



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO  
SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
ENG07053 - TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



# Remoção de nitrogênio amoniaco por adsorção em carvão ativado

*Autor: Cibele Cristina Pinto Lauxen Kehl*

*Orientador: Mariliz Guterres*

*Coorientador: Bianca Mella*



## Sumário

Sumário	iii
Agradecimentos	v
Resumo	vi
Lista de Figuras	vii
Lista de Tabelas	viii
Lista de Abreviaturas e Siglas	ix
1 Introdução	1
2 Revisão Bibliográfica	2
2.1 Nitrogênio	2
2.2 Nitrogênio Amoniacal	3
2.3 Legislações ambientais	4
2.4 Tratamento de Efluentes	5
2.5 Sorção	6
2.5.1 Material Adsorvente	7
2.5.1.1 Carvão ativado como material adsorvente	7
2.5.2 Isotermas de adsorção	8
2.5.2.1 Isotermas de Langmuir	9
2.5.2.2 Isotermas de Freundlich	10
2.5.2.3 Outros modelos de isotermas	10
2.5.3 Cinética de adsorção	11
2.5.3.1 Cinética de pseudo-primeira ordem	12
2.5.3.2 Cinética de pseudo-segunda ordem	12
2.5.3.3 Cinética de ordem geral	12
2.5.4 Adsorção em leito fixo	13
3 Materiais e Métodos	14
3.1 Reagentes e materiais adsorventes	14
3.2 Equipamentos	14
3.3 Solução sintética de nitrogênio amoniacal	14
3.4 Ensaio de adsorção	14
3.4.1 Ensaio para a análise da influência do pH	14
3.4.2 Ensaio para a análise da influência do tempo	15
3.4.3 Ensaio para análise da influência da massa de adsorvente	15
3.4.4 Ensaio para a análise da influência da concentração inicial de soluto	15
3.5 Determinação das concentrações finais de nitrogênio amoniacal	15
3.6 Isotermas de equilíbrio de adsorção	16
3.7 Cinética de adsorção	16
3.8 Validação Estatística dos Parâmetros de Isoterma e Cinética	16
3.9 Adsorção em leito fixo	17
4 Resultados e Discussões	19

4.1	Determinação do pH ótimo de adsorção	19
4.2	Determinação da concentração ótima de carvão ativado	20
4.3	Determinação da concentração inicial ótima	21
4.4	Determinação do tempo ótimo de adsorção	21
4.5	Cinética de adsorção	22
4.6	Isotermas de equilíbrio	24
4.7	Adsorção em leito fixo	25
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	27
6	Referências	29

## **Agradecimentos**

Aos meus pais e minha família, que sempre me apoiaram em todas as minhas escolhas e me orientaram a ser uma pessoa melhor.

Às orientadoras Mariliz e Bianca, por toda a contribuição ao trabalho bem como ao seu conhecimento e sua ajuda.

A todos os colegas de faculdade que me ajudaram a chegar até aqui.

Ao LACOURO e ao Departamento de Engenharia Química por toda a estrutura oferecida para a realização do trabalho.

Aos demais amigos e familiares.

## Resumo

Atividades humanas como a disposição inadequada de resíduos líquidos e sólidos, uso excessivo de fertilizantes e a produção de energia tem provocado alterações no ciclo natural do nitrogênio. Uma das formas mais tóxicas do nitrogênio é a amônia ( $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_4^+$ ). Sendo ela a principal causa da eutrofização de corpos hídricos, além de ser altamente tóxica em água. Técnicas convencionais para o tratamento desse poluente geralmente não são eficientes o suficiente para atingir os parâmetros exigidos por legislações nacionais, e técnicas com desnitrificação, troca iônica e osmose reversa apresentam altos custos de operação. Dessa forma, técnicas de adsorção de amônia vêm sendo estudada com vários tipos de materiais adsorventes, e tem se mostrado bastante eficiente. O carvão ativado comercial é um sólido adsorvente com grande capacidade de sorver íons e compostos orgânicos, sendo indicado para a remoção de poluentes de soluções aquosas. Portanto, este trabalho estudou a possibilidade de se tratar efluentes contendo amônia, utilizando carvão ativado como sólido adsorvente em soluções sintéticas de amônia. Para isso, realizaram-se ensaios de adsorção para obterem-se as condições ótimas de processo. Foram estudadas a influência do pH, da concentração do sólido sorvente, da concentração inicial de adsorbato e do tempo de adsorção. Além disso, foi estudada a cinética da reação ajustada para modelos usuais, e foi construída a isoterma de equilíbrio que foi ajustada pelos modelos de Langmuir e Freundlich. Os resultados mostraram que foi possível atingir uma eficiência de remoção de 30% nas condições de pH 6, tempo de 60 minutos e massa de sólido de sorvente de 1 grama. Os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e ordem geral de ajustaram aos dados experimentais. Segundo a classificação de Giles a isoterma de equilíbrio é do tipo sigmoidal S3 ou S4, o que indica uma adsorção cooperativa.

**Palavras-chave:** adsorção, amônia, carvão ativado.

## Lista de Figuras

Figura 2-1. Ciclo do nitrogênio (Soares, 2001) .....	2
Figura 2-2. Processos de adsorção e absorção (adaptado de MONTANHER <i>et al.</i> , 2007)....	6
Figura 2-3. Modelos usuais de isotermas de adsorção (adaptado de Giles <i>et al.</i> 1960).....	9
Figura 2-4. Representação das etapas do processo de adsorção .....	11
Figura 2-5. Curva de ruptura ou carregamento para adsorção em leito fixo (Borba <i>et al.</i> , 2006). .....	13
Figura 3-1. Coluna de adsorção usada nos experimentos de adsorção em leito fixo.....	17
Figura 4-1. Remoção de amônia em função do pH, em carvão ativado. ....	19
Figura 4-2. Influência da variação de massa de carvão ativado na remoção de amônia em carvão ativado.....	20
Figura 4-4. Influência da concentração inicial de amônia na adsorção em carvão ativado. ....	21
Figura 4-5. Influência do tempo de residência na adsorção em carvão ativado. ....	22
Figura 4-6. Modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral comparados com os resultados experimentais.....	23
Figura 4-7. Isoterma de equilíbrio. ....	25
Figura 4-8. Curva de ruptura da adsorção de amônia em leito fixo.....	26

## Lista de Tabelas

Tabela 2-1. Resolução CONSEMA 128/2006 para parâmetros de lançamento de NTK e fósforo em efluentes. ....	5
Tabela 4-1. Parâmetros cinéticos para adsorção de nitrogênio amoniacal em carvão ativado. Nas condições: 30 <sup>0</sup> C de temperatura, pH 6, 1 grama de carvão.....	23



## **Lista de Abreviaturas e Siglas**

CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
OD	Oxigênio dissolvido
SEMA	Secretária Estadual de Meio Ambiente
DBO	Demanda biológica de oxigênio
CA	Carvão ativado



## 1 Introdução

Uma série de problemas de saúde envolvendo espécies vivas, como seres humanos e animais tem sido atribuída à liberação excessiva de compostos contendo nitrogênio em sua composição. Portanto, controlá-los é importante na proteção da saúde pública e do meio ambiente. Íons de amônia e amônio são formas comumente encontradas desses compostos nitrogenados em efluentes e águas subterrâneas (Vassileva *et al*, 2008).

O principal problema ambiental associado à liberação de nitrogênio em excesso é a eutrofização dos meios hídricos. A eutrofização pode levar à alteração no sabor, no odor, na turbidez e na cor da água e, principalmente, à redução do oxigênio dissolvido, provocando crescimento excessivo de plantas aquáticas, mortandade de peixes e outras espécies aquáticas (Smith & Schindler, 2009).

As Resoluções do CONAMA Nº 357 e 430 fixam padrões de qualidade de águas e estabelecem, como limite máximo para a amônia, 20 mg.L<sup>-1</sup> de N/NH<sub>3</sub> nos efluentes tratados e lançados em corpos hídricos. Muitas empresas não atingem o padrão requerido pela legislação, devido a processos pouco eficientes. Assim, abrem-se possibilidades de utilização de materiais adsorventes nos efluentes.

Métodos químicos, físicos e biológicos têm sido usados no tratamento de efluentes para minimizar a concentração de amônia no lançamento de efluentes em corpos hídricos. Desses métodos, adsorção com uso de carvão ativado como material adsorvente tem sido bastante considerado (Saltali *et al.*, 2007).

O carvão ativado tem sido bastante utilizado no tratamento terciário de efluentes e no tratamento de águas potáveis como sólido sorvente, pois ele possui capacidade de sorver compostos em sua superfície possibilitando a remoção de nitrogênio de efluentes (Ruthven, 1984).

Nesse contexto, o objetivo geral do trabalho é estudar a eficiência de remoção de amônia em soluções através da técnica de adsorção, visando à aplicação de um adsorvente comercial, o carvão ativado.

Os objetivos específicos do estudo realizado são:

- Avaliação da influência do pH na remoção de amônia em soluções aquosas utilizando carvão ativado comercial como adsorvente;
- Avaliação da influência do tempo de residência na remoção de amônia em soluções aquosas utilizando carvão ativado comercial como adsorvente;
- Estudo do efeito da concentração de adsorventes utilizados na remoção de amônia;
- Estudo do efeito da concentração inicial das soluções de amônia na eficiência de remoção utilizando carvão ativado comercial como adsorvente;
- Estudo da adsorção em leito fixo de amônia utilizando carvão ativado comercial como adsorvente em uma coluna de adsorção.

## 2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo são apresentados tópicos pertinentes à adsorção e remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes embasados na literatura para contextualização do tema abordado.

### 2.1 Nitrogênio

O nitrogênio (N) é o quarto elemento mais abundante na constituição dos organismos vivos, após o carbono, oxigênio e hidrogênio. Sua massa total distribuída na Terra é encontrada em quatro principais compartimentos: atmosfera, hidrosfera, crosta terrestre e na matéria orgânica de organismos vivos e mortos. Cada compartimento contém quantidades específicas de diferentes formas de nitrogênio. Cerca de 98% do N existente encontra-se na litosfera. O segundo maior reservatório natural é a atmosfera terrestre, composta em média por 78% de N. Nestes dois compartimentos o nitrogênio ocorre em formas de pouca importância biológica devido à reduzida reatividade do nitrogênio molecular ( $N_2$ ) da atmosfera (Soares, 2001).

O nitrogênio chega ao solo através de compostos orgânicos (restos vegetais e animais) e/ou inorgânicos, fixação biológica (simbiótica ou não) e fixação por descargas elétricas. O processo pelo qual o nitrogênio circula através do ar, solo, plantas e águas denomina-se ciclo do nitrogênio (Buchanan *et al.*, 2000). O nitrogênio desempenha um papel muito importante na constituição de proteínas, vitaminas, enzimas, hormônios, ácidos nucleicos, entre outros elementos vitais a manutenção da vida (Braga et al, 2009).

Dentro do seu ciclo, o nitrogênio altera suas formas e estados de oxidação, dependendo do meio em que se encontra. O nutriente existe em sua maior parte sob a forma gasosa  $N_2$ . Também é encontrado em forma orgânica, na forma de nitrogênio amoniacal ( $NH_4^+$ ), nitrito ( $NO_2^-$ ), nitrato ( $NO_3^-$ ), entre outros (Braga et al, 2009). Essas formas do componente estão em equilíbrio, e as possíveis conversões são demonstradas na figura 2-1.

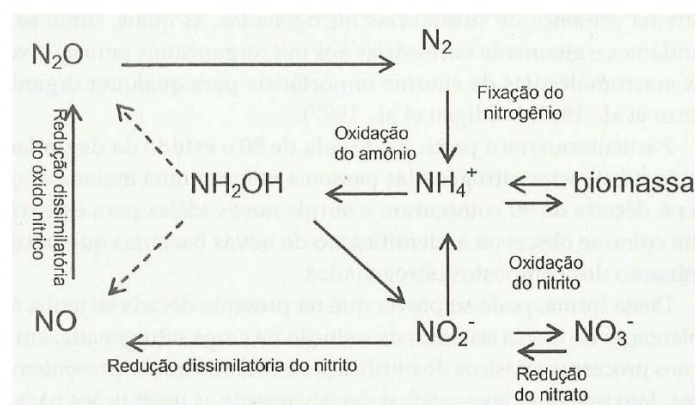


Figura 2-1. Ciclo do nitrogênio (Soares, 2001)

Porém as atividades humanas estão alterando drasticamente o ciclo do nitrogênio. Processos como a supressão florestal, a utilização exagerada de combustíveis fósseis, a elevada fixação industrial de nitrogênio e o lançamento de águas residuárias sem tratamento em mananciais, aliado ao contínuo crescimento da população mundial demandando cada vez mais recursos naturais, são fatores que vêm modificando as concentrações de nitrogênio nos diversos reservatórios do ecossistema (Assunção, 2009).

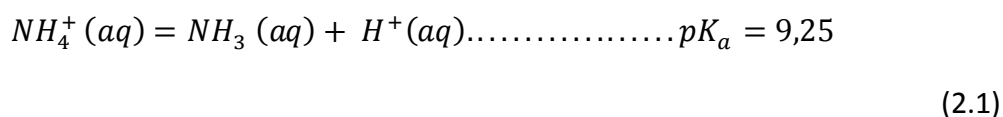
O nitrogênio é um elemento de fundamental importância no ecossistema aquático por ser indispensável ao crescimento dos organismos vivos e, quando em excesso, pode levar ao crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, a níveis tais que comprometem usos desejáveis do corpo d'água, levando à ocorrência do processo de eutrofização de lagos, represas e estuários.

Segundo Baur (2012), em um curso de água, a determinação da forma predominante do nitrogênio pode fornecer indicações sobre o estágio da poluição ocasionada por algum lançamento de efluente a montante. Se esta poluição é recente, o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou amônia e, se a poluição for antiga, basicamente na forma de nitrato (as concentrações de nitrito são normalmente mais reduzidas), desde que se tenha no meio em questão, quantidade suficiente de oxigênio dissolvido para permitir a nitrificação.

Quando em altas concentrações, estes compostos de nitrogênio são extremamente nocivos, principalmente se liberados em corpos hídricos. O principal problema ambiental associado à liberação de nitrogênio em excesso é a eutrofização dos meios hídricos. Segundo Smith & Schindler (2009), a eutrofização pode levar à alteração no sabor, no odor, na turbidez e na cor da água, à redução do oxigênio dissolvido, provocando crescimento excessivo de plantas aquáticas, mortalidade de peixes e outras espécies aquáticas, além do comprometimento das condições mínimas para o lazer na água. Atualmente, a eutrofização é reconhecida como um dos problemas mais importantes concernentes à qualidade de água. Dentre os fatores que influenciam a eutrofização, além das concentrações de fósforo e nitrogênio, podem ser citados a velocidade da água, a vazão, a turbidez, a profundidade do curso de água, a temperatura entre outros (Lamparelli, 2004).

## 2.2 Nitrogênio Amoniacal

Em sua forma reduzida o nitrogênio amoniacal tem um comportamento tóxico em soluções aquosas. A amônia pode se apresentar sob as formas ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ) ou não ionizada ( $\text{NH}_3$ ). Essas espécies de amônia são intercambiáveis e a soma de suas concentrações constitui a amônia total ou nitrogênio amoniacal total. A amônia existe na água como amônia livre  $\text{NH}_3$  e amônia ionizada  $\text{NH}_4^+$ , dependendo do pH, de acordo com a equação 2.1 (Butler, 1998):



O nitrogênio amoniacal em sua forma gasosa tem sido largamente citado como produto tóxico às algas, ao zooplâncton e aos peixes. A amônia gasosa presente no meio aquoso atua como inibidora da fotossíntese das algas, visto que a mesma possui a capacidade de atravessar membranas biológicas e alterar o sistema fotossintético (Naval e Couto, 2005).

A forma mais tóxica da amônia só é estável em águas alcalinas pela presença da amônia livre ( $\text{NH}_3$ ), e em águas ácidas seu efeito é bastante reduzido pela presença da amônia ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ) (Caio, 2006). A amônia livre, em comparação à amônia ionizada, é muito mais tóxica. Este fato está relacionado à sua permeabilidade através da membrana

celular dos peixes e pequenos vertebrados presentes nos cursos hídricos, e de sua solubilidade em lipídios, que nestes ocasionam efeitos letais em rios. A amônia pode ser acumulada nos tecidos dos peixes, podendo causar efeitos secundários como alteração do metabolismo. Seu efeito pode estar relacionado com a perda de equilíbrio, hiperexcitabilidade, aumento da atividade respiratória, aumentos de batimentos cardíacos, danos ao fígado e rins, etc. (Bellido, 2003).

O equilíbrio entre as diferentes espécies de amônia depende das características físicas e químicas dos corpos d'água. Elevações do pH ou da temperatura deslocam o equilíbrio químico no sentido da amônia não-ionizada. Adicionalmente, as forças iônicas são importantes para a definição do equilíbrio entre as espécies de amônia em águas com salinidades elevadas. O comportamento tóxico das diferentes parcelas de amônia, particularmente da forma não ionizada, também depende das condições do meio aquático. Embora as concentrações da espécie  $\text{NH}_3$  cresçam com aumentos de pH e temperatura, sua toxicidade diminui (Broderius et al, 1985).

Segundo Assunção (2009), o lançamento de formas reduzidas de nitrogênio nos mananciais implica no consumo de oxigênio dissolvido (OD) no meio aquático devido principalmente ao processo de nitrificação bacteriana, que demanda um consumo de aproximadamente 4 kg de oxigênio para cada 1 kg de amônia descarregada no corpo receptor. O consumo do oxigênio dissolvido do meio aquático para oxidação da matéria orgânica, além da demanda para nitrificação, pode levar a concentrações prejudiciais à sobrevivência das espécies de peixes. Além da restrição inerente às concentrações de OD para sobrevivência das diversas espécies de peixes, as formas de nitrogênio apresentam diferentes níveis de toxicidade, levando a tolerâncias variadas para as diferentes espécies de peixes. Em geral os níveis letais são: amônia entre 0,6 e 2,0 mg/L, nitrito > 0,5 mg/L e nitrato > 5,0 mg/L (Bastos et al, 2003).

### **2.3 Legislações ambientais**

Há uma grande variedade de atividades humanas que geram efluentes com elevadas quantidades de nitrogênio amoniacal: petroquímica, farmacêutica, fertilizantes e indústria de alimentos, lixiviado proveniente de resíduos sólidos urbanos e resíduos sólidos de suinocultura. A disposição deste tipo de resíduo gera um sério problema ambiental porque a amônia livre, diluída em água, é um dos piores meios de contaminação da vida aquática (Effler et al., 1990). A produção de nitrogênio por fontes tróficas vem aumentando significativamente desde a década de 1950, excedendo em cerca de 30% o nitrogênio fixado naturalmente (Fields, 2004).

Por estes motivos, as legislações que regem os lançamentos de efluentes em corpos hídricos estão cada vez mais rígidas. A resolução CONAMA 357/2005 dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes. Esta resolução também fornece limites de lançamento para nitrogênio total (CONAMA 357/2005).

A resolução CONAMA 430/2011 complementa a CONAMA 357/2005, determinando novos padrões de lançamento de efluentes para qualquer fonte poluidora. Esta alteração da antiga legislação restringiu a 20 mg/L o lançamento de nitrogênio amoniacal total e acabou dando abertura aos órgãos ambientais para não exigirem este padrão para os efluentes provenientes de esgotos sanitários (CONAMA 430/2011).

A nível estadual, o SEMA lançou a resolução CONSEMA 128/2006 que estabelece alguns parâmetros para o lançamento de efluentes contendo nitrogênio, conforme a figura abaixo (CONSEMA 128/2006).

Além do CONAMA, existem também legislações para água potável: A ANVISA determina para consumo humano uma concentração máxima de 1,5 mg/L de N-NH<sub>3</sub>.

Tabela 2-1. Resolução CONSEMA 128/2006 para parâmetros de lançamento de NTK e fósforo em efluentes.

Faixa de vazão (m <sup>3</sup> /dia)	Nitrogênio Total Kjeldahl			Fósforo	
	Concentração (mg NTK/L)	Eficiência NTK (%)	Nitrogênio Amoniacal (mg N <sub>am</sub> /L)	Concentração (mg P/L)	Eficiência (%)
Q < 100	20	75	20	4	75
100 < Q < 1000	20	75	20	3	75
1000 < Q < 10000	15	75	20	2	75
10000 < Q	10	75	20	1	75

## 2.4 Tratamento de Efluentes

Os sistemas mais utilizados de tratamento de efluentes são baseados em processos biológicos e físico-químicos. A remoção biológica do nitrogênio é eficiente e trata-se de uma tecnologia mais econômica, por este motivo tem sido largamente adotada (USEPA, 1993). É realizada em etapas distintas. A primeira, designada de nitrificação, é realizada em condições de aerobiose com amônia passando a nitrato. Na segunda etapa, a desnitrificação, realizada na ausência de oxigênio, nitrato é reduzido a N<sub>2</sub> gasoso com NO e N<sub>2</sub>O como possíveis intermediários (Schmidell *et al.*, 2007).

Entretanto, o processo biológico é lento devido à baixa atividade e baixa produção microbiana, além de apresentar limitação na concentração inicial de nitrogênio amoniacal no efluente (AHN, 2006). Segundo Teixeira (2006), a utilização de processos convencionais de nitrificação/desnitrificação torna-se limitada quando se deseja tratar efluentes contendo altas concentrações de nitrogênio e baixa DBO. Os principais fatores limitantes se encontram na dificuldade da transferência de oxigênio nas quantidades necessárias à nitrificação, assim como a necessidade de grandes quantidades de matéria orgânica na etapa de desnitrificação.

Já os processos físico-químicos, através de coagulação química, floculação e sedimentação/flotação, adsorção, separação por membranas, oxidação e precipitação química, apresentam maior eficiência na remoção dos compostos recalcitrantes, em comparação ao biológico (Damaris, 2013). A técnica a ser empregada para o tratamento

do efluente depende das características do mesmo e da qualidade do afluente que se deseja obter para o lançamento e disposição no meio ambiente.

Estudos têm focado na remoção de nitrogênio via nitrato através de processos como: sistema de lodos ativados (Chuang et al., 2007; Peng et al., 2008; Vlaeminck et al., 2009) e sistema de biofilmes (Bartroli et al., 2010, Brockmann and Morgenroth, 2010; De Pra et al., 2012; Lee et al., 2013). Muitos destes estudos tratam de efluentes com altas concentrações de nitrogênio amoniacal (Erguder et al., 2008; Kim et al., 2006; Lemaire et al., 2008; Peng et al., 2008; Ruiz et al., 2003; Tokutomi et al., 2010), bem como a nitrificação tem sido aplicada com sucesso para a remoção de nitrogênio de águas residuárias. Para efluentes domésticos muitos experimentos têm sido conduzidos em reatores sequenciais em batelada (SBR) (Blackburne et al., 2008a; Guo et al., 2009; Peng et al., 2004).

Nos últimos anos, foram desenvolvidos processos a custos reduzidos, incluindo a nitrificação parcial, nitrificação-desnitrificação, processo anammox e sistemas combinados como o processo Canon (Jetten et al., 2002).

O processo de adsorção por carvão ativado, por exemplo, pode ser utilizado para adsorver moléculas orgânicas que causam sabor e odor, mutagenicidade, toxicidade e matéria orgânica responsável pela cor (Kawahigashi, 2012).

## 2.5 Sorção

A sorção abrange os processos de adsorção e absorção. A diferença fundamental entre esses dois processos é que na adsorção o sorvato é retido (adsorvido) na superfície interna do material adsorvente, e no processo de absorção o sorvato é retido na estrutura interna do adsorvente. A Figura 2-3 exemplifica o processo de sorção.

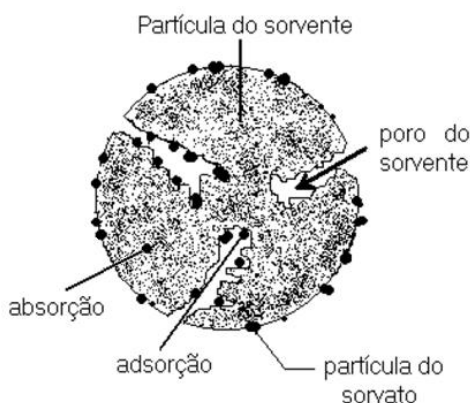


Figura 2-2. Processos de adsorção e absorção (adaptado de MONTANHER *et al.*, 2007).

Os adsorventes permanecem adsorvidos na superfície do sólido devido a forças químicas como ligações de hidrogênio e forças de Van der Waals. Estes componentes são atraídos para a zona interfacial pelas forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente (Zheng, 2003). O tempo que esses componentes permanecem ligados ao adsorvente depende da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (Scheer, 2011).



Existem basicamente dois tipos de adsorção: a adsorção física e a adsorção química. A adsorção física ocorre por uma diferença de energia e/ou forças de atração, chamadas forças de Van der Waals, que tornam as moléculas fisicamente presas ao material adsorvente. Estas interações têm um longo alcance, porém são fracas. Esta adsorção corresponde a uma interação de natureza puramente eletrostática entre a partícula e os átomos superficiais do sólido (Droguett, 1983). Já a adsorção química corresponde a uma interação de tipo químico, na qual os elétrons de enlace entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo similar a uma reação química (Droguett, 1983). A entalpia de adsorção química é muito maior que a da adsorção física.

Muitos fatores podem influenciar na eficiência do processo de sorção de substâncias por sólidos sorventes, dentre eles pode-se citar as características do sólido, da solução e do sorbato. Das características do sólido, as mais relevantes são área específica, granulometria, porosidade, diâmetro e estrutura dos poros. Sólidos com maior área superficial, somando a área externa e a área do interior dos poros, tendem a ter maior capacidade de sorver os solutos. A estrutura dos poros também é um fator determinante, pois os compostos só poderão adentrar os poros se estes forem de diâmetro superior ao tamanho da molécula (Féris, 2008). Quanto às características da solução, deve-se levar em consideração o pH, que determinará a carga superficial do sólido sorvente, o que pode influenciar diretamente na capacidade de adsorção. O pH também influencia no soluto, promovendo ou não sua dissociação ou protonação, que podem afetar a sorção. Com relação ao sorvato, é necessário avaliar a massa molar e a solubilidade e a partícula a ser sorvida não pode apresentar diâmetro superior aos poros do sorvente, caso contrário não poderá ser sorvida no interior deste, diminuindo a eficiência do processo (ZANELLA, 2012).

### 2.5.1 Material Adsorvente

A escolha do material adsorvente é de extrema importância quando se estuda a adsorção de um determinado composto, pois existe uma grande variedade de sólidos de alta porosidade que oferecem a possibilidade de purificação de compostos químicos, assim, torna-se fundamental a utilização de adsorventes de baixo custo e boa capacidade de adsorção (Ferris, 2001).

Uma das muitas vantagens de se utilizar sólidos adsorventes é o fato de que eles podem ser regenerados e utilizados por vários ciclos de adsorção, diminuindo o volume de resíduos gerados, assim como o custo (Damaris *et al*, 2013).

A capacidade adsorptiva dos materiais depende de alguns fatores como a estrutura interna e a forma do material, o volume e a distribuição dos poros da superfície, o método de ativação do material, o PH e a temperatura da reação, o tempo de contato entre o adsorvato e o adsorvente, entre outros fatores que podem dificultar ou facilitar o processo de adsorção (Kuroda *et al*, 2005).

#### 2.5.1.1 Carvão ativado como material adsorvente

Os carvões ativados são materiais carbonosos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não grafítica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Uma vez ativado o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim

sucessivamente. A característica mais importante do carvão é a larga superfície interna localizada dentro da rede de poros estreitos, onde a maior parte do processo de adsorção tomará lugar. O tamanho e a forma dos poros influenciam na seletividade da adsorção (Di Bernardo, 2005).

A princípio, qualquer material com alto teor de carbono, denominado de agente precursor (A.P) pode ser transformado em C.A, por exemplo, cascas de coco, carvões minerais (antracita, betuminosos, linhito), turfas, madeiras, resíduos de petróleo. Uma vez preparada a granulometria desejada, a produção envolve, basicamente, a carbonização e ativação (ou oxidação) para desenvolvimento dos vazios internos. A carbonização ou pirólise é usualmente feita na ausência de ar, em temperaturas compreendidas entre 500 – 800 °C, enquanto a ativação é realizada com gases oxidantes em temperaturas de 800 a 900 °C (Di Bernardo, 2005).

As propriedades do carvão influenciam a efetividade dos processos de adsorção. O tamanho da partícula deve ser considerado para cada tipo de processo. Pode-se usar em forma de pó, com tamanhos máximos de 0,07 mm ou em forma granular com partículas maiores do que 0,1 mm. O diâmetro dos poros também é muito relevante, pois é diretamente proporcional ao rendimento do processo. As propriedades físicas da superfície são descritas pela área superficial específica e porosidade, enquanto que as propriedades químicas dependem da presença ou ausência de grupos ácidos ou básicos sobre sua superfície (Ruthven, 1984).

### 2.5.2 Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção fornecem a quantidade de massa de certo contaminante adsorvido por unidade de massa de sólido (Ruthven, 1984). A isoterma de adsorção é uma curva que expressa a quantidade de substância adsorvida em um processo pela quantidade de adsorvente utilizada ( $q_e$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ) em função da concentração de adsorvato ( $C_e$  em  $\text{mg.L}^{-1}$ ) na solução no equilíbrio. A partir dessas isotermas é possível inferir sobre a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes.

O procedimento para avaliar quantitativamente a adsorção através das isotermas é bastante simples: basta colocar em contato a solução contendo as impurezas a serem adsorvidas com diferentes massas do adsorvente até o equilíbrio ser atingido. Pode-se então obter a concentração de equilíbrio em solução ( $C_e$  em  $\text{mg.L}^{-1}$ ) e a quantidade de material adsorvido ( $q$  em  $\text{mg.g}^{-1}$ ). Os gráficos obtidos são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas, fornecendo informação importante sobre o processo de adsorção. Elas mostram a relação de equilíbrio entre a concentração na fase líquida e a concentração nas partículas adsorventes em uma determinada temperatura (Kuroda *et al.*, 2005).

As isotermas de adsorção são normalmente desenvolvidas para avaliar a capacidade do carvão ativado para a adsorção de uma molécula em particular. Elas constituem a primeira informação experimental, que é geralmente usada para discriminar entre diferentes carvões ativados e assim escolher o mais apropriado para uma determinada aplicação (Ruthven, 1984).

A quantidade de adsorbato por unidade de massa de material adsorvente ( $q$ ) obtida em reações em batelada é calculada de acordo com a equação 2.2

$$q = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (2.2)$$

Onde  $C_0$  e  $C_e$  são as concentrações inicial e no equilíbrio em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume da batelada e  $m$  é a massa do material adsorvente.

De acordo com Giles *et al.* (1960), que adaptou o trabalho de Brunauer *et al.* (1940), as isotermas são identificadas de acordo com a natureza da inclinação da parte inicial da curva, e dividida em quatro subgrupos de acordo com a forma das partes das curvas mais distante da origem, e o significado dos patamares e alterações da inclinação. As curvas das isotermas se encontram na Figura 2.3.

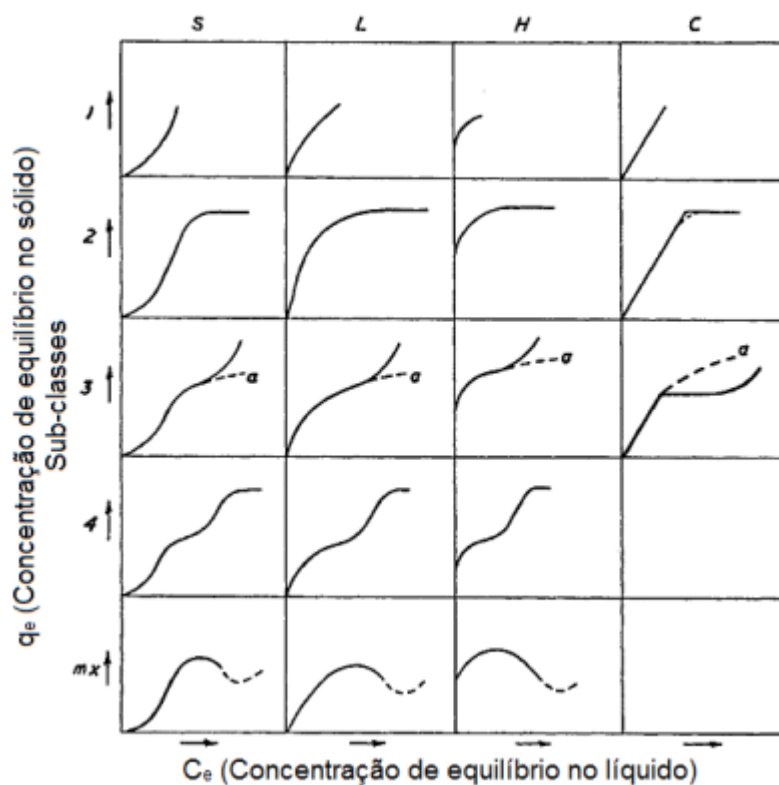


Figura 2-3. Modelos usuais de isotermas de adsorção (adaptado de Giles *et al.* 1960).

As isotermas do tipo S (Sigmoidal) apresentam uma curvatura inicial voltada para cima, pois as interações adsorvente-adsorbato são mais fracas que as interações adsorbato-adsorbato e solvente-adsorvente. As isotermas do tipo L (Langmuir) possuem curvatura inicial voltada para baixo devido à diminuição da disponibilidade dos sítios ativos. As isotermas do tipo H (alta afinidade) aparecem quando o adsorbato tem grande afinidade pelo adsorvente, e a quantidade adsorvida inicial é alta e logo após o equilíbrio é alcançado. As isotermas do tipo C (partição constante) possuem um início linear indicando que o número de sítios ativos é constante (Giles *et al.* 1960).

### 2.5.2.1 Isotermas de Langmuir

As isotermas de Langmuir são os modelos mais utilizados em adsorção pela sua simplicidade e grande aplicabilidade. O modelo assume que as superfícies são

homogêneas e que a adsorção ocorre em uma monocamada, representando uma adsorção química. Considera-se que todos os sítios ativos têm igual afinidade pelo adsorbato e, portanto, a adsorção de um sítio não vai afetar a adsorção do sítio adjacente a este. Além disso, as moléculas são adsorvidas em um número finito de sítios, sendo que cada sítio pode conter apenas uma molécula (LANGMUIR, 1918).

A isoterma de Langmuir é representada pela equação 2.3

$$Q_{eq} = \frac{Q_{max} \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (2.3)$$

Onde  $Q_{eq}$  é a quantidade de soluto adsorvido por quantidade de adsorvente, em  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $Q_{max}$  é a quantidade máxima de soluto adsorvido, em  $L \cdot mg^{-1}$ ;  $K_L$  é a constante de equilíbrio de adsorção, em  $L \cdot mg^{-1}$  e  $C_{eq}$  é a concentração de soluto no equilíbrio, em  $mg \cdot L^{-1}$ .

### 2.5.2.2 Isotermas de Freundlich

A isoterma de Freundlich foi uma das primeiras equações propostas para estabelecer uma relação entre a quantidade de material sorvido e a concentração do material na solução (Ribas, 2012). É um modelo empírico que descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas e assume a adsorção em multicamadas. Assume que ocorre uma distribuição logarítmica dos sítios ativos, uma teoria válida quando não existe interação considerável entre as moléculas de adsorbato. Como é um modelo empírico a equação de Freundlich considera que a capacidade de sorção tende ao infinito com o aumento da concentração inicial de soluto (Suzuki, 1990).

A isoterma segue a equação 2.4.

$$Q_{eq} = K_F \cdot C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

onde  $Q_{eq}$  é a quantidade de adsorbato por unidade de adsorvente, em  $mg \cdot g^{-1}$ ;  $C_{eq}$  é a concentração do adsorbato no equilíbrio em  $mg \cdot L^{-1}$ ;  $K_F$  é a capacidade de sorção em  $(mg \cdot g^{-1})(L \cdot mg^{-1})^{1/n}$ . O fator  $1/n$  prediz se a isoterma é favorável; valores entre 0,1 e 1 indicam ambiente favorável a adsorção sendo que quanto mais próximo de 1 mais favorável é a reação.  $K_F$  e  $1/n$  são parâmetros experimentais e tem relação direta com a capacidade de adsorção do material adsorvente.

### 2.5.2.3 Outros modelos de isotermas

A isoterma de Henry, regida pela lei de Henry aplica-se à adsorção em uma superfície uniforme a baixas concentrações, tais que todas as moléculas são isoladas de seus vizinhos mais próximos. A relação entre a fase fluida e concentrações de equilíbrio de fase adsorvida é linear, com uma constante de proporcionalidade, que é igual a constante do equilíbrio de adsorção, conhecida como a constante de Henry ( $k_H$ ), conforme a Equação 2.5 (Suzuki, 1990).

$$q_e = k_H \cdot C_e \quad (2.5)$$

Onde  $q_e$  é a capacidade de adsorção no equilíbrio na fase sólida ( $mg \cdot g^{-1}$ ),  $C_e$  é a concentração de equilíbrio na fase líquida ( $mg \cdot L^{-1}$ ) e  $k_H$  é a constante de Henry.

A isoterma BET foi postulada por Brunauer-Emmett-Teller (Brunauer *et al.*, 1938) para a adsorção de gases em multicamadas. Esta isoterma é uma extensão clássica do modelo de Langmuir, considerando que o calor de sorção da monocamada é idêntico às demais multicamadas formadas (Ebadi *et al.*, 2009). A isoterma de BET é representada pela Equação 2.6:

$$q_e = \frac{q_{BET} k_1 C_e}{(1 - k_2 C_e)(1 - k_2 C_e + k_1 C_e)} \quad (2.6)$$

Onde  $q_{BET}$  é a capacidade de adsorção da monocamada ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),  $k_1$  é idêntico a  $k_L$  da Equação de Langmuir, em  $\text{L.mg}^{-1}$  e  $k_2$  é o inverso da concentração em que a capacidade de adsorção tende ao infinito, em  $\text{L.mg}^{-1}$ .

### 2.5.3 Cinética de adsorção

Os estudos da cinética da adsorção são muito importantes, já que controlam a eficiência do processo. Ela descreve a velocidade na qual o adsorbato é retido na superfície do material adsorvente, ou seja, o quanto de impurezas foi retirado da solução em um determinado tempo, e seus resultados são utilizados para selecionar as condições ótimas de processo em escalas industriais (Oliveira, 2013).

A cinética do processo de adsorção depende muito das características físicas e químicas do material adsorvente e do adsorbato, tais como, propriedades estruturais do adsorvente (porosidade, área específica e tamanho da partícula), propriedades do adsorbato, concentração do adsorbato na solução e interações existentes entre o adsorbato e o adsorvente (Ribas, 2012).

A adsorção ocorre em quatro etapas distintas. A primeira etapa é o transporte do seio da solução até a camada limite do sólido. A segunda é o transporte por difusão através da camada limite, seguida pela terceira etapa que consiste no transporte através dos poros do adsorvente. Por último ocorre a adsorção propriamente dita, com a ligação do adsorbato em um sítio ativo disponível (Weber & Smith, 1987). As etapas do processo estão representadas na Figura 4.

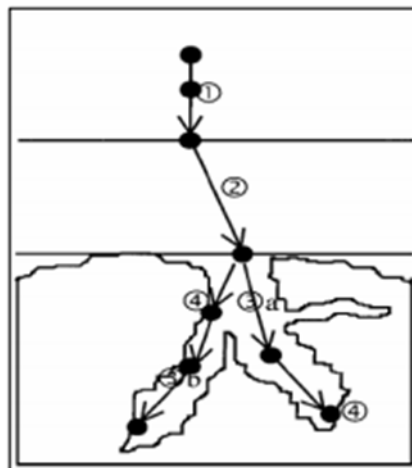


Figura 2-4. Representação das etapas do processo de adsorção

A primeira etapa da adsorção pode ser afetada pela concentração do adsorbato e pela agitação. Portanto, um aumento da concentração do adsorbato pode acelerar a difusão dos adsorbatos da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa da adsorção é dependente da natureza das moléculas do adsorbato e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes micro porosos (Luz, 2012).

Existem diferentes modelos nos quais se podem ajustar os dados do processo de adsorção com relação ao tempo. Entre os principais e mais usados temos modelo de pseudo-primeira ordem, de pseudo-segunda ordem e ordem geral (Ruthven, 1984).

### 2.5.3.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

É amplamente utilizada em processos de adsorção do soluto de uma solução líquida e tem embasamento na capacidade de adsorção do sólido. A equação de Lagergren (2.5) é uma das equações mais utilizadas para avaliar a adsorção de solutos em soluções líquidas.

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k}{2.303}t \quad (2.5)$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  são as capacidades de adsorção em equilíbrio e num tempo  $t$ , em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $k$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, em  $\text{min}^{-1}$  e  $t$  é o tempo da reação, em min.

Quando se usa a equação de Lagergren tem que se considerar que em muitos casos o processo é extremamente lento e, portanto  $q_e$  é desconhecido. Nestes casos deve-se obter  $q_e$  extrapolando os dados experimentais para tempo infinito (Ruthven, 1984).

### 2.5.3.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

O modelo de cinética de pseudo-segunda ordem também é embasado na capacidade de adsorção da fase sólida e descreve o comportamento da reação em todo o tempo de contato. O modelo pode ser expresso de acordo com a equação 2.6.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (2.6)$$

Onde  $q_e$  e  $q_t$  são as capacidades de adsorção em equilíbrio e num tempo  $t$ , em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $k$  é a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem, em  $\text{min}^{-1}$  e  $t$  é o tempo da reação, em min.

Se a cinética for aplicável à reação um gráfico de  $t/q$  versus  $t$ , deve descrever uma relação linear, e a constante  $k$  deve ser obtida através do coeficiente linear da reta ( $1/kq_e^2$ ) (Ruthven, 1984).

### 2.5.3.3 Cinética de ordem geral

Para se estabelecer uma equação de lei geral para a taxa de adsorção, o processo de adsorção na superfície do adsorvente é assumido como a etapa determinante (lenta) da taxa de adsorção. Sendo assim, foca-se na concentração de adsorbato na solução e na mudança de números efetivos de sítios ativos na superfície do adsorvente durante o

processo de adsorção (Shawabkeh & Tutunji, 2003). O modelo pode ser expresso de acordo com a equação 2.7.

$$q_t = q_e - \frac{q_e}{\left[ k_N (q_e)^{n-1} \cdot t \cdot (n-1) + 1 \right]^{\frac{1}{1-n}}} \quad (2.7)$$

#### 2.5.4 Adsorção em leito fixo

A adsorção em coluna ou leito fixo é um processo de adsorção não estacionário onde parâmetros como a velocidade de escoamento e o tempo de residência devem ser levados em consideração para garantir eficiência máxima. A representação gráfica desse tipo de adsorção é a curva de ruptura ou curva de carregamento, que descreve a concentração de adsorvato da solução e função do tempo (McCabe *et al*, 1983).

Experimentalmente o adsorvente em leito fixo é atravessado por um líquido que contém o adsorvato. Este é aderido no sólido que satura progressivamente. O formato da curva depende da capacidade de adsorção do adsorvente, da concentração e da velocidade de alimentação (Borba *et al*, 2006).

Considerando que a concentração na saída da coluna é praticamente zero, o ponto de ruptura ou breakthrough é determinado como o instante em que o material adsorvente é detectado na saída da coluna. O ponto de ruptura geralmente ocorre quando a concentração do efluente é 5% da concentração inicial e, o ponto de exaustão ocorre quando a concentração do efluente é 95% da concentração inicial, conforme descrito na Figura 2.5 (McCabe *et al*, 1983).

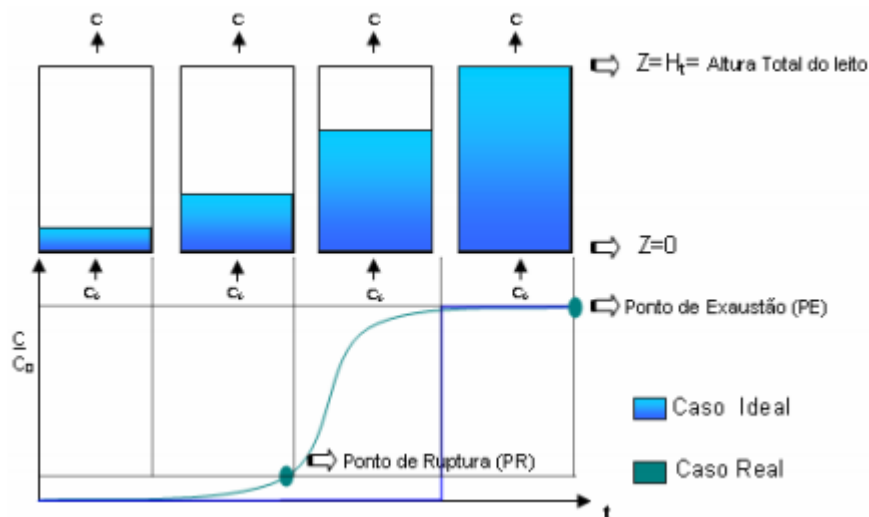


Figura 2-5. Curva de ruptura ou carregamento para adsorção em leito fixo (Borba *et al.*, 2006).

Um projeto satisfatório de um processo em coluna de adsorção precisará da predição da curva de ruptura e da capacidade de adsorção para o efluente sob determinadas condições operacionais.

### 3 Materiais e Métodos

Este capítulo apresenta os materiais e metodologias utilizados na realização dos ensaios experimentais. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO) no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

#### 3.1 Reagentes e materiais adsorventes

Na realização dos experimentos foi utilizado uma solução sintética de nitrogênio amoniacal a partir de reagente  $\text{NH}_3\text{Cl}$ .

O material adsorvente utilizado foi carvão ativado em pó comercial da marca Dinâmica

Para a análise dos resultados por destilação foram usados ácido sulfúrico a 0,02 N, hidróxido de sódio 40%, tiosulfato de sódio penta hidratado 80 g/L e solução indicadora de ácido bórico 40 g/L.

Para os ajustes de pH foram usadas soluções de hidróxido de sódio 0,1 mol/L e ácido clorídrico 0,1 mol/L.

#### 3.2 Equipamentos

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram: Incubadora Refrigerada com Agitação (Marconi, Modelo MA-832, ajustado em 200 rpm e 30°C); balança analítica; medidor de pH (Digimed DM-22 ); bomba de vácuo (Primatec, Modelo 132); destilador de nitrogênio (Velp Scientifica, modelo UDK 129) e uma coluna de adsorção de vidro.

#### 3.3 Solução sintética de nitrogênio amoniacal

As soluções sintéticas de nitrogênio amoniacal foram preparadas na concentração de 1000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  de amônia a partir de adição de 3,819 gramas de cloreto de amônia ( $\text{NH}_3\text{Cl}$ ) em 1000 mL de água destilada. A partir desta solução estoque foram feitas diluições nas faixas de concentração de 10 - 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  para a realização dos ensaios.

#### 3.4 Ensaios de adsorção

Os ensaios de adsorção foram realizados em frascos Schott agitados em uma Incubadora Refrigerada com Agitação. Em cada frasco utilizou-se 100 mL da solução de amônia com concentrações que variaram de 10 a 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Em cada ensaio o carvão ativado foi introduzido na solução e os parâmetros de interesse foram estudados.

##### 3.4.1 Ensaios para a análise da influência do pH

O pH em que a reação de adsorção ocorre é de extrema importância para o rendimento do processo. A influência do pH foi determinada realizando-se ensaios em diferentes faixas de pH, mantendo-se constantes a concentração inicial de amônia, a quantidade de carvão ativado, temperatura e tempo.



Foram realizados testes com pH 2, 4, 6, 8 e 10. O ajuste do pH foi feito com soluções de NaOH e HCl em concentração de 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. A concentração de nitrogênio amoniacal das soluções foi fixada em 100 mg.L<sup>-1</sup>, a concentração de carvão ativado em 10 g/L e o tempo experimental foi de 24 horas.

A determinação do pH foi realizada em um pHmetro de bancada.

### 3.4.2 Ensaios para a análise da influência do tempo

O tempo dos ensaios tem grande importância para a verificação da velocidade da reação. A concentração do adsorvato na solução decresce com o tempo até que o equilíbrio dinâmico seja atingido. O objetivo desses ensaios é determinar o tempo de equilíbrio para a otimização do processo, para que não hajam gastos energéticos desnecessários.

Neste experimento o pH foi fixado de acordo com os resultados obtidos nos ensaios anteriores. A concentração da solução inicial de amônia foi fixada em 50 mg.L<sup>-1</sup> e a concentração de carvão ativado foi fixada em 10 g/L.

### 3.4.3 Ensaios para análise da influência da massa de adsorvente

A influência da quantidade de carvão ativado necessário para a remoção de amônia foi analisada variando-se a concentração de sólido adsorvente, entre 1 g/L e 50 g/L, nas condições ótimas estabelecidas nos ensaios anteriores.

### 3.4.4 Ensaios para a análise da influência da concentração inicial de soluto

O efeito da concentração inicial de nitrogênio amoniacal foi analisado variando-se a concentração das soluções entre 10 e 200 mg.L<sup>-1</sup>. Enquanto que pH, massa de adsorvente e tempo de ensaio foram mantidos constantes nas condições ótimas estabelecidas nos ensaios anteriores.

## 3.5 Determinação das concentrações finais de nitrogênio amoniacal

A concentração das soluções após cada ensaio foi determinada por destilação, utilizando-se o destilador de nitrogênio Velp Scientifica, modelo UDK 129. A solução com amônia é alcalinizada com uma solução de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio. O nitrogênio é destilado em uma solução de ácido bórico e o nitrogênio amoniacal é determinado por titulometria com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> padrão 0,02 N.

A remoção de amônia foi analisada através da diferença entre a concentração da solução inicial e a concentração da solução final, através das equações 3.1 e 3.2

$$C_f = \frac{(A-B) \cdot C}{V} \quad (3.1)$$

$$R = \frac{C_i - C_f}{C_i} \cdot 100\% \quad (3.2)$$

Onde: C<sub>f</sub> é a concentração final de amônia, em mg.L<sup>-1</sup>; A é o volume de ácido sulfúrico padrão usado na titulação, em ml; B é o volume de ácido sulfúrico padrão usado na titulação do branco, em mL; C é igual a 280 considerando a normalidade da solução padrão de ácido sulfúrico igual a 0,02 N; V é o volume da amostra da solução, em mL; R é a porcentagem de remoção e C<sub>i</sub> é a concentração inicial da solução, em mg.L<sup>-1</sup>.

### 3.6 Isotermas de equilíbrio de adsorção

As isotermas foram construídas a partir da variação da concentração inicial de amônia. As concentrações iniciais aferidas foram de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 120, 140, 160, 180 e 200 mg.L<sup>-1</sup>. Os parâmetros pH, tempo, concentração de adsorvente e temperatura foram mantidos constantes, fixados de acordo com os experimentos anteriores.

A quantidade de amônia adsorvida pelo carvão ativado foi calculada pela equação 3.3.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.3)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida, em mg.g<sup>-1</sup>;  $C_0$  é a concentração inicial de adsorbato, em mg.L<sup>-1</sup>,  $C_e$  é a concentrações de adsorbato no equilíbrio em mg.L<sup>-1</sup>,  $V$  é o volume da solução, em litros e  $m$  é a massa do material adsorvente, em gramas.

Os dados obtidos da quantidade de nitrogênio amoniacal retida na fase sólida ( $q_e$ ) em função da concentração da solução no equilíbrio ( $C_e$ ) foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich.

### 3.7 Cinética de adsorção

As curvas cinéticas foram obtidas retirando-se alíquotas de 50 mL em intervalos regulares de tempo. As cinéticas de adsorção foram determinadas para a concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup>, para os componentes puros. O objetivo da realização das cinéticas em reator batelada foi a verificação da influência da concentração sobre a adsorção e a determinação do tempo de equilíbrio para cada adsorbato de interesse para posteriormente construir as isotermas de adsorção.

### 3.8 Validação Estatística dos Parâmetros de Isoterma e Cinética

Os modelos cinéticos e de equilíbrio foram ajustados utilizando um método não linear a partir de mínimos quadrados com auxílio do programa Microcal Origin 9.0. A determinação do coeficiente ( $R^2$ ) da Função Erro ( $F_{erro}$ ) foi usada para avaliar a validade do modelo experimental. (Cardoso et al., 2011).  $F_{erro}$  é definido como a diferença entre a quantidade de amônia teórica e experimental que foi adsorvida. O  $R^2$  e  $F_{erro}$  são determinados pelas Eqs. (3.4) – (3.5), respectivamente.

$$R^2 = \left( \frac{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2 - \sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,model})^2}{\sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,exp})^2} \right) \quad (3.4)$$

$$F_{error} = \sqrt{\left( \frac{1}{n-p} \right) \cdot \sum_i^n (q_{i,exp} - \bar{q}_{i,model})^2} \quad (3.5)$$

Onde  $q_{i,model}$  é o valor  $q$  calculado pelo modelo and  $q_{i,exp}$  é o valor  $q$  medido experimentalmente,  $n$  é o número de experimentos realizados,  $p$  é o número de parâmetros ajustados no modelo (Cardoso et al., 2011).

### 3.9 Adsorção em leito fixo

O objetivo importante de realizar testes em escala contínua é reduzir a concentração do efluente de forma que não exceda a um valor pré-definido na saída da coluna. Com o objetivo de determinar as melhores dimensões da coluna e condições operacionais no leito para a adsorção da amônia, foram realizados testes preliminares para a determinação da melhor altura e diâmetro da coluna, melhores concentrações de entrada, altura do leito e vazão de trabalho que garantisse um tempo de retenção favorável dos compostos na coluna.

Nos ensaios de adsorção em leito fixo foi usada uma coluna de adsorção de vidro, mostrada na figura 3.1. Uma massa de 5 gramas de carvão ativado foi colocado na coluna, resultando em um leito de diâmetro 1,9 cm e 1,8 cm de altura.



Figura 3-1. Coluna de adsorção usada nos experimentos de adsorção em leito fixo.

Foram preparados 5 litros de solução de amônia de concentração  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  que foram bombeadas para a coluna através de uma bomba peristáltica a uma vazão de  $20 \text{ ml.L}^{-1}$ . Amostras foram coletadas após passagem na coluna, de 10 em 10 minutos, e analisadas pelo método de destilação de nitrogênio.

A quantidade de amônia adsorvida pelo carvão ativado foi calculada pela equação 3.4.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (3.4)$$

Onde  $q_e$  é a quantidade de soluto adsorvido na fase sólida, em  $\text{mg.g}^{-1}$ ;  $C_0$  é a concentração inicial de adsorvato, em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $C_e$  é a concentrações de adsorvato no equilíbrio em  $\text{mg.L}^{-1}$ ,  $V$  é o volume da solução, em litros e  $m$  é a massa do material adsorvente, em gramas.

## 4 Resultados e Discussões

Esse capítulo expõe os resultados obtidos durante a pesquisa realizada no Laboratório de Estudos em Couro e Meio Ambiente (LACOURO). Inicialmente serão apresentados os resultados de adsorção do nitrogênio amoniacal em carvão ativado nos ensaios para testar pH, tempo e concentração. Serão apresentados os resultados dos ensaios de adsorção em leito fixo. Por fim, serão analisados os parâmetros obtidos para as isotermas bem como aquela que melhor se adapta aos dados experimentais.

### 4.1 Determinação do pH ótimo de adsorção

O pH de uma solução afeta o grau de ionização das impurezas contidas nela, assim como a carga superficial do adsorvente. Dessa forma, uma variação de pH pode causar mudanças na cinética da reação e nas características de equilíbrio. Assim, esse parâmetro de extrema importância deve ser o primeiro a ser fixado.

Na figura 4.1 é apresentado os resultados do percentual de remoção e a concentração final de nitrogênio amoniacal obtidos quando variou-se o pH de 2 a 10. em ensaios com 100 mL de solução, 10 g/L de carvão ativado, 24 horas de tempo de residência e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentração inicial de amônia.

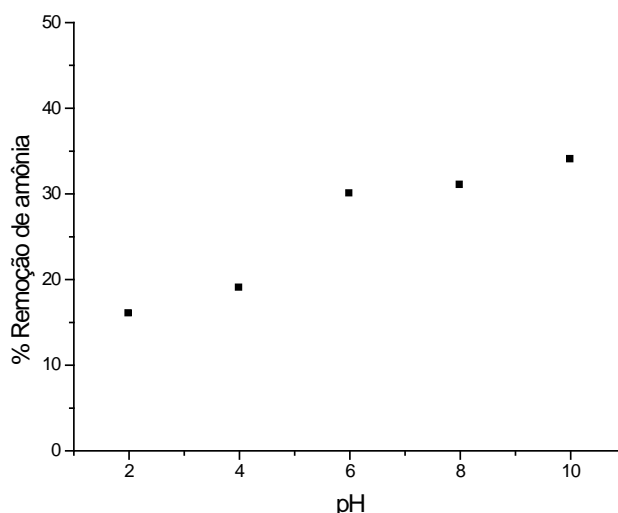


Figura 4-1. Remoção de amônia em função do pH, em carvão ativado.

De acordo com a Figura 4.1, ponto com maior eficiência de remoção de amônia foi em pH 10, com um percentual de remoção de 33,9%, cuja concentração residual é  $66,08 \text{ mg.L}^{-1}$ . Mas é possível verificar que valores muito próximos a este já são obtidos a partir do pH 6 (remoção de 30% e concentração final de  $70,2 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

Segundo Soltani *et al.* (2015), que estudaram adsorção de amônia em compostos silicatos, a queda de adsorção em pH baixos pode ser atribuída a competição dos íons  $\text{H}^+$  com os cátions de amônia na ocupação de um grupo funcional. Em pH maiores que 10, a remoção também diminui, devido a conversão de amônia ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ) para amônia neutra ( $\text{NH}_3$ ), reduzindo assim a quantidade de íons que podem ser adsorvidos. De acordo com os seus estudos, o pH ótimo se encontrou entre 6 e 9.

De maneira semelhante Zhang (2007), investigaram a adsorção de amônia em zeólitas modificadas. Os ensaios de sorção foram avaliados variando o pH entre 2 e 12 e foi verificado que o pH obteve influência positiva no percentual de remoção entre 5,5 e 10,5. Valores de pH acima e abaixo dos já mencionados diminuiram a capacidade de remoção do adsorvente.

No presente trabalho, optou-se por escolher o pH 6 como pH de trabalho, que não há variação significativa entre os pH básicos (de 6 a 10). O pH natural das soluções sintéticas varia entre 6 e 7, não havendo assim a necessidade de adição de reagentes (NaOH), tornando o processo menos custoso e gerando menos resíduos.

#### 4.2 Determinação da concentração ótima de carvão ativado

Nestes ensaios foi estudado o efeito da variação da concentração do carvão ativado utilizado nos experimentos. Os parâmetros mantidos constantes foram pH 6, tempo de residência 24 horas, volume da solução 100 ml e concentração inicial de amônia 50 mg.L<sup>-1</sup>. A massa de adsorvente foi variada de 0,1 até 5 gramas.

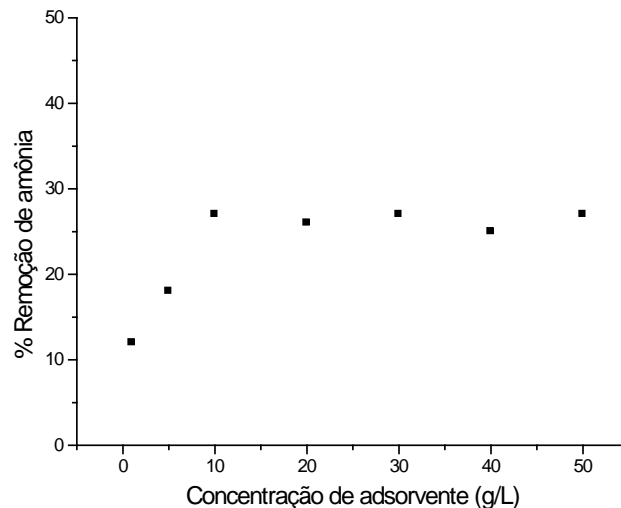


Figura 4-2. Influência da variação de massa de carvão ativado na remoção de amônia em carvão ativado.

É possível observar na figura 4.2 que ao atingir uma concentração de carvão de 10 g/L o processo atinge o equilíbrio e a quantidade de amônia removida é de 27,2%. Em concentrações de carvão mais altas (20, 30, 40 e 50 g/L) a quantidade de amônia removida permanece praticamente constante (26,1%, 27,2%, 25% e 27,2% respectivamente). Dessa forma, a quantidade ótima de carvão utilizada neste trabalho foi de 10 g/L, pois alia o máximo de adsorção no mínimo possível de material adsorvente.

Em seu estudo de adsorção de amônia em zeólitas, Alshameri *et al* (2014) atribui a diminuição da remoção em altas concentrações de adsorvente à saturação dos sítios de adsorção, levando a diminuição do número de sítios por unidade de massa, o que resulta em menores taxas de adsorção em altas concentrações de carvão.

### 4.3 Determinação da concentração inicial ótima

Nestes ensaios foi estudado o efeito da variação da concentração inicial de amônia nas soluções sintéticas. Os parâmetros mantidos constantes foram pH 6, tempo de residência 24 horas, volume da solução 100 ml e massa de adsorvente 1 grama. A concentração inicial de soluto foi variada de 25 a 200 mg.L<sup>-1</sup>.

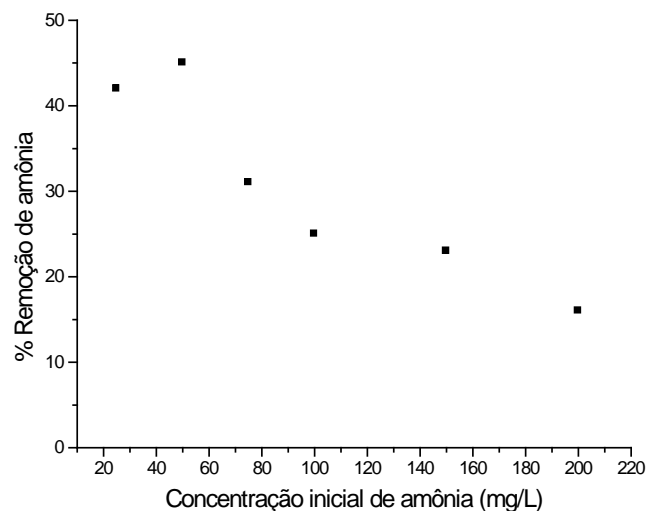


Figura 4-3. Influência da concentração inicial de amônia na adsorção em carvão ativado.

É possível observar na figura 4.3 que o máximo de remoção de amônia nos parâmetros estabelecidos ocorre na concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup> (45% de remoção). A concentrações de 25 mg.L<sup>-1</sup> a remoção também é satisfatória (43%). Acima de 50 mg.L<sup>-1</sup> a remoção diminui com o aumento da concentração inicial. Portanto, a concentração inicial ótima utilizada nos experimentos foi de 50 mg.L<sup>-1</sup>.

Segundo Kammue (2014) em seu estudo de adsorção de amônia em sílica, a remoção de adsorvato da solução aumenta com a concentração inicial até que os sítios ativos de adsorção fiquem saturados. A partir desse momento o percentual de remoção diminui devido à competitividade dos íons de amônia pelos sítios ativos.

### 4.4 Determinação do tempo ótimo de adsorção

Nestes ensaios foi estudado o efeito da variação do tempo de residência ótimo na remoção de nitrogênio amoniacal. Os parâmetro mantidos constantes foram pH 6, volume da solução 100 ml, concentração inicial de 50 mg.L<sup>-1</sup> e massa de adsorvente 1 grama. O tempo de agitação nos ensaios de adsorção variou de 5 a 300 minutos.

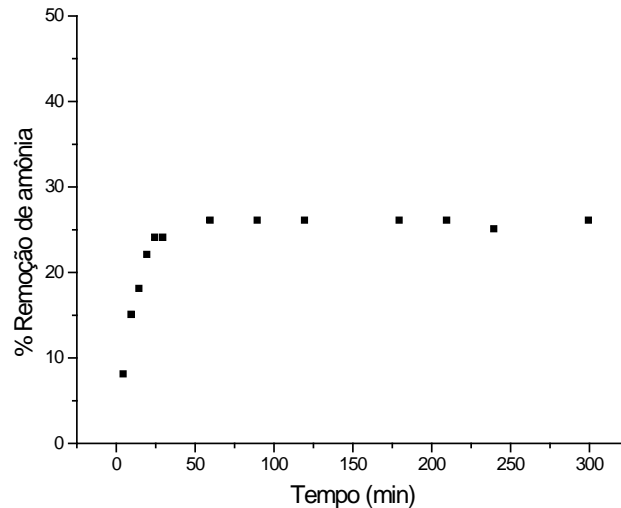


Figura 4-4. Influência do tempo de residência na adsorção em carvão ativado.

Pode-se observar na figura 4.4 que a concentração residual sofre uma queda considerável em 60 minutos (26% de remoção). Após este tempo, a reação entra em equilíbrio e a remoção permanece praticamente constante.

Em seus experimentos de adsorção de amônia em bioadsorventes, Liu *et al* (2010) atribuiu o rápido aumento de adsorvato adsorvido nos primeiros momentos à grande quantidade de sítios de adsorção vazios e ao alto gradiente de concentração entre a solução e o adsorvente. Conforme o tempo de contato aumenta este gradiente diminui, assim como a quantidade de sítios de adsorção disponíveis, levando a taxas de adsorção mais lentas até que o processo atinge o equilíbrio e a taxa de remoção permanece constante.

#### 4.5 Cinética de adsorção

A adsorção é um processo dependente do tempo, portanto o estudo da cinética desse processo é extremamente necessário para a seleção das condições operacionais ótimas em instalações de tratamento de águas residuais de processos de grande escala.

Na análise da cinética foram usados os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e ordem geral para comparação com a cinética de adsorção de amônia em carvão ativado. Na Figura 4.5 é possível ver a comparação das curvas dos modelos com os resultados experimentais, e na Tabela 4.1 são apresentados os parâmetros dos modelos.



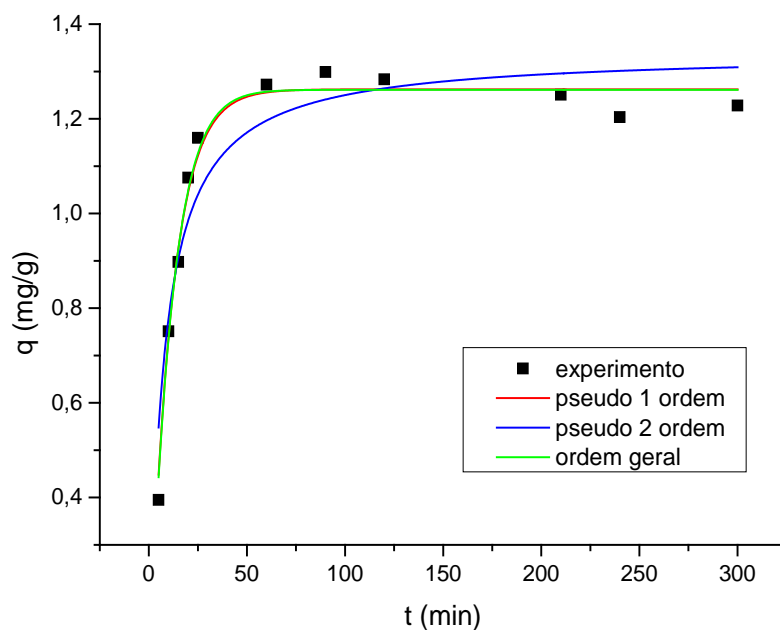


Figura 4-5. Modelos cinéticos de pseudo-primeira, pseudo-segunda e ordem geral comparados com os resultados experimentais.

Tabela 4-1. Parâmetros cinéticos para adsorção de nitrogênio amoniacal em carvão ativado. Nas condições: 30<sup>o</sup>C de temperatura, pH 6, 1 grama de carvão.

Parâmetros	
<b>Pseudo-primeira ordem</b>	
$k_f$ (min <sup>-1</sup> )	0,08778
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,26226
$R^2_{adj}$	0,98212
$F_{erro}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,03804
<b>Pseudo-segunda ordem</b>	
$k_s$ (min <sup>-1</sup> )	0,10314
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,34047
$R^2_{adj}$	0,89774
$F_{erro}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,09097
<b>Ordem geral</b>	
$k_N$ [h <sup>-1</sup> (g. mg <sup>-1</sup> ) <sup>n-1</sup> ]	0,08656
$q_e$ (mg g <sup>-1</sup> )	1,26124
$n$	0,96114
$R^2_{adj}$	0,9817
$F_{erro}$ (mg g <sup>-1</sup> )	0,03848

Para verificar a exatidão desses modelos ajustados aos dados experimentais foi usado a função erro ( $F_{erro}$ ). Quanto menor a função erro, menor é a diferença entre o  $q$  experimental e o  $q$  teórico.  $F_{erro}$  do modelo cinético de pseudo-primeira ordem obteve o menor valor (0,03804 mg.g<sup>-1</sup>), seguido pelo modelo de ordem geral (0,03848 mg.g<sup>-1</sup>), e por último o modelo de pseudo-segunda ordem (0,09097 mg.g<sup>-1</sup>).

Também foi utilizado o coeficiente de correlação  $R^2$ , para quantificar a aplicabilidade de cada modelo. A linearidade desses gráficos indica a aplicabilidade dos modelos cinéticos. A correlação  $R^2$  também indicou que o modelo de pseudo-primeira ordem ( $R^2 = 0,98212$ ) se encaixa melhor nos dados experimentais, seguido pelo modelo de ordem geral ( $R^2 = 0,9817$ ).

Portanto é possível inferir que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de ordem geral podem modelar a adsorção de amônia em carvão ativado, pois a função  $F_{\text{erro}}$  e a correlação  $R^2$  obtiverem resultados bastante similares.

Segundo Zheng (2009), em seu estudo de adsorção de amônia, a cinética da reação segue o modelo de pseudo-primeira ordem. Esse tipo de processo é grandemente influenciado pela quantidade de adsorvato na superfície do adsorvente e pela quantidade de adsorvato adsorvido no equilíbrio. Assim, a taxa de adsorção é diretamente proporcional ao número de sítios de adsorção ativos na superfície do adsorvente.

#### 4.6 Isotermas de equilíbrio

As isotermas de sorção representam a relação de equilíbrio existente entre o soluto a solução e o sorbato retido no adsorvente, a uma determinada temperatura. O estudo destas isotermas permite uma avaliação das interações entre os íons das soluções e o sólido sorvente. Isto é feito através de ajustes dos dados obtidos experimentalmente a modelos matemáticos.

Para o cálculo das isotermas foram realizados testes em diferentes concentrações de amônia (de 25 a 200  $\text{mg.L}^{-1}$ ). As condições usadas foram aquelas obtidas nos testes anteriores: pH 6, 1 grama de massa de adsorvente e 12 horas de tempo de adsorção (para garantir que o equilíbrio fosse atingido). A temperatura foi mantida constante a  $30^{\circ}\text{C}$ .

De acordo com Giles *et al* (1960) é possível determinar o mecanismo de adsorção a partir da forma da curva da isoterma, além de indicar o tipo de adsorção que ocorre entre adsorvente e adsorvato. Utilizou-se neste estudo, o programa Microcal Origin 9.0 para ajustar os dados experimentais aos modelos de Langmuir e Freundlich, que são os modelos mais utilizados para descrever as isotermas de adsorção de íons.

A Figura 4.6 mostra a quantidade de soluto adsorvido pelo carvão em função da concentração final.

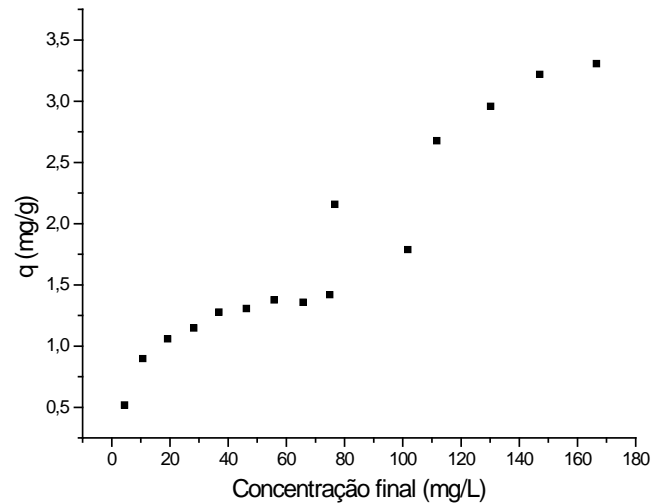


Figura 4-6. Isoterma de equilíbrio.

Utilizando a classificação de Giles *et al.* (1960), a Figura 4.6 apresenta que a amônia exibe uma isoterma de adsorção tipo "S3" ou "S4". Esta forma de isoterma indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta. Isto significa que houve uma associação entre as espécies adsorvidas, chamada de adsorção cooperativa.

Ambos os modelos de Langmuir e Freundlich não conseguiram ajustar os parâmetros satisfatoriamente para os dados experimentais. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) foi bastante alto (0,98212 e 0,89774, respectivamente), porém os modelos consideraram a curva dos dados experimentais como uma reta e não podem ser levados em consideração.

Portanto, estudos adicionais devem ser realizados para se encontrar um modelo que ajuste os dados experimentais de forma adequada. Nestes experimentos, apenas uma temperatura foi utilizada ( $30^{\circ}\text{C}$ ) e, segundo Piccin *et al.* (2012), a temperatura pode causar dois efeitos principais sobre a relação de equilíbrio entre as fases líquido e sólido: à medida que a temperatura aumenta ocorre um aumento de volume livre e uma diminuição da interação entre o solvente e a superfície sólida, expondo um maior número de sítios de adsorção, que é favorável à adsorção.

#### 4.7 Adsorção em leito fixo

Os estudos de adsorção em leito fixo feitos em coluna são geralmente expressos em termos de  $C/C_0$  em função do tempo ou do volume para uma dada altura de coluna. A capacidade máxima da coluna ( $q_{\text{max}}$ ), para uma dada concentração inicial e vazão, é igual à área abaixo do gráfico da concentração de adsorvato adsorvida ( $C_{\text{ad}}$ ) versus o volume, dado pela equação 4.1 (Zheng, 2008).

$$q_{\text{total}} = \int_{V=0}^V c_{\text{ad}} dV$$

Foram realizados testes iniciais para entender o comportamento da adsorção de nitrogênio amoniacal em leito fixo. Para isto, foram realizados testes na coluna descrita

no item 3.9, com 5 gramas de massa de adsorvente, concentração inicial de amônia 50 ppm, pH 6, vazão 20 mL.min<sup>-1</sup>. Na Figura 4.7 são apresentados os resultados da razão entre a concentração inicial e final ( $C/C_0$ ) pelo tempo de eluição.

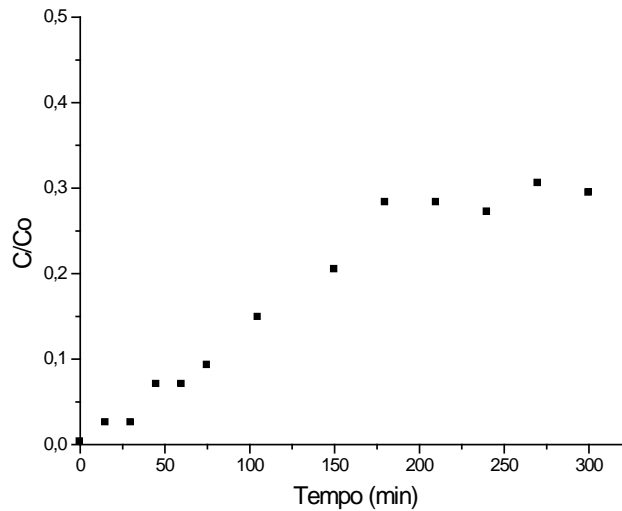


Figura 4-7. Curva de ruptura da adsorção de amônia em leito fixo.

Para análise das curvas de ruptura obtidas nos ensaios de adsorção foram mantidas as considerações feitas no Item 3.9, em que o ponto de ruptura seria igual a 5% da concentração inicial e o ponto de exaustão igual a 95% da concentração inicial.

O ponto de ruptura, 2,495 mg.L<sup>-1</sup>, foi alcançado entre 30 e 45 minutos de eluição. Já o ponto de ruptura a 95% da concentração inicial não foi atingido no tempo do experimento (05h30min), sendo necessários novos experimentos para encontrar o ponto de adsorção máxima apresentado pela coluna. Em 05h30min a remoção máxima atingida foi de 29,53%, um resultado semelhante àqueles alcançados nos experimentos em batelada.

Halim *et al.* (2013) obteve um ponto de ruptura em 30 minutos, e obteve um máximo de remoção de 57% 100 minutos após o breakthrough. Já para Widiastuti *et al.* (2011) o ponto de exaustão só foi alcançado após um tempo de eluição de 10 horas, após um ponto de ruptura entre 30 e 50 minutos.

## 5 Conclusões e Trabalhos Futuros

Neste trabalho foram avaliadas as melhores condições no processo de adsorção de amônia, utilizando como sólido sorvente o carvão ativado comercial.

Os resultados dos experimentos mostraram que o carvão ativado comercial possui uma boa capacidade de adsorção para amônia, tornando o processo viável como um tratamento secundário ou terciário para efluentes com altas concentrações de amônia.

Os estudos das melhores condições de processo iniciou-se com os ensaios de pH. Os ensaios mostraram que os melhores índices de remoção foram obtidos em pH alcalinos (maiores que 6). Porém, como houve pouca variação de remoção entre os pH 6, 8 e 10 (30%, 31% e 34%, respectivamente), optou-se por usar o pH como ótimo. Isso diminui os custos do projeto, com a redução da quantidade de reagentes necessárias para se ajustar o pH.

Os ensaios de tempo de adsorção de amônia mostraram que os melhores resultados de remoção (aproximadamente 26%) foram obtidos em 60 minutos. A partir desse tempo foi possível observar que a remoção permaneceu constante, o que indica a saturação do sorvente.

Na avaliação de quantidade de material adsorvente, determinou-se a concentração de  $10\text{g.L}^{-1}$  de carvão ativado comercial (remoção de 27%) como sendo o ponto ótimo. Em concentrações maiores de carvão, foi verificado que a quantidade de adsorbato removida continuou praticamente constante.

Na avaliação da concentração inicial ótima, determinou-se que a concentração de amônia de  $50\text{mg.L}^{-1}$  obteve o melhor resultado de remoção (45% de remoção). Concentrações iniciais maiores resultaram em remoções menores. Isso se deve a competitividade dos íons de amônia pelos sítios ativos.

No estudo da cinética de adsorção, verificou-se que tanto o modelo de pseudo-primeira ordem quanto o modelo de ordem geral se ajustaram adequadamente aos dados experimentais ( $R^2$  de 0,98212 e 0,9818 respectivamente) com funções erro iguais a 0,03808 e 0,03848, respectivamente.

Pelo estudo da isoterma de adsorção, foi determinado que a isoterma tem forma sigmoide (S) de acordo com a caracterização de Giles (1960), o que indica que a adsorção inicial é baixa e aumenta à medida que o número de espécies adsorvidas aumenta. Entretanto, os dados experimentais não seguiram os modelos mais comuns (Langmuir e Freundlich), sendo necessários estudos mais aprofundados.

No estudo da adsorção em leito fixo em coluna de adsorção, o ponto de ruptura foi alcançado entre 30 e 45 minutos de eluição, mas o ponto de ruptura a 95% da concentração inicial não foi atingido no tempo do experimento, de 05h30min de duração, sendo necessários novos experimentos para encontrar o ponto de adsorção máxima apresentado pela coluna. A remoção máxima atingida foi de 29,53%, um resultado semelhante àqueles alcançados nos experimentos em batelada.

Como sugestão para trabalhos futuros, observa-se a importância de estudos complementares. Assim, propõe-se:

- Avaliar a possibilidade da regeneração do carvão ativado para reutilização nos processos;
- Estudar outros modelos de isoterms de equilíbrio que melhor ajustem os dados experimentais;
- Avaliar as isoterms de equilíbrio em outras temperaturas para verificar a temperatura ótima de adsorção de amônia em carvão ativado;
- Testar a eficiência de remoção em efluentes industriais, condição na qual a adsorção da amônia compete com a adsorção de outros íons;
- Realizar mais testes de adsorção em leito fixo para melhor modelar a adsorção em coluna.

## 6 Referências

ALSHAMERI, A.; YAN, C.; AL-ANI, Y.; DAWOOD, A.S.; IBRAHIM, A.; ZHOU, C.; WANG, H. An investigation into the adsorption removal of ammonium by salt activated Chinese (Hulaodu) natural zeolite: Kinetics, isotherms, and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineer*, 45, 554–564. 2014.

ASSUNÇÃO, F. A. L. *Estudo da Remoção de Nitrogênio, com ênfase na volatilização de amônia em lagoas de polimento de efluentes de reatores UASB tratando esgotos urbanos de Belo Horizonte/MG*. Dissertação de Mestrado da Universidade Federal de Minas Gerais, 2009.

BARTROLI, A., PEREZ, J., CARRERA, J.N, Applying ratio control in a continuous Granular reactor to achieve full nitritation under stable operating conditions. *Environ. Sci. Technol.* v. 44, 2012.

BASTOS, R. K. X (coordenador) *Utilização de esgotos tratados em irrigação, hidroponia e piscicultura*. Rio de Janeiro: FINEP/PROSAB, 2003, 267 p

BLACKBURNE, R., YUAN, Z., KELLER, J., Demonstration of nitrogen removal via nitrite in a sequencing batch reactor treating domestic wastewater. *Water Res.* v. 42, 2008a.

BORBA, C.E.; GUIRARDELLO, R.; SILVA, E.A.; VEIT, M.T.; TAVARES, C. R. G. Removal of nickel (II) ions from aqueous solution by biosorption in a fixed bed column: Experimental and theoretical breakthrough curves. *Biochemical Engineering Journal*, v. 30, p 184-191, 2006.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J.G.L., MIERZWA, J.C., BARROS, M.T.L., SPENCER, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável*. 2a edição, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, USP, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 318p., 2009

BROCKMANN, D., MORGENROTH, E. Evaluating operating conditions for outcompeting nitrite oxidizers and maintaining partial nitrification in biofilm systems using biofilm modeling and Monte Carlo filtering. *Water Res.* v. 44, 2010.

BRODERIUS, S. et al. Toxicity of ammonia to early life stages of the smallmouth bass at four pH values. *Environmental Toxicology and Chemistry*, n. 4, p. 87-96, 1985.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H., TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. *Journal of the American Chemical Society* 60 (2), 309-319, 1940.

CHUANG, H.-P., OHASHI, A., IMACHI, H., TANDUKAR, M., HARADA, H., Effective partial nitrification to nitrite by down-flow hanging sponge reactor under limited oxygen condition. *Water Res.* v. 41, 2007.

CONAMA -Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 357, de 17/03/2005 - Diário Oficial da União de 18/03/2005,

<http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res3570.pdf>. Acessado em outubro de 2015

CONAMA -Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução Nº 430, de 13/05/2011 - Diário Oficial da União de 16/05/2011, <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf>. Acessado em outubro de 2015

CONSEMA – Conselho Estadual do Meio Ambiente. Resolução 128/2006 de 07/12/2006, <http://www.sema.rs.gov.br/upload/Resol/consema/128.pdf>. Acessado em outubro de 2015

DAMARIS, J., POZZETTI, C., & MENDES, M. B. *Pós-Tratamento de lixiviado de aterros sanitários*, 536–545, 2013

DE PRA, M.C., KUNZ, A., BORTOLI, M., PERONDI, T., CHINI, A. Simultaneous removal of TOC and TSS in swine wastewater using the partial nitrification process. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 87, 2012.

DI BERNARDO, L.; DANTAS, A.D.B. (2005). *Métodos e técnicas de tratamento de água*. Segunda edição, Editora Rima, São Carlos, SP, 2 vol

EBADI, A., SOLTAN MOHAMMADZADEH, J.S., KHUDIEV, A. What is the correct form of BET isotherm for modeling liquid phase adsorption? *Adsorption* 15(1), 65-73, 2009.

ERGUDER, T.H., BOON, N., VLAEMINCK, S.E., VERSTRAETE, W., Partial nitrification achieved by Pulse Sulfide doses in a sequential batch reactor. *Environ. Sci. Technol.* v. 42, 2008.

ERICKSON, R.J. An evaluation of mathematical models for the effects of ph and temperature on ammonia toxicity to aquatic organisms. *Water Research*, n. 19, p. 1047-1058, 1985.

FÉRIS, L.A. *Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, UFRGS – PPGEM. Porto Alegre, 2001.

GUO, J.H., PENG, Y.Z., WANG, S.Y., ZHENG, Y.N., HUANG, H.J., GE, S.J., Effective and robust partial nitrification to nitrite by realtime aeration duration control in an SBR treating domestic wastewater. *Process Biochem.* v. 44, 2009.

HALIM, A. A., MOHD, T. L., ANUAR, I. Ammonia Removal from Aqueous Solution Using Organic Acid Modified Activated Carbon. *World Applied Sciences Journal* 24 (1): 01-06, 2013.

JETTEN MSM, SCHMID M, SCHMIDT I, WUBBEN M, VAN DONGEN U, ABMAW, et al. Improved nitrogen removal by application of new nitrogen-cycle bacteria. *Re/V Environ Sci Bio/Technol*, 2002.



KAMMOE, R.B.B. Investigation of Ammonium Ion Removal from Aqueous Solutions Using Arene- and Propylsulfonic Acid Functionalized Mesoporous Silica Adsorbents. *Journal of Environmental Quality*; 43(3):1032, 2014.

KAWAHIGASHI, F. *Aplicabilidade do pós-tratamento de lixiviados de aterro sanitário por adsorção em carvão ativado granular e avaliação ecotoxicológica*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Edificações e Saneamento, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2012.

KIM, D.-J., LEE, D.-I., KELLER, J., Effect of temperature and free ammonia on nitrification and nitrite accumulation in landfill leachate and analysis of its nitrifying bacterial community by FISH. *Bioresour. Technol.* v. 97, 2006.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR, E. C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas. *XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental*, Campo Grande - MS, Set. 2005.

LAMPARELLI, M. C. Grau de trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: avaliação dos métodos de monitoramento. Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004. Disponível em: <[www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/.../TeseLamparelli2004.pdf](http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/41/.../TeseLamparelli2004.pdf)>. Acessado em outubro de 2015

LEE, P.-H., COTTER, S.F., PRIERI, S.C.R., ATTALAGE, D., SUNG, S., pH-gradient real-time aeration control for nitrification community selection in a non-porous hollow fiber membrane biofilm reactor (MBfR) with dilute wastewater. *Chemosphere* v. 90, 2013.

LEMAIRE, R., MARCELINO, M., YUAN, Z., Achieving the nitrite pathway using aeration phase length control and step-feed in an SBR removing nutrients from abattoir wastewater. *Biotechnol. Bioeng.* v. 100, 2008.

LIU, H., DONG, Y., WANG, H., & LIU, Y. Adsorption behavior of ammonium by a bioadsorbent – Boston ivy leaf powder. *Journal of Environmental Sciences*, 22(10), 1513–1518. 2010.

LUZ, A.D. *Aplicação de coluna de adsorção em leito fixo para a remoção de compostos BTX multicomponentes presentes em efluentes petroquímicos*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P. *Unit Operations of chemical engineering*. 5th ed. New York: McGraw-Hill, 1993.

MONTANHER C.C., Coradin D.C., Fontoura-da-Silva S.E. *Avaliação parasitológica em alfaces (Lactuca sativa) comercializadas em restaurantes Self-service por quilo, da cidade de Curitiba, Paraná, Brasil*. *Estud Biol* 29: 63-71, 2007.

NAVAL, L. P., COUTO, T. C. *Estudo da remoção de fósforo e amônia em efluentes provenientes de sistemas anaeróbios para o tratamento de águas residuárias – Fase piloto*. 1<sup>o</sup> Seminário de Iniciação Científica da UFT, Palmas, 2005.

OLIVEIRA, R.F. *Estudo da adsorção de cromo hexavalente em altas concentrações*. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013

PENG, Y., CHEN, Y., PENG, C., LIU, M., WANG, S., SONG, X., CU, Y., Nitrite accumulation by aeration controlled in sequencing batch reactors treating domestic wastewater. *Water Sci. Technol.* v. 50, 2004.

PENG, Y., ZHANG, S., ZENG, W., ZHENG, S., MINO, T., SATOH, H., Organic removal by denitrification and methanogenesis and nitrogen removal by nitrification from landfill leachate. *Water Res.* v. 42, 2008.

PICCIN, J.S., GOMES, C.S., FERIS, L.A., GUTTERRES, M. Kinetics and isotherms of leather dyes adsorption by tannery solid waste. *Chemical Engineering Journal* 183 (15), 30- 38, 2012.

RIBAS, M. C. et al. Comparison of a homemade cocoa shell activated carbon with commercial activated carbon for the removal of reactive violet 5 dye from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*, 248, 315–326, 2014.

RUIZ, G., JEISON, D., CHAMY, R., Nitrification with high nitrite accumulation for the treatment of wastewater with high ammonia concentration. *Water Res.* v. 37, 2003.

RUTHVEN, D. M. *Principles of adsorption and adsorption processes*. New York, 1984

SALTALI, K., SARI, A., AYDIN, M. Removal of ammonium ion from aqueous solution by natural Turkish (Yildizeli) zeolite for environmental quality. *J Hazard Mater*, 141:258–63, 2007.

SCHEER, A. P. *Estudo do equilíbrio da adsorção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário em zeólita*, 2011.

SHAWABKEH, R.A., TUTUNJI, M.F.. Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay. *Appl. Clay Sci.* 24 (1–2), 111–120, 2003.

SMITH, V. H. & SCHINDLER, D. W. Eutrophication science: where do we go from here? *Trends in Ecology and Evolution*, v. 24: 201-207. 2009.

SOLTANI, R. D. C., SAFARI, M., REZAEI, A., GODINI, H. *Application of a Compound Containing Silica for Removing Ammonium in Aqueous Media*, 34(1), 105–111, 2015.

SUZUKI, M. Adsorption and engineering. *Chemical engineering monographs*, v.25. Japan: Kodansha, 1990.

TEIXEIRA, R.M. *Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica Através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação em Biorreatores*

*Utilizados em um Sistema de Lagoas Aeradas.* Tese de Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

TOKUTOMI, T., SHIBAYAMA, C., SODA, S., IKE, M., A novel control method for nitrification: the domination of ammoniaoxidizing bacteria by high concentrations of inorganic carbon in an airlift-fluidized bed reactor. *Water Res.* v. 44, 2010.

VLAEMINCK, S.E., TERADA, A., SMETS, B.F., LINDEN, D.V.d., BOON, N., VERSTRAETE, W., CARBALLA, M., Nitrogen removal from digested black water by one-stage partial nitrification and anammox. *Environ. Sci. Technol.* v. 43, 2009.

WEBER, W.J. & SMITH, J.M. "Simulation and Design Models for Adsorption Processes", *Environ Sci Technol*, 1987, v. 21, n.11, pp. 1040-1050.

WIDIASTUTI, N., PRASETYOKO, D., FANSURI, P., WIDIASTUTI, Y. I. Ammonium Removal Using Batch and Fixed Bed Column by Zeolite A-Carbon Synthesized from Coal Bottom Ash. *Institut Teknologi Sepuluh*, Surabaya, 2011.

ZHANG, B., ZHANG, Z., & WANG, C., WU, D., HE, S., KONG, H. Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment. *Journal of Environmental Sciences*, 19, 540–545, 2007.

ZHENG, Y., ZHANG, J., & WANG, A. Fast removal of ammonium nitrogen from aqueous solution using chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgitite composite. *Chemical Engineering Journal*, 155(1-2), 215–222, 2009.