

II-097 - SÍNTESE DE ESFERAS DE ALGINATO PARA BIOAGREGAÇÃO DE LODO ATIVADO EM ENSAIOS DE JAR-TEST

Dayane Gonzaga Domingos⁽¹⁾

Química Industrial e Licenciada em Química pela Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL). Mestranda em Engenharia Ambiental na Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Jéssica Antunes Xavier⁽²⁾

Engenheira Ambiental pela Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC). Mestre em Engenharia Ambiental pela Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Doutoranda em Engenharia Ambiental na UFSC.

Rejane Helena Ribeiro da Costa⁽³⁾

Engenheira Civil pela Universidade Federal da Paraíba. Doutora em Tratamento e Qualidade das Águas no Institut National des Sciences Appliquées (INSA, Toulouse, França), com Pós-Doutorado na Université Montpellier I (Montpellier, França). Professora Titular da Universidade Federal de Santa Catarina.

Endereço⁽¹⁾: Departamento de Engenharia Sanitária Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Universitário UFSC/CTC, Bairro Trindade - CEP 88040-900, Florianópolis - Santa Catarina, Brasil - Tel: (48) 3721-7743 e-mail: day_domingos_@hotmail.com.

RESUMO

Este estudo teve como objetivo sintetizar esferas de alginato de sódio para avaliar o seu uso no processo de sedimentação, através do índice volumétrico de lodo (IVL), visando a sua utilização no processo de aceleração da granulação aeróbia em reatores em bateladas sequenciais granular. Para isto, foram testadas duas variáveis para a produção das esferas: i) concentração de solução de alginato de sódio e ii) concentração de solução de cálcio. Com as análises de caracterização foi possível constatar que quanto menor a viscosidade da solução de alginato menos uniformes se tornam as esferas, através disto definiu-se as esferas sintetizadas com solução de 1% de alginato de sódio (p/v) em solução de cálcio a 2,5% (p/v). Foram efetuados ensaios de teste de jarros em modo convencional (120 rpm a 5 min; 40 rpm a 15 min) e em batelada (120 rpm por 4 horas), com amostras contendo 20% de licor misto de lodo ativado e 80% de efluente sanitário. Com os resultados obtidos, pode-se constatar que as esferas possuem efeito sobre o processo de sedimentação, havendo uma melhora de aproximadamente 15 e 25% utilizando 500 mg.L⁻¹ de esferas de alginato, sendo visível com a análise de densidade, com isso reduzindo a turbidez. Observa-se junto a estes resultados que a adição das esferas não altera parâmetros com pH e DQO, tornando estes parâmetros estáveis, mostrando a possível aplicação em reatores em bateladas sequencias granulares.

PALAVRAS-CHAVE: Esferas de alginato, Teste de jarros, Grânulos aeróbios.

INTRODUÇÃO

O processo de biomassa granular aeróbia vem atraindo mundialmente a atenção de pesquisadores, superando algumas das limitações sobre os flocos de lodos ativados, apresentando rápida sedimentação, favorecendo a separação sólido/líquido resultando num efluente final de melhor qualidade, com remoção simultânea de carbono, nitrogênio e fósforo (DE KREUK; LOOSDRECHT, 2006). Os grânulos aeróbios são preferencialmente cultivados em reatores em bateladas sequenciais (RBS), sendo operados nesta configuração desde a sua descoberta, onde se tem ciclos de enchimento, aeração/reação, sedimentação e descarte (MORGENROTH et al., 1997; NANCHARAIH et al., 2018). Embora haja avanços relevantes no desenvolvimento da tecnologia de lodo granular aeróbio (LGA), existem ainda algumas questões e limitações significativas para aplicação desta tecnologia em escala real, em função da baixa estabilidade dos grânulos e longos períodos de partida do reator (*start up*) (PRONK et al., 2015).

O longo tempo de partida do sistema é um dos fatores limitantes para aplicação desta tecnologia em escala real. Em muitos trabalhos foi relatado o grande período para iniciar a formação dos grânulos (MORGENROTH et al., 1997; VAL DEL RÍO et al., 2013; WAGNER; COSTA, 2015), sendo que, o tempo

inicial de formação chegou a ser de 140 dias, utilizando efluente doméstico real (WAGNER; COSTA, 2015), enquanto Yilmaz et al. (2008) relataram que o processo de granulação aeróbia levou aproximadamente 170 dias, utilizando águas residuais sintéticas. Como o tempo de formação dos grânulos é imprevisível, um dos desafios atuais para o sucesso do processo LGA é encontrar condições adequadas para diminuição do tempo de formação e manter sua estabilidade estrutural durante o funcionamento em longo prazo.

Entretanto, não é somente o tempo de partida que inviabiliza a aplicação desta tecnologia, a desintegração dos grânulos vem trazendo grandes problemas, elevando a concentração de sólidos em suspensão e a falhas durante o tratamento (LEE et al., 2010). Algumas pesquisas vêm relatando a desintegração dos grânulos com reatores operando em longo prazo, propondo mecanismos que expliquem esta perda de estabilidade, como tamanho de partícula do grânulo aeróbio, organismos filamentosos, transferência de massa de substrato, distribuição de concentração no grânulo e interações da comunidade microbiana (FRANCA et al., 2018).

Uma das alternativas recentes encontrada na literatura para elucidar estas questões é a adição de agentes químicos que proporcionem a estabilidade dos grânulos e acelerem o processo de formação (SUN et al., 2017; ZHANG, HU e LEE, 2016; JIANG et al., 2003; LIANG et al. 2017). Estudos recentes mostram que a precipitação química dentro e fora dos grânulos podem ser uma das soluções para acelerar o processo de partida do sistema bem como sua estabilidade (ZHANG, HU e LEE, 2016). Yu et al. (2009) observaram que um reator semeado com polímeros extracelulares (EPS) levou à granulação com apenas 15 dias apresentando maior tamanho de partícula e estrutura mais compacta. Jiang et al. (2003) relatam que aumento de Ca^{+2} diminuiu o tempo de granulação de 32 dias para 16 dias, e os grânulos alimentados com Ca^{+2} apresentam melhores condições de sedimentação e maior teor de polissacarídeos. Estes estudos indicam que a adição de aditivos apropriados podem ser um meio viável para acelerar o cultivo de grânulos aeróbios.

Sun et al. (2017), visando propor uma alternativa para estas questões, propõe a adição de esferas de alginato junto ao lodo ativado concentrado, para inocular um RBSG. Os autores avaliaram três concentrações de esferas (0%, 5,5% e 15,5%), em três reatores diferentes. Os resultados mostraram que foi possível obter grânulos em 14 dias de operação, utilizando a concentração de 5,5%, enquanto que para concentração de 15,5% obtiveram-se grânulos em 20 dias de operação, sendo que no reator que não houve adição das esferas, a granulação só ocorreu após 32 dias de funcionamento. Os resultados mostraram que a adição das esferas aumentou a velocidade de sedimentação, a retenção de biomassa, a resistência mecânica e melhor capacidade de remoção de nutrientes. No entanto os autores sugerem a investigação de melhores concentrações de esferas, uma vez que utilizaram esgoto sintético como alimentação. Polímeros sintéticos e naturais têm sido amplamente utilizados em processos de coagulação/floculação. Estes polímeros são conhecidos por promover a aglomeração de partículas e têm sido utilizados para aumentar a formação de grânulos anaeróbios, (LIU; TAY, 2004).

Neste sentido o objetivo deste trabalho foi avaliar a utilização de esferas de alginato de sódio no processo de sedimentação, utilizando teste de jarros como método para avaliar a melhor concentração de esferas para posterior aplicação em um reator em bateladas sequenciais granular. Para isto, realizou-se a síntese de esferas de alginato de sódio com duas concentrações reticuladas em diferentes concentrações de cálcio, a fim de definir qual seria a mais adequada para o processo.

METODOLOGIA

Preparação das esferas de alginato

As esferas de alginato foram sintetizadas a partir da metodologia descrita inicialmente por Chen et al. (1997), através da técnica de gelificação ionotrópica. Prepararam-se soluções 0,5% e 1% (p/v) de alginato de sódio, com viscosidade em torno de 110 mPa (solução de 0,5%) e de 450 mPa (solução de 1%), respectivamente, medidos com um viscosímetro rotacional (ThermoHaake ViscoTester 6L) utilizando *spindle* n° 3. Para o processo de reticulação foram utilizadas diferentes concentrações de cálcio, com variações de 0,5%, 1%, 1,5%, 2% e 2,5% (p/v), utilizando $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ para o preparo da solução. A solução de alginato foi gotejada sobre a solução de cloreto de cálcio, sob agitação suave à temperatura ambiente. Ao término do processo de gelificação, as esferas foram lavadas com água deionizada e transferidas para um recipiente contendo água.

Caracterização

Foram realizadas análises de umidade conforme metodologia recomendada por *Standard Methods* (APHA, 2005), em triplicatas. As medições de diâmetro foram realizadas através de microscopia ótica com uma ampliação de 4 vezes (Microscópio Olympus modelo BX-41), utilizando o software Image J para a medição do tamanho.

A morfologia externa das esferas de alginato de sódio foi determinada empregando-se a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (JEOL JSM-6390LV). Paralelamente, as amostras foram analisadas por espectrometria de energia dispersiva de Raios-X (EDS). Antes da análise as esferas foram submetidas ao processo de liofilização, conforme recomendado por Shao et al. (2018), na qual as esferas são expostas a uma temperatura de $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 horas e logo após foram liofilizadas em um liofilizador de bancada L101 (Liotop), ocorrendo nesta fase o processo de sublimação, onde há a passagem do estado sólido para o estado gasoso, protegendo a estrutura da amostra. As amostras liofilizadas foram fixadas sobre fitas de carbono aderidas a suportes de alumínio (*stubs*) e posteriormente metalizadas com ouro.

Para a determinação dos grupos funcionais e as ligações presentes foram realizadas análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de refletância total atenuada (FTIR-ATR). As medidas foram feitas em um espectrômetro FTIR, Agilent, modelo Carry 660, com um acessório de refletância total atenuada horizontal (ZnSe). Foram utilizadas amostras liofilizadas e feito uma média de 20 varreduras no intervalo de $4000\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ e resolução de 4 cm^{-1} .

Teste de Jarros

Para realização dos ensaios de bancada utilizou-se equipamento de teste de jarros, microcontrolado (Milan 2036), contendo 6 jarros de aproximadamente 2 litros cada. Os ensaios foram realizados com a finalidade de determinar a concentração de esferas de alginato que levasse à melhor sedimentabilidade da amostra. Utilizou-se 1 litro de amostra em cada jarro.

A amostra utilizada nos ensaios era composta por 20% de licor misto de lodo ativado, obtido a partir de uma estação de tratamento de esgoto em Florianópolis/SC, e 80% de efluente sanitário coletado na rede de esgoto municipal, que passa próximo ao Laboratório de Efluentes Líquidos e Gasosos (LABEFLU), do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). As amostras mistas apresentavam sólidos suspensos totais (SST), voláteis (SSV) e fixos (SSF) em torno de $1 \pm 0,09\text{ g.L}^{-1}$; $0,97 \pm 0,08\text{ g.L}^{-1}$; e $0,165 \pm 0,06\text{ g.L}^{-1}$, respectivamente. O pH esteve em torno de 7,05 ($24\text{ }^{\circ}\text{C}$) e o IVL era de $234,12 \pm 15,87\text{ mL.g}^{-1}$.

Os ensaios ocorreram em dois processos distintos, onde denominou-se como “*ensaio convencional*” e “*ensaio em batelada*”. No ensaio convencional, aplicou-se a metodologia sugerida por Devrimci et al. (2012), sendo adaptada para um regime de mistura com a seguinte sequência: uma agitação intensa dos rotores a 120 rpm durante 5 minutos, com a finalidade de dispersar completamente o aditivo e promover a coagulação, em seguida a redução da intensidade de agitação para dar início a floculação durante 15 minutos a 40 rpm, e por fim, com a parada dos rotores, ocorrendo a sedimentação do lodo durante o tempo de 30 minutos. Já o ensaio em batelada, foi desenvolvido com o intuito de simular o tempo de reação dentro de um reator em bateladas sequenciais, desta forma o ensaio teve apenas duas fases: agitação dos rotores a 120 rpm, realizado em um período de 4 horas, e na sequência sedimentação do lodo por 30 minutos. Os parâmetros de controle para ambos os ensaios estão dispostos na Tabela 1, bem como seu método.

Para a determinação das dosagens das esferas de alginato, utilizou-se as concentrações recomendadas por Devrimci et al. (2012), variando as concentrações entre 100 mg.L^{-1} , 200 mg.L^{-1} , 300 mg.L^{-1} , 400 mg.L^{-1} e 500 mg.L^{-1} , sendo que em um dos jarros não houve adição de qualquer reagente, sendo considerado como “controle”, a fim de verificar a eficiência das esferas.

Tabela 1: Parâmetros de controle e métodos usados para os ensaios de bancada.

Parâmetros de controle	Métodos
pH	Potenciométrico - Sonda multiparâmetros Hanna HI-98191
Turbidez	Turbidimétrico - Hach 2100N
IVL	Método Schwarzenbeck et al. (2004)
Microscopia	Microscópio Olympus modelo BX-41
Granulometria	Laguna (1999)
Densidade	Beun et al. (2002) e Arrojo (2006)
DQOs	Método colorimétrico de refluxo fechado. Leitura em espectrofotômetro HACH®, modelo DR-4000. <i>Standard Methods 5220D</i>

O processo de sedimentação foi avaliado utilizando a metodologia proposta por Schwarzenbeck et al., (2004), onde calcula-se o IVL em diferentes tempos de sedimentação. Para este trabalho o volume de lodo foi determinado após 30 minutos de sedimentação em uma proveta graduada. A granulometria foi avaliada de acordo com metodologia proposta por Laguna (1999) realizada com quatro peneiras (0,6; 0,4; 0,3 e 0,2 mm). A densidade foi determinada através da metodologia proposta por Beun et al. (2002) e Arrojo (2006), utilizando *dextran blue*. A amostra é então lida em espectrofotômetro num comprimento de onda de 620 nm.

RESULTADOS

A formação de esferas de alginato ocorre através do processo de gelificação ionotrópica, após a reação da solução de alginato de sódio, com solução de Ca^{+2} , formando junções de intercadeias entre os íons bivalentes do cálcio e os blocos gulurônicos das cadeias de alginato. As esferas são produzidas pela queda da solução de alginato em uma solução de cátions polivalentes. Os cátions difundem-se em esferas poliméricas, formando uma rede ionicamente reticulada, que acabam formando uma estrutura de malha pela combinação com os contra-íons, induzindo a geleificação por ligações cruzadas (PATIL et al., 2012).

O tamanho das esferas é relativo com o método escolhido para o processo de gotejamento. Neste trabalho o processo de gotejamento ocorreu através de uma bureta, sendo utilizada a mesma sempre que realizado a produção de esferas, produzindo esferas com tamanhos em torno de 2 mm, para as diversas concentrações, uma vez que utilizou o mesmo mecanismo de formação para todas as variáveis. A umidade das esferas ficou entre 99% e 98% corroborando Lopes et al. (2017), sendo apresentado os resultados na Tabela 2. Uma imagem das esferas formadas pode ser vista através da Figura 1.

Tabela 2: Umidade relativa das esferas para a variação de cálcio e alginato.

Concentração de Cálcio (%)	Esferas 0,5% de alginato (%)	Esferas 1% de alginato (%)
0,5	99,71 ± 0,22	99,56 ± 0,27
1	99,57 ± 0,16	99,25 ± 0,37
1,5	99,47 ± 0,29	99,36 ± 0,49
2	99,38 ± 0,10	99,22 ± 0,30
2,5	99,48 ± 0,31	98,51 ± 0,66

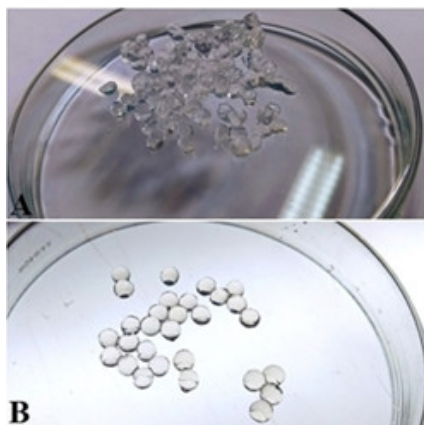


Figura 1: Formação das esferas pelo método de gotejamento. A) Esferas com solução de 0,5% de alginato; B) Esferas com solução de 1% de alginato.

As Figuras 2 e 3 mostram as micrografias realizadas em MEV das esferas produzidas nas diferentes concentrações de cálcio. As esferas apresentam morfologia esférica, apesar de que tenham encolhido, produzindo estruturas irregulares, resultante do processo de liofilização para o preparo das amostras. Este fenômeno já foi constatado em outros trabalhos, enfatizando que esferas produzidas com concentrações baixas de alginato de sódio produzem uma baixa concentração de grupos carboxila na superfície da esfera, onde durante o processo de secagem leva a retenção da superfície das esferas, criando esta característica rugosa (KUSUKTHAM; PRASERTGUL; SRINUN, 2014).

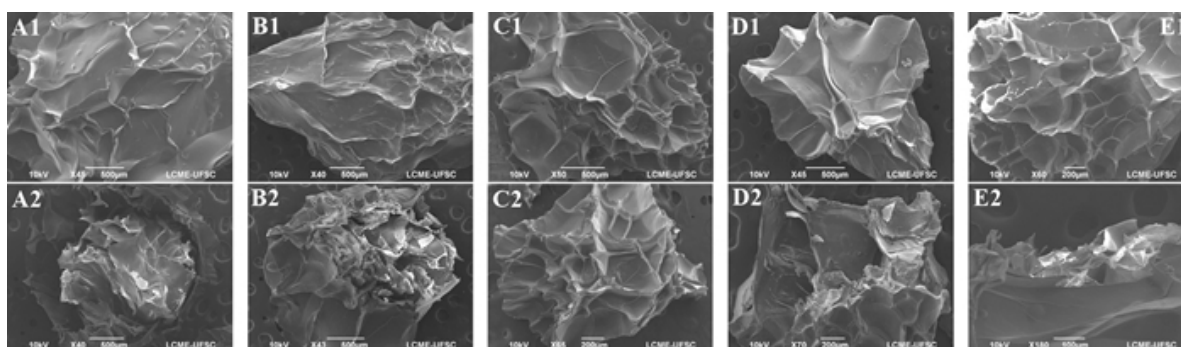


Figura 2: Micrografias obtidas por MEV para as esferas 1% (p/v) alginato de sódio. Exterior das esferas: A1) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B1) 1% (p/v) Ca^{+2} , C1) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D1) 2% (p/v) Ca^{+2} e E1) 2,5% (p/v) Ca^{+2} . Interior das esferas: A2) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B2) 1% (p/v) Ca^{+2} , C2) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D2) 2% (p/v) Ca^{+2} e E2) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .

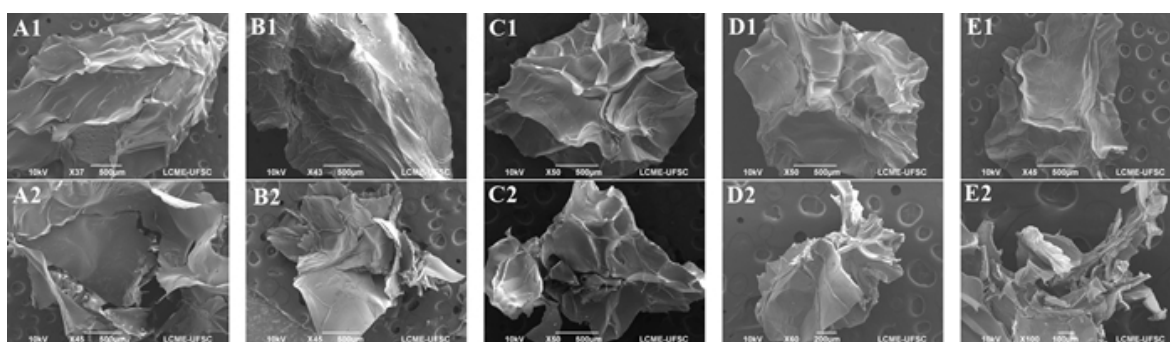


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV para as esferas 0,5% (p/v) alginato de sódio. Exterior das esferas: A1) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B1) 1% (p/v) Ca^{+2} , C1) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D1) 2% (p/v) Ca^{+2} e E1) 2,5% (p/v) Ca^{+2} . Interior das esferas: A2) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B2) 1% (p/v) Ca^{+2} , C2) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D2) 2% (p/v) Ca^{+2} e E2) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .

Nas Figuras 2 e 3, observa-se que as esferas apresentam estrutura compacta e lisa, não sendo observada diferença nas variações de concentração de cálcio, embora tenha sido observado durante o processo de produção, que menores concentrações de cálcio mais suscetíveis a ruptura as esferas se encontram. De acordo com George e Abraham (2006), na medida em que o alginato entra em contato com pequenas concentrações de íons de Ca^{+2} , formam-se ligações intermoleculares fracas, se liquefazendo a pequenas quantidades de calor ou tensão mecânica. Assim quanto maiores concentrações de íons Ca^{+2} , mais forte se tornam as ligações intermoleculares. Com as imagens relativas aos cortes, pode-se observar que o interior das esferas se apresenta em forma de camadas, podendo constatar camadas mais definidas nas esferas de 1% (p/v) de alginato (Figura 2 – A2; B2; C2; D2; E2). As esferas não apresentam porosidade aparente, como pode ser observado na Figura 3 com uma maior ampliação, apresentando a parte externa das esferas.

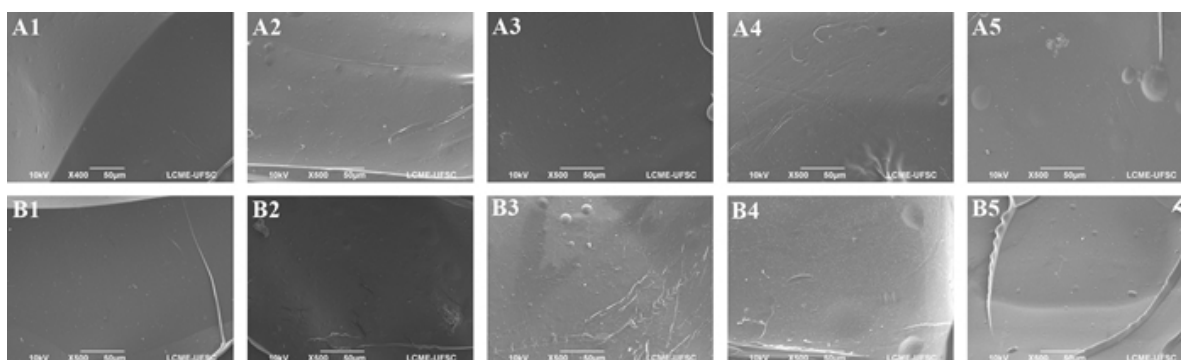


Figura 3: Micrografias obtidas por MEV da parede exterior das esferas. Esferas 1% (p/v) alginato de sódio: A1) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , A2) 1% (p/v) Ca^{+2} , A3) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , A4) 2% (p/v) Ca^{+2} e A5) 2,5% (p/v) Ca^{+2} . Esferas 0,5% (p/v) alginato de sódio: B1) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B2) 1% (p/v) Ca^{+2} , B3) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , B4) 2% (p/v) Ca^{+2} e B5) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .

As imagens corroboram resultados obtidos por Ramos et al. (2018), que apresentaram esferas sem nenhum indicio de porosidade. Isto pode ser explicado devido ao processo de reticulação ocorrido durante o processo de formação, onde os íons de Ca^{+2} são ligados à rede do alginato, difundindo-se em esferas poliméricas, formando uma rede ionicamente reticulada (PATIL et al., 2012). Concentrações baixas de íons de Ca^{+2} na estrutura dão origem a poucos pontos de reticulação, se comparando ao tamanho da molécula polimérica, não originando alterações significativas. No entanto, na medida em que se aumenta a concentração do agente reticulante, resulta no aumento de pontos de reticulação entre as cadeias poliméricas, ocasionando preenchimento total dos poros, melhorando as propriedades das esferas (GEORGE; ABRAHAM, 2006). Assim pode-se dizer que concentrações de Ca^{+2} acima de 0,5% (p/v), produzem esferas totalmente reticuladas, sem a presença de porosidade.

Em paralelo a análise de MEV, foi possível realizar análise de EDS, onde os resultados são apresentados nas Tabelas 3 e 4. O alginato de sódio é quimicamente constituído por carbono, hidrogênio, sódio e oxigênio ($\text{C}_6\text{H}_9\text{NaO}_7$), sendo polissacarídeos compostos por proporções de ácido manurômico (M) e ácido gulurônico (G) (DRAGET e TAYLOR, 2011), ambos com a mesma formula molecular ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_7$), mas com diferentes conformações estruturais (DRAGET et al., 2000). Foram realizadas análise EDS para a parte externa das esferas e para a parte interna das esferas, nas diferentes concentrações do agente reticulante, como observa-se nas Tabelas.3 e 4. Com a análise foi possível identificar que as esferas são constituídas por carbono, oxigênio, sódio, cloro e cálcio.

Tabela 3: Constituição elementar química do exterior das esferas através da análise de EDS.

Esferas de 1% (p/v) alginato (peso %)					
Concentração de Ca ⁺² (%)	C	O	Na	Cl	Ca
0,5	42,29 ± 1,61	36,93 ± 0,54	1,87 ± 0,15	2,12 ± 0,27	12,80 ± 0,5
1,0	44,66 ± 1,58	35,56 ± 0,53	0,94 ± 0,14	2,90 ± 0,28	15,94 ± 0,56
1,5	45,12 ± 0,73	34,12 ± 0,53	0,50 ± 0,07	4,62 ± 0,28	15,64 ± 0,51
2,0	45,69 ± 1,45	37,52 ± 0,46	0,53 ± 0,06	4,11 ± 0,23	12,15 ± 0,40
2,5	40,04 ± 0,79	29,29 ± 0,49	0,71 ± 0,07	12,02 ± 0,36	17,98 ± 0,57

Esferas de 0,5% (p/v) alginato (peso %)					
0,5	38,18 ± 1,10	27,44 ± 0,94	1,50 ± 0,17	4,26 ± 0,33	28,72 ± 1,27
1,0	50,36 ± 1	31,72 ± 0,80	1,37 ± 0,15	3,06 ± 0,52	13,50 ± 0,85
1,5	46,18 ± 0,92	31,77 ± 0,67	0,21 ± 0,08	6,03 ± 0,39	15,80 ± 0,71
2,0	46,03 ± 0,90	31,71 ± 0,64	0,56 ± 0,09	5,98 ± 0,39	15,72 ± 0,69
2,5	45,90 ± 0,81	32,95 ± 0,67	0	3,19 ± 0,43	17,97 ± 0,79

Tabela 4: Constituição elementar química do interior das esferas através da análise de EDS.

Esferas de 1% (p/v) alginato (peso %)					
Concentração de Ca ⁺² (%)	C	O	Na	Cl	Ca
0,5	47,33 ± 1,35	33,33 ± 0,41	2,50 ± 0,11	5,26 ± 0,22	11,59 ± 0,37
1,0	52,20 ± 0,56	30,83 ± 0,38	1,38 ± 0,09	4,86 ± 0,19	10,72 ± 0,33
1,5	42,13 ± 1,09	29,72 ± 0,73	0,47 ± 0,10	7,96 ± 0,46	19,71 ± 0,84
2,0	45,94 ± 0,81	29,59 ± 0,56	0,73 ± 0,07	6,19 ± 0,32	17,44 ± 0,61
2,5	47,89 ± 1,67	27,90 ± 0,43	0,81 ± 0,11	8,51 ± 0,27	14,99 ± 0,43

Esferas de 0,5% (p/v) alginato (peso %)					
0,5	45,65 ± 1,73	33,87 ± 0,54	1,32 ± 0,15	4,15 ± 0,31	15,02 ± 0,56
1,0	48,71 ± 1,16	21,32 ± 0,87	0,75 ± 0,13	4,66 ± 0,57	24,56 ± 1,14
1,5	43,97 ± 1,18	29 ± 0,82	0	9,12 ± 0,58	17,91 ± 0,97
2,0	45,48 ± 0,78	28,33 ± 0,54	1,02 ± 0,05	7,62 ± 0,36	17,54 ± 0,59
2,5	44,93 ± 0,90	25,53 ± 0,68	0,61 ± 0,11	6,79 ± 0,46	22,15 ± 0,83

Os resultados mostram que as esferas são muito semelhantes considerando sua composição química, tanto no exterior quanto no interior das esferas. Percebe-se que os elementos com maiores concentrações são o carbono e oxigênio. Nota-se que as esferas com concentração de 0,5% (p/v) de cálcio apresentaram maiores concentrações de cálcio (exterior e interior), isto pode estar associado à viscosidade da solução, quanto menor a sua viscosidade, maior será a capacidade de absorção do cálcio, sendo que o mesmo fenômeno foi observado pelo cloro. A baixa concentração de sódio e as maiores concentrações de cloro e cálcio são justificadas pela reação de substituição que ocorre entre os íons de sódio e cálcio, que ocorre após a gelificação das esferas (SANTOS et al., 2013). Observa-se que em algumas esferas houve a total substituição dos íons de sódio pelos íons de cálcio, podendo ser vistos na análise do exterior das esferas (Tabela 3 – 2,5% cálcio) e no interior das esferas (Tabela 4 – 1,5% de cálcio). A substituição dos íons ocorreu nas esferas formadas com menor concentração de alginato (0,5% (p/v) alginato), indicando que soluções com menores viscosidades são capazes

de efetuar em 100% o processo de reação de substituição. Pode-se constatar com análise que quanto maior a concentração da solução de agente reticulante, no caso o cálcio, maior a concentração de cloro nas esferas, isso está associado ao soluto que foi utilizado para o preparo da solução (cloreto de cálcio), apresentando a maior concentração em peso molecular no preparo da solução de acordo com sua fórmula estrutural $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde para um íon de cálcio tem-se dois íons de cloro.

As Figuras 4 e 5 apresentam os espectros para as esferas com concentração de 0,5% e 1% de alginato reticuladas nas diferentes concentrações de cálcio, observando que não houve alterações significativas quanto ao aspecto geral. Foi possível identificar o comprimento de onda de 1590 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} referente às vibrações de alongamento do grupo COO^- , característico da estrutura do alginato. A diferença entre as proporções dos blocos M/G são identificadas na faixa de comprimento de onda de 815 cm^{-1} (FERTAH; BELFKIRA; e DAHMANE, 2017). Nas Figuras 9 e 10, observa-se que quanto maior a concentração de cálcio no processo de reticulação, menor se torna o pico referente aos blocos M/G. Dessa forma constata-se que quanto maior a concentração de cálcio menor é a proporção destes blocos na produção das esferas. Picos na faixa de 808 cm^{-1} correspondem a baixas quantidades de blocos M, no entanto picos entre 1300 cm^{-1} e 1020 cm^{-1} demonstram a presença blocos G (SARTORI et al., 1997). Verifica-se que quanto maior a concentração de cálcio há influencia na presença de blocos G, fazendo com ocorra a diminuição com o aumento de cálcio. Ressalta-se, que quanto maior a concentração de cálcio menor a presença de blocos G, M e M/G. O pico 3370 cm^{-1} representa o grupo OH, sendo oriundo da presença de água, mostrando-se o pico mais predominante. Um pico em evidencia é no comprimento de onda 1596 cm^{-1} , presente em ambas as concentrações de esferas. Este pico é devido à reação de substituição que ocorre entre os íons de sódio e de cálcio, resultando na concentração dos íons carboxilatos (SARTORI et al., 1997). O comprimento de onda correspondente a 3726 cm^{-1} está associado ao grupo hidroxila livre na simetria da vibração da ligação H-O-H.

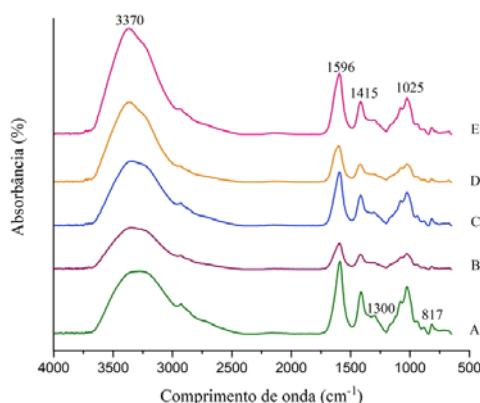


Figura 4: Espectro de FTIR das esferas a partir da solução de 1% de alginato. A) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B) 1% (p/v) Ca^{+2} , C) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D) 2% (p/v) Ca^{+2} e E) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .

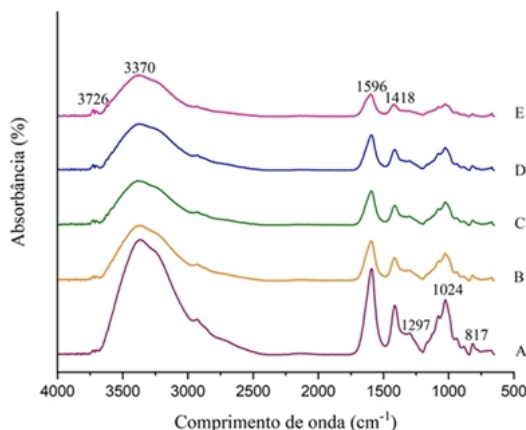


Figura 5: Espectro de FTIR das esferas a partir da solução de 0,5% de alginato. A) 0,5% (p/v) Ca^{+2} , B) 1% (p/v) Ca^{+2} , C) 1,5% (p/v) Ca^{+2} , D) 2% (p/v) Ca^{+2} e E) 2,5% (p/v) Ca^{+2} .

Para sequência com os testes de jarros, optou-se pelas esferas sintetizadas com solução de alginato a 1% (p/v) e reticuladas em cálcio a 2,5% (p/v). A escolha foi devida às características discutidas anteriormente, como forma mais esférica, maior rigidez, evitando a sua ruptura durante a realização dos ensaios, dessa forma facilitando o processo de aderência do lodo.

Teste de Jarros

A Tabela 5 apresenta os resultados do efeito da adição das esferas em relação ao pH e a turbidez nas amostras dos ensaios convencionais e em batelada. Pode-se observar que não houve grande variação no pH, permanecendo na faixa de 6,9 – 7,5, em ambos os ensaios. A turbidez elevada nas amostras controle é devido a partículas coloidais e materiais particulados presentes no efluente bruto. A análise de turbidez mostrou que as esferas de alginato influenciam na remoção de turbidez, ficando evidente nos ensaios convencionais (120 rpm a 5 min; 40 rpm a 15 min) em todas as concentrações. Obteve-se maior redução da turbidez para as concentrações de 100 mg.L⁻¹ e 400 mg.L⁻¹. Contudo, no ensaio em batelada (120 rpm a 4 horas) houve um aumento progressivo na turbidez, sendo justificado pela alta agitação e o longo tempo de agitação do ensaio (4 horas). Esse fato pode ser atribuído à quebra dos flocos, dando a origem a novos materiais particulados.

Tabela 5: Resultados de pH e turbidez para os teste de jarros convencionais e em batelada.

Concentração Esferas (mg.L ⁻¹)	Ensaio convencional		Ensaio em batelada	
	pH	Turbidez (NTU)	pH	Turbidez (NTU)
Controle	6,97 ± 0,43	18,83 ± 10,10	7,42 ± 0,20	10,43 ± 3,50
100	6,96 ± 0,28	15,96 ± 8,61	7,42 ± 0,18	10,27 ± 2,32
200	6,97 ± 0,22	17,23 ± 8,46	7,43 ± 0,18	10,99 ± 1,35
300	7,00 ± 0,21	16,46 ± 8,68	7,40 ± 0,19	11,46 ± 1,89
400	7,05 ± 0,19	16,20 ± 7,70	7,40 ± 0,15	13,33 ± 1,68
500	6,98 ± 0,21	16,76 ± 7,27	7,37 ± 0,18	12,16 ± 0,30

O comportamento da matéria orgânica foi avaliado por meio de análise de DQOs, com o intuito de verificar a interferência quanto a esse parâmetro (Figura 6). Observa-se que após os ensaios convencionais e em batelada os valores de DQOs não apresentaram diferenças em relação ao controle. Os valores variaram entre 60 e 80 mg.L⁻¹ nos ensaios em batelada e 140 a 160 nos ensaios convencionais. As menores concentrações de DQOs após os ensaios em batelada são devido ao maior tempo de agitação (4 horas) e consequentemente maior oxidação da matéria orgânica.

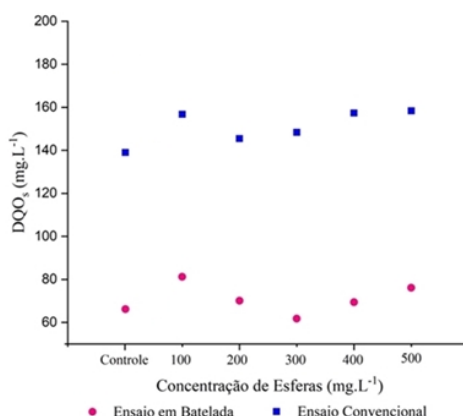


Figura 6: Valores de DQOs para o ensaio convencional e em batelada nas diferentes concentrações de esferas.

De acordo com Liu et al (2010), o comportamento de agregação do lodo é altamente importante para a separação sólido-líquido e turbidez do efluente. Na Figura 7 pode-se visualizar o efeito das esferas de alginato no comportamento do IVL, nos ensaios convencionais e nos ensaios em batelada, avaliando as diferentes dosagens esferas.

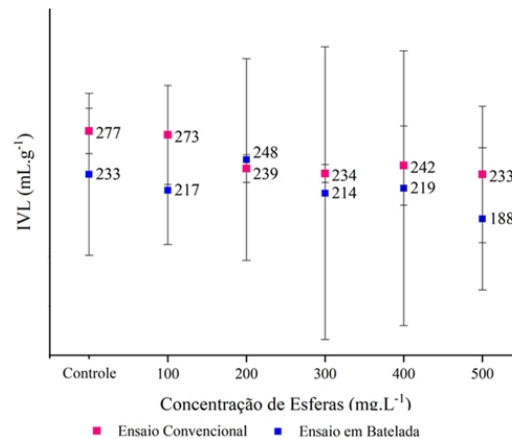


Figura 7: Valores de IVL para os ensaios convencionais e em batelada nas diferentes concentrações de esferas.

Com os resultados observa-se que a adição das esferas melhorou a sedimentabilidade do lodo em ambos os ensaios. Sun et al. (2017) constataram que a utilização de esferas de alginato de cálcio apresentaram melhoras nas propriedades de sedimentação de lodo granular aeróbio, operado em reatores em bateladas sequenciais. No ensaio convencional pode-se observar que sedimentação do lodo obteve melhora na concentração de 300 e 500 mg.L⁻¹, melhorando o IVL e aproximadamente 15% em relação a amostra controle. No ensaio em batelada a mesma concentração de 500 mg.L⁻¹, também influenciou positivamente o IVL reduzindo em aproximadamente 25% em relação a amostra controle. No entanto, pelo ensaio se mostrar o menos adequado em relação aos resultados de turbidez (Tabela 5), indica que, as esferas precisam de um contato maior com a biomassa para que tenha um efeito positivo sobre a sedimentação, o que é facilmente conseguido se operado em reatores em bateladas sequenciais. Jiang et al. (2003), relatam que a utilização de cálcio em reatores granulares aumenta a sedimentação da biomassa, uma vez que o cálcio liga-se a grupos carregados negativamente presentes na superfície bacteriana e atuam como ponte para se ligar a estes componentes, promovendo a agregação bacteriana.

Contudo com a melhora na eficiência da sedimentação, espera-se que os flocos sejam mais densos, sendo que os resultados encontrados para a densidade são apresentados no gráfico na Figura 8.

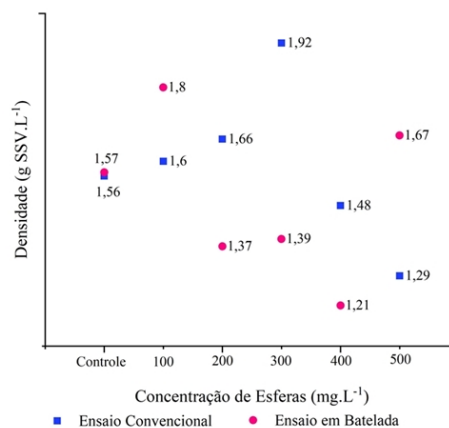


Figura 8: Valores de densidade para o ensaio convencional e em batelada nas diferentes concentrações de esferas.

Observa-se na Figura 8, que houve um aumento gradativo da densidade, tanto para o ensaio convencional quanto para o ensaio em batelada, indicando a melhora da sedimentabilidade com o acréscimo das esferas (Figura 7). Nota-se que no ensaio convencional a concentração de 300 mg.L⁻¹, foi aquela em que obteve-se o melhor resultado, havendo um aumento na densidade de aproximadamente 23%. Por outro lado, a concentração de 500 mg.L⁻¹ apresentou menores valores de densidade, obtendo uma redução de

aproximadamente 17%. No ensaio em batelada os melhores resultados para densidade ficaram nas concentrações de 100 e 500 mg.L⁻¹, havendo uma melhora de aproximadamente 14% e 6%, respectivamente, na densidade em relação a amostra controle.

Os resultados obtidos com a análise granulométrica estão apresentados na (Tabela 6). Observa-se que a adição das esferas não influenciaram no tamanho dos agregados, mas sim na densidade e na sedimentação conforme discutido anteriormente. Sun et al. (2017), relatam que grânulos aeróbios cultivados com a adição de esferas de alginato, não tiveram seu tamanho influenciado, mas sim o aumento da velocidade de sedimentação, ou seja, formaram grânulos com diâmetro pequeno de aproximadamente 0,6 mm, porém mais densos, indo de encontro com os resultados apresentados.

Tabela 6: Granulometria para o ensaio convencional e em batelada.

Concentração de esferas (mg.L ⁻¹)	Ensaio Convencional		Ensaio em Batelada	
	D < 212 µm (%)	D > 212 µm (%)	D < 212 µm (%)	D > 212 µm (%)
Controle	44,93	55,07	35,95	64,05
100	44,48	55,52	30,44	69,56
200	50,10	49,90	50,19	49,81
300	49,61	50,39	53,81	46,19
400	62,40	37,60	45,91	54,09
500	51,70	48,24	37,94	62,06

O lodo com boa agregação indica que microrganismos estão reunidos para formar uma matriz mais resistente (Kartal et al., 2011), no entanto este fato não pode ser observado com as análises granulométricas, sendo mais visíveis com as imagens microscópicas representadas na Figura 9.

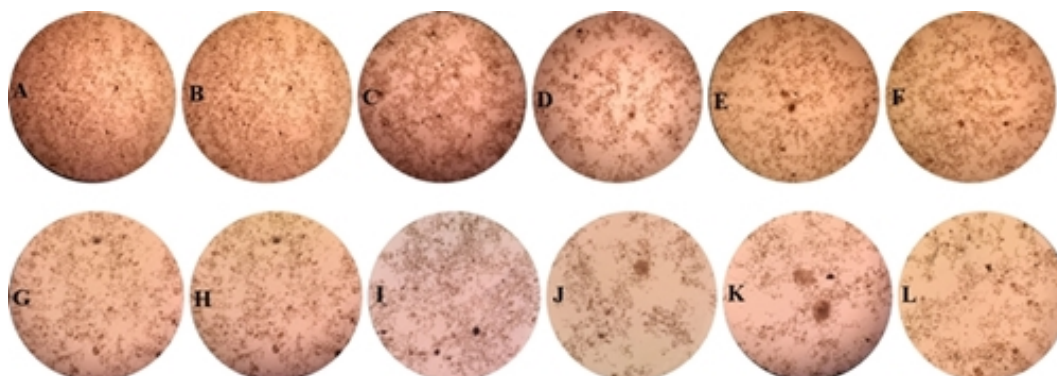


Figura 9: Imagens microscópicas (40x) lodo em ensaio em convencional e em batelada. Ensaio convencional: A) controle; B) 100 mg.L⁻¹; C) 200 mg.L⁻¹; D) 300 mg.L⁻¹; E) 400 mg.L⁻¹; F) 500 mg.L⁻¹. Ensaio em batelada: G) controle; H) 100 mg.L⁻¹; I) 200 mg.L⁻¹; J) 300 mg.L⁻¹; K) 400 mg.L⁻¹; L) 500 mg.L⁻¹.

As imagens microscópicas mostram que a adição das esferas não influenciou na aparência dos flocos, tanto no ensaio convencional como no ensaio em batelada. No entanto, no ensaio convencional é possível notar flocos mais agregados em relação ao ensaio em batelada, onde os flocos ficaram mais dispersos. Esta quebra dos flocos foi constatada junto à análise de turbidez, sendo resultado do elevado tempo de agitação do ensaio, ocasionando a quebra dos flocos, deixando o lodo inconsistente e fraco, enquanto no ensaio convencional proporcionou flocos mais fortes.

CONCLUSÃO

Os resultados obtidos com os ensaios de teste de jarros, evidenciaram que a adição apropriada de esferas de alginato podem melhorar a agregação da biomassa em flocos e aumentar sua capacidade em reter partículas e material coloidal, favorecendo a sedimentação medida por IVL. Os ensaios convencionais e em batelada apontaram 500 mg.L⁻¹ como a melhor concentração de esferas, como foi possível observar com a análise de

densidade e IVL. Observou-se que as esferas não apresentam influencia no diâmetro dos flocos, mas sim na densidade, formando flocos pequenos mais densos. Os ensaios em bateladas apontaram que o longo tempo de agitação (4 horas), favorece a quebra dos flocos elevando a taxa de turbidez, sendo que nos ensaios convencionais houve a reação contrária, com a redução da turbidez. Por fim, as esferas auxiliam na sedimentação da biomassa, mantendo parâmetros como pH e DQO estáveis, mostrando a possível aplicação em reatores em bateladas sequenciais granulares para promover a rápida granulação.

AGRADECIMENTOS

Ao Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, juntamente com a UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina).

CNPQ – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

CASAN – Companhia Catarinense de Águas e Saneamento, pelo fornecimento das amostras para a realização da pesquisa.

Central de análises do departamento de Engenharia Química da UFSC, pela realização das análises de FTIR-ATR.

LIMA – Laboratório Integrado de Meio Ambiente, pelo suporte para a realização da parte experimental.

LCME – Laboratório central de Microscopia Eletrônica da UFSC, pelas análises de MEV e EDS.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. A. Laguna, A Ouattara, R.O. Gonzalez, O. Baron, G. Famá, R. El Mamouni, S.Guiot, O.Monroy, H. Macarie. A simple and low cost technique for determining the granulometry of upflow anaerobic sludge blanket reactor sludge. *Water Science and Technology*, v. 40, p. 1-8, 1999.
2. APHA, AWWA, WEF. Standard methods for the examination of water and wastewater. 21ed., Washington, D.C., 2005.
3. ARROJO, B. et al. Aerobic granulation with industrial wastewater in sequencing batch reactors. *Water Research*, v. 38, n. 14–15, p. 3389–3399, 2004.
4. BEUN, J. J.; VAN LOOSDRECHT, M. C. M.; HEIJNEN, J. J. Aerobic granulation in a sequencing batch airlift reactor. *Water Research*, v. 36, n. 3, p. 702–712, 2002.
5. CHEN, J.; TENDEYONG, F.; YIACOUMI, S. Equilibrium and Kinetic Studies of Copper Ion Uptake by Calcium Alginate. *Environmental Science & Technology*, v. 31, n. 5, p. 1433–1439, 1997.
6. DE KREUK, M. K.; VAN LOOSDRECHT, M. C. Formation of aerobic granules whith domestic sewage. *Journal of Environmental Engineering*, v. 132, n. 6, p. 694-697, 2006.
7. DEVRIMCI, H. A.; YUKSEL, A. M.; SANIN, F. D. Algal alginate: A potential coagulant for drinking water treatment. *Desalination*, v. 299, p. 16–21, 2012.
8. DRAGET, K. I.; TAYLOR, C. Chemical, physical and biological properties of alginates and their biomedical implications. *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 2, p. 251–256, 2011.
9. FERTAH, Mohamed et al. Extraction and characterization of sodium alginate from Moroccan *Laminaria digitata* brown seaweed. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 10, p. S3707-S3714, 2017.
10. FRANCA, R. D. G. et al. Stability of aerobic granules during long-term bioreactor operation. *Biotechnology Advances*, v. 36, n. 1, p. 228–246, 2018.
11. GEORGE, M.; ABRAHAM, T. E. Polyionic hydrocolloids for the intestinal delivery of protein drugs: Alginate and chitosan - a review. *Journal of Controlled Release*, v. 114, n. 1, p. 1–14, 2006.
12. JIANG, He-Long et al. Ca²⁺ augmentation for enhancement of aerobically grown microbial granules in sludge blanket reactors. *Biotechnology letters*, v. 25, n. 2, p. 95-99, 2003.
13. KARTAL, Boran et al. Molecular mechanism of anaerobic ammonium oxidation. *Nature*, v. 479, n. 7371, p. 127, 2011.
14. KUSUKTHAM, Boonsri; PRASERTGUL, Jutarat; SRINUN, Pornchanok. Morphology and property of calcium silicate encapsulated with alginate beads. *Silicon*, v. 6, n. 3, p. 191-197, 2014.
15. LEE, D. J. et al. Advances in aerobic granule formation and granule stability in the course of storage and reactor operation. *Biotechnology Advances*, v. 28, n. 6, p. 919–934, 2010.
16. LIANG, X. Y.; GAO, B. Y.; NI, S. Q. Effects of magnetic nanoparticles on aerobic granulation process. *Bioresource Technology*, v. 227, p. 44–49, 2017.

17. LIU, Xiao-Meng et al. Contribution of extracellular polymeric substances (EPS) to the sludge aggregation. *Environmental Science & Technology*, v. 44, n. 11, p. 4355-4360, 2010.
18. LIU, Y.; TAY, J. H. State of the art of biogranulation technology for wastewater treatment. *Biotechnology Advances*, v. 22, n. 7, p. 533-563, 2004.
19. LOPES, Susiany et al. Preparation and characterization of alginate and gelatin microcapsules containing *Lactobacillus rhamnosus*. *Anais da Academia Brasileira de Ciências*, n. AHEAD, p. 0-0, 2017.
20. MORGENROTH, Esherden et al. Aerobic granular sludge in a sequencing batch reactor. *Water Research*, v. 31, n. 12, p. 3191-3194, 1997.
21. NANCHARAI, Y. V.; KIRAN KUMAR REDDY, G. Aerobic granular sludge technology: Mechanisms of granulation and biotechnological applications. *Bioresource Technology*, v. 247, n. August 2017, p. 1128-1143, 2018.
22. PATIL, P.; CHAVANKE, D.; WAGH, M. A review on ionotropic gelation method: Novel approach for controlled gastroretentive gelispheres. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 4, n. SUPPL. 4, p. 27-32, 2012.
23. PATIL, P.; CHAVANKE, D.; WAGH, M. A review on ionotropic gelation method: Novel approach for controlled gastroretentive gelispheres. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, v. 4, n. SUPPL. 4, p. 27-32, 2012.
24. PRONK, M. et al. Full scale performance of the aerobic granular sludge process for sewage treatment. *Water Research*, v. 84, p. 207-217, 2015.
25. RAMOS, Philippe E. et al. Effect of alginate molecular weight and M/G ratio in beads properties foreseeing the protection of probiotics. *Food Hydrocolloids*, 2017.
26. SANTOS, Christian J. Espinoza et al. A forming technique to produce spherical ceramic beads using sodium alginate as a precursor binder phase. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 96, n. 11, p. 3379-3388, 2013.
27. SARTORI, Celine et al. Determination of the cation content of alginate thin films by FTi. r. spectroscopy. *Polymer*, v. 38, n. 1, p. 43-51, 1997.
28. SHAO, Z. et al. Engineering sodium alginate-based cross-linked beads with high removal ability of toxic metal ions and cationic dyes. *Carbohydrate Polymers*, v. 187, n. January, p. 85-93, 2018.
29. STOKKE, Bjørn T. et al. Small-angle x-ray scattering and rheological characterization of alginate gels. 1. Ca- alginate gels. *Macromolecules*, v. 33, n. 5, p. 1853-1863, 2000.
30. SUN, C.; ZHAN, H.; WANG, L. Enhanced Aerobic Sludge Granulation by Seeding Concentrated Activated Sludge with Ca-Alginate Gel. *Water Environment Research*, v. 89, n. 12, p. 2078-2087, 2017.
31. VAL DEL RÍO, A. et al. Stability of aerobic granular biomass treating the effluent from a seafood industry. *International Journal of Environmental Research*, v. 7, n. 2, p. 265-276, 2013.
32. WAGNER, J.; COSTA, R. H. R. DA. Reator em bateladas sequenciais de grânulos aeróbios: estudo da formação dos grânulos e do efeito da duração do ciclo na remoção de carbono, nitrogênio e fósforo de esgoto doméstico. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 20, n. 2, p. 269-278, 2015.
33. YILMAZ, G. et al. Simultaneous nitrification, denitrification, and phosphorus removal from nutrient-rich industrial wastewater using granular sludge. *Biotechnology and Bioengineering*, v. 100, n. 3, p. 529-541, 2008.
34. YU, Guang-Hui et al. Enhanced aerobic granulation with extracellular polymeric substances (EPS)-free pellets. *Bioresource technology*, v. 100, n. 20, p. 4611-4615, 2009.
35. ZHANG, Q.; HU, J.; LEE, D.-J. Aerobic granular processes: Current research trends. *Bioresource Technology*, v. 210, p. 1-7, 2016.