



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL  
CAMPUS DE CERRO LARGO  
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

**CAROLINE SOMAVILLA**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE  
CARNES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS POR ADSORÇÃO**

**CERRO LARGO**

**2019**

**CAROLINE SOMAVILLA**

**APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO DE  
CARNES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS POR ADSORÇÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul, campus de Cerro Largo.

Orientadora: Dra. Manuela Gomes Cardoso

Coorientador: Dr. Bruno Wenzel

**CERRO LARGO - RS**

**2019**

### **Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS**

Somavilla, Caroline

APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE  
PROCESSAMENTO DE CARNES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE  
ÁGUAS POR ADSORÇÃO / Caroline Somavilla. -- 2019.  
57 f.:il.

Orientador: Doutora Manuela Gomes Cardoso.

Co-orientador: Doutor Bruno Munchen Wenzel.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS ,  
2019.

1. Adsorção. 2. Zeolitização. I. Cardoso, Manuela  
Gomes, orient. II. Wenzel, Bruno Munchen, co-orient.  
III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

Elaborada pelo sistema de Geração Automática de Ficha de Identificação da Obra pela UFFS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

CAROLINE SOMAVILLA

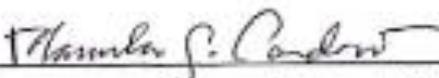
APROVEITAMENTO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE PROCESSAMENTO  
DE CARNES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO DE ÁGUAS POR ADSORÇÃO

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação  
apresentado como requisito para obtenção de grau de  
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da  
Universidade Federal da Fronteira Sul, campus de  
Cerro Largo.

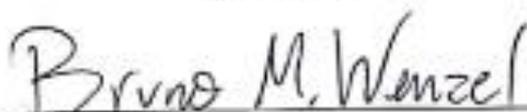
Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca em:

06/12/2019

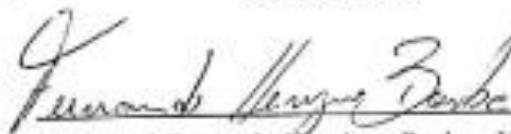
BANCA EXAMINADORA

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Manuela Gomes Cardoso - UFFS

Orientadora

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Bruno München Wenzel - UFFS

Coorientador

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Fernando Henrique Barba - UFFS

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, que por inúmeras vezes foi meu único refúgio, me fazendo crer na minha capacidade e me fortalecendo sempre.

Agradeço a minha mãe Leonir Inês Somavilla, que é um exemplo de mãe, de mulher, forte, guerreira, corajosa, que nunca desistiu e sempre me incentivou, me apoiou e está sempre ao meu lado, para o que precisar. A minha irmã Gabriele Somavilla, por me aturar, sempre confiar e acreditar em mim. Ao meu cunhado Junior José Buzatto, por sempre estar presente e fazer parte desta família.

Ao meu pai Hélio Somavilla e ao meu avô Adelino Somavilla, que são minha inspiração e meu orgulho, e onde quer que vocês estejam sei que estão à me cuidar e fazendo parte deste momento tão importante.

À minha avó Maria Somavilla, por sempre me incentivar, me mimar e me mostrar que tudo que desejamos e corremos atrás, é possível de realizar-se.

Agradeço a minha tia Lorini Maria Scremin, por ser a minha segunda mãe, minha companheira e amiga. À minha afilhada Valentina, por me mostrar que a vida pode ser doce e alegre. À minha tia Lourdes Farias, pelas inúmeras palavras de conforto em momentos de desespero. Ao meu tio José Luiz Somavilla, por sempre me ajudar, por ser um pai de coração, quando o meu já não se fazia presente.

Um enorme agradecimento a Universidade Federal da Fronteira Sul, por me proporcionar tantas emoções, pelos amigos que aqui conheci e por todo conhecimento adquirido.

À minha orientadora Manuela Gomes Cardoso, pela amizade, inúmeras risadas, cafés e principalmente pelas valorosas contribuições na construção deste trabalho.

À minha amiga, colega de casa, irmã e mãe do coração Eloisa Antunes Maciel, por todos os momentos que vivemos juntas, pelos inúmeros conselhos, puxões de orelhas, por ser esse exemplo de pessoa e uma das minhas principais inspirações.

Agradeço de forma especial ao Lucas e ao Gabriel, pelas incontáveis horas de parceria no laboratório, pelos momentos de aflição passados juntos e acima de tudo as inúmeras brincadeiras. Aos meus demais amigos, pelos instantes de conversas, risadas, estudos e descontração que fizeram da caminhada acadêmica, mais prazerosa.

“Quem nunca errou nunca experimentou nada novo.” (ALBERT EINSTEIN)

## RESUMO

O tratamento de efluentes vem se tornando mais suscetível a fiscalizações ambientais, visto que os efluentes industriais são um dos maiores causadores de poluição das águas superficiais, quando lançados no corpo hídrico sem um processo adequado de tratamento. A elevada carga nitrogenada em corpos hídricos pode causar sérios impactos ambientais, tais como a eutrofização e a toxicidade do meio. Um dos processos que podem possibilitar a remoção de nitrogênio de efluentes é a adsorção, que constitui-se como um processo, no qual o uso de adsorventes alternativos tem sido aplicado para o aproveitamento de resíduos e redução dos custos no processo. Partindo deste pressuposto, o presente trabalho tem por objetivo demonstrar um processo de sintetização de um adsorvente e aplicação para remoção de nitrogênio de águas. O material sintetizado pode ser utilizado pela própria empresa geradora, como exemplo tem-se o lodo oriundo da etapa de floculação da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), as cinzas advindas da caldeira e o reagente analítico  $Al_2(SO_4)_3$ , que serviu para emprego na remoção de nitrogênio inorgânico. Para isso utilizou-se o método hidrotérmico de zeolitização, que já vem sendo amplamente utilizado, e encontra-se presente nos processos químicos de estruturação, além desta metodologia optou-se por um segundo método ainda pouco conhecido chamado de *dry-gel*. Foram testados os materiais sintetizados com efluente sintético  $(NH_4)_2SO_4$ , nas concentrações de 158,06, 299,18 e 557,34 mg/L, respectivamente, assim como com um efluente real. Para o efluente sintético, as quantidades adsorvidas variaram de 4,23 a 12,9 mg/g, entre as sínteses II, III e IV. Já para o efluente real a quantidade adsorvida foi de 1,46 mg/g, 2,23 mg/g e 2,01 mg/g, para as sínteses II, III e IV, respectivamente. O produto da síntese II (lodo calcinado + cinza + NaOH solução) apesar de não ter apresentado o maior valor de quantidade adsorvida, apresentou potencial para aplicação na remoção de nitrogênio de efluentes através da adsorção (1,46 mg/g) e conseqüente aproveitamento de resíduos.

**Palavras-chave:** Zeolitização. Efluentes. Síntese.

## ABSTRACT

Wastewater treatment is becoming more susceptible to environmental inspections, as industrial wastewater is a major cause of surface water pollution when discharged into the water body without an adequate treatment process. High nitrogen loading in water bodies can cause serious environmental impacts, such as eutrophication and environmental toxicity. One of the processes that can enable the removal of nitrogen from effluents is adsorption, which is a process in which the use of alternative adsorbents has been applied for waste utilization and reducing process costs. Based on this assumption, the present work aims to demonstrate a process of synthesizing an adsorbent and application for nitrogen removal from water. The synthesized material can be used by the generating company itself, as an example is the sludge from the flocculation stage of the Effluent Treatment Station (ETE), the ashes from the boiler and the analytical reagent  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , which served for use in removing inorganic nitrogen. For this we used the hydrothermal zeolitization method, which is already being widely used, and is present in the chemical structuring processes, besides this methodology we opted for a second little known method called dry-gel. Materials synthesized with synthetic effluent  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  were tested at concentrations of 158.06, 299.18 and 557.34 mg/L, respectively, as well as with an actual effluent. For synthetic effluent, the adsorbed amounts ranged from 4.23 to 12.9 mg/g, between syntheses II, III and IV. For the actual effluent, the amount adsorbed was 1.46 mg/g, 2.23 mg/g and 2.01 mg/g, for syntheses II, III and IV, respectively. The synthesis II product (calcined sludge + ash + NaOH solution), although not presenting the highest value of adsorbed quantity, presented potential for application in nitrogen removal from effluents through adsorption (1.46 mg/g) and consequent utilization.

**Keywords:** Zeolitization. Effluents. Synthesis.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – (a) Vista superior do tanque que recebe o lodo da etapa de flotação (b) coleta com auxílio de caneco coletor. 32
- Figura 2** – (a) Volume de lodo seco (b) Lodo com adição de KCl, sob agitação (c) Repouso da mistura após agitação (d) Solução antes da Titulação (e) Solução após a titulação. 33
- Figura 3** – (a) Ensaio de adsorção, (b) centrifugação e (c) filtração a vácuo. 41
- Figura 4** – (a) Destilação de nitrogênio inorgânico e (b) titulação volumétrica. 42
- Figura 5** – (a) Método hidrotérmico com lodo calcinado, (b) Método hidrotérmico com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e (c) Método dry-gel. 43

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Padrões de nitrogênio amoniacal total para águas e efluentes.	24
<b>Tabela 2</b> – Concentrações corrigidas de nitrogênio inorgânico das soluções iniciais, antes da adsorção	44
<b>Tabela 3</b> – Concentração inicial ( $C_0$ ) final ( $C_e$ ), quantidade adsorvida de nitrogênio inorgânico ( $q_e$ ) e percentual de remoção utilizando efluente sintético, para cada material sintetizado.	45
<b>Tabela 4</b> – Concentração inicial ( $C_0$ ) final ( $C_e$ ), quantidade adsorvida de nitrogênio inorgânico ( $q_e$ ) e percentual de remoção utilizando efluente real, para cada material sintetizado.	46

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>11</b>
<b>2 OBJETIVOS .....</b>	<b>13</b>
2.1 OBJETIVO GERAL.....	13
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	13
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS.....	14
3.1.1 Lodos de estações de tratamento de efluentes (ETE's) .....	16
3.1.2 Cinzas da queima de madeira em caldeiras .....	18
3.2 QUALIDADE DAS ÁGUAS.....	19
3.2.1 Excesso de nitrogênio.....	20
3.3 LEGISLAÇÃO REFERENTE .....	21
3.3.1 Resíduos sólidos .....	21
3.3.2 Recursos hídricos.....	22
3.4 ADSORÇÃO .....	24
3.4.1 Materiais adsorventes .....	25
3.5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS.....	26
3.5.1 Método hidrotérmico .....	26
3.5.2 Métodos tipo Gel .....	28
3.6 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO ..	29
3.7 OUTROS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL .....	30
<b>4 METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
4.1 UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS .....	32
4.2 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS NA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO.....	40
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>44</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>48</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>49</b>

## 1 INTRODUÇÃO

É crescente a preocupação com as consequências do desenvolvimento econômico, do crescimento populacional, da urbanização e do consumo desenfreado à saúde humana. Estes fatores causam problemas no meio ambiente em diversos aspectos. Entre os problemas, destaca-se a questão da disposição incorreta dos resíduos sólidos gerados, causando a contaminação do solo, uma vez que altera diretamente suas características físicas, químicas e biológicas. Além da alteração no solo, a disposição de resíduos pode ocasionar contaminação da água, através da percolação do lixiviado no solo, contaminando águas subterrâneas. Em outro aspecto, tem-se a contaminação do ar, pela geração de gases e odores ocasionada pela destinação sem controle destes resíduos assim como, a sua queima inapropriada (MISSIAGGIA, 2002).

De acordo com a Lei nº 12.305/10, que institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), caracteriza-se como resíduo sólido todo aquele material descartado oriundo de atividades humanas em sociedade cuja destinação se procede nos estados sólido ou semissólido. Segundo Neta (2011), no ano de 2008 foram coletadas cerca de 200.000 toneladas de resíduos sólidos por dia no Brasil. Soma-se a isso, o fato de que na maior parte desta quantidade (50,8%) não é realizada a destinação adequada, recorrendo-se aos populares “lixões” como destino final. A disposição ambientalmente correta pode incluir ações como a reutilização, a reciclagem, a compostagem, a recuperação, bem como o aproveitamento energético ou outros fins previstos pelos órgãos responsáveis (BRASIL, 2010).

Em relação à contaminação das águas, têm-se a problemática dos nutrientes, como N, K, Ca e P, dentre outros. Na ausência de poluição, os nutrientes estão em quantidade balanceada (restrita) no meio. No entanto, quando um efluente não tratado chega em um lago ou rio, o nutriente adicionado em excesso elimina a restrição, ocasionando um crescimento descontrolado dos microrganismos, levando à eutrofização do meio (SPERLING, 1996). O nitrogênio é um dos nutrientes limitantes ao crescimento biológico, ou seja, o desenvolvimento de vários microrganismos depende da disponibilidade deste elemento no meio.

As formas do nitrogênio presente em águas, que causam maior preocupação quanto à sua remoção, consistem no nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_3$ ), nitrito ( $\text{N-NO}_2^-$ ) e nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ). O nitrogênio amoniacal ocorre de forma natural nas águas superficiais e em águas residuárias, devido à excreção dos organismos aquáticos (que tem como principal produto a amônia) e à rápida oxidação de compostos orgânicos nitrogenados, a exemplo de proteínas, uréia e

aminoácidos. O nitrogênio na forma de nitrito é o estado intermediário de oxidação entre amônio e o nitrato, sendo também considerado um nutriente. Em baixas concentrações de oxigênio, pode haver redução do nitrato (desnitrificação) parcial, elevando as concentrações de nitrito (PEREIRA, 2004). Já o nitrato é a forma mais estável do nitrogênio, o que o torna mais persistente fazendo com que se acumule no meio. A produção de nitrato se dá devido à oxidação bacteriana do amônio, no qual o nitrito é o seu intermediário. A contaminação por nitrato pode causar a chamada metaemoglobinemia (síndrome de bebê azul), que acontece em crianças de até três meses de idade (PEREIRA, 2004).

Um método que vem sendo utilizado na remoção de nitrogênio de águas é a adsorção, que consiste na operação de transferência de uma substância (adsorbato) que está em fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (DIAS, 2013). A adsorção têm sido citada em pesquisas científicas como um processo eficaz para remover amônia do meio aquoso (HIGARASHI, KUNZ, MATTEI, 2008).

Adsorventes são sólidos porosos cujas características superficiais e texturais induzem diretamente o desempenho cinético e de equilíbrio de adsorção. Quanto maior a área superficial do adsorvente sua capacidade de adsorção aumenta, pois permite um maior contato das moléculas do adsorbato com os sítios ativos do adsorvente. O tamanho dos poros determina a entrada das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente (SALES, 2015). Existem diversos tipos de adsorventes, os mais comumente encontrados são o carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, zeólita (aluminossilicato cristalino), vermiculita, bentonita e polímeros sintéticos (DIAS, 2013).

O presente trabalho tem como principal objetivo propor um meio de aproveitar resíduos industriais para sintetizar zeólitas e empregar o material obtido como adsorvente de nitrogênio inorgânico presente em meio aquoso.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

O objetivo geral deste trabalho é a aplicação de resíduos industriais na síntese de materiais com propriedades adsorventes visando a remoção de nitrogênio inorgânico de águas.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Para um melhor planejamento das atividades, o objetivo geral é segmentado em dois objetivos específicos, os quais são:

- I) Utilização dos resíduos em processos de síntese de baixo custo visando a obtenção de materiais com propriedades adsorptivas;
- II) Aplicação dos materiais sintetizados em sistema batelada para remoção de nitrogênio inorgânico de águas através da adsorção.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica do presente trabalho está estruturada de forma a abranger inicialmente a questão da problemática, ou seja, o descarte de resíduos sólidos e a contaminação das águas por nitrogênio. Posteriormente, são abordados aspectos quanto à tecnologia proposta, a adsorção. Dentro da adsorção, são apresentados os conceitos, além de uma revisão sobre a síntese de materiais adsorventes, com ênfase nas zeólitas.

#### 3.1 RESÍDUOS SÓLIDOS INDUSTRIAIS

Ao pensar em resíduos sólidos logo se imagina o lixo doméstico, ou aquele resíduo comercial e industrial em estado sólido, no entanto, o conceito de resíduos sólidos vai muito além (BARROS, 2013).

Resíduos sólidos são gerados em inúmeras atividades humanas. Abrangem uma grande variedade de materiais, que incluem restos de comida, componentes eletrônicos, garrafas, papelão, galhos de árvore, entulhos de construção, papel, sacos plásticos, lâmpadas queimadas, lodos de estações de tratamento de água e de tratamento de esgoto, pneus, remédios vencidos, materiais radioativos, sucata de metal, produtos químicos perigosos, trapos, entre outros (SOUTO; POVINELI, 2013). Estes resíduos, quando destinados incorretamente, são as formas mais comuns de contaminação do solo (BOHN, 2003).

A Lei nº 12.305/12 que dispõe sobre a Política Nacional de Resíduos Sólidos, define resíduos sólidos como sendo todo aquele material, substância, objeto ou bem descartado decorrente de atividades humanas em sociedade, cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder, nos estados sólido ou semissólido, bem como gases contidos em recipientes e líquidos cujas particularidades tornem inviável o seu lançamento na rede pública de esgotos ou em corpos de água, ou exijam para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis em face da melhor tecnologia disponível.

A Norma Brasileira 10.004/2004 classifica os resíduos sólidos quanto a sua periculosidade em duas classes: Perigosos (Classe I) e Não-perigosos (Classe II), sendo esta última subdividida em outras duas: Classe IIA (Não-Inertes) e Classe IIB (Inertes). Ou então, a classificação se dá quanto a sua origem, dividindo-se em: resíduos domiciliares; resíduos de limpeza urbana; resíduos sólidos urbanos; resíduos de estabelecimentos comerciais e

prestadores de serviço; resíduos dos serviços públicos de saneamento básico; resíduos industriais; resíduos de serviços de saúde; resíduos de construção civil; resíduos agropecuários; resíduos de serviços de transporte e resíduos de mineração.

Até pouco tempo, todos esses resíduos eram dispostos a céu aberto, nos conhecidos “lixões”, causando inúmeros problemas. Com a crescente preocupação dos reais impactos, o aumento na consciência ambiental e a possibilidade de reaproveitamento de alguns destes, passou a se pensar em medidas de gerenciamento de resíduos sólidos. O descarte dos resíduos só deve ser efetuado após se obter conhecimento de todas as suas características e classificação, e assim, empregar a tecnologia pertinente para tal (SOUTO; POVINELI, 2013).

Resíduos sólidos industriais são todos aqueles oriundos de atividades industriais e que se encontrem nos estados sólido, semi sólido, gasoso - quando contido, e líquido - cujas características inviabilize o seu lançamento na rede pública de esgoto ou em corpos de água, ou demandem para isso soluções técnicas ou economicamente inviáveis perante a melhor tecnologia disponível. Incluem-se ainda os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição (CONAMA 313/2002). Estes diferem uns dos outros, mas é muito mais homogêneo que os resíduos sólidos urbanos (RSU) e tem uma composição geralmente bem definida (SOUTO; POVINELI, 2013).

Processos industriais podem ser elaborados para facilitar a separação desses resíduos, que por vezes são reaproveitados na mesma fábrica ou entregues para terceiros. Como o setor industrial é capaz de segregar o resíduo por processo, a reciclagem é muito mais eficiente do que nas residências (SOUTO; POVINELI, 2013).

O acondicionamento de resíduos sólidos se dá quanto à sua periculosidade e estados físicos. Para isso, precisam ser locais próximos da fonte geradora e recomenda-se uma coleta interna em local sinalizado, com frequência previamente definida e divulgada em programas internos de prevenção ao risco e emergências na indústria. A coleta dos resíduos sólidos industriais só pode ser feita por empresas licenciadas, obedecendo a requisitos pré-estabelecidos a fim de evitar riscos, visto que o transporte destes se dá por vias rodoviárias (BARROS, 2013).

### 3.1.1 Lodos de estações de tratamento de efluentes (ETE's)

O lançamento dos efluentes “*in natura*” em corpos hídricos acarreta influência direta no ambiente aquático, comprometendo suas características físicas, químicas e biológicas. Esse impacto é principalmente devido ao incremento na oferta de matéria orgânica, causando o desequilíbrio das interações estabelecidas no ecossistema aquático. Diante disso, um dos principais objetivos do tratamento das águas residuárias é remover a matéria orgânica presente (BATISTA, 2015). Neste processo ocorre a produção de um resíduo sólido ou semissólido, rico em matéria orgânica, nutrientes e potencialmente poluidor, denominado lodo. O lodo consiste, portanto, em um subproduto das estações de tratamento de efluentes (MESSIAS, 2010).

Segundo Jordão e Pessôa (2011) entre os resíduos do processo de tratamento de efluentes, o lodo se destaca, não só pelos grandes volumes gerados e por seu potencial de poluição, mas também como pela complexidade de seu tratamento e custos advindos de seu manejo adequado.

A disposição final do lodo pode ser realizada por diferentes métodos, sendo que a escolha deste deve considerar a classificação dos resíduos, que por sua vez depende de suas características físicas, químicas e biológicas. Geralmente, o lodo gerado nas estações de tratamento de efluentes (ETE's) é disposto em aterros sanitários, utilizado como biorremediador do solo ou então incinerado, além disso ainda é possível o uso benéfico deste como, por exemplo, a reciclagem agrícola (BATISTA, 2015).

Faccini (2012) utilizou resíduos da indústria de celulose visando atribuir um uso mais nobre para os mesmos, desejando um gerenciamento ambiental mais adequado e que fosse, economicamente vantajoso. Dentre os resíduos utilizados estão a serragem, o resíduo do digestor e o lodo da ETE, que foram submetidos a condições de pirólise. O processo de pirólise foi desenvolvido para o resíduo do digestor, e posteriormente aplicado para as demais biomassas, a fim de avaliar o potencial de todos os resíduos para a produção de bio-óleos. Cromatografias gasosas foram utilizadas para análise qualitativa e semiquantitativa dos bio-óleos produzidos. Produtos de importância industrial, como fenóis, foram identificados como componentes majoritários nos bio-óleos da serragem e do resíduo do digestor, indicando seu uso potencial como fontes destas matérias-primas para a indústria. Além disso, a semelhança química observada nos bio-óleos obtidos abre perspectivas para a pirólise conjunta destas biomassas. O lodo, pelo fato de receber as mais variadas contribuições dos efluentes setoriais de toda a fábrica de celulose, inclui uma vasta diversidade de produtos químicos, o que resulta

na produção de um bio-óleo mais complexo, que compreende além de fenóis, compostos nitrogenados, cetonas, alcoóis, hidrocarbonetos cíclicos e alifáticos, bem como hidrocarbonetos policíclicos aromáticos PAHs (do inglês polycyclic aromatic hydrocarbons, PAH). Um composto detectado através da cromatografia no bio-óleo do lodo foi identificado como naftaleno, e embora ele esteja presente em pequena proporção em relação ao número total de picos identificados (6%), bem como em relação ao total da área cromatográfica (3%), a presença do mesmo levanta preocupações a possíveis impactos ambientais e na saúde humana, devido ao seu potencial carcinogênico.

Pereira e Garcia (2016) analisaram os efeitos da aplicação em escala real de lodo de estação de tratamento de efluentes da indústria alimentícia em uma área de latossolo cultivado com eucalipto (*Eucalyptus* sp.), assim como avaliaram a compatibilidade do lodo com a disposição no solo. Durante o estudo os autores observaram que não houve diferença entre as áreas receptoras de lodo e as testemunhas quanto às substâncias orgânicas potencialmente tóxicas. Foi verificada uma tendência ao aumento da concentração dos constituintes inorgânicos (Al, Ba, B, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn) no solo receptor de lodo em relação ao solo testemunha, não sendo esse aumento estatisticamente significativo. Algumas substâncias identificadas no lodo podem apresentar efeito cumulativo no solo, por isso é necessário monitoramento periódico das áreas receptoras do resíduo.

Barros e Oliveira (2012) realizaram experimentos de recuperação de alumínio de lodos, tanto de ETA's como de ETE's, que consistiu na extração do sulfato de alumínio da amostra através de tratamento ácido. Para isso, amostras de lodo foram colocadas em estufa, visando à remoção da água presente na amostra. Logo após, as amostras foram submetidas a 200°C para eliminar a matéria orgânica presente. Após a volatilização da matéria orgânica, adicionou-se ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado até pH 2-3, formando os nitratos solúveis. Após o tratamento ácido, as amostras foram filtradas e a fração líquida foi tratada com hidróxido de sódio (NaOH) sob agitação magnética até pH 12-13. As amostras foram então filtradas, separando-se a fração sólida e obtendo o alumínio em solução ( $\text{Al}_3^+$ ). Após obtenção do alumínio na forma ionizada, gotejou-se ácido sulfúrico concentrado até obter pH próximo a 7, assim precipitando o sulfato de alumínio. Logo depois o precipitado foi lavado várias vezes com água deionizada e seco na estufa a 105 °C, obtendo assim o sulfato de alumínio.

### 3.1.2 Cinzas da queima de madeira em caldeiras

As cinzas são resíduos gerados em caldeiras, resultantes da combustão de cavacos, de carvão mineral ou outra matéria carbonácea. A composição das cinzas podem variar de acordo com a matéria prima utilizada e com os parâmetros do processo de incineração, como a temperatura, o tempo de incineração e a porcentagem de umidade do material incinerado, caracterizando-se assim como um material de composição e morfologia heterogêneas (CACURO; WALDMAN, 2015).

Dentre os usos mais populares das cinzas têm-se a aplicação na construção civil, como alternativa para substituição da areia, por tratar-se de um resíduo com baixo valor agregado e grande quantidade de sílica. A cinza apresenta aplicação também na agricultura, como corretor de pH do solo, para melhorar a capacidade de retenção da água em virtude do aumento da microporosidade do solo (CACURO; WALDMAN, 2015), melhorar a produção e a qualidade das culturas, devido os nutrientes fornecidos para fertilização, ou seja, as cinzas mostram-se como uma alternativa viável para sua disposição e, eventualmente a redução de gastos com fertilizantes. Por fim, têm-se a disposição em aterros, que apesar de ainda consistir em uma prática comum, atualmente os elevados custos com transporte e disposição vem alterando de forma significativa as equações financeiras de seu uso. (LEITE, 2012).

Vaske (2012) realizou estudos quanto a viabilidade de aplicação das cinzas coletadas em filtro multiciclone, tendo em vista sua incorporação ao concreto. Primeiramente, o autor realizou a caracterização das cinzas com ensaios físicos, químicos, mineralógicos, microestrutural e de impacto ambiental, onde os resultados obtidos indicaram seu uso como filler em concreto. Em um segundo momento, foi realizado um estudo estatístico com o teor de CaO e o diâmetro médio e a partir disso concluiu-se que estas variáveis ocorrem de forma constante ao longo do processo de produção. Posteriormente, o autor estudou os efeitos da incorporação de cinzas com teores de adição de 0%, 15%, 30% e 45%, nos ensaios de temperatura de hidratação do cimento em pasta, nos ensaios de resistência à compressão e absorção por capilaridade, e o aspecto econômico em concretos com relação agregados secos/cimento de 6,0, 7,5 e 9,0. Como resultado, Vaske concluiu que as cinzas provenientes da queima de lenha de eucalipto podem ser adicionadas ao concreto, com efeito principal de filler, na fração mássica de 15% e relação agregados secos/cimento de 7,5, trazendo benefícios econômicos, técnicos e ambientais.

Visando utilizar uma matéria prima de baixo custo, Pethö (2014) empregou cinzas de madeira como fonte de carbonatos ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , entre outros) para empregar na absorção de  $\text{CO}_2$  de biogás produzido de fonte renovável. A autora utilizou soluções de carbonatos totais e solúveis oriundos de soluções de cinzas em água, através de experimentos laboratoriais e de simulação empregando como base o carbonato de cálcio equivalente (CCE). A partir disso, empregou uma célula de absorção capaz de reter  $\text{CO}_2$  no solvente, à temperatura e pressão ambientes. Os carbonatos solúveis extraídos das cinzas de madeira com 5,3% de CCE, apresentaram capacidade de absorver em torno 0,77 g de  $\text{CO}_2$  para 100 g de cinza, em condições ambientes. As cinzas com 89,74% de CCE, foram capazes de absorver, em média, 12,6 g de  $\text{CO}_2$  por 100 g de cinzas de madeira, nas mesmas condições que os anteriores. A partir de simulação de uma coluna de pratos, equivalente a uma coluna de pratos tipo chicana, Pethö (2014) concluiu que o resíduo utilizado tem um potencial solvente para a absorção de  $\text{CO}_2$ .

Borlini et al. (2005), realizaram estudo de caracterização das cinzas oriundas da combustão de lenha predominantemente de eucalipto, objetivando sua incorporação na massa de cerâmica vermelha processada, utilizada para fabricação de tijolos. Foram realizados ensaios de fluorescência de raios X, difração de raios X, distribuição de tamanho de partícula, análise térmica, porosimetria de mercúrio e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que as cinzas da lenha de madeiras são constituídas principalmente por Ca, Si, Mg, K e S, sendo que os percentuais de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram de, 16,9% e 2,7% respectivamente. Os autores concluíram que quando a cinza for adicionada em argila, o teor relativamente elevado de óxidos alcalinos e alcalino-terrosos pode contribuir para redução da porosidade de queima através da formação de fase líquida.

## 3.2 QUALIDADE DAS ÁGUAS

Conhecer o ciclo hidrológico é importante, pois se trata de um ciclo fechado globalmente, ou seja, toda água disponível no planeta permanece constante. No entanto, a distribuição espacial e temporal da água no planeta varia, principalmente quanto à fração de água doce superficial que forma lagos naturais e rios (SILVA; CALHEIROS, 2014). Todas as águas sejam elas, superficiais ou subterrâneas, são recursos dependentes e estão inclusas nos estudos de gestão dos recursos hídricos, em esfera municipal, estadual ou federal (BARISON, 2014).

Com o crescente desenvolvimento econômico, criam-se novas demandas e com isso o consumo de água também aumenta (SOUZA, 2011). Inúmeras abordagens tratam a gestão da água e a restrição dos recursos hídricos, sendo assim, a escassez aponta conflitos sociais nas próximas décadas. Entre estes conflitos, estão os interesses concorrentes em relação ao uso da água que incluem quantidade e qualidade e a analogia com geração de energia, irrigação, indústria e demanda doméstica (RICHTER; JACOBI, 2018). Desta forma, é cada vez mais evidente a necessidade de criar alternativas para o planejamento e gestão dos recursos hídricos, a fim de garantir a oferta de água para a atual e futuras gerações (SOUZA, 2011).

A qualidade da água é um conceito relativo ao uso que se destina, seja este para balneabilidade, consumo humano, irrigação, transporte, manutenção da vida aquática, entre outros. Para cada um dos usos existe um padrão de qualidade especificado pela legislação. Estes padrões variam para cada tipo de uso preponderante, sendo assim, os padrões de potabilidade são diferentes dos de balneabilidade, que por sua vez, são diferentes aos estabelecidos para a água de irrigação ou destinada ao uso industrial (SOUZA et al., 2014).

### 3.2.1 Excesso de nitrogênio

O deterioramento da qualidade dos corpos d'água é devido à poluição, causada pelo lançamento de esgotos domésticos e industriais no meio ambiente sem o devido tratamento. O nitrogênio está presente em toda a atmosfera e consiste num dos principais nutrientes para o crescimento biológico, ou seja, o desenvolvimento de vários microrganismos depende da disponibilidade deste elemento no meio (SPERLING, 1996).

As formas mais comuns do nitrogênio presentes em efluentes são as proteínas, os aminoácidos e a uréia, que por ação de microrganismos nos tratamentos biológicos, são

rapidamente transformados em nitrogênio amoniacal. Sendo este apresentado na forma de íon amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) ou amônia livre dissolvida ( $\text{NH}_3$ ), dependendo se o pH do meio estiver ácido ou básico, respectivamente (SPERLING, 1996).

O nitrogênio como todo nutriente, pode acarretar problema de eutrofização nos corpos receptores de estações de tratamento que não consigam remover ou, ao menos, diminuir a quantidade desse elemento. Eutrofização é o nome que se dá à produção descontrolada e em excesso de plantas aquáticas como, macrófitas e algas, tendo como problemas o surgimento de cianobactérias (potencialmente tóxicas), o acúmulo de nutrientes e o crescimento de plantas aquáticas, reduzindo a disponibilidade de oxigênio no meio (BARRETO *et al.*, 2013).

Segundo Pelisser (2001), o nitrogênio pode ser encontrado no meio ambiente na forma de compostos orgânicos e inorgânicos. Os inorgânicos equivalem a  $\text{NH}_4^+$  (amônia),  $\text{NO}_3^-$  (nitrato),  $\text{NO}_2^-$  (nitrito), e na forma orgânica a aminoácidos, aminoaçúcares, purinas e pirimidinas. O  $\text{N}_2$  disponível na atmosfera só pode ser utilizado por algumas dezenas de bactérias, que habitam o solo e a água e que são capazes de fixar o  $\text{N}_2$  reduzindo-o a  $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$  que por sua vez é utilizado por outras bactérias, plantas e animais.

O nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) e nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) são oriundos da decomposição biológica da matéria orgânica nitrogenada. A emissão de resíduos contendo elevadas concentrações de compostos nitrogenados nos corpos de água causa múltiplos efeitos adversos, como eutrofização, toxicidade à biota e consumo de oxigênio dissolvido (OD) das águas naturais na etapa de oxidação biológica (BARBOSA *et al.*, 2016)

### 3.3 LEGISLAÇÃO REFERENTE

#### 3.3.1 Resíduos sólidos

A Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010, dispõe sobre seus princípios, objetivos e instrumentos, assim como sobre as diretrizes relativas à gestão integrada e ao gerenciamento de resíduos sólidos, incluídos os perigosos, às responsabilidades dos geradores e do poder público e aos instrumentos econômicos aplicáveis.

A PNRS caracteriza um agregado de ações desempenhadas, de modo direto ou indireto, nas etapas de coleta, transporte, transbordo tratamento e destinação final ambientalmente correta dos resíduos sólidos (BARROS, 2013).

Segundo a Lei 12.305/2010, dentre os principais objetivos da PNRS, estão: proteção da saúde pública e da qualidade ambiental; não geração, redução, reutilização, reciclagem e tratamento dos resíduos sólidos, bem como disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos; estimular à adoção de padrões sustentáveis de produção e consumo de bens e serviços; promover a adoção, desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias limpas como forma de minimizar impactos ambientais; incentivar a indústria da reciclagem, tendo em vista fomentar o uso de matérias-primas e insumos derivados de materiais recicláveis e reciclados; e também, a gestão integrada de resíduos sólidos. Esta ainda padroniza os conceitos de “destinação final ambientalmente adequada dos resíduos” e “disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos”. De acordo com a lei, só se pode considerar um resíduo como sendo um rejeito, depois que todas as formas de reutilizá-lo, tratá-lo ou regenerá-lo se esgotaram, não havendo assim alternativa para o mesmo a não ser a disposição ambientalmente adequada (POVINELI; SOUTO, 2013).

A Resolução CONAMA 313/2002, dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais, que consiste no conjunto de informações sobre a geração, características, armazenamento, transporte, tratamento, reutilização, reciclagem, recuperação e disposição final dos resíduos sólidos gerados pelas indústrias do país. De acordo com a resolução, é papel da indústria registrar mensalmente e manter na unidade industrial os dados de geração e destinação dos resíduos gerados, inseridos em um inventário. Nesta resolução também consta um passo-a-passo de como deve ser realizado o preenchimento do formulário com os dados da respectiva indústria, onde deve incluir-se o nome do responsável, o tipo de processo desenvolvido por esta, as etapas de produção, as informações do resíduos gerados - tipo de resíduo, forma de armazenamento, estado físico, quantidade em toneladas por ano e o local em que se encontra (latitude, longitude)-, se há tratamento, reciclagem, reutilização ou destinação final fora da indústria. Deve-se informar o destino, com coordenadas geográficas, razão social do destinatário e quantidade, caso haja mais de um destinatário esses dados devem ser informados para cada um.

### **3.3.2 Recursos hídricos**

No que se refere a recursos hídricos no Brasil, tem-se a Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH) decretada pela Lei nº 9.433/97, que dispõe sobre uma série de objetivos, fundamentos, diretrizes gerais e instrumentos para a implantação da gestão de recursos hídricos

no Brasil. Popularmente conhecida como Lei das Águas, objetiva assegurar à atual e futuras gerações, disponibilidade de água em quantidade e qualidade necessárias (MACHADO; KNAPIK; BITENCOURT, 2019). A PNRH tem como base os seguintes fundamentos: a água é um bem de domínio público; um recurso natural limitado, dotado de valor econômico; em situações de escassez, o uso prioritário dos recursos hídricos é o consumo humano e a dessedentação de animais; a gestão dos recursos hídricos deve sempre proporcionar o uso múltiplo das águas; a gestão dos recursos hídricos deve ser descentralizada e contar com a participação do Poder Público, dos usuários e das comunidades.

Outra referência importante em âmbito nacional a respeito de águas superficiais é a CONAMA 357/2005, que “dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.” Águas doces, salobras ou salinas são classificadas de acordo com a sua qualidade, divididos em cinco grupos: Classe Especial, Classe I, Classe II, Classe III e Classe IV. Cada uma dessas classes têm padrões de qualidade a serem exigidos.

A Resolução CONAMA 430/2011, “dispõe sobre condições, parâmetros, padrões e diretrizes para gestão do lançamento de efluentes em corpos de água receptores, alterando parcialmente e complementando a CONAMA 357/2005”. A resolução estabelece que os responsáveis pelas fontes poluidoras dos recursos hídricos devem realizar o automonitoramento para controle e acompanhamento periódico dos efluentes lançados nos corpos receptores, com base em amostragem representativa dos mesmos. Critérios e procedimentos para a execução e averiguação do automonitoramento de efluentes e avaliação da qualidade do corpo receptor devem ser determinados pelo órgão ambiental competente.

A Resolução do Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA) 355/2017 dispõe sobre critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul e estabelece parâmetros de emissões de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), Sólidos Suspensos Totais (SST), Fósforo Total, Nitrogênio Amoniacal e Coliformes Termotolerantes conforme a vazão. Na Tabela 1 constam os padrões (limite máximo permitido) de nitrogênio amoniacal total em águas e efluentes, presentes nas resoluções nacionais e estaduais, para corpos hídricos de acordo com sua classe e faixa de pH.

**Tabela 1** – Padrões de nitrogênio amoniacal total para águas e efluentes.

<b>Tipo de Água</b>	<b>Classe</b>	<b>Limite de Nitrogênio Amoniacal Total (mg N-NH<sub>3</sub>/L)</b>
<b>Água Doce</b>	I e II	3,7 para pH ≤ 7,5
		2,0 para 7,5 < pH ≤ 8,0
		1,0 para 8,0 < pH ≤ 8,5
		0,5 para pH > 8,5
	III	13,3 para pH ≤ 7,5
		5,6 para 7,5 < pH ≤ 8,0
<b>Águas Salinas</b>	I	0,40
	II	0,70
<b>Águas Salobras</b>	I	0,40
	II	0,70
<b>Efluentes</b>	-	20,0

Fonte: Elaborado pela autora.

### 3.4 ADSORÇÃO

A adsorção é a operação onde se realiza a transferência de massa de um soluto dissolvido em uma fase fluida, para uma interface adsorvente (PERRY, 2008). Adsorção é um processo de separação no qual alguns componentes da fase fluida são transferidos para a superfície de um sólido adsorvente. O material adsorvido é denominado de adsorbato, e o material, sobre o qual o soluto é depositado, é chamado de adsorvente (McCABE; SMITH; HARRIOTT, 2005).

É adequado distinguir os dois tipos de adsorção: a adsorção física, ou fisissorção e a adsorção química, ou quimissorção. Se entre o adsorbato e a superfície do adsorvente atuar majoritariamente as forças de Van der Waals, a adsorção é chamada física. Neste caso as

moléculas de adsorbato encontram-se fraca ou brandamente ligadas à superfície do adsorvente (TAVARES, 2007). Já quando ocorre a reação química das moléculas adsorvidas com a superfície, é denominado de adsorção química. Esse exemplo de adsorção geralmente não continua além da formação de uma única camada sobre a superfície do adsorvente e trata-se de um processo irreversível (TAVARES, 2007).

### 3.4.1 Materiais adsorventes

Existem diferentes tipos de adsorventes como por exemplo, carvão ativado, sílica gel, alumina ativada, vermiculita, bentonita, polímeros sintéticos e zeólita (DIAS, 2013). Neste trabalho é dado ênfase às zeólitas, que merecem atenção por serem de fácil obtenção, através da mineração extrativa ou através de rotas sintéticas de baixo custo, com uso de baixas temperaturas e viabilizando a utilização de fontes alternativas de silício e alumínio na sua composição (CARDOSO, 2016).

Cardoso (2016), relacionou estudos encontrados na literatura onde a técnica da adsorção é utilizada na remoção de íon amônio de águas (avaliando somente efluentes sintéticos: sal de amônio diluído em água deionizada). Os adsorventes utilizados foram bentonita tratada, carvão ativado, zeólitas naturais e sintéticas, entre outros. Os resultados obtidos para CTC (Capacidade de Troca Catiônica) mostraram que a zeólita sintetizada do tipo Na-A (LTA) obteve o melhor desempenho, removendo 2,46 meq  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ , e o pior resultado foi a da Bentonita tratada ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), removendo apenas 0,17 meq  $\text{NH}_4^+ \cdot \text{g}^{-1}$ .

Zeólitas são aluminossilicatos hidratados cristalinos, cujo arranjo estrutural é formado pela combinação tridimensional de tetraedros de  $\text{AlO}_4$  e  $\text{SiO}_4$ , unidos entre si através de átomos de oxigênio (COSTA, 2012). As zeólitas naturais têm origem vulcânica, oriundas da reação das cinzas expelidas por vulcões com a água alcalina de lagos. Já as zeólitas sintéticas são obtidas em laboratório por reações de cristalização que contenham os elementos necessários para formação da estrutura desejada. A união das unidades tetraédricas básicas ( $\text{TO}_4$ , onde T= Si ou Al) das zeólitas ocorre de diversas maneiras, gerando estruturas tridimensionais diversificadas, que possuem cavidades, ou poros, com diferentes dimensões (CARDOSO, 2016).

Existem diversos processos industriais em que as zeólitas vem sendo empregadas atualmente, sobretudo nas áreas de adsorção, catálise e troca iônica. Na adsorção, o processo é baseado no princípio de peneiras moleculares, onde as zeólitas são empregadas na separação de moléculas, a partir dos tamanhos de poros, como exemplo, a retirada da água do gás natural,

separação de parafinas lineares e ramificadas, como adsorvente de contaminantes ambientais como  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  e extensamente utilizada em processos de purificação que dependem da seletividade para moléculas polares como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , entre outros. Na catálise, as zeólitas são utilizadas em processos de isomerização de parafinas, craqueamento e hidrocraqueamento catalítico, isso tudo devido ao seu caráter ácido, sua alta estabilidade térmica e química. Sua elevada área específica, sua seletividade de forma e a possibilidade de inclusão de metais ativos, as fazem vastamente utilizadas como suportes de catalisadores. Na troca iônica, as mesmas são aplicadas para diminuir a dureza de água e para purificação de efluentes industriais, inclusive para capturar íons radioativos de efluentes de plantas nucleares e eliminação de amônio. Encontra-se aplicação de aluminossilicatos também em detergentes para substituir os polifosfatos causadores da eutrofização. Outras aplicações para as zeólitas são na área de alimentação, como suplementos de rações animais; na agricultura para condicionamento de solos; na indústria de alta tecnologia sendo utilizado para disposição ordenadas de partículas possuindo propriedades eletrônicas, óticas e magnéticas para matrizes de micro cristais (MELO, 2017). Na sequência são descritas metodologias de síntese de zeólitas aplicadas em estudos de pesquisa.

### 3.5 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

Os métodos de síntese de zeólitas estão subdivididos no presente texto em duas classes, os métodos realizados em meio aquosos, classicamente denominados “hidrotérmicos”, e os métodos onde a fase diluente é inserida de outras formas e que são denominados aqui de “tipo gel”.

#### 3.5.1 Método hidrotérmico

Zeólitas, assim como outros materiais similares, geralmente são preparados por síntese hidrotérmica, por ser o mais semelhante ao processo natural de formação de zeólitas, que consiste no aquecimento de uma mistura reacional aquosa sob pressão autógena. Este método consiste basicamente na transformação de uma mistura de compostos de silício e de alumínio, cátions alcalinos ou moléculas orgânicas e água, em um aluminossilicato cristalino microporoso, a partir de uma solução supersaturada (COSTA, 2012).

Segundo Ferret (2004), a relação Si/Al da matéria prima é um fator relevante na formação de zeólitas pelo método hidrotérmico, pois consiste em um fator determinante no tipo de zeólitas formadas. De acordo com a autora, a zeólita tipo A, muito empregada em processos de adsorção por apresentar altos valores de CTC (capacidade de troca catiônica), é favorecida com o emprego de razão molar Si/Al de 1:1 no meio reacional.

Os meios reacionais empregados são basicamente, alcalinos (pH 10 a 14) na forma de hidróxidos inorgânicos (Na e K, principalmente) ou orgânicos (hidróxido de tetrapropilamônio - TPAOH) e salinos (pH de 3 a 7), na forma de fluoretos, cloretos. O meio reacional, usando (OH<sup>-</sup>) influencia principalmente a cristalinidade de certas zeólitas positivamente, isto é, o aumento do pH mostra um aumento na taxa de cristalização. O (OH<sup>-</sup>) é um agente mineralizador poderoso, pois promove a dissolução dos reagentes, colocando-os e os mantendo em solução (aumenta a concentração), e assim, possibilitando a supersaturação, condição necessária para a formação de zeólitas (FERRET, 2004)

Para que o processo hidrotérmico ocorra, pressão e temperatura devem ser levadas em consideração. Segundo Ferret (2004) o processo hidrotérmico pode se dividir em outros dois, ou seja, o processo hidrotérmico aberto (pressão atmosférica e temperatura de ebulição da água) e o processo hidrotérmico fechado, onde há o aumento da temperatura e pressão, respectivamente. Para aumentar a temperatura de reação, é necessária a pressurização do sistema. Assim, para obter a reação com temperaturas acima de 100°C o sistema é considerado fechado então aplica-se pressão suficiente (pressão autógena) para aumentar a temperatura de ebulição da solução aquosa até a temperatura desejada para o teste de zeolitização. Um estudo foi realizado utilizando o sistema fechado para a zeolitização a temperaturas em que não haveria necessidade disso, a fim de estudar a influência da pressão. Neste estudo, foram realizados testes em sistema aberto e fechado (0,43 MPa) para as temperaturas de 50°C e 100°C, e não observou-se diferenças nos produtos obtidos e nem no tempo de reação para determinada conversão (FERRET, 2004).

Os tempos de reação investigados para a zeolitização variam de horas a semanas. Estudos que apresentam os mecanismos de zeolitização, assim como as concentrações de Si, Al e M<sup>+</sup> (onde, M= Na, K...) em solução, geralmente tem contagem de tempo em horas. Já as pesquisas realizadas para a identificação da zeolitização e que visam conhecer as transformações das estruturas zeolíticas formadas, geralmente acompanham as reações ao longo de semanas, ou seja, tem tempo de reação variando de um dia a até duas semanas (FERRET, 2004).

Na síntese de zeólitas puras é crescente a prática do uso de sementes, já que frequentemente, em mesmas condições operacionais é possível obter duas zeólitas diferentes. No intuito de favorecer a cristalização de uma delas em relação à outra, é corriqueiro colocarem-se sementes (poucas gramas já bastam) da que se deseja (FERRET, 2004).

### 3.5.2 Métodos tipo Gel

Um método de síntese de zeólitas que vem sendo estudada nos últimos anos, é a chamada conversão de gel seco ou, como é mais conhecido (do termo em inglês), Dry Gel Conversion (DGC). O DGC pode ser dividido em dois grupos: O método de transporte fase de vapor (VPT), onde um gel de aluminossilicato de sódio úmido ou seco foi colocado em autoclave e refluído com uma mistura de vapor de água e aminas a uma temperatura e pressão elevada ( Xu, et al., 1990 ). Pouco tempo depois, Rao e Matsutaka (1996) desenvolveram um método para a preparação de zeólitas, conhecido como conversão assistida de vapor (SAC), que ocorre através do contato apenas com água em fase vapor. Em ambos os métodos para a preparação de géis homogêneos, foi utilizado solventes (água e álcoois, por exemplo), que posteriormente foram evaporados. O sucesso das conversões de gel seco indica que solvente e pressão não são necessários durante a cristalização (PETKOWICZ, MIGNONI, SANTOS, 2018). Por se tratar de um método menos desenvolvido que o hidrotérmico, poucos estudos foram realizados até o momento, dificultando assim, a descrição mais detalhada do mesmo. Outra metodologia de síntese que pode ser classificada como “tipo gel” e que tem sido encontrada em alguns trabalhos, é o “sol-gel”. O termo “sol-gel” é usado para descrever uma ampla classe de processos em que uma fase sólida é formada a partir da geleificação de uma suspensão coloidal ou ‘sol’” (ROCHA, 2009). Neste processo, os compostos de partida (precursores) utilizados na preparação de um colóide consistem em sais inorgânicos em solução aquosa ou alcóxidos. Se o monômero do precursor conseguir fazer mais de duas ligações, não existe limite para o tamanho da molécula a ser formada pela sua polimerização (ROCHA, 2009). Para remover o solvente utiliza-se secagem em uma placa quente e posteriormente a remoção final dos resíduos orgânicos do gel seco, bem como a cristalização de fases desejadas, é realizada aplicando-se a calcinação. É necessário o controle de alguns fatores, como: taxa de geleificação, natureza do solvente, temperatura e pH usados no processo, os quais estão relacionados com a natureza química dos reagentes empregados (SILVA, 2016). Vale ressaltar que um gel é um

sistema dinâmico, apesar da sua estrutura rígida, a formação de ligações não para com a geleificação do sistema (ROCHA, 2009).

### 3.6 REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL DE EFLUENTES POR ADSORÇÃO

Higarashi, Kunz e Mattei (2008), utilizaram zeólitas naturais, em diferentes granulometrias, como adsorvente de nitrogênio amoniacal, para efluentes de suinícolas sintéticos e reais. Os autores puderam observar que quanto menor a granulometria, mais nitrogênio amoniacal era adsorvido.

Silva (2015), utilizou como adsorvente carvão ativado, a parte aérea da *Typha sp.* (uma macrófita aquática) e a rizoma (raízes) da mesma, para adsorver  $\text{NH}_4$  em diferentes concentrações (80, 160, 250 e 350 mg/L). Em pequenas concentrações a macrófita (parte aérea e raízes) não se mostrou eficiente, ocasionando ainda um aumento de nitrogênio amoniacal na amostra, no entanto para concentrações maiores, obteve-se uma remoção de 6% e o carvão ativado teve remoção quase constante (14%) em todas as concentrações estudadas.

Prado *et al.* (2017) utilizaram o lodo de ETE de esgoto sanitário, após processo térmico, como uma possibilidade de adsorvente de nitrogênio amoniacal, pois são águas residuárias com elevados teores de nitrogênio amoniacal, compostos estes que podem apresentar características tóxicas e, assim, prejudiciais aos sistemas biológicos e corpos receptores como águas superficiais e solos. O lodo tratado termicamente (pirolisado) e o lodo após adição de cal (caleado) foram submetidos aos testes de adsorção. A capacidade de adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  calculada para o lodo pirolisado a 600 °C apresentou 0,81 mg/g, sendo superior àquelas obtidas para o carvão ativado (0,77 mg/g) e o lodo caleado (0,22 mg/g).

Marcondes (2018), avaliou a remoção de nitrogênio amoniacal ( $\text{N-NH}_4^+$ ) e nitrato ( $\text{N-NO}_3^-$ ) a partir da adsorção em zeólitas. O desempenho na adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$  foi comparado entre três amostras de zeólitas, a saber, zeólita clinoptilolita, zeólita modificada com NaCl (Na-clinoptilolita) e zeólita modificada por surfactante (ZSM). O método consistiu em analisar a influência da concentração inicial de poluente, massa de zeólita e pH do meio, bem como para obter as condições ótimas de tratamento. Na adsorção de  $\text{N-NH}_4^+$  pela zeólita Na-clinoptilolita, 2 horas foram suficientes para atingir-se o equilíbrio, já para a remoção de  $\text{N-NO}_3^-$ , 6 horas foram necessárias utilizando a ZSM. Foram realizados ainda, ensaios em filtros de laboratório para avaliar a influência da concentração inicial na remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  e  $\text{N-NO}_3^-$ . Com a zeólita Natural, a remoção de  $\text{N-NH}_4^+$  chegou a 97% para todas as concentrações

testadas. O máximo de remoção de N-NO<sub>3</sub><sup>-</sup> com a ZSM foi de 50%, para a menor concentração testada.

### 3.7 OUTROS MÉTODOS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

Vanin (2018) avaliou a descontaminação das águas de corpos hídricos do município de Caxias do Sul por compostos nitrogenados, através da determinação de nitrogênio amoniacal, nitratos e nitrito, frente à resolução CONAMA n° 357/05. Foram testados dois sistemas diferentes de separação de membranas para tratar e separar os íons nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), nitrito (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) e amônia (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>): a osmose inversa (OI) e a eletrodialise (ED). Soluções sintéticas contendo os íons de interesse foram utilizadas em ambos os processos, separadamente. Em seguida, uma amostra real, proveniente de um arroio de Caxias do Sul, foi testada com o sistema de OI para analisar a sua eficiência de remoção dos íons supracitados. Os resultados dos ensaios de ED e OI, para as soluções sintéticas foram de um percentual de remoção acima de 90%. Para a amostra real de água, os resultados da OI demonstraram uma eficiência de remoção acima de 90% para nitritos e amônia, e de 20% para os nitratos. A autora concluiu então, que ambas as técnicas foram efetivas para remoção de nitrogenados das soluções e amostra real testadas.

Bastos (2011) utilizou o processo de *air stripping* para remover amônia do lixiviado produzido na Central de Tratamento de Resíduos Vila Velha (CTRUVV). Analisou a influência da variação de pH e da vazão de ar sobre a resposta do processo. Além disso, abordou a relação entre as remoções de alcalinidade total e nitrogênio amoniacal, bem como a formação de espuma. Os resultados apresentaram eficiências de remoção de amônia 56%, 72% e 83% para as vazões de ar 2 NL.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, 5 NL.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> e 10 NL.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup>, respectivamente. Com as variações do pH natural da amostra, pH 10, pH 11, e pH 12, obteve-se uma diferença média de 6%, entre os ensaios, sendo que a maior eficiência média foi de 75% para pH 12. Portanto, concluiu-se que a taxa de vazão de 5 NL.L<sup>-1</sup>.min<sup>-1</sup> foi a mais adequada para remoção de amônia em lixiviado e a aplicação do pH inicial igual a 10 apresentou ser a mais vantajosa, que para pH 11 e pH 12.

## 4 METODOLOGIA

Os itens a seguir descrevem as etapas de síntese de materiais e posteriormente, os testes de adsorção de nitrogênio inorgânico de águas.

### 4.1 UTILIZAÇÃO DOS RESÍDUOS NA SÍNTESE DE ZEÓLITAS

#### *Coleta e caracterização dos resíduos*

Foram avaliados dois resíduos, que serviriam como fontes de Si e Al para síntese da zeólita: (1º) o lodo obtido ao final da etapa de flotação da Estação de Tratamento de Efluentes (ETE), servindo como fonte de Al devido à adição de coagulante sulfato de alumínio ao efluente, e (2º) as cinzas de cavaco, queimados em caldeira industrial do mesmo frigorífico, servindo como fonte de Si.

Realizou-se também a coleta de efluente, na saída da etapa de flotação, antes de ir para o tratamento secundário. Todo o procedimento de coleta desta amostra foi realizado seguindo o descrito na NBR 9898 (ABNT, 1987).

Todo o procedimento de coleta e armazenagem de amostras de lodo e cinzas, foi realizado seguindo o descrito na NBR 10007 (ABNT, 2004). Para a coleta, foram realizadas visitas à uma empresa de carnes localizada na região noroeste do estado do RS. A coleta de lodo foi realizada utilizando-se um caneco coletor de aço inox e frascos devidamente limpos para armazenamento, conforme mostra a Figura 1 (a) e (b). A coleta de cinzas da caldeira foi feita com auxílio de pá e frascos igualmente limpos. Pelo fato de as análises envolverem somente determinação de Al e não de conteúdo orgânico e microbiológico, as amostras não necessitaram de acondicionamento em refrigeração.

**Figura 1** – (a) Vista superior do tanque que recebe o lodo da etapa de flotação (b) coleta com auxílio de caneco coletor.



(a)

(b)

Fonte: Elaborada pela autora

Posteriormente a etapa de coleta, realizou-se a caracterização dos resíduos visando a determinação do conteúdo de Al. Quanto ao procedimento, utilizou-se a metodologia de análise adaptada do SNLCS (EMBRAPA, 1997) que consiste na titulação de  $\text{Al}^{3+}$  por NaOH com indicador de fenolftaleína. Para a mesma, utilizou-se 2,5 mL de lodo seco (Fig. 2a), acrescentou-se 50 mL de KCl em solução 1 M, agitou-se por 30 min (Fig. 2b) e deixou-se em repouso por 15 a 18 horas para decantação (Fig. 2c). Após pipetou-se 25 mL do sobrenadante (Fig. 2d), adicionou-se 3 gotas de fenolftaleína (1%) no extrato obtido e titulou-se com solução de NaOH 0,0125 M (Fig. 2e) até ocorrer a mudança da cor inicial, para rosa claro (persistente por 10 segundos), como mostra a Figura 2. Já o teor de Si contido nas cinzas foi estimado por revisão realizada na bibliografia disponível, considerando a mesma madeira utilizada, ou seja, o eucalipto.

**Figura 2** – (a) Volume de lodo seco (b) Lodo com adição de KCl, sob agitação (c) Repouso da mistura após agitação (d) Solução antes da Titulação (e) Solução após a titulação.



Fonte: Elaborada pela autora.

### ***Experimentos de síntese de materiais adsorventes***

O método adotado para a síntese consistiu basicamente na mistura de dois diferentes resíduos (um como fonte de Si e outro como fonte de Al), seguida da mistura com NaOH, e finalmente o emprego de altas temperaturas e pressões à mistura, procedimento este que baseia-se no método hidrotérmico conforme consta na revisão da literatura descrita. Desta forma, as misturas de resíduos foram as seguintes:

- (I) *Lodo seco + cinzas + NaOH em solução;*
- (II) *Lodo calcinado + cinzas + NaOH em solução;*
- (III) *Sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) + cinzas + NaOH em solução;*
- (IV) *Sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) + cinzas + NaOH seco;*

Percebe-se que nos resíduos das sínteses I e II o lodo é a fonte de alumínio, devido a adição de sulfato de alumínio ( $(Al_2(SO_4)_3)$ ) como coagulante na etapa de floculação. A diferença está no emprego da calcinação, de forma a avaliar a influência da presença de material orgânico na síntese. Já nas sínteses III e IV o lodo foi substituído pelo reagente sulfato de alumínio ( $(Al_2(SO_4)_3)$ ), devido a problemas técnicos enfrentados no decorrer do processo utilizando-se o lodo da empresa.

Para determinação das quantidades de Si e Al a serem utilizadas nas sínteses, tomou-se como base as seguintes informações:

1. De acordo com estudo realizado por Borlini et al. (2005) onde foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios-X, cada 100 g de cinzas de eucalipto contém 5 mols de Si e 1 mol de Al. Sendo assim, tendo como base 100 g de cinzas, necessita-se da adição de 4 mols de Al para que se obtenha uma relação molar 1:1 no meio reacional. Esta quantidade de Al será obtida através da adição do lodo.
2. Através da determinação do conteúdo de  $Al^{3+}$  realizada no presente estudo, determinou-se que o lodo seco contém 0,07 mol de Al/L de lodo seco e que a concentração mássica de Al no lodo é  $C_{Al, lodo\ seco} = 1888,6 \text{ mg } Al^{3+}/L \text{ lodo seco}$ .
3. A relação estequiométrica entre Si e Al mais adotada na síntese de zeólitas tipo NaA, selecionada como material objetivo deste estudo, é 1:1, conforme descrito na revisão bibliográfica.

Na sequência estão descritos os procedimentos de síntese empregando cada uma das misturas.

#### *Síntese I) Lodo seco + cinza + NaOH em solução*

Inicialmente, realizou-se o cálculo para determinação da quantidade de lodo a ser utilizada para obter a razão molar Si/Al desejada na mistura. Como 100 g de cinzas contém 5 mol de Si e 1 mol de Al, precisa-se de mais 4 mols de Al obtidos a partir do lodo, como mostrado a seguir:

$$\begin{aligned} 0,07 \text{ mol de Al} &\rightarrow 1 \text{ L de lodo} \\ 4 \text{ mol de Al} &\rightarrow x \text{ L de lodo} \\ x &= 54,14 \text{ L de lodo em } 100 \text{ g de cinzas} \end{aligned}$$

De forma a obter a quantidade de lodo em unidades de massa, deve-se realizar a transformação utilizando a densidade do lodo. Desta forma, mediu-se 0,1 L de lodo e fez-se a medida deste volume em balança analítica, resultando em 60,1519 g de lodo seco, o que equivale a uma densidade de 601,51 g lodo seco/L. Assim, 54,14 L de lodo equivalem a 34370,79 g de lodo seco.

Somando-se a massa de lodo seco obtida com os 100 g de cinzas tem-se a massa total da mistura reacional:

$$34370,79 \text{ g de lodo seco} + 100 \text{ g de cinzas} = 34470,79 \text{ g de mistura}$$

Como deseja-se obter somente 50 g de mistura (lodo+cinzas), para as cinzas tem-se:

$$34470,79 \text{ g de mistura} \rightarrow 100 \text{ g de cinzas}$$

$$50 \text{ g de mistura} \rightarrow x \text{ g de cinzas}$$

$$x = 0,1450 \text{ g de cinzas}$$

Finalmente, para completar 50 g de mistura, deve-se adicionar 49,85 g de lodo seco.

Assim, para a síntese I, pesou-se 49,85 g de lodo seco (em estufa por 24 h a 120°C) e 0,1450 g de cinzas separadamente, diluiu-se os mesmos em 150 mL de solução de NaOH 4 mol/L, misturou-se as porções dissolvidas até obter a homogeneidade; colocou-se a mistura em frasco Schott de 500 mL e posteriormente foi transferido para a estufa (24 h a 100°C). Após este período, desligou-se a estufa e deixou-se esfriar por aproximadamente 8 h. Em seguida, o material resultante foi acondicionado em um kit filtração (funil de büchner, kitassato e bomba de vácuo) e realizada a lavagem, repetidas vezes, a fim de chegar a pH próximo a 9. Por fim, retirou-se o sólido com espátula e deixou secar em estufa a 90°C por 24 h. Como o lodo não foi calcinado, no momento em que foi aquecido a 100°C na estufa a pressão autógena gerada pela síntese hidrotérmica foi superior a suportada pelo reator ocorrendo vazamento da substância pela tampa do reator, sendo assim, devido ao risco de rachaduras do reator e de acidentes, optou-se por não repetir-se esta síntese.

#### *Síntese II) Lodo calcinado + cinza + NaOH em solução*

O processo de síntese II, aplicando-se lodo calcinado, foi adotado considerando-se que a empresa geradora dos resíduos possui uma caldeira que atinge 700°C, que poderia ser

utilizada para queima do lodo e posterior aplicação do mesmo na síntese do adsorvente. Desta forma, empregou-se em laboratório a calcinação do lodo em mufla a 700°C, servindo como fonte de Al para a síntese.

De forma a obter a densidade do lodo calcinado, mediu-se 0,1 L de lodo calcinado em uma proveta e pesou-se este volume em balança analítica, resultando em 9,3718 g, o que equivale a uma densidade de 937,18 g lodo calcinado/L.

Ainda, para obter a relação mássica de lodo seco por lodo calcinado, pesou-se 35,862 g de lodo seco e calcinou-se por 4 h em mufla a 700°C, obtendo 6,8998 g de lodo calcinado.

Com os valores determinados, fez-se o seguinte cálculo:

$$\frac{35,862 \text{ g lodo seco}}{6,8998 \text{ g lodo calcinado}} \times \frac{1888,6 \text{ mg Al}}{1 \text{ L lodo seco}} \times \frac{1 \text{ L lodo seco}}{601,519 \text{ g lodo seco}} \times \frac{937,18 \text{ g lodo calcinado}}{1 \text{ L lodo calcinado}}$$

$$= 15294,93 \frac{\text{mg Al}}{\text{L lodo calcinado}} = 15,29 \frac{\text{g Al}}{\text{L lodo calcinado}}$$

Utilizando a massa molar do Al, de 26,98 g/mol, obtém-se 0,5667 mol Al/ L de lodo calcinado.

Para obter a relação molar de 1:1 para Si/Al na mistura reacional, é necessário adicionar 4 mol Al (para cada 100 g de cinzas). Para obter o volume de lodo, realizou-se o cálculo conforme segue:

$$0,5667 \text{ mol Al} \rightarrow 1 \text{ L lodo calcinado}$$

$$4 \text{ mol Al} \rightarrow x \text{ L lodo calcinado}$$

$$x = 7,058 \text{ L de lodo calcinado em } 100 \text{ g de cinzas}$$

De forma a converter o volume para massa, utiliza-se a densidade do lodo calcinado já determinada:

$$7,058 \text{ L lodo calcinado} \times 937,18 \frac{\text{g}}{\text{L lodo calcinado}} = 6614,99 \text{ g lodo calcinado}$$

Portanto, tem-se a relação de 6614,99 g de lodo calcinado para cada 100 g de cinzas.

Somando-se a massa de lodo calcinado com os 100 g de cinzas tem-se a massa total da mistura reacional, que equivale a 6714,99 g de mistura.

Como deseja-se obter somente 50 g de mistura (lodo+cinzas), para as cinzas tem-se:

$$6714,99 \text{ g de mistura} \rightarrow 100 \text{ g de cinzas}$$

$$50 \text{ g de mistura} \rightarrow x \text{ g de cinzas}$$

$$x = 0,75 \text{ g de cinzas}$$

Finalmente, para completar 50 g de mistura, deve-se adicionar 49,25 g de lodo calcinado.

Devido ao fato de não ter-se a massa necessária para a realização da síntese, reduziu-se proporcionalmente todos os materiais utilizados. Assim, pesou-se 40,04 g de lodo calcinado, 0,61 g de cinzas e diluiu-se os mesmos em 138 mL de solução de NaOH 4 mol/L, misturando-se as porções até obter a homogeneidade. Após, colocou-se a mistura em frasco Schott de 500 mL e, posteriormente a mistura foi transferida para a estufa (24 h a 100°C). Após este período, desligou-se a estufa e deixou esfriar por aproximadamente 8 h. Em seguida o material resultante foi acondicionado em um kit filtração (funil de büchner, kitassato e bomba de vácuo) e realizada a lavagem repetidas vezes, a fim de chegar a pH próximo a 9. Por fim, retirou-se o sólido com espátula e deixou-se secar em estufa a 90°C por 24 h.

### *Síntese III) Sulfato de Alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ) + cinza + NaOH em solução*

Para a determinação da quantidade de sulfato de alumínio e cinzas a serem utilizadas na síntese III, foram considerados que a relação molar Si:Al contidas em 100 g de cinzas equivalem a 0,2812 mol de Si e 0,052961 mol de Al, para obter a relação molar 1:1 realizou-se os seguintes cálculos:

$$0,2812 \text{ mol de Si} \rightarrow 100 \text{ g de cinzas}$$

$$1 \text{ mol de Si} \rightarrow x \text{ g de cinzas}$$

$$x = 355,62 \text{ g de cinzas}$$

Com a quantidade de cinzas determinadas, deseja-se obter quantos mols de Al tem-se nas 355,62 g de cinzas, conforme cálculos que seguem:

$$100 \text{ g de cinza} \rightarrow 0,052961 \text{ mol Al}$$

$$355,62 \text{ g de cinzas} \rightarrow x \text{ mol Al}$$

$$x = 0,188 \text{ mol Al}$$

Assim, para completar 1 mol de Al, precisa-se de 0,812 mol de Al vindo do reagente ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Sabe-se que a massa molar do ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) é 666,17 g contendo 2 mols de Al, então para obter relação molar 1:1, aplicou-se a seguinte equação:

$$\begin{aligned} 2 \text{ mol Al} &\rightarrow 666,17 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \\ 0,812 \text{ mol Al} &\rightarrow x \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \\ x &= 270,46 \text{ g Al}_2(\text{SO}_4)_3 \end{aligned}$$

Logo, somando a massa de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  com a massa de cinzas, tem-se a massa total da mistura reacional, que equivale a 626,085 g de mistura.

Como deseja-se obter 50 g de mistura ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  + cinzas), para as cinzas tem-se:

$$\begin{aligned} 626,085 \text{ g de mistura} &\rightarrow 355,62 \text{ g cinzas} \\ 50 \text{ g de mistura} &\rightarrow x \text{ g de cinzas} \\ x &= 28,25 \text{ g de cinzas} \end{aligned}$$

Finalmente, para completar 50 g de mistura, deve-se adicionar 21,75 g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Com as quantidades determinadas, pesou-se 21,75 g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e 28,25 g de cinzas separadamente, diluiu-se os mesmos em 150 mL de solução de NaOH 4 mol/L, misturou-se as porções dissolvidas até obter a homogeneidade; colocou-se a mistura em frasco Schott de 500 mL e posteriormente foi transferido para a estufa (24h a 100°C). Após este período, desligou-se a estufa e deixou esfriar por aproximadamente 8 h, em seguida o material resultante foi acondicionado em um kit filtração (funil de büchner, kitassato e bomba de vácuo) e realizada a lavagem, repetidas vezes, a fim de chegar a pH próximo a 9. Por fim, retirou-se o sólido com espátula e deixou secar em estufa a 90°C por 24 h.

#### *Síntese IV) Sulfato de Alumínio ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ) + cinza + NaOH seco*

Para a mistura da síntese IV, considerou-se as mesmas massas de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e cinzas utilizadas na síntese III, adicionando-se somente a mistura a massa molar do NaOH (40 g). Obtendo-se assim, 666,08 g de mistura.

Como deseja-se obter 50 g de mistura ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  + cinzas + NaOH), para as cinzas tem-se:

*666,08 g de mistura → 355,62 g cinzas*

*50 g de mistura → x g de cinzas*

*x = 26,70 g de cinzas*

Já para o  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , tem-se:

*666,08 g de mistura → 270,46g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$*

*50 g de mistura → x g  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$*

*x = 20,302g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$*

Finalmente, para completar 50 g de mistura, deve-se adicionar 3,003 g de NaOH.

Com as quantidades determinadas, pesou-se 20,302 g de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , 26,70 g de cinzas e 3,003 g de NaOH seco separadamente. Em um frasco Scott foi adicionado todos os resíduos e misturado por 20 min até atingir a homogeneidade, posteriormente transferido para estufa a 120°C por 6 h. Após a reação o material resultante foi acondicionado em um kit filtração (funil de büchner, kitassato e bomba de vácuo) e realizada a lavagem, repetidas vezes, a fim de chegar a pH próximo a 9. Por fim, retirou-se o sólido com espátula e deixou secar em estufa a 90°C por 24 h.

#### 4.2 APLICAÇÃO DOS MATERIAIS OBTIDOS NA ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO

Para a realização dos testes de adsorção foram necessários os seguintes equipamentos: incubadora shaker refrigerada com agitação orbital, centrífuga, bomba de vácuo para a filtração e destilador de nitrogênio.

Os testes de adsorção foram realizados da seguinte forma: 0,5 g do material sintetizado e previamente seco (100°C por 24 horas) foi inserido em um erlenmeyer contendo 40 mL de uma solução aquosa preparada de sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ) nas concentrações de 150, 300 e 600 mg/L e a mistura foi então submetida à agitação (30 rpm) por 24 horas (Figura 3.a). A solução sintética de sulfato de amônio (solução estoque, de 600 mg/L) foi preparada através da secagem do reagente, seguida da pesagem em balança analítica e posterior diluição em balão volumétrico.

A quantidade de material sintetizado, o volume de solução e o tempo de adsorção foram definidos tendo como base valores comumente utilizados em pesquisas de adsorção com zeólitas (ROZIC et al, 2000; SALTALI, SARI, AYDIN, 2007; ALSHAMERI et al, 2014)

Embora os valores encontrados em pesquisas relatem tempos de adsorção que variam de 0,5 até 8 horas, no presente estudo foi adotado um tempo de 24 h, pois deve-se considerar que cada par adsorvente-adsorvato possui sua cinética de adsorção, garantindo assim que a condição de equilíbrio fosse atingida.

Após o procedimento de adsorção, a solução foi centrifugada por 2 min e 1200 rpm (Figura 3.b), filtrada à vácuo em papel filtro comum de 18  $\mu\text{m}$  (Figura 3.c) e encaminhada para análise do conteúdo de nitrogênio inorgânico. A análise foi realizada utilizando-se a metodologia de Semi-Micro-Kjeldahl de ALPHA Standart Methods (4500-N), que envolve a etapa de destilação (Figura 4.a) e posterior titulação volumétrica (Figura 4.b). As soluções iniciais de 150, 300 e 600 mg/L foram preparadas e posteriormente analisadas pelo mesmo método, para determinação da concentração inicial exata.

A quantidade removida de N inorgânico pelo material, representada por  $q_e$ , foi calculada considerando-se a diferença na concentração da solução inicial e da solução final (equação 23). Todo o procedimento, que incluiu a adsorção, centrifugação, filtração e posterior análise, foi realizado em duplicata.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{M} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:  $C_0$  = Concentração inicial da solução, em mg/L;

$C_e$  = Concentração final da solução, em mg/L;

$V$  = Volume solução (utilizou-se 0,04 L);

$M$  = Massa do material sintetizado (utilizou-se 0,5 g).

**Figura 3** – (a) Ensaio de adsorção, (b) centrifugação e (c) filtração a vácuo.



(a)



(b)



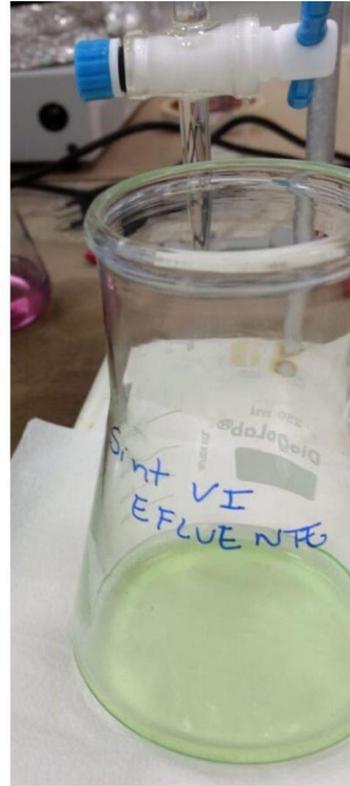
(c)

Fonte: Elaborado pela autora.

**Figura 4** – (a) Destilação de nitrogênio inorgânico e (b) titulação volumétrica.



(a)



(b)

Fonte: Elaborada pela autora.

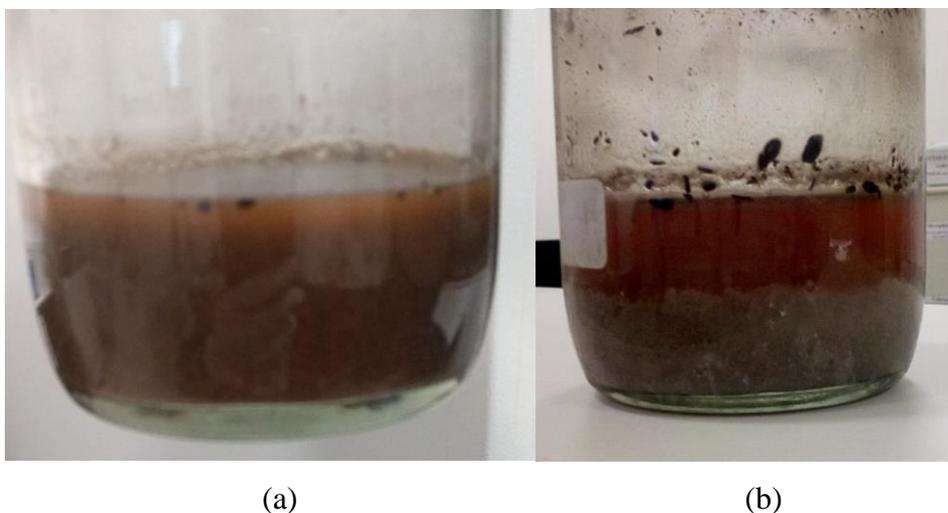
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os itens na sequência visam mostrar os resultados obtidos nas sínteses realizadas e nos experimentos de adsorção de nitrogênio inorgânico, com efluente sintético e real. Foram elaboradas tabelas com as concentrações iniciais e finais de sulfato de amônio  $((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)$ , com os respectivos percentuais de remoção e quantidade adsorvida ( $q_e$ ) de para cada um dos materiais sintetizados.

### 5.1 SÍNTESE DE ZEÓLITAS

A Figura 5 (a e b) demonstra o aspecto final do produto das sínteses hidrotérmicas II e III e a Figura 5 (c) demonstra o aspecto final do produto da síntese IV (dry-gel). Como percebe-se na síntese IV não há a adição de solvente.

**Figura 5** – (a) Método hidrotérmico com lodo calcinado, (b) Método hidrotérmico com  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  e (c) Método dry-gel.





(c)

Fonte: Elaborada pela autora.

## 5.2 ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO

As soluções iniciais do efluente sintético utilizadas nos ensaios de adsorção, passaram por um processo de determinação da sua concentração corrigida de nitrogênio inorgânico, como mostra a Tabela 2.

**Tabela 2** – Concentrações corrigidas de nitrogênio inorgânico das soluções iniciais, antes da adsorção.

Soluções iniciais (mg/L)	Concentração corrigida (mg/L)
150	158,06
300	299,18
600	557,34

Fonte: Elaborada pela autora.

Após o emprego dos resíduos na síntese e obtenção dos materiais, os mesmos foram aplicados nos experimentos de adsorção em sistema batelada. A Tabela 3 mostra as concentrações iniciais e finais de nitrogênio inorgânico (mg/L), a quantidade adsorvida (mg/g) e o percentual de remoção (%), para cada um dos materiais sintetizados após processo de adsorção.

A fim de melhor classificarmos os resultados obtidos nas análises, decidiu-se por padronizar um erro máximo permitido de 10%, portanto valores com erros superiores a esses foram desconsiderados (valores que não constam na tabela 3).

**Tabela 3** – Concentração inicial ( $C_0$ ) final ( $C_e$ ), quantidade adsorvida de nitrogênio inorgânico ( $q_e$ ) e percentual de remoção utilizando efluente sintético, para cada material sintetizado.

	$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	Percentual de Remoção (%)
<b>Síntese II</b>	158,06	90,65 ± 1,19	5,0	42,65
	299,18	227,29 ± 5,67	5,75	24,03
	557,34	486,22 ± 0,42	5,69	12,76
<b>Síntese III</b>	158,06	97,37 ± 1,47	4,85	38,40
	299,18	-	-	-
	557,34	395,99 ± 0,07	12,9	28,95
<b>Síntese IV</b>	158,06	105,21 ± 11,13	4,23	33,44
	299,18	214,83 ± 14,07	6,75	28,19
	557,34	-	-	-

Fonte: Elaborada pela autora.

A síntese III resultou maior valor de quantidade adsorvida (12,9 mg/g), resultado este esperado pois nesta síntese utilizou-se um reagente analítico como fonte de Al, o qual apresenta alto teor de Al em comparação com o lodo; além disso, na síntese IV o método aplicado foi o dry-gel, que devido a falta de um solvente dificulta a solubilização, cristalização e interação entre os reagentes. Outro fator que deve-se considerar é o tempo de reação, já que na sínteses hidrotérmicas o tempo de reação foi de 24 h, na dry-gel este tempo foi de apenas 6 h. Outra comparação que pode ser feita é em relação aos valores encontrados em outros estudos utilizando resíduos, que alcançaram quantidades adsorvidas inferiores aos obtidos neste trabalho. Como exemplo, pode-se citar o trabalho de Prado et al. (2017) onde foi utilizado o lodo de ETA pirolisado a 600°C e obteve remoção de 0,81 mg/g, enquanto para a síntese II, onde utilizou-se um resíduo similar, obteve-se 5,48 mg/g, destacando a dificuldade em empregar resíduos na obtenção de materiais com alta capacidade de adsorção.

Apesar da síntese II ter apresentado maior percentual de remoção (42,65 %), deve-se comparar valores dentro das mesmas concentrações. Sendo assim, o valor ficou próximo ao obtido na síntese III (38,40 %), para 158,06 mg/L. Já na concentração de 557,34 mg/L o valor para síntese III foi o maior obtido (28,95 %), corroborando com o maior valor de  $q_e$  encontrado

com este material.

Com o intuito de investigar o potencial de remoção de nitrogênio inorgânico em amostras reais, realizou-se coleta do efluente, oriundo do mesmo local em que os resíduos utilizados nas sínteses foram coletados, ou seja, um frigorífico da região próxima de Cerro Largo - RS.

**Tabela 4** – Concentração inicial ( $C_0$ ) final ( $C_e$ ), quantidade adsorvida de nitrogênio inorgânico ( $q_e$ ) e percentual de remoção utilizando efluente real, para cada material sintetizado.

	$C_0$ (mg/L)	$C_e$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g)	Percentual de Remoção (%)
<b>Síntese II</b>	127,82	109,55 ± 0,63	1,46	14,29
<b>Síntese III</b>	127,82	99,96 ± 1,96	2,23	21,80
<b>Síntese IV</b>	127,82	102,69 ± 1,47	2,01	19,66

Fonte: Elaborada pela autora.

Os resultados encontrados mostram que o percentual de remoção foi inferior no efluente real comparado com o efluente sintético. Acredita-se que a presença de outros íons como por exemplo  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  ocasiona uma competição com os íons de  $NH_4^+$ , reduzindo a capacidade de adsorção ( $q_e$ ) observada. Além da presença dos cátions que podem competir fortemente com a carga negativa da superfície da zeólita, as outras espécies em solução também desfavorecem o processo de transferência de massa no meio, criando resistências ao movimento das espécies. Este resultado tem fundamental importância na aplicação dos resíduos em processos reais, uma vez que indicam que os materiais sintetizados poderiam ser melhor aplicados na adsorção de nitrogênio inorgânico na etapa de polimento de efluentes (tratamento terciário ao invés do secundário), evitando que se aplique ao efluente contendo alta concentração de outros contaminantes.

## 6 CONCLUSÕES

Apesar dos baixos valores de remoção apresentados com o uso dos materiais sintetizados, os resultados indicam que os mesmos podem ser avaliados como precursores de adsorventes a serem utilizados pela empresa geradora, uma vez que houve redução na concentração do nitrogênio inorgânico do efluente associado com a destinação mais útil aos resíduos. No entanto destaca-se que há a necessidade de analisar outros parâmetros de síntese, como tempo, temperatura, razão molar, entre outros, além de realizar uma avaliação técnica e econômica de forma a concluir a respeito da aplicabilidade deste processo.

O produto da síntese II (lodo calcinado + cinza + NaOH solução) apesar de não ter apresentado o maior valor de quantidade adsorvida, apresentou potencial para aplicação na remoção de nitrogênio de efluentes através da adsorção (1,46 mg/g) e consequente aproveitamento de resíduos.

O fato de a empresa geradora dos resíduos possuir uma caldeira abre a possibilidade do emprego da síntese II, obtendo o lodo calcinado para aplicação na síntese dos materiais.

Os resultados de concentração final do efluente (de 99,96 a 109,95 mg/L) indicam que o emprego da adsorção, com os materiais sintetizados no presente trabalho, para remoção de nitrogênio inorgânico é provavelmente mais adequada para o polimento final do efluente, pois não foi possível atingir os parâmetros de concentração final no efluente previstos na legislação vigente (20 mg/L).

Como sugestões para trabalhos futuros, alguns fatores podem ser considerados como por exemplo: realizar a calcinação do lodo em rampa, para evitar possíveis acidentes, visto que o lodo utilizado neste trabalho possui matéria orgânica inflamável; avaliar o emprego de temperaturas de calcinação superiores a 700°C, pois em alguns casos houve formação de uma massa cerâmica nos cadinhos, o que pode vir a impossibilitar a sua utilização em caldeiras; pode-se realizar o processo de zeolitização com o lodo 'in natura' reduzindo assim o consumo de água na síntese hidrotérmica; construir isotermas de adsorção; realizar a síntese I em reator especial para altas pressões.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Norma Brasileira nº. 10004, Classificação de Resíduos, NBR 10004, Rio de Janeiro - RJ, 2004.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Norma Brasileira nº. 10007, Amostragem de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro - RJ, 2004.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas, Norma Brasileira nº. 9898, Preservação e técnicas de amostragem de afluentes líquidos e corpos receptores - Procedimento, Rio de Janeiro - RJ, 1987.

ALSHAMERI, A.; YAN, C.; AL-ANI, Y.; DAWOOD, A. S.; IBRAHIM, A.; ZHOU, C.; et al. **An Investigation into the Adsorption Removal of Ammonium by Salt Activated Chinese (Hulaodu) Natural Zeolite: Kinetics, Isotherms and Thermodynamics.** J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2014,45, 554-564.

APHA/AWWA/WEF. EATON, A.D (2017). *et al.* **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.** 23<sup>a</sup> ed. Washington: American Public Health Association. 1546 p.

ASSIS, Patrícia A. **Adsorção de Metais Pesados em Solução Aquosa e em Drenagem Ácida de Mina Utilizando Bagaço de cana-de-açúcar Modificado Quimicamente.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Universidade Federal de Ouro Preto. Ouro Preto - MG, 2012.

BARBOSA, Izabela M. *et al.* **Remoção de Matéria Orgânica e Nitrogênio em Biorreator com Membranas Submersas Operando em Condições de Nitrificação e Desnitrificação Simultânea.** Rev. Ambient. Água vol. 11 n. 2 Taubaté, 2016. Acesso em: Junho de 2019.

BARISON, Marcelo R. **Capítulo 5- Águas Subterrâneas. Ciências Ambientais para engenharia,** Elsevier Editora Ltda, 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9788535277395000052>. Acesso em: junho de 2019.

BARRETO, Luciano V. et al. **Eutrofização em Rios Brasileiros. Centro Científico Conhecer** - Goiânia, v.9, N.16; p. 2165. Disponível em: <http://www.conhecer.org.br/enciclop/2013a/biologicas/EUTROFIZACAO.pdf>. Acesso em: Maio de 2019.

BARROS, Regina M. **Capítulo 6 - Resíduos Sólidos.** Editor(s): Rafael Silva Capaz, Luiz Augusto Horta Nogueira, Ciências Ambientais para Engenharia, Elsevier Editora Ltda., 2015, p. 157-191. Disponível em: (<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9788535277395000064>). Acesso em Junho de 2019.

BARROS, Samir S., OLIVEIRA, Rafael M. S. de. **Recuperação do Alumínio Utilizado na Estação de Tratamento de Água 6 (ETA 6) de Palmas-TO.** 8º Seminário de Iniciação Científica, Universidade Federal do Tocantins, Palmas - TO, 2012.

BASTOS, Felipe A. **Estudo da remoção de Nitrogênio Amoniacal por processo de arraste com ar (*air stripping*) em lixiviado de um Aterro Sanitário.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória – ES, 2011.

BATISTA, Lucilene F. **Lodos Gerados nas Estações de Tratamento de Esgotos no Distrito Federal: Um Estudo de sua Aptidão para o Condicionamento, Utilização e Disposição Final.** Dissertação (Mestrado Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos) – Departamento em Engenharia Civil e Ambiental da Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, Brasília, 2015.

BOHN, Carlos H. **Modelo de Gerenciamento de Resíduos Industriais Sólidos.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003. Acesso em: Junho, 2019.

BORLINI, M. C. *et al.* **Cinza da Lenha para Aplicação em Cerâmica Vermelha.** Parte I: Características da Cinza. Rev. Cerâmica 51, p. 192-196, 2005.

BRASIL. Política Nacional de Recursos Hídricos, Lei Federal 9433, 08.01.97, que institui a Política e o Sistema Nacional de Recursos Hídricos, in: Política Nacional de Recursos Hídricos, 2a edição, Secretaria Nacional de Recursos Hídricos, Brasília, D. F., 1999.

BRASIL. Política Nacional de Resíduos Sólidos, Lei 12.305. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 2 ago. 2010. Disponível em: [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2007-2010/.../lei/112305.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/.../lei/112305.htm). Acesso em: Junho de 2019.

BRASIL. Resolução CONAMA 357, de 17 de março de 2005. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para seu enquadramento, bem como estabelece condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: [www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res25705.pdf](http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res25705.pdf). Acesso em: Junho de 2019.

BRASIL. Resolução nº 313, de 29 de Outubro de 2002, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA; Dispõe sobre o Inventário Nacional de Resíduos Sólidos Industriais; publicada no Diário Oficial da União em 22/11/2002; Brasília, DF. Acesso em: Junho de 2019.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília, DF. Disponível em: [http://www.mma.gov.br/port/conama/legi\\_abre.cfm?codlegi=646](http://www.mma.gov.br/port/conama/legi_abre.cfm?codlegi=646). Acesso em: Setembro de 2019.

CACURO, Thiago A., WALDMAN, Walter R. **Cinzas da Queima de Biomassa: Aplicações e Potencialidades.** Rev. Virtual Quim., Vol 7, Nº 6, 2015. Disponível em: <http://rvq.sbgq.org.br/imagebank/pdf/v7n6a17.pdf>. Acesso em: Julho de 2019.

CARDOSO, Manuela G. **Bioaugmentação de Reatores Anaeróbico e Aeróbico e uso de Reator Nitrificante para Redução da Carga Orgânica e Nitrogenada.** Santa Maria-RS, 2012. Acesso em: Junho de 2019.

CARDOSO, Manuela G. **Estudo da Adsorção do Íon Amônio Utilizando Zeólitas Naturais e Sintetizadas a partir do Rejeito do Beneficiamento do Carvão.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre- RS, 2016.

CONSEMA. CONSELHO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. Resolução nº 355 de 19 de julho de 2017. Critérios e padrões de emissão de efluentes líquidos para as fontes geradoras que lancem seus efluentes em águas superficiais no Estado do Rio Grande do Sul.

COSTA, Tiago P. M. da. **Síntese da zeólita ZSM-12 com utilização de duas fontes de sílica.** 2012. 72 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2012. Acesso em: Junho de 2019.

DIAS, Natália C. **Adsorção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro Sanitário em Coluna de Leito Fixo com Vermiculita Expandida.** Curitiba, 2013. Disponível em: <https://acervodigital.ufpr.br/handle/1884/32115>. Acesso em: Maio de 2019.

EMBRAPA. Centro Nacional de Pesquisa de Solos (Rio de Janeiro, RJ). Manual de métodos de análise de solo / Centro Nacional de Pesquisa de Solos. – 2. ed. rev. atual. – Rio de Janeiro, 1997. 212p.

FACCINI, Candice S. **Obtenção de Bio-óleos por Pirólise de Resíduos da Indústria de Celulose e sua Caracterização por Cromatografia Gasosa.** Tese (Doutorado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS, 2012.

FERNANDES, Hana D. *et al.* **Reciclagem de Éter-Aminas, Utilizadas na Flotação de Minério de Ferro, por Meio de Adsorção.** Eng Sanit Ambient; v.24 n.2; p: 251-260. Ouro Preto, 2019. Acesso em: Maio de 2019.

FERRET, Lizete S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso.** Tese de doutorado. Doutor em Engenharia. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2004.

GOUVEIA, Nelson. **Resíduos Sólidos Urbanos: Impactos Socioambientais e Perspectiva de Manejo Sustentável com Inclusão Social.** Rio de Janeiro, 2012. Disponível em: <https://www.scielo.org/pdf/csc/2012.v17n6/1503-1510/pt>. Acesso em: Maio de 2019.

GREEN, M. D., PERRY, G. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8th ed., McGrawHill: New York, 2008; p 219.

HIGARASHI, Martha M., KUNZ, Airton, MATTEI, Rosemari M. **Aplicação de Adsorção para Remover Amônia de Efluentes Suinícolas Pré-Tratados.** Quim. Nova, Vol. 31, No. 5, 1156-1160, Concórdia, 2008. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422008000500043](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422008000500043). Acesso em: Maio de 2019.

JORDÃO, Eduardo P., PESSÔA, Constantino A. **Tratamento de Esgotos Domésticos**. 6ª edição, Rio de Janeiro: ABES, 2011.

LEITE, Regina M. **Interação Composto de Lodo de Esgoto e Cinzas de Biomassa no Desenvolvimento Inicial de Eucalipto**. Tese (Doutorado em Ciências Florestais) - Faculdade de Ciências Agrônômicas da Unesp, Botucatu – SP, 2012.

MACHADO, Enéas S., KNAPIK, Heloíse G., BITENCOURT, Camila de C. A. **Considerações sobre o Processo de Enquadramento de Corpos de Água**. Eng Sanit Ambient; v.24 n.2; p. 261-269. Curitiba – PR, 2019. Acesso em: Junho de 2019.

MARCONDES, Milena V. **Adsorção de Nitrogênio Amoniacal e Nitrato em Zeólita Natural e Modificada**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Sanitária e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Sanitária e Ambiental, área de concentração em Tratamento de Água de Abastecimento e Águas Residuárias, UNICENTRO, Irati, 2018. Acesso em: Agosto de 2019.

McCABE, W.L., SMITH, J. C., HARRIOTT, P. **Unit Operations of Chemical Engineering**. Índia: MacGraw-Hill, 2005. 1152 p. ISBN-13 978-0071247108.

MELO, James H. dos S. **Diferentes Rotas para Promoção de Mesoporosidade em Zeólita Y para Aplicação em Catálise**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre – RS, 2017. Acesso em: Setembro de 2019.

MESSIAS, Adriano S. **Caracterização Química do Lodo Gerado nas Estações de Tratamento de Esgoto - ETE'S da Cidade de Aracaju – SE**. Dissertação (Mestrado em Química) – Núcleo de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

MISSIAGGIA, Rita R. **Gestão de Resíduos Sólidos Industriais**. Dissertação (Mestrado em Administração) – Programa de Pós-Graduação em Administração, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2002. Acesso em: Junho de 2019.

NETA, Maria A. V. **Atlas de Saneamento Básico 2011: Manejo de Resíduos Sólidos**. Rio de Janeiro: IBGE. 2011. Disponível em: [https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv53096\\_cap9.pdf](https://biblioteca.ibge.gov.br/visualizacao/livros/liv53096_cap9.pdf). Acesso em: Maio de 2019.

PELISSER, Mires L. **Remoção Microbiológica de Nitrogênio de Águas Residuárias da Indústria Frigorífica**. Florianópolis-SC, 2001.

PENA, Eloisio Q. *et al.* **Caracterização dos Parâmetros de Porosidade de Concentrados de Minérios de Ferro pelo Método de Adsorção de Nitrogênio**. Tecnologia em Metalurgia e Materiais, São Paulo, v.4, n.4, p. 53-57, abr.-jun. 2008. Disponível em: <http://tecnologiammm.com.br/files/v4n4/v4n4a10.pdf>. Acesso em: Maio de 2019.

PEREIRA, Ana C.A., GARCIA, Marcelo L. **Efeitos da Disposição de Lodo de Estações de Tratamento de Efluentes (ETE) de Indústria Alimentícia no Solo: Estudo de Caso**. Eng Sanit Ambient, v.22 n.3, maio/jun 2017, p. 531-538.

PEREIRA, Régis S. **Identificação e Caracterização das Fontes de Poluição em Sistema Hídricos. Revista Eletrônica de Recursos Hídricos.** IPH-UFRGS. v. 1. n.1. p. 20-36.2004. Disponível em: <http://www.abrh.org.br/informacoes/rerh.pdf>. Acesso em: Maio 2019.

PETHÕ, Sandra L. **Uso de Suspensões de Cinzas de Madeira em Água no Processo de Absorção de CO<sub>2</sub>: Aplicação na Purificação do Biogás.** Tese (Doutorado em Engenharia) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química. São Paulo - SP, 2014.

PETKOWICZ, Diego I., MIGNONI, Marcelo L., SANTOS, João H. Z. dos. **Dry-gel process for zeolite synthesis: Some fundamental aspects.** Microporous and Mesoporous Materials. Elsevier Editora Ltda., 2019. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181118306462>. Acesso em: junho de 2019.

PRADO, Luciane L. do, *et al.* **Utilização de Lodo de Esgoto Termicamente Tratado como Adsorvente de Nitrogênio Amoniacal.** Congresso Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, Curitiba, 2017. Disponível em: <https://www.tratamentodeagua.com.br/wp-content/uploads/2018/10/II-486.pdf>. Acesso em: Agosto de 2019.

RAO, P. R. Hari P., MATSUTAKA, M.. **Dry-gel Conversion Technique for Synthesis of Zeolite BEA.** Chem. Commun. 12 (1996), p. 1441–1442.

RICHTER, Renato M., JACOBI, Pedro R. **Conflitos na Macrometrópole Paulista pela Perspectiva da Crise Hídrica.** Rev. Bras. Estud. Urbanos Reg., São Paulo, V.20, N.3, p 5 5 6 .556-569, Set-Dez. 2018. Acesso em: Junho de 2019.

ROCHA, Michele A. **Síntese e propriedades de nanomateriais baseados em hidróxido de níquel obtidos pelo método sol-gel. 2009.** Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009. doi:10.11606/D.46.2009.tde-16092009-094433. Acesso em: Junho de 2019.

ROZIC, M.; CERJAN-STEFANOVIC, S.; KURAJICA, S.; VANCINA, V.; HODZIC, E. **Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites.** Water Resolution, v. 34, p. 3675-3681, 2000.

SALES, Paula B. da P. **Desenvolvimento de adsorventes para remoção de benzotiofeno.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015. Acesso em: Junho de 2019.

SALTALI, K.; SARI, A.; AYDIN, M. **Removal of Ammonium Ion from Aqueous Solution by Natural Turkish (Yıldızeli) Zeolite for Environmental Quality.** J. Hazard. Mater. 2007, 141, 258-263.

SILVA, Benedito C. da, CALHEIROS, Herlane C. **Capítulo 4 – Águas Superficiais. Ciências Ambientais para Engenharia.** Elsevier Editora Ltda., 2015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9788535277395000040>. Acesso em: Junho de 2019.

SILVA, Naiana Pommerening da. **Utilização de Diferentes Materiais como Adsorvente na Remoção de Nitrogênio Amoniacal**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2015.

SOUTO, Gabriel D. B., POVINELLI, Jurandyr. **Capítulo 22 - Resíduos sólidos**. Editor(s): Maria do Carmo Calijuri, Davi Gasparini Fernandes Cunha, Engenharia Ambiental, Elsevier Editora Ltda., 2013, p 565-588. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9788535259544500228>). Acesso em: Junho de 2019.

SOUZA, João F. Sistema de Informações para Apoio ao Planejamento e Gestão de Recursos Hídricos. Dissertação (Magister Scientiae) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2011. Acesso em: Junho de 2019.

SOUZA, Juliana R. de. *et al.* **A Importância da Qualidade da Água e os seus Múltiplos Usos: Caso Rio Almada, Sul da Bahia, Brasil**. Revista Eletrônica do Prodeama, v.8, n.1, p. 26-45, abr. 2014, Fortaleza, Brasil, ISSN: 1982-5528. Disponível em: <http://www.revistarede.ufc.br/rede/article/view/217>. Acesso em: Setembro de 2019

SPERLING, Marcos V. **Introdução à Qualidade das Águas e ao Tratamento de Esgotos**. 2a. ed., Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 1996.

TAVARES, Jucelino K. **Remoção de Compostos BTEX de Soluções Aquosas por Adsorção**. Dissertação (Mestrado Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007. Acesso em: Junho de 2019.

VANIN, Ana P. **Remoção de Compostos Nitrogenados de Água Utilizando Processos de Separação por Membranas**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias da Universidade de Caxias do Sul, Caxias do Sul – RS, 2018.

VASKE, Nei R. **Estudo Preliminar da Viabilidade do Aproveitamento da Cinza Proveniente de Filtro Multiciclone pela Combustão de Lenha de Eucalipto em Caldeira Fumotubular como Adição ao Concreto**. Tese (Doutorado em Engenharia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, UFRGS, Porto Alegre - RS, 2012.

XU, Wenyang. *et al.* **A Novel Method for the Preparation of Zeolite ZSM-5**. Chem. Soc., Chem. Commun. 10 (1990), p. 755–756.

ZANELLA, O. *et al.* **Equilibrium studies, kinetics and thermodynamics of anion removal by adsorption**. World Review of Science, Technology and Sust. Development, Vol. 12, Nº. 3, 2016. Disponível em: <https://www.inderscienceonline.com/doi/pdf/10.1504/WRSTSD.2016.078412>. Acesso em: Maio de 2019.