



UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL

CAMPUS CERRO LARGO

**PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM AMBIENTE E TECNOLOGIAS
SUSTENTÁVEIS**

EMANOÉLLE MAURER

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EMPREGANDO A ZEÓLITA
WATERCEL ZE® MODIFICADA**

CERRO LARGO

2019

EMANOÉLLE MAURER

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL EMPREGANDO A ZEÓLITA
WATERCEL ZE® MODIFICADA**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

Linha de pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Co-orientador: Prof. Dr. Benhur de Godoi

CERRO LARGO

2019

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Maurer, Emanoélle

ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL EMPREGANDO A
ZEÓLITA WATERCEL ZE® MODIFICADA / Emanoélle Maurer. --
2019.

66 f.

Orientador: Doutor Bruno München Wenzel.

Co-orientador: Doutor Benhur de Godoi.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da
Fronteira Sul, Programa de Pós-Graduação em Ambiente e
Tecnologias Sustentáveis-PPGATS, Cerro Largo, RS , 2019.

1. Nitrogênio amoniacal. 2. Watercel ZE. 3.
Equilíbrio. 4. Termodinâmica. 5. Cinética. I. Wenzel,
Bruno München, orient. II. Godoi, Benhur de, co-orient.
III. Universidade Federal da Fronteira Sul. IV. Título.

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

EMANOËLLE MAURER

**ADSORÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL EMPREGANDO A ZEÓLITA
WATERCEL ZE® MODIFICADA**

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis da Universidade Federal da Fronteira Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis.

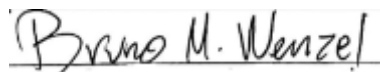
Linha de pesquisa: Desenvolvimento de Processos e Tecnologias.

Orientador: Prof. Dr. Bruno München Wenzel

Co-orientador: Prof. Dr. Benhur de Godoi

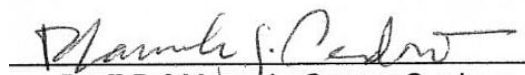
Esta Dissertação de Mestrado foi defendida e aprovada pela banca em:
02/07/2019

BANCA EXAMINADORA:



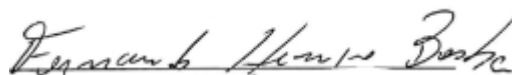
Prof. Dr. Bruno München Wenzel (Orientador)

UFFS, Campus Cerro Largo



Profª Drª Manuela Gomes Cardoso

UFFS, Campus Cerro Largo



Profª Dr. Fernando Henrique Borba

UFFS, Campus Cerro Largo

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, minha mãe Loreni pelo amor, apoio e incentivo em todas as etapas de minha vida. Aos meus irmãos Gabriel e Amanda pelo carinho, apoio e amizade.

Ao professor orientador Bruno München Wenzel pela confiança, orientação, apoio e disponibilidade durante todas as etapas da pesquisa.

Ao professor co-orientador Benhur de Godoi, pela ajuda e disponibilidade. Aos meus amigos e colegas de caminhada acadêmica.

Aos demais professores do PPGATS, pelo aprendizado.

Ao Programa de Pós Graduação em Ambiente e Tecnologias Sustentáveis pela disponibilidade e auxílio.

RESUMO

O descarte de efluentes sem o devido tratamento em corpos hídricos e a presença de contaminantes de águas de abastecimento tem sido um dos principais problemas ambientais da sociedade moderna. A presença de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) está relacionada com a eutrofização de corpos d'água e a presença de nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2^-) na água potável está relacionada com doenças ocasionadas pelos efeitos prejudiciais ao metabolismo dos seres vivos. Este trabalho teve como objetivo avaliar a cinética, o equilíbrio e a termodinâmica do processo de adsorção de nitrogênio amoniacal empregando como adsorvente a zeólita Watercell ZE modificada com tratamento alcalino de NaOH. O adsorvente foi caracterizado por fluorescência de raios-X (FRX), análise de fisissorção de N_2 , microscopia eletrônica de varredura (MEV) com sonda de espectrometria de energia dispersiva (EDS) e carga superficial em função do pH. Foram conduzidos estudos em batelada do equilíbrio e termodinâmica do processo (em temperaturas de 30, 40 e 50°C), bem como estudos cinéticos empregando diferentes concentrações iniciais e temperaturas. A partir de resultados de FRX, foi sugerido a predominância da zeólita natural *Clinoptilolite* ($[\text{Al}_6\text{Si}_30\text{O}_{72}]^{6-}$ como base de troca de cátions), que foi suportada pelos resultados de baixa área superficial específica, baixo volume de poros e macroporosidade, a partir da análise de fisissorção de N_2 . A análise de MEV mostrou a formação de agregados de cristais e a sonda de EDS acoplada confirmou os elementos determinados por FRX, além de mostrar boa distribuição na superfície do material. A carga superficial do material foi positiva em $\text{pH} < 5$ e negativa em $\text{pH} > 9$, sendo observada região de carga zero entre estes valores. O equilíbrio do processo em temperaturas entre 30 e 50°C e pH inicial entre 4,0 e 8,0 foi melhor representado pela isoterma de Freundlich. Para esta conclusão, foi empregada estratégia de regressão não-linear na qual a constante de equilíbrio foi descrita em função da temperatura através de relações termodinâmicas. Os resultados evidenciaram que em pH 4 ocorre competição entre os íons H^+ com o adsorbato, explicada pela carga superficial positiva do adsorvente e o caráter catiônico do NH_4^+ . O processo foi espontâneo e favorável e a magnitude do valor de ΔH° indicou a predominância do mecanismo de quimissorção. A cinética de adsorção foi mais bem descrita pelo modelo de Elovich, que reforçou a sugestão de que o processo consiste em adsorção química. Destaca-se a partir de diversas condições testadas, que a capacidade do material chegou a 149 mg g^{-1} , nas condições de pH 8,0 e a 50°C, mostrando-se um material promissor para aplicação na remoção de nitrogênio amoniacal em soluções aquosas. Finalmente, os dados e modelos obtidos podem servir de base para o projeto de sistemas de adsorção de NH_4^+ em águas residuárias.

Palavras-chave: Nitrogênio amoniacal; Watercel ZE; equilíbrio; termodinâmica; cinética.

ABSTRACT

Disposal of effluents without treatment in water bodies and the presence of deepwater contaminants has been one of the main environmental problems of modern. The presence of ammoniacal nitrogen ($\text{NH}_3\text{-N}$) is related to eutrophication of water bodies and the presence of nitrate (NO_3^-) and nitrite (NO_2^-) in drinking water is related to diseases caused by harmful effects on the metabolism of living beings. The objective of this work was to evaluate the kinetics, equilibrium and thermodynamics of the ammoniacal nitrogen adsorption process using as an adsorbent the Zeolite Watercell ZE modified with alkaline NaOH treatment. The adsorbent was characterized by X-ray fluorescence (FRX), N_2 physisorption analysis, scanning electron microscopy (SEM) with dispersive energy spectrometry probe (EDS) and surface charge as a function of pH. Balance batch studies and process thermodynamics (at temperatures of 30, 40 and 50°C) were conducted, as well as kinetic studies employing different initial concentrations and temperatures. Characterization studies of the adsorbent were carried out and X-ray fluorescence (FRX) results were suggested, the predominance of the natural zeolite *Clinoptilolite* [$\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}$] $^{6-}$ was suggested as the cation exchange base), which was supported by the results of low specific surface area, low pore volume and macroporosity, from the N_2 fisition analysis. Scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of crystal aggregates and the coupled EDS probe confirmed the elements determined by FRX, in addition to showing good distribution on the surface of the material. The surface charge of the material was positive at $\text{pH} < 5$ and negative at $\text{pH} > 9$, with a zero load region between these values. The equilibrium of the process at temperatures between 30 and 50°C and initial pH between 4.0 and 8.0 was best represented by the Freundlich isotherm. For this conclusion, a non-linear regression strategy was employed in which the equilibrium constant was described as a function of temperature through thermodynamic relationships. The results showed the competition of H^+ ions between adsorbent-adsorbate at pH 4, explained by the positive surface charge of the adsorbent and the cationic character of NH_4^+ . The process was spontaneous and favorable and the magnitude of ΔH° indicated the predominance of the mechanism of chemisorption. The adsorption kinetics were best described by the Elovich model, which reinforced the suggestion that the process consists of chemical adsorption. It is noteworthy from several tested conditions that the material capacity reached 149 mg g^{-1} at pH 8.0 and at 50°C , showing a promising material for application in the removal of ammoniacal nitrogen in aqueous solutions. Finally, the data and models obtained can serve as a basis for the design of NH_4^+ adsorption systems in wastewater.

Keywords: Ammoniacal nitrogen; Watercel ZE; equilibrium; thermodynamics; kinetics.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ciclo Nitrogênio (Santos, 2014).....	16
Figura 2. Estrutura de uma zeólita.....	24
Figura 3. (a) Átomos de oxigênio e alumínio, (b) Representação simplificada. .	24
Figura 4. Formas de isotermas de adsorção. Adaptado de McCabe (2005)	27
Figura 5. Isoterma de fisissorção de N ₂ e distribuição de tamanho de poros para a zeólita modificada.....	41
Figura 6. Imagens de microscópio eletrônico de varredura da zeólita modificada, em diferentes magnificações: (a) x2.000, (b) x5.000, (c) x10.000 (d) x20.000.	42
Figura 7. (a) Mapa da distribuição elementar em camadas da Zeólita modificada; (b) espectro EDS.	43
Figura 8. Carga superficial da zeólita em função do pH.	45
Figura 9. Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Freundlich (R ² = 0.9685).	47
Figura 10. Variação da energia livre de Gibbs padrão da adsorção em diferentes pHs.....	49
Figura 11. Isotermas de adsorção de nitrogênio amoniacal (experimental vs. Modelo de Freundlich) para temperaturas de 30, 40 e 50°C em diferentes pHs: (a) 4.0, (b) 6.0 e (c) 8.0.....	51
Figura 12. Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Elovich para cinética de adsorção: (a) pH 6,5 e C ₀ aproximadamente igual, em temperaturas de 30, 40 e 50°C; (b) 25°C e pH ~ 6,5 e para diferentes concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal.....	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Modelos de isotermas de adsorção testados no trabalho.	35
Tabela 2. Modelos cinéticos de adsorção ajustados no trabalho.	36
Tabela 3. Composição química da zeólita sem tratamento obtida por FRX.	40
Tabela 4. Propriedades físicas da zeólita modificada obtidas por fisissorção de N ₂	40
Tabela 5. Dados e parâmetros de qualidade do ajuste dos modelos de equilíbrio para predição dos dados experimentais (em pHs 4.0, 6.0 e 8.0 e temperaturas 30, 40 e 50°C).	46
Tabela 6. Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich ($q_e = K_S C_e^{1/n}$) para adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita modificada.	48
Tabela 7. Coeficiente de determinação (R^2) para os modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais em diferentes condições.	53
Tabela 8. Parâmetros do modelo cinético de Elovich obtidos no ajuste dos dados experimentais em diferentes condições.	54

LISTA DE SÍMBOLOS

$A_i S_i$: ligação adsorbato e sítio ativo

A: Fator pré-exponencial do modelo de

Arrhenius E_a : energia de ativação

a: taxa de sorção inicial do modelo de Elovich ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

a_K : constante do modelo de isoterma de Khan

b: constante de dessorção do modelo de Elovich (g mg^{-1})

B: constante relacionada à energia de interação com a superfície;

b_K : constante do modelo de isoterma de Khan

b_L : constante de Langmuir que mede a energia da adsorção (L mg^{-1})

C_A e C_B : concentrações de ácido e base, respectivamente (mol L^{-1})

C_{ads} : concentração de adsorvente suspensão (g L^{-1}).

C_0 : concentração inicial de adsorbato (mg L^{-1})

C_e : concentração de adsorbato no equilíbrio (mg L^{-1})

C_s : concentração de saturação de um adsorbato (mol L^{-1})

f_{S1} : fração do soluto na primeira camada que é anexada ao sítio ativo 1

g_{1ct} : quantidade adsorvida na monocamada

h : taxa de adsorção inicial, modelo cinético de pseudo-segunda ordem ($\text{mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

K_e : constante de equilíbrio termodinâmico definido

k_1 : constante cinética de adsorção de pseudo-primeira ordem (min^{-1})

k_2 : constante cinética de adsorção de pseudo-segunda ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}$)

K_F : constante do modelo de Freundlich

k_f : coeficiente volumétrico de transferência de massa, modelo cinético EMTC (min^{-1})

K_L : constante de multicamada (L mg^{-1})

K_s : constante empírica de monocamada (L mg^{-1})

K_{S1} : constante empírica de monocamada no sítio ativo 1 (L mg^{-1})

K_{S2} : constante empírica de monocamada no sítio ativo 2 (L mg^{-1})

m: massa de adsorvente (g)

1/n: fator de heterogeneidade, modelo de Freundlich

PZC: ponto de carga zero

q: capacidade de adsorção (mg g^{-1})

Q_{BET} : capacidade máxima de adsorção do adsorvato na formação de monocamada (mol g^{-1})

q_e : capacidade de adsorção no equilíbrio (mg g^{-1})

q_{max} : capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1})

q_t : capacidade de adsorção alcançada no tempo t (mg g^{-1})

R: constante dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

R: raio (cm)

R_L : fator de separação

SC: carga superficial

Wt%: porcentagem em massa

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
1.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 A POLUIÇÃO DAS ÁGUAS.....	15
2.2 COMPOSTOS NITROGENADOS EM EFLUENTES.....	17
2.3 ADSORÇÃO.....	18
2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO.....	20
2.5 ADSORVENTES.....	22
2.6 ZEÓLITAS.....	23
2.7 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO.....	24
2.8 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO.....	26
3. MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1. ZEÓLITA E ATIVAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO.....	31
3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE:.....	31
3.3 SOLUÇÕES DE NITROGÊNIO AMONÍACAL E PROCEDIMENTO ANALÍTICO.....	32
3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO.....	33
3.5 MODELOS MATEMÁTICOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICOS.....	34
3.6 AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS.....	37
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE.....	39
4.1.1 Composição química	39
4.1.2 Fisissorção de N₂	40
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS)	41
4.1.4 Carga superficial	44
4.2 EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO.....	45
4.2.1 Ajuste e seleção de modelos	45
4.2.2 Isoterma de Freundlich e termodinâmica	47
4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO.....	52
4.3.1 Ajuste e seleção de modelos	52
4.3.2 Modelo de Elovich para a cinética de adsorção	53
5. CONCLUSÕES	57
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

A presença de compostos contendo altas concentrações de nitrogênio amoniacal ($\text{NH}_3\text{-N}$) tem se tornado um desafio para o tratamento de efluentes e águas de abastecimento público. O padrão de vida da sociedade moderna tem acarretado no lançamento nos corpos hídricos de diversos tipos de efluentes e com as mais diversas composições, tanto no âmbito industrial como no esgoto doméstico. Uma das problemáticas no descarte de efluentes contendo nitrogênio, entre outros nutrientes, está relacionada à eutrofização, que leva ao desenvolvimento de fitoplâncton e aparecimento exagerado de algas nos corpos d'água (Zhu, 2019). Enquanto que a presença de nitrato (NO_3^-) e nitrito (NO_2) na água potável representa também um problema devido aos seus efeitos prejudiciais ao metabolismo dos seres vivos, tendo sido relacionada com doenças, como câncer gástrico humano (Bartsch et al., 1990; Joossens et al., 1996). Compostos de nitrogênio nas águas podem representar riscos para a saúde e o meio ambiente. De modo geral, sistemas biológicos de tratamento tem sido a primeira opção para a remoção de matéria orgânica e nitrogenada das águas residuárias. Porém, quando presente em altas concentrações, o nitrogênio na forma de amônia (N-NH_3) pode se tornar tóxico e/ou inibidor para os microrganismos nitrificantes (Chen et al., 2014, Anthonisen et al., 1976, Li e Zhao, 1999, Calli et al., 2005 e Jin et al., 2012).

Usualmente, processos convencionais de tratamento de efluentes, como processos biológicos e físico-químicos podem não ser eficientes para a remoção de nitrogênio. Além disto, muitas vezes a remoção requer um tratamento complementar da água para remoção destes compostos. Deste modo vem sendo desenvolvidas várias técnicas para o tratamento, tais como os processos oxidativos avançados, separação por membranas, osmose reversa, adsorção, entre outros. Dentre estes processos destaca-se a adsorção, por ser considerado um método versátil e de elevada relevância na remoção de compostos (Yagub, 2014; Kismir e Aroguz, 2011).

As técnicas de adsorção são amplamente utilizadas para remover certas classes de poluentes das águas, especialmente aqueles que não são facilmente biodegradáveis (Crini, 2006). Consiste em uma operação unitária que envolve a transferência de massa entre as fases fluida (líquidos ou gases), onde é

explorada a afinidade de certos tipos de sólidos em acumular substâncias em sua superfície (Foust et Al, 1980).

O carvão ativado é o adsorvente mais usado devido a sua alta eficiência para remoção de diversos poluentes, mas devido ao seu alto custo vem-se estudando novas opções de materiais com uma maior eficácia, tais como os resíduos industriais, agroindustriais e materiais naturais tais como argila, sílica e zeólita (Crini, 2006). As zeólitas têm sido largamente estudadas pela alta capacidade de remover poluentes contendo nitrogênio, pela sua estrutura de poros e boa estabilidade química.

1.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar cinética, o equilíbrio e a termodinâmica do processo de adsorção de nitrogênio amoniacal em solução aquosa, empregando como adsorvente zeólita Watercel ZE modificada.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Modificar a zeólita comercial Watercel ZE® (Celta Brasil) usando hidróxido de sódio (NaOH);
- Caracterizar a zeólita modificada através de: i) composição química; ii) fisissorção de N₂, iii) microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS); e iv) carga superficial;
- Construir isotermas de equilíbrio de adsorção de nitrogênio amoniacal, estudando o efeito da temperatura e pH da solução;
- Ajustar modelos de isotermas (modelos de Langmuir, Freundlich, BET, Khan, MonoL2SS e MultiL2SS) e determinar o mais apropriado;
- Estudar a influência da concentração de nitrogênio amoniacal e temperatura na cinética do processo de adsorção;
- Ajustar modelos matemáticos de cinética de adsorção (Pseudo-primeira ordem, Pseudo-segunda ordem, Elovich, e Difusão interna) e selecionar o melhor modelo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A POLUIÇÃO DAS ÁGUAS

Um dos grandes problemas do mundo atual é a poluição de águas superficiais, na maioria das vezes, ocasionado pelo descarte inadequado de resíduos industriais e agrícolas (Mimura, 2010). Dentre os diversos tipos de poluentes orgânicos, a presença de nitrogênio e fósforo em águas residuais é muito comum e as principais fontes de lançamento desses compostos são o esgoto doméstico, a agricultura, os dejetos animais e os efluentes altamente proteicos de certos processos industriais (Gray, 1982). Os compostos de nitrogênio são um dos poluentes mais difíceis de tratar, existe em quase todos os tipos de águas residuárias e é uma grande preocupação para seu tratamento (Tu Y., et. al, 2019). De acordo com Santos (2014), os esgotos sanitários constituem em geral a principal fonte, lançando nas águas nitrogênio orgânico (devido à presença de proteínas) e nitrogênio amoniacal.

O nitrogênio presente em águas residuárias é consequência de fatores que vem modificando as concentrações do mesmo nos diversos reservatórios do ecossistema, como a utilização exagerada de combustíveis fósseis, supressão florestal e lançamento de efluentes sem tratamento em mananciais. Isto se torna um inconveniente quando estes componentes atingem os corpos d'água em concentrações acima do permitido pela legislação ambiental vigente (Assunção, 2009). Alguns efluentes industriais também concorrem descargas de nitrogênio orgânico e amoniacal, como algumas indústrias químicas, petroquímicas, siderúrgicas, farmacêuticas, conservas alimentícias, matadouros, frigoríficos e curtumes. Nas áreas agrícolas, o escoamento das águas pluviais pelos solos fertilizados também contribui para a presença de diversas formas de nitrogênio (Santos, 2014). A alta concentração de nitrogênio amoniacal em corpos d'água naturais pode levar à eutrofização e à deterioração da qualidade da água (Zhu, 2019).

O ciclo do nitrogênio (Figura 1) apresenta as várias conversões das formas desse elemento através do ciclo. O nitrogênio orgânico transforma-se em nitrogênio amoniacal, com consumo de oxigênio dissolvido (OD) no corpo d'água. Em condições aeróbias, as bactérias ainda catalisam a oxidação da

amônia a nitrito e então a nitrato (Lamparelli, 2004). O OD nesses processos promove a nitrificação (Von Sperling, 2005). Quando o ambiente tem pouco OD, as bactérias podem reduzir o nitrato a N_2 (desnitrificação) ou de volta a nitrito e amônia (redução de nitrogênio) (Lamparelli, 2004).

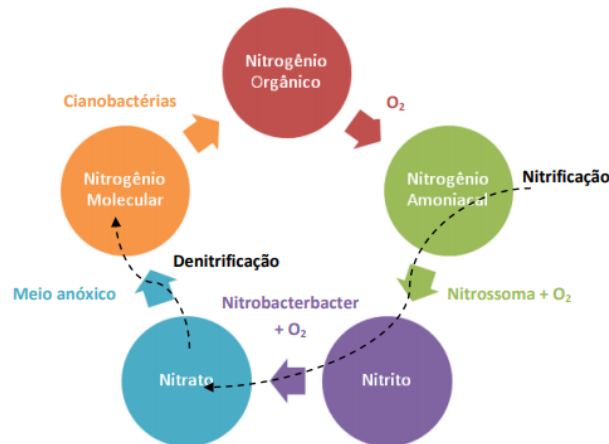


Figura 1. Ciclo Nitrogênio (Santos, 2014)

Além da forma gasosa N_2 , o nitrogênio também é encontrado de quatro maneiras: nitrogênio amoniacal (NH_4^+), nitrogênio orgânico, nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) (Braga, 2009). As duas primeiras chamam-se formas reduzidas e as duas últimas, oxidadas (Santos, 2014). Tanto a forma doméstica quanto industrial, o nitrogênio orgânico é ligeiramente consumido por hidrólise para liberar amônia (Gray, 1982). O nitrogênio amoniacal consiste em amônia (NH_3) e amônio (NH_4^+) em águas naturais. O amônio é predominante quando o pH está abaixo de 8,75 e a amônia é predominante quando o pH está acima de 9,75 (Legua, 2006). O nitrogênio amoniacal em sua forma gasosa tem sido largamente citado como produto tóxico às algas, ao zooplâncton e aos peixes. A amônia gasosa presente no meio aquoso atua como inibidora da fotossíntese das algas, visto que a mesma possui a capacidade de atravessar membranas biológicas e alterar o sistema fotossintético (Naval e Couto, 2005).

Em águas residuárias domésticas, o nitrogênio está presente sobretudo como nitrogênio amoniacal e nitrogênio orgânico (aproximadamente 60 e 40%, respectivamente). Nitrito e nitrato ocorrem em pequenas concentrações, que representam menos de 1% do nitrogênio total, uma vez o esgoto doméstico não apresenta quantidade de oxigênio dissolvido suficiente à ação das bactérias

nitrificantes (Naval e Couto, 2005). Um dos mecanismos fundamentais de remoção do nitrogênio amoniacal é a volatilização para a atmosfera, que tem como parâmetros de transformação o pH e a temperatura. A amônia apresenta-se segundo reação de equilíbrio: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{NH}_4^+$

A amônia livre (NH_3) é passível de volatilização, ao passo que amônia ionizada não é volatilizada. Com a elevação do pH, o equilíbrio da reação se desloca, favorecendo a maior presença de NH_3 . No pH em torno da neutralidade, praticamente toda amônia encontra-se na forma de NH_4^+ (Naval e Couto, 2005). As Resoluções CONAMA 357/2005 e 430/2011 determinam condições e padrões de lançamento de efluentes. No caso do nitrogênio amoniacal total, o limite máximo para o lançamento é de 20 mg L^{-1} de N.

2.2 COMPOSTOS NITROGENADOS EM EFLUENTES

Os compostos contendo nitrogênio nos efluentes são encontrados nas mais diversas maneiras (compostos de amônia, nitrito, nitrato) e também encontrados na forma de ureia, proteínas e aminoácidos, que por atuação de microrganismos são ligeiramente transformados em nitrogênio amoniacal, o qual irá apresentar-se na forma de íon amônio (NH_4^+) ou amônia livre dissolvida (NH_3), dependendo do pH do meio. Esses efluentes são derivados de atividades industriais, domésticas e agrícolas dos mais diferentes ramos como: petroquímica, celulose, fabricação de fertilizantes, frigoríficos, curtumes, esgoto sanitário, escoamento de fertilizantes, lixiviado de aterro, etc.

Na indústria petroquímica os hidrocarbonetos apresentam, além de carbono e hidrogênio, outros elementos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre. A remoção dos compostos contendo nitrogênio é uma parte importante durante o refino do petróleo, pois sua presença pode causar o envenenamento de catalisadores e a formação de poluentes ambientais durante a combustão (Moreira, 2002). Portanto, a indústria petroquímica gera efluentes contendo nitrogênio nas mais diversas formas.

Na indústria de frigoríficos, tanto para suínos quanto para aves, no seu processamento é utilizada água para lavagem das carcaças, remoção de pelos/penas, limpeza dos equipamentos e utensílios do processo e, ainda, no resfriamento de equipamentos, o qual gera como efluentes uma grande

variedade de componentes orgânicos dentre eles compostos nitrogenados (Teixeira, 2006).

Ainda, os efluentes provenientes de aterros sanitários (lixiviado ou chorume) consiste em uma mistura complexa, contendo compostos orgânicos e inorgânicos em altas concentrações de contaminantes como amônia e metais pesados, os quais são liberados ou produzidos pela decomposição dos resíduos depositados (Horan, 1997).

2.3 ADSORÇÃO

Muitas tecnologias vêm sendo desenvolvidas e diversos processos sendo foco de estudos para tratamento de efluentes contendo compostos orgânicos em geral. Como métodos disponíveis têm-se coagulação, floculação, precipitação, oxirredução, troca iônica, evaporação, osmose reversa e adsorção (Arief, 2008). Nesse sentido a adsorção se destaca por oferecer eficiência na separação, além de ser considerado um método econômico e de fácil operação para descontaminar poluentes em baixas concentrações (Pathania, Sharma e Singh, 2017). O processo de adsorção vem sendo bastante pesquisado, apresentando materiais como cada vez maiores capacidades de remoção de poluentes, simplicidade de projeto, implantação e operação (Panic e Velickovic, 2014).

Adsorção é classificada como uma operação unitária de transferência de massa do tipo sólido-fluido, na qual os componentes da fase fluida (pode ser um gás ou um líquido) são removidos e transferidos para a superfície de uma fase sólida, onde se acumulam (McCabe, 2005). Segundo Matos (2015), o material sólido que adsorve é chamado de adsorvente, enquanto que a substância que é adsorvida é denominada de adsorvato e o solvente no qual o adsorvato se encontra dissolvido é o adsortivo.

A molécula química de poluente (soluto) se desloca do seio da fase fluída até a interface com o sólido (adsorvente) por um processo de transferência de massa onde a força motriz consiste na diferença de potencial químico. Após, uma nova transferência de massa acontece, dessa vez o soluto difunde-se da interface para os macro, meso e microporos, onde adsorvem nos sítios ativos do material (McCabe, 2005).

A adsorção pode ser considerada quanto a sua intensidade de duas maneiras diferentes: a adsorção física (fiossorção) e adsorção química (quimiossorção), dependendo da natureza das forças envolvidas.

Para Adamson e Gast (1997) na adsorção física, a ligação do adsorvato à superfície do adsorvente envolve uma interação relativamente fraca que pode ser atribuída às forças de Van der Waalls, que são similares às forças de coesão molecular. Já a adsorção química, envolve a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química. Isso origina uma nova ligação, bem mais forte que no caso da adsorção física (Nascimento, 2014). Uma particularidade é que a adsorção física ocorre em toda a superfície adsorvente, por isso é dita ser não localizada, já a adsorção química só pode ocorrer nos sítios ativos sendo, portanto, é dita localizada. A adsorção física sugere que ela ocorre quando forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (Claudino, 2003). Este tipo de adsorção é rápida e reversível, decorrendo da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas (Foust, 1980). Deve-se acrescentar que, como não ocorre formação ou quebra de ligações, a natureza química do adsorvato não é alterada. Outra característica da adsorção física é a possibilidade de haver várias camadas de moléculas adsorvidas, ou seja, em multicamadas (Gomide, 1987).

Na adsorção química, ocorre a formação de ligações químicas entre o adsorvente e adsorvato. Neste caso a quimiossorção acontece somente em monocamadas (Ruthven, 1984). As velocidades de adsorção não são bons critérios para distinguirem os tipos de adsorção (químicas e físicas). A adsorção química pode ser rápida se a energia de ativação for nula ou pequena, e pode ser lenta se a energia de ativação for elevada. A adsorção física é normalmente rápida, mas pode ser lenta se estiver envolvida com a ocupação de um meio poroso.

A capacidade de adsorção de um material deve-se à sua área superficial específica, à presença, distribuição e tamanho dos poros, à densidade, pelo teor de cinzas e pela natureza de grupos funcionais presentes em sua superfície. A adsorção depende de vários parâmetros, dentre eles a natureza do adsorvente e as condições de adsorção (Werlang, 2013).

2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM NA ADSORÇÃO

Quanto às condições de operação, estas podem ser influenciadas pelos seguintes fatores: pH do meio, temperatura do meio, área superficial do adsorvente, propriedades do adsorvente e do adsorvato, natureza do solvente.

Na sequência são descritos alguns desses fatores:

pH e o Ponto de Carga Zero (PZC):

O pH do meio pode afetar não só a capacidade de adsorção, mas a solubilidade de alguns adsorventes, podendo alterar os sítios ativos presentes. O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de distribuição das espécies químicas. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície dependem da sua composição e das características. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor do mesmo, requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{PZC}). Para valores de pH inferiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida; e para valores de pH superiores ao pH_{PZC} , a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (Apeel; Rhuel, 2003).

Koon e Kaufman (1975) investigaram o impacto do pH na troca de amônio em clinoptilolita em uma faixa de pH entre 4 e 10 e observaram que o pH ótimo de operação foi 6,0. No entanto, outros autores relataram diferentes valores ótimos de pH para remoção de amônio por zeólita. Njoroge e Mwamachi (2004) mostraram que a remoção de amônio aumentou com o aumento do pH de 4 para 10. A variação no pH ótimo relatado nesses estudos pode ser devido às diferentes espécies e depósitos de zeólito utilizados com diferentes condições experimentais e procedimentos que requerem investigação adicional.

Temperatura do meio:

A temperatura pode afetar a capacidade de adsorção na aplicação real do adsorvente. O efeito da temperatura sobre o sistema afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Segundo Jimenez, et. al. (2004) o aumento na temperatura pode ocasionar aumento de energia cinética e na mobilidade das espécies do adsorvato, e ainda aumentar a taxa de difusão intrapartícula do adsorvato. Khattri e Singh (1999) mencionam que o aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato, sendo assim, a mudança na temperatura de um processo conduz a uma alteração na capacidade de adsorção. Segundo Dogan, Alkan, Demirbas, (2006) a temperatura possui dois efeitos importantes sobre o processo de adsorção. Um aumento da temperatura aumenta a taxa de difusão das moléculas do adsorvato em toda camada limite externa e interna nos poros da partícula do adsorvente, devido à diminuição na viscosidade da solução. E ainda, a variação da temperatura muda o estado de equilíbrio da adsorção para um determinado adsorvato. Um aumento da temperatura pode produzir uma desobstrução de poros no interior da estrutura do adsorvente, permitindo a penetração de moléculas maiores do adsorvato.

A velocidade de vários processos físico-químicos aumenta consideravelmente com a temperatura, pois a dependência é verificada na constante de velocidade de adsorção (Almeida, 2005). Por meio do acompanhamento da adsorção com o tempo, em diferentes temperaturas, são obtidas as constantes de velocidade de adsorção.

Área superficial:

Está diretamente relacionado a capacidade de adsorção, uma vez que os sites ativos e locais de adsorção estão distribuídos no material. Também, partículas maiores apresentam menores resistências à difusão nos poros, sendo que a superfície interna da partícula não é disponibilizada para o fenômeno (Sekar, 2004).

Lin et.al. (2013) analisaram zeólitas sem modificação e com modificação de NaCl. Os resultados da zeólita natural foram: área superficial 14,33 m²/g, volume total de poros 0,044 cm³/g e diâmetro médio dos poros 16,19 nm, e para a zeólita modificada os resultados aumentaram significativamente após a

modificação com NaCl com valores de área superficial 60,83 m²/g, volume total de poros 0,065 cm³/g e diâmetro médio dos poros 29,24 nm. Para Liang (2009) obteve-se valores para a zeólita bruta de 10,53 m²/g para a área superficial, 0,0383 cm³/g o volume total de poros e 14,54 nm diâmetro médio dos poros, já a para a zeólita pré-tratada de 14,37 m²/g para a área superficial, 0,0583 cm³/g o volume total de poros e 16,23 nm diâmetro médio dos poros.

2.5 ADSORVENTES

Os adsorventes podem ser substâncias naturais encontradas na natureza, resíduos preparados por variados métodos, ou mesmo sintetizados para esse fim, sendo que todos os tipos devem apresentar poros acessíveis e seletividade entre adsorvente e adsorvato (Santos, 2013). Entre as atributos mais procuradas nos sólidos adsorventes estão: a capacidade de adsorção, elevada área superficial, seletividade, cinética favorável, baixa solubilidade, resistência mecânica, baixo custo, bem como estabilidade térmica e química (Canevesi, 2015).

Segundo Gomide (1987) o material sólido empregado deve ser seletivo, permitindo que os componentes possam ser adsorvidos. Conforme McCabe (2005), grande parte dos adsorventes são materiais porosos e a adsorção ocorre principalmente nas paredes dos poros ou em locais específicos dentro da partícula. Gomide (1987) menciona que, quando os poros tem dimensão de mesma ordem de grandeza das moléculas os resultados de capacidade de adsorção são elevados. Para Moreira (2010) um bom adsorvente possui um grande número de sítios ativos disponíveis para a interação com a espécie de interesse, os quais são pontos de adsorção construídos por um ou mais grupos funcionais químicos distribuídos pela superfície do adsorvente, sendo que alguns podem ser modificados quimicamente objetivando aumentar a quantidade de sítios ativos e conseqüentemente aumentar a adsorção.

Em vista da necessidade de tratamento de águas residuais contaminadas, bem como os elevados preços dos adsorventes comerciais, como os carvões ativados provenientes de fontes de carbono minerais, torna propício a necessidade do desenvolvimento de adsorventes de elevada eficiência e baixo custo (Ali et al., 2012). Embora o carvão ativado seja o adsorvente mais utilizado

devido a sua alta eficiência para remoção de parâmetros desejados de poluentes, vem-se estudando novas opções de materiais alternativos tais como os materiais naturais (argila, terras raras, sílica, zeólitas), resíduos da indústria (areia de fundição, lodo) e agricultura (bagaço de cana de açúcar, casca de arroz, sabugo de milho) (Crini, 2006).

2.6 ZEÓLITAS

As zeólitas tem se tornado alvo de interesse, principalmente devido à sua força sinérgica de adsorção, estrutura de poros, excelente estabilidade química, e capacidade superior para remover uma ampla gama de poluentes orgânicos e inorgânicos dissolvidos em meio aquoso, mesmo a partir de meio gasoso (Foo e Hameed, 2011). De acordo com Foo e Hameed (2011) zeólitas são aluminossilicatos, cristalinos inorgânicos, alcalinos e hidratados, com estrutura tetraédrica que conecta cantos vizinhos de forma a compartilhar seus átomos de oxigênio. Isto faz com que seja formando um arranjo espacial regular de gaiolas, cavidades ou canais moleculares uniformes. São amplamente utilizados como catalisadores em uma série de reações e como adsorventes para remediação ambiental e para processos de separação (Amira, 2017).

Essas estruturas são porosas (ver Figura 2 e 3) e formam cavidades que podem ser ocupadas por íons, moléculas de água e outros elementos com grande liberdade de movimento. Esta particularidade permite o intercâmbio catiônico e a desidratação reversível dos poros. Isto porque a água não afeta a estabilidade estrutural e pode ser eliminada (Celta Brasil, 2018). É caracterizada por as suas propriedades hidrofílicas de alta capacidade de troca iônica, seletividade, cátions de equilíbrio de cargas próprias e de comportamento eletroquímico que promovem a adsorção e forte afinidade dentro da sua rede encapsulada (Foo e Hameed, 2011).

Nos diversos materiais à base de zeólitas naturais, o mineral irá atuar através de 3 mecanismos distintos, tais como: troca catiônica, barreira física e adsorção (Celta Brasil, 2018).



Figura 2. Estrutura de uma zeólita.

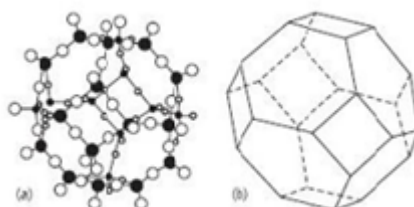


Figura 3. (a) Átomos de oxigênio e alumínio, (b) Representação simplificada.

Para Cannon (2003) uma grande aplicação inclui ainda a catálise e troca iônica. As zeólitas caracterizam-se pela alta estabilidade em relação às propriedades de catálise e elevada capacidade de troca catiônica, podendo ser usadas como adsorventes de baixo custo. A capacidade de troca catiônica de uma zeólita está vinculada com sua relação Si/Al, pois para cada Si substituído por Al é gerada uma carga negativa, a qual é compensada por um cátion. Os cátions ficam livres para entrarem e saírem das estruturas zeolíticas, característica que permite o uso destes materiais para o intercâmbio de cátions nos quais as estruturas estejam imersas (Wasen, 2015).

2.7 CINÉTICAS DE ADSORÇÃO

Os estudos cinéticos de adsorção são de fundamental importância para investigar a possibilidade de uso de um adsorvente em um determinado processo de separação e, ainda, para escolher a melhor aplicação do processo em escala industrial. A partir dos estudos cinéticos são possíveis obter a taxa de transferência de massa da solução para o adsorvente, bem como, fornecer informações sobre a velocidade por meio de diferentes modelos matemáticos os quais são ajustados em função do tempo (Graebin, 2014; Yaguh, 2014). Segundo Nascimento (2014), os modelos matemáticos empregados com maior

frequência são os de pseudo-primeira ordem (PPO) e pseudo-segunda ordem (PSO).

2.7.1 Modelo Pseudo primeira-ordem

A taxa de adsorção está diretamente relacionada com a diferença de capacidade de absorção em equilíbrio (q_e) e a capacidade ao longo do tempo (q_t) (Miyah, 2017). A Equação pode ser expressa como (McKay, 1996):

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (1)$$

Onde, k_1 é conhecido como constante de taxa do modelo de adsorção de pseudo-primeira ordem.

2.7.2 Modelo Pseudo segunda-ordem

O modelo cinético de pseudo-segunda ordem é conhecido por ser aplicado com sucesso em sistemas onde a etapa de controle de taxa é a quimissorção (McKay, 1996). Este modelo é expresso pela Eq (2).

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (2)$$

Onde, k_2 é a constante de velocidade do modelo de adsorção de pseudo-segunda ordem.

2.7.3 Modelo Elovich

A equação de Elovich é utilizada para descrever processos de adsorção, sendo ideal para sistemas com superfícies adsorventes heterogêneas (Ching Wu, 2009). Descreve a cinética de segunda ordem, adotando que as superfícies sólidas reais são energeticamente heterogêneas, mas a equação não propõe nenhum mecanismo definido para adsorvente-adsorvente. A equação do modelo de Elovich é expressa como:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t) \quad (3)$$

Onde: α é a taxa de sorção inicial ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$) e o parâmetro β é a constante de dessorção (g mg^{-1}) (Chien, 1980).

2.7.4 Modelo difusão interna de Weber e Morris

Geralmente no processo de adsorção as moléculas do material adsorvido são transferidas para a superfície sólida e depois entram nos poros dos adsorventes. Se a difusão dentro dos poros é o passo limitante ou não, a Eq. (4) (modelo de difusão intra-partícula) é recomendada (Aljeboree, 2014).

$$q = k_p t^{1/2} + m \quad (4)$$

2.8 ISOTERMAS DE EQUILÍBRIO

O processo de separação por adsorção pode ser avaliado por meio de isotermas de adsorção, que representam o sistema quando o equilíbrio é alcançado. Quando um adsorvato é colocado em contato com o adsorvente, as moléculas ou íons tendem a fluir do meio aquoso para a superfície do adsorvente até que a concentração de soluto na fase líquida (C_e) permaneça constante. Diz-se então que nesta etapa o sistema atingiu o estado de equilíbrio e a capacidade de adsorção do adsorvente (q_e) é determinada (Cooney, 1999).

Segundo Limons (2008), o gráfico das isotermas pode apresentar diferentes formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Gráficos envolvendo a capacidade de adsorção e concentração no equilíbrio podem ser obtidos a partir de dados experimentais e ajustando modelos de isotermas (Cooney, 1999).

Na Figura 4, estão exibidas as formas mais comuns das isotermas. A isoterma convexa indica comportamento não favorável a remoção do composto estudado. Nas isotermas lineares a quantidade adsorvida é proporcional a concentração de adsorvato no líquido. Já as isotermas côncavas indicam comportamentos favoráveis, pois para pequenas concentrações de adsorvato na fase fluida há uma grande adsorção (McCabe, 2005).

Os parâmetros termodinâmicos mais amplamente explorados nestes estudos são: constante de equilíbrio (K_e), variação da energia de Gibbs (ΔG^0), variação da entalpia (ΔH^0) e variação da entropia (ΔS^0).

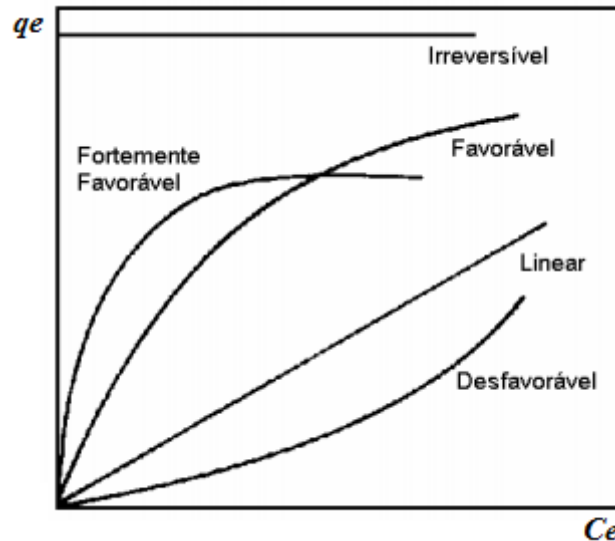


Figura 4. Formas de isothermas de adsorção. Adaptado de McCabe (2005)

Para avaliação da quantidade adsorvida, utiliza-se a Eq (5). Onde: q é a capacidade de adsorção; C_0 a concentração inicial do adsorvato; C_e a concentração do adsorvato no equilíbrio; V o volume do sistema; e m a massa do adsorvente.

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

As isothermas estão relacionadas com a realização de ensaios em temperatura constante, ou seja, sob condições isotérmicas, porém devem ser conduzidos experimentos em diversas temperaturas (Kinniburgh, 1986).

Na literatura existem vários modelos matemáticos que apresentam significativa eficiência em representar dados de equilíbrio de adsorção (Srinivasan e Viraraghavan, 2010). De acordo com Yagub (2014), os modelos de Langmuir e Freundlich estão entre os mais utilizados para descrever os dados de isoterma de adsorção.

2.8.1 Modelo de Lagmuir

Modelo de Langmuir mostra uma teoria para compreender a adsorção sobre uma superfície uniforme, simples, infinita e não porosa. O exemplo sintetiza em uma hipótese de atividade das moléculas adsorvidas pela superfície do adsorvente: assim que as moléculas são adsorvidas, existe uma divisão

uniforme gerando uma monocamada que recobre completamente a superfície. Utiliza-se o conceito dinâmico de equilíbrio de adsorção que determina a igualdade das velocidades de adsorção e dessorção (Ferreira, et al.,2018).

Existem alguns fundamentos relacionados a esta isoterma: há um número definido de sítios de adsorção; os sítios têm energia equivalente, as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras, a adsorção ocorre em uma monocamada, e cada sítio pode comportar apenas uma molécula adsorvida. A Eq (6) representa a isoterma de Langmuir:

$$q = \frac{q_m K_S C_e}{1 + K_S C_e} \quad (6)$$

Onde: q_m é capacidade máxima de adsorção (mg g^{-1}); K_S constante de equilíbrio da interação adsorvato-adsorvente (L mg^{-1}) (Ferreira, et al.,2018).

2.8.2 Modelo de Freundlich

O modelo sugerido por Freundlich foi um dos primeiros a mostrar na equação a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas, que pode ser aplicado a sistemas não ideais (Ciola, 1981; McKay, 1996). A isoterma de Freundlich é usada para sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre adsorção em multicamadas com interação entre as moléculas de adsorvato, de acordo com a Eq (7). Onde, K_F é a constante de equilíbrio de Freundlich ($(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$) e $1/n$ é o fator de heterogeneidade (Dotto, et al., 2011).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (7)$$

É importante destacar que a equação de Freundlich não é capaz de prever dados de equilíbrio quando são utilizadas faixas de concentrações muito elevadas (Cooney, 1999).

2.8.3 Modelo de BET

Este modelo estende os fundamentos da teoria de Langmuir, permitindo a formação de duas ou mais camadas na superfície (Brunauer; Emmett; Teller, 1938). A teoria leva em consideração que as forças envolvidas na adsorção física são similares àsquelas envolvidas na liquefação, ou seja, força de Van der Waals,

e que a adsorção física não está limitada à formação de monocamada, mas pode continuar e formar multicamadas sobre a superfície do adsorvente. A equação de BET pode ser representada pela Eq (8). Onde: K_L é a constante de equilíbrio relacionada com a adsorção nas multicamadas (mol L^{-1}).

$$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L)C_e]} \quad (8)$$

Através do formato da isoterma de BET é possível obter informações, como área específica e estrutura porosa do material. O modelo descreve o comportamento de adsorção multicamada e tem uma aplicação generalizada na análise da área de superfície e distribuição de tamanho de poro pela técnica de fisissorção de N_2 (Scheufele, 2016).

2.8.4 Modelo de Khan

O modelo de Khan consiste em uma generalização recomendada para soluções puras (Foo e Hameed, 2012). O modelo da equação de Khan é representado pela Eq. (9). Onde: q_m é a capacidade teórica de saturação; b_k é constante de Khan; e a_k é o expoente isotérmico de Khan.

$$q_e = \frac{q_m b_k C_e}{(1 + b_k C_e) a_k} \quad (9)$$

2.8.5 Modelos de dois sítios ativos na superfície (MonoL2SS)

Com base na hipótese da presença de 2 sítios ativos na superfície e adsorção em monocamada, Braun et al. (2019) desenvolveram o modelo da Eq. (10) (MonoL2SS).

$$q_e = \frac{r_{S1} q_m C_e}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{(1 - r_{S1}) q_m C_e}{1/K_{S2} + C_e} \quad (10)$$

Este pode ser comparado à isoterma de Langmuir, mas considerando dois tipos diferentes de sítios de superfície ativa, porém usando a capacidade máxima em cada local de adsorção como parâmetro.

Para adsorção em multicamadas em dois tipos de locais de superfície ativa o modelo MultiL2SS foi proposto (Braun et al., 2019) – Eq. (11). Este modelo é

equivalente ao modelo BET, mas considerando dois tipos de sítios de superfície ativa na monocamada.

$$q_e = \left(\frac{r_{S1}}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{1 - r_{S1}}{1/K_{S2} + C_e} \right) \left(\frac{q_m C_e}{1 - K_L C_e} \right) \quad (11)$$

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. ZEÓLITA E ATIVAÇÃO COM HIDRÓXIDO DE SÓDIO

A zeólita, denominada Watercel ZE®, foi fornecida para esse estudo pela empresa Celta Brasil. O material apresenta densidade aparente $0,9 \text{ g/cm}^3$, capacidade de troca catiônica (CTC) de $1,5 \text{ meq/g}$ e foi caracterizado quanto à sua composição química por espectrofotometria de fluorescência de raios-X.

Primeiramente realizou-se a secagem do material sem tratamento em estufa à 105°C por 1 hora. Visando melhorar o potencial adsorvente do material, o mesmo foi submetido a um tratamento alcalino com NaOH. O procedimento consistiu na adição de 60g da zeólita seca em béquer contendo 1,5L de hidróxido de sódio 1M. A suspensão foi agitada por 1 hora em temperatura de 90°C . Após procedeu-se à filtração a vácuo e em seguida, o sólido foi lavado com água destilada. Ainda, o material foi seco em estufa a 105°C por 12 horas.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE:

3.2.1 Fisissorção de N_2 e microscopia eletrônica de varredura / espectrometria de energia dispersiva (MEV-EDS)

A área superficial, o volume de poros e a distribuição do tamanho dos poros foram determinados através de isotermas de adsorção/dessorção de N_2 a $77,3 \text{ K}$ em um analisador de área de superfície e tamanho de poros (Quantachrome Instruments, Nova 1200, EUA). Os testes foram precedidos por 20h de degaseificação a 350°C . A área superficial específica foi determinada a partir da isoterma de Brunauer, Emmett e Teller (BET) (Brunauer, 1938), pelo método multiponto; o volume total de poros foi quantificado por um único ponto a uma pressão relativa de 0,907; e a distribuição do tamanho dos poros pelo método de Barret, Joyner e Halenda (BJH) (Barrett, 1951).

A análise morfológica e a composição elementar da superfície da zeólita modificada foram realizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura acoplada com sonda de espectroscopia energia dispersiva (MEV-EDS, Oxford Instruments).

3.2.2 Carga superficial: teste do ponto de carga zero (PCZ)

O material adsorvente foi submetido ao teste de ponto de carga zero (PCZ). Foi empregado o método de medição da carga superficial, descrito por Monte Blanco et al. (2017). O procedimento emprega dois sistemas de medição distintos, ambos em bequer com 100 mL de NaNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 5 g de zeólita. Em um dos sistemas foi realizada titulação com gradativa adição de HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o pH mensurado ponto a ponto, até $\text{pH} \sim 1$. O segundo sistema empregou a adição gradativa de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, sendo anotado o pH, até atingir valor 12. A carga superficial do adsorvente foi calculada a partir da Equação (12).

$$SC = \frac{C_A - C_B - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}{C_{ads}} \quad (12)$$

Onde: SC é a carga superficial residual do adsorvente (mol g^{-1}); $C_A = \frac{V_{a,\text{HNO}_3}}{V_{a,\text{HNO}_3} + 0,1 \text{ L}} \left(0,1 \frac{\text{mol HNO}_3}{\text{L}}\right)$ e $C_B = \frac{V_{a,\text{NaOH}}}{V_{a,\text{NaOH}} + 0,1 \text{ L}} \left(0,1 \frac{\text{mol NaOH}}{\text{L}}\right)$ são as concentrações de ácido e de base na suspensão, durante as titulações (mol L^{-1}); V_a denota o volume (de ácido ou de base) adicionado durante o procedimento de titulação; $C_{ads} = \frac{5 \text{ g}}{V_a + 0,1 \text{ L}}$ é a concentração de adsorvente durante o procedimento de titulação; $[\text{OH}^-] = 10^{-14+\text{pH}}$ e $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$ são as concentrações de íons nas suspensões (mol L^{-1}), determinadas pelas medidas de pH.

Os resultados foram expressos em um gráfico de carga superficial residual do adsorvente (mol g^{-1}) em função do pH, de ~ 1 até ~ 12 . O pH_{ZPC} corresponde ao intervalo de pH no qual a carga superficial é igual a zero.

Durante o procedimento, a mensuração do pH foi realizada com pHmetro Hanna, HI 2221.

3.3 SOLUÇÕES DE NITROGÊNIO AMONÍACAL E PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Para a realização dos experimentos, foram preparadas soluções a partir de solução estoque de $1000 \text{ mg NH}_3 \text{ L}^{-1}$ de cloreto de amônio (NH_4Cl , $53,49 \text{ g mol}^{-1}$

1). A solução foi preparada com a diluição de 3,148 g de NH_4Cl , dessecado a 100°C , em 1L de água destilada.

As determinações analíticas de nitrogênio amoniacal nos experimentos foram determinadas através do método colorimétrico utilizando o reagente de Nessler [solução de tetraiodomercurato (II) de potássio ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$)] como agente complexante (Vogel, 1981). As amostras obtidas ao longo dos experimentos foram diluídas de forma a proporcionar concentrações no intervalo entre 2 e 9 mg L^{-1} (intervalo de concentrações da curva de calibração). O procedimento consistiu (i) na adição de 1 mL do reagente de Nessler em 50 mL de amostra; (ii) após 10 min de contato foi realizada leitura em comprimento de onda de 420nm, em espectrofotômetro UV-Vis (UV-5300PC) com lâmpada UV de deutério e lâmpada visível de tungstênio, utilizando cubetas de quartzo.

A concentração de nitrogênio amoniacal foi calculada usando a absorbância obtida, em uma curva de calibração previamente determinada a partir de soluções padrão com 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 a 9 mg L^{-1} . A curva de absorbância em função da concentração apresentou comportamento linear, com coeficiente de determinação de 0,992.

3.4 ENSAIOS DE ADSORÇÃO

O estudo de adsorção de nitrogênio amoniacal consistiu na investigação da cinética e do equilíbrio do processo.

Os experimentos cinéticos foram realizados adicionando-se 0,375 g de zeólita modificada a 150 mL de solução de cloreto de amônia (razão sólido/líquido 2,5 g/L) com diferentes concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal (27,2 a 289,6 mg L^{-1}) e em diferentes temperaturas (30, 40 e 50°C). Os experimentos foram conduzidos, em banho termostático com temperatura controlada e sob agitação constante de 150 rpm. Foram pré-estipuladas medições da concentração em tempos de 0, 10, 20, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180 e 240 min, onde acredita-se que o equilíbrio seja atingido. Para determinação de nitrogênio amoniacal em cada tempo, foram empregados erlenmeyers distintos.

Os experimentos de equilíbrio foram conduzidos adicionando-se 0,5 g de zeólita modificada a 150 mL de solução de cloreto de amônio com concentrações de 30, 40, 60, 80, 100, 150, 200, 300 e 400 mg L^{-1} em frascos erlenmeyers. Estas

condições foram testadas em pH 4,0; 6,0 e 8,0 para diferentes temperaturas (30, 40 e 50 °C). Os experimentos foram realizados em banho termostático com agitação de 150 rpm por 6 horas, garantindo que a condição de equilíbrio fosse atingida.

Em ambas as investigações, cinética e de equilíbrio, a capacidade do adsorvente foi calculada através da Eq. (13).

$$q = \frac{(C_0 - C)V}{m} \quad (13)$$

Na Eq. (13): q é a capacidade do adsorvente (mg N g^{-1}); C_0 a concentração inicial de nitrogênio amoniacal (mg N L^{-1}); m é a massa de adsorvente empregada no experimento; V é o volume do sistema; e C é a concentração de nitrogênio amoniacal em um determinado tempo, ou em equilíbrio (mg N L^{-1}). Observação: para denotar capacidade e concentração de equilíbrio foram utilizados os símbolos q_e e C_e , respectivamente.

3.5 MODELOS MATEMÁTICOS DE EQUILÍBRIO E CINÉTICOS

3.5.1 Isotermas de adsorção e termodinâmica

Para representar o nitrogênio amoniacal adsorvido, em uma situação de não equilíbrio termodinâmico, vários modelos de isoterma de adsorção foram testados. Modelos bem conhecidos na literatura, como Langmuir, Freundlich, BET e Khan, foram empregados. Ainda, foram utilizados modelos que supõe a presença de dois sítios ativos na superfície do adsorvente, um em monocamada (MonoL2SS – análogo ao modelo de Langmuir) e outro em multicamada (Multil2SS, que é análogo ao modelo de BET). Todas as isotermas empregadas estão descritas na Tabela 1.

Tabela 1. Modelos de isotermas de adsorção testados no trabalho.

Modelo	Isoterma de adsorção	Parâmetros	Eq.
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{1 + K_S C_e}$	$q_m; K_S$ (constante de equilíbrio)	(14)
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$n; K_F$ (constante de equilíbrio)	(15)
Khan	$q_e = \frac{q_m b_k C_e}{(1 + b_k C_e) a_k}$	$q_m; a_k; b_k$ (constante de equilíbrio)	(16)
BET	$q_e = \frac{q_m K_S C_e}{(1 - K_L C_e)[1 + (K_S - K_L)C_e]}$	q_m ; constantes de equilíbrio: K_S, K_L	(17)
MonoL2SS	$q_e = \frac{r_{S1} q_m C_e}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{(1 - r_{S1}) q_m C_e}{1/K_{S2} + C_e}$	q_m, r ; constantes de equilíbrio: K_{S1}, K_{S2}	(18)
MultiL2SS	$q_e = \left(\frac{r_{S1}}{1/K_{S1} + C_e} + \frac{1 - r_{S1}}{1/K_{S2} + C_e} \right) \left(\frac{q_m C_e}{1 - K_L C_e} \right) K_L$	q_m, r ; constantes de equilíbrio: K_{S1}, K_{S2}, K_L	(19)

A fim de avaliar e incorporar a influência da temperatura sobre o equilíbrio do processo de adsorção, cada constante de equilíbrio dos modelos matemáticos avaliados foi escrita em função da temperatura através da equação de Van't Hoff – Eq (20), onde: K é uma constante de equilíbrio genérica ($L \text{ mg}^{-1}$); $MM = 17 \times 10^3 \text{ mg NH}_3 (\text{mol NH}_3)^{-1}$ é a massa molar do nitrogênio amoniacal; ΔG° é a energia livre de Gibbs no estado padrão (kJ mol^{-1}); $C^\circ = 1 \text{ mol L}^{-1}$ é a concentração padrão da solução de referência (Liu, 2009); $\gamma_e = 1$ é o coeficiente de atividade em equilíbrio considerando carga fraca de adsorvente (Liu, 2009); $R = 8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ é a constante da lei dos gases ideais; T é a temperatura absoluta do sistema (K).

$$K = \frac{\gamma_e}{MM C^\circ} e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} \quad (20)$$

A energia livre de Gibbs, por outro lado, pode ser avaliada através dos parâmetros termodinâmicos, conforme Eq (21). Onde: ΔH° (kJ mol^{-1}) e ΔS° ($\text{kJ mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) são a entalpia e entropia de estado padrão do processo de adsorção.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ T \quad (21)$$

Com base neste entendimento, torna-se possível ajustar mais de um conjuntos de dados experimentais – obtidos em diferentes temperaturas – tendo como parâmetros ajustáveis um valor de ΔH° e de ΔS° para cada constante de equilíbrio presente no modelo de equilíbrio avaliado. Procedimento semelhante foi adotado por Braun et al. (2019).

3.5.2 Cinética do processo de adsorção

Neste estudo, para representar a cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal usamos os modelos tradicionais de pseudo-primeira ordem (PFO) e pseudo-segunda ordem (PSO), difusão interna (Weber e Morris, 1963) e o modelo de Elovich (Chien e Clayton, 1980), conforme disposto na Tabela 2.

Tabela 2. Modelos cinéticos de adsorção ajustados no trabalho.

Modelo	Isoterma de adsorção	Parâmetros	Eq.
PFO	$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q)$	k_1, q_e	(22)
PSO	$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2$	k_2, q_e	(23)
Difusão interna	$q = k_p t^{1/2} + m$	k_p, m	(24)
Elovich	$q = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta t)$	α, β	(25)

O modelo PFO tem sido considerado válido no estágio inicial de adsorção e também para longos períodos de adsorção até atingir o equilíbrio (Tan e Hameed, 2017). Para a maior parte das aplicações de adsorção de poluentes, a cinética do processo pode ser bem modelada pelo modelo PSO, indicando assim sua superioridade em relação a outros modelos (Tan e Hameed, 2017).

Para processos onde o passo limitante é a difusão nos poros, o modelo de Weber e Morris (1963) pode ser empregado (Aljeboree, 2014).

A cinética de adsorção também pode ser descrita pela equação de Elovich, que é indicada para descrever ordem cinética genérica, como no caso de superfícies heterogêneas (Chien e Clayton, 1980). Entretanto, a equação não propõe qualquer mecanismo definido para adsorvente-adsorvente. Esta equação semi-empírica tem sido empregada quando o processo de quimissorção ocorre.

3.6 AJUSTE E SELEÇÃO DE MODELOS

Os valores dos parâmetros de todos os ajustes de modelos deste trabalho foram obtidos através do uso do algoritmo de otimização não linear *Trust-region-reflective* (Coleman e Li, 1996). Foi utilizada a função objetivo dos mínimos quadrados como objeto de minimização nos processos. O software Matlab R2015a foi utilizado em todas as programações, algoritmos e solucionadores.

Os dados experimentais de equilíbrio (em diferentes pHs e temperaturas) foram utilizados para ajuste dos modelos de isoterma da Tabela 1. Para isto, para cada pH, os três conjuntos de dados, obtidos em diferentes temperaturas (30, 40 e 50°C), foram ajustados de maneira simultânea, sendo que cada constante de equilíbrio foi acoplada à equação de Van't Hoff (Eq (20)). A aplicação de método de regressão não-linear permitiu obter como parâmetros do modelo, a variação de entalpia (ΔH°) e de entropia (ΔS°) para cada constante de equilíbrio presente na isoterma e para cada pH testado. Os demais parâmetros (como q_m , n , r_{S1}) resultaram em valores distintos para cada par de condições pH-temperatura.

Por outro lado, para os modelos cinéticos, cada conjunto de dados experimentais foi ajustado de maneira independente.

Para seleção do melhor modelo, foram calculados os coeficientes de determinação das regressões (R^2 , Eq (26)) e o critério de informação de Akaike corrigido (AICc, Eq (27)). O AICc foi empregado para determinação do modelo mais adequado ao sistema, pois vem sendo utilizado para avaliação da acurácia, bem como da precisão e habilidade de diferentes modelos para descrição dos dados experimentais, levando em conta, inclusive, o número de parâmetros necessários (Akaike, 1973). O AICc consiste em uma correção do critério de

informação de Akaike (AIC) para amostras pequenas ($n/np < 40$) (Hurvich e Tsai, 1990).

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n [(q)_{exp}^i - (q)_{mod}^i]^2}{\sum_{i=1}^n [(q)_{exp}^i - (\bar{q})_{exp}]^2} \quad (26)$$

$$AICc = n \ln \left\{ \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [(q)_{exp}^i - (q)_{mod}^i]^2 \right\} + 2(np + 1) \left(1 + \frac{np + 2}{n - np - 2} \right) \quad (27)$$

Nas Eqs (26) e (27): n é o número de observações experimentais ajustadas com o modelo; np é o número de parâmetros associados ao ajuste do modelo; os sub-índices “exp” e “mod” denotam dados experimentais e preditos pelo modelo, respectivamente; e o superescritos “i” se referem à numeração padrão do vetor de dados experimentais.

A seleção do melhor modelo matemático consistiu no ranqueamento dos mesmos com base no menor valor de AICc.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO ADSORVENTE

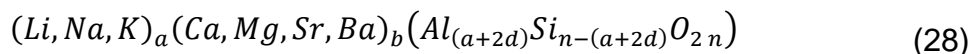
A zeólita Watercel ZE® (fabricante: Celta Brasil) sem tratamento foi caracterizada por espectrofotometria de fluorescência de raios-X. Visando melhorar o potencial adsorvente do material para nitrogênio amoniacal, o mesmo foi submetido a um tratamento alcalino com hidróxido de sódio, sendo que o material resultante foi caracterizado por fisissorção de N₂, MEV-EDS e carga superficial.

4.1.1 Composição química

Os resultados da análise semi-quantitativa por espectrofotometria de fluorescência de raios-X (FRX) é apresentada na Tabela 3, que mostra a composição química da zeólita com aproximadamente 78wt% de dióxido de silício, 13wt% óxido de alumínio e outros.

Com base na composição molar, pode-se observar que o material possui razão molar Si/Al de 4,52 (SiO₂/Al₂O₃ de 9,04) e O/Al de 11,08. Estes valores são condizentes com as zeólitas naturais do tipo Clinoptilolite e Mordenite, cujas razões Si/Al e O/Al são de 5 e 12, respectivamente (Moshoeshoe et al., 2017). De acordo com Montégut et al. (2016), para a zeólita natural Clinoptilolite, uma baixa área superficial específica (de cerca de 36 m² g⁻¹) e baixo volume de microporos (cerca de 0.09 cm³ g⁻¹) são esperados.

Tendo em vista nos resultados da análise de fisissorção de N₂ mostrados mais adiante, supomos que a zeólita deste trabalho consiste majoritariamente em *Clinoptilolite*. Portanto, baseado na fórmula química genérica da zeólita apresentada na Eq (28) e considerando o magnésio como cátion de compensação, sugere-se a fórmula química idealizada da Eq. (29), com base na sua composição de óxidos. A composição de Mg na zeólita apresenta um desvio de cerca de -53% em relação à fórmula química, enquanto que o oxigênio apresentou desvio de -7,7%.



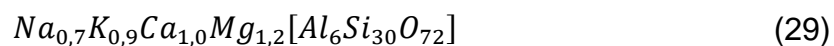


Tabela 3. Composição química da zeólita sem tratamento obtida por FRX.

Composto	Composição	
	(wt%)	(mol%)
SiO ₂	77,75	82,69
Al ₂ O ₃	13,31	9,15
Fe ₂ O ₃	1,90	0,76
TiO ₂	0,25	0,20
CaO	2,67	3,04
MgO	1,08	1,71
Na ₂ O	1,07	1,10
K ₂ O	1,97	1,34

4.1.2 Fisissorção de N₂

Os resultados da análise de fisissorção de N₂ para a zeólita estão resumidos na Tabela 4. Após procedimento de modificação do material foi obtida área superficial específica de 36,778 m² g⁻¹, volume total de poros de 0,190 cm³ g⁻¹. O diâmetro médio dos poros foi de 11,058 nm, o qual sugere a classificação como material mesoporoso. Estes resultados suportam a hipótese de que a zeólita natural consiste principalmente em *Clinoptilolite*.

Tabela 4. Propriedades físicas da zeólita modificada obtidas por fisissorção de N₂.

Área superficial específica (m ² g ⁻¹)	Diâmetro médio de poro (nm)	Volume total de poros (cm ³ g ⁻¹)
36.778	11.058	0.190

A isoterma de adsorção de N₂ pode ser vista na Figura 5. Apresentou curva do tipo II, além do fenômeno de histerese do tipo H3 (Thommes et al., 2015). A histerese do tipo H3 está associada à curva tipo II, e é típica de sólidos não porosos e de sólidos com macroporos (Nascimento, 2014; Thommes et al., 2015).

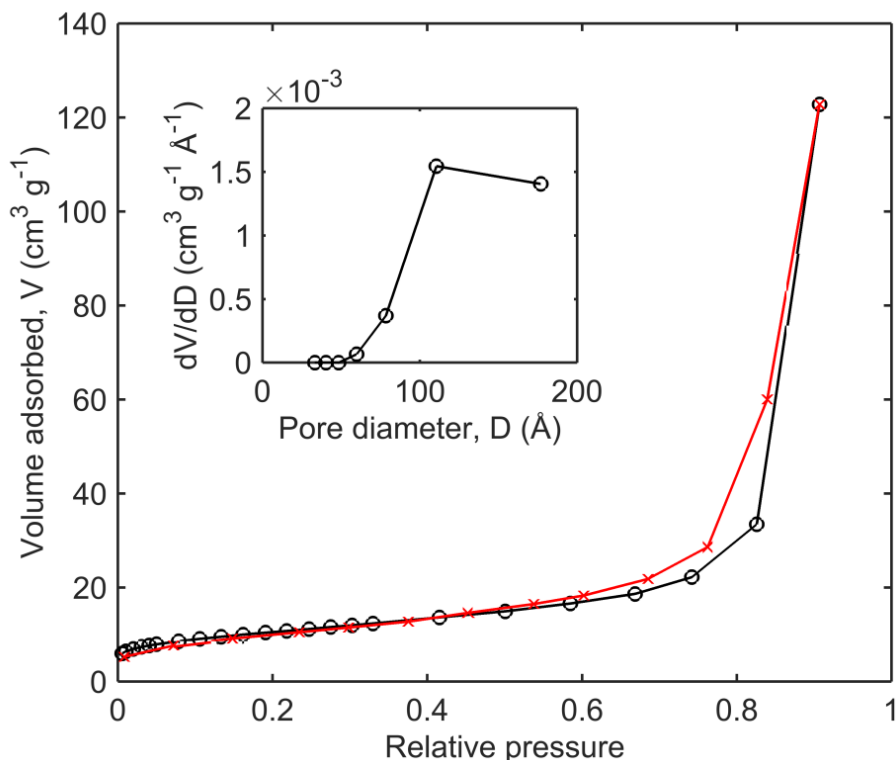
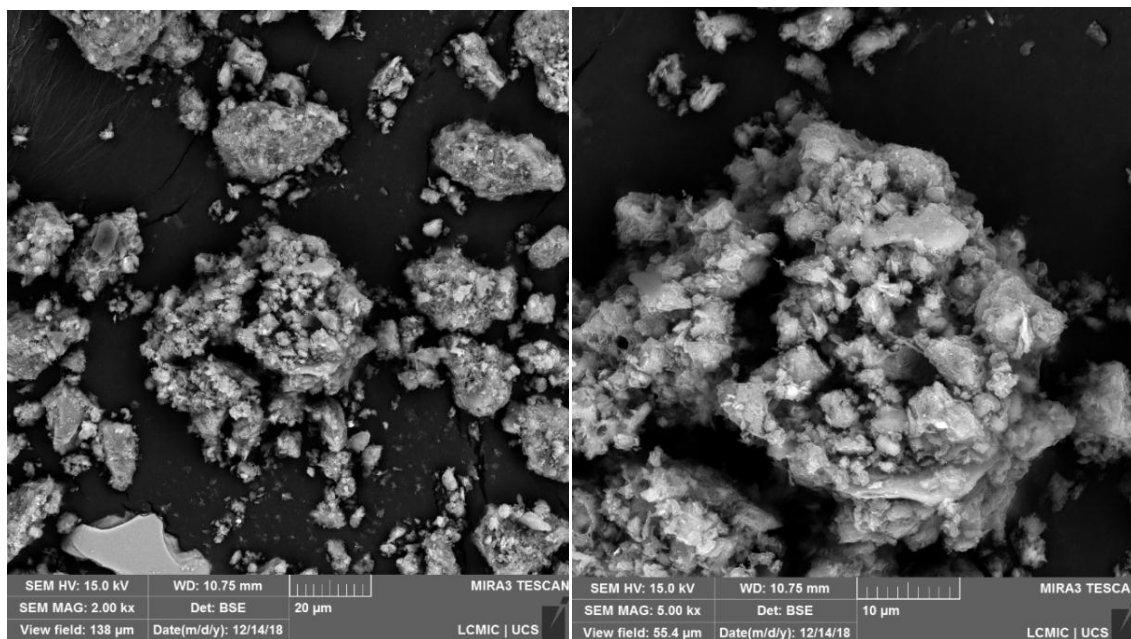


Figura 5. Isoterma de fisissorção de N₂ e distribuição de tamanho de poros para a zeólita modificada.

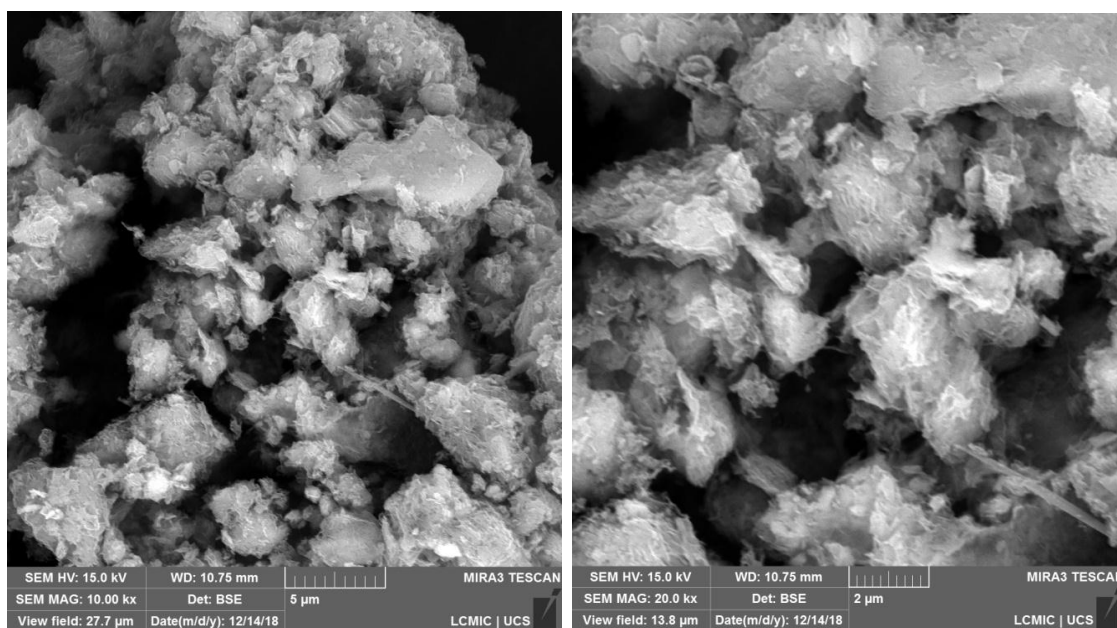
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de energia dispersiva (EDS)

Imagens da morfologia da superfície da zeólita modificada são apresentadas na Figura 6, obtidas por meio Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Estas mostram partículas com formas variadas. Pode ser observado nas Figuras 6 (a) e (b), partículas com tamanho entre 5 e 40 μm , com formação de agregados. De acordo com Shoumkova e Stoyanova (2013), cristais bem deformados pontiagudos indicam boa cristalinidade, conforme Figuras 6 (c) e (d).



(a)

(b)



(c)

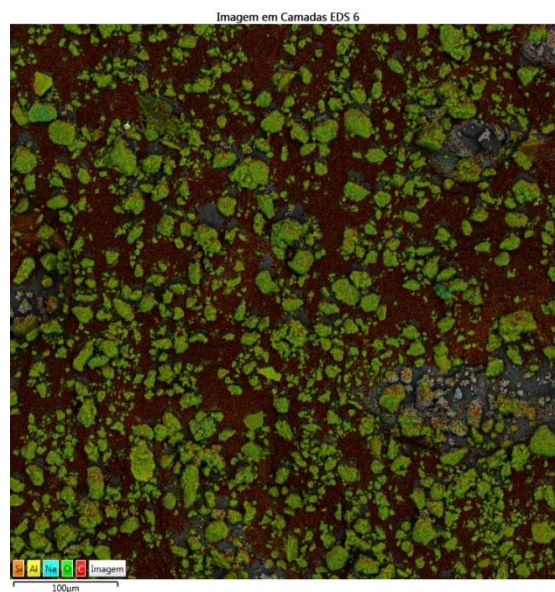
(d)

Figura 6. Imagens de microscópio eletrônico de varredura da zeólita modificada, em diferentes magnificações: (a) $\times 2.000$, (b) $\times 5.000$, (c) $\times 10.000$ (d) $\times 20.000$.

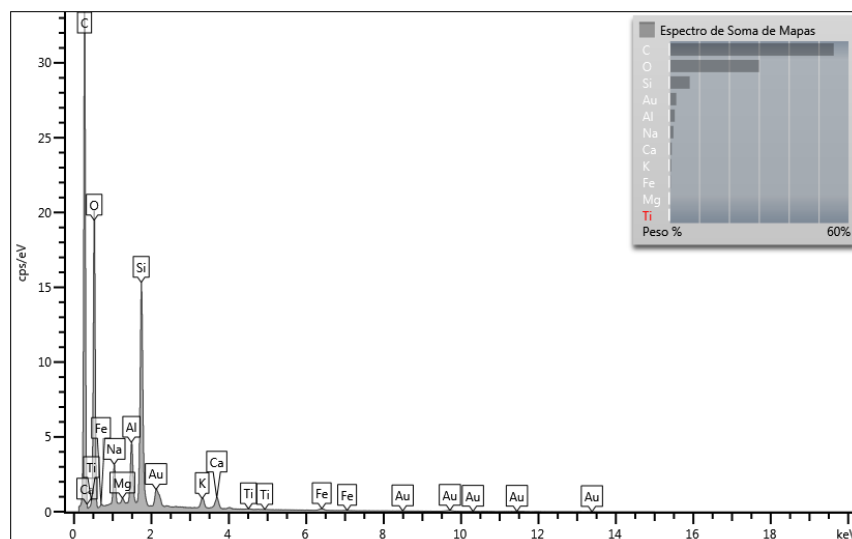
A Figura 7 apresenta a distribuição elementar na superfície sólida por análise semi-quantitativa obtida através de sonda de espectrometria de energia dispersiva (EDS) junto ao microscópio eletrônico de varredura. Os principais elementos encontrados na superfície são oxigênio (verde, cerca de 30%), silício

(laranja, cerca de 12%), alumínio (amarelo, cerca de 3%), e sódio (azul, cerca de 2%), além de cálcio, potássio, ferro, magnésio e titânio. Ainda encontram-se presentes os elementos C e Au visto que esses fazem parte do preparo para leitura no equipamento da referida análise.

Primeiramente observa-se pelos mapas de distribuição dos elementos que os mesmos estão bem distribuídos na superfície do material. Ainda, apesar de ser uma análise semi-quantitativa, os elementos encontrados e os resultados são corroborados pela composição química apresentada na Tabela 3 (por FRX).



(a)



(b)

Figura 7. (a) Mapa da distribuição elemental em camadas da Zeólita modificada; (b) espectro EDS.

4.1.4 Carga superficial

A carga superficial (SC) da zeólita em função do pH é apresentada na Figura 8. A partir da curva de carga, observa-se que o ponto de carga zero (pH_{ZPC}) está na faixa de 5 a 9.

Segundo Wingenfelder et al., (2005) a intensidade relativa do silício ser maior que a do alumínio nas zeólitas é importante para a substituição isomórfica, um processo pelo qual o Si é substituído pelo Al para definir as cargas negativas da estrutura do zeólita. De acordo com Zen (2016), para manter a neutralidade da molécula, a carga negativa resultante da substituição dos átomos é compensada por um cátion, garantindo uma elevada troca catiônica. As cargas negativas da estrutura da zeólita são importantes para a adsorção de amônia, visto o caráter catiônico do NH_4^+ (Latifah, 2017). Cátions como Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ e Na^+ que estão presentes na zeólita permitem a troca iônica com NH_4^+ e outros cátions metálicos, dependendo do valor de pH da solução e suas concentrações (Torma et al., 2014). A superfície é carregada negativamente quando pH é igual ou maior que o pH_{ZPC} . Dado o caráter catiônico do nitrogênio amoniacal, o uso de adsorvente em pH abaixo do pH_{ZPC} causa uma competição entre o adsorvato com íons H^+ .

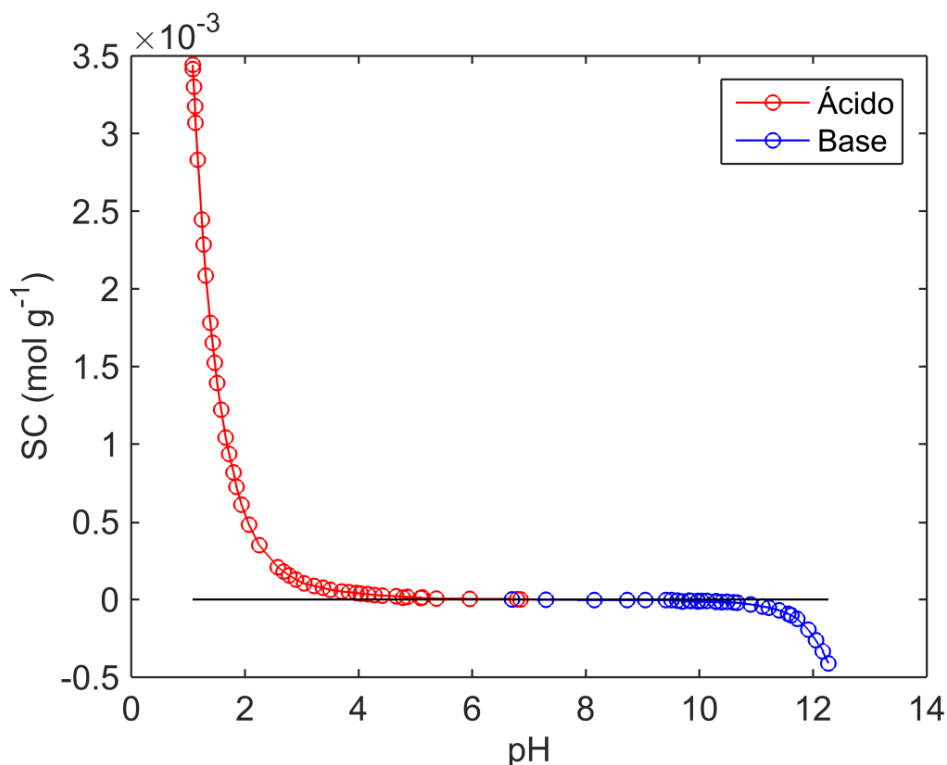


Figura 8. Carga superficial da zeólita em função do pH.

4.2 EQUILÍBRIO E TERMODINÂMICA DA ADSORÇÃO

Os resultados experimentais de equilíbrio de adsorção foram utilizados para ajuste de modelos e seleção da isoterma mais adequada para descrição do processo. A isoterma mais adequada foi utilizada para análise e para interpretação do fenômeno de adsorção.

4.2.1 Ajuste e seleção de modelos

A partir dos dados experimentais de equilíbrio de adsorção em temperaturas de 30, 40 e 50°C e pHs de 4,0, 6,0 e 8,0, os modelos de isotermas de adsorção apresentados na Tabela 1 foram ajustados por regressão não-linear.

A Tabela 5 apresenta um resumo dos resultados: número de parâmetros ajustados (np) o número de dados experimentais utilizados no ajuste (n , que inclui dados de diferentes pHs e temperaturas), coeficiente de determinação das regressões (R^2) e o Critério de informação de Akaike corrigido (AICc) para cada

modelo de isoterma. É importante destacar que para o ajuste os dados experimentais em cada pH e em diferentes temperaturas, a(s) constante(s) de equilíbrio foram descritas em função da temperatura e dos parâmetros termodinâmicos ajustados (variação de entalpia e de entropia no estado padrão, ΔH° e ΔS°).

Os modelos de Khan, MonoL2SS e MultiL2SS apresentam os maiores valores de R^2 , porém, apresentam um elevado número de parâmetros ajustáveis. Nesta situação, o AICc vem sendo utilizado para comparação de modelos matemáticos (Monte Blanco et al., 2017). Este parâmetro permite a avaliação da acurácia, bem como da precisão e habilidade de diferentes equações para descrição dos dados experimentais (Akaike, 1973).

Conforme pode ser observado na Tabela 5, o modelo de Freundlich apresentou o menor valor do critério de informação de Akaike corrigido (AICc) sugerindo ser o mais adequado para descrição do equilíbrio da adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita Watercel Ze® modificada.

Tabela 5. Dados e parâmetros de qualidade do ajuste dos modelos de equilíbrio para predição dos dados experimentais (em pHs 4.0, 6.0 e 8.0 e temperaturas 30, 40 e 50°C).

Modelo de isoterma	Número total de parâmetros ajustados, np	Número de pontos experimentais ajustados*, n	Coeficiente de determinação do ajuste, R^2	Critério de informação de Akaike corrigido, AICc
Langmuir	15	74	0.9506	301.2
Freundlich	15	74	0.9685	267.7
Khan	24	74	0.9794	271.9
BET	21	74	0.9699	286.8
MonoL2SS*	30	74	0.9867	271.6
MultiL2SS**	36	74	0.9735	365.8

Inclui dados dos experimentos realizados em pHs de 4.0, 6.0 e 8.0, bem como em temperaturas de 30, 40 e 50°C.

*MonoL2SS: modelo de monocamada, considerando 2 sítios ativos na superfície do adsorvente;

**MultiL2SS: modelo de multicamadas com 2 sítios ativos na superfície do adsorvente.

A Figura 9 apresenta os resultados experimentais em comparação com os valores preditos pelo modelo de Freundlich. O R^2 mostra que 96,8% da variabilidade dos dados pode ser explicada por esta isoterma.

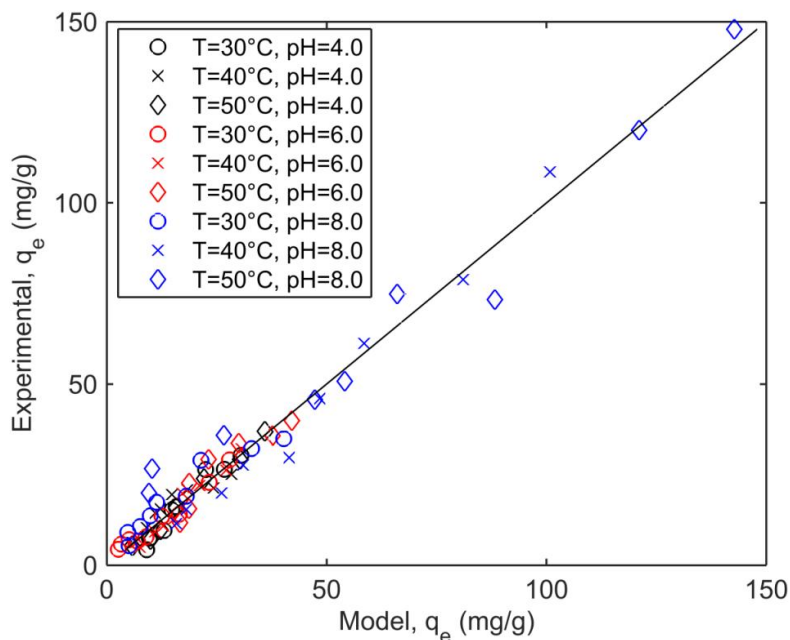


Figura 9. Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Freundlich ($R^2 = 0.9685$).

De acordo com Massarani (1997) o modelo Freundlich, sugere a adsorção sistemas com superfície heterogênea, onde ocorre a formação de multicamadas com interação entre as moléculas de adsorvato.

4.2.2 Isotherma de Freundlich e termodinâmica

Tendo em vista que a isoterma de Freundlich foi determinada como a mais apropriada para o sistema em questão, os valores dos parâmetros do modelo obtidos a partir do ajuste dos dados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6. Valores dos parâmetros do modelo de Freundlich ($q_e = K_S C_e^{1/n}$) para adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita modificada.

Parâmetros		pH inicial		
		4.0	6.0	8.0
<i>n</i> (Intensidade de adsorção)	Temperatura (°C)			
	30	2,488	1,217	1,312
	40	2,116	2,091	1,557
	50	1,584	2,663	1,797
Parâmetros termodinâmicos	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	-116,9	246,6	166,5
	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)	-0,2855	0,8773	0,6199

Os valores dos parâmetros termodinâmicos (ΔH° e ΔS°) da Tabela 6 foram utilizados para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG°) para cada pH em função da temperatura através da Eq. (21). Os resultados são apresentados na Figura 10. Pode ser observado que faixa de temperatura investigada, foram obtidos valores negativos de ΔG° , que indicam que o processo é espontâneo e favorável (Scheufele et al., 2016). Para os pHs de 6,0 e 8,0 a variação de entropia do sistema é positiva ($\Delta S^\circ > 0$), ou seja, ΔG° diminui com o aumento do pH, indicando que o processo tende a um estado mais energeticamente favorável em temperaturas mais altas. Para os pHs 6,0 e 8,0 os valores do parâmetro de intensidade de adsorção (*n*) aumentaram com o aumento da temperatura.

Por outro lado, para pH 4,0 o comportamento se altera, e a variação de entropia é negativa ($\Delta S^\circ < 0$). O valor de ΔG , portanto, aumenta com a temperatura, tendendo o sistema para um estado energeticamente menos favorável. Da mesma forma, em pH 4, observa-se (ver Tabela 6) a diminuição do parâmetro de intensidade de adsorção (*n*).

Este comportamento pode ser explicado pelo fato da carga superficial do adsorvente ser positiva em pH 4 e negativa em pHs 6 e 8 (ver Figura 9). Em pH 4 a troca catiônica, que possibilita a adsorção de NH₄⁺, é dificultada pela competição com íons H⁺. Enquanto que para os pHs 6,0 e 8, onde a carga

superficial é negativa, a quantidade de sítios ativos e a troca de íons para adsorção de NH_4^+ são favorecidas em relação aos íons H^+ .

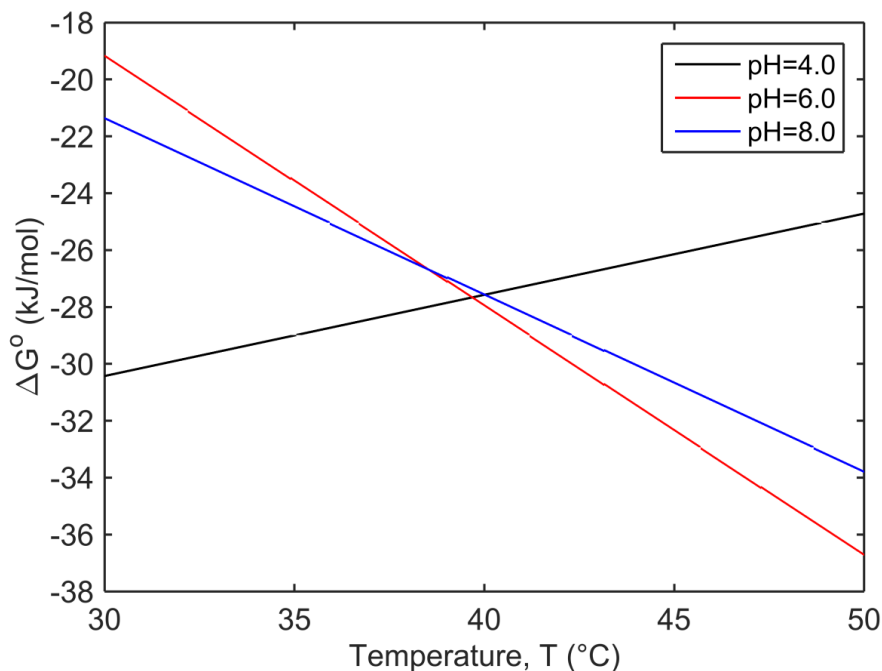
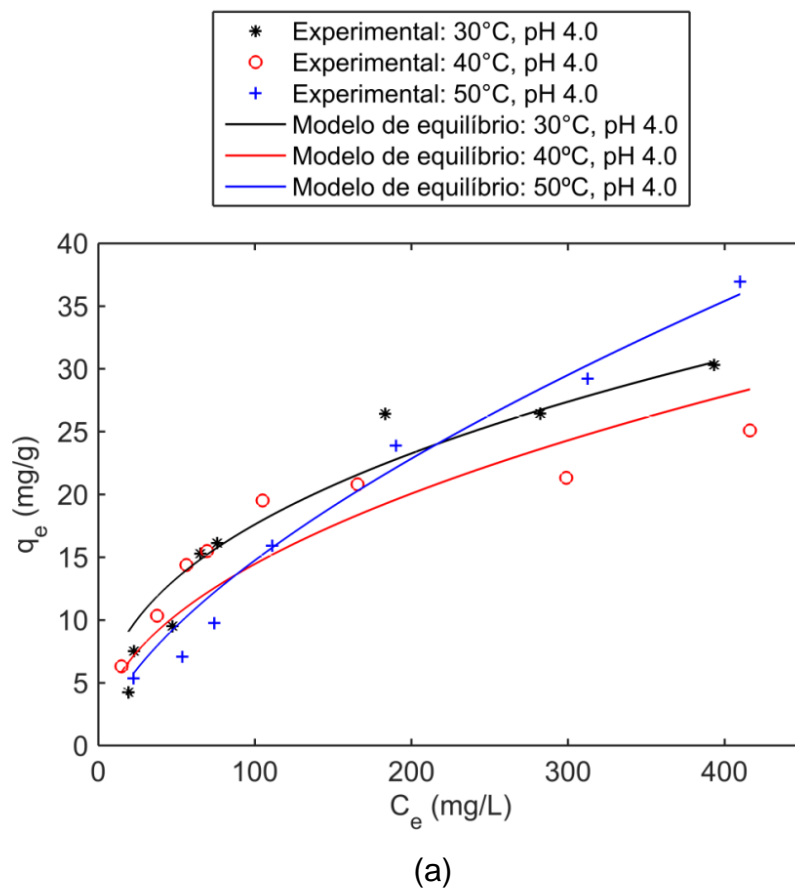


Figura 10. Variação da energia livre de Gibbs padrão da adsorção em diferentes pHs.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de entalpia (ver Tabela 6) indicam que o processo de adsorção do nitrogênio amoniacal com a zeólita modificada no estado padrão é exotérmico para pH 4.0, pois a $\Delta H^\circ < 0$, e endotérmico para pHs 6.0 e 8.0, onde os valores da $\Delta H^\circ > 0$. De acordo com Monte Blanco (2017) valores de entalpia entre 5 e 40 kJ mol^{-1} sugerem mecanismo de adsorção por fisissorção, enquanto valores da ordem de 40 a 800 kJ mol^{-1} estão relacionados aos processos de quimissorção. Portanto, com base na magnitude do valor de ΔH° , a adsorção do íon amônio na superfície da zeólita modificada pode ser considerada como adsorção química.

O caráter endotérmico da adsorção (no estado padrão) obtido nos pHs 6.0 e 8.0 (ver Tabela 6) são compensados por valores positivos de ΔH° para os são compensados por valores positivos de ΔS° , que indica, por sua vez o aumento do grau de desordem do sistema (Widiastuti, 2011; Wang, 2019). Em pH 4 a adsorção (no estado padrão) é exotérmica, entretanto o aumento da temperatura leva o sistema a um estado mais organizado.

Na Figura 11 são mostrados os dados experimentais e as curvas obtidas com o modelo de Freundlich e os parâmetros da Tabela 6, as quais foram construídas variando a concentração inicial de nitrogênio amoniacal, em três diferentes pHs e três diferentes temperaturas.



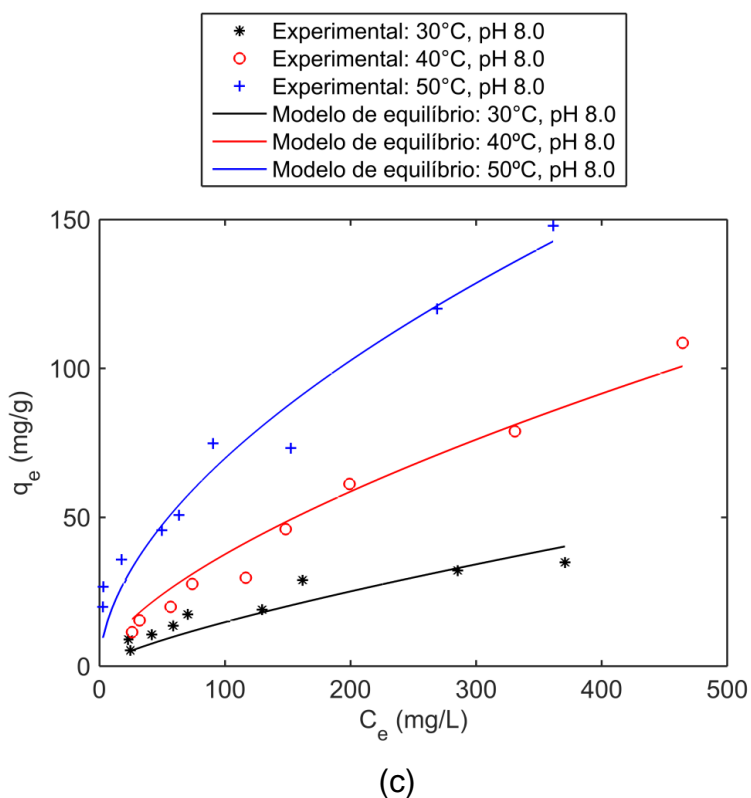
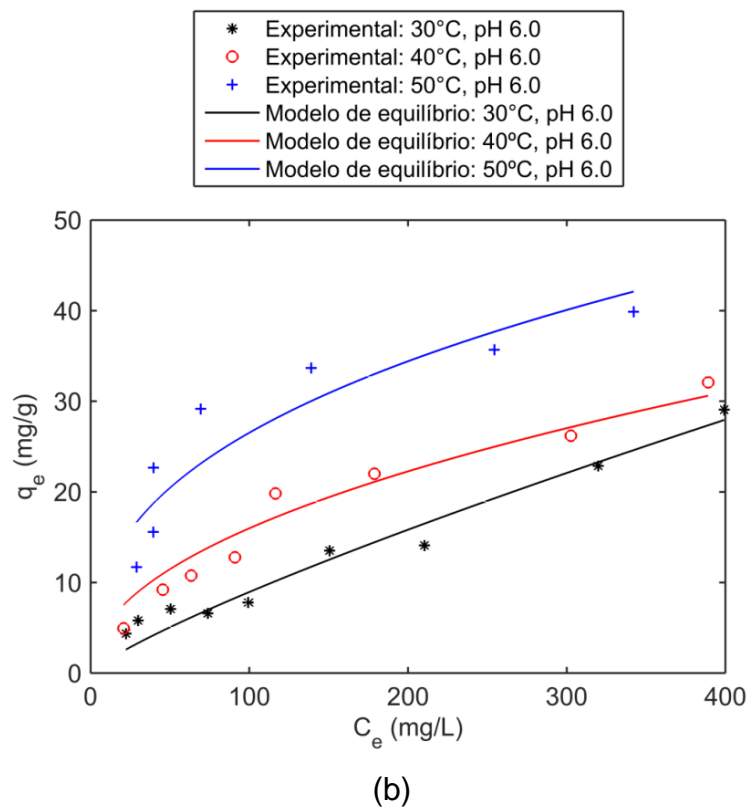


Figura 11. Isothermas de adsorção de nitrogênio amoniacal (experimental vs. Modelo de Freundlich) para temperaturas de 30, 40 e 50°C em diferentes pHs: (a) 4.0, (b) 6.0 e (c) 8.0.

As capacidades de adsorção em equilíbrio aumentaram com o aumento de temperatura em ambos pHs (ver Figura 11). Pode ser observado ainda, que esta alteração foi cada vez mais intensa com o aumento do pH. A capacidade no equilíbrio em temperatura de 50°C e $C_e \cong 360 \text{ mg L}^{-1}$ foi de 37 mg/g para pH 4, 40 mg/g para pH 6 e 149 mg/g para pH 8.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

A cinética da adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita Watercel ZE modificada foi investigada em sistema batelada. Os experimentos empregaram a mesma razão sólido líquido ($2,5 \text{ g L}^{-1}$) e mesmo pH ($\sim 6,5$), porém em diferentes concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal e temperaturas, conforme pode ser observado na Tabela 7.

Os resultados experimentais foram utilizados para ajuste de modelos cinéticos e seleção do mais adequada para descrição do processo. O modelo mais adequado foi utilizado para análise da adsorção.

4.3.1 Ajuste e seleção de modelos

Cada conjunto de dados experimentais, obtidos em diferentes condições, foi utilizado ajuste dos modelos da Tabela 2 (PFO, PSO, Difusão interna e Elovich). Os resultados resumidos do ajuste dos modelos através de técnica de otimização não-linear são apresentados na Tabela 7.

Tendo em vista que ambos modelos apresentam o mesmo número de parâmetros ($np = 2$), a comparação entre eles pode ser realizada diretamente na análise do coeficiente de determinação (R^2). Apesar do modelo de Elovich ter não apresentado os maiores valores de R^2 para nenhuma das corridas experimentais (em comparação com os demais modelos), ele pode ser indicado como o melhor, em vista do R^2 final (que leva em consideração a variabilidade dos dados experimentais de todas as corridas). Ou seja, o modelo de Elovich apresentou a melhor regularidade de ajuste nas condições experimentais testadas.

Tabela 7. Coeficiente de determinação (R^2) para os modelos cinéticos aplicados aos dados experimentais em diferentes condições.

Corrida	T (K)	pH inicial	C_0 (mg/L)	R (g/L)	R^2			
					PFO	PSO	Difusão interna	Elovich
1	303	6.5	38.9	2.5	0.9721	0.9832	0.6844	0.8471
2	313	6.5	38.9	2.5	0.9648	0.9568	0.907	0.9295
3	323	6.5	27.2	2.5	0.9607	0.9688	0.9792	0.9341
4	298	6.0	56.8	2.5	0.9775	0.9833	0.1558	0.7592
5	298	6.2	120.1	2.5	0.9838	0.9931	0.9477	0.9771
6	298	6.4	156.3	2.5	0.6368	0.1791	0.8927	0.8280
7	298	6.1	289.6	2.5	0.8924	0.9351	0.7668	0.8115
R^2 final* =					0.9566	0.9850	0.9505	0.9886

* considera a variabilidade de todos os conjuntos de dados experimentais.

4.3.2 Modelo de Elovich para a cinética de adsorção

Com base na conclusão de que o modelo de Elovich representou a melhor descrição dos dados experimentais, na Tabela 8 são apresentados os valores dos parâmetros obtidos no ajuste dos dados. No trabalho de Huo (2012) o modelo de Elovich descreveu a quimissorção de nitrogênio amoniacal e fosfatos em solução aquosa. Desta forma, suportado pela análise da magnitude da variação da entalpia no estado padrão apresentada anteriormente, sugere-se que a adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita Watercell ZE consiste predominantemente por processo de adsorção química.

Tabela 8. Parâmetros do modelo cinético de Elovich obtidos no ajuste dos dados experimentais em diferentes condições.

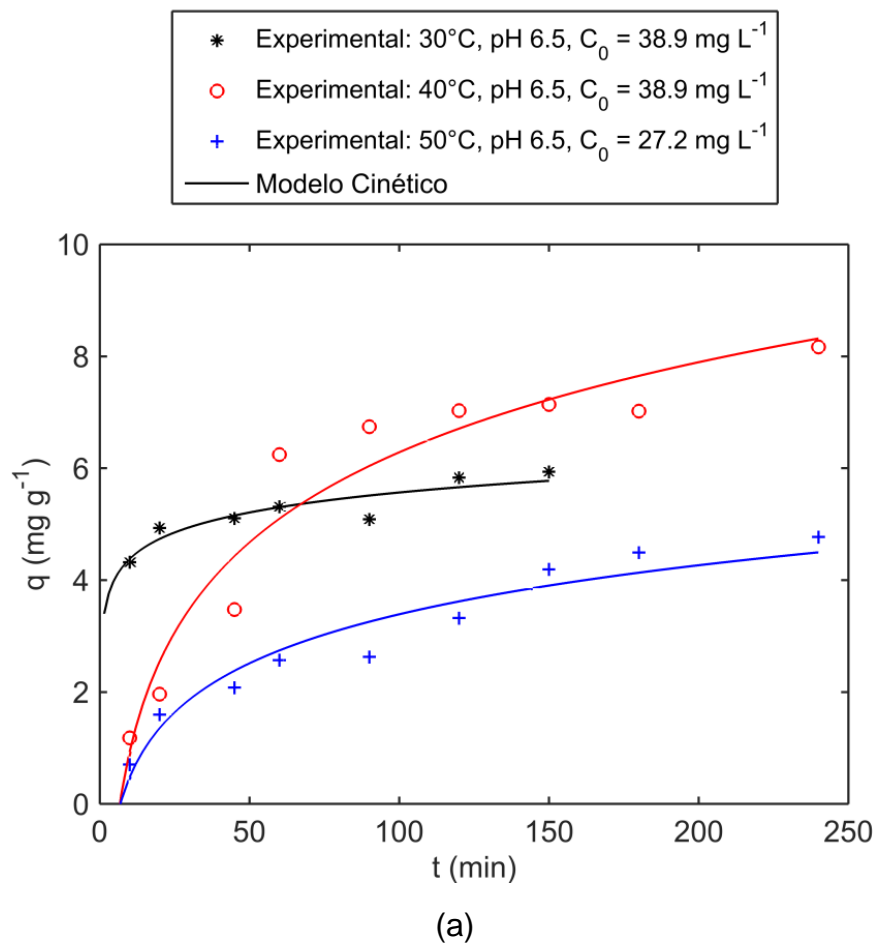
Corrida	Condições experimentais				Parâmetros do Modelo de Elovich		R^2
	T (K)	pH inicial	C_0 (mg/L)	R (g/L)	α (mg min ⁻¹ g ⁻¹)	β (g mg ⁻¹)	
1	303	6.5	38.9	2.5	251.6	1.939	0.8471
2	313	6.5	38.9	2.5	0.3475	0.4305	0.9295
3	323	6.5	27.2	2.5	0.1846	0.7910	0.9341
4	298	6.0	56.8	2.5	1.074E+10	3.811	0.7592
5	298	6.2	120.1	2.5	2.211	0.1302	0.9771
6	298	6.4	156.3	2.5	2286	1.703E-04	0.8280
7	298	6.1	289.6	2.5	99.81	0.2828	0.8115

Na Figura 12 são apresentados os resultados experimentais e preditos pelo modelo de Elovich utilizando os parâmetros da Tabela 8. Na Figura 12 (a) pode ser verificado o efeito da temperatura sobre a cinética de adsorção em pH de 6,5 e concentração inicial de NH_3 aproximadamente iguais. Pode-se observar que na temperatura de 30°C a velocidade do processo é maior, sendo atingido o equilíbrio em 150 min. Em 40°C a velocidade diminui, mas com aumento da capacidade de adsorção. Enquanto isto, em 50° (e com uma concentração inicial ligeiramente inferior) a velocidade do processo é menor ainda, mas aparenta tender a uma capacidade maior caso o processo fosse acompanhado por mais tempo.

A Figura 12 (b) apresenta os resultados obtidos em temperatura de 25°C. Em concentrações maiores que 120 mg L⁻¹ a capacidade de adsorção é favorecida. Os pHs ligeiramente diferentes entre os experimentos não permitiram observar com clareza a influência das concentrações sobre a velocidade do processo. A capacidade de adsorção chegou a atingir cerca de 32 mg g⁻¹.

Lin et. al., (2013) obteve capacidades de adsorção de uma zeólita modificada com NaCl de 17,3 mg g⁻¹, já na zeólita natural a capacidade foi menor,

11 mg g⁻¹, sendo este aumento atribuído ao maior conteúdo de sódio no material. Nos experimentos de Huo (2012), a capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal chegou a 2,70 mg g⁻¹ após 150min.



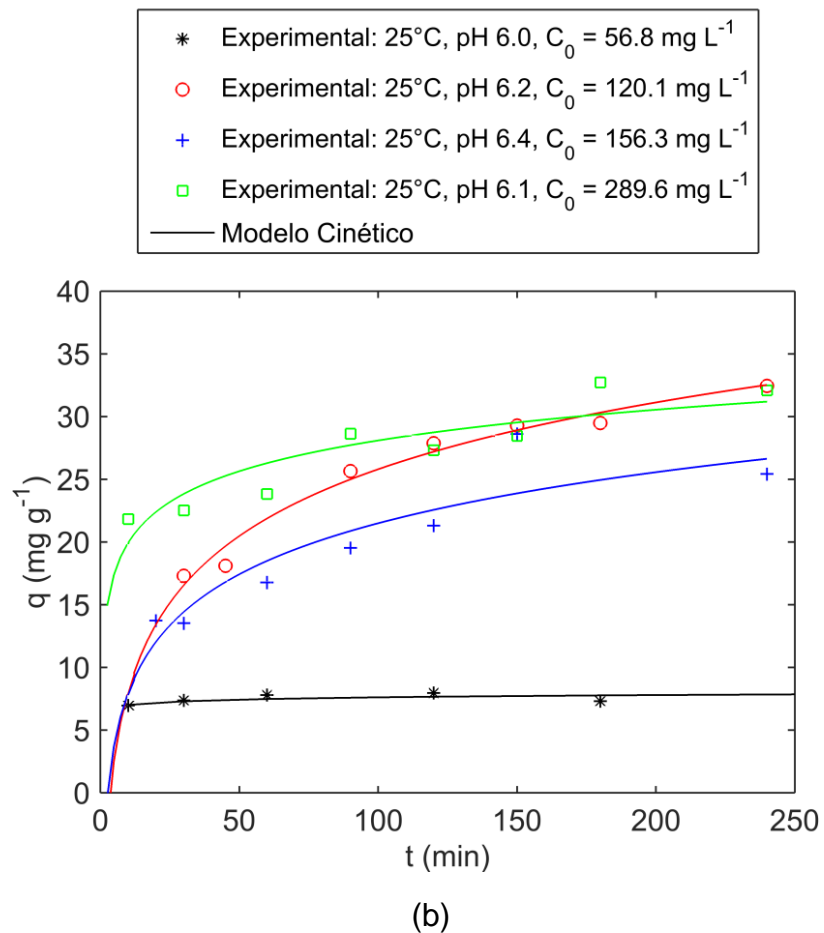


Figura 12. Resultados experimentais e preditos pelo modelo de Elovich para cinética de adsorção: (a) pH 6,5 e C_0 aproximadamente igual, em temperaturas de 30, 40 e 50°C; (b) 25°C e pH ~ 6,5 e para diferentes concentrações iniciais de nitrogênio amoniacal.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho a zeólita Watercell ZE modificada, caracterizada e empregada em estudos de equilíbrio, termodinâmica e cinética do processo de adsorção de nitrogênio amoniacal.

Com base na caracterização química do material (FRX), foi sugerido consiste majoritariamente na zeólita natural *Clinoptilolite*, distinguida pela presença de $[Al_6Si_{30}O_{72}]^{6-}$ como base para troca de cátions. Esta constatação foi suportada pela análise de fisissorção de N_2 aplicada na zeólita modificada por tratamento alcalino com NaOH, a qual apresentou baixa área superficial específica ($36,8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e volume de poros ($0,19 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), bem como diâmetro médio de poro relativamente elevado (11,1 nm). A isoterma de adsorção de N_2 e sua histerese do tipo H₃ e indicam que o sólido é pouco poroso e apresenta macroporos. Na análise de MEV foram observadas partículas da ordem de 5 a 40 μm com formação de agregados de cristais. A sonda de EDS acoplada ao microscópio eletrônico amostrou os mesmos elementos observados na análise de FRX, estavam presentes na amostra, com resultados semi-quantitativos semelhantes, e de forma bem distribuída na superfície do material. A análise de carga superficial do material evidenciou carga aproximadamente zero na faixa de pH de 5 a 9, sendo positiva em valores inferiores e negativa em valores superiores.

A partir de uma regressão não-linear de diversos modelos matemáticos para dados experimentais na faixa de 30 a 50°C e pH inicial entre 4,0 e 8,0, concluiu-se que a isoterma de Freundlich é a que melhor representa o equilíbrio do processo de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita Watercell ZE modificada. O ajuste dos dados de equilíbrio levou em conta os princípios termodinâmicos relacionados às constantes de equilíbrio. Os resultados evidenciaram a competição dos íons H^+ entre adsorvente-adsorbato em pH 4, explicada pela carga superficial positiva do adsorvente e o caráter catiônico do NH_4^+ . Os valores negativos de ΔG° obtidos indicaram que o processo é espontâneo e favorável, tendendo a um estado menos energeticamente favorável (mais organizado) em pH 4 e mais energeticamente favorável (menos organizado) em pHs 6 e 8. A magnitude do valor de ΔH° indicou a predominância do mecanismo de quimissorção.

Para a cinética de adsorção, o ajuste de diversos modelos matemáticos mostrou a equação de Elovich como a mais adequada para predição dos dados experimentais. A validade deste modelo reforçou a sugestão de que o processo consiste em adsorção química. Com base em diversas concentrações iniciais que a capacidade do material chegou a 149 mg g^{-1} , nas condições de pH 8,0 e a 50°C , mostrando-se um material promissor para aplicação na remoção de nitrogênio amoniacal em soluções aquosas, mostrando-se um material promissor para aplicação na remoção de nitrogênio amoniacal em soluções aquosas.

Finalmente, os dados e modelos obtidos podem servir de base para o projeto de sistemas de adsorção de NH_3 em águas residuárias.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Wiley, 1997.

AHARONI, C.; TOMPKINS, F. C.. Cinética de adsorção e dessorção e a equação de Elovich. *Avanços em Catálise e Assuntos Relacionados*, v. 21, pp. 1 – 49, 1970.

AKAIKE, H. Information theory and the maximum likelihood principle in *2nd International Symposium on Information Theory* (B.N. Petrov and F. Csäki, eds.). Akademiai Kiadó, Budapest. 1973.

ASNIN, L. D.; FEDOROV, A. A.; CHEKRYSHKIR, Y. S. Thermodynamics quantities of adsorption described by Freundlich isotherm. *Russian Chemical Bulletin*, v. 49, p. 178-180, 2000.

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

AUERBACH S.M., CARRADO K.A., DUTTA P.K. (EDS.). *Handbook of Zeolite Science and Technology*. Marcel–Dekker, New York, 2003.

ALI, T., ASIM, M, KHAN, T.A., “Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater”, *J. Environ. Manage.*, 113, 170–183, 2012.

ALMEIDA, C. A. P. Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo. 2005. 179 f. tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2005.

ALJEBOREE, A.N.; ALSHIRIFI, A.N.; ALKAIM A.F.. Kinetic and equilibrium study for an application of dyes on activated carbon to the coconut shell. *J. Chemical Arabian*, v. 1 (6), p. 1 – 13, 2014.

APEEL, C.; MA, L. Q.; RHUEL, R. D. Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*, v. 113, p. 77-93, 2003.

ARIEF, V. O.; TRILESTANI, K. SUNARSO, J.; INDRASWATI, N. ISMADJI, S. Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies. *Clean*. V. 36, n. 12, p. 937-962, 2008.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L.G.; HALENDA, P.P.. The determination of for volume and área distributions in porous substances, I computations from nitrogen isotherms. *Journal Am. Chem. Soc.* v. 73. p. 373-380, 1951.

BARTSCH, H., OHSHIMA, H., SHUKER, DEG, PIGNATELLI, B., & CALMELS, S. Exposição de humanos a compostos *N*-nitrosos endógenos: Implicações na etiologia do câncer. *Pesquisa de Mutação / Comentários em Toxicologia Genética*. V. 238 , 255-267, 1990.

BATISTA, T. S.; LIRA, T. K. B.; BRAGA, B., SOUZA J. S. B.; BARROS, T. R. B.; LIMA, V. E.. Remoção de chumbo (II) em efluentes utilizando diferentes biomassas adsorventes. In: Encontro Nacional de Educação, Ciência e Tecnologia, Paraíba, 2012.

BRAUN, Julia C. A. et al. Phosphorus adsorption in Fe-loaded activated carbon: two-site monolayer equilibrium model and phenomenological kinetic description. *Chemical Engineering Journal*, v. 361, p. 751-763. 2019.

BRUNAUER, Stephen; EMMETT, P. H.; TELLER, Edward. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, [s. l.], v. 60, n. 2, p. 309–319, 1938.

CANEVESI, R. L. S.. Remoção dos corantes reativos azul 5G e remazol vermelho empregando o processo de adsorção. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2015.

CANNON K.; KARL D. H. Simulating the effect of the quadrupole moment on the adsorption of nitrogen in siliceous zeolites. *Revista Microporous and Mesoporous Materials*, p. 231-235, 2018.

CIOLA, R. Fundamentos da catálise. São Paulo: Moderna, 1981

CHIEN, S.H.; CLAYTON W.R.. Application of the Elovich equation to the release kinetics and sorption of phosphate in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.44 p. 265 – 268, 1980.

CHING WU, F.; TSENG, L.; JUANG, R. S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems *Chemical Engineering Journal*. V. 150, p. 366-373, 2009.

CLAUDINO, A. Preparação de carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes. 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

COLEMAN, T. F.; LI, Y. An Interior Trust Region Approach for Nonlinear Minimization Subject to Bounds. *SIAM Journal on Optimization*, v. 6, n. 2, p. 418–445, 1996.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Publicada no DOU nº 053, de 18/03/2005, págs. 58-63.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE, CONAMA. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005.

COONEY, D. O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Florida: CRC Press, 1999.

CRINI, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*. v. 97, p. 1061-1085, 2006.

DIEL, J. C.. Avaliação do potencial de adsorção de bagaço de uva (*Vitis Labrusca*) proveniente de fermentação vinícola artesanal na remoção de azul de metileno em solução aquosa. Trabalho de conclusão de curso. URI Campus Santo Ângelo. 2018.

DOGAN, M.; ALKAN, M.; DEMIRBAS, Ö. Adsorption kinetics of maxilon blue GRL onto sepiolite. *Chemical Engineering Journal*, v. 124, p. 89-101, nov. 2006.

DOMINGUES, V. M. F. Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. 2005. 224 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto. 2005.

DOTTO, G. L.; VIEIRA, M. L. G.; GONÇALVES, J. O.; PINTO, L. A. A.. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1193-1199, 2011.

FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v. 162, p. 616-645. 2009.

FERREIRA, A.; et Al. Isortemas de adsorção de Langmuir, BET, Gibbs. Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena. 2018.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K_2CO_3 activation. *Bioresource Technology*, 104, p. 679-686, 2012.

FOO, K. Y.; HAMEED, B. H.. The environmental applications of activated carbon/zeolite composite materials. *Advances in Colloid and Interface Science*. V. 162, p. 22-28. 2011.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L., ANDERSEN, L. B. Principles of Unit Operations, 2nd Ed, Wiley, New York, 1980.

GRAEBIN, G. O.. Secagem do bagaço de cana-de-açúcar e estudo da sua aplicação na remoção de metal pesado. 133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo. 2014.

GRAY, N. F. *Biologyc of wastewater treatment*. New York: Oxford University Press. 1982.

GOMIDE, R. *Operações Unitárias*. São Paulo: Edição do autor, 1987.

HARRIS, D. C.; *Análise Química Quantitativa*. 8ª Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2015.

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

HORAN N. J.; GOHAR, H.; BILL, B.. Application of a granular active carbon-biological fluidized bed for the treatment of land leacgates containing high concentrations of ammonia. *Water Science Technology*. V. 36 p. 369-375, 1997.

HUO, H.; LIN, H.; DONG, Y.; CHENG, H.; WANG, H.; CAO, L.. Ammonia-nitrogen and phosphates sorption from simulated reclaimed waters by modified clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, p. 292-297, 2012.

HURVICH, C. M.; TSAI, C. L.. Model selection for least absolute deviations regression in small samples. *Statistics & Probability Letters* v. 9, p. 259-265. 1990.

JOOSSENS, JV, HILL, MJ, ELLIOTT, P., STAMLER, R., STAMLER, J., LESAFFRE, E., ET AL. Sal de dieta, nitrato e mortalidade por câncer de estômago em 24 países. *International Journal of Epidemiology*. v.25 , p. 494-504, 1996.

JIMENEZ, R. S.; BOSCO, S. M.; CARVALHO, W. A. Remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita – influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química nova*, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 734738, 2004.

KHAN, Ar; ATAULLAH, R.; AL-HADDAD, A. Equilibrium Adsorption Studies of Some Aromatic Pollutants from Dilute Aqueous Solutions on Activated Carbon at Different Temperatures. *Journal of colloid and interface science*, [s. l.], v. 194, n. 194, p. 154–65, 1997.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour removal from dye wastewater using sugar cane dust as an adsorbent. *Adsorption Science & Technology*, Brentwood, v. 17, n. 4, p. 269-282, 2009.

KINNIBURGH, D. G. General Purpose Adsorption Isotherms. *Environmental Science and Technology*, v. 20, n. 9, p. 895-904, set. 1986.

KISMIR Y., AROGUZ A. Z. Adsorption characteristics of the hazardous dye Brilliant Green on Saklıkent mud. *Chemical Engineering Journal*. v. 172, p. 199-206, 2011.

LAMPARELLI, M. C.. Grau de Trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de Monitoramento. Grau de Trofia em corpos d'água do Estado de São Paulo: Avaliação dos métodos de Monitoramento. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2004.

LATIFAHA, O., AHMEDA, O. H., MAJID N. M. A.. Enhancing nitrogen availability from urea using clinoptilolite zeolite. *Geoderma*, v. 306 p. 152-159. 2017.

LEGUA, M.C., LLORET S.M., MARTINEZ Y. M., FALCO C.P. A guide to select the most appropriate method for the determination of water analysis. *Trac Trends in Analytical Chemistry*. V. 25, 3ª Ed. P. 282-290, 2006.

LIANG, Z; NI, J. Improving the absorption of ammonium over natural in an integrated modification process. *Journal of Hazardous Materials*. V.166, p. 52-60, 2009.

LIN, L.; LEI, Z.; WANG, L.; LIU, X.; TAY, J. H.. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl modified zeolites. *Separation and Purification Technology*. V. 103, p. 15-20, 2013.

LIMONS, R. S.. Avaliação do potencial de utilização da macrófita aquática seca salvinia sp. No tratamento de efluentes de fecularia. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Estadual do Oeste do Parana, Toledo. 2008.

LIU, Y. Is the free energy change of adsorption correctly calculated? *J. Chem. Eng. Data*, v.54, pp. 1981-1985, 2009.

MAIA, G. S.; ANDRADE J. R.; SILVA, M. G. C.; VIEIRA, M. G. A.. Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study. *Powder Technology*. V. 345, p. 140-150. 2019.

MASSARANI, G.; *Fluidodinâmica em Sistemas Particulados*, Editora UFRJ: Rio de Janeiro, 1997.

MATOS, S.P. *Operações Unitárias: fundamentos, transformações e aplicações, dos fenômenos físicos e químicos*. São Paulo: Erica, 160p, 2015.

MCCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOTT, P. *Unit operations of chemical engineering*. 7.ed. New York: McGraw-Hill Education, p. 1140 2005.

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

MIMURA A.M.S., VIEIRA T.V.A., MARTELLI P.B., GORGULHO H.F.. Utilization of rice husk to remove Cu^{2+} , Al^{3+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} from wastewater. Quím. Nova vol.33 n 6. São Paulo 2010.

MIYAH, Y.; LAHRICHI, A.; IDRISSE, M.; BOUJRAF, S.; TAOUDA, H.; ZERROUQ, F.. Assessment of adsorption kinetics for potencial of Crystal violet dye from aqueous solutions using Moroccan pyrophyllite. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences. v 23 p. 20-28, 2017.

MOREIRA, D. R.. Desenvolvimento de adsorventes naturais para tratamento de efluentes de galvanoplastia. 79 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia de Materiais). Pontífica Universidade Católica do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

MONTE BLANCO, S. P. D; SCHEUFELE, F. B.; MODENES, A. N.; QUINONES, F. R. E.; MARIN, P.; KROUMOV, A. D. ; BROBA, F. E.. Kinetic, equilibrium and thermodynamic phenomenological modeling of reactive dye adsorption onto polymeric adsorbent. Chemical Engineering Journal v. 307, p. 466-475. 2017.

MOREIRA, E. M.; PEREIRA, C. G.; BORGES, M. B.. Boletim técnico da Petrobras. V. 45, p. 274-286, 2002.

MOSHOESHOE, M.; NADIYE-TABBIRUKA, M.S.; OBUSENG, V. A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites. American Journal of Materials Science, v.7(5), pp. 196-221, 2017.

MONTÉGUT, G.; MICHELIN, L.; BRENDLÉ, J.; LEBEAU, B.; PATARIN, J. Ammonium and potassium removal from swine liquid manure using clinoptilolite, chabazite and faujasite zeolites. Journal of Environmental Management, v. 167, p.147-155, 2016.

NASCIMENTO, R. F.; et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais. Imprensa Universitária, Fortaleza. 2014.

NAVAL L.P., COUTO T.C. Remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes de sistema anaeróbios. Associação Interamericana de Engenharia Sanitária e Ciência Ambiental. Asunción, Paraguay, p.1-5, 2005.

NJOROGE, B.; MWAMACHI, S. G.; Remoção de amônia de uma solução aquosa pelo uso de um zeólito natural. Journal Environ. Eng. Sci. V. 3, p. 147 – 154, 2004.

PANIC, V. V., VELICKOVIC, S. J., “Removal of model cationic dye by adsorption onto poly(methacrylic acid)/zeolite hydrogel composites: Kinetics, equilibrium study and image analysis”, Separation and Purification Technology, 122, 384-394, 2014.

PATHANIA, D.; SHARMA, S.; SINGH, P. Removal of methylene blue adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carioca* bast. *Arabian Journal Chemistry*, v. 10, p.S1445-S1451, 2017.

RIBANI, M.; BOTOLLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, F. C.. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Química Nova*, v. 27, n.5, p.771-780, 2004.

RUTHVEN, D.M. "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", John Wiley and Sons, New York, 1984.

SANTOS, M. R.. Evolução Temporal da Eutrofização no Complexo Lagunar de Jacarepaguá. Projeto de Graduação – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola Politécnica. Curso de Engenharia Ambiental, 2014.

SANTOS, R. S..Avaliação da Lama Vermelha na Remoção de Derivados de Petróleo – Benzeno, Tolueno e Xileno (BTX). Tese de doutorado do programa de pós-graduação da faculdade de Engenharia Química da UNICAMP, 2013.

SCHEUFELE, B. F.; MÓDENES, A. N.; BORBA, C. E.; RIBEIRO, C.; QUINONES, F. R. E.; BERGAMASCO, R.; PEREIRA, C. N.. Monolayer–multilayer adsorption phenomenological model: Kinetics, equilibrium and thermodynamics. *Chemical Engineering Journal*. V. 15 , p. 1328-1341. 2016.

SHOUMKOVA, A., STOYANOVA, B.. Zeolites formation by hydrothermal alkali activation of coal fly ash from thermal power station "Maritsa 3", *Bul. Fuel* 103, 533–541. 2013.

SEKAR, M.; SAKTHI, V.; RENGARAJ, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*, v. 279, p. 307-313, 2004.

SHU, J.; et Al. Fractional removal of manganese and ammonia nitrogen from electrolytic metal manganese residue leachate using carbonate and struvite precipitation. *Water Research*. p. 1-33, 2018.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.. Fundamentos de Química Analítica. 9. Ed. Tradução Técnica Robson Mendes Matos. São Paulo: Cengage Learning, 2014.

SRINIVASAN, A., VIRARAGHAVAN, T., "Decolorization of dye wastewaters by biosorbents: A review", *Journal of Environmental Management*, 91, 19151929, 2010.

TEIXEIRA, R. M. Remoção de Nitrogênio de Efluentes da Indústria Frigorífica através da Aplicação dos Processos de Nitrificação e Desnitrificação em Biorreatores Utilizados em um Sistema de Lagoas de Tratamento. 148 f. Dissertação (Pós-graduação em Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis. 2006.

TORMA, S., VILCEK, J., ADAMISIN, P., HRONEC, E.. Influence of natural zeolite on nitrogen dynamics in soil. *Turkish Journal of Agriculture and Forestry*. v. 38, p. 739–744. 2014.

THOMMES, M. ; KANEKO, K.; NEIMARK, A.V.; OLIVIER, J.P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K.S.W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.

TU Y., et. Al. Adsorption of ammoniacal nitrogen on lignite and its influence on the preparation of coal water waste. *Combustível*. V. 238. p. 34-43, 2019.

VOGEL, A. I. Química analítica qualitativa. Mestre Jou. 5 ed. São Paulo. p.665 1981.

VON SPERLING, M.. Introdução à Qualidade da Águas e ao Tratamento de Esgotos. 3 ed. Editora UFMG, Belo Horizonte. 2005.

WASEM, A.; BÔER, S.A.; SABEDOT, S.; CUNHA, A.C.B. Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral. *Revista Matéria*, v.20, n.1, p. 193 – 202, 2015.

WANG, H., WANG, B., LI, J. AND ZHU, T. Acetaldehyde / acetone adsorption and thermodynamic equilibrium in activated carbon. *Separation and Purification Technology*, 209, 535-541. 2019.

WIDIASTUTI, N.; WU, H; ANG H. M; ZHANG D.. Removal of ammonium from greywater using natural zeolite. *Desalination*. V. 277, p. 15-23, 2011.

WEBER, W.J.; MORRIS, J.C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89 (1963) 31–60.

WERLANG, E.B.; SCHNEIDER, R. C.S.; RODRIGUEZ, A. L.; NIEDERSBERG, C. Produção de carvão ativado a partir de resíduos vegetais. *Revista Jovens Pesquisadores, Santa Cruz do Sul*, v.3, n.1, p. 156-167, 2013.

ZEN, B. P. Síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão e aplicação como adsorventes. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Dissertação de Mestrado. 2016.

ZHU, Y; XIN; JIN W.; MENG, T. X.; SHAN, B.. Comprehensive analysis of nitrogen distributions and ammonia nitrogen release fluxes in the sediments of Baiyangdian Lake. *Journal of Environmental Sciences*. V. 76, p. 319-328. 2019.

YAGUB, M. T., SEM, T. K., AFROZE, S., ANG, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*, v. 209, p.172 -184, 2014.

YUSOF, M. A.; at. Al. Resin of aromatic herbs and solids of aqueous solution and semolina synthesized with rice hulls and powder forms and bite granules. *Journal of Hazardous Materials*. V. 174, p. 380-385, 2010.