



Artigo Original

e-ISSN 2177-4560

DOI: 10.19180/2177-4560.v16n22022p120-139

Submetido em: 08 mar. 2022

Aceito em: 23 dez. 2022

.....

***INFLUÊNCIA DO ENCAPSULAMENTO DO BIOCARVÃO ATIVADO
PRODUZIDO A PARTIR DE CASCA DE BANANA COM ALGINATO DE
SÓDIO PARA REMOÇÃO DE FÓSFORO EM MEIO AQUOSO***

*THE INFLUENCE OF ENCAPSULATION ON ACTIVATED BIOCHAR PRODUCED BY
BANANA PEEL WITH SODIUM ALGINATE FOR PHOSPHORUS REMOVAL IN
AQUEOUS MEDIUM*

*INFLUENCIA DE LA ENCAPSULACIÓN DEL BIOCARBÓN ACTIVADO A PARTIR DE LA
CÁSCARA DE BANANO CON ALGINATO DE SODIO PARA LA ELIMINACIÓN DE
FÓSFORO EM MEDIO ACUOSO*

Izabelle Nathália Godinho Barbosa de Oliveira  <https://orcid.org/0000-0001-6800-7880>

Universidade Federal de Goiás

E-mail: izabellegodinho@gmail.com

Luanna Gláucia Guimarães  <https://orcid.org/0000-0003-4959-6645>

Universidade Federal de Goiás

E-mail: guimaraesluanna@hotmail.com

Hellem Victoria Ribeiro dos Santos  <https://orcid.org/0000-0002-4409-1480>

Universidade Federal de Goiás

E-mail: hellemvsantos@gmail.com

Renata Medici Frayne Cuba  <https://orcid.org/0000-0002-3455-8198>

Universidade Federal de Goiás

E-mail: renatafrayne@ufg.br

Francisco Javier Cuba Terán  <https://orcid.org/0000-0001-7056-3093>

Universidade Federal de Goiás

E-mail: paco@ufg.br

Resumo: O biocarvão ativado é um adsorvente que pode ser usado para a remoção de poluentes em meio aquoso através da técnica de adsorção. O trabalho tem como objetivo é avaliar a interferência do encapsulamento com alginato de sódio de biocarvão ativado produzido a partir de casca de banana para remoção de fósforo em meio aquoso, através de ensaios de ponto de carga zero, influência da massa e do pH na adsorção, cinética de adsorção e Isotermas de adsorção. Através das análises, foi possível observar

que o desempenho, tanto do biocarvão em pó quanto do encapsulado aplicado através da técnica de adsorção, foi satisfatório para a remoção de fósforo, podendo ser aplicado para o tratamento de efluentes, tanto domésticos quanto industriais.

Palavras-chave: Biocarvão ativado; Adsorvente; Fósforo; Alginato de Sódio; Cinética de Adsorção.

Abstract: The activated biochar is an adsorbent that can be used to remove pollutants in aqueous media through the adsorption technique. The aim of this paper is to evaluate the interference of the encapsulation with sodium alginate of activated biochar produced from banana peel for phosphorus removal in aqueous media, through point of zero charge tests, influence of mass and pH on adsorption, adsorption kinetics and adsorptions Isotherms. Through the analyses, it was possible to observe that the performance, both of powdered and encapsulated biochar, applied through the adsorption technique, was satisfactory for the removal of phosphorus, and it can be applied to the effluents treatments, both domestic and industrial.

Keywords: Activated biochar; Adsorbent; Phosphorus; Sodium alginate; Adsorption kinetic.

Resumen: El biocarbón activado es un adsorbente que se puede utilizar para la eliminación de contaminantes en medios acuosos mediante la técnica de adsorción. El objetivo de este trabajo es evaluar la interferencia de la encapsulación con alginato de sodio del biocarbón activado producido a partir de cáscara de plátano para remover fósforo en medio acuoso, a través de pruebas de punto de carga cero, influencia de la masa y el pH en la adsorción, cinética de adsorción e isothermas de adsorción. A través de los análisis se pudo observar que el desempeño del biocarbón tanto en polvo como encapsulado aplicado mediante la técnica de adsorción fue satisfactorio para la remoción de fósforo, pudiendo ser aplicado al tratamiento de efluentes, tanto domésticos como industriales.

Palabras clave: Biocarbón Activado; Adsorbente; Fósforo; Alginato de Sodio; Cinética de Adsorción.

1 Introdução

Devido à expansão das sociedades as atividades agrícolas e industriais têm aumentado sua participação na economia, contribuindo de forma significativa para o desenvolvimento do país. No entanto, junto com o crescimento destes setores observa-se também, com preocupação, os impactos ocasionados nos recursos hídricos devido ao lançamento de efluentes não tratados ou tratados inadequadamente. Entre estes impactos pode-se citar a eutrofização artificial dos sistemas aquáticos devido o elevado aporte de nutrientes, especialmente, fósforo.

A eutrofização contribui para o aumento da produção orgânica do sistema, com elevação da biomassa fitoplancônica e conseqüente diminuição na penetração de luz (WIEGAND; *et al.*, 2016) ocasionando alterações na estrutura física e química dos sistemas aquáticos (OLIVEIRA, *et al.*, 2020) como a depleção do oxigênio dissolvido, a redução do espelho d'água e a morte de plantas e animais aquáticos (WIEGAND, *et al.*, 2016). Ainda, quando o fenômeno ocorre em reservatórios de água utilizados para consumo humano, tem-se a preocupação com florações de cianobactérias responsáveis pela liberação de substâncias tóxicas que põe em risco a saúde humana.

Dessa forma, métodos que visam a remoção de fósforo do meio líquido são de interesse para a área ambiental e sanitária. Há diferentes técnicas de tratamento que podem ser utilizadas para remoção de fósforo em meio aquoso, das quais a adsorção em carvão ativado produzido a partir de biomassa (biocarvão) tem se destacado pelo seu baixo custo que segundo Tran, *et al.* (2016) pode chegar a representar 1/6 do custo para

produção do carvão ativado comercial. Comumente, o biocarvão ativado é utilizado na forma pulverizada dificultando sua remoção do meio após a adsorção do poluente. Desta forma, estudos tem proposto o encapsulamento do biocarvão em microesferas de material polimérico com vistas a melhorar sua remoção do meio, no entanto, o encapsulamento do biocarvão pode interferir na eficiência da adsorção, motivo pelo qual torna-se necessário estudar sua interferência.

2 Revisão Teórica

2.1 Uso e Classificação da Água

A água é um elemento imprescindível e fundamental para a qualidade de vida do ser humano, dos ecossistemas e para o desenvolvimento econômico, tendo diversos usos seja no cotidiano ou em atividades de alta complexidade, e, apesar de ser um bem natural público, os recursos hídricos têm ficado cada vez mais escassos com a execução destas atividades, sendo necessário um olhar cuidadoso para sua utilização (SILVA *et al.*, 2014).

Quanto à poluição aquática, autores definem o termo como alterações físicas, químicas e/ou biológicas, provocadas pelo ser humano, que altere o ecossistema (MACEDO, 2006), prejudicando direta ou indiretamente, a qualidade de vida, saúde e o bem-estar (¹NASS, 2002 *apud* CERRI NETO, *et al.*, 2009). As principais fontes de poluição das águas são os esgotos domésticos e efluentes industriais que aportam diversificadas classes de produtos e em diferentes concentrações. Desta forma, podem ser encontrados nos corpos hídricos resíduos de medicamentos, corantes, produtos de higiene pessoal, sanitizantes, detergentes e outros. Verifica-se então a relevância da regulamentação do uso da água e a implantação de técnicas que auxiliem no tratamento de efluentes prévios ao seu lançamento nos corpos hídricos.

2.2 Fósforo em meio aquoso

Diversas atividades podem atuar como fontes de fósforo em meio aquoso, dentre elas se destacam o lançamento de esgotos sanitários sem ou com tratamento inadequado. Segundo Quevedo, *et al.* (2017) no Brasil, a literatura clássica acerca do assunto aponta para uma faixa de concentração típica de fósforo total (P-total) nos esgotos é bastante ampla, da ordem de 5,0 a 20,0 mg.P/L

Concentrações de fósforo em ambientes aquáticos acima dos valores regulamentados pelas Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA nº 430/2011, que estabelece as condições

¹ NASS, D.P. O conceito de Poluição. Revista Eletrônica de Ciências. São Carlos: Universidade de São Paulo/Instituto de Química. n. 13. 2002.

dos padrões de lançamento de efluentes e nº 357/2005 que dispõe sobre a classificação dos corpos d'água, têm como consequência o fenômeno conhecido como eutrofização artificial (PANTANO, 2016) que dentre os diferentes impactos provocados no meio, destaca-se o comprometimento da água utilizada para consumo devido ao aumento na floração de algas e cianobactérias que conferem à água mal odor e sabor, assim como liberam toxinas que podem afetar a saúde humana (SILVA, *et al.*, 2017).

A eutrofização de reservatórios devido ao lançamento excessivo de fósforo nos corpos d'água já é uma realidade na maioria dos reservatórios nas diferentes bacias hidrográficas do país conforme estudos apresentados na literatura (NOGUEIRA *et al.*, 2015; SILVA, *et al.*, 2017; PEREIRA *et al.*, 2020). Devido a estes fatores, observa-se a necessidade de tratamento de efluentes que apresentam compostos fosforados, podendo ser considerada a técnica de adsorção por biocarvão ativado como uma das opções para tal procedimento (TOLEDO *et al.*, 2005).

2.3 Adsorção utilizando biocarvão ativado para remoção de fósforo em meio aquoso

Entre as técnicas físico-químicas de remoção de compostos em meio aquoso, tem-se a adsorção cujo mecanismo se baseia na transferência de massa de uma fase fluida para a superfície de um sólido, apresentando elevada eficiência e viabilidade econômica (JUNG, *et al.*, 2017). Trata-se de um fenômeno de superfície, caracterizado pela atração de moléculas por uma superfície sólida, onde o sólido é denominado adsorvente e o composto adsorvato, sendo esta, uma técnica amplamente utilizada em indústrias e outras áreas, bem como aplicado em procedimentos de remoção de contaminantes e até mesmo de odor, cor e aroma de água para consumo humano (ALVES, 2020).

O biocarvão é um material rico em carbono obtido a partir da pirólise de matéria orgânica, ou seja, aquecimento da biomassa na ausência ou em ambiente com baixa concentração de oxigênio (DOMINGUES, 2015), que em seguida passa por processos de ativação química ou física e processos de neutralização, além da maceração (BUGIEREK, *et al.*, 2013), para que esteja pronto para uso. Além disso, o biocarvão ativado apresenta alta área superficial, o que contribui para a sorção em meio aquoso se tornando extremamente pertinente para o tratamento de águas residuárias, principalmente quando o composto é de difícil remoção biológica ou quando há presença de compostos que impeçam a depuração biológica (MURANAKA, 2010). Deve-se salientar também como vantagem a questão da versatilidade e fácil aquisição de materiais precursores para produção dos biocarvões (FRANÇOIS, 2016) bem como o fato de que a produção do biocarvão ativado a partir de resíduos orgânicos pode chegar a representar 1/6 do custo para produção do carvão comercial (TRAN, *et al.*, 2016).

No entanto, a sua aplicação na forma pulverizada pode trazer dificuldades operacionais na etapa de remoção após o processo de adsorção, reduzindo assim sua viabilidade como adsorvente (JUNG, *et al.*,

2017). Desta forma, estudos tem avaliado a possibilidade em se encapsular as partículas de biocarvão em esferas de compostos poliméricos, como o alginato de cálcio, que podem ser fabricadas com o uso de alginato de sódio, um polímero não tóxico, inerte e solúvel em água, de baixo custo (MAESTRI, 2017). A utilização desta técnica proporciona a microencapsulação e complementação dos processos de estabilização da micropartícula formando esferas maiores que a partícula do pó (ROCHA, 2017) evitando, desta forma, o dispersamento do adsorvente no meio, mas também, altera apresenta conformação química própria (WANG, *et al.*, 2017) o que pode alterar o comportamento do processo de adsorção.

Diante do exposto o presente estudo apresenta informações a respeito do uso de biocarvão ativado produzido a partir de casca de banana e encapsulado com alginato de cálcio para remoção de fósforo em meio aquoso.

3 Material e Métodos

3.1 Preparo do biocarvão ativado

As cascas de banana prata foram adquiridas do comércio local de Goiânia. As mesmas foram higienizadas em água corrente e secas em estufa por 24 horas à temperatura de 105°C. Em seguida, foram maceradas utilizando almofariz e pistilo. Como agente ativante foi utilizado cloreto férrico (FeCl₃) na proporção de 1:1 (g:g). Em seguida, as cascas impregnadas com FeCl₃ foram condicionadas em capsulas de porcelas e estas envolvidas em papel-alumínio para produzir uma atmosfera pobre em oxigênio durante a carbonização (NOUROUZI, *et al.*, 2010) que foi realizada em forno mufla por 3 horas à temperatura de 280°C. O biocarvão obtido, denominado de biocarvão ativado (BCA), foi lavado com solução de ácido clorídrico, na proporção 1:1 em volume, para remoção do excesso de (FeCl₃) e em seguida com água destilada para neutralização do pH. Por fim, o BCA foi seco em estufa.

3.2 Encapsulamento do biocarvão ativado nas esferas de alginato de sódio

Para encapsular o BCA, adicionou-se, aos poucos, 0,25 g de alginato de sódio em um béquer contendo 0,05g, 0,1g e 0,25g de BCA suspenso em 50 mL de água destilada sob agitação contínua. Em seguida, ainda sob agitação, toda a mistura de BCA e alginato de sódio foi gotejada, em um béquer contendo 100 mL de solução de cloreto de cálcio (CaCl₂) 0,1M, resultando na formação das esferas poliméricas de alginato de cálcio + BCA, denominadas de biocarvão ativado encapsulado (BCAE).

As esferas de BCAE produzidas foram mantidas em repouso por 12 horas sob refrigeração à temperatura de 4°C para sua estabilização. Em seguida, as esferas foram lavadas com água destilada para

remoção de partículas soltas e íons e então secas em estufa à temperatura de 45°C por 24 horas, estando então prontas para uso nos ensaios de adsorção. (JUNG, 2017; WANG, *et al.*, 2018).

3.3 Ensaio de adsorção

Para avaliar o uso do BCA e do BCAE na adsorção do fósforo foram realizados os ensaios de influência do pH e da massa de adsorvente, assim como ensaios de isoterma e cinética para verificar a capacidade e o tempo de adsorção, respectivamente. Para avaliar a influência do pH na carga superficial dos adsorventes foi feita a determinação do ponto de carga zero (P_{PCZ}). Todos os ensaios foram realizados em batelada sob agitação constante de 100 rpm utilizando mesa agitadora orbital. A temperatura adotada foi de $22^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ mantida em câmara climatizadora.

3.4 Ponto de carga zero

O ponto de carga zero foi determinado adicionando 0,1g de BCA ou BCAE em 50 mL de solução 0,1 M de cloreto de sódio (NaCl) com pH variando de 2 a 11, unitariamente. As misturas foram mantidas sob agitação por 24 horas. Após este período, o pH final de cada solução foi aferido. (ESSANDOH, *et al.*, 2014) Com os dados obtidos foi construído um gráfico $pH_{inicial} \times pH_{final}$ cujo ponto de carga zero é aquele no qual o pH final da solução em equilíbrio não se altera independente do pH inicial, demonstrando assim um efeito tampão (PARK, *et al.*, 1995).

3.5 Influência do pH na adsorção

Para o ensaio da influência do pH inicial da solução na adsorção 0,1 g de BCA ou BCAE foi mantido em contato com 50 mL de solução de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) com concentração de 5 mg/L (P-PO_4^{3-}) e pH ajustado, unitariamente, de 2 a 11. As misturas foram mantidas sob agitação por 24 horas. Após o período de agitação, a concentração de fósforo foi determinada. Os ensaios foram realizados em duplicata. O pH que produziu a maior eficiência de remoção de fósforo foi utilizado nos ensaios subsequentes.

3.6 Influência da massa de biocarvão na adsorção do fósforo

Neste ensaio, 0,1g e 0,5 g de BCA foram adicionados a 50mL de solução de fosfato monobásico de potássio (KH_2PO_4) com concentração de 5 mg/L. A mistura foi mantida sob agitação constante por 24 h e ao término deste período a concentração remanescente de fósforo foi analisada.

Para os ensaios com BCAE os procedimentos adotados foram os mesmos, porém as massas utilizadas foram de 0,05g e 0,1g de BCAE, pois não foi possível encapsular massa de BCA superior a 0,1g com a

metodologia empregada. Nestes casos, percebeu-se a desfragmentação das esferas formadas durante o período de descanso. Em ambas as condições os ensaios foram realizados em duplicata.

Para o cálculo da quantidade de fósforo adsorvida, foi utilizada a equação 1.

$$q_e = [(C_0 - C_e) \times V] \div m \quad (1)$$

Na qual, q_e é o fósforo adsorvido na esfera de biocarvão (mg/g); C_0 e C_e são as concentrações de fósforo inicial e de equilíbrio (mg/L), respectivamente; V é o volume da solução (L) e m é a massa de BCA ou BCAE (g). (VITHANAGE, *et al.*, 2016; MAYAKADWA, 2015).

3.7 Cinética de adsorção

Para determinação da cinética de adsorção 50 mL de solução de KH_2PO_4 com 5 mg/L (P-PO_4^{3-}) e 0,1 g de BCA ou BCAE foram mantidos sob agitação constante. Em intervalos de tempo pré-determinados foram coletadas alíquotas da solução para determinação da concentração de fósforo. O término do ensaio ocorreu quando a concentração de fósforo na solução se manteve constante.

Os dados obtidos foram ajustados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem, pseudossegunda ordem e de Weber e Morris conforme Equações 2, 3 e 4, respectivamente.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 - q}{2,303} t \quad (2)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} \times t \quad (3)$$

$$q_t = k_1 t^2 + C \quad (4)$$

Sendo k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) as constantes de velocidade da adsorção de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem, respectivamente, k_i é o constante de difusão intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5}$), q_t (mg g^{-1}) é a quantidade de fósforo adsorvida no tempo t (minuto), q_e e C são as quantidades de fósforo adsorvidas no equilíbrio (mg g^{-1}). (MAYAKDWA, *et al.*, 2015). Os ensaios foram realizados em duplicatas.

3.8 Ensaio de isotermas de adsorção

Para realização do ensaio de isotermas de adsorção, 50 mL de solução KH_2PO_4 com concentração variando entre 0,15 mg/L e 0,3 mg/L (P-PO_4^{3-}) foram mantidas em contato com 0,5 g de BCA ou 0,1 g de BCAE sob agitação constante por 24 h. Após este período a concentração de fósforo remanescente foi analisada.

Com os resultados da análise de fósforo foi possível obter a capacidade de adsorção experimental ($q_{e_{ex}}$) (massa de fósforo adsorvida por massa de carvão) e a concentração de fósforo na solução no equilíbrio (C_e).

Os dados foram ajustados aos modelos de isotermas de adsorção de Langmuir e Freundlich segundo equações linearizadas 5 e 6.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 \times K_l} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_e \quad (6)$$

Na qual, q_e é a quantidade de fósforo adsorvida (mg/g); C_e é a concentração de fósforo no equilíbrio (mg/L); K_l e Q_0 são características da equação de Langmuir; $K_f \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \times \frac{\text{L}}{\text{mg}} \right)^n$, e n (adimensional) são parâmetros de Freundlich relacionados com a capacidade de sorção do sorvente e intensidade de sorção, respectivamente. (HO, *et al.*, 2008; SHIH, 2012; ZANELLA, 2012; TRAN, *et al.*, 2017).

3.9 Análises físico-químicas e reagentes

As análises de fósforo foram realizadas com amostras previamente filtradas em papel-filtro qualitativo seguindo método do ácido ascórbico segundo APHA (2012). Os brancos das análises de fósforo foram preparados com água destilada e BCA ou BCAE nas mesmas condições das soluções de fósforo. A determinação do pH foi realizada por método potenciométrico.

4 Resultados e Discussões

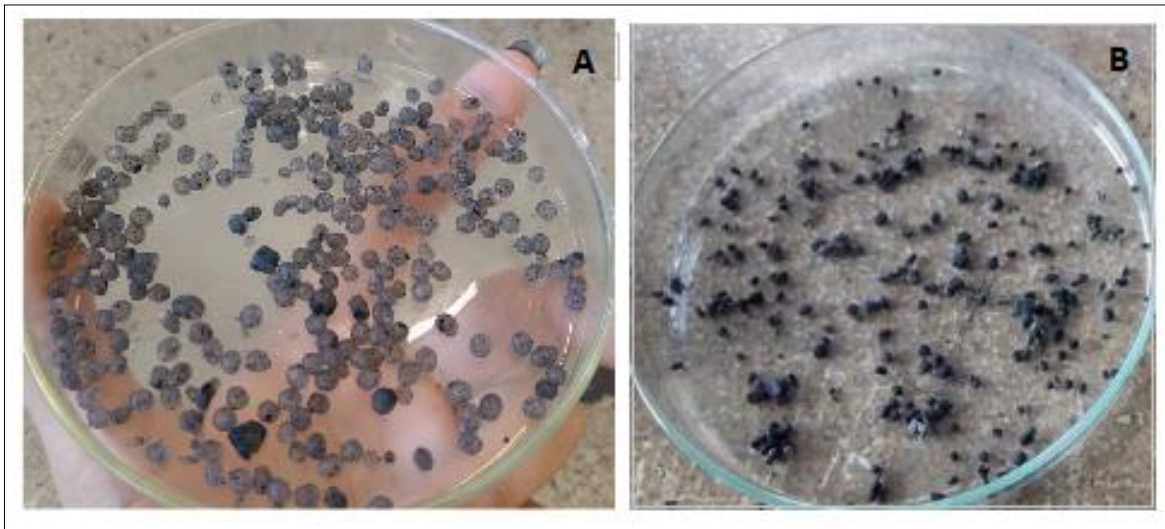
4.1 Encapsulamento do biocarvão ativado (BCA)

Para encapsular o BCA, foram testadas quatro diferentes massas de BCA sendo elas 0,05g, 0,1g e 0,25g. Para evitar maior volume de esferas formadas, com menor quantidade de BCA optou-se por manter para todos os ensaios a mesma quantidade de água destilada para suspensão do BCA e solução de alginato de cálcio para formação das esferas.

O que se verificou foi que com o aumento da massa a formação das esferas ficou mais difícil, de forma que ao utilizar a massa de 0,25g de BCA não foi possível manter a integridade de algumas esferas que colapsaram.

Na Figura 1 são apresentadas fotos das esferas íntegras (A) e das esferas colapsadas (B). Nota-se que há pedaços fragmentados de material encapsulado.

Figura 1. Biocarvão ativado encapsulado em alginato de cálcio. A) Esferas íntegras (0,1g de BCA) e B) esferas colapsadas (0,25 g de BCA).

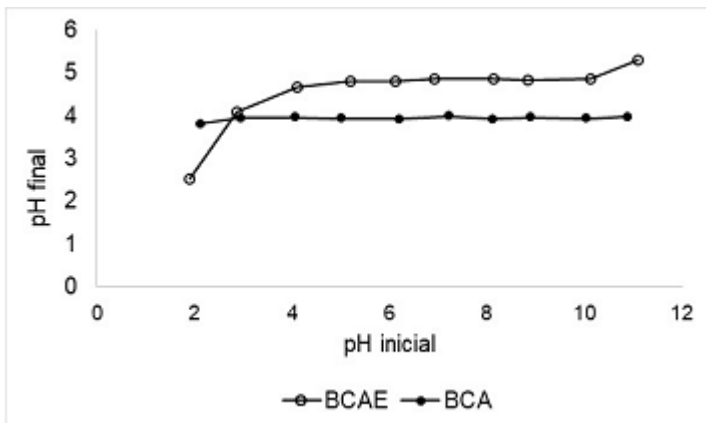


Fonte: Autores (2022).

4.2 Ponto de Carga Zero

O pH_{PCZ} é aquele no qual o adsorvente apresenta carga elétrica superficial nula (RAIJ, 1973) e, partindo do mesmo princípio, é possível identificar a tendência dessa superfície em se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH do meio. Os resultados dos ensaios realizados com o BCA e BCAE encontram-se apresentados na Figura 2.

Figura 2. Gráfico de Determinação do Ponto de Carga Zero.



Fonte: Autores (2022).

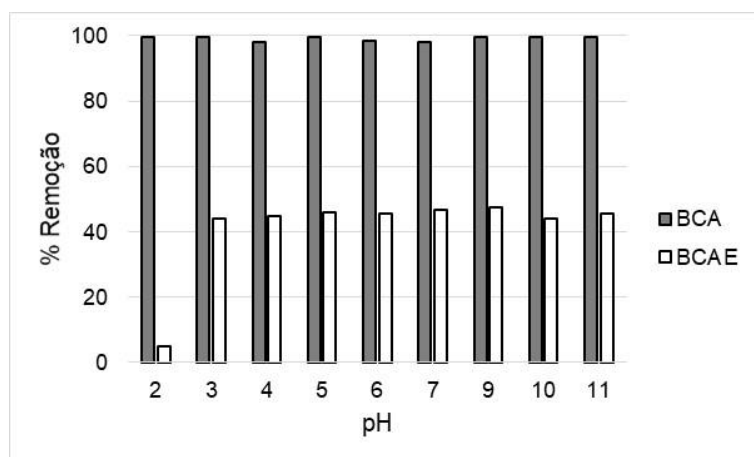
Ao analisar a Figura 2 é possível verificar que o valor do pH_{pcz} para o BCAE foi ligeiramente superior ao obtido para o BC, sendo, respectivamente, 4,8 e 4,0. Esta situação pode ter ocorrido em função do encapsulamento que promove alterações na superfície do adsorvente. Hassan, *et al.* (2014) confirmaram alteração nos grupos funcionais superficiais de amostras de carvão ativado com hidróxido de sódio e do

mesmo adsorvente encapsulado com alginato de cálcio e, assim como neste estudo, foi identificada uma pequena diferença no pH_{PCZ} entre ambos os adsorventes.

4.3 Influência do pH na adsorção

A análise do pH na adsorção é de extrema relevância, visto que a variação desse parâmetro pode alterar o equilíbrio químico de grupos iônicos no adsorvente, podendo ter influência direta nas interações eletrostáticas do mesmo (PEDROSO, 2016). Os valores de remoção de fósforo em função do pH para o BCA e BCAE estão apresentados no gráfico da Figura 3.

Figura 3. Porcentagem de remoção de fósforo na solução em função do pH.



Fonte: Autores (2022).

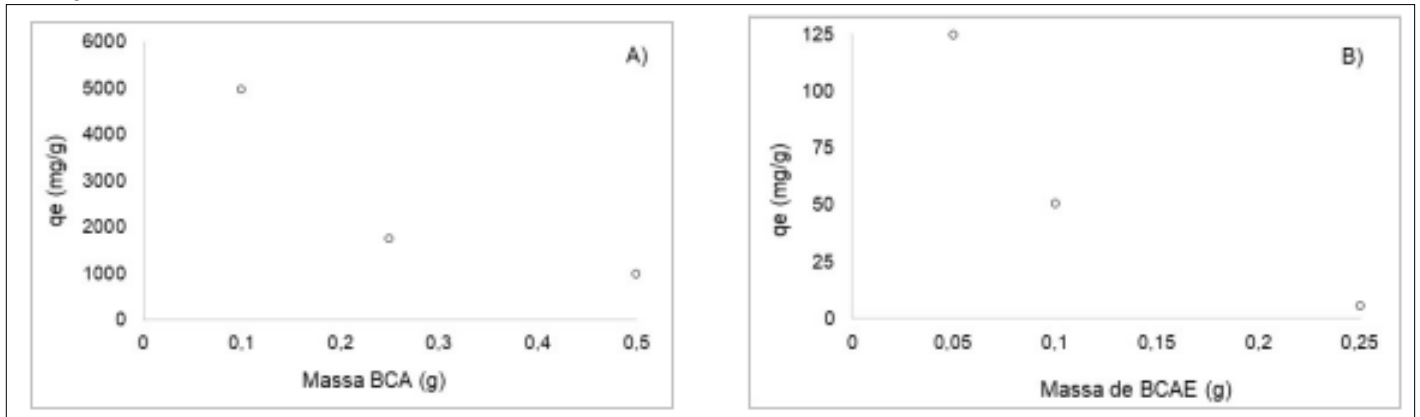
Para os ensaios utilizando o BCA, nota-se que a remoção de fósforo obteve valores acima de 90% para todos os valores de pH. Quanto ao ensaio realizado com o BCAE, pode-se verificar que a remoção de fósforo se encontra entre 48% e 49% para o intervalo de pH estudado, exceto para pH próximo a 2,0, onde a remoção foi de 4,8%. Apesar do bom desempenho para remoção de fósforo apresentado por ambos adsorventes em pH próximo a neutralidade optou-se por realizar os demais ensaios com solução em pH = 4,5 pois observou-se que o pH do BCA em meio aquoso ficou próximo de 4,5 (4,3).

Ainda, foi possível verificar que o encapsulamento do adsorvente interferiu negativamente na adsorção do fósforo. Isso pode ser justificado se for levado em consideração que o encapsulamento pode ter promovido a aglutinação do BCA diminuindo assim a área superficial disponível para adsorção. Hassan, *et al.* (2014) verificaram diminuição de aproximadamente 55% na área superficial do carvão ativado produzido a partir de semente de damasco após seu encapsulamento com alginato de cálcio obtendo, respectivamente, áreas de 1621,0 m²/g e 733.6 m²/g.

4.4 Influência de massa de biocarvão ativado na adsorção de fósforo

A massa de adsorvente é um parâmetro essencial para determinação da eficiência de remoção do adsorbato em concentração inicial fixa (GUILHEN, 2018). Na Figura 4 são apresentados os resultados de capacidade de adsorção de fósforo pra as diferentes massas de BCA (A) e BCAE (B) estudadas para o pH 4,5.

Figura 4. Influência da massa de adsorvente na capacidade de adsorção de fósforo e na porcentagem de remoção de fósforo. A) Adsorvente BCA e B) Adsorvente BCAE.



Fonte: Autores (2022).

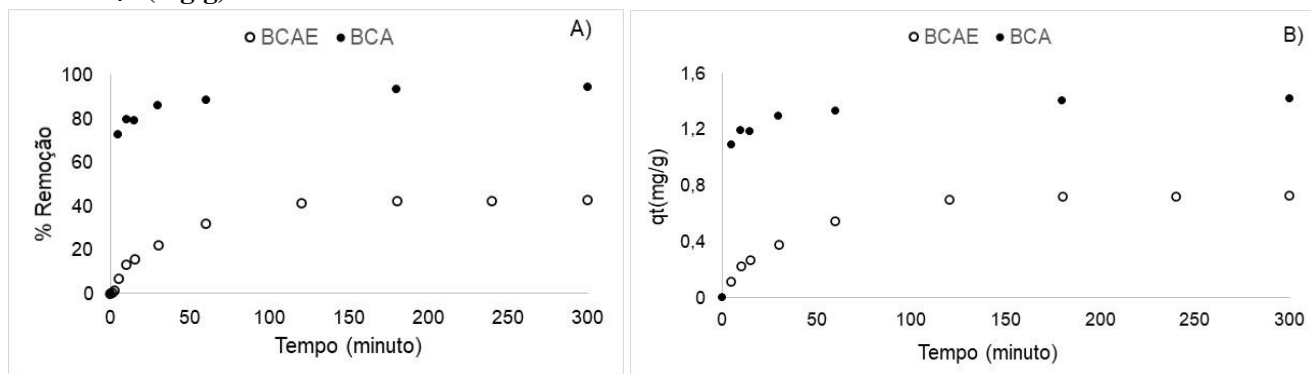
É possível observar que tanto para BCA, quanto para o BCAE, a massa que desempenha maior capacidade de adsorção (q_e) são respectivamente 0,1g e 0,05g. Os valores de q_e obtidos demonstram que o BCA apresentou maior capacidade de adsorção do que o BCAE, aproximadamente 40 vezes maior, sendo este fato explicado anteriormente. Também constatou-se que o aumento da massa de adsorvente não contribuiu para o aumento da adsorção. Esta situação, pode ser atribuída à sobreposição ou agregação de locais de adsorção, resultando na diminuição da área total da superfície adsorvente e um aumento no comprimento do caminho de difusão de forma que após determinada massa (dosagem) de adsorvente, o acréscimo de área superficial disponível não acarretará o aumento da adsorção, uma vez que há interferência entre os locais de ligação do adsorvente (KUMAR, *et al.*, 2014). Tal situação já foi relatada na literatura por Garg, *et al.* (2004) que verificaram uma queda no processo de adsorção de 65,8 para 25,0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ quando a dose de adsorvente foi aumentada de 0,2 para 1,0 $\text{g}/100 \text{ mL}$, na solução de teste de adsorção de malaquita verde, além do tempo de equilíbrio ser menor em doses adsorventes mais altas.

4.5 Cinética de adsorção

No ensaio de cinética de adsorção avaliou-se o efeito do tempo de contato no processo de adsorção de P-PO_4^{3-} coletando alíquotas da mistura em intervalos de tempo pré-determinados, mantendo o $\text{pH} = 4,5$. Observando os gráficos da Figura 5 (A e B), verifica-se rápida adsorção do P-PO_4^{3-} no BCA e no BCAE nos primeiros 60 minutos seguida de uma estabilização. Para o BCA obteve-se remoção média de 80% (1,33

mg/g) e para o BC 32% (0,54 mg/g). De acordo com Schneider (2008), a rápida adsorção nos primeiros tempos de contato acontece devido a grande quantidade de sítios vazios no material adsorvente no início do ensaio, e, com ao decorrer do tempo, a quantidade de sítios vazios diminui e as moléculas de fósforo adsorvidas previamente promovem forças repulsivas, diminuindo a capacidade de adsorção, bem como a velocidade da reação.

Figura 5. Gráfico de cinética de adsorção de fósforo. A) Remoção de P-PO₄³⁻ (%) e B) Capacidade de adsorção de P-PO₄³⁻ (mg/g).

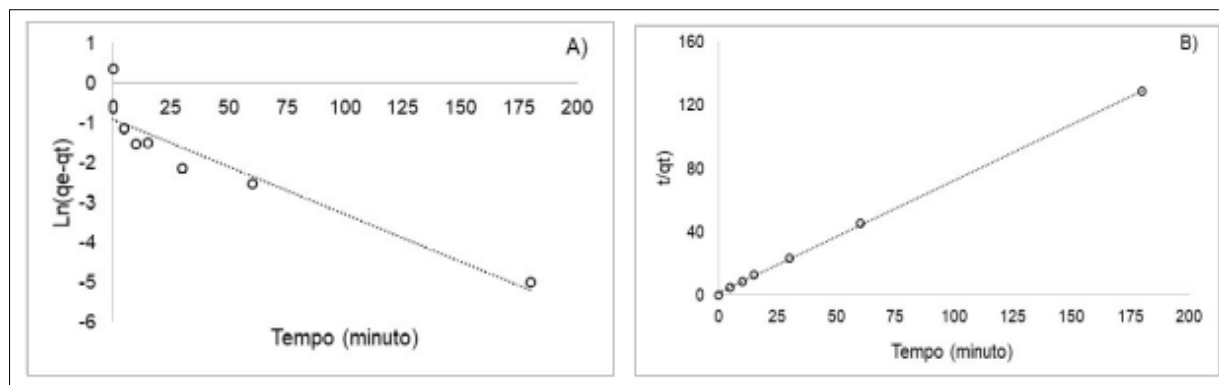


Fonte: Autores (2022).

Outro ponto a ser observado é o fato de que a remoção do P-PO₄³⁻ no BCA foi mais rápida do que para o BCAE. Nos primeiros 5 minutos de ensaio o BCA removeu cerca de 73% de P-PO₄³⁻ (1,09 mg/g) e o equilíbrio ocorreu nos primeiros 30 minutos enquanto que para o BCAE nos primeiros 5 minutos foi removido 6,56% de P-PO₄³⁻ (0,11 mg/g) e o equilíbrio ocorreu a partir de 120 minutos de ensaio. Hassan et al (2014) obtiveram tempo de equilíbrio de 2 horas para remoção do azul de metileno e superior a 8 h quando o ensaio foi conduzido com carvão ativado encapsulado. Os autores justificaram o resultado levando em consideração que no carvão ativado encapsulado o acesso aos sítios de adsorção é dificultado pelo encapsulamento da partícula.

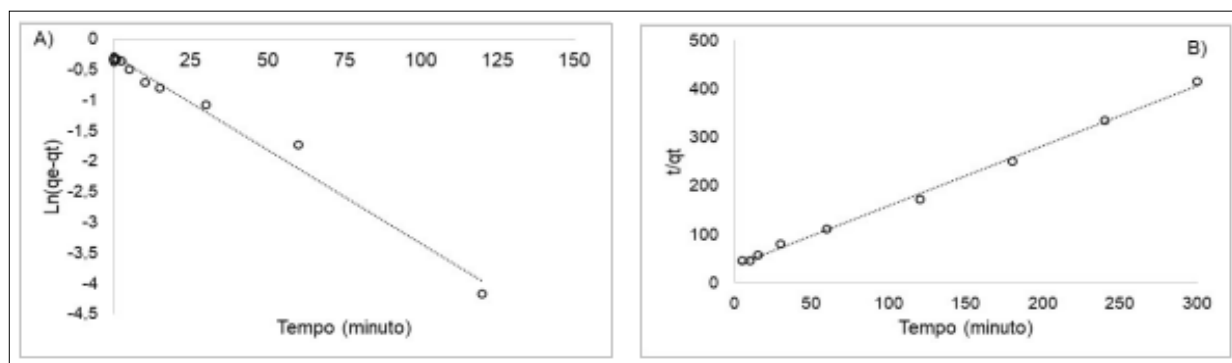
Os ajustes dos resultados aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem para o BCA e BCAE encontram-se apresentados nas Figuras 6 e 7, respectivamente.

Figura 6. Ajustes aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (A) e pseudossegunda ordem (B) para o BCA.



Fonte: Autores (2022).

Figura 7. Ajustes aos modelos cinéticos de pseudoprimeira ordem (A) e pseudossegunda ordem (B) para o BCAE.



Fonte: Autores (2022).

Como pode ser observado nas Figuras 5 (A e B) e 6 (A e B) ambos os modelos cinéticos apresentaram, graficamente, um bom ajuste cinético. No Quadro 1, são apresentados os resultados dos parâmetros cinéticos obtidos para ambos os adsorventes.

Quadro 1: Parâmetros cinéticos para os modelos de pseudoprimeira ordem e pseudossegunda ordem obtidos para o BCA e BCAE.

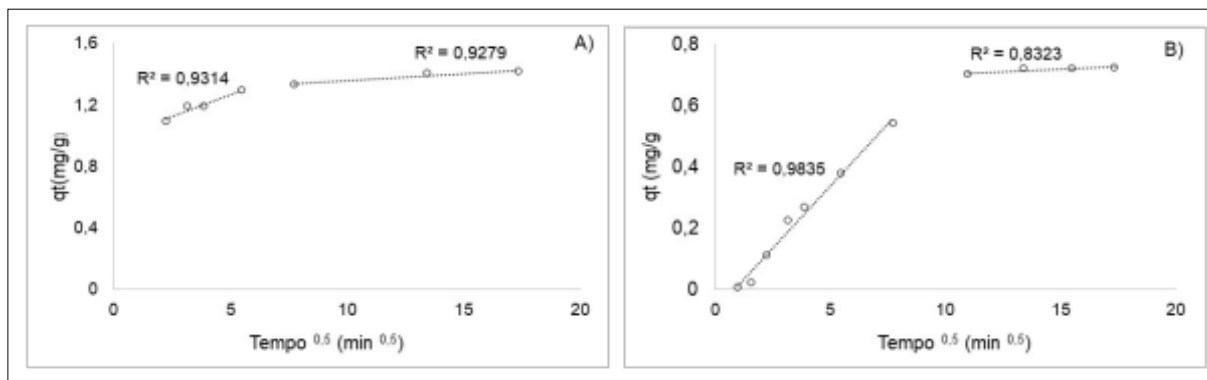
Adsorvente	Modelo pseudoprimeira ordem			Modelo Pseudossegunda ordem		
	R2	Equação	K1	R2	Equação	K2
BCA	0,8663	$y = -0,0238x - 0,9136$	0,0238	0,9996	$y = 0,7095x + 1,4015$	0,3606
BCAE	0,9807	$y = -0,0307x - 0,2874$	0,0307	0,9976	$y = 1,2392x + 35,168$	$1,58 \times 10^{-3}$

Fonte: Autores (2022). k_1 (min^{-1}) e k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

Como observado tanto para o BCA quanto para o BCAE ambos os modelos apresentaram ajustes satisfatórios, porém, o ajuste ao modelo de pseudossegunda ordem obteve $R^2 > 0,99$. Reck, *et al.* (2018) explicam que o modelo de pseudossegunda ordem assume que a remoção do adsorbato é um processo de múltiplas etapas que envolve a sorção sobre a superfície e a difusão no adsorvente com reações que envolvem forças de valência ou troca de elétrons entre adsorvente e adsorbato. Sendo assim, os resultados sugerem que tanto no BCA quanto no BCAE a adsorção do P-PO_4^{3-} é controlada pelo coeficiente de transferência de massa externo e dependente da concentração inicial de P-PO_4^{3-} (HERATH, *et al.*, 2019).

Para identificar as etapas de adsorção do P-PO_4^{3-} no BCA e BCAE os dados de capacidade de adsorção (q_t) em diferentes tempos (t) foram plotados em função de $t^{0.5}$ seguindo o modelo proposto por Weber e Morri (CHEN, *et al.*, 2019). Os resultados obtidos para o BCA e BCAE encontram-se apresentados nas Figura 8 (A e B), respectivamente.

Figura 8. Ajuste ao modelo de Weber e Morris para o BCA (A) e BCAE (B).



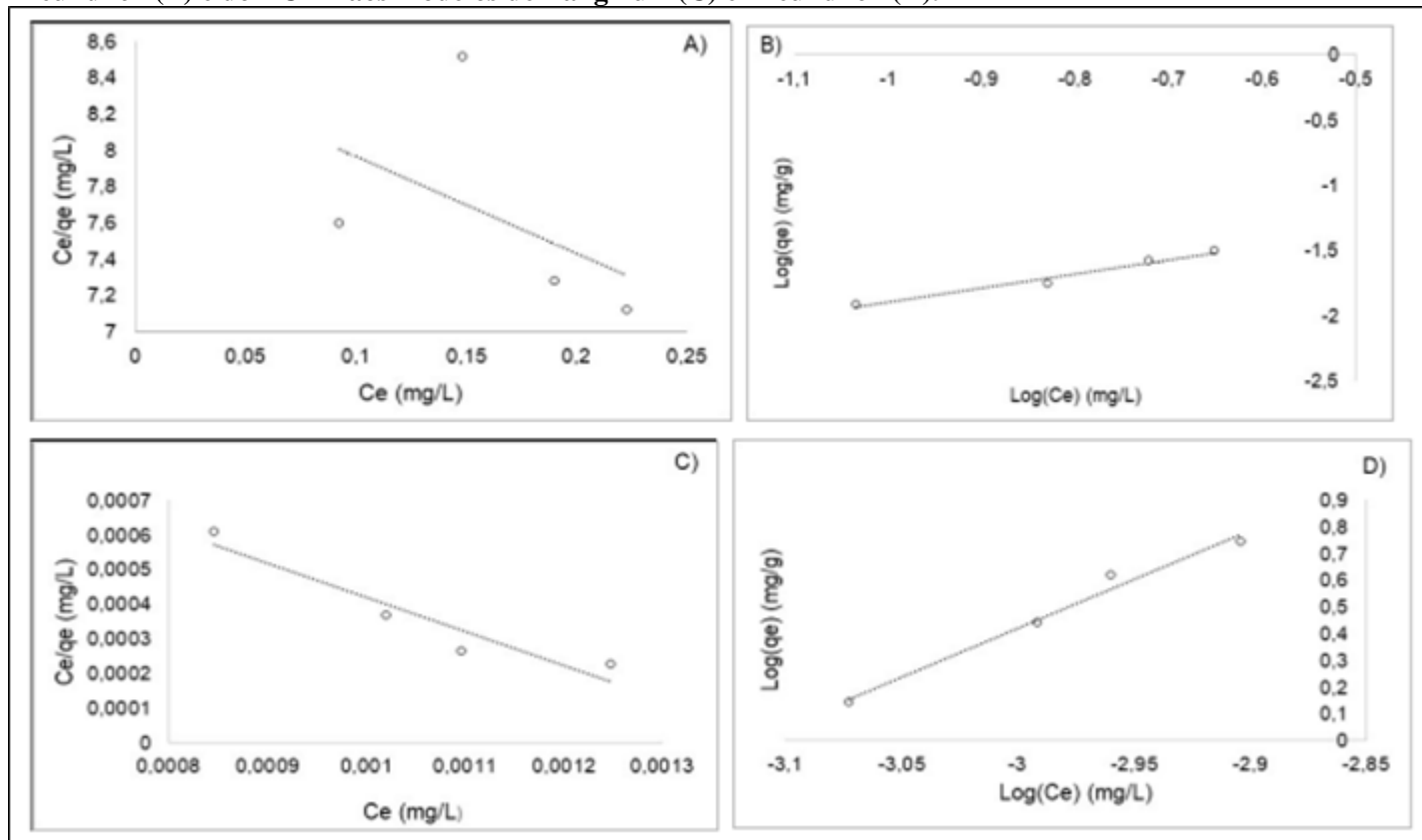
Fonte: Autores (2022).

Como observado na Figura 8 os ajustes ao modelo de Weber e Morris para os dados de ambos os adsorventes apresentam multilinearidade, sugerindo a ocorrência de diferentes estágios de adsorção. Cada trecho representa um mecanismo distinto de transferência de massa (DOTTO, *et al.*, 2012) sendo que no primeiro trecho linear (aproximadamente 30 minutos para o BCA e 60 minutos para o BCAE) tem-se o estágio mais rápido da adsorção onde ocorre a transferência de massa externa na qual o íons P-PO_4^{3-} são transportados para a superfície dos adsorventes devido a atração eletrostática entre adsorbato e adsorvente. No segundo trecho identifica-se uma adsorção gradual dos íons P-PO_4^{3-} ; Nesta etapa o processo é controlado pela difusão intrapartícula que ocorre após os sítios de adsorção estarem saturados (LUNA, *et al.*, 2019). Porém, como não foi identificado segmentos lineares que passam através da origem pode-se deduzir que a difusão intrapartícula não é a etapa limitante no processo de adsorção, mas sim outros mecanismos, que inclusive, podem estar operando simultaneamente (AKAR, *et al.*, 2008).

4.6 Isotermas de adsorção

Os estudos de isoterma de adsorção relacionam a quantidade de soluto adsorvido e sua concentração no meio. Para ambos os adsorventes os dados de adsorção foram ajustados aos modelos de Langmuir e Freundlich, porém, como observado na Figura 9 o modelo de Langmuir (A e C) foi o que apresentou ajuste menos satisfatório, quando comparado com os resultados obtidos para o modelo de Freundlich (B).

Figura 9 Ajuste dos resultados do ensaio de isotermas de adsorção para o BCA aos modelos de Langmuir (A) e Freundlich (B) e do BCAE aos modelos de Langmuir (C) e Freundlich (D).



Fonte: Autores (2022).

O modelo de Freundlich é uma equação empírica que assume que na adsorção ocorre em sítios com diferentes energias de adsorção na superfície do adsorvente (SUN, *et al.*, 2015). Ou seja, alguns sítios são altamente energéticos e a ligação do soluto adsorvido se dá fortemente, enquanto outros são muito menos energéticos e, conseqüentemente, a ligação se dá de forma mais fraca (NASCIMENTO, *et al.*, 2014).

No Quadro 2 são apresentados os parâmetros das isotermas obtidos para ambos os adsorventes a partir do ajuste dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Quadro 2: Parâmetros das isotermas obtidos para o BCA e BCA a partir dos modelos de Langmuir e Freundlich.

Adsorvente	Modelo Langmuir		Modelo Freundlich			
	R ²	Equação	R ²	Equação	Kf	n
BCA	0,2303	Y=-5,3169x+8,4952	0,9702	Y=1,0842x-0,8132	0,15	0,922
BCAE	0,9043	Y=-0,9863x+0,0014	0,9819	Y=3,6755x+1,446	28	0,272

Fonte: Autores (2022).

De acordo com Nascimento, *et al.* (2014) o parâmetro n (constante de Freundlich) indica se a adsorção é ou não favorável. Neste caso, valores de n entre 1 e 10 sugerem uma adsorção favorável, de forma que quanto menor o valor de 1/n mais forte é a interação entre o adsorvato e o adsorvente, por outro

lado, valores de $1/n$ maiores do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois. Pelos dados apresentados no Quadro 2, verifica-se que tanto o BCA quanto o BCAE apresentaram valores de $1/n$ de 1,08 e 3,68, respectivamente, o que indica adsorção pouco favorável. Esta situação explicaria os baixos valores de capacidade de adsorção obtidos, 1,40 mg/g para o BCA e 0,71mg/g para o BCAE obtidos quando comparados com a literatura. Jung, *et al.* (2016) ao estudarem a adsorção de dos íons $P-PO_4^{3-}$ em biocarvão produzidos a partir de algas e encapsulado em alginato de cálcio, obtiveram valores de $1/n$ de 0,3 e q_e de 160,70 mg/g.

O que pode ter influenciado na baixa adsorção do fósforo foi o valor de pH 4,5 utilizado nos ensaios que influência tanto na carga superficial dos adsorventes quanto na forma predominante das espécies de $P-PO_4^{3-}$. O pH = 4,5 se encontra próximo do pH_{PCZ} para BCAE (4,8) e BCA (4,0) de forma que a carga superficial dos adsorventes, geralmente constituída por grupos funcionais – COOH and – OH (FENG, *et al.*, 2022) apresenta-se, predominantemente, neutra e, quanto às formas de $P-PO_4^{3-}$ tem-se que para valores de pH < 6,0 há predominância de H_3PO_4 que pode ter uma interação mais fraca com os sítios do adsorventes. (JUNG, *et al.*, 2016).

5 Considerações Finais

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, é possível concluir que após o encapsulamento do BCA, o pH_{PCZ} não foi significativamente alterado, passando de 4,0 para 4,8. Também não se verificou alterações no pH de adsorção, que apresentou uma ampla faixa de remoção para ambos adsorventes, porém, em função do pH do BCA em água optou-se por trabalhar em pH igual a 4,5.

Com relação a capacidade e velocidade de adsorção do $P-PO_4^{3-}$, ambos os parâmetros foram alterados quando o encapsulamento foi realizado. No caso do BCA obteve-se 1,40 mg/g e 0,71mg/g de $P-PO_4^{3-}$ para o BCAE, equivalente a redução de aproximadamente 50%. A principal hipótese para esta diminuição seria a menor disponibilidade dos sítios ativos de adsorção em função da diminuição da área superficial geralmente relatada em outros trabalhos na literatura.

O ajuste dos resultados de capacidade de adsorção aos modelos de isotermas demonstraram que o modelo de Freundlich foi o que melhor representou o processo para ambos os adsorventes, indicando uma adsorção em multicamadas e em superfície energeticamente heterogênea. O parâmetro n de Freundlich sugere que a adsorção do $P-PO_4^{3-}$ não é favorável, demonstrando maior afinidade dos íons $P-PO_4^{3-}$ com o soluto do que com o adsorvente.

Quanto à velocidade de adsorção verificou-se que esta foi reduzida com o encapsulamento. O valor de k_2 para o BCA foi de $0,360 \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$ e para BCAE $1,58 \times 10^{-3} \text{ g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$. Os ajustes ao modelo de Weber e Morris para os dados de ambos os adsorventes apresentam multilinearidade, sugerindo a ocorrência de diferentes estágios de adsorção um rápido caracterizado pela transferência de massa externa e um mais lento onde se identifica uma adsorção gradual dos íons P-PO_4^{3-} . Porém, para ambos os adsorventes a máxima adsorção ocorreu em menos de 60 minutos e o equilíbrio em menos de 120 minutos.

Referências

- AKAR, T., OZCAN, A. S., OZCAN, A. **Biosorption of a Textile Dye (Acid Blue 40) by Cone Biomass of Thuja orientalis: Estimation of Equilibrium, Thermodynamic and Kinetic Parameters.** Bioresource technology, V. 99, p. 3057-65, 2008.
- PEREIRA, E. S.; SOUZA, R. A.; SILVA, N. R.; WEBLER, A. D.; HURTADO, F. B. **Eutrofização e mudanças no regime hidrológico: um risco na bacia do Rio Urupá, Amazônia brasileira.** Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais , v.11, n.7, p.557-568, 2020.
- ALVES, D. A. S. **Estudo dos Processos de Biossorção e Dessorção de Íons Metálicos de Cu^{2+} e Zn^{2+} em Solução Sintética Através de Coluna de Leito Fixo.** USP, Escola Politécnica, São Paulo - SP, 2020.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA). **Standard method for examination of water and wastewater.** 21 Ed. Washington, DC, USA. 2012
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 357** DOU Nº 053, p. 58-63, Brasília, 2005. Disponível em: < <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> > Acesso em: 22/03/2021.
- BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. **Resolução CONAMA Nº 430**, Brasília, 2011. Disponível em: < <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=114770> > Acesso em: 22/03/2021.
- CERRI NETO, M., *et al.* **Poluição: Incompatibilidades entre conceitos legal e técnico.** São Paulo, UNESP, Geociências, v. 28, n. 2, p. 165-180, 2009. Disponível em:<https://www.revistageociencias.com.br/geociencias-arquivos/28_2/Art%2005_Cerri%20Neto.pdf>. Acesso em: 27/04/2021.
- CHEN, S. I., QIN, C., WANG, T., CHEN, F., LI, X., HOU, H., ZHOU. **Min Study on the adsorption of dyestuffs with different properties by sludge-rice husk biochar: Adsorption capacity, isotherm, kinetic, thermodynamics and mechanism.** Journal of Molecular Liquids., V. 285M P. 62-74, 2019.
- DE LUNA, M. D. G., DIVINAGARCIA, M., CHOI, A. E. S., ONG, D. C., CHUNG, T. **Applicability of Composite Silica–Divinylbenzene in Bioethanol Dehydration: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, and Regeneration Analysis.** Energy & Fuels, p. 7347-7356, 2019.
- DOMINGUES, M. T. **Imobilização de fosfatos em microesferas poliméricas contendo biochar: preparação, caracterização e liberação lenta em sistemas aquosos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. Câmpus Experimental de Sorocaba, Sorocaba, 2015.
- DOTTO, G. L., VIEIRA, M. L. G., PINTO, L. A. A. **Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan.** Ind. Eng. Chem. Res., v. 51, p. 6862–6868, 2012.

- ESSANDOH, M. *et al.* **Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions.** Chemical Engineering Journal. Ed. 265 p.219-227. 2014
- FENG, Q., CHEN, M., WU, P., ZHANG, X., WANG, S., YU, Z., WANG, B. **Simultaneous reclaiming phosphate and ammonium from aqueous solutions by calcium alginate-biochar composite: Sorption performance and governing mechanisms.** Chemical Engineering Journal, v. 429, 2022.
- FRANÇOIS, L. L. *et al.* **Remoção de Cafeína por Adsorção em Carvão Ativado.** *Scientia Cum Industria*, v. 4, n. 2, p. 64-68, UFRS, Rio Grande do Sul, 2016.
- GARG, V.K. *et al.* **Removal of malachite green dye from aqueous solution by adsorption using agro-industry waste: a case study of Prosopis cineraria.** Dyes Pigments, V. 62, p. 1–10, 2004. DOI:[10.1016/j.dyepig.2003.10.016](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2003.10.016).
- HASSAN, A. F., ABDEL-MOHSEN, A. M., ELHADIDY, E. **Adsorption of arsenic by activated carbon, calcium alginate and their composite beads.** International journal of biological macromolecules, Vol. 68, p.125-130, 2014.
- HERATH, G. A. D.; POH, L. S. ; NG, W. J. **Statistical optimization of glyphosate adsorption by biochar and activated carbon with response surface methodology.** Chemosphere (Oxford), 2019.
- HO, Y.S. *et al.* **Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern.** *Journal of Hazardous Materials* Ed 156 p.398–404. 2008
- JUNG, K. *et al.* **Phosphate Adsorption from Aqueous Solution by Laminaria japonica-Derived Biochar-Calcium Alginate Beads in a Fixed-Bed Column: Experiments and Prediction of Breakthrough Curves.** *Wiley Online Library*. 2017
- JUNG, K. W., JEONG, T. U., KANG, H. J., AHN, K. H. **Characteristics of biochar derived from marine macroalgae and fabrication of granular biochar by entrapment in calcium-alginate beads for phosphate removal from aqueous solution.** Bioresource Technology, v. 211, p. 108-116, 2016.
- KUMAR, P.; SINGH, H.; KAPUR, M.; MONDAL, M. K. **Comparative Study of Malathion Removal from Aqueous Solution by Agricultural and Commercial Adsorbents.** Journal of Water Process Engineering, v. 3, p. 67-73, 2014.
- LEI, S., DONGMEI, C., SHUNGANG, W., ZEBIN, Y. **Performance, kinetics, and equilibrium of methylene blue adsorption on biochar derived from eucalyptus saw dust modified with citric, tartaric, and acetic acids.** Bioresource Technology, v. 198, p. 300–308, 2015.
- MACEDO, J. A. B.. **Introdução à química ambiental, química e meio ambiente & sociedade**, CRQ, 2º Edição, 2006.
- MAESTRI, G. *et al.* **Encapsulação de fármaco com alginato de sódio e ágar-ágar.** Departamento de Engenharias, Universidade Federal de Santa Catarina, Blumenau – SC, 14º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2017.
- MAYAKADWA, S.S., *et al.* **Equilibrium and kinetic mechanisms of woody biochar on aqueous glyphosate removal.** *Chemosphere*. 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.07.080>> Acesso em: 06/10/2021
- NASCIMENTO, R. F., LIMA, A. C. A., VIDAL, C. B., MELO, D. Q., RAULINO, G. S. C. **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, p. 256, 2014.

- Nogueira, P. F., Pereira Cabral, J. B., Oliveira, S. F., & Rocha, I. R. da. (2015). **EUTROFIZAÇÃO NO RESERVATÓRIO DA UHE FOZ DO RIO CLARO (GO)**. *Revista Do Departamento De Geografia*, 30, 19-33.
- NOUROUZI, M. M., CHUAH, T. G., CHOONG, T. S. Y. **Adsorption of glyphosate onto activated carbon derived from waste newspaper**. *Desalination and Water Treatment* 24, p. 321–326, 2010.
- OLIVEIRA, C. S. P.; FONSECA, A. S.; DÍAZ, C. A.; SANTOS, W. P. **Reflexões sobre o desafio ambiental: níveis de eutrofização e floração de cianobactérias na Bacia Apodi-Mossoró**. *Revista Ibero Americana de Ciências Ambientais*, v. 11, n. 5, p. 519-530, 2020.
- PANTANO, G. **Recuperação de reservatórios eutrofizados por atividades antrópicas : estudos em microcosmos**. Tese de Doutorado. UFSCar, São Carlos. SP. 2016.
- PARK, J., REGALBUTO, J. R. **Simple, Accurate Determination of Oxide PZC and the Strong Buffering Effect of Oxide Surfaces at Incipient Wetness**. *Journal of colloid and interface science*, Vol.175 (1), p.239-252, 1995.
- QUEVEDO, C. M. G., *et al.* **A contribuição das frações de fósforo nos esgotos sanitários**. Congresso da ABES. FENASAN. 2017.
- QUEVEDO, C. M. G., PIVELI, R. P., PAGANINI, W. S. **A contribuição das frações de fósforo nos esgotos sanitários**. Congresso ABES, Fenasan, 2017.
- RECK, I. M., PAIXÃO, R. M., BERGAMASCO, R., VIEIRA, M. F., VIEIRA, A. M. S. **Removal of tartrazine from aqueous solutions using adsorbents based on activated carbon and Moringa oleifera seeds**. *Journal of cleaner production*, Vol.171, p.85-97., 2018.
- ROCHA, L. C. R. **Desenvolvimento de micropartículas contendo suco de tomate via gelificação iônica**. Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2017.
- SHIH, M.C. **Kinetics of the batch adsorption of methylene blue from aqueous solutions onto rice husk: effect of acid-modified process and dye concentration**. *Desalin. Water Treat.* 37 (1–3), 200–214. 2012
- SILVA, E. B., NETO, J. R. A., LIMA, B. P. **SIMILARIDADE DE EUTROFIZAÇÃO DAS ÁGUAS SUPERFICIAIS DA BACIA DO ALTO JAGUARIBE, CEARÁ**. *Engenharia na Agricultura*, v.25, n.4, p. 336-343, 2017.
- SILVA, W. R. da, *et al.* **O Uso Sustentável e a Qualidade da Água na Produção Animal**. *Revista Eletrônica Nutritime*, Artigo 266, Volume 11, 2014. Disponível em: <<https://www.nutritime.com.br/site/wp-content/uploads/2020/01/Artigo-266.pdf>> Acesso em: 26/03/2021.
- SODRÉ, F. F. **Fontes Difusas de Poluição da Água: Características e métodos de controle**. Artigos temáticos do AQQUA vol. 1, p. 9-16, Brasília, 2012. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/259931701_Fontes_Difusas_de_Poluicao_da_Agua_Characteristicas_e_metodos_de_controle>. Acesso em: 27/04/2021.
- TOLEDO, B. L. *et al.* **Bisphenol A removal from water by activated carbon. Effects of carbon characteristics and solution chemistry**, *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6246, 2005.
- TRAN, H. N. *et al.* **Effect of pyrolysis temperatures and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived biochar**. *Waste Management & Research*. Vol. 34 p.129–138, 2016.

VITHANAGE, M. *et al.* **Kinetics, thermodynamics and mechanistic studies of carbofuran removal using biochars from tea waste and rice husks.** *Chemosphere*, p. 781-789. 2016.

WANG, B. *et al.* **Novel Biochar-impregnated calcium alginate beads with improved water holding and nutrient retention properties.** *Journal of environmental management* 209, p. 105-111, 2018.

WANG, S. *et al.* **Pd(II) and Pt(IV) sorption using alginate and algal-based beads.** *Chem. Eng. J.* 313, 567e579. 2017.

WIEGAND, M. C., PIEDRA, J. I. G., ARAÚJO, J. C. de. **Vulnerabilidade à eutrofização de dois lagos tropicais de climas úmido (Cuba) e semiárido (Brasil).** *Eng Sanit Ambient*, v.21 n.2, abr/jun 2016, p. 415-424.

ZANELLA, O. **Sorção de nitrato em carvão ativado tratado com CaCl₂: Estudo de ciclos de sorção/regeneração.** Dissertação (Mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.