

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA – UFU
INSTITUTO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS – ICIAG
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL

ANA FLÁVIA BRANDÃO ROCHA

**AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS COMO ADSORVENTES NA
REMOÇÃO DE UREIA EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

UBERLÂNDIA

2018

ANA FLÁVIA BRANDÃO ROCHA

**AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS COMO ADSORVENTES NA
REMOÇÃO DE UREIA EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Ciências Agrárias do Curso de
Engenharia Ambiental da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Ambiental.

Orientadora: Prof. Dra. Sueli Moura Bertolino

UBERLÂNDIA

2018

ANA FLÁVIA BRANDÃO ROCHA

**AVALIAÇÃO DE MATERIAIS ALTERNATIVOS COMO ADSORVENTES NA
REMOÇÃO DE UREIA EM EFLUENTES INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Ciências Agrárias do Curso de
Engenharia Ambiental da Universidade
Federal de Uberlândia como requisito parcial
para a obtenção do título de Bacharel em
Engenharia Ambiental.

Uberlândia, 13 de Agosto de 2018.

Prof. Dra. Sueli Moura Bertolino

Brunna Gondim Teixeira Araujo Alves

Rudmir Rogerio de Camargo Faxina

RESUMO

Os altos níveis de contaminação de ureia nos corpos hídricos estão aumentando ao decorrer dos anos, podendo causar eutrofização em ambientes aquáticos, o qual promove desequilíbrio ecológico, diminuição de espécies aquáticas e disseminação de doenças. Métodos alternativos estão sendo utilizados para a remoção de compostos nitrogenados em efluentes, como é o caso do uso da técnica de adsorção. Como base nessas informações, foram analisados os parâmetros do efluente de ureia gerado em uma grande empresa de logística em Araguari e foi criado um efluente sintético, composto de água e ureia, para ser utilizados nos ensaios deste presente trabalho. Este estudo visa analisar o potencial de remoção de ureia com quatro materiais adsorventes alternativos: zeólita, escória de alto forno de ferro gusa, argila expandida e resíduo de construção civil reciclável. Estes materiais foram analisados de acordo com a metodologia de coluna de leito fixo para quatro volumes de efluentes passantes, sendo a eficiência da adsorção da ureia calculada pela remoção da Demanda Química de Oxigênio do efluente inicial. O material que obteve o maior percentual de remoção de ureia foi o resíduo de construção civil reciclável (RCCR) com uma remoção máxima de 39,16%. Além disso, este material adsorvente apresentou uma curva de ruptura mais próxima do ideal se comparado com os outros materiais analisados. Para uma melhor análise do comportamento do RCCR como adsorvente foram conduzidos dois experimentos utilizando a metodologia de isotermas de equilíbrio em batelada e observou-se que capacidade máxima de adsorção do RCCR foi de aproximadamente 5,27 mg/g, e 7,24mg/g no segundo. Estes valores ocorreram em ambos os ensaios quando a concentração de ureia no efluente sintético era de 460mg/L.

Palavras-chaves: Adsorção. Coluna de leito fixo. Efluente de ureia. Isotermas de equilíbrio. Resíduo de construção civil reciclável. Materiais alternativos.

ABSTRACT

High levels of urea contamination in water bodies are increasing over the years and may cause eutrophication in aquatic environments, which promotes ecological imbalance, decrease of aquatic species and spread of diseases. Alternative methods are being used for the removal of nitrogenous compounds in effluents; one example is the adsorption technique. On the basis of that information, were analyzed the urea effluent of a big logistics company in Araguari and a similar effluent was made, composed of water and urea, to be used in the tests of this study. This study aims to analyze the urea removal potential of four alternative adsorbent materials: zeolite, blast furnace slag, expanded clay and recyclable construction waste. These materials were analyzed according to the fixed-bed column methodology for four different throughput volumes of effluents, the efficiency of urea adsorption was calculated according to the removal of the Chemical Oxygen Demanding of the initial effluent. The material that obtained the highest percentage of urea removal was the recyclable construction waste (RCW) with a maximum removal of 39.16%. In addition, this adsorbent material presented a rupture curve closer to the ideal if compared to the other materials analyzed. For a better analysis of the behavior of the RCCR as an adsorbent, two experiments were carried out using the batch equilibrium isotherm methodology and it can be concluded that the maximum adsorption capacity of RCW was approximately 5.27 mg/g and 7.24 mg/g, respectively. These values occurred in both tests when the urea concentration in the synthetic effluent was 460 mg/L.

Key words: Adsorption. Fixed-bed column. Urea Effluent. Adsorption isotherms. Recyclable construction waste. Alternative materials.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	6
2	OBJETIVOS.....	8
2.1	Geral.....	8
2.2	Específicos.....	8
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	9
3.1	Legislação para lançamento de efluentes industriais.....	9
3.2	O composto ureia.....	10
3.3	Adsorção para o tratamento de amônia em efluentes.....	13
3.3.1	<i>Adsorção em leito fixo.....</i>	15
3.3.2	<i>Adsorção em batelada.....</i>	16
3.3	A influência do pH no processo de adsorção.....	18
3.4	A zeólita como material adsorvente.....	19
3.5	A escória de alto forno como material adsorvente.....	21
3.6	A argila expandida como material adsorvente.....	22
3.7	O resíduo de construção civil reciclados (RCCR) como material adsorvente.....	23
4	METODOLOGIA.....	26
4.1	Caracterização qualitativa do efluente industrial.....	26
4.2	Teste de solubilidade - solubilização da ureia.....	26
4.3	Ensaio de adsorção.....	27
4.3.1	<i>Ensaio de adsorção em leito fixo.....</i>	27
4.3.2	<i>Ensaio de adsorção em batelada - isothermas de equilíbrio.....</i>	31
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
5.1	Caracterização qualitativa do efluente.....	33
5.2	Teste de solubilidade.....	34
5.3	Ensaio de adsorção.....	34
5.3.1	<i>Análise da remoção de DQO nas colunas de leito fixo.....</i>	34
5.3.2	<i>Análise curva de curva de ruptura.....</i>	37
5.4	Ensaio das isothermas de equilíbrio.....	41
6	CONCLUSÃO.....	45
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	46
	REFERÊNCIAS.....	47

1 INTRODUÇÃO

A água é um dos mais preciosos bens naturais existentes no planeta. Além de sua indiscutível importância para o ecossistema, é um elemento indispensável à vida humana e ao desenvolvimento de atividades econômicas. De acordo com Mancuso e Santos (2003), de todo o volume de água disponível na Terra, cerca de 1% está disponível para as atividades antrópicas, sendo que, apenas 0,1% da água consumida são destinadas para fins urbanos. A demanda hídrica será ainda maior se considerarmos que para suprir esse aumento populacional mais alimentos e energia precisarão ser produzidos.

Desta forma, a escassez de água tornou-se um problema mundial que vem atingindo milhares de pessoas. Uma das causas dessa escassez é devida à poluição dos corpos hídricos, decorrente dos despejos industriais e residenciais. Segundo Günter (1980), define-se poluição como qualquer alteração física, química ou biológica que produza modificação no ciclo biológico, interferindo na composição da fauna e da flora do meio. A poluição aquática, uma das mais sérias, provoca mudanças nas características físicas, químicas e biológicas das águas, as quais interferem na sua qualidade, impossibilitando o seu uso para o consumo humano.

Segundo Lima *et al.* (2008), um elemento que é extremamente importante à vida aquática é o nitrogênio, pois é um nutriente necessário para as algas e outros microrganismos. Porém, em elevadas concentrações pode ser tóxico e é um dos responsáveis pelo fenômeno da eutrofização. Um dos aspectos mais característicos deste fenômeno em lagos e reservatórios é o crescimento exagerado de organismos aquáticos autotróficos, como das algas planctônicas e plantas aquáticas. Quando essas morrem vão para o fundo e entram em decomposição, aumentando a quantidade de matéria orgânica, provocando o consumo de grandes quantidades de oxigênio. Assim, a eutrofização causa grande desequilíbrio ecológico, diminuindo o número e a quantidade de espécies aquáticas, tornando o ambiente impróprio para o lazer, o qual pode se tornar em um local de disseminação de doenças (VALENTE, 1997).

Geralmente a alternativa utilizada para tratamento de efluentes contendo alta concentração de nitrogênio são as que utilizam as reações de oxidação e redução biológica. Porém, o processo biológico apresenta limitações, como o elevado consumo energético para aeração do meio, necessidade de fontes de carbono, controle das condições de oxigênio dissolvido, equilíbrio do pH do ambiente e de outros componentes que interferem nas reações de nitrificação-desnitrificação realizada pelos microrganismos (XIE *et al.*, 2010). Diante dessas restrições, métodos alternativos têm sido desenvolvidos e aplicados como tratamento

terciário de efluentes para remoção de compostos nitrogenados. Um exemplo é a adsorção, a qual é utilizada para remover amônia do meio aquoso, o qual é um processo bastante eficiente (PERGHER, 2005). Certos materiais podem ser utilizados como adsorventes, são exemplos alguns minerais naturais, como as zeólitas e algumas argilas, que possuem grande capacidade de troca catiônica. De acordo com Miladinovic *et al.* (2004) e Sarioglu (2005), os estudos têm demonstrado a eficiência destes adsorventes na remoção de amônia de diferentes efluentes domésticos e industriais.

Devido aos impactos nos recursos hídricos que a ureia pode causar, as Resoluções do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N° 357 de 2005 e 430 de 2011 fixam respectivamente padrões de qualidade de águas e padrões para o lançamento de efluentes em corpos d'água. De acordo com a Resolução CONAMA N° 357/2005, o limite de nitrogênio amoniacal em corpos hídricos de água doce pode variar de 0,5 a 13,30 mg L⁻¹, dependendo da classe do corpo hídrico e de seu pH. Caso o nitrogênio for fator limitante para eutrofização (o que é estabelecido pelo órgão ambiental competente) em águas doces de classes 1 e 2, o limite para nitrogênio total é de 1,27 mg L⁻¹ para ambientes lênticos e de 2,18 mg L⁻¹ para ambientes lóticos. Já segundo a Resolução 430/2011, a concentração máxima de nitrogênio amoniacal que pode conter no efluente a ser lançado no corpo hídrico é de 20 mg/L. Muitas empresas não atingem o padrão requerido pela legislação, devido a processos poucos eficientes. Com isso, torna-se possível a utilização de materiais adsorventes alternativos no tratamento de efluentes industriais (WASEN et al. 2015).

Nesse estudo foi analisado o efluente de ureia oriundo da lavagem de vagões de uma empresa de logística em Araguari. Quando os vagões chegam a essa empresa com os fertilizantes de ureia, os produtos são descarregados dos vagões, e logo em seguida estes são lavados com água pressurizada, com o objetivo de garantir a retirada de todo resíduo de fertilizante do vagão. O resíduo gerado na lavagem de vagões é uma água concentrada com ureia.

As principais características físico-químicas do efluente gerado pela lavagem de vagões que transportam fertilizantes são a alta concentração de nitrogênio, DQO e turbidez, o que inviabiliza o reuso ou o seu lançamento para um corpo receptor. Neste trabalho foi avaliado materiais alternativos para a remoção da ureia no efluente gerado na empresa em estudo através de ensaios de adsorção em batelada e leito fixo. Além da possível adequação do efluente aos padrões estabelecidos pelas legislações vigentes, a incorporação da ureia em materiais adsorventes residuais de processos industriais tem o potencial de ser utilizado para a correção de solos com deficiência de nitrogênio.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar a capacidade de adsorção de diferentes materiais alternativos no tratamento de um efluente industrial rico em ureia.

2.2 Específicos

- a) Avaliar a relação da concentração da ureia com a quantificação do parâmetro DQO;
- b) Avaliar o potencial de adsorção dos materiais Zeólita, Escória de Alto Forno, Argila e Resíduo de Construção Civil Reciclável (RCCR), em ensaios de leito fixo na remoção da ureia;
- c) Estudar a adsorção da ureia pelo RCCR em ensaios de isothermas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Legislação para lançamento de efluentes industriais

A Lei n. 6.938 de 31/08/81 que dispõe sobre a Política Nacional do Meio Ambiente (PNMM), foi o primeiro grande marco em termos de norma de proteção ambiental no Brasil. Essa legislação define conceitos, princípios, objetivos e instrumentos para a defesa do meio ambiente, reconhecendo a importância deste para a qualidade de vida para a população, tendo como objetivo: “[...] a preservação, melhoria e recuperação da qualidade ambiental propícia à vida, visando assegurar, no País, condições ao desenvolvimento sócio econômico, aos interesses da segurança nacional e à proteção da dignidade da vida humana.” (BRASIL, 1981).

Como órgão consultivo e deliberativo compete ao Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), “[...] estabelecer normas, critérios e padrões relativos ao controle e à manutenção da qualidade do meio ambiente, com vistas ao uso racional dos recursos ambientais, principalmente os hídricos” (BRASIL, 1981). Sendo assim, a Resolução CONAMA nº 357/2005 e a Resolução CONAMA nº430/2011 estabelecem padrões de qualidade para os corpos de água e para o lançamento de efluentes, respectivamente. A Resolução nº 357/2005 divide as águas do território nacional em águas doces e salinas, e as classifica em função dos usos previstos em treze classes. Cada classe corresponde a uma determinada qualidade a ser mantida no corpo d’água, que é expressa em forma de padrões. Enquanto, na Resolução nº430/2011 são apresentados padrões para o lançamento de efluentes nos corpos d’água, em que são estabelecidos limites individuais para cada substância. Essa resolução tem como o objetivo a preservação da qualidade do corpo d’água, sendo que um efluente, além de satisfazer os padrões de lançamento, deve ter uma qualidade que se enquadre dentro dos padrões do corpo receptor (SPERLING, 2014).

De acordo com Resolução CONAMA 430/2011 o lançamento indireto de efluentes no corpo receptor deverá observar o disposto nessa resolução quando não houver outra legislação ou normas específicas, dispostas pelo órgão ambiental competente. Essas outras legislações ou normas são definidas pelo órgão ambiental competente através de uma norma específica ou durante o processo de licenciamento da atividade ou empreendimento, podendo estabelecer, a carga poluidora máxima para o lançamento do efluente, como algumas outras disposições.

Além disso, a resolução estabelece que os responsáveis pelas fontes poluidoras dos recursos hídricos deverão realizar o automonitoramento para controle e acompanhamento

periódico dos efluentes lançados nos corpos receptores, com base em amostragem representativa dos mesmos. Sendo que o órgão ambiental competente poderá estabelecer critérios e procedimentos para a execução e averiguação do automonitoramento de efluentes e avaliação da qualidade do corpo receptor.

A Superintendência de Água e Esgoto de Araguari (SAE) é o órgão responsável pela captação, tratamento e distribuição de água, além da coleta e tratamento de esgoto no município de Araguari. Em suas competências, a SAE é responsável por estabelecer diretrizes para o lançamento de esgoto nas redes públicas do sistema de esgotamento sanitário do município de Araguari de acordo com a Lei 4.280 de 09/11/2006.

O Artigo 2º da Lei citada determina que preferencialmente as redes públicas destinam-se à coleta do esgoto doméstico e que os esgotos não domésticos deverão ser adequadamente tratados pelos seus geradores antes do lançamento nas redes coletoras. O efluente não doméstico deve estar de acordo com os parâmetros de referência da norma NBR 9800/1987 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou as suas novas revisões e/ou substituições. As situações que não se enquadrarem no disposto, na referida norma, serão analisadas e definidas pelos técnicos da SAE.

Além disso, no inciso 2º da presente Lei fica estabelecido que os custos relacionados ao tratamento dos esgotos não domésticos serão de exclusiva responsabilidade de seu gerador na cidade de Araguari, ao qual compete elaborar e implantar projeto específico que será submetido à aprovação da SAE e dos órgãos ambientais competentes.

3.2 O composto ureia

A ureia é um fertilizante sólido granulado de alta concentração de nitrogênio, aproximadamente de 45% e é encontrada na forma de amida. Entre as fontes de nitrogênio para as culturas, a ureia tem um baixo valor de mercado e é a mais utilizada. Outras vantagens da ureia são os baixos gastos com transporte, armazenagem e aplicação, alta solubilidade, baixas propriedades corrosivas e facilidade de mistura com outras fontes. Porém, há uma preocupação quanto ao seu uso, pois a sua aplicação na superfície do solo promove perdas de nitrogênio por volatilização (PEREIRA et al., 2009).

De acordo com dos Santos et al. (2001), a ureia é um fertilizante solúvel em água e álcool. Este fertilizante é uma molécula orgânica sólida, que pode ser sintetizada artificialmente, possui cor branca e é cristalizado por um sistema prismático. Quimicamente, a ureia é classificada como amida e é considerada como um composto nitrogenado não proteico

(NNP). A fórmula da ureia é: $\text{O CO(NH}_2\text{)}_2$, porém a ureia sintética possui algumas impurezas em sua composição, como apresentado na Tabela 1 .

Tabela 1- Composição da ureia no Brasil

Compostos	Proporção (%)
Nitrogênio	46,4%
Biureto	0,55%
Água	0,25%
Amônio Livre	0,008%
Cinza	0,003%
Ferro + Chumbo	0,003%

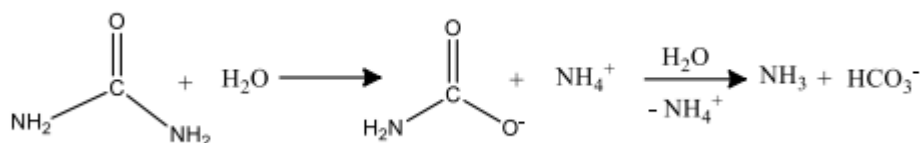
Fonte: Santos et al. (2001).

Na ureia, há presença de átomos eletronegativos, nitrogênio e oxigênio, nos grupos NH_2 e CO, respectivamente, os quais geram uma forte interação intermolecular por meio de ligação de hidrogênio, possibilitando que a ureia possa produzir redes complexas. Esta elevada capacidade de geração de ligações hidrogênio ocasiona uma ligação forte entre a água e ureia, o que aumenta a solubilidade de moléculas hidrofóbicas em água. (ISHIDA; ROSSKY; CASTNER, 2004; SOPER; CASTNER; LUZAR, 2003). Outros motivos que tornam a ureia de difícil remoção em solução aquosa é devido as suas características de não volatilidade, difícil oxidação, caráter não iônico e por ter baixa massa molar (PEREZ, 2016).

Quando a ureia entra em contato com uréase, a qual é uma enzima extracelular produzida por diversos microrganismos ou resíduos de plantas, ocorre o processo de hidrólise da ureia. Vários fatores influenciam o processo de hidrólise, tais como: a temperatura, umidade, troca gasosa, taxa de evaporação da água, teor de água no solo, pH, capacidade tamponante, capacidade de troca catiônica e classe textural (PEREIRA et al., 2009).

Na hidrólise da ureia são gerados dois tipos íons: carbamato e amônio (Figura 1). O carbamato é pouco estável e hidrolisa com facilidade para bicarbonato e amônia (BEDDIE, 2005).

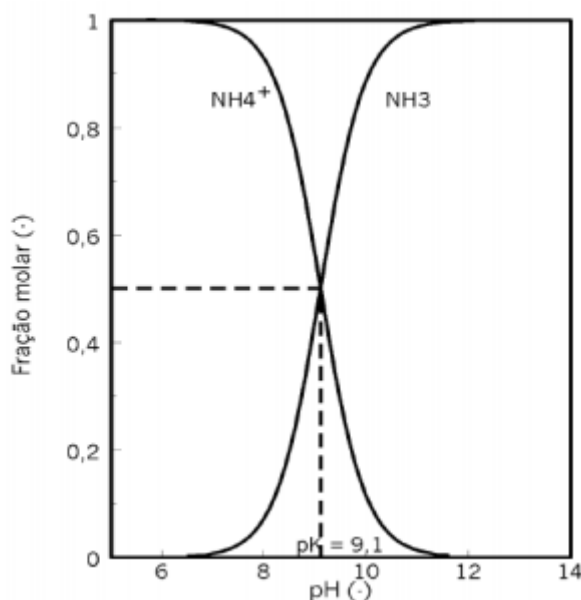
Figura 1 - Reação de hidrólise da ureia catalisada pela uréase.



Fonte: Pinheiro (2018).

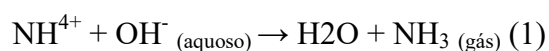
As duas moléculas de amônia formadas ao final da reação acarretam o aumento da alcalinidade do meio, o que favorece a atividade da urease, e consequentemente aumenta a geração de íons amônios, além de contribuir para a sua volatilização (PINHEIRO, 2018). A amônia gerada na hidrólise da ureia pode ser encontrada em sua forma livre (gasosa) ou ionizada em meio aquoso, sendo a predominância de uma destas formas dependente do pH do meio. De forma geral, na faixa de pH menor que 8 a forma dominante é a ionizada NH_4^+ , quando o pH está na faixa de 9,5 há um equilíbrio entre as formas. A molécula NH_3 é a forma gasosa, que é encontrada em maior concentração quando o pH é superior a 11 (SPERLING, 2014). A Figura 2 apresenta o diagrama de fases de volatilização do íon amônio, onde pode ser observado o pKa amônia, de 9,1.

Figura 2 - Diagrama de fases de volatilização do íon amônia



Fonte: Cavalcanti, et al. (2001).

O processo de perda por volatilização de amônia fundamenta-se na passagem da amônia em fase sólida à atmosfera (DIEST, 1988), conforme a equação 1.



Tasca et al. (2011), discorre que as maiores perdas de NH_3 no solo por meio da volatilização ocorreram proporcionalmente com a elevação da temperatura. Em um experimento realizado em laboratório observaram o comportamento da ureia aplicada em superfície a uma temperatura de 18°C e de 35°C , com a primeira temperatura a volatilização da ureia foi de 4,6 vezes menor do que quando aplicada a uma temperatura de 35°C .

A perda de nitrogênio por volatilização provoca a ineficiência de fertilizantes nitrogenados, causando desperdício e perdas econômicas para o setor. Além disso, causa risco ao meio ambiente e a nossa saúde. Os altos níveis de ureia nas bacias hidrográficas são crescentes nos últimos anos devido ao aumento da população, ao consequente aumento da quantidade de rejeitos que são excretados nos rios e ao crescente aumento de fertilizantes de ureia utilizados nos plantios (RYDZEWSKI 2002).

Quando não há presença da uréase a ureia é um composto em forma molecular e estável em soluções aquosas. A reação de hidrólise pode ocorrer sem a catalisação pela uréase, mas a reação ocorre de maneira muito lenta e gera o isocianato e a amônia (KRAJEWSKA, 2009).

3.3 Adsorção para o tratamento de efluentes

A adsorção é um dos processos mais eficientes no tratamento de efluentes, o qual é utilizado para reduzir contaminantes orgânicos e inorgânicos nos efluentes (AHMARUZZAMAN et al., 2005). O uso de materiais inorgânicos no processo de adsorção por troca iônica surgiu com o uso de produtos como argilas e zeólitas no tratamento de água (NUNES, 2001).

Segundo Mezzari (2002), a adsorção é um processo de transferência de um ou mais constituintes (adsorvatos ou adsorbatos) de uma fase fluida para a superfície de um material sólido, denominado adsorvente. Nesse sistema as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do material adsorvente.

A adsorção pode ocorrer por mecanismos físicos ou químicos (FOUST et al., 1980). A primeira ocorre quando forças intermoleculares de atração entre as moléculas do fluido e a superfície do sólido são maiores do que as forças de atração entre as próprias moléculas do fluido. Estas últimas aderem-se à superfície do adsorvente e o equilíbrio é estabelecido entre o fluido adsorvido.

Na adsorção química, ou quimissorção, ocorrem interações químicas entre o fluido e o material adsorvente, em que ocorre a transferência de elétrons, equivalentes à formação de ligações químicas entre o fluido e a superfície do adsorvente (FOUST et al., 1980).

De acordo com Foust et al. (1980), há muitos fatores que afetam a adsorção, como a estrutura molecular ou natureza do adsorvente, a solubilidade do soluto, o pH do meio e a temperatura. A estrutura molecular ou a natureza do adsorvente é marcante no ordenamento do grau de adsorção que pode ocorrer e o tipo e a localização dos grupos funcionais responsáveis pela adsorção afeta sua adsorbabilidade. Compostos com diâmetros moleculares menores têm mais facilidade em difundir-se para o interior do material adsorvente, como resultado a adsorção é maior. Além disso, normalmente os adsorventes são materiais com partículas porosas.

Este fenômeno depende da área superficial, do tamanho e do volume dos poros. A estrutura dos poros restringe as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas, já a área superficial disponível limita a quantidade de contaminantes que podem ser adsorvidos (SILVA, 2005).

A adsorção se mostra como uma técnica interessante comparada a outras alternativas, pois apresenta a vantagem de poder ser aplicada na presença de alta DBO ou ânions como sulfato e fosfato, elementos que estão frequentemente presentes em efluentes e que podem impossibilitar a aplicação de outras metodologias. Além do mais, os sólidos adsorventes apresentam facilidade de regeneração e alta capacidade de adsorção, permitindo seu uso por períodos longos, esta alternativa apresentara baixo custo com operação e manutenção (HUANG et al., 2010; MOUSSAVI et al., 2011).

A adsorção possibilita a remoção de nitrogênio de efluentes, na qual o uso de adsorventes alternativos tem sido aplicado para o aproveitamento de resíduos e redução dos custos no processo. Alguns dos adsorventes utilizados para a remoção do íon amônio de soluções aquosas são escória de alto forno, zeólita, carvão ativado e argilas (CARDOSO, 2016).

Os experimentos de adsorção podem ser realizados em experimentos envolvendo batelada ou em coluna de leito fixo. Nos ensaios em batelada é utilizado um volume fixo do efluente a ser tratado, a partir destes experimentos são realizadas as isotermas de equilíbrio. Este tipo de ensaio é utilizado em pequena escala em estudos preliminares sobre o adsorvente. Em contrapartida, os experimentos em coluna de leito fixo o volume tratado varia com o tempo. É um sistema dinâmico em que o adsorvente está confinado dentro do leito com dimensões conhecidas, em que passa o efluente a ser tratado na coluna. Normalmente este

tipo de experimento é ideal quando a uma grande quantidade de efluente, é utilizado em escala industrial (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.1. Adsorção em leito fixo

De acordo com Gaspar (2003), um sistema de leito fixo convencional é composto de uma coluna em que há a presença de material adsorvente, que possuem propriedades específicas. Estes são colocadas em contato com a solução a ser tratada. O bombeamento do efluente pode ser realizado por fluxo ascendente ou descendente. Assim, o fluido entra e sai continuamente da coluna, em que ocorre retenção dos contaminantes até atingir a saturação. O princípio básico desta coluna é a minimização da concentração dos contaminantes no efluente tratado, diminuindo-os para o limite permitido pela legislação vigente e minimizando o consumo do material adsorvente (RAJAGOPAL; KAPAOR, 2001).

Segundo Gaspar (2003), após o uso da coluna de leito fixo, esta pode passar pelo processo de dessorção dos compostos através de lavagens com soluções eluentes (agente competidor), assim a coluna pode ser reutilizada para um novo ciclo de adsorção. Pelo processo de dessorção é possível remover o adsorvato retido com a solução eluente até obter a máxima concentração, sem destruir a capacidade do material adsorvente, podendo reutiliza-lo em muitos ciclos de adsorção e dessorção.

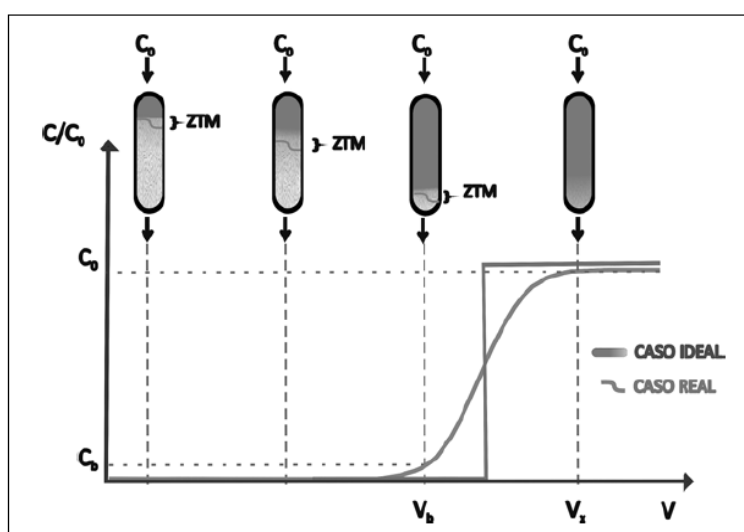
Normalmente o tempo de ruptura da curva diminui com a diminuição da altura do leito, com o aumento do tamanho da granulometria do adsorvente, com o aumento da velocidade do fluido através da seção do leito e com o aumento da concentração inicial do adsorvato na alimentação da coluna. (AKSU; GÖNEN, 2006; MUHAMAD; DOAN; LOHI, 2010; SOUSA et al., 2010; SRIVASTAVA et al., 2008; VIJAYARAGHAVAN et al., 2005).

A eficiência de uma coluna de leito fixo está relacionada com o comprimento e com a forma da zona de transferência de massa (ZTM) que se desenvolve no leito durante o processo de adsorção. Pode-se considerar a ZTM como a região dentro do leito em que a concentração do sorvato varia entre 90% e 5% de sua concentração inicial. Em outras palavras o ZTM se desenvolve entre a seção do leito que está saturada e a seção que ainda contém adsorvente não saturado. Esta é a área em que grande parte da transferência de massa ocorre (NASCIMENTO et al, 2014).

A zona de saturação parcial se move através do leito fixo a uma determinada velocidade, que é determinado pela carga de sorvato, pela capacidade do material adsorvente e pela taxa de alimentação do leito. No momento em que a ZTM atinge o final do leito, a

concentração de sorvato no efluente começa a elevar gradativamente. O leito adsorve o material até que a ZTM chega ao final do leito e o efluente é praticamente sorvato livre. Assim, a curva de ruptura reflete a forma da ZTM. Quanto mais aberta é a curva de ruptura, maior é a resistência à transferência de massa. A curva vai se tornando mais fechada à medida que a resistência à transferência de massa diminui. Quanto menor a região da curvatura, mais ideal é o sistema, maior o tempo de serviço do leito durante o estágio de alimentação e mais completo é a adsorção do poluente (NASCIMENTO et al, 2014). A Figura 3 apresenta a representação esquemática da curva de ruptura real e ideal em uma coluna de leito fixo.

Figura 3 - Representação da zona de transferência de massa em coluna de leito fixo



Fonte: Nascimento (2014).

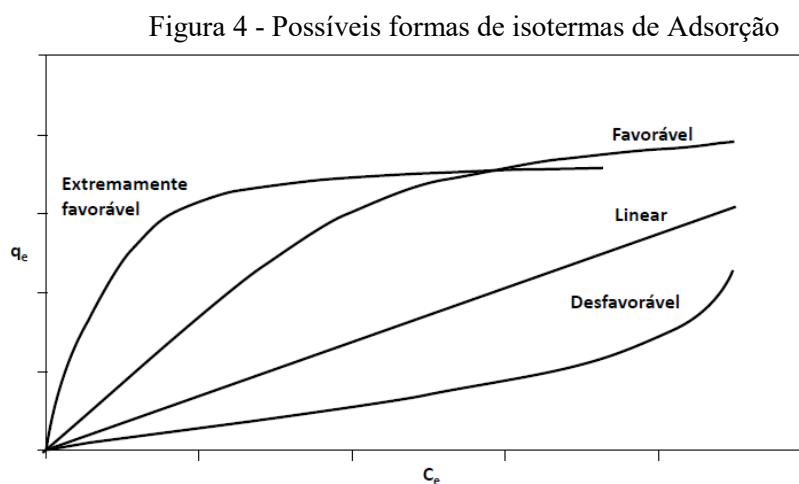
3.3.2. Adsorção em Batelada

Segundo Nascimento (2014), os experimentos em laboratório para a análise de adsorção podem ser realizados por batelada, em que é utilizado um volume fixo de solução a ser tratada. Com este tipo de experimento as principais variáveis utilizadas são a temperatura, massa do adsorvente e concentração do adsorbato. Com os ensaios em batelada podem ser obtidas relevantes informações de equilíbrio, cinética e termodinâmica, que são importantes para a análise do processo de adsorção.

Os ensaios de batelada para as isotermas de adsorção são utilizados na triagem preliminar para os testes de adsorventes, pois dão uma indicação da eficácia de adsorção para eliminação de certos adsorvatos contidos nos efluentes, assim como o limite de impurezas que podem ser removido pelo adsorvente. Porém, os experimentos em batelada são restritos ao

tratamento de pequenos volumes de soluções. Além disso, os testes em batelada não fornecem dados para o dimensionamento dos sistemas contínuos de tratamento (GASPAR, 2003; GUPTA et al., 1997; SOUSA et al., 2007).

A partir dos ensaios em bateladas são realizadas as isotermas de equilíbrio que são diagramas que apresentam a variação da concentração de equilíbrio do material adsorvente com a concentração da solução a certa temperatura. Os gráficos das isotermas podem ter diversas formas, entre elas há as formas extremamente favorável, favorável, linear e desfavorável, cada uma delas fornece informações relevantes sobre o mecanismo de adsorção, como é apresentado na Figura 4 (NASCIMENTO et al., 2014).



Fonte: Nascimento et al., (2014)

Quando a isoterma é linear significa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na solução. A curva da isoterma favorável mostra que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é elevada para uma baixa concentração de equilíbrio do adsorvato na solução. Já a isoterma irreversível nos informa que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente não depende da concentração de equilíbrio do adsorvato na solução e que pouco adsorvato é retido pelo adsorvente, mesmo se a concentração do adsorvato na solução for elevada (MOREIRA, 2008).

Há várias equações de isotermas que são utilizadas atualmente, essas possuem dois ou mais parâmetros para ajustar os dados experimentais aos valores da capacidade de adsorção *versus* a concentração do adsorvato no equilíbrio. Uma das equações mais utilizadas para a representação do processo de adsorção é a de Langmuir (ALI; HULYA, 2010; MCKAY, 1996; SOUSA NETO, 2011). Através do uso deste modelo é possível presumir a capacidade

máxima de adsorção do sólido e capacidade de descrever o comportamento dos dados experimentais (NASCIMENTO et al., 2014).

3.3.3 A influência do pH no processo de adsorção

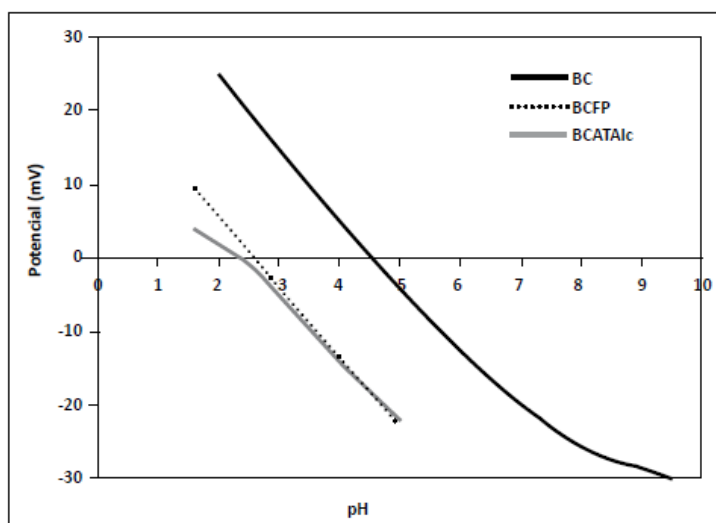
De acordo com Toledo et al., (2005), o pH é um parâmetro essencial para o processo de adsorção, pois este determina a carga da superfície do adsorvente e rege as interações eletrostáticas entre o adsorvente e o adsorvato

O pH do ponto de carga zero (pH_{PZC}) é o pH abaixo do qual a superfície do adsorvente é positiva e a adsorção de ânions é favorecida, ao passo que quando o pH é acima do pH_{PZC} a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AYRANCI; HODA; BAYRAM, 2005). Esta é uma variável importante na adsorção, pois assim as cargas da solução e do adsorvente precisam ser opostas para que ocorra uma maior interação eletrostática entre adsorvente e adsorvato. Caso as cargas forem iguais, a adsorção será prejudicada, visto que ocorrerá repulsão eletrostática (TOLEDO et al., 2005).

O adsorvente em solução pode adsorver íons OH^- ou H^+ . A carga superficial do adsorvente dependerá do pH do adsorvato. Deste modo, os grupamentos superficiais de cada sítio ativo do adsorvente é capaz de associar ou dissociar prótons da solução, dependendo das características do adsorvente e do pH do adsorvato. Assim, a superfície dos sítios ativos modifica-se positivamente quando se associa com os prótons oriundos de uma solução ácida, ou negativamente quando ocorre a perda de prótons para a solução em condições alcalinas (ČEROVIĆ et al., 2007).

O experimento apresentado por Nascimento et al. (2014) mostra o efeito no deslocamento do pH_{PZC} em três amostras, sendo dois deles tiveram o seu pH modificados quimicamente. Os adsorventes são: bagaço de coco (BC); bagaço de coco com a adição de ácido tartárico (BCATAlc) e bagaço de coco em que foi adicionado formaldeído polimerizado (BCFP). A partir da análise da Figura 5 é possível notar que a alteração química acarretaram uma transformações no valor do pH_{PZC} . Na amostra BC o pH_{PZC} é de 4,5, na amostra BCATAlc o pH_{PZC} reduzido para 2,5 e na BCFP o valor foi reduzido para 2,7.

Figura 5- Potencial de carga na superfície dos adsorventes em função do pH.



Fonte: Nascimento et al. (2014).

Outro exemplo da importância do pH para a adsorção foi um experimento realizado por Kimura et al. (1999), em que foram utilizadas microesferas de quitosana para a adsorção de três tipos de corantes. A adsorção dos corantes foi analisada em função da acidez da solução. Foi analisado que a capacidade de adsorção aumentou com a diminuição do pH. Em pH maior que 10,0, não ocorreu adsorção dos corantes, as soluções neste pH podem ser utilizadas para dessorver os corantes do material adsorvente.

3.4 A Zeólita como Material Adsorvente

A zeólita é formada por uma estrutura de rede tridimensional composta de átomos “T”, tetraedricamente coordenados, unidos entre si por átomos de oxigênio, com densidade estrutural menor que 21 átomos (BAERLOCHER, MCCUSKER, OLSON et al., 2007). Estes tetraedros são do tipo TO_4 (onde T = C, Si, Al, Ga, Fe, Be, P, Ti...), em que os vértices são unidos através de átomos de oxigênio, formando estruturas tridimensionais diversificadas que possuem cavidades, ou poros, com diversos tamanhos.

Segundo Cardoso (2016), as zeólitas naturais têm derivação vulcânica, decorrentes da reação das cinzas expelidas por vulcões com a água alcalina de lagos. Em contrapartida, as zeólitas sintéticas são adquiridas em laboratório por cristalização de meios reacionais que apresentem os elementos necessários à edificação da estrutura almejada.

Nas cavidades das zeólitas podem ter íons moléculas e água que podem se movimentar com uma relevante liberdade, assim a água pode sofrer troca iônica ou desidratação

reversível. A quantidade de íons positivos que este material pode trocar com o fluido depende do seu teor de alumínio da zeólita, já que esta rede é desbalanceada em decorrência da presença deste elemento. Os cátions neutralizam os ânions da rede, resultando a tetra coordenação do átomo de alumínio (CARDOSO, 2016).

Entre os sólidos adsorventes utilizados, as zeólitas merecem destaque especialmente em relação à afinidade que apresentam pelo cátion NH_4^+ . Através de tratamento com soluções salinas ou alcalinas, como por exemplo, soluções de NaOH ou NaCl, é possível atribuir a este material, uma alta capacidade de realizar a troca dos seus íons sódio por íon amônio e facilidade de regeneração, retornando ao seu estado sódico (ALSHAMERI et al., 2014; ZHAO et al., 2013).

A eficiência do tratamento de efluente com íon amônio é afetado pelas seguintes circunstâncias: concentração de metais pesados, presença de complexos organometálicos, concentração de sais, presença de outras substâncias dissolvidas, presença de óleo disperso e suspenso, pH e temperatura (HANSEN et al., 1994; WANG et al., 2007; WEATHERLEY et al., 2004; SPRYNSKYY et al., 2004). Alguns experimentos mostram que certos tipos de zeólitas saturam rapidamente para uma razão, em volume, de água produzida/zeólita de 8:1, devido aos vários cátions contidos nessa água (INGLESAKIS et al., 2001; WANG, 2007). As variáveis composições das águas, com diferentes constituintes e teores, levam à necessidade de estudos de caso, o que designa uma diferente seletividade para o mesmo material adsorvente (HANSEN et al., 1994).

Há estudos que provam o potencial de remoção do nitrogênio, como o estudo de Halim et al. (2010) que realizaram uma pesquisa sobre a adsorção do nitrogênio em zeólita a partir de um efluente lixiviado de aterro, os índices de DQO do efluente era de 2.338 mg/L e o nitrogênio amoniacal com a concentração de 1.891 mg/L. O resultado alcançado após o tratamento por adsorção do nitrogênio por unidade de adsorvente foi de 17,45 mg/g, o que se mostrou um resultado satisfatório. Em outro estudo de Liao et al. (2015), os autores testaram o potencial de remoção do nitrogênio em um efluente com baixos teores de DQO e NH_4^+ (5,6 e 4,1 mg/L, respectivamente) e alcançaram a remoção de aproximadamente 38 % de íon amônio por meio do uso da zeólita como material adsorvente. Outro exemplo foi a pesquisa realizada por Booker et al. (1996), em que foi analisada o potencial de redução do nitrogênio de um efluente a partir do uso de uma zeólita australiana natural. Foram realizados ensaios em escala piloto, que revelaram excelente desempenho da zeólita em uma coluna de leito fixo. A concentração do efluente variava de 25 a 50 mg de íon amônio e com este processo de

adsorção os níveis de íon amônio chegaram abaixo de 1 mg/L. Neste experimento a capacidade de adsorção de NH_4^{4+} foi de cerca de 4,5 mg/g.

3.5 A Escória de Alto Forno como Material Adsorvente

A escória de alto forno é o subproduto produzido quando são fundidos pedra calcária, coque e minério de ferro em temperaturas acima de 1500°C para produzir ferro gusa. A composição deste tipo de minério varia com a composição do minério usado. Segundo Sakadevan e Bavor (1998), a composição química da maioria das escórias varia pouco, devido à seleção cuidadosa e mistura de matérias-primas. A escória, no estado sólido, consiste principalmente de wollastonita (CaO.SiO_2), mulita (um silicato de alumínio) e gelenita ($2\text{CaO.Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$), o qual é o componente principal deste material.

De acordo com Shilton et al. (2006), a escória de alto forno utilizada como meio filtrante, possui a capacidade de retenção de fósforo por meio de processos de adsorção e precipitação. A retenção de sólidos no sistema ocorre por meio de um processo de coagem por meio do leito de escória que atua como um verdadeiro meio filtrante. Uma das vantagens principais na utilização de escória de alto forno para a remoção de fosfato em relação a outros métodos de tratamento químico é que a abundância deste material e sua grande disponibilidade. Assim, a escória de alto forno é uma forte alternativa, por ser um método econômico para a remoção de fosfato e outros componentes. Segundo Johansson e Gustafsson (2000), escórias de alto forno tem um potencial considerável como adsorventes de baixo custo para o fósforo em soluções aquosas. Tanto experimentos em laboratório como também pesquisas de campo demonstraram uma alta capacidade de adsorção de fósforo.

De acordo com Pinto e Chernicharo (1995), foi realizado um experimento utilizando a escória de alto forno como meio suporte de um filtro anaeróbio para o tratamento de esgoto doméstico. Os resultados obtidos indicaram que os filtros anaeróbios foram capazes de reduzir satisfatoriamente o material orgânico particulado e dissolvido, produzindo uma eficiência de remoção máxima de 79% de Demanda Química de Oxigênio. A eficiência média para a remoção DQO foi entre 49% a 70% dependendo do tempo de detenção hidráulica, que variou de 6 a 24 horas. Esta pesquisa também apresentou que a escória de alto forno também reduziu as concentrações de nitrogênio e fósforo do efluente. Além da boa eficiência obtida no processo de tratamento, deve-se ressaltar que a escória é um material de baixo custo e abundante em regiões com indústrias siderúrgicas (CHERNICHARO; MACHADO, 1998).

Outro exemplo, foi um estudo realizado por Korkusuz et al. (2005), em que foi comparado o desempenho do leito filtrante de escória de alto forno e de cascalho em

diferentes *wetlands* para o tratamento de esgoto doméstico. De acordo com os resultados, os desempenhos de remoção para o tratamento com a escória foram melhores do que com cascalho em termos de remoção de fósforo (remoção por escória de 44% e de cascalho 1%), íon amônio (88% e 53%), sólidos suspensos totais (63% e 59%), e demanda química de oxigênio (47% e 44%).

Em outro estudo, foi realizado experimentos para medir o potencial de remoção de nitrogênio amoniacal através da isoterma de Langmuir em *wetland* onde o substrato foi testado com diversos materiais adsorventes, entre eles, por escória de alto forno, a qual a remoção máxima obtida no experimento foi 5 000 mg/kg nitrogênio (ZHU et al. 2011).

Além disso, o material que é enriquecido com fósforo pode ser usado como fertilizante, levando em consideração que este elemento está disponível às plantas e o conteúdo de compostos tóxicos e patógenos que não restringem tal uso (HYLANDER et al., 2006).

3.6 A Argila Expandida como Material Adsorvente

A argila é um material natural, formado por grãos terrosos de granulação fina, inferior a 2 μm , fundamentalmente por argilominerais, contendo silicatos de alumínio ou magnésio hidratados, podendo conter outros elementos como ferro, potássio, lítio. A argila também pode conter quartzo, mica, feldspato, turmalina, além de matéria orgânica e outras impurezas (SANTOS, 1989).

Nos últimos anos, os pesquisadores têm se esforçado para encontrar adsorventes com elevada eficiência e baixo custo. As argilas são consideradas como bons adsorventes e de baixo custo, com boa disponibilidade e de fácil aplicação para a remoção de contaminantes de nitrogênio do ambiente (BALCI; DINCE, 2002).

De acordo com Short et al. (1963), a argila expandida é um material gerado por aquecimento de certos tipos de argila em uma temperatura próxima de 1200 °C. Em torno desta temperatura, uma parte dos constituintes do produto se funde formando uma massa viscosa, ao mesmo tempo em que a outra porção se decompõe liberando gases que são incorporados nesta massa sintetizada, fazendo com que ela se expanda em até sete vezes o seu primeiro volume. Os gases retidos no interior da argila, não escapam para o seu exterior por causa da fase líquida que envolve as partículas da argila. Mesmo após o resfriamento a argila continua porosa, deste modo à massa unitária do material resultante torna-se menor do que a de antes do aquecimento. A alta porosidade da argila expandida gera um bom potencial

adsorativo (SHARIFNIA et al., 2016). A composição aproximada de argila expandida é de aproximadamente SiO₂ (64,8%), Al₂O₃ (15,05%) e Fe₂O₃ (7,45%). Os elétrons de SiO₂ que não estão ligados a um oxigênio podem formar um complexo com o íon amônio da solução. Portanto, pode-se dizer que o fator mais importante para a adsorção com argila expandida para a remoção de nitrogênio a partir da solução aquosa são os elevados valores de SiO₂ na estrutura do sólido (ALBUQUERQUE et al., 2008).

No estudo realizado por Dordio e Carvalho (2013), foi utilizado o sistema de *wetlands* preenchida com substrato de argila expandida para o tratamento de águas residuais agrícolas, a partir deste experimento foi realizado o percentual de remoção da DQO. Foi alcançada uma média de remoção DQO de 75,27%, sendo que o tempo de detenção variou de 3 a 9 dias e o percentual de remoção de DQO foi crescente ao decorrer dos dias, mostrando que o tempo de detenção é elementar para um melhor potencial de remoção.

De acordo com um experimento realizado por Sharifnia et al. (2016), a capacidade máxima de adsorção utilizando argila expandida como substrato para a remoção de amônio foi de 0,255 mg / g, a 25 ° C. Assim, por meio deste estudo pode provado que a argila expandida funciona como um adsorvente de baixo custo e ecológico que pode ser usado para remoção de íon amônio.

3.7 O Resíduo de Construção Civil Reciclados (RCCR) como Material Adsorvente

De acordo com a Resolução CONAMA n° 307/02, os resíduos da construção civil:

“[...] são os provenientes de construções, reformas, reparos e demolições de obras de construção civil, e os resultantes da preparação e da escavação de terrenos, tais como: tijolos, blocos cerâmicos, concreto em geral, solos, rochas, metais, resinas, colas, tintas, madeiras e compensados, forros, argamassa, gesso, telhas, pavimento asfáltico, vidros, plásticos, tubulações, fiação elétrica etc., comumente chamados de entulhos de obras, caliça ou metralha;” (CONAMA, 2002).

Conforme esta resolução os resíduos são classificados em quatro categorias: A, B, C e D, sendo que cada resíduo deve receber o destino adequado à classe que se encontra. O tijolo é um tipo de material cerâmico, que é classificado na classe A, sendo, portanto reutilizável ou reciclável quando possível (MEIRA, 2014). Aproximadamente 63% do peso dos resíduos oriundos da construção e demolição são materiais cerâmicos (MENEZES et al., 2011).

Conforme a lei 12 de 2010, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, a destinação final ambientalmente adequada dos resíduos compreende a aquela que contempla a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação e o aproveitamento energético ou outras destinações admitidas pelos órgãos competentes, evitando danos ou riscos à saúde pública, a segurança e diminuindo os impactos ambientais adversos.

Segundo Santos (1989), a cerâmica é um produto produzido de argila e possui um elevado teor de ferro, o qual acarreta uma cor avermelhada no material. Esse produto é muito utilizado na construção civil para a produção de tijolos, telhas e lajotas. A fabricação destes materiais pode ser realizada por meio de processos com pouca tecnologia e capital, sendo assim um material de fácil aquisição.

Lechinhoski (2015) utiliza a designação de resíduos sólidos da construção civil reciclados (RCCR). De acordo com este autor esses materiais apresentam uma grande parcela de material cimentício de elevada porosidade e aglomerantes, sendo que seus principais componentes são óxidos de sílica, alumina e óxido de cálcio.

Há um estudo que demonstra que a cerâmica possui elevada porosidade, dependendo da argila utilizada na confecção do tijolo, da temperatura e duração da queima para a sua fabricação (KHALAF; DEVENNY, 2004). Nas olarias, também são produzidas muitos quilos de resíduos de cerâmicas devido a quebras ou queima inadequada da argila, igualmente este resíduo pode ser utilizado como possível adsorvente (LECHINHOSKI, 2015).

Carneiro et al. (2001) afirma que os RCCR possuem forma mais irregular, alongada e a textura superficial mais áspera e porosa quando comparado com a areia. Além disso, normalmente os RCCR apresentam superfície mais fissurada. Além do mais, há estudos que mostram que os RCCR apresenta a porosidade 41 vezes maior que nos agregados naturais, como a areia (ZAKARIA; CABRERA, 1996).

Em um estudo realizado por Zhao et al. (2013), foi utilizado um adsorvente cerâmico argiloso para adsorver amônia a partir de águas residuais contaminadas com amônia em alta concentração. A capacidade máxima de adsorção de nitrogênio pelo adsorvente de cerâmica foi de 75,5 mg/g, sendo que o efluente possuía uma concentração inicial de N-10.000 mg/L. Além disso, os resultados também demonstraram que após o uso deste adsorvente, este sólido pode ser utilizado diretamente como fertilizante nitrogenado, sendo viável pelo alto teor de nitrogênio amoniacal, baixo custo e efeito não tóxico ao meio ambiente e excelentes propriedades do solo.

No experimento realizado por Portes (2016) foi realizada uma comparação na remoção de DQO entre diferentes materiais adsorventes, como os resíduos de olaria (restos de

cerâmica), carvão ativado e RCCR como adsorventes alternativos no pré-tratamento de efluente de uma microcervejaria. Neste experimento os RCCRs alcançaram uma eficiência de remoção de DQO de até 40%, o carvão ativado 63% e as cerâmicas 62%.

Portes (2016) apresenta que os RCCRs tem um custo relativamente baixo, possuem uma boa disponibilidade no mercado e há economia de recursos naturais, tendo em vista que reduz a extração do minério e fornece mais uma possibilidade para reutilização deste resíduo, que normalmente dispostos em aterro. Segundo Conceição et al. (2013), os RCCR causam nos dias de hoje um grande impacto ambiental e assim o seu uso para o tratamento de efluentes pode tornar uma alternativa para um destino adequado para este tipo de resíduo.

4 METODOLOGIA

4.1 Caracterização qualitativa do efluente industrial

O principal objetivo deste estudo foi a redução da ureia na água de lavagem de vagões que transportam fertilizantes nitrogenados. Devido às dificuldades de transportar o efluente para o Laboratório de Qualidade Ambiental (LAQUA) da UFU, partiu-se da caracterização do efluente real para a realização dos ensaios em laboratório com efluente sintético. A caracterização foi cedida pela empresa de logística de Araguari para os seguintes parâmetros: pH, Sólidos Totais, Sólidos Dissolvidos Totais, Sólidos Sedimentáveis, Nitrogênio Total, Nitrogênio Amoniacal, Nitrogênio Total Kjeldahl, turbidez, coliforme fecal, óleo e graxa, fósforo total e Demanda Química de Oxigênio (DQO). Tais parâmetros foram analisados de acordo com a legislação nacional de lançamento de efluentes, que consta no CONAMA 430/2011, estas análises foram realizadas por uma empresa terceirizada.

4.2 Teste de solubilidade - solubilização da ureia

Para produzir um efluente sintético com características semelhantes ao do real foi necessário encontrar a massa de ureia solubilizada em água que apresentasse demanda química de oxigênio (DQO) semelhante. O parâmetro DQO foi escolhido para realização de todos os ensaios de remoção devido à sua facilidade de determinação. Para a realização deste cálculo foram realizadas análises de DQO em amostras com diferentes concentrações de ureia (50, 75, 100, 200, 300, 400, 500g/L). A partir dessa curva-padrão foi determinado a concentração de ureia referente a DQO do efluente caracterizado no item 4.1. As análises de DQO foram realizadas em duplicata pelo método de refluxo fechado, de acordo com a metodologia do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21ª edição, 2012.

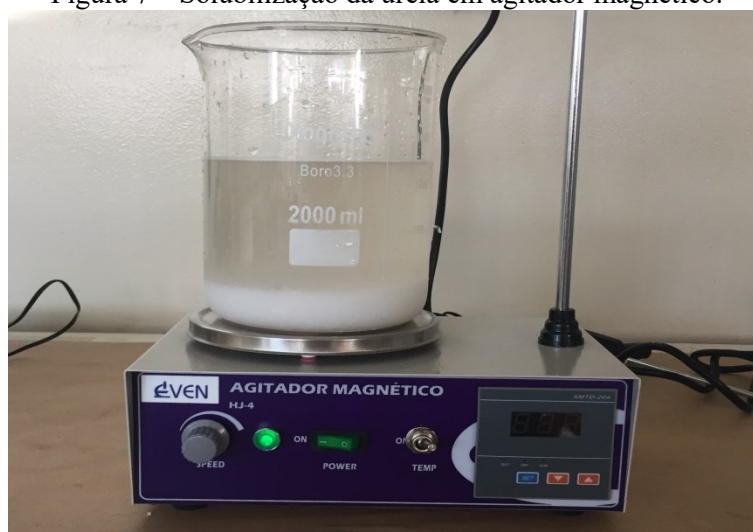
A amostra de fertilizante de ureia (Figura 6) que foi utilizada nesta pesquisa, adquirida em uma grande empresa de logística em Araguari. Foi utilizado um agitador magnético para a solubilização da ureia, como mostra a Figura 7.

Figura 6 - Amostra do fertilizante de ureia



Fonte: A autora.

Figura 7 – Solubilização da ureia em agitador magnético.



Fonte: A autora.

4.3 Ensaios de Adsorção

4.3.1 Ensaios de Adsorção em Leito Fixo

A coluna para os ensaios de adsorção em leito fixo foi construída de material PET, com altura de 17cm, volume total de 620mL, sendo o volume preenchido com material adsorvente de 550mL. A coluna foi preenchida com duas granulometrias diferentes dos materiais adsorventes: de 2 a 4mm preenchendo os primeiros 10cm da coluna (parte inferior);

e de 4 a 6,3mm os restantes 5cm (parte superior). Os ensaios foram realizados em triplicatas e os materiais utilizados como adsorventes foram: zeólita (ZLT), escória de alto forno de ferro gusa (EAF), argila expandida (AE) e resíduo de construção civil reciclável (RCCR). Antes dos materiais adsorventes serem alocados nas colunas eles foram lavados com água destilada e depois secos a temperatura ambiente em um período de 24 horas. Em cada coluna de leito fixo foram adicionados diferentes massas de materiais alternativos de acordo com o tipo de adsorvente utilizado (Tabela 2).

Tabela 2 – Massa dos adsorventes utilizados nas colunas de leito fixo

Material	Granulometria de 2 a 4 mm	Granulometria de 4 a 6,3 mm
ZLT	250g	300g
EAF	300g	270g
AE	150g	150g
RCCR	220g	380g

Fonte: A autora.

Foi realizada uma adaptação ao experimento em coluna de adsorção (Figura 8) apresentado por do Nascimento, et al., (2014). Em cada coluna de leito fixo com material adsorvente foram adicionados 250mL do efluente sintético, após toda a passagem deste volume pela coluna, o efluente foi coletado para a determinação da DQO. Este procedimento de adicionar 250mL a coluna foi repetido quatro vezes, ou seja, no total cada coluna recebeu 1000mL do efluente sintético. Foi construída uma curva de ruptura com estes dados. O eixo horizontal (X) representa o volume acumulado de efluente passante nas colunas de eixo fixo (250, 500, 750 e 1000mL) e o eixo vertical (Y) representa a relação dos valores de DQO do Efluente final (C) sobre a DQO do efluente sintético inicial (C_0). A linha de tendência utilizada nos gráficos foi a polinomial de terceira ordem, obtida um maior valor de R^2 . Além disso, também foi aferido o tempo de detenção de 250 mL do efluente na coluna de adsorção dos quatro materiais.

A forma da curva de ruptura é uma característica importante para a determinação do funcionamento e a dinâmica de uma coluna de adsorção (SOUSA et al., 2007; AKSU; GÖNEN, 2006). Em uma *breakthrough* ideal pressupõe-se que a eliminação do poluente é completa nos primeiros estágios de funcionamento. Normalmente, o ponto de ruptura, designado por C_b , representado por porcentagem. Este ponto pode ser determinado pela concentração máxima do poluente permitida na legislação, sendo considerado o valor de 20

mg/L de nitrogênio amoniacal, estabelecido pela resolução CONAMA 430/2011 (BRASIL, 2011), em relação a concentração do poluente inicial do efluente. Também pode ser determinado o ponto de exaustão, C_x , uma concentração em torno de 90% da concentração inicial. De acordo com GUPTA et al. (1997), a quantidade de massa total do adsorvato, passando por unidade de secção transversal até o ponto de ruptura e a natureza da curva de ruptura entre os valores de V_b (correlato a C_b) e V_x (correlato a C_x), são essenciais para a determinação de um material adsorvente de leito fixo.

Figura 8 - Registro fotográfico das colunas contendo os materiais: (A) Zeólita; (B) Escória de Alto Forno; (C) Argila Expandida e (D) RCC

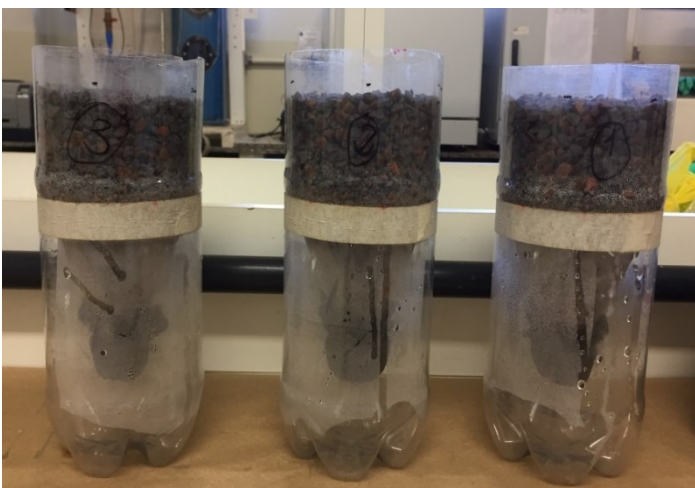
(A)



(B)



(C)



(D)

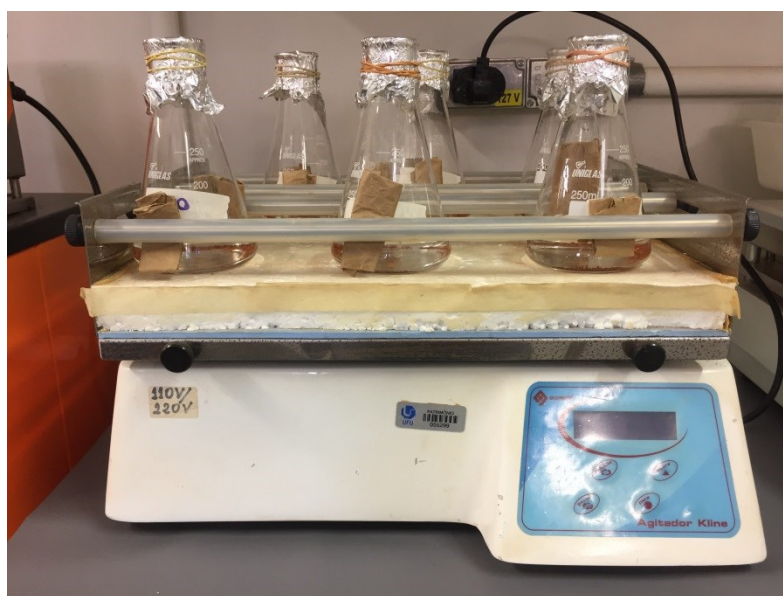


Fonte: A autora.

4.3.2 Ensaio de Adsorção em Batelada - Isotermas de Equilíbrio

Para a realização do primeiro ensaio para a análise de isotermas de adsorção foi adicionado uma massa constante do adsorvente em balões diferentes variando a concentração do adsorvato (ureia) de 115mg/L a 690mg/L. Cada solução de concentração pré-estabelecida com o volume de 92,5mL, foi adicionada a um erlenmeyer de 250 mL, juntamente com 1g do material adsorvente (de granulometria de 0,85mm a 1mm), o experimento foi realizado em triplicata. As amostras foram mantidas sob agitação a 250 rpm em mesa agitadora Kline por 1 hora, à temperatura ambiente e pH correspondente ao das soluções preparadas (não foram realizados ajustes). A Figura 9 a seguir apresenta as amostras de diferentes concentrações de adsorvatos e com o material adsorvente na mesa agitadora.

Figura 9 - Amostras para a análises de isoterma de equilíbrio na mesa agitadora



Fonte: A autora.

Em um segundo experimento foi utilizado oito frascos diferentes, em que a concentração de adsorvato variou de 35mg/L a 805mg/L. Foram adicionados 92,5mL de cada concentração em elenmeyers diferentes de 250mL com 1g de material adsorvente em cada frasco e granulometria entre 0,075mm a 0,85mm. Este experimento também foi realizado em triplicata, com as mesmas condições de agitação, pH e o tempo do ensaio anterior.

As concentrações das soluções inicial e final foram determinadas por ensaio de DQO, utilizando o método do refluxo fechado, como citado no item 4.2. A caracterização da massa adsorvida de ureia por resíduo de adsorvente foi calculada pela Equação (2).

$$qe = v * \frac{(co - ce)}{m} \quad (2)$$

Onde: q_e (mg/g) é a massa de ureia por massa de adsorvente, C_0 e C_e (mg/L) correspondem a concentração inicial de ureia e a concentração no equilíbrio, respectivamente. M (g) corresponde a massa do adsorvente e V (L) indica o volume da solução utilizada no ensaio de adsorção. A isoterma de adsorção foi ajustada de acordo com o modelo linear de isotermas de equilíbrio de Langmuir (Figura 3).

Para a construção desta isoterma foi traçado um gráfico aplicando o método de regressão linear simples determinada pelo do método dos mínimos quadrados.

$$q = \frac{q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3)$$

Onde temos:

q (mg/g): quantidade do soluto adsorvido por grama de adsorvente no equilíbrio;

q_{max} (mg/g) capacidade máxima de adsorção;

K_L (L/mg) constante de interação adsorvato/adsorvente;

C_e (mg/L): concentração do adsorvato no equilíbrio (DO NASCIMENTO et al., 2014).

Nos dois ensaios de adsorção por batelada foram avaliados os pH das amostras nas diferentes concentrações, por meio de um pHmetro.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização qualitativa do efluente

A caracterização do efluente produzido pela lavagem dos vagões na empresa de logística é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Resultado da caracterização do efluente bruto na empresa de logística

Parâmetro	Concentração	CONAMA 430
Coliformes Totais	< 1000 NMP/100mL	-
DBO	224 mg/L	-
DQO	1150 mg/L	-
Nitrogênio Amoniacal	40200 mg/L	20mg/L
Nitrogênio Total	56000 mg/L	-
Nitrogênio Kjeldahl	42400 mg/L	-
Óleos e Graxas Minerais	< 5 mg/L	20 mg/L
pH	7,44	5 a 9
Sólidos Dissolvidos Totais	5024 mg/L	-
Sólidos Sedimentáveis	< 0,3 mg/L	1 mg/L
Sólidos Totais	21615 mg/L	-
Turbidez	77,6 mg/L	-
Fósforo Total	25,3 mg/L	-

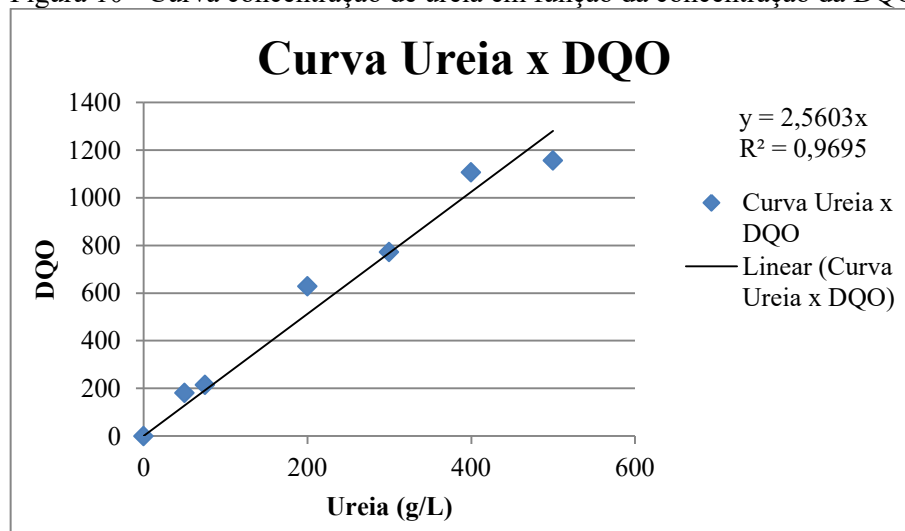
Fonte: A autora.

O efluente é constituído basicamente por substâncias dissolvidas, constatados pelo alto valor apresentado de sólidos dissolvidos totais e alta turbidez. A turbidez quantificada provavelmente se deve aos materiais carregados pela água na linha por onde escorre o efluente. A elevada concentração de nitrogênio total neste efluente é o desafio deste estudo, uma vez que, o valor máximo permitido para o lançamento em corpos receptores é de 20mg/L, em termos de nitrogênio amoniacal, segundo a resolução do CONAMA 430/2011. A DQO quantificada deste efluente é primordialmente referente ao composto ureia, produto transportado pelos vagões que passam pelo processo de lavagem.

5.2 Teste de solubilidade

Para encontrar o valor da concentração de ureia referente ao valor de DQO no efluente real (Tabela 3) foi construída a curva de concentração de ureia, em g/L, em função da concentração de DQO, como pode ser observado pelo gráfico da Figura 10.

Figura 10 - Curva concentração de ureia em função da concentração da DQO.



Fonte: A autora.

A partir da equação da reta $y=2,5603x$, foi determinado o valor da concentração de ureia para uma DQO de 1150mg/L. O valor encontrado foi de 449g/L, sendo este valor para produzir o efluente sintético utilizado nos ensaios de adsorção por leito fixo e batelada. Esta concentração de ureia demorou em média 31 minutos para solubilizar em água destilada utilizando um agitador magnético.

5.3 Ensaio de Adsorção

5.3.1 Análise da remoção de DQO nas colunas de leito fixo

Os resultados das remoções da DQO das soluções de ureia pós-tratamento nas colunas de adsorção para os quatro materiais adsorvente testados são apresentados nas Tabelas 4, 5, 6 e 7. Os resultados de DQO para os efluentes iniciais foram um pouco inferior que a média encontrada na caracterização.

Para o ensaio da coluna de adsorção contendo zeólita, a concentração de DQO média inicial da solução de ureia foi de 887,78 mg/L. O tempo de detenção hidráulica médio nesta coluna foi de 1,75 minutos.

Tabela 4 - Resultados da remoção de DQO após o tratamento na coluna de adsorção com o adsorvente zeólita

Volume (ml)	Média (mg/L)	Percentual de Remoção (%)
250	751,67	14,62
500	803,33	8,75
750	809,44	8,06
1000	832,78	5,41

Fonte: A autora.

Os baixos valores observados podem ser explicados pelas propriedades químicas superficiais das zeólitas bruta. Esse tipo de substrato é composto por aluminossilicatos hidratados de metais alcalinos e alcalinos terrosos (principalmente Na, K, Mg e Ca), estruturados em redes cristalinas tridimensionais, compostas de tetraedros do tipo SiO_4 e AlO_4 unidos nos vértices através dos átomos de oxigênio (BRECK, 1984). Essas características conferem ao material uma carga estrutural negativa, a qual é balanceada pelas cargas positivas de cátions trocáveis. Uma alternativa seria modificar a estrutura das zeólitas a partir de surfactantes tornando as propriedades superficiais da zeólita hidrofílica para organofílica, e como consequência, haveria um aumento da afinidade por ânions e compostos orgânicos (BERTOLINI, et al., 2013; SULLIVAN; BOWMAN; LEGIEC, 2003).

No ensaio de adsorção em leito fixo utilizando a escória de alto forno de ferro gusa como adsorvente, a concentração média da DQO do efluente inicial foi de 891,11 mg/L e o tempo de detenção médio foi de 11,33 horas. A eficiência média na remoção da ureia em função do volume aplicado na coluna de leito fixo é apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados da remoção de DQO após o tratamento na coluna de adsorção de escória de alto forno.

Volume (ml)	Média (mg/L)	Percentual de Remoção (%)
250	708,33	19,17
500	810,00	7,57
750	837,78	4,40
1000	876,11	0,02

Fonte: A autora.

Os resultados obtidos de remoção de DQO neste experimento quando comparado com os resultados da literatura consultada foram mais baixos. No experimento realizado por Pinto e Chernicharo (1995) os menores valores de remoção de DQO foram em média de 49%. De acordo com o experimento de Korkusuz et al. (2005), a remoção de DQO foi em média de 47%, que representa uma remoção maior que o dobro do que a obtida neste experimento. Tal fato pode estar relacionado à granulometria aplicada neste experimento. Com isso, poderia melhorar a eficiência aumentando a área superficial com a redução da granulometria do substrato.

Para o ensaio de adsorção em leito fixo contendo argila expandida a concentração média da DQO na solução do efluente sintético foi de 902,96 mg/L e o tempo de detenção médio foi de 2,6 minutos. Os resultados das eficiências das remoções da ureia, em termos de DQO, são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Resultados da remoção de DQO após o tratamento na coluna de adsorção de argila expandida.

Volume (ml)	Média (mg/L)	Percentual de Remoção (%)
250	756,67	16,20
500	805,56	10,79
750	822,22	8,94
1000	846,11	6,30

Fonte: A autora.

A argila expandida possui grande capacidade adsorvativa, que é devida à ação de diversos tipos de forças químicas como ligações de hidrogênio, interações dipolo-dipolo e forças de Van der Waals (DI BERNARDO, 1993). Contudo, foi observada uma rápida passagem do adsorvato pela coluna, o que sugere pouca afinidade adsorvativa entre o adsorvente e o adsorvato.

Para o ensaio de adsorção em leito fixo contendo resíduo de construção civil reciclável, a solução inicial do adsorvato apresentou concentração média de DQO de 904,07mg/L e tempo de detenção de 8,5 minutos. A Tabela 7 apresenta as eficiências das remoções em função dos volumes aplicados na coluna.

Tabela 7- Resultados da remoção de DQO após o tratamento na coluna de adsorção de RCCR.

Volume (ml)	Média (mg/L)	Percentual de Remoção (%)
250	550	39,16
500	565	37,51
750	815,56	9,79
1000	853,33	5,61

Fonte: A autora.

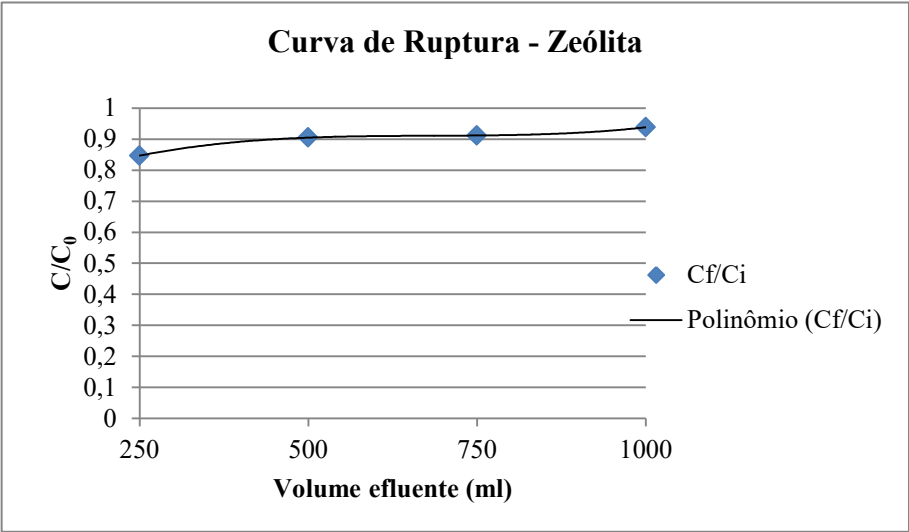
O resultado de remoção de DQO utilizando o RCCR foi similar ao experimento realizado por Portes (2016), que obteve um percentual de 40% de DQO. De acordo com Yan (2018), a maior adsorção pelo RCCR cerâmico ocorre devido a porosidade do material, que possui uma grande área superficial e é amplamente utilizado como material filtrante. Mas é importante ressaltar que a porosidade da cerâmica depende da argila utilizada em sua confecção e da temperatura e duração da queima da cerâmica (KHALAF e DEVENNY, 2004).

5.3.2 Análise Curva de Curva de Ruptura

A partir dos volumes adicionados nas amostras para os testes de adsorção e dos testes de DQO realizados no item 5.3.1, foi construída a curva de ruptura ou “breakthrough” para avaliar o comportamento dinâmico e a eficiência de uma coluna de leito fixo. Esta curva foi construída a partir da concentração do adsorvato no efluente/afluente em relação ao volume de líquido tratado (NASCIMENTO et al., 2014). Para a construção desta curva foi utilizada a linha de tendência poligonal de terceira ordem.

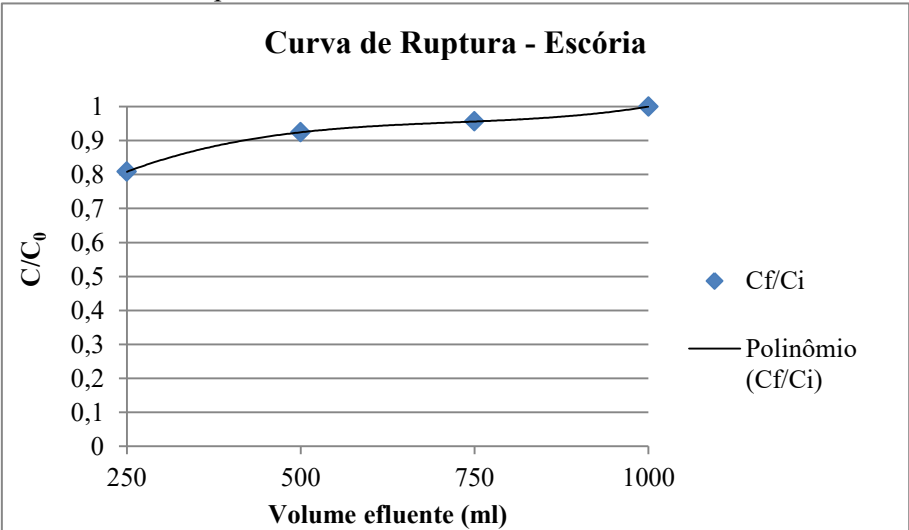
Os Gráficos apresentados nas Figuras de 11 a 14 mostram as curvas de ruptura para os quatro materiais adsorventes, mostrando a dinâmica do leito fixo para cada material.

Figura 11 - Curva de ruptura utilizando a zeólita como material adsorvente



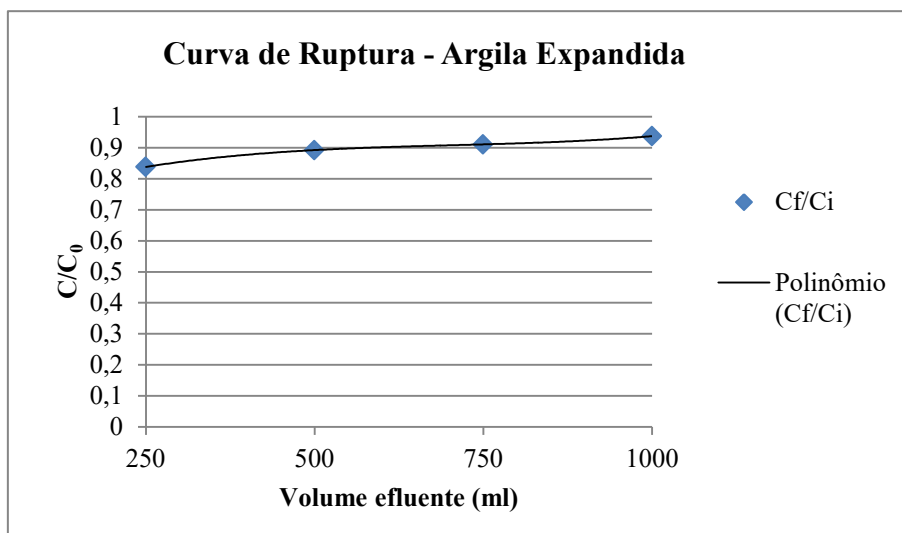
Fonte: A autora.

Figura 12 - Curva de ruptura utilizando a escória de alto forno como material adsorvente



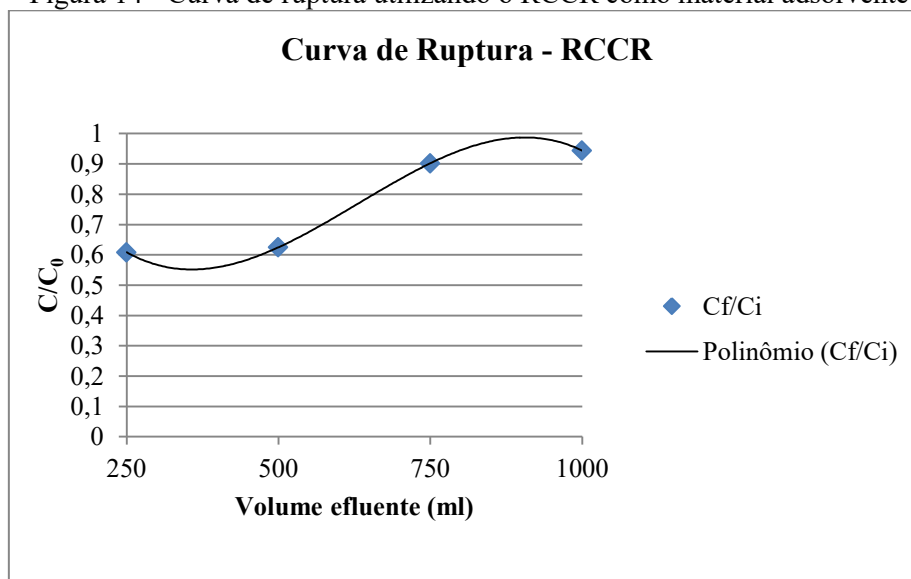
Fonte: A autora.

Figura 13 - Curva de ruptura utilizando a argila expandida como material adsorvente



Fonte: A autora.

Figura 14 - Curva de ruptura utilizando o RCCR como material adsorvente



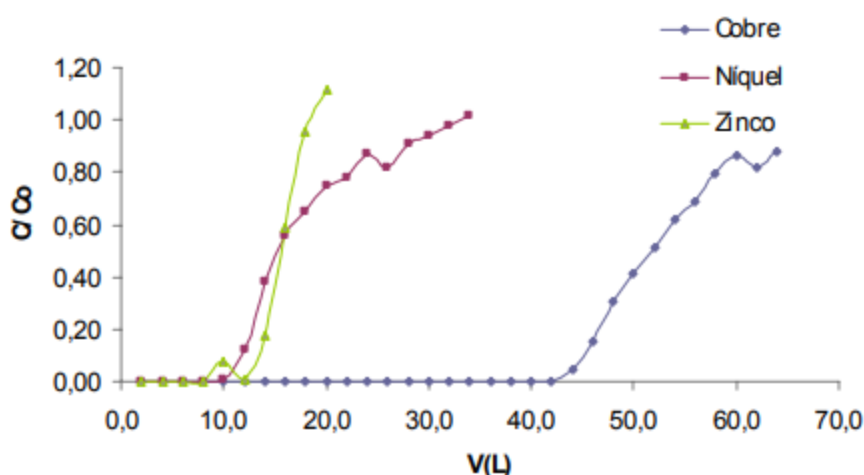
Fonte: A autora.

As curvas de ruptura mostram a baixa capacidade adsorativa dos materiais testados pelo composto ureia. Resultados melhores poderiam ter sido observados com volumes inferiores a 250mL, obtendo pontos na curva de ruptura próximos a zero na relação C/C_0 . A curva de ruptura do ensaio contendo RCCR foi a que mais se aproximou da ideal, apesar da relação C/C_{0i} não ser igual a zero nos primeiros volumes adicionados a coluna de leito fixo. No entanto, os valores de C/C_{0i} nos volumes de 250 a 500 ml foi o menor com o RCCR do que em relação aos outros gráficos apresentados, sendo a maior em remoção do adsorvato.

O ponto de ruptura da curva (Cb) ocorre quando C/C_0 é 2,21%, que é quando a remoção do adsorvato é igual ou maior que o limite estabelecido pela legislação CONAMA 430/2011. Deste modo, em nenhum dos ensaios foi observada a fase em que a adsorção do efluente é completa. Já o ponto de exaustão (Cx) é o intervalo de quando a curva atinge um valor maior ou igual a 90% para a relação C/C_0 . A área da curva entre os pontos Cb e Cx representam a zona de transferência de massa (ZTM), onde se pode observar que o ensaio com RCCR apresentou a maior área de ZTM, o que indica um melhor potencial de adsorção. Além disso, apresenta-se mais fechada à medida que a transferência de massa diminui, o que representa um gráfico mais próximo do ideal, como a curva apresentada na Figura 15. Assim, de acordo com as análises feitas sobre a curva de ruptura o material mais adequado para ser utilizado como adsorvente é o RCCR.

Nos experimentos de adsorção de metais realizados por Raulino (2011), foram construídas curvas de rupturas para a remoção dos metais de cobre, níquel e zinco em um efluente. A Figura 15 mostra a remoção de impurezas do metal de acordo com o volume do efluente. Pela avaliação desta imagem a remoção dos três metais foi satisfatória, a adsorção dos três metais foi de 100% até um certo volume e as três curvas são íngremes, o qual é o ideal. O metal com o maior potencial de remoção foi o cobre, o qual teve uma remoção de 100% até cerca de 40L de efluente.

Figura15 - Curva de ruptura dos íons metálicos.



Fonte: Raulino (2011).

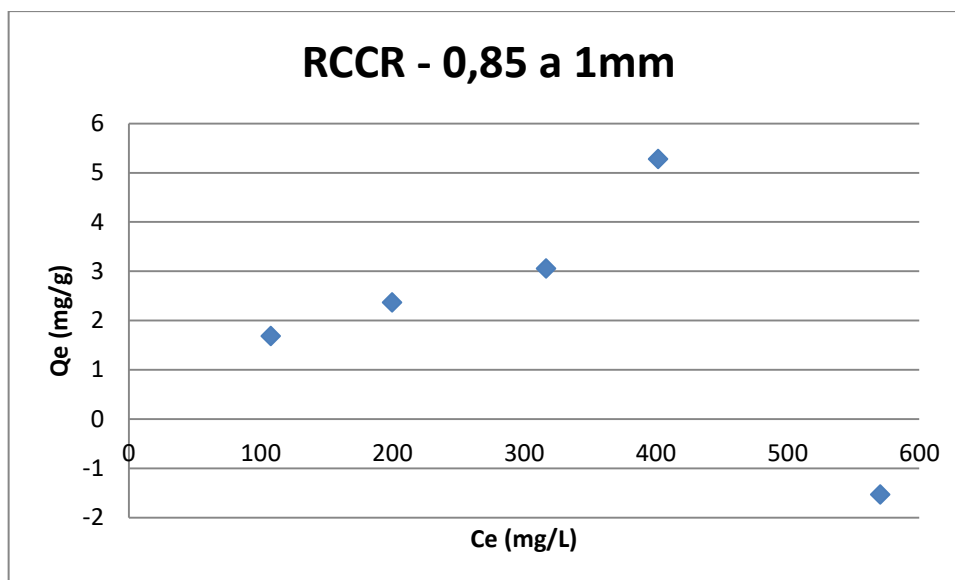
Ainda segundo o mesmo autor, quanto maior for a altura do leito maior é a capacidade de adsorção do material e menor é quantidade de sólido adsorvente requerido por litro de efluente a ser tratado.

Neste trabalho o material que teve o maior potencial de remoção foi o RCCR e este material apresentou a curva de ruptura mais próxima do ideal, por este motivo as metodologias de leito fixo e de isothermas de equilíbrio de Langmuir foi aplicada apenas para este sólido.

5.4 Ensaio das Isothermas de Equilíbrio

Após realizados os ensaios em batelada variando a concentração da ureia, foram calculados os valores de Q_e e C_e , através da metodologia apresentada no item 4.3.2. O gráfico apresentado na Figura 16, representa a isoterma de equilíbrio para estes valores encontrados, em que foi utilizado o resíduo de construção civil reciclável entre as granulometrias de 0,85 a 1mm.

Figura 16 - Isotherma de equilíbrio do adsorvente RCCR de granulometria de 0,85 a 1mm.

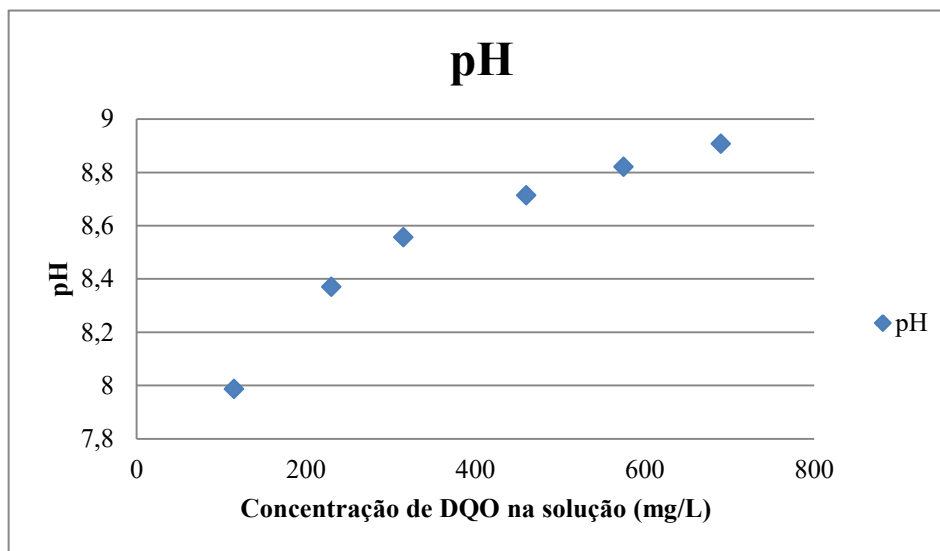


Fonte: A autora.

A curva obtida sugere que a isoterma é desfavorável para o RCCR nas condições realizadas neste estudo. Uma das hipóteses levantadas foi a mudança da carga na superfície do material devido ao aumento do pH, com o aumento da concentração da ureia no efluente.

Portanto, a isoterma foi construída com o pH das soluções de ureia entre as concentrações de 115 a 690mg/L de DQO (Figura 17).

Figura 17 - pH da solução das amostras com concentrações de ureia de 115 a 690mg/L.

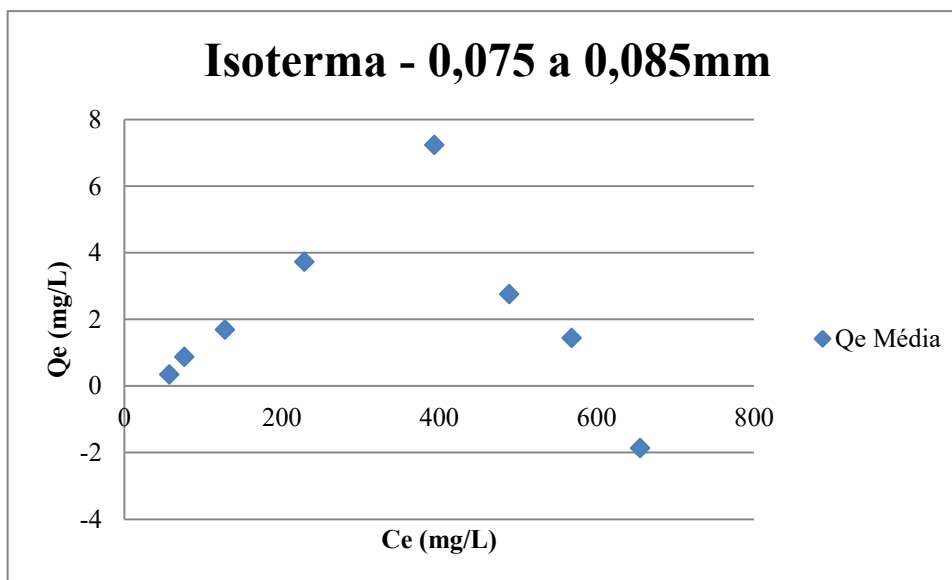


Fonte: A autora.

O gráfico apresenta um aumento crescente do pH foi crescente com o aumento da concentração de DQO no efluente sintético (Figura 17). A alteração na carga da superfície do material RCCR pelo aumento no pH do meio sugere um comportamento menos adsorptivo.

Um segundo ensaio em batelada foi realizado com o RCCR cerâmico em granulometria menor (0,075 a 0,085mm), esperando-se obter resultados mais satisfatórios, com o aumento da área superficial do adsorvente. O gráfico (Figura 18) representa a isoterma de equilíbrio deste ensaio.

Figura 18 - Isoterma de equilíbrio do adsorvente RCCR de granulometria de 0,075 a 0,085mm.



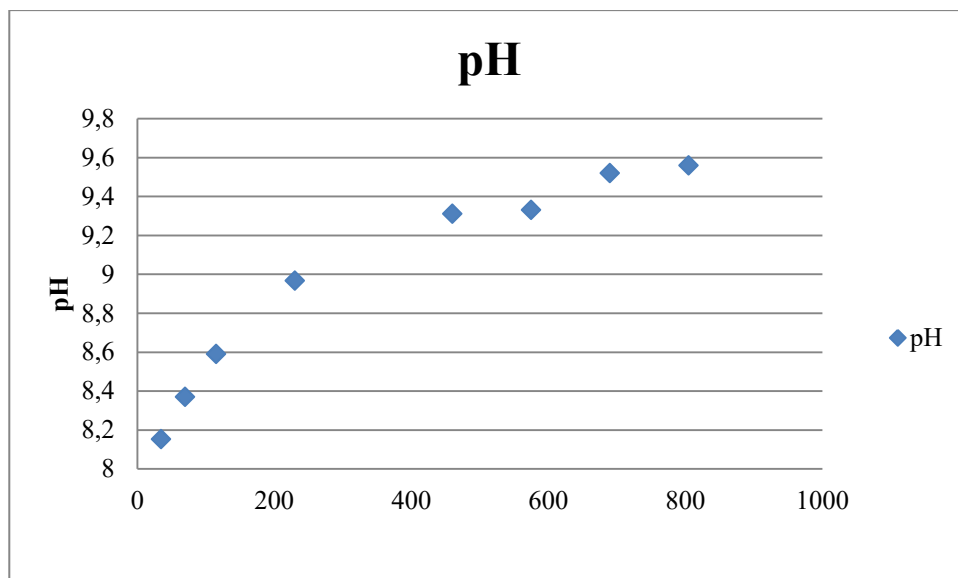
Fonte: A autora.

Avaliando o gráfico da Figura 16 e o gráfico da Figura 18, a capacidade máxima de adsorção do RCCR cerâmico foi de aproximadamente 5,27 mg/g e 7,24mg/g, respectivamente. Esta capacidade máxima de adsorção (q_e) ocorreu para uma concentração de ureia inicial de 460mg/L. Em um estudo realizado por Zhao et al. (2013), foi utilizado a cerâmica como material adsorvente para o tratamento de um efluente com elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Esse adsorvente apresentou altos índices de capacidade máxima de remoção de nitrogênio amoniacal, atingindo 75,5 mg/g. A diferença de resultado destes resultados pode ser explicada pelo maior tempo de retenção do adsorvato no experimento de Zhao, que foi de 480 minutos. Além disso, as propriedades dos materiais cerâmicos podem ser diferentes, resultando em uma capacidade de adsorção diferente e também pelas propriedades do adsorvato e pH.

Pela curva apresentada no gráfico da Figura 18 é possível notar que até uma concentração aproximada de 460mg/L de ureia ocorre aumento da adsorção de forma linear, ou seja, a massa de ureia retida por unidade de massa do adsorvente de RCCR cerâmico é proporcional à concentração de equilíbrio do adsorvato na solução. Porém, após esse pico de adsorção (a 460mg/L de ureia), ocorre uma diminuição na adsorção, em outras palavras a relação entre a massa de ureia adsorvida por massa de adsorvente diminui.

Para melhor compreender este fenômeno da diminuição adsorção acima de determinadas concentrações de ureia, foi calculado o pH das soluções de ureia com concentrações de 35 a 805mg/L, como é mostrado no gráfico da Figura 19.

Figura 19 - pH da solução das amostras com concentrações de ureia de 35 a 805mg/L



Fonte: A autora.

De acordo com as análises de Portes (2016), o pH do RCCR é de aproximadamente 11. O fato de o RCCR cerâmico possuir um pH alcalino assim como as soluções com maiores concentrações de ureia, pode ter diminuído o potencial de adsorção já que as cargas da solução e do adsorvente precisam ser opostas para que ocorra uma maior interação eletrostática entre os dois. De acordo com Toledo (2005), quando as cargas são semelhantes a adsorção é prejudicada, pois pode ocorrer repulsão eletrostática.

Na pesquisa de Kimura et al. (1999), ocorreu algo semelhante a este experimento. O autor testou a adsorção de um material com soluções com diferentes pH, onde a capacidade de adsorção aumentou com a diminuição do pH e em pH maior 10 não ocorreu adsorção dos corantes, nesse pH alcalino o adsorvente pode dessorver o adsorvato.

Foi realizado o teste de regressão linear simples para os dois experimentos citados no item 4.3.2, porém nenhum dos testes foram compatíveis com a isoterma de Langmuir.

6 CONCLUSÃO

O material que obteve o melhor potencial de remoção de DQO foi o Resíduo de construção civil de origem cerâmica em relação aos outros materiais alternativos adsorventes analisados. O potencial máximo de remoção do RCCR foi de 39,16% de ureia. Além disso, o formato da curva de ruptura do RCCR foi mais próximo do ideal se comparado aos outros materiais alternativos analisados. Porém, apenas pelo método de adsorção com RCCR não seria o suficiente para remover o nitrogênio total até o limite de 20mg/L exigido pela CONAMA 430/2011, outra metodologia deve ser adicionada para o tratamento do efluente.

A capacidade máxima de adsorção do RCCR nos ensaios das isotermas de equilíbrio foram de aproximadamente 5,27 mg/g e 7,24 mg/g, respectivamente. Estes valores ocorreram em ambos os ensaios quando a concentração de ureia no efluente sintético era de 460 mg/L. Porém, as análises da isoterma de adsorção não foram satisfatórias, devido a variação crescente do pH das soluções de ureia, o que afetou a capacidade de adsorção do adsorvente RCCR, este é o provável motivo pelo qual as análises não foram compatíveis com a isoterma de Langmuir.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Em trabalhos futuros, sugere-se ser testada uma coluna de leito fixo com uma altura maior. Além disso, futuros recomenda-se que seja realizada a adição de alguma substância para diminuir o pH dos materiais adsorventes, para que haja uma maior atração da ureia ao material adsorvente, já que a ureia possui uma alcalinidade elevada.

Outra sugestão é que sejam realizados ensaios na coluna de leito fixo em que o material adsorvente tenha uma granulometria mais fina do que as apresentadas neste trabalho, para que assim o material adsorvente tenha uma maior área superficial e consequentemente uma maior adsorção de ureia.

REFERÊNCIAS

- AHMARUZZAMAN, M.; SHARMA, D. K. Adsorption of phenols from wastewater. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 287, n. 1, p. 14-24, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979705000858>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- AKSU, Z.; GÖNEN, F. Binary biosorption of phenol and chromium (VI) onto immobilized activated sludge in a packed bed: Prediction of kinetic parameters and breakthrough curves. **Separation and Purification Technology**, [s.l.], v. 49, p. 205-216, maio 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586605003163>>. Acesso em: 21 jun. 2018.
- ALBUQUERQUE, Carlos Juliano Brant et al. Performance of experimental and commercial hybrids of maize for the production of green maize. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2008. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S1413-70542008000300010&script=sci_arttext>. Acesso em: 10 jul. 2018.
- ALI, R. K.; HULYA, K. Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 179, p. 332-339, jul. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389410003158>>. Acesso em: 10 jul 2018.
- ALSHAMERI, A. et al. 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 Engineers**, [s.l.], v. 45, n. 2, p. 554-564, 2014.
- ARAGUARI (MG). **Resolução n ° 10, de 2013**. Regulamenta o procedimento de normas de recebimento e monitoramento de efluentes não domésticos do município de Araguari – MG. Araguari: Superintendência de Água e Esgoto de Araguari, 2013. Disponível em: <http://www.saearaguari.com.br/desenv/pdf/Resolucao_efluente_n_domestico.pdf>. Acesso em: 03 jun. 2017.
- AYRANCI, E.; HODA, N.; BAYRAM, E. Adsorption of benzoic acid onto high specific area activated carbon cloth. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 284, p. 83-88, abr. 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704010537>>. Acesso em: 12 jul. 2018.
- BAERLOCHER, C.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. Amsterdam; Elsevier, 2007.
- BALCI, S.; DINÇEL, Y. Ammonium ion adsorption with sepiolite: use of transient uptake method. **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 41, n. 1, p. 79-85, 2002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0255270101001040>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

BEDDIE, C.; WEBSTER, C. E.; HALL, M. B. Urea decomposition facilitated by a urease model complex: a theoretical investigation. **Dalton Transactions**, [s.l.], n. 21, p. 3542-3551, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B505210F>>. Acesso em: 11 jul. 2018.

BERTOLINI, T. C. R. et al. Adsorption of crystal violet dye from aqueous solution onto zeolites from coal fly and bottom ashes. **Orbital: The Electronic Journal of Chemistry**, [s.l.], v. 5, n. 3, p. 179-191, 2013. Disponível em:<<http://www.orbital.ufms.br/index.php/Chemistry/article/view/488>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

BRASIL. Lei no 6.938, de 31 de agosto de 1981. **Diário Oficial da União**. Brasília, DF, 2 set. 1981. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/16938.htm>. Acesso em: 18 fev. 2018.

BRASIL. Lei 12.305, de 2 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 2 ago. 2010. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/112305.htm>. Acesso em: 12 jan. 2018.

BRECK, Donald W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. New York: J. Wiley, 1984.

BOOKER, N. A.; COONEY, E. L.; PRIESTLEY, A. J. Ammonia removal from sewage using natural Australian zeolite. **Water science and technology**, London, v. 34, n. 9, p. 17-24, 1996. Disponível em: <<https://iwaponline.com/wst/article-abstract/34/9/17/5546/Ammonia-removal-from-sewage-using-natural>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

CARDOSO, M. G. **Estudo da adsorção do íon amônio utilizando zeólitas naturais e sintetizadas a partir do rejeito do beneficiamento do carvão**. 2016. 132 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/147531>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

CARNEIRO, A. P et al. Características do entulho e do agregado reciclado. In: CASSA, J. C. S.; CARNEIRO, A. P.; BRUM, I. A. S. (Org.). **Reciclagem de entulho para a produção de materiais de construção**. Salvador. EDUFBA. 2001.

CAVALCANTI, P. F. F. et al. Pós-tratamento de efluente anaeróbico em lagoa de polimento. Pós-tratamento de efluentes de reatores anaeróbios. **Coletânea de trabalhos técnicos**, [s.l.], v. 2, p. 59-68, 2001. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Lourdinha_Florencio/publication/238089171_POS-TRATAMENTO_DE_EFLUENTE_ANAEROBIO_EM_LAGOA_DE_POLIMENTO/links/56f13e1b08ae5c367d4a9c75/POS-TRATAMENTO-DE-EFLUENTE-ANAEROBIO-EM-LAGOA-DE-POLIMENTO.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

CEROVIC, L. S. et al. Point of zero charge of different carbides. **Colloids and Surfaces**, [s.l.], v 27, p. 1-6, 5 abr. 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775706007515>>. Acesso em: 12 jul. 2018.

CHERNICHARO, CA de L.; MACHADO, R. M. G. Feasibility of the UASB/AF system for domestic sewage treatment in developing countries. **Water science and technology**, London,

v. 38, n. 8-9, p. 325-332, 1998. Disponível em: <<https://iwaponline.com/wst/article-abstract/38/8-9/325/6960/Feasibility-of-the-UASB-AF-system-for-domestic>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

CONCEICAO, Vinícius M.; FREIRE, Flávio B.; CARVALHO, Karina Q. Treatment of textile effluent containing indigo blue dye by a UASB reactor coupled with pottery clay adsorption. **Acta Scientiarum. Technology**, Maringá, v. 35, p. 45-52, 2013. Disponível em: <<http://www.redalyc.org/html/3032/303226544008/>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução CONAMA nº307, de 17 de Julho de 2002**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=307>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil), **Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005**. Brasília, DF, 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>>. Acesso em: 18 fev. 2018.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (Brasil). **Resolução CONAMA nº430, de 13 de maio de 2011**. Brasília, DF, 2011. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/estr.cfm>>. Acesso em: 18 fev. 2018.

DI BERNARDO, L. et al. **Métodos e técnicas de tratamento de água**. Rio de Janeiro: ABES, 1993.

DIEST, V. A. Volatilización del amoníaco en los suelos anegados, y sus repercusiones en el rendimiento de arroz. **Noticiarios de la Comisión Internacional del arroz, FAO**, [s.l.], v. 37, p. 1-6, 1988.

NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Fortaleza: **Biblioteca de Ciências e Tecnologia**, 2014.

DORDIO, A.; CARVALHO, Alfredo Jorge Palace. Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment. **Science of the Total Environment**, [s.l.], v. 463, p. 454-461, 2013.

SANTOS, G.T.; CAVALIERI, F. L. B.; MODESTO, E. C. Recentes avanços em nitrogênio não protéico na nutrição de vacas leiteiras. In: SIMPÓSIO INTERNACIONAL EM BOVINOCULTURA DE LEITE, 2., 2001, Lavras. **Anais...** Lavras: UFLA, 2001. p. 199-228. Disponível em: <<https://docs.ufpr.br/~freitasjaf/artigos/recentes.pdf>>. Acesso em: 11 jul. 2018.

FERREIRA, J. C. **Remoção de amônia gerada em granjas avícolas e sua utilização em células à combustível e uso como fertilizante**. 2010. 146 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Paulo, São Paulo: 2010. Disponível em: <http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/43/130/43130546.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

FOUST, A.S.; WENZEL, L.A.; CLUMP, C.W.; MAUS, L.; ANDERSEN, L.B.; **Principle of Unit Operation**. 2. ed. New York: John Wiley e Sons, 1980.

- GASPAR, A. T. F. S. **Bioadsorção de cromo em algas marinhas utilizando coluna extratora**. 2003. 125 f. Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/bitstream/REPOSIP/266468/1/Gaspar_AnaTeresaFerreiradaSilva_M.pdf>. Acesso em: 21 jun. 2018.
- GÜNTHER, F. **Introdução aos problemas da poluição ambiental**. São Paulo: EDUSP, 1980.
- GUPTA, V. K. et al. Design parameters for fixed bed reactors of activated carbon developed from fertilizer waste for the removal of some heavy metal ions. **Waste management**, [s.l.], v. 17, p. 517-522, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X97100629>>. Acesso em: 21 jun. 2018.
- HALIM, A. A. et al. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. **Desalination**, [s.l.], v. 262, n. 1-3, p. 31-35, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916410003516>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- HANSEN, B. R. et al. Review of potential technologies for the removal of dissolved components from produced water. **Chemical engineering research & design**, [s.l.], v. 72, n. 2, p. 176-188, 1994. Disponível em: <<https://www.cheric.org/research/tech/periodicals/view.php?seq=51485>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- HUANG, H. et al. Ammonium removal from aqueous solutions by using natural Chinese (Chende) zeolite as adsorbent. **Journal of Hazardous materials**, [s.l.], v. 175, n. 1-3, p. 247-252, 2010. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030438940901632X>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- HYLANDER, L. D. et al. Phosphorus retention in filter materials for wastewater treatment and its subsequent suitability for plant production. **Bioresource technology**, [s.l.], v. 97, n. 7, p. 914-921, 2006. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15964189>>. Acesso em: 19 fev. 2018.
- INGLEZAKIS, V. J. et al. Pretreatment of natural clinoptilolite in a laboratory-scale ion exchange packed bed. **Water Research**, [s.l.], v. 35, n. 9, p. 2161-2166, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135400005005>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- ISHIDA, T.; ROSSKY, P. J.; CASTNER, E. W. J. Theoretical investigation of the shape and hydration properties of aqueous urea: evidence for nonplanar urea geometry. **Journal of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 108, n. 45, p. 17583-17590, 2004. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0473218>>. Acesso em: 12 jun. 2018.
- JOHANSSON, L.; GUSTAFSSON, J. P.. Phosphate removal using blast furnace slags and opoka-mechanisms. **Water research**, [s.l.], v. 34, n. 1, p. 259-265, 2000. Disponível em: <

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135499001359>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

KIMURA, Irene Y. et al. Efeito do pH e do tempo de contato na adsorção de corantes reativos por microesferas de quitosana. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, São Carlos, v. 9, n. 3, p. 51-57, 1999.

KHALAF, F. M.; DEVENNY, A. S. Recycling of demolished masonry rubble as coarse aggregate in concrete. **Journal of materials in civil engineering**, Reston, v. 16, n. 4, p. 331-340, 2004. Disponível em: < [https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/\(ASCE\)0899-1561\(2004\)16:4\(331\)](https://ascelibrary.org/doi/abs/10.1061/(ASCE)0899-1561(2004)16:4(331))>. Acesso em: 10 jun. 2018.

KORKUSUZ, E. A.; BEKLIOĞLU, M.; DEMIRER, G. N. Comparison of the treatment performances of blast furnace slag-based and gravel-based vertical flow wetlands operated identically for domestic wastewater treatment in Turkey. **Ecological Engineering**, Lublin, v. 24, n. 3, p. 185-198, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925857404001466>>. Acesso em: 14 jun. 2018.

KRAJEWSKA, Barbara. Ureases I. Functional, catalytic and kinetic properties: A review. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, [s.l.], v. 59, n. 1-3, p. 9-21, 2009. Disponível em: < <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381117709000150>>. Acesso em: 12 jul. 2018.

LECHINHOSKI, M. **Tratamento físico-químico em efluente de vinícolas de pequeno porte**. 2015. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba, 2015. Disponível em: <<http://riut.utfpr.edu.br/jspui/handle/1/1366>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

LIAO, Zhen-liang et al. Combination of powdered activated carbon and powdered zeolite for enhancing ammonium removal in micro-polluted raw water. **Chemosphere**, [s.l.], v. 134, p. 127-132, 2015. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653515003380>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

LIMA, R. G.; WILDHAGEN, G. R. S.; DA CUNHA, J. W. S. D. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, p. 1237-1242, 2008. Disponível em: <<http://submission.quimicanova.s bq.org.br/qn/qnol/2008/vol31n5/53-NT07281.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

MANCUSO, P. C. S.; SANTOS, H. F. **Reúso de água**. Barueri: Manole, 2003. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=ATxDFRuxlnUC&oi=fnd&pg=PR13&ots=-Jh6M04Klb&sig=ejfeY_IK mRsW01zvkw3k9sbHo-A&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false>. Acesso em: 19 fev. 2018.

MCKAY, G. **Use of adsorbents for the removal of pollutants from wastewaters**. Boca Raton: CRC Press, 1996.

- MEIRA, L. H. da R. **Estudo da remoção de sulfeto de hidrogênio e amônia utilizando resíduos alcalinos da construção civil**. 2014. 122 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, Disponível em: <https://repositorio.unifei.edu.br/xmlui/bitstream/handle/123456789/400/dissertacao_meira_2014.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- MENEZES, M. de S.; PONTES, F. V. M.; AFONSO, J. C. Panorama dos resíduos de construção e demolição. **Revista de química industrial**,(733), Rio de Janeiro, p. 17-21, 2011. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/rqi/2011/733/RQI-733-pagina17-Panorama-dos-Residuos-de-Construcao-e-Demolicao.pdf>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- MEZZARI, I. A. Utilização de carvões adsorventes para o tratamento de efluentes contendo pesticidas. 2002. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002. Disponível em: <<https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/83191>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- MILADINOVIC, N.; WEATHERLEY, L. R.; LÓPEZ-RUIZ, J. L. Ammonia removal from saline wastewater by ion exchange. **Water, Air and Soil Pollution**, [s.l.], v. 4, p. 169, 2004.
- MOREIRA, S. de A. **Adsorção de íons metálicos de efluente aquoso usando bagaço do pedúnculo de caju: estudo de batelada e coluna de leito fixo**. 2008. 133 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008. Disponível em: <http://www.teses.ufc.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1383>. Acesso em: 10 Jul. 2018.
- MOUSSAVI, G. et al. The investigation of mechanism, kinetic and isotherm of ammonia and humic acid co-adsorption onto natural zeolite. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 171, n. 3, p. 1159-1169, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894711005638>>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- MUHAMAD, H.; DOAN, H.; LOHI, A. Batch and continuous fixedbed column biosorption of Cd²⁺ and Cu²⁺. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 158, p. 369-377, 15 abr. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894709008985>>. Acesso em: 21 jun. 2018.
- NUNES, L. M.; AIROLDI, C.. Lamellar titanium hydrogenphosphate: syntheses, ion-exchange and intercalation. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 6, p. 799-807, 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422001000600018&script=sci_arttext>. Acesso em: 10 jun. 2018.
- PEREIRA, H. S. et al. Ammonia volatilization of urea in the out-of-season corn. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 33, n. 6, p. 1685-1694, 2009. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832009000600017>. Acesso em: 11 jul. 2018.
- PEREZ, G. P. **Avaliação da capacidade de remoção da ureia em água por oxidação com hipobromito**. 2016. 68 f. Dissertação (Mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em:

http://tede2.pucrs.br/tede2/bitstream/tede/6675/2/DIS_GIULIA_PIETA_PEREZ_COMPLETO.pdf. Acesso em: 12 jul. 2018.

PERGHER, S. B. C. et al. Remoção de Cu de soluções aquosas em zeólita NaX. efeito da granulometria. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 397-401, 2005. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/N_Fernandes-Machado/publication/262741396_Removal_of_copper_II_from_aqueous_solution_on_NaX_zeolite_effect_of_particle_size/links/546e09e70cf29806ec2e6fda/Removal-of-copper-II-from-aqueous-solution-on-NaX-zeolite-effect-of-particle-size.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

PINHEIRO, N. G. **Remoção de ureia em soluções aquosas por adsorção e decomposição catalítica na presença de carvões**. 2018. 69 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018. Disponível em: <http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/bitstream/handle/1843/SFSA-AXSUYV/nat_lia_gabriela_pinheiro___disserta_o_cd.pdf?sequence=1>. Acesso em: 10 jun. 2018.

PINTO, J. D. S.; CHERNICHARO, C. A. L. **Tratamento de esgotos sanitários através de filtro anaeróbico de fluxo ascendente utilizando escória de alto-forno como meio suporte**. 1995. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1995. Disponível em: <<http://www.smarh.eng.ufmg.br/defesas/586M.PDF>>. Acesso em 19 fev. 2018.

PORTES, A. C.. **Pré-tratamento de efluente de microcervejaria por adsorção empregando adsorventes alternativos**. 2016. 88 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2016. Disponível em: <http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/2735/1/CT_PPGECC_M_Portes%20Amanda%20Costa_2016.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

RAJAGOPAL, C.; KAPOOR, J. C. Development of adsorptive removal process for treatment of explosives contaminated wastewater using activated carbon. **Journal of hazardous materials**, [s.l.], v. 87, n. 1-3, p. 73-98, 2001. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389401001790>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

RYDZEWSKI, John H.; Godec, R. Undetectable TOC in UPW Can Influence DUV Photolithography Processes. In: SEMICONDUCTOR PURE WATER AND CHEMICALS CONFERENCE, 21., 2002, Santa Clara. **Proceedings...** Santa Clara: [s.n.], 2002, p. 30-48. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/John_Rydzewski/publication/267415336_Undetectable_TOC_in_UPW_Can_Influence_DUV_Photolithography_Processes/links/54b67ecd0cf2bd04be321746/Undetectable-TOC-in-UPW-Can-Influence-DUV-Photolithography-Processes.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

RAULINO, G. S. C. **Sistema piloto de adsorção de íons de metais em coluna (leito fixo) utilizando como adsorvente o pó da casca de coco verde**. 2011. 110 f. Dissertação (Mestrado) -Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011. Disponível em: <http://www.repositorio.ufc.br/bitstream/riufc/16771/1/2011_dis_gscraulino.pdf>. Acesso em: 14 jul. 2018.

SAKADEVAN, K.; BAVOR, H. J. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. **Water Research**, [S.l.], v. 32, n. 2, p. 393-399, 1998. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135497002716>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

SANTOS, M. F.; SANTOS, R. S.; BERETTA, M. **Reuso de efluentes em atividades industriais**. Salvador: Associação Brasileira de Química, 2010. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/rqi/2010/729/RQI-729-pagina12-Reuso-de-Efluentes-em-Atividades-Industriais.pdf>>. Acesso em: 8 maio 2017.

SANTOS, M. S.; RIBEIRO, F. de M. **Cervejas e refrigerantes**. São Paulo: CETESB, 2005. Disponível em: <https://www.crq4.org.br/downloads/cervejas_refrigerantes.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

SANTOS, P. de S.; **Ciência e tecnologia das argilas**. 2. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1989. v. 1.

SARIOGLU, M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. **Separation and purification technology**, [s.l.], v. 41, n. 1, p. 1-11, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586604000978>>. Acesso em: 10

SHARIFNIA, S. et al. Characterization, isotherm and kinetic studies for ammonium ion adsorption by light expanded clay aggregate (LECA). **Journal of Saudi chemical society**, [s.l.], v. 20, p. S342-S351, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1319610312001925>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

SHILTON, A. N. et al. Phosphorus removal by an 'active' slag filter—a decade of full scale experience. **Water Research**, [S.l.], v. 40, n. 1, p. 113-118, 2006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135405006263>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

SHORT, A.; KINNIBURGH, W. **Lightweight concrete**. [S.l.]: CR books, 1963.

SILVA, Ernesto Batista da et al. Tratamento de efluentes têxteis por adsorção em lama vermelha. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 23., 2005, Campo Grande. **Anais...** Rio de Janeiro: ABES, 2005. p. 1-7. Disponível em: <<http://bases.bireme.br/cgi-bin/wxislind.exe/iah/online/?IsisScript=iah/iah.xis&src=google&base=REPIDISCA&lang=p&nextAction=lnk&exprSearch=38518&indexSearch=ID>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

SOPER, A. K.; CASTNER, E. W.; LUZAR, A., Impact of urea on water structure: a clue to its properties as a denaturant? **Biophysical Chemistry**, [s.l.], v. 105, n. 2-3, p. 649-666, Sept. 2003.

SOUSA, F. W. et al. Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology. **Journal of Environmental Management**, [s.l.], v.

91, p. 1634-1640, ago. 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479710000393>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

SOUSA, F. W. et al. Uso da casca de coco verde como adsorbente na remoção de metais tóxicos. **Química Nova**, São Paulo, v. 30, n. 5, p. 1153-1157, set./out. 2007. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000500019>. Acesso em: 21 jun. 2018.

SOUSA NETO, V. O. et al. Use of coconut bagasse as alternative adsorbent for separation of copper (II) ions from aqueous solutions: isotherms, kinetics, and thermodynamic studies. **Bioresources and technology**, [s.l.], v. 6, n. 3, p. 3376-3395, 2011. Disponível em: <http://www.ncsu.edu/bioresources/BioRes_06/BioRes_06_3_3376_Neto_OTSFKN_Coconut_Bagasse_Ads_Cu2_Water_Kinet_Thermo_1822.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2018.

SPERLING, V. M.. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 4 ed. Belo Horizonte: UFMG, 2014.

SPRYNSKYY, M. et al. Ammonium sorption from aqueous solutions by the natural zeolite Transcarpathian clinoptilolite studied under dynamic conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 284, n. 2, p. 408-415, 2005. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704010884>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

SRIVASTAVA, V. C. et al. Prediction of Breakthrough Curves for Sorptive Removal of Phenol by Bagasse Fly Ash Packed Bed. **Industriall & Engineering Chemistry Research**, Washington, v. 47, n. 5, p. 1603-1613, 30 jan. 2008. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie0708475>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

SULLIVAN, Enid J.; BOWMAN, Robert S.; LEGIEC, Irene A. Sorption of arsenic from soil-washing leachate by surfactant-modified zeolite. **Journal of environmental quality**, Madison, v. 32, n. 6, p. 2387-2391, 2003. Disponível em: <<https://dl.sciencesocieties.org/publications/jeq/abstracts/32/6/2387>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

TASCA, F. A. et al. Volatilização de amônia do solo após a aplicação de ureia convencional ou com inibidor de urease. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, [S.l.], v. 35, n. 2, 2011. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbcs/v35n2/v35n2a18.pdf>>. Acesso em: 19 fev. 2018.

TOLEDO, B. I. et al. Bisphenol a removal from water by activated carbon, Effects of carbon characteristics and solution chemistry. **Environmental Science Technology**, Washington, v. 39, p. 6246–6250, 9 jul. 2005. Disponível em: Acesso em: 12 jul. 2018.

VALENTE, J. P. S.; PADILHA, P. M.; SILVA, A. M. M.. Contribution of Botucatu-SP with nutrients (phosphorus and nitrogen) to the eutrophication of the Barra Bonita dam. **Eclética Química**, Araraquara, v. 22, p. 31-48, 1997. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Pedro_Padilha/publication/262473207_Contribution_of_Botucatu_-_SP_with_nutrients_phosphorus_and_nitrogen_to_the_eutrophication_of_the_Barra_Bonita_dam/links/558b020c08ae48b7b56da353/Contribution-of-Botucatu-SP-with-nutrients->

phosphorus-and-nitrogen-to-the-eutrophication-of-the-Barra-Bonita-dam.pdf >. Acesso em: 10 jun. 2018.

VIJAYARAGHAVAN, K. et al. Continuous sorption of copper and cobalt by crab shell particles in a packed column. **Enviromental Technology**, [s.l.], v. 26, p. 267-276, 2005. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09593332608618566#.VAhhaWMefHg>>. Acesso em: 21 jun. 2018.

WANG, Y.-F.; LIN, F.; PANG, W.-Q. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite. **Journal of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 142, n. 1-2, p. 160-164, 2007. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406009241>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

YAN, Ning-Ning et al. Adsorption properties and preparation of porous TaC ceramics with regular steps. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 731, p. 971-977, 2018. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838817335703#bib12>> . Acesso em: 13. Jul 2018.

WASEN, A. et al. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral. **Revista Matéria**, Rio de Janeiro, v. 20, n. 01, p. 193-202, 2015. Disponível em: <https://www.researchgate.net/profile/Sydney_Sabedot/publication/276120942_Adsorcao_de_nitrogenio_amoniacal_de_efluentes_industriais_pela_zeolita_Na-P1_sintetizada_a_partir_da_cinza_pesada_de_carvao_mineral/links/5638be0608ae7f7eb185dbc9.pdf>. Acesso em: 10 jun. 2018.

WEATHERLEY, L. R.; MILADINOVIC, N. D. Comparison of the ion exchange uptake of ammonium ion onto New Zealand clinoptilolite and mordenite. **Water Research**, [s.l.], v. 38, n. 20, p. 4305-4312, 2004. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135404004233>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

XIE, Q. et al. Biological treatment of ammonium-rich wastewater with the partial nitrification and anaerobic ammonium oxidation. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON BIOINFORMATICS AND BIOMEDICAL ENGINEERING, 4. 2010, Chengdu. **[Proceedings...]**. Piscataway Township: IEEE, 2010. p. 1-4. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=5517526>>. Acesso em: 07 jun. 2017

ZAKARIA, M.; CABRERA, J. G. Performance and durability of concrete made with demolition waste and artificial fly ash-clay aggregates. **Waste Management**, [s.l.], v. 16, n. 1-3, p. 151-158, 1996. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X96000384>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

ZHAO, Y. et al. Adsorption of high ammonium nitrogen from wastewater using a novel ceramic adsorbent and the evaluation of the ammonium-adsorbed-ceramic as fertilizer. **Journal of colloid and interface science**, [s.l.], v. 393, p. 264-270, 2013.

Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979712011940>>. Acesso em: 10 jun. 2018.

ZHU, W. et al. Kinetic adsorption of ammonium nitrogen by substrate materials for constructed wetlands. **Pedosphere**, [s.l.], v. 21, n. 4, p. 454-463, 2011. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1002016011601471>>. Acesso em: 10 jun. 2018.