

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

**EDUARDO DIAS FENNER**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS, APLICANDO MATERIAL COM PROPRIEDADES ADSORVENTES  
SINTETIZADO A PARTIR DE SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS**

**CERRO LARGO**

**2022**

**EDUARDO DIAS FENNER**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS, APLICANDO MATERIAL COM PROPRIEDADES ADSORVENTES  
SINTETIZADO A PARTIR DE SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de bacharel.

Orientador: Prof. Dr<sup>a</sup>. Manuela Gomes Cardoso

**CERRO LARGO**

**2022**

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

Fenner, Eduardo Dias  
ESTUDO DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS, APLICANDO MATERIAL COM PROPRIEDADES  
ADSORVENTES SINTETIZADO A PARTIR DE SUBPRODUTOS  
INDUSTRIAIS / Eduardo Dias Fenner. -- 2022.  
53 f.

Orientadora: Doutora Manuela Gomes Cardoso

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -  
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de  
Bacharelado em Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro  
Largo, RS, 2022.

1. Adsorção. 2. Nutrientes. 3. Resíduos Sólidos. 4.  
Sintetizar. I. Cardoso, Manuela Gomes, orient. II.  
Universidade Federal da Fronteira Sul. III. Título.

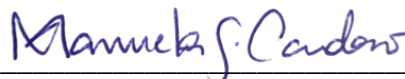
**EDUARDO DIAS FENNER**

**ESTUDO DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL DE ÁGUAS  
RESIDUÁRIAS, APLICANDO MATERIAL COM PROPRIEDADES ADSORVENTES  
SINTETIZADO A PARTIR DE SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS), como requisito para obtenção do título de bacharel.

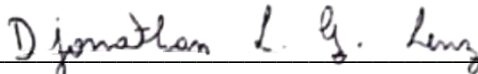
Este trabalho de conclusão foi defendido e aprovado no dia pela banca em: 30/03/2022

**BANCA EXAMINADORA**



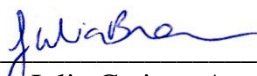
---

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Manuela Gomes Cardoso – UFFS  
Orientadora



---

Prof.<sup>o</sup> Me. Djonathan Luiz Giordani Lenz – UFFS  
Avaliador



---

Doutoranda Me. Julia Catiane Arenhart Braun – UPF  
Avaliador

Dedico este trabalho especialmente a minha querida namorada, avó e avô, tio e tia, irmãos, primo e pai, que não pouparam esforços para que eu pudesse concluir meus estudos. Ademais, uma dedicação exclusiva para minha excelentíssima Mãe que não permanece mais no mundo dos vivos, mas sei que de onde esteja me observando está orgulhosa de seu filho, visto que sem ela, eu não teria realizado esse trabalho.

## AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal da Fronteira Sul – UFFS *campus* Cerro Largo, pelo ensino de qualidade, disponibilidade de infraestrutura, recursos e materiais bem como uma oportunidade de poder realizar uma graduação de forma gratuita.

À minha família, avó Ana Lourdes, avô Arcidio, tio Ademar, tia Sheila, irmãos Alessandro, Mauricio, Nicolas, pai Jorge e sobrinho Enzo, por todo esforço, carinho, amor e incentivo para que eu pudesse me dedicar integralmente aos estudos durante o período de graduação acadêmica.

À minha falecida mãe Rosani por ter me gerado e cuidado de mim com muita dedicação, amor e carinho até quando pode, me ensinando valores essenciais que foram cruciais para minha formação.

À minha incrível companheira Jéssica Bertolo, pela paciência, confiança, carinho, incentivo e apoio incondicional tornando meus dias difíceis mais leves. O companheirismo dela foi essencial para que eu chegasse nesse momento com sucesso.

A orientação da Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Manuela Gomes Cardoso pelos anos de ensinamentos, paciência, disponibilidade e apoio. Uma pessoa excelente, que me ajudou em tudo que eu precisei no decorrer de minha pesquisa bem como nos estudos em gerais.

A todos os técnicos e terceirizados da UFFS pela paciência e disposição para que o acesso aos materiais, aos laboratórios para realização dos experimentos e análises laboratoriais pudessem ser conduzidos da melhor forma possível.

Aos meus amigos que compartilharam todos os momentos acadêmicos do início ao fim da graduação comigo. Especialmente dedico este trabalho aos meus amigos: Gabriel, Júlia, Kananda, Lucas, Mauricio, Timóteo e Vitor. Pessoas incomparáveis, cada qual com suas particularidades, o que tornou fundamental para que houvesse motivação a todos dias acordar e ir para universidade com gosto. Uma turma excepcional, um grupo sempre se ajudando e incentivando uns aos outros em momentos difíceis.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho, muito obrigado.

Há três caminhos para o fracasso: Não ensinar o que se sabe; Não praticar o que se ensina; Não perguntar o que se ignora. Invertendo a analogia podemos ter Três Caminhos para o Sucesso: Ensinar o que se sabe, isto é, generosidade mental; Praticar o que se ensina, ou seja, coerência ética; Perguntar o que se ignora, isto é, humildade intelectual (CORTELLA, 2019).

## RESUMO

Diante do crescimento econômico e populacional, a elevada geração de resíduos industriais é uma realidade. O manejo adequado desses é um problema mundial, e com isso buscam-se alternativas sustentáveis para o reaproveitamento de resíduos que sejam viáveis economicamente. Vários componentes do meio ambiente são atingidos pela poluição, e a água contaminada por nitrogênio, entre outros nutrientes, é um componente responsável por causar danos à saúde humana, bem como no ecossistema aquático. Existem diversas técnicas para remoção de poluentes presentes em águas, entre elas a adsorção. A adsorção é um fenômeno de transferência de massa, na qual uma substância ou elemento presente numa fase fluida é concentrado em uma interface sólida. Este trabalho teve como objetivo realizar um processo de síntese de um material com propriedades adsorventes utilizando resíduos sólidos industriais para aplicação na remoção de nitrogênio amoniacal presente na água. Para a síntese, este trabalho baseou-se no método hidrotérmico, o qual é comumente utilizado para síntese de compostos do tipo aluminossilicatos e está presente nos processos químicos naturais de cristalização para formação de materiais como as zeólitas. Uma vez que o produto desejado era do tipo aluminossilicato, o qual apresenta propriedade de realizar a troca catiônica de cátions, foram escolhidas fontes alternativas dos elementos silício e alumínio. Foram utilizados subprodutos como cinzas geradas em caldeira industrial sendo a fonte de silício e lodo de uma estação de tratamento de efluentes na etapa de flotação sendo a fonte de alumínio para sintetizar um material com propriedades para adsorver compostos catiônicos. Foram sintetizados 15 materiais, os quais foram testados em efluente sintético preparado com sulfato de amônio ( $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ), em uma concentração de 166 mg/L. Com as análises realizadas de remoção de nitrogênio amoniacal, foi possível afirmar que os materiais sintetizados possuem capacidade adsorptiva. O material que apresentou maior remoção de nitrogênio amoniacal foi o sintetizado sob as seguintes condições: Tempo de 12 horas; Temperatura de 20 °C e Proporção de cinza/lodo de 25/75, o qual apresentou concentração final de 89,55 mg N/L e remoção de 46,06% de N amoniacal. Com o exposto, é possível afirmar que a técnica aplicada é de baixo custo e sustentável, visto que reaproveita subprodutos de processos industriais, os quais seriam destinadas a aterro industrial.

Palavras-chave: Adsorção. Nutrientes. Resíduos Industriais. Sintetizar.



## ABSTRACT

Faced with economic and population growth, the generation of industrial waste is a reality. The adequate adjustment of these solutions is a worldwide problem, and with that, alternatives are sought for the reuse of waste that are economically viable. components of the environment are several by the environmental area, and human water affected by other environments, a component responsible for causing damage to health, as well as in the protected environment. There are several techniques for removing present in water, among them. Adsorption is a mass transfer phenomenon, in which a substance or element appears in a fluid and concentrated phase at a continuous interface. This work aimed to synthesize a material with solid adsorbent properties for application in the removal of water from ammoniacal nitrogen. For a synthesis, this work was based on the hydrothermal method, which is commonly used for the synthesis of aluminosilicate-type compounds and is present in the natural chemical crystallization processes for materials that have adsorbent properties, as well as zeolites. Since the desired product was of the aluminosilicate type, which has the property of performing a cationic exchange of cations, alternative sources of the elements silicon and aluminum were chosen. By-products used as a processing of aluminum ash in an industrial boiler being a source of silicon and sludge from an effluent station in the combustion stage being a source of treatment for flotation of material with properties for advertisements cationic compounds 15 materials were synthesized, which were tested in synthetic effluent prepared with ammonium sulfate  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , at a real concentration of 166 mg/L. With what was designed, it was possible to affirm that the synthesized materials have adsorption capacity. The material that presented the highest amount of ammoniacal synthesizer was experiment 9, which presented a final result of 89.55 mg/L. With which it is possible to say that it is an applied technique of cost and sustainable since it reuses by-product of industrial processes, which can be considered low a sanitary landfill.

Keywords: Adsorption. Nutrients. Industrial Waste. Synthesize.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema simplificado do processo de troca iônica.....	22
Figura 2 – Torre esquemática do processo por Air Stripping.....	22
Figura 3 – Representação da superfície de uma zeólita aluminossilicato. ....	24
Figura 4 – Fonte de silício (a); Fonte de alumínio (b).....	28
Figura 5 – Fração de $\text{NH}_4^+$ e $\text{NH}_3$ em função do pH.....	31
Figura 6 – Frasco shot com o produto depois da reação .....	32
Figura 7 – Tubo Falcon após a centrifugação.....	33
Figura 8 – Shaker realizando adsorção .....	34
Figura 9 – Filtração pós-adsorção .....	34
Figura 10 – Preparo para curva de calibração através do kit.....	35
Figura 11 – Configuração dos componentes necessários para gerar as análises .....	39
Figura 12 – Tabela de níveis aleatórios e valores de $Q_{e1}$ .....	39
Figura 13 – Teste ANOVA gerado no OriginPro2022.....	41
Figura 14 – Material obtido após secagem na estufa e moído.....	42
Figura 15 – Gráfico da curva de calibração.....	43
Figura 16 – Coeficientes codificados gerados pelo OriginPro2022 .....	47
Figura 17 – Gráfico de ajuste de resposta.....	48
Figura 18 – Gráfico de resíduos vs $q_{e1}$ predito pelo modelo. ....	49
Figura 19 – Gráfico da relação dos três fatores com os níveis experimentais. ....	50

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Massa de lodo seco, lodo úmido, cinzas e quantidade de água para a síntese.....	29
Tabela 2 – Quantidade de centrifugação e volume utilizado da solução em cada experimento .....	31
Tabela 3 – Níveis e valores experimentais .....	37
Tabela 4 – Delineamento das três variáveis .....	37
Tabela 5 – Absorção e concentração final dos experimentos.....	44
Tabela 6 – Concentração final; Capacidade de adsorção de nitrogênio; Percentual de remoção do efluente sintético.....	45
Tabela 7 – Relação de fatores com incógnitas .....	48

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
POA	Processo Oxidativo Avançado
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
CONSEMA	Conselho Estadual do Meio Ambiente do Rio Grande do Sul
DQO	Demanda Química de Oxigênio
E.T.E.	Estação de Tratamento de Efluentes
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos
Anammox	Anaerobic Ammonium Oxidation
EPI	Equipamento de Proteção Individual

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>14</b>
1.1	OBJETIVO .....	15
<b>1.1.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>17</b>
2.1	DESCARTE E LEGISLAÇÃO DOS RESÍDUOS .....	17
2.2	CONTAMINAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS .....	19
2.3	TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO.....	20
<b>2.3.1</b>	<b>Tratamento Biológico</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3.2</b>	<b>Precipitação Química</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3.3</b>	<b>Extração por Ar (Air Stripping)</b> .....	<b>22</b>
<b>2.3.4</b>	<b>Adsorção</b> .....	<b>23</b>
2.4	SUSTENTABILIDADES NORTEADORAS PARA SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS.....	25
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>27</b>
3.1	COLETAS DAS MATÉRIAS PRIMAS.....	27
3.2	PREPAROS PARA SÍNTESE DO MATERIAL ADSORVENTE.....	28
<b>3.2.1</b>	<b>Análise da Umidade do Lodo</b> .....	<b>28</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Determinação dos parâmetros para a síntese</b> .....	<b>29</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Lavagem Ácida</b> .....	<b>30</b>
3.3	EXECUÇÃO DA SÍNTESE .....	32
3.4	TESTES DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO.....	33
<b>3.4.1</b>	<b>Cálculos para remoção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b> .....	<b>35</b>
3.5	DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISES ESTATÍSTICAS .....	36
<b>3.5.1</b>	<b>Desenvolvimento das análises estatísticas no software <i>OiginPro2022</i></b> .....	<b>38</b>
<b>3.5.2</b>	<b>Modelagem Matemática</b> .....	<b>40</b>
<i>3.5.2.1</i>	<i>Comprovação do Modelo</i> .....	<i>40</i>
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>42</b>
4.1	SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES .....	42

4.2	ADSORÇÃO DE REMOÇÃO DO NITROGÊNIO AMONICAL.....	42
4.3	ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE INFLUÊNCIA.....	46
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>51</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>52</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais percebe-se a crescente geração dos resíduos provenientes de atividades industriais, agrícolas, domésticas, dentre outras, estão impactando direta e/ou indiretamente no meio ambiente por diferentes aspectos, sejam os corpos hídricos, solos ou atmosfera (YANG; XUE; LU, 2021). Ao longo dos anos, a poluição acompanhou o processo de crescimento econômico, acarretado pela criação de indústrias e consequente concentração da população em zonas urbanas. Dessa forma, percebe-se atualmente quanto o estilo de vida das pessoas mudou e os impactos ambientais negativos que permanecem (ALHASSAN; KWAKWA; OWUSU-SEKYERE, 2020).

Os recursos naturais são de grande importância para a existência do ecossistema equilibrado e, principalmente para a vida humana. O descarte inadequado de resíduos seja na água, solo ou ar, impacta diretamente na qualidade de vida das pessoas, pois no momento que quaisquer um dos elementos citados são contaminados de forma agressiva, põe em risco toda fauna e flora do local, bem como a saúde humana, pois afeta a qualidade da água consequentemente degrada a vegetação presente nesse local (HEMPE, 2012).

A contaminação dos corpos hídricos é predominantemente decorrente da ação antrópica, fato que está entrelaçado historicamente com o uso que o ser humano faz deste. Como exemplo, pode-se citar o esgotamento sanitário que quando não realizado de forma correta e lançado diretamente em um rio, pode acarretar uma degradação mais elevada havendo presença de Nitrogênio (N), Potássio (K), Cálcio (Ca) e Fósforo (P) em níveis acima permitido por legislação, quando comparado ao destinado a uma estação de tratamento que tratasse corretamente para disposição final em um curso de água (LIBÂNIO, 2010; VON SPERLING, 1996).

Com o exposto, é possível notar a necessidade de que tecnologias sejam desenvolvidas justamente para diminuir os impactos causados nos corpos hídricos, onde alguns compostos tóxicos não são tratados eficientemente com o sistema convencional de tratamento de efluentes ou tratamento biológico como também é chamado. Há, portanto, diversas tecnologias disponíveis para o tratamento de águas residuárias, os quais podem tratar compostos específicos, e muitas vezes agem de forma integrada a outro sistema, geralmente ao convencional, elevando sua eficiência de remoção (BERTONCINI, 2008). Como exemplo de processos de tratamento avançado de água se tem a nanofiltração (FUJIOKA *et al.*, 2021), Processos Oxidativos Avançados (POA's) (ALMEIDA *et al.*, 2004), degradação fotocatalítica

(WANG *et al.*, 2014), precipitação química (SANTHOSH *et al.*, 2016), adsorção (MOHAMMAD *et al.*, 2021).

O nitrogênio é um dos contaminantes que apresenta alta concentração em diversos tipos nos efluentes industriais, necessitando de alternativas para que este seja removido, e na maioria das vezes é identificado na água na forma de amônio, nitrito e nitrato, causando toxicidade ao corpo hídrico. Uma das alternativas mais usuais para remoção de nitrogênio é por tratamento biológico composto por etapas aeróbicas e anaeróbicas as quais as bactérias necessitam de um meio estável para que o processo seja eficaz (ZOPPAS; BERNARDES; MENEGUZZI, 2016).

Os materiais adsorventes são sólidos que possuem propriedades químicas e físicas que desempenham papel importante para o desempenho cinético e equilíbrio de adsorção. As técnicas de adsorção se apresentam eficazes a diversos fins para remoção de contaminantes, bem como para o N. Visto que somente o tratamento biológico, o mais comumente utilizado em indústrias, não é eficiente o suficiente para atingir os padrões necessários de  $\text{NH}_4^+$ , com isso, estudos apresentam o uso e desenvolvimento de materiais adsorventes tais como, carvão ativado, zeólita, alumina, sílica e polímeros sintéticos a fim de comprovar que a adsorção é um ótimo sistema de tratamento complementar (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

## 1.1 OBJETIVO

### 1.1.1 Objetivo Geral

Aproveitar resíduos industriais para síntese de materiais com propriedades adsorptivas visando aplicação na remoção de nitrogênio amoniacal em efluente sintético.

### 1.1.2 Objetivos Específicos

- Síntese de material por meio de processo hidrotérmico, que apresente característica de adsorção de compostos catiônicos;
- Aplicação dos materiais sintetizados para determinação da remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes e a capacidade adsorptiva dos materiais;



- Análises estatísticas e modelagem matemática para determinar qual fator possui significância na capacidade adsorptiva do material, específico para nitrogênio amoniacal.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

Este tópico aborda alguns aspectos sobre a preocupação com a destinação dos resíduos industriais e como o seu descarte impacta a qualidade dos corpos hídricos bem como a necessidade de implantação de tecnologias alternativas e sustentáveis para o tratamento de efluentes voltadas para a remoção do nitrogênio amoniacal.

### 2.1 DESCARTE E LEGISLAÇÃO DOS RESÍDUOS

O crescimento econômico, fator crucial para o desenvolvimento dos países, carregou consigo o aumento populacional em grandes centros urbanos. A industrialização na Inglaterra no século XVIII foi decisiva para a criação de novos meios de produção e novo estilo de vida. E a partir de então se iniciaram as disputas de mercado, maior geração de produtos e o elevado consumo de produtos industrializados pela população, gerando um grave problema para o meio ambiente, o alto descarte de resíduos, que passaria a se tornar um problema a ser resolvido nos próximos séculos (LEAL; FARIAS; ARAUJO, 2008).

No Brasil a preocupação com o meio ambiente vem aumentando gradativamente. Em 1988 a Constituição Federal desenvolveu uma legislação que assegurava o direito ao saneamento ambiental (BRASIL, 1988). A Lei 11.445 de 2007 definiu o saneamento como o conjunto dos serviços de infraestrutura e instalações operacionais para o abastecimento de água, esgotamento sanitário, limpeza, drenagem urbana e manejo de águas pluviais e resíduos sólidos, porém várias lacunas tiveram de ser preenchidas ao longo dos anos (BRASIL 2007).

A Política Nacional dos Resíduos Sólidos foi instituída pela Lei 12.305 de 2010, a qual regulamentou as atividades geradoras de resíduos e tanto o setor público quanto privado necessitariam da elaboração de um Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos (PGRS). Com este plano os órgãos municipais e privados devem estabelecer um diagnóstico de geração e um plano para implementar a redução dos resíduos sólidos, de forma que estes sejam enviados adequadamente para o destino. Esse plano acarreta ações de integração de minimização, reutilização e tratamento, não obstante o plano deve sofrer revisão periodicamente com o intuito de se ter um controle maior dos resíduos (BRASIL, 2010). A Lei 14.026 de 2020, mais conhecida como o novo marco legal do saneamento foi responsável por alterar a L12305/2010,

adicionando os prazos para a disposição final ambientalmente adequada dos rejeitos (BRASIL, 2020).

O Brasil é um país que excede a marca de 200 milhões de habitantes, sendo, portanto, um grande gerador de resíduos sólidos. Com isso diversos tipos de materiais e substâncias são descartados diariamente, cuja destinação deveria ser correta, passando por tratamento e ser submetida a soluções economicamente viáveis de acordo com o que apresenta as legislações e tecnologias disponíveis atualmente. Porém há uma elevada parcela dos resíduos que continua sendo disposta a céu aberto, ou até mesmo lançada nos corpos hídricos, rede de esgotos ou queimados inapropriadamente. Entre esses resíduos estão alguns tóxicos e perigosos, como de construção civil, hospitalares, radioativos, agrícolas, industriais, mineração e domiciliares (IPEA, 2020).

Alguns fatos sobre os problemas de gestão dos resíduos sólidos apresentam-se em outros países, como em Gana por exemplo que gera uma média per capita de 0,51 quilogramas por dia. Possuindo dificuldades para o gerenciamento dos resíduos por um descaso público de apresentar medidas necessárias como investimentos em infraestrutura, equipamentos e cultura de manutenção. Sem essas necessidades básicas o país não consegue promover corretamente a destinação, tornando inviável promover a redução, reaproveitamento, reciclagem e a redução, e com isso é comum encontrar as ruas sempre carregadas dos resíduos sólidos (ALHASSAN; KWAKWA; OWUSU-SEKYERE, 2020).

Uma outra cidade que possui dificuldade para fazer a gestão de seus resíduos é em Dhaka, capital de Bangladesh, sendo metade dos resíduos sólidos urbanos (RSU) não coletados adequadamente. Entre 2016 e 2017 foi gerado 6.448.373 toneladas de resíduos por dia, tendo uma média per capita de 0,57 kg por dia. No país ainda há falta de coordenação e conscientização institucional e capacidade de abordar metas e objetivos das políticas ambientais para melhoria de gestão desses resíduos (JERIN *et al.*, 2022).

A Etiópia também é um país que sofre com sérias precariedades no sistema de gestão dos resíduos. Os RSU despejados em áreas abertas nas ruas das cidades do país são uma realidade, colocando em risco o meio ambiente e a saúde dos moradores. Sendo que em 2017 houve um acidente na capital da Etiópia, Addis Abeba, onde mais de 46 pessoas, atingidas pelo deslizamento de um lixão. Na cidade de Hawassa os problemas são os mesmos, havendo ineficácia na gestão de resíduos, tendo uma geração de 0,19 quilogramas per capita por dia com uma cidade de mais de 300.000 habitantes, onde não há uma coleta suficiente impactando diretamente a população da cidade e o ambiente local (KAYAMO, 2022).

## 2.2 CONTAMINAÇÃO DOS CORPOS HÍDRICOS

A qualidade dos ecossistemas aquáticos vem sendo alterada no decorrer das décadas, pelo fato dos diversos tipos de usos que vem sendo atribuído à água, acarretando a degradação ambiental e reduzindo consideravelmente a disponibilidade hídrica, proporcionando problemas graves para seu aproveitamento. As atividades realizadas antrópicas, sejam domésticas, comerciais, industriais ou agrícolas, afetam diretamente a qualidade da água, pois envolvem o uso dessa, e com isso, geram efluentes líquidos. O descarte inadequado destes efluentes carrega consigo poluentes que podem ter origem química, física ou biológica, podendo alterar desta forma as características do corpo receptor (PEREIRA, 2004).

No cenário mundial, estima-se que 80% das águas residuárias sejam lançadas em corpos hídricos sem tratamento adequado, acarretando diversos problemas de saúde, onde na maioria dos casos que há mortes por diarreia, a causa é a intoxicação da água ingerida, justamente pela falta de saneamento que apresentam os países em desenvolvimento. Há de considerar também que, quanto mais carente o país, menos recurso este possui e o cenário é ainda pior. Vale ressaltar que a liberação de nutrientes como nitrogênio, fósforo, cálcio e potássio aceleram o processo de eutrofização da água, e degrada os ecossistemas aquáticos, com impacto na proliferação de algas tóxicas diminuindo a biodiversidade (WWAP, 2017).

No Brasil o cenário também não é diferente, possuindo a média global, onde aproximadamente 80% dos esgotos que são despejados em corpos hídricos não recebem qualquer tipo de tratamento, sendo que 85% desses são efluentes domésticos, e 15% industriais, tornando o saneamento precário em várias cidades do país (EMBRAPA, 2005).

A Resolução nacional CONAMA nº 430 de 2011, bem como a estadual do Rio Grande do Sul CONSEMA 355 de 2017, fixam padrões nos parâmetros dos resíduos líquidos nos corpos hídricos receptores. Analisando a concentração de nitrogênio amoniacal em ambas as normas, observa-se que o valor não pode exceder o estabelecido para esse contaminante o qual é estipulado de 20 mg/L.

Entre a contaminação excessiva nos rios se destaca os nutrientes, pois afetam diretamente na qualidade do corpo hídrico, entre esses está o nitrogênio, contaminante proveniente tanto das atividades agrícolas quanto pelo lançamento de efluentes domésticos e resíduos industriais. Esse composto provoca um aumento nas taxas da produção de matéria vegetal levando a um crescimento elevado de algas, ambiente suscetível a produção de toxinas

que liberadas na água afetam a qualidade e o ecossistema aquático, tornando-a imprópria para diversos usos (ANA, 2013).

Águas contaminadas com nitrogênio, seja na forma orgânica, amoniacal, nitrito ou nitrato, além de alto impacto ambiental, são prejudiciais à saúde humana podendo causar indução de metemoglobina na maioria dos casos em crianças, como a formação de nitrosaminas e nitrosamidas carcinogênicas (ALABURDA; NISHIHARA, 1998). Com isso, é possível notar que deve haver o controle desse contaminante para que o mesmo não afete agressivamente o ambiente aquático, e nem as pessoas que irão utilizar a água provinda desse corpo hídrico (PINTO *et al.*, 2013).

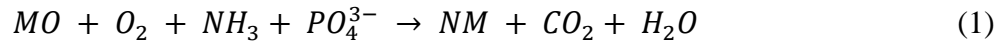
## 2.3 TECNOLOGIAS DE REMOÇÃO DE NITROGÊNIO

Visto que o despejo de efluentes, sejam estes industriais ou domésticos carregam consigo diversos tipos de contaminantes, estes precisam de um tratamento adequado para que o ecossistema aquático e nem a saúde humana sejam afetados. O tratamento de efluentes convencional não é eficiente no tratamento e remoção de contaminantes emergentes e alguns nutrientes que possam causar toxicidade nos corpos hídricos. Logo outras tecnologias foram desenvolvidas para tratar desses contaminantes específicos. Por tratamento convencional de efluentes, entende-se aquele conjunto de tecnologias mencionados em bibliografias já em uso há décadas no Brasil, e que geralmente compreende na seguinte ordem: gradeamento, caixa de areia, coagulação e floculação, flotação, decantação, lodos ativados e lagoas (NUNES, 2001; JORDÃO; PESSÔA, 2014; SPERLING, 1996).

### 2.3.1 Tratamento Biológico

O tratamento biológico de esgotos, ocorre pela ação de microrganismos, esses metabolizam a matéria orgânica, sendo que os principais organismos envolvidos no processo são bactérias, protozoários, fungos e algas. Dentre os apresentados as bactérias se destacam, pois estão em maior presença no meio, estabilizando com mais eficácia a matéria orgânica e os nutrientes (VON SPERLING, 1996). Os microrganismos são utilizados para converter a matéria orgânica carbonácea particulada e dissolvida em produtos simples e mais biomassa.

Como mostra a Equação 1 o Oxigênio ( $O_2$ ), Amônia ( $NH_3$ ), e Fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) são utilizados para representar o oxigênio e os nutrientes necessários para a conversão da Matéria Orgânica ( $MO$ ) em produtos simples (Dióxido de Carbono ( $CO_2$ ) e Água ( $H_2O$ )) e mais biomassa (Novos Microrganismos ( $NM$ )) (METCLAF & EDDY, 2016).



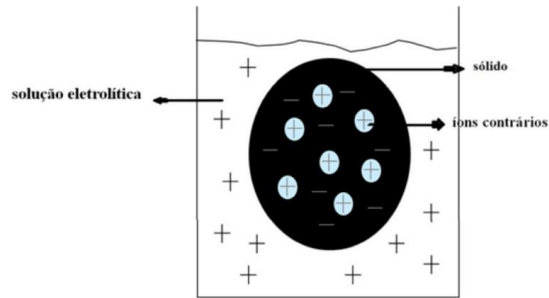
Um estudo realizado buscou a remoção biológica combinada de nitrogênio e fósforo em um sistema de lodo com tratamento de lodo de fluxo lateral de ácido nitroso em escala laboratorial, com o intuito de atingir uma remoção significativa do poluente. Foi utilizado um Reator de Batelada de Sequenciamento, ou seja, um processo de lodo ativado modificado, sendo seguido de quatro etapas, enchimento, aeração, sedimentação e decantação que ocorrem sequencialmente dentro do reator. O trabalho apresentou uma remoção de 96,6% da concentração inicial de 50 mg N/L, atingindo o estipulado pela legislação brasileira, tendo como vantagem o custo-benefício, que se torna atrativo para as estações de tratamento de efluentes (LU *et al.*, 2021).

Outro estudo teve como objetivo acoplar bactérias do tipo *Anaerobic Ammonium Oxidation* (Anammox) na etapa de desnitrificação, em um processo de remoção biológica de nitrogênio em escala real para tratamento de efluentes de suínos, com as etapas correspondentes anaeróbia – anóxica – aeróbia. A utilização do processo Anammox na remoção biológica de nitrogênio, teve como finalidade controlar a dosagem de Demanda Química de Oxigênio (DQO) à base de nitrato e aeração intermitente. A técnica operacional aplicada permitiu a obtenção de remoção de aproximadamente 90% do nitrogênio amoniacal (CHEN *et al.*, 2021).

### 2.3.2 Precipitação Química

A precipitação química é um método comumente utilizado no tratamento de águas residuárias para remoção de metais pesados, porém, nos últimos anos essa técnica está se mostrando eficaz na remoção de nitrogênio amoniacal. A aplicação baseia-se simplesmente na adição de substâncias químicas as quais irão fazer a conversão de íons dissolvidos no meio aquoso na forma de compostos sólidos insolúveis que são separados da fase líquida por sedimentação, como mostra a Figura 1 (DINIZ, 2010).

Figura 1 – Esquema simplificado do processo de troca iônica.



Fonte: Morais, *et al.* (2014)

Um trabalho realizado no Rio de Janeiro tratou da remoção de nitrogênio amoniacal sob a forma de estruvita, que é um mineral fosfatado com a fórmula  $(Mg(NH_4)PO_4 \cdot 6H_2O)$ , em soluções de lixiviado de aterro sanitário com alta concentração de nitrogênio amoniacal. Com a metodologia utilizada e todas as substâncias químicas necessárias para a precipitação do composto foi possível realizar o estudo. A concentração de nitrogênio amoniacal no efluente era de 1020 mg/L e foi adicionado magnésio à uma concentração de 10433 mg/L para a reação. Foi obtido 93% de remoção do contaminante (SCHILLING, 2008).

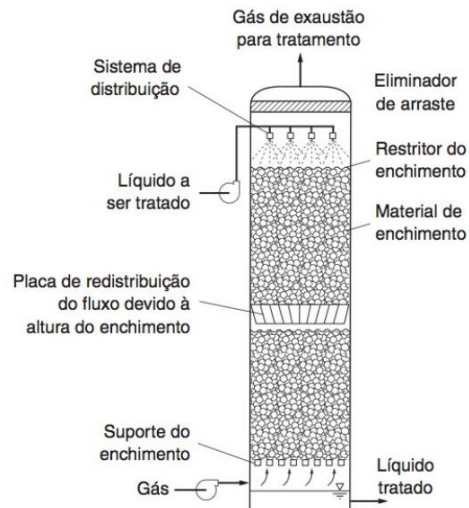
Outro estudo realizado também apresentou a capacidade de remoção do nitrogênio amoniacal bem como outros compostos necessários para manter a qualidade do efluente através da precipitação química. A concentração do nitrogênio amoniacal total no efluente era de 97,5 mg/L e após a reação obteve-se uma remoção de 85,6% (HUANG *et al.*, 2017).

### 2.3.3 Extração por Ar (*Air Stripping*)

A técnica de extração por *Air Stripping* fundamenta-se em conceitos inerentes à transferência de massa de um gás, ou composto volátil, da fase líquida para uma fase gasosa. A transferência acontece pela inserção do líquido contendo o constituinte a ser removido, no caso em particular do trabalho o nitrogênio amoniacal ( $NH_4^+$ ), em contato com um gás de arraste, inicialmente isento do contaminante que se quer remover. A extração da amônia com ar, só é possível se ela não estiver ionizada, sendo fundamental estar presente em forma gasosa. A Equação 2 representa o equilíbrio de dissociação da amônia em água e a Figura 2 apresenta um dos exemplos de como acontece o processo da extração (METCLAF & EDDY, 2016).



Figura 2 – Torre esquemática do processo por Air Stripping.



Fonte: Metcalf & Eddy (2016)

Para remoção de nitrogênio amoniacal em águas residuais de dessulfurização de combustão, um trabalho utilizou Air Stripping em torre de fluxo contínuo, por se tratar de uma técnica com condições e dificuldades baixas, bem como menos onerosa para o experimento. Foram preparadas soluções com pH variando em uma faixa de 7,0 a 11,0. A concentração de  $\text{NH}_4^+$  inicialmente era de 230 mg/L, após o processo de aplicação na torre, o resultado mais significativo do experimento foi o meio de pH 11,0 que atingiu uma remoção de 99,31 mg/L, ou seja, 55,34% de remoção do contaminante (CHENG *et al.*, 2021).

Um outro estudo utilizou uma torre de decapagem a ar de acrílico, a qual foi construída em escala piloto. O objetivo do estudo foi avaliar a eficiência de remoção de nitrogênio amoniacal pelo método de Air Stripping em efluentes sintéticos com contaminantes semelhantes aos de estações de tratamento de efluentes com diferentes concentrações, temperaturas, tempo e pH. O melhor resultado obtido foi o efluente sintético que possuía concentração de  $\text{NH}_4^+$  de 98 mg/L, pH de 12,38 e tempo de 14 horas, apresentando 98% de remoção do poluente, com concentração final de 1,82 mg/L (ZANGENEH *et al.*, 2021).

### 2.3.4 Adsorção

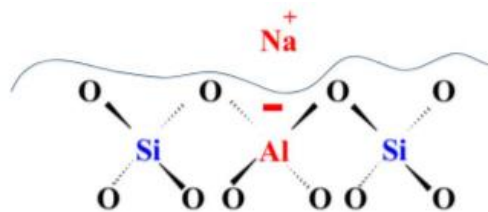
A adsorção é um processo baseado na transferência de massa, isso ocorre, pois, algumas substâncias em fluidos líquidos ou gasosos possuem a habilidade de se concentrar na superfície de alguns sólidos, possibilitando então a separação dos componentes que estão presentes nesses fluidos. Os materiais adsorventes, são sólidos com superfícies porosas e quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida, mais favorável se torna a adsorção. Dentre os



possíveis materiais estão o carvão ativado e zeólitas. A espécie que se acumula nas partes porosas do material é chamada de adsorvato ou adsorbato, já a superfície sólida onde o adsorvato se acumula chama-se adsorvente ou adsorbente (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A zeólita mais comum é a do tipo aluminossilicato, sendo que as unidades tetraédricas e octaédricas são formadas por  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$ , como representado na Figura 3. Cada átomo de Al, remete a uma carga negativa na estrutura do material, o qual provoca atração de cátions do meio para a superfície do material, com intensidade proporcional a carga negativa presente na estrutura. Os cátions podem ser facilmente trocados, possuindo assim uma importante característica adsortiva no material, a qual acontece por meio do mecanismo de troca iônica (YANG, 2003).

Figura 3 – Representação da superfície de uma zeólita aluminossilicato.



Fonte: Yang (2003)

Para a síntese de aluminossilicatos o método mais utilizado é o hidrotérmico, devido a sua simplicidade e possibilidade de aplicação de matérias-primas alternativas como fonte de silício e alumínio. As reações químicas envolvidas no método hidrotérmico acontecem através de uma solução aquosa fortemente básica, a qual é submetida acima das condições normais de pressão e temperatura ambiente. O procedimento consiste na mistura de compostos de silício, alumínio e algum reagente mineralizante para a cristalização das zeólitas (KÜHL, 2001).

Um estudo voltado para a remoção de nitrogênio amoniacal ( $\text{NH}_4^+$ ) buscou determinar a melhor condição de processo adsortivo em leito fixo para a remoção do poluente presente no lixiviado de aterro sanitário, utilizando a zeólita natural clinoptilolita (Zn-410). Dos resultados, o que menos se destacou apresentou 3 mg N/ $\text{g}_{\text{ads}}$  e o maior resultado obtido o que apresentou 10 mg N/ $\text{g}_{\text{ads}}$  com 45% de remoção do composto, sendo eficaz e fomentando estudos futuros com diferentes materiais adsorventes e idade de lixiviado (FERREIRA, 2014).

Um trabalho que buscou sintetizar um novo compósito de zeólita mesoporosa com carvão ativado através do método hidrotérmico com a finalidade de aplicação e remoção de nitrogênio amoniacal e corantes com resíduo médio de madeira e caulim, material esse provindo de argila industrial e rico em alumino-silicato, composto necessário para formação de zeólita.

O resultado obtido de capacidade de adsorção foi de 9 mg N/g, e portanto concluiu-se que o composto apresentou-se eficaz para o objetivo de remoção de N (WANG *et al.*, 2018).

#### 2.4 SUSTENTABILIDADES NORTEADORAS PARA SUBPRODUTOS INDUSTRIAIS

As tecnologias apresentadas são importantes para o tratamento de efluentes, mais especificamente do nitrogênio amoniacal. É importante considerar que muitas vezes elas são realizadas através de resíduos que estariam sendo dispostos em aterro industrial perdendo um material que seria útil para realização de um processo sustentável (MANHÃES; HOLANDA, 2008).

Os subprodutos são gerados em praticamente todos os processos de produção industriais, apresentando variações de características tanto em composição quanto em volume gerado. Atualmente estão sendo estimulados estudos para que seja agregado valor econômico e do possível reuso para a obtenção de novos produtos, visto que a preocupação com o gerenciamento desses materiais é eminente. Os subprodutos industriais estão sendo uma alternativa para outros processos produtivos, sendo de baixo custo pois depois de passar por processo específico, ou não, se torna uma matéria prima benéfica para diversos outros fins. (GUALBERTO, 2018).

Diversas atividades podem utilizar de forma sustentável esses subprodutos, como os resíduos industriais (cinzas e lodo) os quais seriam dispostos em aterros industriais que além de causar um problema futuro para o meio ambiente e mais volume para o aterro seriam desperdiçados, pois podem formar através de processos químicos zeólitas e material adsorvente para remoção de nutrientes do efluente reduzindo o impacto ambiental negativo causado (MOSTAFA, 2001).

A fertirrigação a partir do efluente contendo nutrientes proveniente de atividades industriais é uma ótima iniciativa, visto que para o estabelecimento que gera é uma alternativa econômica, pois se apresenta como forma de combate à poluição e incentivo à produção agrícola, pelo fato de que irá reduzir o consumo de água da rede de abastecimento, e sim um efluente que seria desperdiçado, com nutrientes necessários para o solo e vegetais (SANTOS *et al.*, 2006).

O lodo proveniente de atividades industriais, através de secagem, higienização e as vezes passível de estabilização, pode se tornar uma oportunidade sustentável para o meio ambiente, pois este com o tratamento devido pode possuir finalidades agrícolas e ser utilizado

como fertilizante, diminuindo o volume destinado a aterros industriais bem como os nutrientes presentes nele que podem ser benéficos para o fortalecimento do solo, sendo também um retentor de umidade em solos arenosos e mantendo uma boa estrutura e estabilidade dos agregados na superfície (SILVA, 2015).

Um outro estudo apresentou a possibilidade de produzir um concreto autoadensável, incorporando subprodutos industriais, tais como, areia de fundição, cinzas de carvão, borracha de pneu, escória de cobre e vidros, beneficiando assim o meio ambiente, bem como a tecnologia do concreto. Vale ressaltar que esses resíduos ficam anos no ambiente até serem degradados, com essa ideia sustentável a qual já é comumente utilizada, o volume de destinação desses subprodutos a aterros industriais é muito menor, visto que há diversas construções civis atualmente (GUPTA *et al.*, 2021).

Biocompósitos são materiais ecologicamente corretos, por conta de sua sustentabilidade, são benéficos para o meio ambiente, tendo propriedades de desempenho comparáveis às sínteses sintéticas. Esse material possui um baixo peso e alta resistência, podendo ser usado como exemplo a aplicação em automóveis como em pastilhas de freios a disco, e minimiza o consumo de combustível e energia. Os compósitos feitos com subprodutos podem utilizar tanto subprodutos agrícolas (cascas, óleos, etc.) como industriais, sendo uma alternativa totalmente sustentável (DAS *et al.*, 2022).

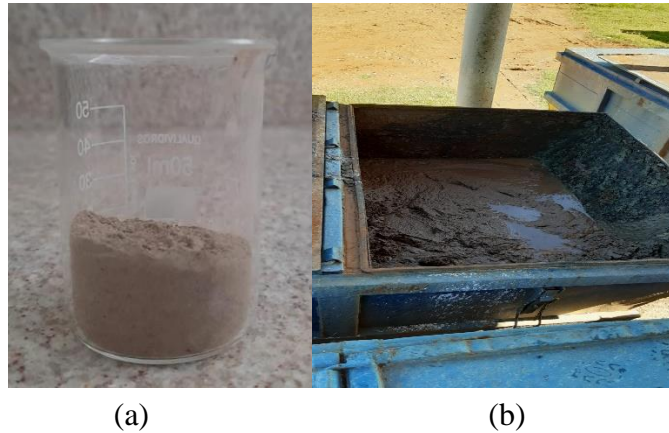
### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção aborda como foram realizadas as coletas dos materiais, os preparos das soluções para a execução da síntese de material com propriedades adsorptivas, bem como os testes de adsorção de nitrogênio amoniacal, esclarecendo as técnicas e os equipamentos utilizados no experimento.

#### 3.1 COLETAS DAS MATÉRIAS PRIMAS

Para síntese do material adsorvente, necessitava-se de fontes que tivessem em sua composição alumínio e silício, os quais são fundamentais para síntese de aluminossilicatos. Através de pesquisas na bibliografia foram selecionados dois resíduos sólidos industriais. Como fonte de silício, optou-se por utilizar as cinzas de uma caldeira industrial alimentada por cavaco (Figura 4-a), essa armazenada em frasco plástico totalmente limpo e vedado para que não implicasse nas características do produto. Já para fonte de alumínio foi coletado lodo (Figura 4-b) proveniente da etapa de flotação da estação de tratamento de efluentes de uma empresa do setor de alimentos localizada no município de São Luiz Gonzaga – RS. Esta fonte foi escolhida por apresentar conteúdo de sulfato de alumínio ( $Al_2(SO_4)_3$ ), coagulante aplicado pela empresa para a remoção de óleos, graxas e demais sólidos em suspensão. O procedimento de coleta e armazenagem do lodo foi seguido conforme a NBR 10007 (ABNT, 2004), utilizando-se frascos devidamente limpos, luvas e demais equipamento de proteção individual (EPI). As amostras não necessitavam de refrigeração pois para a síntese, somente o conteúdo de alumínio e silício era essencial, e não substâncias orgânicas ou microbiológicas.

Figura 4 – Matérias primas utilizadas para a síntese:  
Fonte de silício (a); Fonte de alumínio (b)



Fonte: Elaborada pelo autor (2020)

## 3.2 PREPAROS PARA SÍNTESE DO MATERIAL ADSORVENTE

### 3.2.1 Análise da Umidade do Lodo

Feita a coleta do lodo, a determinação de sólidos totais foi necessária para saber a quantidade de umidade no produto, para então realizar os cálculos de determinação das massas necessárias ao procedimento de síntese. O método para determinação de sólidos foi baseado nos padrões do Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (2017). O lodo foi totalmente homogeneizado dentro do recipiente onde estava guardado e a determinação de sólidos foi realizada em triplicata. Para isso, três capsulas de porcelana limpas e vazias foram pesadas, em seguida foi inserido igualmente uma quantia de lodo em cada uma dessas e novamente foi medido a massa. Para a secagem foi utilizada uma estufa a 110°C onde as 3 amostras permaneceram por 24 horas. Passado o tempo, as cápsulas foram destinadas à um dessecador para um resfriamento até atingir a temperatura ambiente e logo após, pesadas novamente. Com isso foi obtido o teor médio de 88% de umidade na amostra, o que corresponde a 12% de sólidos. Desta forma, pode-se afirmar que a cada 100 g da amostra de lodo úmido, 88 g consiste em água e 12 g em sólidos.

### 3.2.2 Determinação dos parâmetros para a síntese dos materiais adsorventes

Conforme verificado em testes anteriores nos quais foi aplicada a mesma metodologia de síntese que no presente trabalho (Bohnenberger *et al*, 2020), ao utilizar 40 g de massa seca total de resíduos (lodo+cinzas) foi possível obter aproximadamente 14 g de produto (material adsorvente). Como a quantidade de 14 g de material seria um valor adequado aos ensaios posteriores de adsorção, então partiu-se da definição de se utilizar 40 g de sólidos (lodo seco + cinzas), que corresponde o total de massa seca de reagentes dentro do Schott.

Seguindo-se um delineamento Box-Behnken (apresentado em detalhes no item 3.5), foram realizados, em proporção de lodo seco, quatro experimentos contendo 87,5%, quatro de 75% e sete de 50%, totalizando quinze experimentos de adsorção. Consequentemente, estas porcentagens de lodo seco representam, no total de 40 g de massa seca de reagentes, 35, 30 e 20 g, respectivamente. Foi definido que seria adicionado um total de 260 mL de água em cada reação de síntese, para que ocorressem as reações de dissolução dos aluminatos e silicatos e consequente formação do aluminossilicato. Deve-se considerar que 88% do lodo inserido dentro do Schott era umidade, a qual foi considerada nos cálculos. Com isso, foi possível calcular a quantidade a ser adicionada de água destilada, de lodo e de cinzas que deveriam ser inseridas em cada um dos Schotts.

Como a massa de água no lodo úmido em gramas (g) é igual em mililitros (mL), basta descontar os 260 mL que devem ser o total de água no Schott, de cada uma das proporções da Tabela 1, obtendo: (3,3 – 40 – 113,3) mL respectivamente de água destilada necessária a complementar no Schott. As cinzas seguem o mesmo conceito, se o total de massa seca deve ser de 40, é só descontar novamente da quantidade correspondente à massa de lodo seco, obtendo: (5 – 10 – 20) g respectivamente. Os resultados dos cálculos para determinação das quantidades de reagentes encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1 – Massa de lodo seco, lodo úmido, cinzas e quantidade de água para a síntese

Proporção de lodo seco desejada (%)	Massa total seca desejada (g)	Massa de lodo seco (g)	Lodo úmido (g - mL)	Massa de cinzas (g)	Complemento de água (mL)
87,5		35	256,7	5	3,3
75	40	30	220	10	40
50		20	146,7	20	113,3

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

O Hidróxido de Sódio (NaOH) foi o reagente escolhido para aumentar o pH, visto que a solubilização de aluminatos e silicatos ocorre de maneira satisfatória em meio básico, com pH entre 11-12. A determinação da massa do reagente a ser adicionado na solução, partiu de resultados obtidos em estudos preliminares realizados por Bohnenberger *et al.* (2020), os quais determinaram que uma concentração de 2 M era suficiente para manter o pH ideal (11-12) para uma reação hidrotérmica de formação de aluminossilicatos utilizando-se 40 g de massa seca e 260 mL de solução aquosa. O cálculo realizado foi uma regra de três simples, de onde obteve-se que para atingir 2 Mol/L de NaOH eram necessários 0,52 mol de NaOH para 260 mL de água. A massa molar do NaOH é 40 g/mol, com isso para saber a quantia a ser inserido em cada uma das sínteses, bastou mais uma regra de três, e assim 0,52 mol possui 20,8 g de NaOH.

### 3.2.3 Lavagem Ácida

A lavagem ácida foi um processo proposto pelo autor do presente trabalho, com o intuito de reduzir o volume de água utilizado no processo de purificação do material obtido, visando remover todo conteúdo remanescente de NaOH. Destaca-se que o processo de lavagem utilizando somente água é extensivamente aplicado em trabalhos publicados sobre síntese hidrotérmica como visto em Bohnenberger *et al.* (2022), portanto, a proposta é uma solução inovadora ao processo de purificação. Sendo assim, preparou-se uma solução ácida com ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) de 0,03 M e essa foi então utilizada no processo de lavagem do material durante a centrifugação (necessária para remover o líquido contendo soda dissolvida), para baixar o pH que se encontrava no sólido depois da reação. A intenção da lavagem é baixar o pH de forma que não haja alterações na água durante a aplicação deste material como adsorvente, que poderiam torná-la imprópria para o processo de adsorção. Para cada reação era utilizado um volume em média de 1150 mL, com o valor de cada um dos 15 experimentos mostrados na Tabela 2.

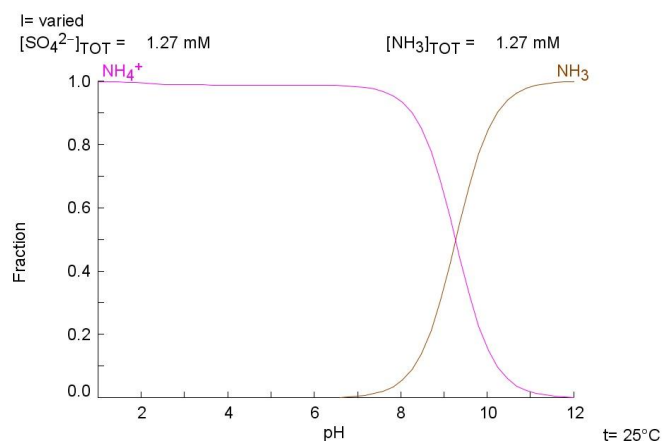
Tabela 2 – Quantidade de centrifugação e volume utilizado da solução ácida em cada experimento

Experimento	Centrifugação (Qtd.)	Volume (ml)
1	5	900 ml
2	5	800 ml
3	8	1800 ml
4	8	1700 ml
5	7	1000 ml
6	4	1000 ml
7	9	1800 ml
8	8	1800 ml
9	5	800 ml
10	5	1000 ml
11	5	800 ml
12	6	1000 ml
13	6	1000 ml
14	5	850 ml
15	5	1000 ml

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A importância da manutenção de um pH baixo (ácido) para o processo de adsorção se dá justamente porque a amônia, em sua forma ionizada ( $\text{NH}_4^+$ ), está presente em maior quantidade em pH abaixo de 7,0. Com isso o pH não pode exceder 7,0, pois a partir desse valor o  $\text{NH}_4^+$  diminui no meio até ser totalmente convertido em amônia gasosa ( $\text{NH}_3$ ) (METCALF & EDDY, 2016). O presente estudo utilizou o software Hydra/Medusa<sup>®</sup> para gerar um gráfico de esclarecimento sobre o assunto tratado nessa seção, apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Fração de  $\text{NH}_4^+$  e  $\text{NH}_3$  em função do pH



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)



### 3.3 EXECUÇÃO DA SÍNTESE DE MATERIAS A SEREM UTILIZADOS NA ADSORÇÃO

Os materiais utilizados para o experimento foram espátulas, frascos de Schotts, cápsulas de porcelana e tubos Falcon. O frasco Schott era limpo e então os materiais e reagentes eram inseridos e homogeneizados com auxílio de um bastão de vidro. Logo em seguida, a mistura homogênea, como mostra a Figura 6, era inserida em uma estufa à 20, 40 e 80°C, onde permanecia por 12, 24 e 48 horas, dependendo dos parâmetros adequados de cada experimento conforme o delineamento experimental (CHIANG, 2012).

Figura 6 – Frasco shot com o produto depois da reação



Fonte: Elaborada pelo autor (2020)

Depois do período de reação, a mistura obtida era dividida e inserida em seis tubos Falcon conforme mostrado na Figura 7, em partes iguais e levados a uma centrífuga configurada em 8000 rpm no tempo de 10 minutos para separar o sólido do líquido. Esse processo era feito em média cinco vezes por reação fazendo uma lavagem ácida entre cada centrifugação, até atingir aproximadamente pH 9. O processo para lavagem ácida entre cada centrifugação era o seguinte: primeiramente fazia-se a medição do pH e o descarte da porção líquida sobrenadante, depois enchia-se o tubo Falcon com nova solução ácida até o nível de 40 mL (Figura 7), misturava-se a solução até a homogeneização das fases e finalmente, fazia-se nova centrifugação. Esse procedimento era repetido até obter pH 7.

Figura 7 – Tubo Falcon após a centrifugação



Fonte: Elaborada pelo autor (2020)

Após obter o pH ideal, o líquido sobrenadante da última centrifugação era descartado junto às demais porções, e o sólido era levado para estufa a 100°C no período de 24 horas para secagem. Depois do período, o produto já seco era retirado, moído até virar pó, e então se obtinha o material pronto para os testes de adsorção.

### 3.4 TESTES DE ADSORÇÃO PARA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO INORGÂNICO

Para os testes de remoção do nitrogênio amoniacal foi adotado duplicata. Logo, foram pesados 0,5 g de cada um dos 15 materiais sintetizados em um Erlenmeyer e inserido 40 mL de uma solução aquosa preparada de sulfato de amônio ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), com uma concentração de 200 mg/L, pois a curva foi calibrada entre concentrações de 5 a 150 mg/L (conforme o kit utilizado destacava), com isso pós remoção as concentrações ficariam dentro da curva. Foi necessário realizar aferição do pH com auxílio de um pHmetro e algumas gotas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [0,03M] para manter o pH entre 5 e 7, de forma a manter a amônia em sua forma ionizada. Realizado esse processo, os 30 frascos de Erlenmeyer foram inseridos em uma incubadora Shaker refrigerada a qual realiza uma agitação orbital, e foi configurada a uma temperatura de 24°C, 110 rpm num período de 24 horas, demonstrada na Figura 8.

Figura 8 – Shaker realizando adsorção



Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

O tempo de adsorção em algumas pesquisas variam de 30 minutos a 8 horas, e desta forma, no presente trabalho foi adotado 24 horas, pois cada par de adsorvente-adsorvato possui sua própria cinética de adsorção, garantindo assim que o equilíbrio fosse alcançado. A proporção de quantidade de material adicionado (0,5 g) e volume de solução (40 mL) também foram valores baseados em artigos publicados sobre adsorção de nitrogênio amoniacal (ROZIC, 2000; ALSHAMERI et al, 2014).

O procedimento pós adsorção, consistiu em filtrar a solução (Figura 9), centrifugar e filtrar novamente em filtros de papel comum de 14 micrometro ( $\mu\text{m}$ ), e então realizado a análise da porcentagem de remoção do nitrogênio inorgânico, em um espectrofotômetro UV5300PC ajustado a um comprimento de onda de 640 nanômetros (nm).

Figura 9 – Filtração pós-adsorção



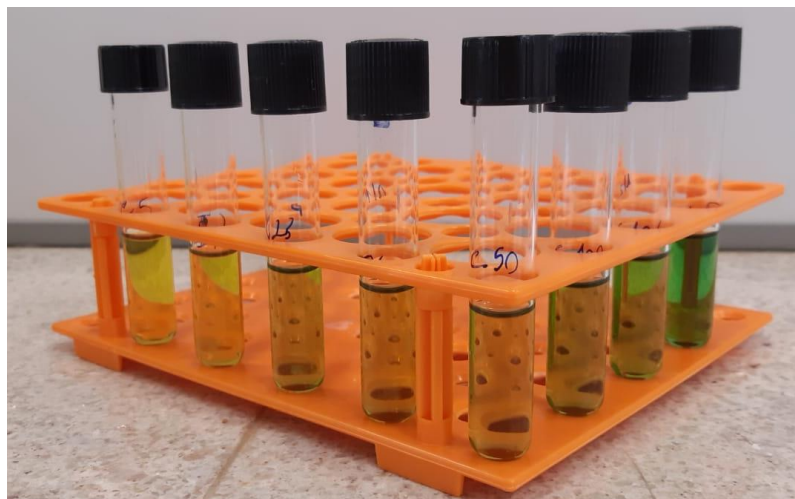
Fonte: Elaborada pelo autor (2021)

O método utilizado para as análises foi o 4500-NH<sub>3</sub> F (SMWW, 2017) o qual se assemelha ao EPA 350.1, APHA 4500-NH<sub>3</sub> F, ISO 7150-1 e DIN 38406-5. Esses definem metodologias padrões para a determinação de nitrogênio amoniacal, através do método

indofenol. Para aplicação desta metodologia de análise, foi utilizado o kit de reagente Spectroquant Ammonium Test, capaz de medir íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e amônia dissolvida ( $\text{NH}_3$ ).

Para o preparo do branco em um tubo de ensaio foram inseridos 5 mL do reagente  $\text{NH}_4$ -1 (cloro com íons hipoclorito de sódio), 0,1 mL de água destilada com pipeta volumétrica e 1 medida padrão do kit do reagente  $\text{NH}_4$ -2 (clorofenol, catalisados nitroprussiato de sódio), fechado e agitado para completa mistura, e descansando por 15 minutos para que a reação ocorresse. A análise das amostras e das soluções preparadas para a construção da curva de calibração (Figura 10) tiveram o mesmo procedimento do branco, porém no lugar de 0,1 ml de água, era adicionado 0,1 ml das amostras obtidas pós processo de adsorção. Para finalizar foi preparada uma solução de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  com concentração aproximada de 200 mg/L para a determinação da concentração inicial real de nitrogênio na amostra.

Figura 10 – Preparo para curva de calibração através do kit



Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

### 3.4.1 Cálculos de concentração de $\text{NH}_4^+$

Para a determinação da concentração de nitrogênio foi elaborada uma curva de calibração com  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  em uma faixa de concentração de 5-150 mg/L, utilizando-se o kit de reagentes (Figura 10). O espectrofotômetro foi configurado em um comprimento de onda de 640 nanômetros (SMWW, 2017), e com suas medições foi possível gerar uma equação da reta (Equação 3) capaz de determinar a concentração correta de nitrogênio amoniacal presente nas amostras a partir dos valores obtidos de absorção.

$$Y = aX + b \quad (3)$$

$Y$  = Absorbância (Abs);

$X$  = Concentração de Nitrogênio (mg/L);

$a$  = Coeficiente dependente;

$b$  = Coeficiente independente;

Isolando os fatores, obtém-se a Equação 4, utilizada para determinação da concentração de nitrogênio amoniacal, a qual foi aplicada nas duplicatas para obter os valores em mg/L:

$$C = \frac{Abs-b}{a} \quad (4)$$

Com os valores de  $C$  obtidos, foi possível calcular a quantidade de mg de N presente nas amostras, tanto para determinação da concentração correta na amostra inicial quanto para determinação de remoção de N por grama de adsorvente (mg N/g<sub>ads</sub>), utilizando a Equação 5. Esta foi calculada considerando a diferença da concentração inicial ( $C_0$ ), obtida pela leitura do UV5300PC, e da solução final conforme a Equação 4 (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad (5)$$

$q_e$  = capacidade de remoção de mg de N por g de adsorvente (mg N/g<sub>ads</sub>);

$C_0$  = Concentração Inicial (mg/L);

$C_e$  = Concentração final de Nitrogênio (mg/L);

$V$  = Volume da Solução (0,04 L);

$m$  = Massa de adsorvente (0,05 g);

### 3.5 DELINEAMENTO EXPERIMENTAL E ANÁLISES ESTATÍSTICAS

Baseando-se na literatura, os principais parâmetros interferentes no processo de síntese hidrotérmica para obtenção de aluminossilicatos são o tempo de reação, temperatura e proporção das matérias primas (ROBSON, 2001). Esses fatores influenciam diretamente no rendimento, e conseqüentemente nos custos do processo. Com isso adotou-se um delineamento experimental Box-Behnken, que trabalhava com três níveis podendo assim ajustar as

superfícies de respostas (MONTGOMERY, 2012). A Tabela 3 representa em como esses níveis e valores foram divididos baseado no modelo.

Tabela 3 – Níveis e valores experimentais

Variáveis	Valores e níveis		
	Nível baixo [-1]	Nível central [0]	Nível alto [+1]
Tempo (h) [X1]	12	24	48
Temperatura (°C) [X2]	20	40	80
Porcentagem (% cinzas) [X3]	12,5	25	50

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Na Tabela 4 está representado um delineamento Box-Behnken padrão de três variáveis com os níveis codi e decodificados. O [-1] indica nível baixo, [0] indica nível central e o [+1] indica nível alto. O experimento 13 é o ponto central, para este ponto foram realizados em triplicatas o experimento.

Tabela 4 – Delineamento das três variáveis

Experimento	X1	X2	X3
1	0 (24 h)	-1 (20 °C)	1 (12,5%)
2	0 (24 h)	1 (80 °C)	1 (12,5%)
3	0 (24 h)	-1 (20 °C)	-1 (50%)
4	0 (24 h)	1 (80 °C)	-1 (50%)
5	-1 (12 h)	0 (40 °C)	1 (12,5%)
6	1 (48 h)	0 (40 °C)	1 (12,5%)
7	-1 (12 h)	0 (40 °C)	-1 (50%)
8	1 (48 h)	0 (40 °C)	-1 (50%)
9	-1 (12 h)	-1 (20 °C)	0 (25%)
10	1 (48 h)	-1(20 °C)	0 (25%)
11	-1 (12 h)	1 (80 °C)	0 (25%)
12	1 (48 h)	1 (80 °C)	0 (25%)
13	0 (24 h)	0 (40 °C)	0 (25%)

Fonte: Elaborado pelo autor (2021)

Conforme proposto nos objetivos do trabalho, busca-se realizar a modelagem matemática e as análises estatísticas do processo de síntese em função das três variáveis abordadas nesse estudo. Através do software OriginPro2022<sup>®</sup> o qual dispôs de uma licença gratuita liberada por 21 dias, foi possível gerar análises significativas, de forma a embasar e concretizar os fatos dos resultados obtidos.

No programa, foram ajustadas as variáveis que seriam interessantes observar no estudo e foram inseridos os valores correspondentes aos níveis presentes na Tabela 3, de miligramas de remoção de nitrogênio por gramas de adsorvente do primeiro grupo de amostras da duplicata ( $q_{e1}$ ), pelo justo motivo de ser o grupo de resultados mais significativo, com o  $R^2$  maior que a média da duplicata ( $q_{e/med}$ ) ou do segundo grupo ( $q_{e2}$ ), gerando então gráficos e coeficientes pertinentes a explicação das três variáveis utilizadas no estudo.

### **3.5.1 Desenvolvimento das análises estatísticas no software *OriginPro2022*<sup>®</sup>**

Para o desenvolvimento e obtenção de coeficientes e gráficos necessários, primeiramente foi necessário configurar em uma janela de comandos o número de fatores (variáveis), indicação do nível baixo e alto, tipo de resposta de superfície (Box-Behnken), aleatoriedade dos dados, quantos pontos centrais presente na pesquisa e o grau de confiabilidade (95%), como apresentado na Figura 11.

Figura 11 – Imagem do software mostrando a configuração dos componentes necessários para gerar as análises

Response Surface Type

Central Composite

Box-Behnken

Factors Settings Miscellaneous Output Dialog Theme

Number of Continuous Factors 3

Number of Categorical Factors 0

Continuous Factors

Factor	Name	Low	High
A	Tempo	-1	1
B	Temperatura	-1	1
C	Cinza	-1	1

OK Cancel

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Após os ajustes, foi gerada uma tabela com 15 códigos de níveis aleatórios, e inserido os valores obtidos de  $q_{e1}$  correlacionados como mostrado na Figura 12, configurando o programa em um modelo de regressão quadrático completo para gerar coeficientes para construção de uma equação e os gráficos de ajuste de resposta, resíduos e efeitos principais, que demonstram quais parâmetros interferem diretamente na capacidade adsorptiva do material sintetizado.

Figura 12 – Imagem do software mostrando a tabela gerada com os níveis aleatórios e valores de  $Q_{e1}$

	A(X)	B(Y)	C(Y)	D(Y)	E(Y)	F(Y)	G(Y)
Long Name	Run Order	Std Order	Point Type	Tempo	Temperatu	Cinza	Response (Qe1)
Units							
Comments							
1	1	15	0	0	0	0	5,55
2	2	14	0	0	0	0	4,97
3	3	10	2	0	1	-1	3
4	4	11	2	0	-1	1	3,46
5	5	9	2	0	-1	-1	2,65
6	6	5	2	-1	0	-1	6,09
7	7	2	2	1	-1	0	6,05
8	8	7	2	-1	0	1	4,61
9	9	4	2	1	1	0	4,47
10	10	12	2	0	1	1	4,3
11	11	3	2	-1	1	0	5,49
12	12	1	2	-1	-1	0	6,12
13	13	8	2	1	0	1	4,79
14	14	13	0	0	0	0	6,41
15	15	6	2	1	0	-1	3,89

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)



### 3.5.2 Modelagem Matemática

Diante da bibliografia estudada em conjunto com a execução dos comandos no software, foi possível ajustar uma equação quadrática de múltiplas variáveis para descrever a remoção de nitrogênio amoniacal em função das variáveis independentes. Esse modelo se baseia em um preditor (fator) que se relaciona com um conjunto de variáveis independentes, como mostrado na Equação 6 (RODRIGUES, 2014).

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{33}x_3^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 \quad (6)$$

Na Equação 6 as variáveis independentes (tempo, temperatura e porcentagem de cinzas) são representadas pelo "x", os parâmetros estimados gerados pelo programa são representados por "b" e a quantidade de nitrogênio amoniacal removido é representado pelo "Y".

Para avaliação do parâmetro indicativo da qualidade de ajuste dos dados foi considerado o coeficiente de determinação ( $R^2$ ) representado pela Equação 7. O coeficiente varia de 0 a 1, e quanto mais próximo do 1 mais significativo é o modelo. No presente trabalho ele está representando o ajuste dos resultados obtidos no modelo quadrático, o qual também foi gerado pelo Origin.

$$R^2 = 1 - \frac{RSS_{mod}}{SS_{exp}} \quad (7)$$

O  $RSS_{mod}$  representa a soma dos quadrados dos resíduos entre os dados experimentais e o modelo ajustado.  $SS_{exp}$  é a soma dos quadrados dos desvios experimentais em relação à média experimental. Nesse trabalho em específico os subíndices *mod* e *exp* são utilizados para se referir às concentrações prevista pelo modelo e àquelas preditas experimentalmente, respectivamente.

#### 3.5.2.1 Comprovação do Modelo

Para a validação do modelo, foi necessário um teste de significância de regressão, ou seja, realizar uma análise de variância (ANOVA), exposta na Figura 13, para comparar a variabilidade do modelo em relação à média, com o resíduo (erro) associado ao ajuste,

utilizando o teste estatístico de hipóteses da distribuição de Fisher. Para saber então a significância dos parâmetros estudados, é necessário avaliar qual dos parâmetros mais tem influência no processo da síntese dos materiais. Se  $p\text{-valor} < 0,05$ , considera-se que a variável possui interferência direta e significativa para a síntese do material adsorvente com maior capacidade de remoção de nitrogênio, caso o  $p\text{-valor} > 0,05$ , a variável não implica no processo, vale ressaltar que no Origin o  $p\text{-valor}$  é representado por  $\text{Prob}>F$  (RODRIGUES, 2014).

Figura 13 – Imagem do software mostrando o resultado do teste ANOVA gerado no OriginPro2022

ANOVA						
	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Value	Prob>F	
Tempo	1	1,20901	1,20901	2,30317	0,26841	
Temperatura	1	0,13005	0,13005	0,24775	0,66801	
Cinza	1	0,29261	0,29261	0,55743	0,53313	
Tempo*Tempo	1	2,72574	2,72574	5,19255	0,15033	
Temperatura*Temperatura	1	1,75362	1,75362	3,34065	0,20911	
Cinza*Cinza	1	8,18813	8,18813	15,59841	0,05854	
Tempo*Temperatura	1	0,22562	0,22562	0,42982	0,57941	
Tempo*Cinza	1	1,4161	1,4161	2,69768	0,2422	
Temperatura*Cinza	1	0,06002	0,06002	0,11435	0,76744	
Error	5	3,50749	0,7015			
Lack of fit	3	2,45763	0,81921	1,56059	0,41349	
Pure Error	2	1,04987	0,52493			
Total	19	23,01589				

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta todos os resultados das sínteses dos materiais adsorventes, os testes de adsorção de remoção do nitrogênio amoniacal utilizando o material produzido e as análises estatísticas.

### 4.1 SÍNTESE DOS MATERIAIS ADSORVENTES

O aspecto final do produto das sínteses após a etapa de secagem na estufa é um material com aparência de um torrão de terra, que depois de moído se torna em um pó fino, como mostrado na Figura 14. Este então foi o material aplicado na adsorção.

Figura 14 – Material obtido após secagem na estufa e moído

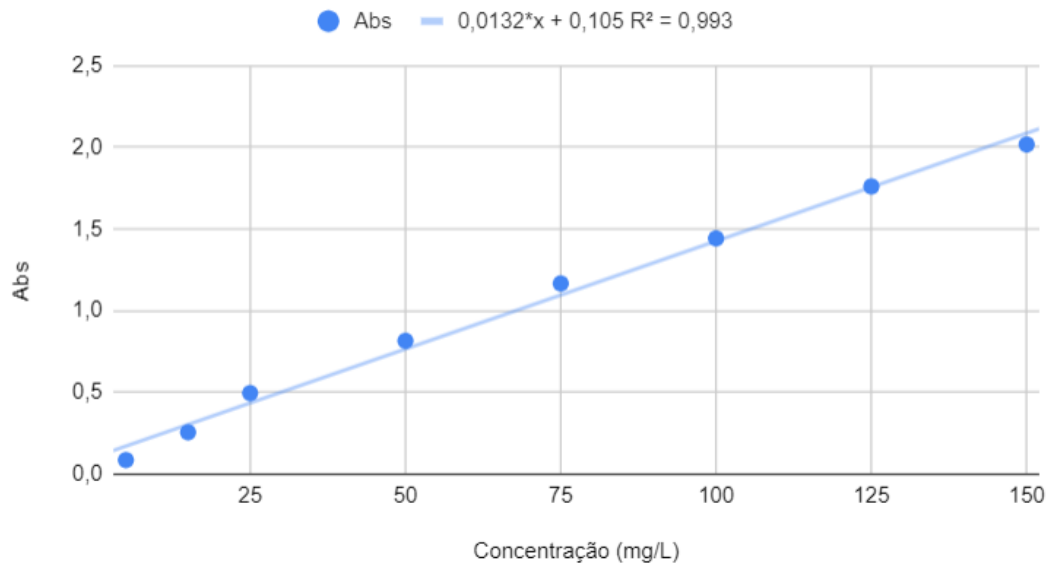


Fonte: Elaborada pelo autor (2020)

### 4.2 ADSORÇÃO DE REMOÇÃO DO NITROGÊNIO AMONICAL

Para determinar a concentração de nitrogênio foi elaborada a curva de calibração, apresentada na Figura 15, para diferentes valores de concentração, de forma ajustar uma equação da reta, da qual foram obtidas as concentrações finais de remoção do nitrogênio amoniacal a partir dos valores de absorção.

Figura 15 – Gráfico da curva de calibração



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Conforme explicado na metodologia, a curva de calibração forneceu uma equação da reta (Equação 8), a qual foi adaptada para calcular os valores de remoção de nitrogênio das amostras.

$$Y = 0,0132X + 0,105 \quad (8)$$

Com as transformações apresentadas no item 3.4.1, a equação da concentração final da remoção de nitrogênio em mg/L se configura da seguinte forma (Equação 9):

$$C = \frac{Abs - 0,105}{0,0132} \quad (9)$$

A absorbância observada no espectrofotômetro e os resultados de  $C_e$  obtidos aplicando a Equação 9, apresentam-se na Tabela 5.

Tabela 5 – Absorbância e concentração final dos experimentos

Experimento	Absorbância	C <sub>e</sub> (mg/L)
1	1,86	132,88
2	1,80	128,56
3	1,73	122,80
4	1,59	112,27
5	1,29	89,92
6	1,65	117,35
7	1,54	108,33
8	1,51	106,14
9	1,29	89,55
10	1,30	90,38
11	1,39	97,42
12	1,56	110,15
13	1,38	96,67
14	1,48	103,86
15	1,24	85,91

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Com os valores das concentrações finais obtidos e o valor inicial (C<sub>0</sub>) de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtido pelo espectrofotômetro e aplicação da curva de calibração de 166 mg/L, foi possível calcular a quantidade de miligramas de N removido por grama do material sintetizado. Vale ressaltar que a única variável da Equação 10 é a da concentração (C<sub>e</sub>), logo a equação se caracteriza da forma apresentada abaixo.

$$q_e = \frac{(166 - C_e(\text{variável})) \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,04\text{L}}{0,05\text{g}} \quad (10)$$

Após os cálculos de q<sub>e</sub> obteve-se os valores presentes na Tabela 6.

Tabela 6 – Concentração final; Capacidade de adsorção de nitrogênio; Percentual de remoção do efluente sintético

Experimento	C <sub>e</sub> (mg/L)	q <sub>e</sub> (mg N/ g <sub>ads</sub> )	Percentual de remoção (%)
1	132,88	2,65	19,95
2	128,56	3	22,55
3	122,80	3,46	26,02
4	112,27	4,3	32,37
5	89,92	6,09	45,83
6	117,35	3,89	29,31
7	108,33	4,61	34,74
8	106,14	4,79	36,06
9	89,55	6,12	46,06
10	90,38	6,05	45,55
11	97,42	5,49	41,31
12	110,15	4,47	33,64
13*	95,48	5,64	42,48

Fonte: Elaborado pelo autor (2022). Nota: \* média dos experimentos 13, 14 e 15.

A partir dos resultados obtidos na Tabela 6, é possível afirmar que os percentuais de nitrogênio variaram em uma faixa de 19,95% - 46,06%. Os resultados das concentrações finais após os testes de adsorção finais (C<sub>e</sub>) variaram entre 89,55 mg/L e 132,88 mg/L. A capacidade de adsorção (q<sub>e</sub>) variou entre 2,65 mg N/g<sub>ads</sub> e 6,12 mg N/g<sub>ads</sub>.

Com o exposto, concretiza-se que no experimento 9 do grupo (q<sub>e1</sub>) do presente trabalho apresentou os resultados mais significativos, no qual a síntese foi baseada nas seguintes condições: Tempo de 12 horas; Temperatura de 20 °C; Proporção de cinza/lodo de 25/75. Já o resultado menos significativo, com os menores padrões de remoção desse mesmo grupo, foi o experimento número 1, o qual foi submetido as seguintes condições: Tempo de 24 horas; Temperatura de 20 °C; Proporção de cinza/lodo de 12,5/87,5.

Estudos similares foram realizados, os quais podem ser utilizados como comparação com esse trabalho, como o de Bohnenberger *et al.* (2020), que utilizou uma concentração inicial de 160 mg/ L de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, muito próxima a do presente trabalho. O estudo utilizou das mesmas matérias primas que nesse trabalho, lodo da etapa de flotação de ETE como fonte de alumínio e cinzas de cavaco de caldeira industrial como fonte de silício. Porém, no estudo de

Bohnenberger *et al.*, o lodo foi submetido a uma etapa de calcinação, de forma a propiciar redução na concentração de material orgânico, que poderia prejudicar a formação de zeólitas. Após o processo de síntese do material adsorvente e calculado a capacidade de remoção de nitrogênio, é possível afirmar que os trabalhos obtiveram capacidades de remoção próximas, visto que no trabalho realizado por Bohnenberger *et al.* (2020) o maior valor obtido foi de 5,39 mg/g, porém as condições foram um tempo de 24 horas e temperatura de 100 °C. Com isso pode-se afirmar que tiveram um gasto energético acima do que o presente estudo.

Ferreira (2014) através do processo adsorativo em leito fixo com zeólita clinoptilolita, obteve remoção de nitrogênio amoniacal de 3 mg N/g<sub>ads</sub>. Assim, percebe-se que o presente estudo obteve maior remoção em todos os experimentos que constam na Tabela 6, exceto o experimento 1. Em contrapartida, Wang *et al.* (2018), o qual produziu um compósito de zeólita mesoporosa com carvão ativado, obteve uma remoção de nitrogênio amoniacal de 9 mg N/g<sub>ads</sub>, superando os valores presentes do presente trabalho.

Segundo a legislação que define parâmetros e padrões de lançamento de efluentes em corpos hídricos de âmbito nacional CONAMA 430/2011 e estadual do Rio grande do Sul CONSEMA 355/2017, a concentração permitida de lançamento do nitrogênio amoniacal para ambos os regimentos precisa ser igual ou inferior a 20 mg/L. Como visto na Tabela 5, nenhum dos experimentos atingiu os padrões das legislações. Sendo assim, a aplicação do material sintetizado no presente estudo em um processo de adsorção de N amoniacal com o objetivo de descarte de efluentes, necessita de complementação de outro tratamento complementar, visando atingir o limite da legislação. Mesmo necessitando de processo complementar para atingir limite de legislação, destaca-se que a adsorção foi aplicada utilizando-se materiais que seriam descartados em aterros industriais, ou seja, sem nenhum custo de aquisição. Além disso, o processo de síntese foi realizado sob temperaturas brandas, sem equipamentos para agitação ou para controle de condições do meio reacional, e portanto, a síntese não exige o uso de equipamentos de alto custo de aquisição ou alto consumo energético para seu preparo.

#### 4.3 ANÁLISES ESTATÍSTICAS DE INFLUÊNCIA

Através do OrginPro2022 e análises dos resultados gerados pelo software, nesse item o trabalho busca apresentar alguns gráficos gerados para analisar qual dos três fatores mais influenciam na síntese dos materiais adsorventes (temperatura, tempo e proporção).

Com o resultado estatístico obtido para análise, ANOVA o qual está presente na Figura 16, é possível afirmar que nenhum dos três fatores tiveram impacto significativo para a síntese da zeólita, mesmo que o resultado do  $R^2 = 82,02\%$ , nenhum dos valores tiveram um  $\text{Prob}>F<0,05$  ( $p\text{-valor}<0,05$ ). Com isso, não foi possível construir a equação quadrática de múltiplas variáveis, onde o modelo da Equação 6 em conjunto com a tabela de coeficientes codificados, proporcionaria quais fatores teriam maior influência no momento da realização da síntese dos materiais através dessa equação, facilitando o desenvolvimento para os experimentos. Os coeficientes gerados pelo programa que seriam inseridos na Equação 6, estão na coluna (*value*) e apresentados na Figura 16.

Figura 16 – Coeficientes codificados gerados pelo OriginPro2022

Coded Coefficients						
	Value	Standard Error	95% LCL	95% UCL	t-Value	Prob >  t
(Intercept)	5,64333	0,48356	4,4003	6,88637	30,1668	0,0011
Tempo	-0,38875	0,29612	-1,14995	0,37245	-2,07809	0,17328
Temperatura	-0,1275	0,29612	-0,8887	0,6337	-0,68156	0,56585
Cinza	0,19125	0,29612	-0,56995	0,95245	1,02234	0,41415
Tempo*Tempo	0,69083	0,43588	-0,42963	1,81129	3,69289	0,06614
Temperatura*Temperatura	-0,80167	0,43588	-1,92213	0,31879	-4,28536	0,05037
Cinza*Cinza	-1,48917	0,43588	-2,60963	-0,36871	-7,96044	0,01542
Tempo*Temperatura	-0,2375	0,41878	-1,314	0,839	-1,26957	0,33197
Tempo*Cinza	0,595	0,41878	-0,4815	1,6715	3,18061	0,08625
Temperatura*Cinza	0,1225	0,41878	-0,954	1,199	0,65483	0,57982

Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

Em uma situação hipotética, se o p-valor apresentasse valor inferior a 0,05 em todas os fatores apresentados na Figura 16, seria possível obter a Equação 11. Para melhor entendimento, a Tabela 7 relaciona os fatores com as incógnitas da Equação 6.



Tabela 7 – Relação de fatores com incógnitas

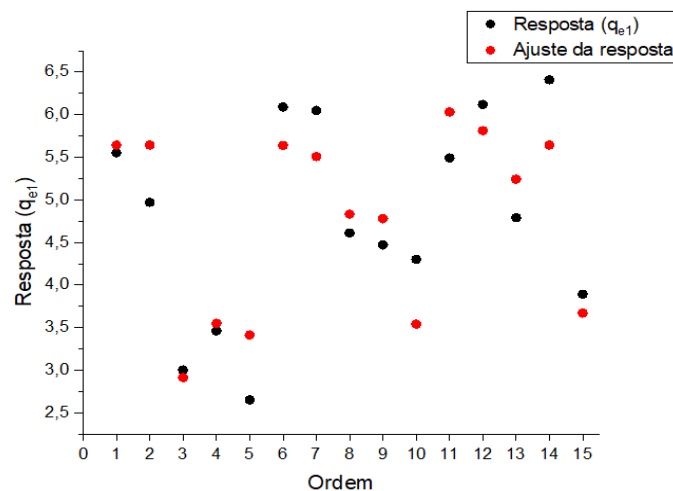
Fatores	Incógnitas	Coefficientes (value)
Tempo	$x_1$	-0,39
Temperatura	$x_2$	-0,13
Cinza	$x_3$	0,19
Tempo*Tempo	$x_1^2$	0,69
Temperatura*Temperatura	$x_2^2$	-0,80
Cinza*Cinza	$x_3^2$	-1,49
Tempo*Temperatura	$x_1x_2$	-0,24
Tempo*Cinza	$x_1x_3$	0,59
Temperatura*Cinza	$x_2x_3$	0,12

Fonte: Elaborado pelo próprio autor (2022)

$$Y = 5,6 - 0,39x_1 - 0,13x_2 + 0,19x_3 + 0,69x_1^2 - 0,80x_2^2 - 1,49x_3^2 - 0,24x_1x_2 + 0,59x_1x_3 + 0,12x_2x_3 \quad (11)$$

Além das análises estatísticas por meio de hipóteses, o trabalho embasou-se em gráficos gerados pelo software, a fim de obter mais detalhes e desenvolver discussões no experimento. O gráfico presente na Figura 17 por exemplo demonstra a resposta ajustada pelo software com os resultados reais obtidos, ambos em função da ordem dos experimentos reais. É possível observar que os experimentos (“ordem” no gráfico da Figura 17) 1, 3, 4, 8, 9, 12 e 15 obtiveram um ajuste de resposta muito próximos com o que foi realizado experimentalmente, já o restante dos experimentos apresentaram maiores diferenças na remoção de mg N por  $g_{ads}$ , o que pode ser resultado da não significância dos parâmetros.

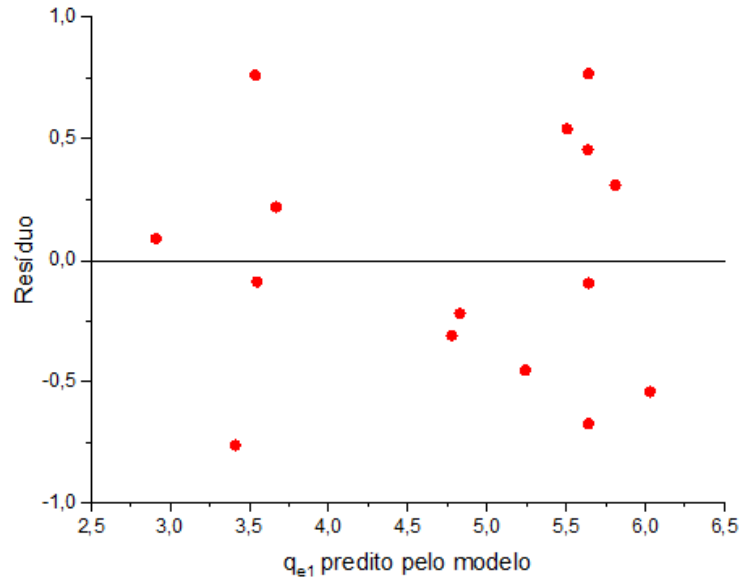
Figura 17 – Gráfico de ajuste de resposta.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A Figura 18 apresenta análise dos resíduos (erro) em relação ao  $q_{e1}$  obtido pelo modelo, de forma a confirmar a aleatoriedade da distribuição dos dados, o que fica evidente, visto que há valores entre 1 e -1 no gráfico.

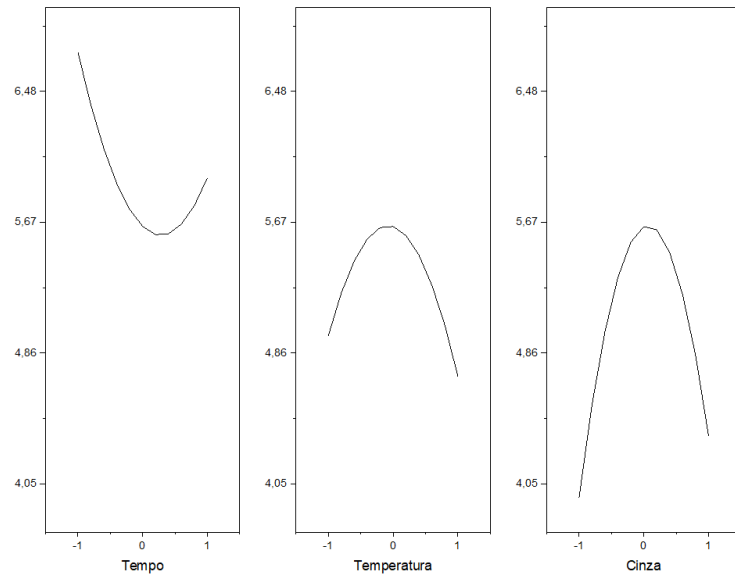
Figura 18 – Gráfico de resíduos vs  $q_{e1}$  predito pelo modelo.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

A relação de cada fator com os níveis experimentais, está apresentada na Figura 19. O gráfico mostra em qual dos 3 níveis codificados pela Tabela 3 tem influência na síntese do material adsorvente. No tempo é notório que o nível -1 (correspondente a 12 horas) é o que possui maior significância. Na temperatura a maior significância é pelo nível 0 (correspondente a 40 °C). Para o teor de cinzas a maior significância também foi do nível 0 (correspondente a uma proporção de cinzas de 25%). Como visto nos moldes do presente trabalho, não foi realizado nenhum experimento com as condições que maiores apresentaram significância. Porém como analisado no item 4.2, o experimento 9 que apresentou maior taxa de remoção, compactuou com o tempo e a porcentagem de cinzas da Figura 19. Recomenda-se, portanto, a verificação destas condições para verificar se o valor de  $q_e$  obtido apresentará experimentalmente o maior valor previsto pelo modelo.

Figura 19 – Gráfico da relação dos três fatores com os níveis experimentais.



Fonte: Elaborado pelo autor (2022)

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O trabalho em questão realizou uma análise da capacidade de remoção de nitrogênio amoniacal, através da adsorção com material sintetizado. A síntese dos materiais foi realizada com resíduos industriais (lodo e cinzas), os quais seriam dispostos em aterro industrial, e o trabalho em questão proporcionou uma ideia sustentável para utiliza-los, de forma a diminuir o volume de resíduo enviado à aterros.

Com o delineamento Box-Behnken foi possível realizar todos os testes estatísticos aplicando a modelagem matemática obtida na bibliografia, de forma a comprovar a interferência que cada um dos três fatores (tempo, temperatura e proporção) teve no processo de síntese. Como discutido nos resultados, não se teve uma resposta clara, visto que erros experimentais podem ser considerados, como leituras incorretas dos equipamentos, bem como vibrações mecânicas ou elétricas.

A concentração inicial preparada de efluente sintético ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foi de 166 mg/L. O experimento 9, cujos parâmetros de síntese são: tempo de 12 horas; temperatura de 20 °C; proporção de cinza/lodo de 25/75, obteve menor concentração final de 89,55 mg N/L e maior capacidade de remoção de nitrogênio com 6,12 mg N/g<sub>ads</sub>. Já o experimento 1 foi o que apresentou menor valor, como concentração final de 132,88 mg N/L e capacidade de remoção de nitrogênio com 2,65 mg N/g<sub>ads</sub>.

Com os resultados obtidos, pode-se afirmar que verificada a proposta de aplicação de resíduos industriais que seriam simplesmente direcionados para aterro, dispondo de um fim alternativo para empresas que visam a sustentabilidade. Para possíveis futuros trabalhos conduzidos a partir dos resultados obtidos no presente estudo, sugere-se maiores combinações entre os três fatores (tempo, temperatura e proporção), bem como utilizar de outra fonte de alumínio que não seja lodo de E.T.E's pelo fato de conter muitas impurezas, fato que também pode ter impactado em valores baixos de remoção. Algo plausível a ser adicionado em outros estudos, é submeter efluentes reais a testes de adsorção com os materiais sintetizados.

Destaca-se também a necessidade da utilização de métodos analíticos para caracterização físicas e químicas dos materiais sintetizados. Alguns equipamentos como a Difração de Raios-X (DRX), Potencial Zeta (PZ) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) podem confirmar se o material adsorvente (comprovado pelo estudo, pelo fato de realizar adsorção) obtido pelos estudos de síntese trata-se ou não de uma zeólita.

## REFERÊNCIAS

- ALABURDA, J.; NISHIHARA, L. The occurrence of nitrogen compounds in well water. **Revista de Saude Publica**, v. 32, n. 2, p. 160–165, 1998.
- ALHASSAN, H.; KWAKWA, P. A.; OWUSU-SEKYERE, E. Households' source separation behaviour and solid waste disposal options in Ghana's Millennium City. **Journal of Environmental Management**, v. 259, n. August 2019, p. 110055, 2020.
- ALMEIDA, E. *et al.* Tratamento de efluentes industriais por processos oxidativos na presença de ozônio. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 818–824, 2004.
- ALSHAMERI, A. *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.
- ANA. AGÊNCIA NACIONAL DAS ÁGUAS. **Cuidando das Águas: soluções para melhorar a qualidade dos recursos hídricos.** 2. ed. Distrito Federal: Tda Brasil, 2013. 160 p.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS (ABNT). **NBR 10007. Amostragem de Resíduos Sólidos.** 2004.
- BERTONCINI, E. I. Tratamento De Efluentes E Reúso Da Água No Meio Agrícola. **Revista Tecnologia e Inovação Agropecuária**, v. 1, p. 152–169, 2008.
- BRASIL. **Casa civil.** Presidência da República. Lei Nº 11.445, de 5 de janeiro de 2007. Estabelece as diretrizes nacionais para o saneamento básico; cria o Comitê Interministerial de Saneamento Básico; altera as Leis nºs 6.766, de 19 de dezembro de 1979, 8.666, de 21 de junho de 1993, e 8.987, de 13 de fevereiro de 1995; e revoga a Lei nº 6.528, de 11 de maio de 1978. Diário Oficial da União. Brasília, 5 jan. 2007.
- BRASIL. **Casa civil.** Presidência da República. Lei Nº 12.305, de 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos; altera a Lei nº 9.605, de 12 de fevereiro de 1998; e dá outras providências. Diário Oficial da União. Brasília, 2 ago. 2010.
- BRASIL. **Constituição da República Federativa do Brasil em 1988.** Presidência da República. Institui um Estado Democrático, destinado a assegurar o exercício dos direitos sociais e individuais, a liberdade, a segurança, o bem-estar, o desenvolvimento, a igualdade e a justiça como valores supremos de uma sociedade fraterna, pluralista e sem preconceitos, fundada na harmonia social e comprometida, na ordem interna e internacional, com a solução pacífica das controvérsias. Brasília, 5 out. 1988.
- CHEN, Y. *et al.* Coupling anammox with denitrification in a full-scale combined biological nitrogen removal process for swine wastewater treatment. **Bioresource Technology**, v. 329, n. December 2020, p. 124906, 2021.
- CHENG, Q. *et al.* An integrated process of calcium hydroxide precipitation and air stripping for pretreatment of flue gas desulfurization wastewater towards zero liquid discharge. **Journal of Cleaner Production**, v. 314, n. June, p. 128077, 2021.

CHIANG, Y. W.; GHYSELBRECHT, K.; SANTOS, R. M.; MEESCHAERT, B.; MARTENS, J. A. **Synthesis of zeolitic-type adsorbent material from municipal solid waste incinerator bottom ash and its application in heavy metal adsorption.** *Catalysis Today*. V.190, p. 23-30, 2012

DAS, O. *et al.* **Natural and industrial wastes for sustainable and renewable polymer composites.** v. 158, n. January, p. 1–22, 2022.

DINIZ, D. T. L. **Remoção de Nitrogênio Amoniacal de Lixiviado de Aterro de Resíduos Sólidos por Precipitação Química com Formação de Estruvita.** Dissertação de Mestrado em Tecnologia Ambiental e Recursos Hídricos, Publicação PTARH.DM - 133/2010, Departamento. 2010.

EMBRAPA, EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. **Contaminação de corpos d'água nas áreas urbanas de Corumbá e Ladário.** v. 148, p. 148–162, 2005.

FERREIRA, Patrícia Arns Steiner. **Remoção de nitrogênio amoniacal de lixiviado de aterro sanitário por processos de adsorção.** Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014. 147 p.

FUJIOKA, T. *et al.* Submerged nanofiltration without pre-treatment for direct advanced drinking water treatment. **Chemosphere**, v. 265, p. 129056, 2021.

GOVERNO DO ESTADO DO RIO GRANDE DO SUL (RS). **Conselho Estadual do Meio Ambiente (CONSEMA).** Resolução nº 355 de 2017. Dispõe sobre os 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. Porto Alegre, 13 jul. 2017.

GUALBERTO, Camila de Andrade Carvalho. **Subprodutos industriais como fontes de silício e condicionadores de solos tropicais em cultivo de arroz inundado.** 2018. 67 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Agronomia, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2018.

GUPTA, N.; SIDDIQUE, R.; BELARBI, R. Sustainable and Greener Self-Compacting Concrete incorporating Industrial By-Products: A Review. **Journal of Cleaner Production**, v. 284, 2021.

HEMPE, C. a Educação Ambiental E Os Resíduos Sólidos Urbanos. **Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental**, v. 5, n. 5, p. 682–695, 2012.

HUANG, H. *et al.* Investigation on the simultaneous removal of fluoride, ammonia nitrogen and phosphate from semiconductor wastewater using chemical precipitation. **Chemical Engineering Journal**, v. 307, p. 696–706, 2017.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA (IPEA). Centro de Pesquisa em Ciência, Tecnologia e Sociedade. Resíduos Sólidos Urbanos no Brasil: Desafios tecnológicos, políticos e econômicos . **IPEA.GOV.BR**. 2021. Disponível em: <<https://www.ipea.gov.br/cts/pt/central-de-conteudo/artigos/artigos/217-residuos-solidos-urbanos-no-brasil-desafios-tecnologicos-politicos-e-economicos>>.

JERIN, D. T. *et al.* An overview of progress towards implementation of Solid Waste Management policies in Dhaka, Bangladesh. **Heliyon**, p. e08918, 2022.

- JORDÃO, E.P.; PESSÔA, C.A. Tratamento de Esgotos Domésticos. 7ª edição, 2014.
- KAYAMO, S. E. Willingness to pay for solid waste management improvement in Hawassa city, Ethiopia. **Journal of Environmental Management**, v. 302, n. PA, p. 113973, 2022.
- KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. Verified Synthesis of Zeolitic Materials. Second Revised Edition, p. 19-20, 2001.
- LEAL, G. C. S. G.; FARIAS, M. S. S.; ARAUJO, A. F. O processo de industrialização e seus impactos no meio ambiente urbano. **Qualit@S**, João Pessoa, v. 7, n. 1, p. 1-11, ago. 2008.
- LIBÂNIO, M. **Fundamentos de qualidade e tratamento de água**. 3. ed. Campinas: Átomo, 2010. 494 p.
- LU, X. *et al.* Achieving combined biological short-cut nitrogen and phosphorus removal in a one sludge system with side-stream sludge treatment. **Water Research**, v. 203, n. January, p. 117563, 2021.
- MANHÃES, João Paulo Vargas Tavares; HOLANDA, José Nilson França de. Caracterização e classificação de resíduo sólido: José Nilson França de Holanda. **Química Nova**, [S.L.], v. 31, n. 6, p. 1301-1304, 2008
- METCALF, L.; EDDY, H. P. Tratamento de Efluentes e Recuperação de Recursos. 5ª ed. Porto Alegre: AMGH, 2016. 2012 p. Tradução de Ivanildo Hespanhol e José Carlos Mierzwa.
- METCALF; EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and Reuse. 5ª. ed. New York: Mc Graw Hill, 2016.
- MOHAMMAD, A. F. *et al.* Effective and sustainable adsorbent materials for oil spill cleanup based on a multistage desalination process. **Journal of Environmental Management**, v. 299, n. April, p. 113652, 2021.
- MONTGOMERY, D. C. **Response surface methods and designs**. In: MONTGOMERY, D. C. Design and analysis of experiments. 8ª. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2012. Cap. 11, p. 730.
- MORAIS, Carlos Antônio de *et al.* Processos Físicos e Químicos Utilizados na Indústria Mineral. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, Belo Horizonte -Mg, v. 8, n. 8, p. 9-17, abr. 2014.
- MOSTAFA, N.y.; EL-HEMALY, S.A.s.; AL-WAKEEL, E.I.; EL-KORASHY, S.A.; BROWN, P.W.. Characterization and evaluation of the pozzolanic activity of Egyptian industrial by-products. **Cement And Concrete Research**, [S.L.], v. 31, n. 3, p. 467-474, mar. 2001.
- NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do *et al.* **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária UFC, 2020.
- NUNES, J. A. Tratamento Físico-Químico de Águas Residuárias Industriais. 3ª edição, 2001.
- PEREIRA, R. S. Régis da Silva Pereira Instituto Federal Sul-Rio-Grandense ( IFSUL ) - Campus Pelotas. **Revista Eletrônica de Recursos Hídricos**, v. 1, n. 1, p. 20–36, 2004.

PETKOWICZ, Diego I. **Zeólitas sintetizadas com fontes alternativas de silício e alumínio. Aplicação em fotocatalise.** Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, 2009.

PINTO, M. C. K. *et al.* **Contaminação das águas subterrâneas por nitrogênio devido à irrigação com efluente do tratamento de esgoto.** Irriga, Botucatu, v. 18, n. 2, p. 270-281, 2013.

ROBSON, H. E.; LILLERUD, K. P. **Verified Syntheses of Zeolitic Materials.** Second Revised Edition, Amsterdam: Elsevier, 2001.

RODRIGUES, Maria Isabel; LEMMA, Antonio Francisco. **Planejamento de Experimentos e Otimização de Processos.** 3. ed. Campinas: Cárita Editora, 2014.

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

SABESP. Norma técnica interna SABESP NTS 013. **Revisão 1.** São Paulo, junho 1999. Disponível em: <https://www3.sabesp.com.br/normastecnicas/nts/nts013.pdf>. Acesso em: set. 2021.

SANTHOSH, C. *et al.* **Role of nanomaterials in water treatment applications: A review.** *Chemical Engineering Journal*, v. 306, p. 1116–1137, 2016.

SANTOS, K. D.; HENRIQUE, I. N. **Utilização de esgoto tratado na fertirrigação agrícola.** *Revista de Biologia e Ciências da Terra*, v. Suplemento, n. 1, p. 7, 2006.

SCHILLING, Pablo Figueiredo *et al.* **Precipitação de nitrogênio amoniacal na forma de estruvita em lixiviado de aterro sanitário.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008. 110 p.

SILVA, Hélio José da. **Rodução de Biofertilizantes e Aproveitamento Energético do Biogás Proveniente da Digestão Anaeróbia do Lodo Produzido em Ete: Uma Avaliação do Potencial da Cidade de Cristina.** *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, Itajubá - Mg, v. 4, p. 87-110, out. 2015.

THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. **Adsorption technology and design.** Butterworth-Heinemann, 1998. 271 p.

VON SPERLING, M. **Introdução a qualidade das águas e tratamento de esgotos.** 3. ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental (DESA), 2005. 452 p.

VON SPERLING, M. **Von Sperling Vol 1 \_ introdução a qualidade de água e tratamento de esgoto.pdf,** 1996.

WANG, C. C. *et al.* **Photocatalytic organic pollutants degradation in metal-organic frameworks.** *Energy and Environmental Science*, v. 7, n. 9, p. 2831–2867, 2014.



WANG, M. *et al.* A novel mesoporous zeolite-activated carbon composite as an effective adsorbent for removal of ammonia-nitrogen and methylene blue from aqueous solution. **Bioresource Technology**, v. 268, n. June, p. 726–732, 2018.

WWAP, U. N. W. W. A. P. **The United Nations World Water Development Report 2017. Wastewater: The Untapped Resource.** Paris, UNESCO. [s.l: s.n.]. v. 53

YANG, R. T. *Adsorbents: fundamentals and applications.* Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2003. 410 p.

YANG, Z.; XUE, F.; LU, W. Handling missing data for construction waste management: machine learning based on aggregated waste generation behaviors. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 175, n. June, p. 105809, 2021.

ZANGENEH, A. *et al.* Ammonia removal from municipal wastewater by air stripping process: An experimental study. **South African Journal of Chemical Engineering**, v. 36, n. March, p. 134–141, 2021.

ZOPPAS, F. M.; BERNARDES, A. M.; MENEGUZZI, Á. Parâmetros operacionais na remoção biológica de nitrogênio de águas por nitrificação e desnitrificação simultânea. **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, v. 21, n. 1, p. 29–42, 2016.