4 ± 0,1

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.4 - Teor de água esferas ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em %)

Amostra	Tempo (d)						
	21	25	28	33	35	39	41
3% 0	96,81 ± 0,05	97,1 ± 0,1	96,998 ± 0,001	96,73 ± 0,03	97,39 ± 0,07	97,17 ± 0,09	97,58 ± 0,02
3% 1:1	94,90 ± 0,02	95,58 ± 0,09	95,8 ± 0,1	95,5 ± 0,1	95,962 ± 0,003	95,58 ± 0,07	94,9 ± 0,5
3% 2:1	95,1 ± 0,1	95,62 ± 0,06	95,46 ± 0,06	93,44 ± 0,08	95,2 ± 0,1	95,1 ± 0,3	95,2 ± 0,6
5% 0	96,83 ± 0,05	97,15 ± 0,03	97,103 ± 0,007	97,08 ± 0,01	97,26 ± 0,03	97,24 ± 0,02	97,5 ± 0,2
5% 1:1	94,1 ± 0,9	95,23 ± 0,07	95,266 ± 0,05	93,74 ± 0,05	95,0 ± 0,1	94,63 ± 0,03	94,7 ± 0,3
5% 2:1	95,1 ± 0,1	94,76 ± 0,07	95,4 ± 0,1	93,90 ± 0,08	94,7 ± 0,3	95,1 ± 0,1	94,4 ± 0,1

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.5 - Resistência mecânica das esferas ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em %)

Amostra	Tempo (d)					
	1	4	7	11	14	18
3% 0	98 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0
3% 1:1	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	94 ± 3
3% 2:1	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	98 ± 0
5% 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	99 ± 1	97 ± 4	100 ± 0
5% 1:1	100 ± 0	100 ± 0	99 ± 1	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0
5% 2:1	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	94 ± 3

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.6 - Resistência mecânica das esferas ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em %)

Amostra	Tempo (d)						
	21	25	28	33	35	39	41
3% 0	99 ± 1	100 ± 0	99 ± 1	100 ± 0	99 ± 1	100 ± 0	100 ± 0
3% 1:1	95 ± 1	96 ± 6	95 ± 5	(1 ± 1) x 10 ¹	(2 ± 1) x 10 ¹	0 ± 0	0 ± 0
3% 2:1	94 ± 3	95 ± 1	88 ± 8	(3 ± 2) x 10 ¹	5 ± 2	0 ± 3	0 ± 0
5% 0	99 ± 1	100 ± 0	99 ± 1	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0	100 ± 0
5% 1:1	99 ± 1	99 ± 1	(9 ± 1) x 10 ¹	(6 ± 1) x 10 ¹	(1 ± 1) x 10 ¹	(1 ± 1) x 10 ¹	0 ± 0
5% 2:1	78 ± 8	85 ± 4	(4 ± 1) x 10 ¹	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.7 - DQO total dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em gO₂/L)

Amostra	Tempo (d)					
	1	4	7	11	14	18
3% 0	1,80 ± 0,04	2,40 ± 0,08	2,73 ± 0,02	4,12 ± 0,04	4,1 ± 0,1	5,3 ± 0,2
3% 1:1	2,11 ± 0,09	2,2 ± 0,1	2,17 ± 0,09	2,14 ± 0,01	3,16 ± 0,08	3,88 ± 0,09
3% 2:1	2,20 ± 0,03	2,28 ± 0,07	2,8 ± 0,5	3,0 ± 0,1	3,20 ± 0,03	4,0 ± 0,4
5% 0	2,6 ± 0,1	3,16 ± 0,02	3,9 ± 0,3	4,83 ± 0,01	6,1 ± 0,2	6,8 ± 0,3
5% 1:1	3,66 ± 0,08	4,0 ± 0,2	3,99 ± 0,09	4,7 ± 0,1	5,3 ± 0,3	5,7 ± 0,2
5% 2:1	3,22 ± 0,07	3,18 ± 0,03	3,26 ± 0,08	3,5 ± 0,1	3,8 ± 0,1	5,0 ± 0,2

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.8 - DQO total dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em gO₂/L)

Amostra	Tempo (d)						
	21	25	28	33	35	39	41
3% 0	5,9 ± 0,2	7,1 ± 0,3	7,61 ± 0,09	10,7 ± 0,8	13 ± 1	13 ± 1	14,5 ± 0,6
3% 1:1	4,6 ± 0,1	6,6 ± 0,2	10,0 ± 0,1	13,9 ± 0,4	16 ± 3	23 ± 1	29,1 ± 0,7
3% 2:1	4,41 ± 0,08	7,6 ± 0,4	14,6 ± 0,7	22,8 ± 0,1	27,8 ± 0,8	39 ± 1	(8 ± 1) x10 ¹
5% 0	7,5 ± 0,2	8,1 ± 0,3	9,3 ± 0,7	9,3 ± 0,3	10 ± 2	10,8 ± 0,9	11,3 ± 0,6
5% 1:1	6,7 ± 0,1	9,25 ± 0,09	11,8 ± 0,4	19,3 ± 0,3	23 ± 2	(3 ± 1) x10 ¹	30 ± 3
5% 2:1	4,9 ± 0,1	7,8 ± 0,4	9,5 ± 0,6	11,5 ± 0,6	14,8 ± 0,3	24 ± 6	24 ± 2

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.9 - ST dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em g/L)

Amostra	Tempo (d)					
	1	4	7	11	14	18
3% 0	9,2 ± 0,2	8,80 ± 0,08	11,2 ± 0,3	10,4 ± 0,9	10,5 ± 0,5	14 ± 2
3% 1:1	7,3 ± 0,2	7,95 ± 0,09	8,35 ± 0,03	8,4 ± 0,3	7,7 ± 0,6	11,5 ± 0,2
3% 2:1	7,03 ± 0,03	7,0 ± 0,2	7,8 ± 0,1	9 ± 1	9 ± 1	12,83 ± 0,07
5% 0	8,35 ± 0,03	7,7 ± 0,2	9,4 ± 0,1	10,7 ± 0,4	11,6 ± 0,4	13 ± 2
5% 1:1	9,5 ± 0,1	8,78 ± 0,05	9,4 ± 0,2	8,89 ± 0,03	12,9 ± 0,2	15,6 ± 0,3
5% 2:1	8,9 ± 0,1	7,68 ± 0,07	8,3 ± 0,1	8,6 ± 0,9	9,6 ± 0,4	12,1 ± 0,2

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.10 - ST dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em g/L)

Amostra	Tempo (d)						
	21	25	28	33	35	39	41
3% 0	14,9 ± 0,3	17,2 ± 0,2	20 ± 1	23,8 ± 0,8	24,9 ± 0,5	27,9 ± 0,7	32,7 ± 0,4
3% 1:1	11,7 ± 0,3	15,6 ± 0,4	21,1 ± 0,5	24,5 ± 0,5	28 ± 1	34 ± 1	54 ± 1
3% 2:1	11,7 ± 0,2	18,0 ± 0,4	27,9 ± 0,6	32,2 ± 0,5	42 ± 1	53 ± 3	118 ± 4
5% 0	13,4 ± 0,1	15,8 ± 0,1	18,4 ± 0,3	17,5 ± 0,1	17,5 ± 0,8	19,1 ± 0,4	20,6 ± 0,3
5% 1:1	14,1 ± 0,2	18,2 ± 0,2	22,3 ± 0,5	29,5 ± 0,2	33,6 ± 0,8	44,8 ± 0,6	54 ± 1
5% 2:1	10,37 ± 0,02	14,5 ± 0,2	17,5 ± 0,4	18,42 ± 0,05	22,2 ± 0,4	27,5 ± 0,2	40 ± 3

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.11 - STV dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em g/L)

Amostra	Tempo (d)					
	1	4	7	11	14	18
3% 0	4,7 ± 0,3	3,6 ± 0,1	4,97 ± 0,07	5 ± 1	3,9 ± 0,2	7 ± 1
3% 1:1	3,5 ± 0,2	3,8 ± 0,3	4,1 ± 0,1	4,5 ± 0,2	2,8 ± 0,4	6,1 ± 0,1
3% 2:1	3,95 ± 0,06	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,7	4,4 ± 0,1	3 ± 1	8,3 ± 0,1
5% 0	3,8 ± 0,3	3,54 ± 0,07	4,2 ± 0,4	5,2 ± 0,9	5,5 ± 0,3	6 ± 2
5% 1:1	4,3 ± 0,3	3,8 ± 0,2	3,9 ± 0,3	3,3 ± 0,2	6,8 ± 0,1	9,1 ± 0,4
5% 2:1	5,33 ± 0,08	3,6 ± 0,2	3,5 ± 0,5	3,6 ± 0,7	5,2 ± 0,4	7,6 ± 0,3

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.12 - STV dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em g/L)

Amostra	Tempo (d)						
	21	25	28	33	35	39	41
3% 0	9,3 ± 0,2	9,76 ± 0,08	8,5 ± 0,4	12,2 ± 0,7	13,9 ± 0,7	18 ± 2	18 ± 1
3% 1:1	7,3 ± 0,2	8,7 ± 0,30	8 ± 5	12,7 ± 0,6	17,2 ± 0,9	37 ± 1	33 ± 2
3% 2:1	6,5 ± 0,2	10,8 ± 0,2	17,1 ± 0,1	19,61 ± 0,08	28 ± 0	83 ± 3	76 ± 3
5% 0	7,5 ± 0,2	9,0 ± 0,2	9,2 ± 0,3	9,6 ± 0,3	9,7 ± 0,7	12,0 ± 0,6	12,6 ± 0,4
5% 1:1	7,10 ± 0,07	9,4 ± 0,1	11,5 ± 0,2	16,7 ± 0,4	21,3 ± 0,3	27,6 ± 0,5	36 ± 1
5% 2:1	5,2 ± 0,1	8,4 ± 0,2	9,5 ± 0,2	10,3 ± 0,2	14,4 ± 0,3	18,1 ± 0,3	27 ± 2

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.13 - STF dos reatores ao longo do tempo - dias 1 ao 18 (em g/L)

Amostra	Tempo (d)					
	1	4	7	11	14	18
3% 0	4,5 ± 0,4	5,2 ± 0,2	6,3 ± 0,2	5,5 ± 0,2	6,6 ± 0,5	7,0 ± 0,4
,3% 1:1	3,77 ± 0,04	4,1 ± 0,3	4,2 ± 0,1	3,9 ± 0,2	4,9 ± 0,1	5,4 ± 0,2
3% 2:1	3,09 ± 0,03	3,20 ± 0,03	3,9 ± 0,6	5 ± 1	5,2 ± 0,2	4,56 ± 0,05
5% 0	4,6 ± 0,3	4,2 ± 0,2	5,2 ± 0,2	5,12 ± 0,03	6,0 ± 0,7	6,5 ± 0,1
5% 1:1	5,2 ± 0,2	5,0 ± 0,2	5,48 ± 0,09	5,6 ± 0,2	6,0 ± 0,2	6,6 ± 0,2
5% 2:1	3,6 ± 0,2	4,1 ± 0,1	4,8 ± 0,4	5,0 ± 0,2	4,4 ± 0,1	4,5 ± 0,4

Fonte: Elaboração própria.

Quadro A.14 - STF dos reatores ao longo do tempo - dias 21 ao 41 (em g/L)

Amostra	Tempo (d)						
	21	25	28	33	35	39	41
3% 0	5,7 ± 0,1	7,5 ± 0,2	11 ± 1	11,6 ± 0,1	11,1 ± 0,4	13 ± 2	14,6 ± 0,7
3% 1:1	4,5 ± 0,1	6,9 ± 0,7	7 ± 5	12 ± 1	11,2 ± 0,4	15,2 ± 0,3	20,9 ± 0,6
3% 2:1	5,2 ± 0,3	7,3 ± 0,2	10,8 ± 0,4	12,6 ± 0,4	15 ± 1	20 ± 3	42 ± 2
5% 0	5,9 ± 0,1	6,8 ± 0,3	9,17 ± 0,04	7,9 ± 0,2	7,03 ± 0,09	8,6 ± 0,3	9,13 ± 0,08
5% 1:1	7,0 ± 0,2	8,8 ± 0,1	10,8 ± 0,4	12,5 ± 0,3	12,3 ± 0,5	17,2 ± 0,1	17,9 ± 0,1
5% 2:1	5,2 ± 0,1	6,2 ± 0,4	7,9 ± 0,5	8,1 ± 0,1	7,9 ± 0,6	10,1 ± 0,1	12,7 ± 0,9

Fonte: Elaboração própria.