

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA AMBIENTAL**

**UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS COMO
ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO
AMONÍACO**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Naiana Pommerening da Silva

Santa Maria, RS, Brasil.

2015

UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL

Naiana Pommerening da Silva

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, Área de Concentração em Recursos Hídricos e Tecnologias Ambientais, da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Engenharia Ambiental.**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Delmira Beatriz Wolff
Coorientador: Prof. Dr. Elvis Carissimi

Santa Maria, RS, Brasil.

2015

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Silva, Naiana Pommerening da
Utilização de diferentes materiais como adsorventes na
remoção de nitrogênio amoniacal. / Naiana Pommerening da
Silva.-2015.
146 p.; 30cm

Orientadora: Delmira Beatriz Wolff
Coorientador: Elvis Carissimi
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Ambiental, RS, 2015

1. Adsorção 2. Esgoto doméstico 3. N-amoniacal 4.
Carvão ativado 5. Taboa I. Wolff, Delmira Beatriz II.
Carissimi, Elvis III. Título.

© 2015

Todos os direitos autorais reservados a Naiana Pommerening da Silva. A reprodução de partes ou do todo deste trabalho só poderá ser feita mediante a citação da fonte.

E-mail: naianapommerening@bol.com.br

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS COMO ADSORVENTES
NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONÍACAL**

elaborada por
Naiana Pommerening da Silva

como requisito para obtenção do grau de
Mestre em Engenharia Ambiental

COMISSÃO EXAMINADORA:

Delmira Beatriz Wolff, Dr.^a (UFSM)
(Presidente/Orientadora)

Elvis Carissimi, Dr. (UFSM)
(Co-orientador)

Maria do Carmo Cauduro Gastaldini, Dr.^a (UFSM)

Sergio Roberto Mortari, Dr. (UNIFRA)

Santa Maria, 09 de janeiro de 2015.

AGRADECIMENTOS

A minha família pelo apoio nos estudos.

A prof. Dr.^a Delmira Wolff pela dedicação na orientação dos estudos.

Ao prof. Dr. Elvis Carissimi pela co-orientação.

Aos colegas do mestrado, aos bolsistas, em especial a Samara Decezaro, Patrick Dotto e Kelly Santos pelo auxílio durante este tempo de estudo.

Aos funcionários do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Aos funcionários do laboratório de Engenharia Química pelo apoio nas análises.

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização desta pesquisa.

A Capes pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

Muito obrigada!

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental
Universidade Federal de Santa Maria

UTILIZAÇÃO DE DIFERENTES MATERIAIS COMO ADSORVENTES NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIACAL

AUTORA: NAIANA POMMERENING DA SILVA

ORIENTADORA: DELMIRA BEATRIZ WOLFF

Data e Local da Defesa: Santa Maria, 09 de janeiro de 2015.

O lançamento de efluentes, sem o devido tratamento, em corpos hídricos tem sido um dos principais problemas ambientais dos sistemas aquáticos. Os macronutrientes lançados, como o nitrogênio pode causar o efeito conhecido como eutrofização levando a deterioração do corpo receptor, odor, redução de oxigênio dissolvido, etc. Diante disso, faz-se necessário a viabilização de processos alternativos visando minimizar o impacto no meio ambiente. Entre eles pode-se destacar a adsorção. Neste trabalho teve-se como objetivo avaliar o potencial de remoção de nitrogênio amoniacal da *Typha domingensis* (Taboa) e do carvão ativado, por processo de adsorção, utilizando solução de cloreto de amônia (NH_4Cl). Foram utilizados como adsorventes o carvão ativado, a parte aérea e o rizoma – raízes da *Typha* sp. Os ensaios de adsorção foram realizados no agitador de Wagner com as concentrações de NH_4 de 80, 160, 250 e 350 mg/L; concentração de sólido sorvente de 4 e 8 g/L e tempo de residência de 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 min., sob agitação com velocidade de 15 rpm, e temperatura de $20 \pm 2^\circ\text{C}$. A concentração inicial e resultante foi determinada pela técnica de espectrofotometria UV-VIS, pelo método de Nessler. Foi determinada a área específica e densidade aparente dos materiais. Foram geradas as isotermas de adsorção nos modelos de Langmuir e Freundlich. Os valores encontrados de área superficial específica para o carvão ativado, folha, raiz e bagaço foram de 1357, 8270, 6708 e 10613 m^2/g respectivamente. Os valores resultantes de densidade aparente para carvão ativado, folha, raiz e bagaço foram 0,885; 0,15; 0,27 e 0,24 g/cm^3 respectivamente. Houve pouca variação da concentração final de amônia em relação ao tempo de contato para ambos os materiais. Folha, raiz e bagaço não apresentaram remoção de amônia nas menores concentrações (80 e 160 mg/L) e, sim aumento da concentração final da solução, sendo maior para a massa de 8 g/L. Resultados positivos para estes materiais foram encontrados nas concentrações de 250 e 350 mg/L, apresentando remoção média de 6% para os materiais. O carvão ativado apresentou remoção de 14% na concentração de 80 mg/L com massa de 4 g/L. A remoção de amônia é maior com o aumento da quantidade de carvão ativado (8 g/L), já na planta as maiores remoções foram na massa de 4 g/L de adsorvente. A eficiência de remoção é pequena para a temperatura utilizada nos experimentos (20°C) e melhora com o decorrer do aumento do tempo de contato. O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou para o carvão ativado nas massas de 4 e 8 g/L, obtendo coeficiente de correlação $R^2 = 0,8702$ e $R^2 = 0,8936$, respectivamente. Contudo, o carvão ativado pode ser utilizado como adsorvente na remoção de nitrogênio amoniacal em esgoto doméstico. A planta não mostrou resultados satisfatórios de remoção de amônia nas concentrações mais baixas, não sendo indicada para uso em tratamento de esgoto doméstico.

Palavras-chave: Adsorção. Esgoto doméstico. N-amoniacal. Carvão ativado. Taboa.

ABSTRACT

Master Course Dissertation
Professional Graduation Program in Environmental Engineering
Universidade Federal de Santa Maria

DIFFERENT MATERIALS AS ADSORBENTS FOR THE REMOVAL OF NITROGEN AMMONIACAL

AUTHOR: NAIANA POMMERENING DA SILVA

ADVISER: DELMIRA BEATRIZ WOLFF

Defense Place and Date: Santa Maria, January 09th, 2015.

The discharge of effluents without proper treatment, in water bodies has been one of the main environmental problems in aquatic systems. Macronutrients launched, such as nitrogen can cause the effect known as eutrophication leading to deterioration of the receiving body, smell, dissolved oxygen reduction, etc. Therefore, it is necessary to the viability of alternative processes to minimize the impact on the environment. Among them we can highlight the adsorption. In this work was up to evaluate the potential of ammonia nitrogen removal of *Typha domingensis* (Taboa) and activated carbon adsorption process by using synthetic wastewater produced from ammonia chloride solution (NH_4Cl). Were used as adsorbents activated carbon, shoot and rhizome the *Typha* sp. The adsorption experiments were carried out in Wagner shaker with NH_4 concentrations of 80, 160, 250 and 350 mg/L; solid sorbent concentration of 4 and 8 g/l and the residence time of 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 and 120 min., stirred at a speed of 15 rpm at a temperature 20 ± 2 °C. The initial and resulting concentration was determined by spectrophotometry UV-VIS technique the method Nessler described in Vogel 1991. Was determined specific area and apparent density of the materials. The adsorption isotherms were generated in the models of Langmuir and Freundlich. The values found for specific surface area activated carbon, leaf, root and bagasse were 1357, 8270, 6708 and 10613 m^2/g respectively. The resulting values of bulk density for activated carbon, leaf, root and bagasse were 0.885; 0.15; 0.27 and 0.24 g/cm^3 respectively. There was little variation in the final concentration of ammonia in relation to the contact time for both materials. Leaf, root and bagasse showed no removal of ammonia at low concentrations (80 and 160 mg/L), so increasing the final concentration of the solution being added to the mass of 8 g/l. Positive results were found in concentrations of 250 and 350 mg/L, with a mean removal the 6 % for the materials. The activated carbon had removed 14 % at a concentration of 80 mg/L weight 4 g/l. The ammonia removal is greater with increasing the amount of activated carbon (8 g/L), since the plant largest removals was the mass 4 g/l of adsorbent. The removal efficiency is small for the temperature used in the experiments (20°C) and improves over the course of increasing contact time. The Freundlich model was the best fit for the activated carbon in the masses of 4 and 8 g/L, resulting correlation coefficient $R^2 = 0.8702$ and $R^2 = 0.8936$, respectively. However, the activated carbon can be used as an adsorbent for the removal of ammonia in domestic wastewater. The plant did not show satisfactory results ammonia removal at lower concentrations and is not suitable for use in sewage treatment.

Keywords: Adsorption. Domestic wastewater. Ammonia-N. Activated carbon. Taboa.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Esquema representando o FPMV.1) afluyente; 2) macrófitas; 3) material filtrante; 4) tubulação de alimentação; 5) sentido do fluxo; 6) tubulação de coleta; 7) impermeabilização; 8) controlador de nível; 9) efluente final. | 33 |
| Figura 2 – Representação do biofilme associado ao sistema radicular. | 36 |
| Figura 3 – <i>Typha</i> spp. | 40 |
| Figura 4 – Armazenamentos de N nos filtros plantados com macrófitas. | 42 |
| Figura 5 – Isotermas de adsorção. | 58 |
| Figura 6 – Tipos de isotermas de adsorção. | 59 |
| Figura 7 – Esquema da microestrutura de um carvão ativado. | 63 |
| Figura 8 – Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola. | 65 |
| Figura 9 – Desenho esquemático das estruturas dos nanotubos de carbono de parede simples (a) e de paredes múltiplas (b). | 69 |
| Figura 10 – Adsorventes usados nos ensaios de adsorção. a) carvão ativado; b) parte aérea da <i>Typha</i> sp.; c) e d) rizoma (raízes) da <i>Typha</i> sp. | 71 |
| Figura 11 – Área de coleta da macrófita. | 72 |
| Figura 12 – Detalhes da coleta da planta. a) vasta área de ocupação pela macrófita, com grande quantidade de indivíduos; b) plantas se desenvolvendo em meio aos resíduos sólidos; c) plantas dispostas a elevadas cargas de esgoto doméstico bruto; d) retirada manual da planta. | 72 |
| Figura 13 – Rizomas em meio a água destilada. | 74 |
| Figura 14 – Detalhes do preparo dos adsorventes. a) parte aérea picada e acondicionada para posterior secagem; b) rizomas picados. | 74 |
| Figura 15 – Moinho de facas. | 75 |
| Figura 16 – Diferentes tamanhos de materiais obtidos com a classificação, representados em mm. | 76 |
| Figura 17 – Curva de calibração para a amônia em absorbância 400 nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente. | 78 |
| Figura 18 – Amostras em duplicata. | 79 |
| Figura 19 – Agitador de Wagner. | 80 |
| Figura 20 – Quantidade adsorvida de amônia em função da variação da concentração. a) massa de 4 g/L de carvão ativado, b) massa de 8 g/L de carvão ativado. Tempo de 120 min. | 86 |
| Figura 21 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para o carvão ativado nas duas massas de adsorvente. | 87 |

| | |
|--|-----|
| Figura 22 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para a folha nas duas massas de adsorvente. | 88 |
| Figura 23 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para a raiz nas duas massas de adsorvente..... | 88 |
| Figura 24 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para o bagaço nas duas massas de adsorvente. | 89 |
| Figura 25 – Comparativo da quantidade adsorvida nas duas massas utilizadas nos processos de adsorção para a concentração de 350 mg/L..... | 90 |
| Figura 26 – Comparativo da quantidade adsorvida nas duas massas utilizadas nos processos de adsorção para o carvão ativado nas diferentes concentrações..... | 91 |
| Figura 27 – Comparativo da percentagem de remoção de amônia no carvão ativado para as massas de 4 e 8 g/L..... | 92 |
| Figura 28 – Remoção de amônia com o tempo de contato para o carvão ativado (4 g/L) nas diferentes concentrações..... | 93 |
| Figura 29 – Remoção de amônia com o tempo para a folha, raiz e bagaço (4 g/L) na concentração de 350 mg/L..... | 94 |
| Figura 30 – Remoção de amônia com o tempo para o carvão ativado (8 g/L) nas diferentes concentrações. | 94 |
| Figura 31 – Remoção de amônia na folha (8 g/L) nas concentrações de 250 e 350 mg/L. ... | 95 |
| Figura 32 – Remoção de amônia no bagaço (8 g/L) para as concentrações de 250 e 350 mg/L..... | 96 |
| Figura 33 – Remoção de amônia na raiz (8 g/L) para a concentração de 350 mg/L..... | 96 |
| Figura 34 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Langmuir..... | 99 |
| Figura 35 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Freundlich, $r^2 = 0,8702$ | 99 |
| Figura 36 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Langmuir, $r^2 = 0,7519$ | 100 |
| Figura 37 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Freundlich, $r^2 = 0,8936$ | 101 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1 – Papel das plantas nos FPM..... | 38 |
| Tabela 2 – Mecanismos de depuração de poluentes nos filtros plantados. | 41 |
| Tabela 3 – Magnitudes das transformações do nitrogênio nos FPMV. | 43 |
| Tabela 4 – Características das macrófitas utilizadas nos filtros plantados. | 47 |
| Tabela 5 – Classificação de poros segundo a IUPAC..... | 66 |
| Tabela 6 – Área superficial específica determinada pelo método azul de metileno. | 83 |
| Tabela 7 – Densidade aparente para os diferentes materiais..... | 84 |
| Tabela 8 – Percentagem de remoção de amônia para os diferentes materiais estudados nas variadas concentrações..... | 85 |
| Tabela 9 – Teste em branco com a folha em água destilada para análise de amônia. | 90 |
| Tabela 10 – Resumo da cinética de remoção de nitrogênio amoniacal pelos diferentes materiais. | 97 |
| Tabela 11 – Parâmetros para elaboração das isotermas de Langmuir e Freundlich pela forma linear. | 98 |
| Tabela 12 – Parâmetros para elaboração das isotermas de Langmuir e Freundlich pela forma linear. | 100 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---------|---|
| ABNT | Associação Brasileira de Normas Técnicas |
| A.M | Azul de Metileno |
| Asp | Área superficial específica |
| BET | Brunauer Emmett e Teller |
| CESNORS | Centro de Ensino Superior Norte-RS |
| CNTs | Nanotubos de Carbono |
| CONAMA | Conselho Nacional de Meio Ambiente |
| DBO | Demanda Bioquímica de Oxigênio |
| DQO | Demanda Química de Oxigênio |
| DWCNTs | Nanotubos de Carbono de Camada Dupla |
| FPM | Filtros Plantados com Macrófitas |
| FPMV | Filtros Plantados com Macrófitas de Fluxo Vertical |
| IBGE | Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística |
| IUPAC | International Union of Pure and Applied Chemistry |
| IWA | International Water Association |
| LEMA | Laboratório de Engenharia e Meio Ambiente |
| MWCNTs | Nanotubos de Carbono de Múltiplas Camadas |
| NBR | Norma Brasileira de Regulamentação Técnica |
| NTK | Nitrogênio Total Kjeldahl |
| RENTED | Rede Nacional de Tratamento de Esgoto Descentralizado |
| SNIS | Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento |
| SWCNTs | Nanotubos de Carbono de Camada Simples |
| UFSM | Universidade Federal de Santa Maria |
| USEPA | U.S. Environmental Protection Agency |
| WPCF | Water Pollution Control Federation |

LISTA DE APÊNDICES

| | |
|--|-----|
| Apêndice A – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para o carvão ativado..... | 123 |
| Apêndice B – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para a folha. | 125 |
| Apêndice C – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para a raiz. | 127 |
| Apêndice D – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para o bagaço. | 129 |
| Apêndice E – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 80 mg/L para a massa de 4 g/L. | 131 |
| Apêndice F – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 160 mg/L para a massa de 4 g/L. | 131 |
| Apêndice G – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 250 mg/L para a massa de 4 g/L. | 133 |
| Apêndice H – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 350 mg/L para a massa de 4 g/L. | 133 |
| Apêndice I – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 80 mg/L para a massa de 8 g/L. | 135 |
| Apêndice J – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 160 mg/L para a massa de 8 g/L. | 136 |
| Apêndice K – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 250 mg/L para a massa de 8 g/L. | 137 |
| Apêndice L – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 350 mg/L para a massa de 8 g/L. | 138 |
| Apêndice M – Resultados da concentração final de N-amoniaco para o carvão ativado utilizado após testes de adsorção nas concentrações de 30 e 450 mg/L para as massas de 4 e 8 g/L. | 139 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|--|-----|
| Anexo A – Medidas de área superficial pelo método da adsorção de azul de metileno..... | 143 |
| Anexo B – Determinação de amônia..... | 146 |

SUMÁRIO

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 23 |
| 2 | OBJETIVO GERAL | 25 |
| 2.1 | Objetivos específicos..... | 25 |
| 3 | REVISÃO DE LITERATURA | 27 |
| 3.1 | Importância da remoção de nitrogênio | 27 |
| 3.2 | Processos de remoção de nitrogênio aplicados ao tratamento de águas residuárias..... | 28 |
| 3.3 | Sistemas descentralizados para tratamento de efluentes domésticos | 29 |
| 3.4 | Filtros plantados com macrófitas..... | 31 |
| 3.4.1 | Tipos de filtros plantados com macrófitas | 32 |
| 3.4.2 | Classificação dos filtros plantados com macrófitas | 32 |
| 3.4.3 | Elementos atuantes nos filtros plantados com macrófitas..... | 34 |
| 3.5 | Mecanismos de remoção de poluentes | 41 |
| 3.5.1 | Transformações das séries nitrogenadas | 41 |
| 3.6 | Adsorção..... | 47 |
| 3.6.1 | Classificação..... | 49 |
| 3.6.1.1 | Adsorção não específica ou eletrolítica..... | 49 |
| 3.6.1.2 | Adsorção específica..... | 49 |
| 3.6.2 | Fisissorção e quimissorção | 50 |
| 3.6.3 | Fatores que influenciam e controlam a adsorção | 51 |
| 3.6.3.1 | Concentração inicial | 51 |
| 3.6.3.2 | Tamanho da partícula do adsorvente..... | 52 |
| 3.6.3.3 | Agitação..... | 52 |
| 3.6.3.4 | Quantidade de adsorvente | 52 |
| 3.6.3.5 | Presença de eletrólitos | 53 |
| 3.6.3.6 | Tempo de contato | 53 |
| 3.6.3.7 | pH..... | 54 |
| 3.6.3.8 | Temperatura..... | 54 |
| 3.6.4 | Cinética de adsorção..... | 54 |
| 3.6.4.1 | Modelo Irreversível de pseudo primeira-ordem | 55 |
| 3.6.4.2 | Modelo de pseudo segunda-ordem..... | 56 |
| 3.6.5 | Equilíbrio de adsorção..... | 57 |
| 3.6.5.1 | Isoterma de Langmuir | 60 |
| 3.6.5.2 | Isoterma de Freundlich..... | 61 |
| 3.6.6 | Adsorventes | 61 |
| 3.6.6.1 | Carvão ativado..... | 62 |
| 3.6.6.2 | Propriedades físico-químicas dos carvões ativados | 64 |
| 4 | MATERIAL E MÉTODOS | 71 |
| 4.1 | Adsorvente | 71 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 4.2 | Reagentes | 73 |
| 4.3 | Equipamentos..... | 73 |
| 4.4 | Preparo do adsorvente..... | 73 |
| 4.4.1 | Carvão ativado | 73 |
| 4.4.2 | Typha sp..... | 73 |
| 4.5 | Classificação granulométrica | 75 |
| 4.6 | Caracterização do adsorvente..... | 76 |
| 4.6.1 | Determinação da área superficial específica..... | 76 |
| 4.6.2 | Determinação da densidade aparente..... | 77 |
| 4.7 | Determinação da concentração de nitrogênio | 77 |
| 4.8 | Métodos..... | 78 |
| 4.8.1 | Estudo do efeito da variação da concentração de N-amoniacal..... | 79 |
| 4.8.2 | Estudo do efeito da concentração de sorvente na remoção de N-amoniacal | 80 |
| 4.8.3 | Estudo da influência do tempo de contato | 81 |
| 4.8.4 | Isotermas de adsorção | 81 |
| 5 | RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 83 |
| 5.1 | Determinação da área superficial específica | 83 |
| 5.2 | Determinação da densidade aparente | 84 |
| 5.3 | Estudo do efeito da variação da concentração de N-amoniacal | 85 |
| 5.4 | Estudo do efeito da concentração de sorvente..... | 90 |
| 5.5 | Estudo da influência do tempo de contato..... | 92 |
| 5.6 | Isotermas de adsorção | 98 |
| 6 | CONCLUSÕES..... | 103 |
| 7 | RECOMENDAÇÕES..... | 105 |
| | REFERÊNCIAS..... | 107 |
| | APÊNDICES | 121 |
| | ANEXOS..... | 141 |

1 INTRODUÇÃO

Os centros urbanos apresentam condições críticas de sustentabilidade hídrica devido ao excesso de cargas poluidoras domésticas e industriais que contaminam os cursos d'água, associado à elevada demanda de água. Esses fatores associados ao precário saneamento básico de regiões desprovidas de infraestrutura representam um dos principais problemas da sociedade atual. A inexistência de sistemas de abastecimento de água e coleta de esgoto acarreta disseminação de doenças de veiculação hídrica, possibilidade da degradação ambiental decorrente da disposição inadequada de efluentes gerados pelas atividades humanas. O lançamento de efluentes contendo macronutrientes, como o nitrogênio em corpos hídricos receptores pode causar o efeito conhecido como eutrofização, processo de enriquecimento excessivo e continuado de um corpo receptor por macronutrientes, causando um desenvolvimento massivo e indesejável de plantas aquáticas, alterando seu equilíbrio biológico. Esse florescimento aquático traz inúmeros problemas, como: deterioração do corpo receptor, odor, redução de oxigênio dissolvido, etc.

Segundo o Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento (SNIS 2013), a média nacional de coleta de esgoto é de 48 %. Em relação ao volume de esgoto tratado a média nacional fica em torno de 38,7 %. No Rio Grande do Sul, somente 27% da população tem acesso ao sistema de coleta de esgotos, e apenas 15% do total coletado recebe tratamento. Na cidade de Santa Maria 50% do esgoto recebe tratamento. Ainda a Corsan está garantindo R\$ 96 milhões para melhorias no setor até 2015. Através desses investimentos, a cidade atingirá o percentual de 70% em esgoto tratado, nível bem acima da média nacional (IBGE, 2013).

Como a demanda de tratamento de esgoto é maior do que a oferta, devido aos sistemas centralizados de tratamento não conseguirem acompanhar o crescimento da população nas zonas urbanas, faz-se necessário desenvolver tecnologias descentralizadas capazes de atender a demanda de tratamento de esgoto. Entre as técnicas utilizadas para tratamento de efluentes contendo macronutrientes encontram-se os processos biológicos de nitrificação e desnitrificação para remoção de nitrogênio.

Neste contexto, uma alternativa sustentável bastante utilizada no tratamento de águas residuárias domiciliares e pequenas comunidades são os *wetlands* construídos (em inglês, *constructed wetlands*) mais conhecidos como filtros plantados com macrófitas. Esses sistemas podem ser implantados no local onde o esgoto é gerado, utilizam tecnologia simples, de fácil

operação e baixo custo, ocorrendo boa ciclagem de nutrientes, remoção da matéria orgânica e diminuição dos micro-organismos patogênicos presentes nas águas residuárias visando melhorar a qualidade do efluente (MARQUES, 1999).

A Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) participa da Rede Nacional de Tratamento de Esgoto Descentralizado (RENTED) por meio do departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental e do Departamento de Engenharia Ambiental/CESNORS FW, onde serão estudados dois sistemas experimentais de tratamento de águas residuárias domésticas não segregadas.

Outra tecnologia estudada para tratamento terciário de efluentes domésticos é a adsorção. O processo tem como vantagens a simplicidade de operação, a aplicação de materiais de baixo custo, possibilidade de regeneração dos adsorventes e não gerar resíduos tóxicos.

Optou-se, portanto, pelo processo de adsorção vinculado ao filtro plantado com macrófitas, utilizando como adsorventes partes da macrófita aquática plantada no sistema, no caso a *Typha domingensis Pers.* e o carvão ativado. Optou-se por utilizar o carvão ativado por ser o material mais utilizado em processos de adsorção, e já ter sido testado como adsorvente na remoção de amônia. A ideia foi investigar se existe a possibilidade da remoção de nitrogênio amoniacal por adsorção na raiz da planta. Testando também a capacidade de adsorção da parte aérea da macrófita, onde o material poderia ser utilizado em almofadas adsorventes para auxiliar na remoção de N-amoniacal dentro do sistema de tratamento de filtros plantados com macrófitas.

2 OBJETIVO GERAL

Nesta pesquisa teve-se como objetivo avaliar o potencial de remoção de nitrogênio amoniacal pela *Typha domingensis* (Taboa) e pelo carvão ativado, por processo de adsorção, utilizando solução produzida a partir do cloreto de amônia (NH_4Cl).

2.1 Objetivos específicos

Determinar a área superficial específica e a densidade aparente dos materiais utilizados na pesquisa;

Estudar o efeito da variação da concentração de amônia;

Estudar a variação da concentração do adsorvente;

Estudar a influência da variação do tempo de contato adsorbato/adsorvente;

Gerar as isotermas de adsorção nos modelos de Langmuir e Freundlich.

3 REVISÃO DE LITERATURA

3.1 Importância da remoção de nitrogênio

As principais fontes de nitrogênio orgânico lançados na natureza são o esgoto doméstico, a agricultura, os dejetos de animais e os efluentes altamente proteicos de certos processos industriais. Na forma de esgoto, tanto doméstico quanto industrial, o nitrogênio orgânico é rapidamente desaminado e ureia que é hidrolisada pela enzima urease para liberar amônia (GRAY, 1992), conforme a equação 01.



Antes de o esgoto doméstico chegar a planta de tratamento, 90 % do nitrogênio presente está como amônia ou componentes orgânicos instáveis que são rapidamente transformados em amônia, devido a reação de amonificação, que em pH neutro encontra-se em meio aquoso como íon amônio (NH_4^+). O esgoto doméstico possui uma concentração de nitrogênio amoniacal de $35 \text{ mg N-NH}_4^+\text{L}^{-1}$, sendo extremamente diluído comparado com outros efluentes ricos em nitrogênio, tais como efluentes de indústria frigorífica com concentração média de $170 \text{ mg N-NH}_4^+\text{L}^{-1}$ (GRAY, 1992, MIRANDA et al., 2000).

A concentração de nitrogênio presente no esgoto doméstico excede o requerimento microbiano para oxidar a quantidade de carbono presente, então somente parte do nitrogênio é removida por atividade heterotrófica convencional, sendo incorporado na biomassa microbiana. O nitrogênio residual estimula a atividade autotrófica, que se descartado nos cursos d'água, ocasionará a eutrofização devido a atividade fotoautotrófica. A utilização do nitrogênio por fotoautotróficos produz uma grande quantidade de biomassa na forma de algas (GRAY, 1992).

Além disso, elevadas concentrações do íon amônio podem ter implicações ecológicas, como influenciar fortemente a dinâmica do oxigênio dissolvido no meio, uma vez que, para oxidar $1,0 \text{ mg}$ de amônio são necessários cerca de $4,3 \text{ mg}$ de oxigênio. Portanto o lançamento de um efluente contendo um elevado valor DBO nitrogenada (devido a compostos de nitrogênio) poderá resultar em consumo de oxigênio, devido a nitrificação, o que pode

interferir de forma bastante negativa na comunidade aquática. Por outro lado, em pH básico o íon amônio se transforma em amônia que, dependendo de sua concentração pode ser tóxica para estes organismos (PRATES, 1997).

3.2 Processos de remoção de nitrogênio aplicados ao tratamento de águas residuárias

Os processos utilizados para remoção de nitrogênio em águas residuárias podem ser divididos em quatro categorias principais: tratamento convencional (contemplando tratamento primário e secundário - ex: lodos ativados), processos químicos, processos físicos e disposição de águas residuárias no solo (METCALF e EDDY, 2004).

Segundo Metcalf e Eddy (2004), dentre os processos de remoção de nitrogênio, destacam-se como os métodos mais utilizados a cloração dos efluentes, a troca iônica com resina específica para os íons amônio e nitrato, o stripping da amônia e tratamentos biológicos com implementação da nitrificação seguida de desnitrificação. Os efeitos sobre as espécies de nitrogênio e as eficiências de remoção de diversos processos são apresentados no quadro 1.

(continua)

| Tipo de tratamento ou processo | Espécie de nitrogênio | | | Eficiência de remoção de nitrogênio total |
|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------------|--|---|
| | N-orgânico | N-amoniacal | Nitrato | |
| Tratamento convencional | | | | |
| 1. Primário | 10-20% remoção | Sem efeito | Sem efeito | 5-10% |
| 2. Secundário | 15-50% remoção | < 10% remoção | Desconsiderável | 10-30 % |
| Processos biológicos | | | | |
| 1. Assimilação por bactérias | Sem efeito | 40-70% remoção | Desconsiderável | 30 – 70% |
| 2. Denitrificação | Sem efeito | Sem efeito | 80-90% remoção | 70 – 95% |
| 3. Remoção de algas | Transformação parcial em N-amoniacal | Assimilação pelas Algas | Assimilação pelas algas | 50 – 80% |
| 4. Nitrificação | 10-50% | Transformação em Nitrato | Sem efeito | 5 – 20% |
| 5. Lagoas de oxidação | Transformação parcial em N-amoniacal | Remoção parcial por volatilização | Remoção parcial via nitrificação/desnitrificação | 20 – 90% |
| Processos químicos | | | | |
| 1. Cloração Breakpoint | Desconhecido | 90-100% remoção | Sem efeito | 80-95% |
| 2. Coagulação química | 50-90% de remoção | Desconsiderável | Desconsiderável | 20-30% |

| | | | | |
|---|---|---|---|----------|
| 3. Adsorção do carbono | 30-50% de remoção | Desconsiderável | Desconsiderável | |
| 4. Resina de troca iônica específica para NH_4^+ | Desconsiderável/ desconhecido | 80-97% remoção | Sem efeito | 70-95% |
| 5. Resina de troca iônica específica para NO_3^- | Desconsiderável | Desconsiderável | 75-90% remoção | 70 – 90% |
| Operações físicas | | | | |
| 1. Stripping da amônia | Sem efeito | 60-95% remoção | Sem efeito | 50-90% |
| 2. Eletrodialise | 100% do nitrogênio orgânico em suspensão | 30-50% remoção | 30-50% remoção | 80-90% |
| 3. Filtração | 30-100% do nitrogênio orgânico em suspensão | Desconsiderável | Desconsiderável | 20-40% |
| 4. Osmose inversa | 100% do nitrogênio orgânico em suspensão | 60-90% remoção | 60-90% remoção | 80-90% |
| Aplicação no solo | | | | |
| 1. Irrigação | Transformação em N-amoniacal | Transformação em nitrato, assimilação pela planta | Transformação em N_2 , assimilação pela planta | 60-90% |
| 2. Infiltração rápida | Transformação em N-amoniacal | Transformação em Nitrato | Transformação em N_2 | 30-80% |
| 3. Escoamento superficial | Transformação em N-amoniacal | Transformação em nitrato, assimilação pela planta | Transformação em N_2 , assimilação pela planta | 70-90% |

Quadro 1 – Efeito de diversos tipos de tratamento nos compostos de nitrogênio

Fonte: Metcalf e Eddy (2004)

3.3 Sistemas descentralizados para tratamento de efluentes domésticos

Considerando a realidade da atual cobertura de saneamento básico no Brasil, tornam-se fundamentais estudos para aplicação de tecnologias descentralizadas de tratamento de efluentes domésticos que apresentem viabilidade técnica e econômica.

Alternativas ambientalmente sustentáveis, empregadas sob a ótica da descentralização, são apontadas na literatura, destacando-se a utilização de sistemas naturais para o tratamento de efluentes (LENS *et al.*, 2001; SEZERINO *et al.*, 2004).

A gestão descentralizada de efluentes pode ser definida como a coleta, tratamento e disposição final/reuso em residências, bairros, comunidade isoladas, indústrias ou instituições

(CRITES e TCHOBANOGLOUS, 1998). Assim, estações descentralizadas, conforme Hoffman et al. (2004), podem servir para populações de 5 – 10.000 habitantes. Além disso, a expressão “saneamento descentralizado” está associada a ideia de “diversidade” e se contrapõe as ideias de centralismos que correspondem a concepções “monoculturais”. O tratamento de efluentes por sistemas descentralizados deve dar enfoque ao conceito de desenvolvimento sustentável, na medida em que promove concepções locais, mais próximas das pessoas e integradas aos ecossistemas e suas leis (LETINGA, 2001).

Metcalf & Eddy (2004) classificam os sistemas naturais como aqueles que fazem uso dos processos físicos, químicos e biológicos, provenientes da interação entre água, solo, planta, micro-organismo e a atmosfera, para realizar o tratamento do esgoto.

Muitos dos processos utilizados para remoção de poluentes em sistemas convencionais são utilizados também no tratamento dos sistemas naturais, como a atividade microbiana em lodos ativados, por exemplo. Entretanto, ao contrário dos sistemas convencionais, em que os processos ocorrem sequencialmente e com velocidade aceleradas em razão da utilização de energia elétrica, nos sistemas naturais estes processos tendem a ocorrer simultaneamente e com velocidade mais lenta. Dentro desta concepção, enquadram-se os filtros plantados com macrófitas.

Estes sistemas destacam-se como uma tecnologia que apresenta baixo custo de implantação, operação e manutenção, bem como as vantagens de possibilidade de reuso e de aproveitamento de biomassa. No Brasil, as vantagens estendem-se ainda às favoráveis condições climáticas e disponibilidade de área territorial na maioria das regiões. O grande investimento de capital em coleta e transporte de efluentes em sistemas centralizados de tratamento podem ser reduzidos, utilizando-se soluções descentralizadas, que operam em escala pequena (USEPA, 2004).

Legislações específicas para sistemas descentralizados de esgotos são inexistentes no Brasil, porém, cada município tem a função de legislar sobre as diferentes situações, pois, apesar de não requererem o mesmo grau de complexidade operacional das estações convencionais de tratamento, estes, devem apresentar, segundo a óptica da engenharia sanitária, o mesmo grau de eficiência. Em alguns municípios, a regulação e controle do lançamento dos esgotos é realizado pela Vigilância Sanitária, que instrui através das normativas vigentes, a melhor alternativa para a promoção da eficiência no tratamento (PHILIPPI, 2010).

3.4 Filtros plantados com macrófitas

Os filtros plantados com macrófitas (FPM) são sistemas naturais de tratamento de efluentes empregados, atualmente, em todo o mundo. A simplicidade do processo de tratamento baseia-se na dinâmica dos banhados naturais, no qual a microbiologia associada às raízes das plantas e do solo transformam os poluentes presentes nas águas em formas mais simples e de maior absorção pelas macrófitas.

Os FPM podem ser projetados de maneira a utilizar a gravidade para o fluxo da água, com o intuito de eliminar a necessidade de bombeamento e equipamentos que utilizam a energia elétrica. Em adição, a manutenção destes sistemas é bem menor se comparado aos sistemas convencionais de tratamento de esgoto, sem a necessidade de uso de produtos químicos e interferência humana diária, além de serem esteticamente integrados a paisagem com baixo custo de implantação (CAMPEBELL & OGDEN, 1999).

Outra vantagem deste sistema citada por Van Kaick (2002) é a ausência de produção de lodo, um subproduto comum nos sistemas convencionais de tratamento de esgoto.

Possuem maior aplicação como tratamento secundário e/ou polimento de esgotos domésticos em áreas periféricas aos centros urbanos e áreas rurais, como tratamento de águas de chuva, tratamento de efluentes da agroindústria e no tratamento do lodo oriundo de unidades de tratamento de esgotos domésticos (Kadlec, 1995; Kadlec e Knigh, 1996; IWA, 2000; Liénard, 2005).

Vários estudos realizados por diversos autores tais como Philippi et al.(2007), Zanella et al.(2009), Dornelas et al.(2009), Brix e Arias (2005) comprovam que a eficiência desses sistemas é maximizada quando atuam como tratamento secundário de efluentes líquidos, proporcionando assim elevada atuação no processo.

A combinação de tanques sépticos ou lagoas (tratamento primário) e wetlands construídos (tratamento secundário) podem promover uma remoção global superior a 90% tanto para a fração carbonácea – DQO e DBO, como para a fração nitrogenada – NTK presentes nos esgotos (SEZERINO, 2006).

3.4.1 Tipos de filtros plantados com macrófitas

Os FPM podem variar em relação à demanda da área (m^2 /habitante), o sentido do escoamento da água afluente, tipo de fluxo (intermitente ou contínuo), vazão do afluente, presença ou ausência e composição do leito filtrante, e em relação às macrófitas empregadas.

Os FPM são classificados em dois amplos grupos de acordo com seu regime hidráulico:

- (i). Sistema de lâmina livre ou de escoamento superficial;
- (ii). Sistema de escoamento subsuperficial ou filtros plantados com macrófitas

3.4.2 Classificação dos filtros plantados com macrófitas

Os FPM são classificados segundo seu fluxo hidráulico, de três formas:

- (i). Filtros plantados com macrófitas de fluxo horizontal;
- (ii). Filtros plantados com macrófitas de fluxo vertical;
- (iii). Sistemas híbridos.

O objeto de estudo desta pesquisa são os filtros plantados com macrófitas de fluxo vertical, portanto os demais não serão abordados.

- Filtros plantados com macrófitas de fluxo vertical (FPMV)

Esses sistemas foram inicialmente denominados como *Max Planck Institute Process*, em pesquisas desenvolvidas na Alemanha, na década de 70, contudo, a denominação mais aceita foi *vertical constructed wetlands* (METCALF & EDDY, 2004).

Os filtros são módulos escavados ou construídos no solo, impermeabilizados, possuindo material filtrante, podendo ser brita e/ou areia. As macrófitas são do tipo emergentes, plantadas diretamente no material filtrante sendo o efluente disposto, intermitentemente, sob a superfície do módulo inundando-o e percolando verticalmente ao

longo de todo o perfil vertical, sendo coletado no fundo por meio de um sistema de drenagem/coleta (Figura 1).

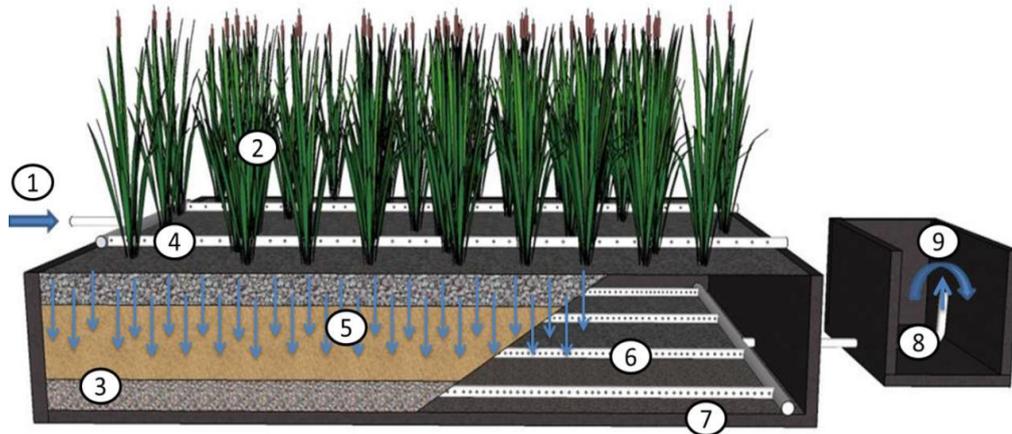


Figura 1 – Esquema representando o FPMV. 1) afluente; 2) macrófitas; 3) material filtrante; 4) tubulação de alimentação; 5) sentido do fluxo; 6) tubulação de coleta; 7) impermeabilização; 8) controlador de nível; 9) efluente final.

Fonte: Pelissari (2013).

A aplicação intermitente promove um grande arraste de oxigênio atmosférico para o material filtrante através da convecção e difusão. Quando nova alimentação é realizada, nova quantidade de oxigênio se adiciona com a quantidade de oxigênio já disposta na massa sólida (COOPER et al., 1996).

Segundo Platzer (1999), se o tempo de aplicação do esgoto nos sistemas de fluxo vertical e sua completa infiltração no material filtrante for curta (menor que 10 minutos), o volume de esgoto que foi aplicado se equivale ao volume de ar atmosférico que entra na massa por convecção (o ar atmosférico contém cerca de $300 \text{ mg de O}_2\text{L}^{-1}$). Já para a difusão, tem-se cerca de $1 \text{ g de O}_2 \text{ m}^{-2} \cdot \text{hora}^{-1}$

Desta forma, para que ocorra a nitrificação, a concentração de oxigênio deve ser maior que a demanda (aproximadamente $4,3 \text{ mg O}_2/\text{mg N-NH}_4$). Para isto, é necessário somar as entradas por convecção e difusão mais o transporte de oxigênio pelas macrófitas, que segundo Kadlec e Knight (1996) equivale a $0,02 \text{ g de oxigênio liberados pelas plantas por m}^2 \text{ de raiz}$.

Para que a nitrificação ocorra nos FPMV, a literatura vem recomendando valores máximos em termos de taxa hidráulica (mm/d) e cargas orgânicas aplicadas no filtro ($\text{gDQO}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$ e $\text{gSS}/\text{m}^2 \cdot \text{d}$), bem como os pulsos de alimentação e repouso do efluente a ser

tratado. Recomendações quanto aos pulsos de alimentação apontam para duas a quatro aplicações diárias quando o material filtrante dos FPMV é a areia fina ou média (PLATZER, 1999). Quando o material filtrante é a brita, muito comum nos FPM implantados no Reino Unido, tem-se um plano de alimentação de uma aplicação por hora, contudo, com uma taxa hidráulica máxima de 5 mm (5L/m²) (COOPER, 2005).

Em termos de taxa hidráulica aplicada, Platzer (1999) recomenda que não se ultrapasse 250 mm/d (250 L/m².d) para que a nitrificação seja efetiva. As recomendações quanto as cargas orgânicas aplicadas para as condições climáticas da Europa Central são de 20 gDQO/m².d e 5 gSS/m².d (WINTER E GOETZ, 2003).

Sezerino (2006) afirma que os módulos verticais vêm sendo utilizados para a remoção de DBO, SS e para a promoção de nitrificação, em função da aderência de bactérias nitrificantes no material filtrante, e uma entrada de oxigênio superior à demanda de conversão da matéria carbonácea. Em adição a maior vantagem do FPMV consiste na distribuição de esgoto bruto numa área maior de entrada e o uso de volume de filtro mais eficiente, resultando em uma necessidade de área menor (PLATZER et al., 2007).

3.4.3 Elementos atuantes nos filtros plantados com macrófitas

Os principais elementos que atuam nos filtros plantados com macrófitas são o material filtrante, os micro-organismos e as macrófitas, cada qual desempenhando um papel coligado à depuração dos efluentes.

3.4.3.1 Material filtrante

Há necessidade em manter as condições hidráulicas para que o tratamento seja eficaz, com isto este componente se torna bastante relevante. A utilização de um material com granulometria e condutividade hidráulica impróprias são os principais fatores que influenciam no processo de colmatação, portanto, uma má escolha do material a ser empregado no leito filtrante poderá acarretar redução da infiltração do efluente.

O material filtrante está diretamente relacionado aos processos de filtração, adsorção e degradação microbiológica. Sezerino (2006) destaca que o potencial reativo, ou seja, a capacidade de promover a adsorção de compostos inorgânicos tais como amônia (NH_4) e ortofosfato (PO_4), é uma característica que deve ser levada em consideração. O mesmo autor ainda adverte que esta associação não se dá com facilidade, ou seja, materiais filtrantes como a areia possuem um ótimo potencial de fluxo, porém, nenhuma, ou muito pouca capacidade adsortiva; por outro lado as argilas possuem alto potencial de adsorção, mas baixa permeabilidade. Portanto, a escolha do tipo deste material filtrante a ser empregado numa unidade de filtro plantado com macrófitas está condicionada às finalidades do tratamento.

Utiliza-se areia e/ou brita na maioria das vezes em filtros plantados com macrófitas aplicados ao tratamento de esgoto (SEZERINO, 2006). Com o avanço das pesquisas em relação à condutividade hidráulica em filtros plantados com macrófitas, materiais alternativos têm sido utilizados e estudados em leitos filtrantes. Kaick (2002), por exemplo, estudou o uso de casca de ostras e Collaço (2001) comparou leitos compostos por pneus picados com leitos compostos por brita.

Portanto, como já foi apontada anteriormente, a escolha do material a ser empregado nos filtros plantados com macrófitas está condicionado à finalidade do sistema, como, por exemplo, maior desempenho em termos de nitrificação, maior vida útil ou possibilidade de aplicação de maiores taxas hidráulicas.

3.4.3.2 Micro-organismos

Várias são as comunidades microbianas presente nesses sistemas, dentre elas o grupo das bactérias é o mais representativo, sendo estas responsáveis pela depuração da matéria carbonácea, e as transformações das séries nitrogenadas. Além das bactérias, os protozoários e os micrometazoários também estão presentes nos processos de tratamento de esgotos, sendo utilizados como indicadores biológicos das condições de eficiência do sistema de tratamento (PHILIPPI E SEZERINO, 2004).

Estes microrganismos, encontrados nos filtros plantados, estão presentes suspensos no esgoto e aderidos ao meio suporte do leito filtrante e nas raízes das plantas, formando o biofilme. Nos filtros plantados com macrófitas as raízes e rizomas das plantas servem como

meio de aderência para estes microrganismos. As partículas do material filtrante também possuem esta função.

Conforme Von Sperling (1996), em sistemas aeróbios com biomassa aderida, o oxigênio é consumido à medida que penetra no biofilme até atingir valores que definem condições anóxicas ou anaeróbias. Pode-se ter, portanto, uma camada externa com oxigênio e outra interna desprovida de oxigênio. Na região aeróbia do biofilme, por exemplo, o nitrogênio amoniacal poderá ser convertido a nitrito e, posteriormente, a nitrato. Na camada em condições anóxicas, ocorrerá a redução de nitratos. Em condições anaeróbias, ter-se-á a formação de ácidos orgânicos e a redução de sulfatos (Figura 2).

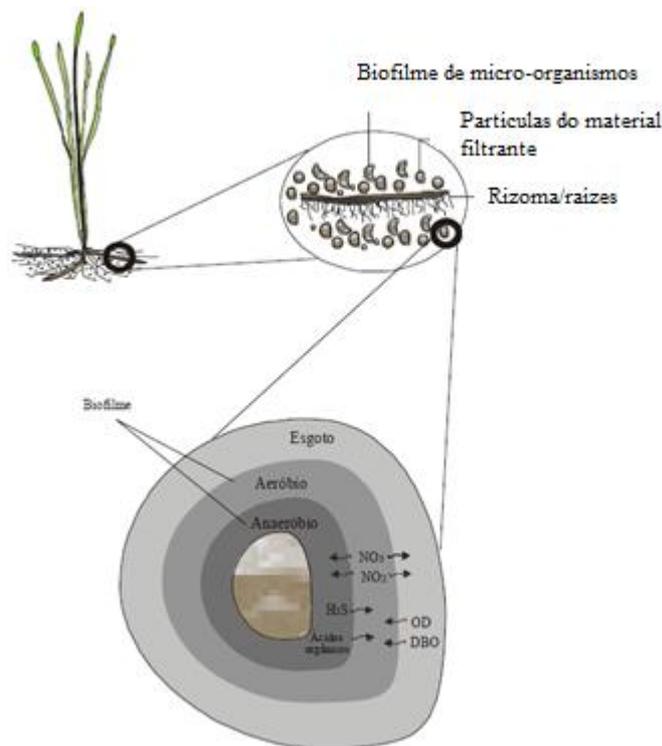


Figura 2 – Representação do biofilme associado ao sistema radicular.

Fonte: Adaptado de Sezerino, 2006.

3.4.3.3 Macrófitas

Macrófitas aquáticas é a denominação dos organismos que vivem desde em ambientes úmidos até ambientes saturados de água, incluindo organismos flutuantes de pequenas

dimensões (1-5 mm) até grandes árvores (TUNDISI e TUNDISI, 2008). As maiores representantes das macrófitas são as plantas aquáticas vasculares florescentes. Podem ocupar extensas áreas e seu desenvolvimento reflete a qualidade da água em que vivem (APHA, 1995).

As macrófitas, como todos os outros organismos fotoautotróficos, utilizam energia solar para assimilar carbono inorgânico da atmosfera na produção de matéria orgânica que servirá de fonte de energia para seres heterotróficos – animais, bactérias e fungos (BRIX, 1997). Segundo Kadlec e Wallace (2009), as macrófitas estão divididas em três categorias:

- a) Flutuantes - podem estar fixadas (macrófitas de folhas flutuantes) ou não (macrófitas livre-flutuantes) ao solo (meio filtrante) e sua folhagem principal flutua na superfície da água. Exemplos: *Eichhornia crassipes*, *Lemna minor* e *Nymphaea odorata*;
- b) Submersas – crescem sob a água e podem ou não estar fixas por raízes. Exemplo: *Ceratophyllum demersum*;
- c) Emergentes – sua folhagem principal está em contato com o ar e as suas raízes estão fixadas ao solo (meio filtrante) saturado de água. Exemplos: *Typha latifolia*, *Phragmites australis*, *Schoenoplectus lacustris*, *Carex rostrata*.

Macrófitas do tipo emergentes são empregadas nos filtros plantados com macrófitas, visto que as mesmas se destacam em função da sua alta produtividade (MATOS *et al.*, 2010).

Conforme Brasil *et al.* (2007) a escolha da macrófita para ser implantada nos filtros deve estar relacionada com a tolerância das plantas quanto à ambientes alagados contínuos ou conjugados; rapidez no crescimento, facilidade na propagação e no desenvolvimento de rizomas e raízes para servirem de suporte para o crescimento de biofilmes microbianos; grande capacidade de produção de biomassa e, conseqüentemente de absorção de nutrientes e poluentes da água; grande capacidade de transferência de oxigênio da atmosfera para a rizosfera. De forma prática deve ser observado a presença da macrófita escolhida na região onde vai ser implantado a estação de tratamento, devido à maior facilidade de adaptação às condições climáticas existentes.

As plantas que produzem uma grande quantidade de biomassa por unidade de área possuem a capacidade de estocar numerosa quantia de nutrientes (REDDY e DEBUSK, 1987). No período de crescimento, as plantas podem absorver macronutrientes (N e P) e micronutrientes (incluindo metais) (MATOS *et al.*, 2009), sendo que a estimativa anual de absorção de nutrientes por macrófitas emergentes (*Typha* spp, *Juncus*, *Scirpus* e *Phragmites*)

varia de 12,5 a 263 g.m⁻².ano⁻¹ e de 1,8 a 40,3 g.m⁻².ano⁻¹, respectivamente (REDDY e DEBUSK, 1987). Um estudo da composição elementar e bioquímica da *Typha domingensis*, de uma lagoa no Norte Fluminense, revelou que os valores médios incorporados por folhas adultas, em termos de carbono e nitrogênio, foram, respectivamente, 442 mgC.g⁻¹PS e 9,5 mgN.g⁻¹PS (ESTEVEES E SUZUKI, 2005).

De fato, o papel das macrófitas como um componente essencial nos filtros plantados está bem estabelecido, pois as mesmas estão diretamente ou indiretamente relacionadas com a ocorrência de mecanismos de remoção dos poluentes associados a este sistema. As ações atribuídas pelas macrófitas nos filtros plantados são apontadas por Brix (1997) e Brasil *et al.* (2007), conforme descrito a seguir:

- i. Estabilização da superfície do filtro;
- ii. Promoção de boas condições para o processo físico de filtração;
- iii. Aeração da rizosfera (região de contato entre solo e raízes);
- iv. Promoção de área disponível para aderência de micro-organismos nas raízes;
- v. Retirada de nutrientes devido ao requerimento nutricional das plantas;

Ainda Brix (1997) afirma que as principais contribuições das macrófitas para os filtros são mecanismos físicos, os quais são destacados na tabela 1.

Tabela 1 – Papel das plantas nos FPM.

| Propriedades | Função no tratamento de efluentes |
|--|---|
| Parte aérea | Redução do crescimento do fitoplâncton; Redução da velocidade do vento; Potencial estético; Armazenamento de nutrientes; |
| Tecidos da planta em contato com o efluente | Promoção da filtração; Redução da velocidade de escoamento; Aderência de micro-organismos; Liberação de oxigênio; Retirada de nutrientes; |
| Raízes e rizomas em contato com o material filtrante | Prevenção contra a erosão; Prevenção contra a colmatagem nos FPMV; Liberação de oxigênio; Retirada de nutrientes. |

Fonte: Brix, (1997)

As macrófitas mais amplamente utilizadas no mundo nesses sistemas são *Phragmites australis* (espécie não nativa do Brasil), *Typha* spp. e *Juncus* spp.

- *Typha* spp.

A *Typha* (Figura 3), planta escolhida para este trabalho, é uma macrófita pertencente à família Typhaceae, apresentando folhas lineares, com bainha bem desenvolvida e não tendo caule lenhoso. A Typhaceae compreende plantas herbáceas perenes crescendo em brejos e alagadiços; caule com uma porção rizomatosa rastejante e outra ereta que transporta as folhas, sendo estas fixadas diretamente ao rizoma, lineares, e quase todas se inserem próximas da base e possuem nervação paralela. As flores são de sexos separados e reunidas em densas inflorescências cilíndricas muito características, sendo as masculinas acima e as femininas abaixo. Possui fruto minúsculo e seco, sementes com endosperma farináceo e altura variando de 2 a 3 metros.

Esta família é monotípica, contendo o único gênero *Typha* que é de distribuição cosmopolita, sendo encontrado em ambos os hemisférios nas regiões temperadas e tropicais, mas conforme Souza e Lorenzi (2005), sua distribuição é concentrada no hemisfério norte e dentre as 10 e 15 espécies existentes, no máximo duas são nativas do Brasil.

Segundo LORENZI (1991) a macrófita do gênero *Typha* sp. é popularmente conhecida como Tabôa, tabua, partasana (AM), paineira-de-flecha (SP), paineira-do-brejo (SP), espadana (MG), landim (MG), capim-de-esteira, pau-de-lagoa, tabebuia, erva-de-esteira, paina-de-flecha. A *Typha* sp. é uma planta aquática muito frequente nas margens de lagoas ou represas, canais de drenagem e baixadas pantanosas em geral. É bastante agressiva chegando a produzir 7 mil kg de rizomas por hectare, possuindo um teor de proteínas igual ao do milho e de carboidratos igual ao da batata, além de propriedades medicinais (adstringente, diurético e emoliente) (LORENZI, 1991).

A *Typha* sp. é uma planta que tem elevados índices de saturação luminosa e suporta altas temperaturas. Caso estes índices sejam superados, estas plantas produzem altas taxas de transpiração com grandes perdas de água pelos seus estômatos para que a sua temperatura interna se reequilibre, cessando momentaneamente a fotossíntese (LORENZI, 1991).



Figura 3 – *Typha* spp.

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Taboa>

São destacados na literatura recomendações para a manutenção do sistema. É indicada a retirada das plantas invasoras, a fim de impedir o predomínio das mesmas nos filtros; a poda das macrófitas e a adição de novas mudas caso algumas não resistam as condições hidráulicas. A poda das macrófitas deve ser realizada 30 cm acima do material filtrante, com corte da parte aérea (ângulo de 45°) de forma que dificulte a penetração de água no interior da planta (PELISSARI, 2013). Muitos autores descrevem a importância da realização de podas frequentes nas plantas, tendo em vista que com o início da senescência ou no período de reprodução, as plantas passam a absorver menos nutrientes, e a maior parte dos já extraídos é translocada para as raízes e rizomas. Esse manejo contribui para evitar o retorno dos nutrientes para o meio filtrante a partir da biomassa, e também para se estimular a contínua absorção dos nutrientes.

Quase todas as partes da *Typha* têm utilidade para o ser humano. As folhas quando secas são utilizadas para diversos tipos de artesanatos trançados, esteiras e demais artigos. Elas também fornecem celulose, podendo ser extremamente interessantes para a indústria de papel devido à abundância da espécie e à capacidade de se efetuar 4 podas/ano. A parte aérea também pode ser destinada para a compostagem, alimentação de animais e geração de energia (LORENZI, 1991). Os filamentos pluricelulares contidos no involúcro floral possuem qualidades têxteis. O rizoma é utilizado na alimentação. O pólen possui uso farmacêutico sendo sucedâneo do licopódio (REITZ, 1984).

3.5 Mecanismos de remoção de poluentes

Os micro-organismos, as plantas e o material filtrante são os constituintes responsáveis pela depuração do afluente nos filtros plantados com macrófitas.

Segundo Philippi e Sezerino (2004) esses sistemas podem trabalhar tanto em condições aeróbias quanto anaeróbias, onde em ambas as configurações inúmeros mecanismos ocorrem simultaneamente. Os mecanismos predominantes na remoção de poluentes são demonstrados na tabela 2.

Tabela 2 – Mecanismos de depuração de poluentes nos filtros plantados.

| Constituintes dos efluentes | Mecanismos de remoção |
|------------------------------------|--|
| Sólidos suspensos | Sedimentação Filtração |
| Matéria orgânica | Decomposição microbiana – aeróbia e anaeróbia |
| Nitrogênio | Amonificação Nitrificação Desnitrificação Adsorção Volatilização da amônia Retirada pela planta |
| Fósforo | Adsorção Retirada pela planta |
| Metais | Complexação Precipitação Retirada pela planta Oxidação / redução microbiana |
| Patógenos | Sedimentação Precipitação Filtração |

Fonte: Cooper et al. (1996)

3.5.1 Transformações das séries nitrogenadas

Nos filtros plantados com macrófitas o nitrogênio está presente na forma orgânica (aminoácidos, ureia, ácidos úricos, purinas e pirimidinas) ou inorgânica, onde apresenta em

diferentes estados de oxidação: amônia (NH_4 e / ou NH_3), nitrito (NO_2^-), nitrato (NO_3^-), óxido nitroso (N_2O) e nitrogênio gasoso (N_2).

Os compostos nitrogenados representam uma fração significativa da massa seca das macrófitas, sedimentos, material filtrante e da comunidade microbiana. Contudo, esse valor pode variar de sistema para sistema e das diferentes configurações dos mesmos.

Kadlec e Wallace (2009) destacam uma ideia geral do armazenamento de nitrogênio nas diferentes componentes dos filtros plantados com macrófitas, o qual está apresentado na Figura 4. Pode ser visto que a maior parte do armazenamento do N encontra-se no solo e nos sedimentos (aproximadamente 1.000 g N/m^2) e posteriormente nas plantas (aproximadamente 100 g N/m^2).

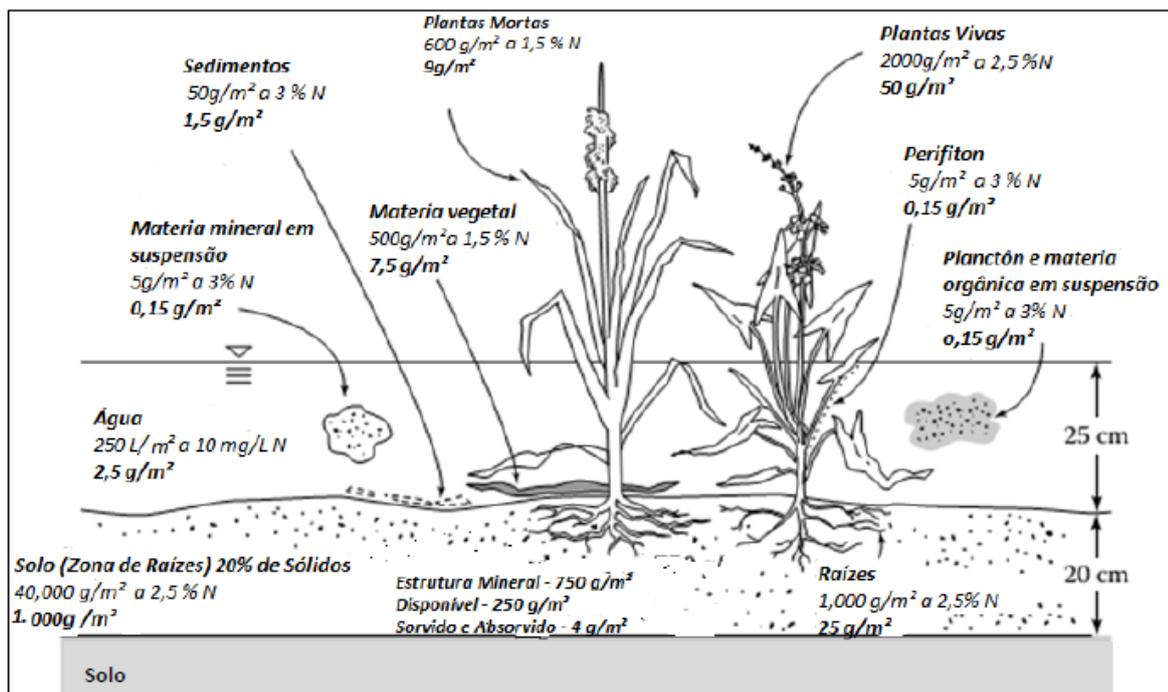


Figura 4 – Armazenamentos de N nos filtros plantados com macrófitas.

Nota: O armazenamento está representado em **negrito** e a massa seca apenas em *itálico*.
Fonte: Adaptado Kadlec e Wallace (2009).

A remoção convencional de nitrogênio ocorre através dos processos de amonificação, nitrificação seguida de desnitrificação. Na tabela 3 apresenta-se o potencial e a magnitude das transformações do nitrogênio no FPMV.

Tabela 3 – Magnitudes das transformações do nitrogênio nos FPMV.

| Mecanismos | FPMV |
|---------------------|-------------|
| Volatilização | Zero |
| Amonificação | Alta |
| Nitrificação | Muito alta |
| Desnitrificação | Muito baixa |
| Absorção microbiana | Baixa |
| Absorção Planta | Baixa |
| Adsorção amônia | Muito baixa |

Fonte: Adptado de Vymazal (2007)

- Amonificação

A amonificação é o processo onde o nitrogênio orgânico é convertido a nitrogênio inorgânico, especialmente a nitrogênio amoniacal. Segundo Kadlec e Knight (1996) uma grande fração do nitrogênio orgânico (até 100%) é convertido a nitrogênio amoniacal.

O nitrogênio orgânico pode ser convertido a amônio (NH_4) ou amônia (NH_3), dependendo da faixa de pH (próximo da neutralidade prevalece o surgimento de amônio e dióxido de carbono). Kadlec e Wallace, (2009) relatam que nos filtros plantados com macrófitas a forma de amônia que prevalece é amônio (NH_4) em função da temperatura e do pH, o íon amônia está presente apenas em 0,6% do total de amônia presente no meio. A faixa ótima de pH para o processo de amonificação está entre 6,5 e 8,5 (VYMAZAL e KROPFELOVÁ, 2008; VYMAZAL, 2007; PHILIPPI e SEZERINO, 2004).

Nos filtros plantados com macrófitas a amonificação é dependente do pH, temperatura, relação carbono e nitrogênio (C/N), nutrientes disponíveis no meio e também as condições do solo como textura e estrutura (VYMAZAL e KROPFELOVÁ, 2008; PHILIPPI e SEZERINO, 2004).

- Nitrificação

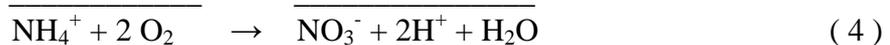
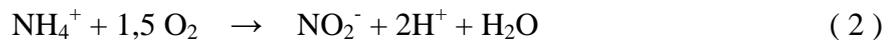
Nitrificação é um processo quimioautotrófico, usualmente definida como uma oxidação biológica da amônia a nitrato sob condições aeróbias e mediada, basicamente, por dois gêneros de micro-organismos: *Nitrosomonas* e *Nitrobacter*. Contudo, hoje com o avanço

das pesquisas sabe-se que a nitrificação heterotrófica existe e pode ser de importância (VYMAZAL e KROPFLOVÁ, 2008).

Tratando-se da nitrificação convencional, as bactérias quimioautótrofas consomem o dióxido de carbono e a alcalinidade do meio (cerca de 7,14 mgCaCO₃ por mgN-NH₄ oxidado), como fonte de carbono para a síntese de novas células. Este grupo de bactérias também necessita da presença de oxigênio no meio, onde esse elemento atua como receptor de elétrons (aproximadamente 4,3 mgO₂ por mgN-NH₄ oxidado), para a conversão da amônia em nitrito onde rapidamente é convertido a nitrato (USEPA, 1993).

Segundo WPCF (1983) a nitrificação ocorre em duas etapas: a primeira é a conversão da amônia a nitrito, mediada pelas *Nitrosomonas*; a segunda, o nitrito formado é convertido a nitrato por meio das *Nitrobacter*. Estas etapas são demonstradas nas equações 2, 3 e 4.

O nitrito é um componente intermediário entre a oxidação da amônia e o nitrato. Em função das suas condições energéticas, o nitrito não é estável, e nos filtros plantados com macrófitas este composto é encontrado em condições muito baixas (KADLEC e WALLACE, 2009).



A nitrificação é diretamente proporcional à taxa de crescimento dos organismos nitrificantes, porém a velocidade desta transformação é influenciada pela alcalinidade, pH, temperatura, oxigênio, fonte de carbono inorgânico, umidade, população microbológica e concentração de amônia. Parâmetros como pH, alcalinidade, temperatura e oxigênio, podem ser modificados a fim de otimizar a nitrificação. Estes parâmetros apresentam valores ótimos (VYMAZAL e KROPFLOVÁ, 2008; PHILIPPI e SEZERINO, 2004; WPCF, 1983):

- pH e alcalinidade: a faixa ótima de pH varia entre 7,5 e 8,6. Abaixo do valor inferior da faixa tem-se uma rápida diminuição na nitrificação. O controle do pH mostra-se relevante, pois o processo de nitrificação consome alcalinidade do meio, sendo que para valores inferiores a 50 mgCaCO₃/L após a oxidação da amônia, faz-se necessário uma adição forçada de alcalinidade. Portanto, se a alcalinidade do meio não se mantiver, o pH irá diminuir e a nitrificação será inibida. Valores

altos de pH, também, inibem o processo, pois alta concentração de amônia livre é tóxica para *Nitrosomonas*;

- temperatura: a taxa de crescimento das bactérias nitrificantes varia consideravelmente com a temperatura. Desta forma, a temperatura afeta a taxa de conversão da amônia a nitrito e nitrato, tornando-se um fator de inibição do processo. Tendo em vista que o decréscimo da temperatura afeta mais as bactérias formadoras de nitratos – *Nitrobacter* do que as formadoras de nitrito – *Nitrosomonas*, um aumento deste nitrito tende a prevalecer, e este, conseqüentemente, pode ser tóxico a outros organismos presentes.

A faixa ótima de temperatura relatada em culturas puras varia de 25 a 35°C, e nos solos varia de 30 a 40°C. Abaixo de 15°C têm-se uma considerável diminuição nas taxas de conversão, sendo a faixa de 4 a 5°C o mínimo de temperatura para que ocorra a nitrificação;

- oxigênio: a presença de oxigênio dissolvido é uma condição essencial para a nitrificação. Aproximadamente 4,3 mg de O₂ por mg de nitrogênio amoniacal faz-se necessário para oxidar esta amônia a nitrogênio nitrato. Portanto, quanto maior a concentração de amônia a ser oxidada, maior será a necessidade de oxigênio dentro do meio filtrante nos FPM de escoamento subsuperficial. Este oxigênio é carregado para o interior do meio filtrante via convecção e difusão atmosférica, bem como através das macrófitas.

- Desnitrificação

A desnitrificação é definida como a redução do nitrato à óxido nítrico, óxido nitroso e nitrogênio gasoso. Ocorre em condições anóxicas, ou seja, ambientes onde o oxigênio dissolvido não está presente, desta forma é utilizado pelas bactérias outras fontes de oxigênio, tais como nitrato, nitrito fosfatos ou até mesmo sulfatos.

A desnitrificação pode ser realizada por micro-organismos quimioheterotróficos tais como *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Bacillus*, *Agrobacterium*, *Flavobacterium*, *Propionibacterium*, *Vibrio* (WPCF, 1983).

A desnitrificação ocorre em duas fases: a primeira é a conversão do nitrato a nitrito e a segunda fase é a redução do nitrito originado a óxido nítrico, óxido nitroso e, finalmente, nitrogênio gasoso (COOPER *et al.*, 1996).

A presença de oxigênio dissolvido inibe o sistema enzimático necessário à desnitrificação, sendo um parâmetro crítico de se controlar. Outros parâmetros como pH e alcalinidade também são importantes ao processo. A faixa ótima de pH deve ser entre 7,0 e 8,0, porém, durante a desnitrificação, é produzida alcalinidade podendo resultar num aumento do pH (COOPER *et al.*, 1996).

O carbono orgânico deve estar disponível como fonte de energia para as bactérias desnitrificantes. Esta fonte de carbono precisa ser suficiente nos efluentes ou estar contida no biofilme aderido ao material filtrante. Caso isto não ocorra, fontes sintéticas como o metanol, etanol ou ácido acético devem ser fornecidas (PHILIPPI e SEZERINO, 2004).

- Assimilação de nitrogênio pelas plantas

A assimilação do nitrogênio consiste em uma série de processos biológicos que convertem o nitrogênio inorgânico em nitrogênio orgânico, que é utilizado para a síntese de novas células e posteriormente a formação de tecidos. As formas de nitrogênio assimilado pelas plantas são amônia e nitrato (KADLEC e KNIGHT, 1996).

As espécies de plantas diferem a assimilação de nitrogênio, dependendo das formas disponíveis do solo (VYMAZAL, 2005). Contudo, a amônia por ser mais reduzida energeticamente que o nitrato torna-se fonte preferencial, apesar disso, em ambientes onde o nitrato prevalece, este é a principal fonte de nitrogênio assimilável pelas plantas (KADLEC e KNIGHT, 1996).

As concentrações de nitrogênio no tecido vegetal tendem a ser mais altas no início do crescimento, porém, com o começo da senescência o valor de assimilação tende a reduzir. Segundo Brix (1997), a quantidade de nitrogênio que pode ser removida através da poda é aproximadamente de 200 a 2.500 kgN/ha.ano (0,05 a 0,68 g.N/m².dia), sob condições de clima temperado. O mesmo autor indica que se as plantas não forem podadas, uma grande quantidade de nitrogênio que fora incorporado à biomassa retornará ao meio devido a morte e decomposição dos seus tecidos. Na tabela 4 são apresentados alguns dados para algumas das macrófitas mais utilizadas em filtros plantados. Cabe destacar que o intervalo da quantidade de nutrientes assimilados pelas macrófitas pode ser considerado grande, sendo que esta quantidade é dependente do tipo de wetland, do fluxo adotado, da macrófita utilizada, das condições climáticas e das características do efluente.

Vymazal (2005) relata um potencial de retirada de nitrogênio via assimilação pelas macrófitas e a subsequente poda sob condições de clima tropical e subtropical valores até 10% do total de nutrientes removidos nos FPMs.

Na literatura existem várias pesquisas com diversificados valores quanto à assimilação de nitrogênio pelo tecido vegetal. Fia *et al.* (2011) relatam uma assimilação de nitrogênio pelas plantas na faixa de 443 à 540 kg.ha⁻¹, Matos *et al.* (2010) observaram valores máximos de 356 kg.ha⁻¹ e Brasil *et al.* (2007) observaram uma remoção na ordem de 10,6 g.m⁻².ano⁻¹.

Tabela 4 – Características das macrófitas utilizadas nos filtros plantados.

| Gênero | Biomassa | | Nitrogênio | |
|-------------------|--------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | Armazenamento (kg/ha) | Crescimento (kg.ha/ano) | Armazenamento (kg/ha) | Crescimento (kg.ha/ano) |
| <i>Typha</i> | 480-68.030 | 5.740-93.390 | 6-1.560 | 111-2.630 |
| <i>Juncus</i> | 130-22.000 | 7.960-53.300 | 200-300 | 800 |
| <i>Phragmites</i> | 1.820-127.000 | 1.830-60.000 | 85-2.200 | 700-2.450 |

Fonte: adaptado de Greenway e Woolley (2000).

- Adsorção no material filtrante

A amônia não ionizada pode ser removida nos filtros plantados com macrófitas através de reações de adsorção ao material filtrante, porém não de forma permanente, pois a mesma pode novamente ser liberada quando as condições químicas da água/efluente variarem (IWA, 2000).

Se o material filtrante for submetido à alimentação intermitente, caso verificado nos filtros plantados com macrófitas de fluxo vertical, a amônia adsorvida pode ser oxidada a nitrato (KADLEC e KNIGHT, 1996). Por outro lado, somente sistemas com alimentação intermitente mostram rápidas remoções da amônia da massa líquida devido à adsorção no material filtrante (COOPER *et al.*, 1996).

3.6 Adsorção

A adsorção é a remoção seletiva de um componente ou impureza em solução, por contato do fluido com uma superfície sólida (KO, 2003). É caracterizada pelo acúmulo da

substância em uma superfície. O processo inverso é a dessorção e ocorre sob condições diferentes da adsorção. A dessorção pode ocorrer por adição de solvente orgânico e mudanças na temperatura e pH. Inicialmente o material adsorvido é o adsorbato, e o material onde é feita a remoção é chamado de adsorvente (PERUZZO, 2003).

A adsorção é uma das técnicas mais efetivas no tratamento de águas e efluentes, na purificação e desidratação de gases e como meios de fracionamento de fluidos que são difíceis de separar por outros meios de separação (BORBA, 2006).

Este fenômeno ocorre porque átomos da superfície têm uma posição incomum em relação aos átomos do interior do sólido. Os átomos da superfície apresentam uma força resultante na direção normal à superfície, para dentro, a qual precisa ser balanceada. É gerada uma energia superficial ao se neutralizar essa força, atraindo e mantendo na superfície do adsorvente as moléculas de gases ou de substâncias de uma solução com que estejam em contato (BARROS, 2001; VASQUES, 2008). Durante o processo, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas (CAMARGO et al., 2005), tais como:

- Ligações de Hidrogênio
- Interações Dipolo-Dipolo
- Forças de van der Waals

A migração dos componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentração entre o seio do fluido e a superfície do adsorvente.

O adsorvente é composto de micropartículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa. A eficiência da adsorção será maior, quanto maior for a superfície do adsorvente onde o adsorbato está concentrado. Por isso geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas (BORBA, 2006).

A adsorção é um fenômeno dependente da área superficial, do tamanho e do volume dos poros. A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser adsorvidas enquanto a área superficial disponível limita a quantidade de material que pode ser adsorvida (ALVES, 2005).

O tempo que a molécula do adsorbato fica ligada à superfície do adsorvente depende diretamente da energia com que a molécula é segura, ou seja, é uma relação entre as forças exercidas pela superfície sobre essas moléculas e as forças de campo das outras moléculas vizinhas (HOMEM, 2001).

A adsorção pode ocorrer em uma única camada de moléculas (adsorção unimolecular ou monomolecular), ou também pode ocorrer em diversas camadas (adsorção multimolecular) (CIOLA, 1981). O processo de adsorção é, muitas vezes, reversível, de modo que a modificação da temperatura e/ou pressão, pode provocar a fácil remoção do soluto adsorvido no sólido (FOUST et al, 1982).

3.6.1 Classificação

As interações podem ocorrer de duas maneiras na superfície do sólido: não específica ou específica, dependendo das forças de ligação entre as moléculas e átomos que estão sendo adsorvidos e o adsorvente. A adsorção também pode ser classificada em física ou fisissorção e química ou quimissorção.

3.6.1.1 Adsorção não específica ou eletrolítica

Os íons adsorvidos permanecem em equilíbrio dinâmico com a solução, ocorrendo de forma rápida e reversível. Nesse tipo de adsorção o adsorvente é capaz de adsorver aquelas espécies que apresentam cargas de sinais contrários ao de sua superfície. Representado pelo modelo mais simples da Dupla Camada Elétrica que é composto por duas zonas – plano de carga sobre a superfície do adsorvente (fixo) e o plano de carga de camada difusa (móvel, dita camada de Gouy) (PARKS, 1975).

3.6.1.2 Adsorção específica

Esse tipo de adsorção ocorre devido a outras interações que não a atração eletrostática. A carga efetiva do sólido poderá ser aumentada ou reduzida, neutralizada ou revertida pelos íons adsorvidos. Espécies neutras sempre serão adsorvidas especificamente. A adsorção específica ocorre, em geral, de forma mais lenta, sendo mais difícil sua reversão e assim

dificultando atingir a situação de equilíbrio. Representada pelo modelo da Dupla Camada Elétrica composto por três zonas – plano de carga sobre a superfície do adsorvente, plano de carga adsorvida especificamente (plano interno de Helmholtz) e o plano de carga da camada difusa (PARKS, 1975).

3.6.2 Fisissorção e quimissorção

A fisissorção é caracterizada quando as ligações intermoleculares do tipo forças de van der Waals da fase fluida e da superfície do adsorvente são mais forte do que as existentes na própria fase fluida, tendo calor de adsorção equiparado aos de condensação, pois são reversíveis, logo, regeneráveis, podendo ocorrer em múltiplas camadas, além de ter uma diminuição de energia livre juntamente com a diminuição do grau de liberdade do adsorvato/adsorbato na superfície do adsorvente, contribuindo assim para processo de adsorção física exotérmica (Ruthven, 2008; Inglezakis, & Pouloupoulos, 2006).

As forças que dão origem a adsorção física podem ser classificadas como (BRANDÃO, 2006):

- forças eletrostáticas entre partículas carregadas (íons) e entre dipolos permanentes, quadrupolos e multipolos superiores;
- forças de indução entre um dipolo permanente (ou quadrupolo) e um dipolo induzido;
- forças de atração (também chamadas de forças de dispersão) e
- forças de repulsão de curto alcance.

A quimissorção é fundamentada nas ligações químicas entre a molécula ou íon do adsorbato e a superfície do adsorvente podendo ser covalentes ou iônicas (Mccash, 2004). A energia envolvida nas ligações são comparáveis aos calores de reações químicas, logo, é um processo irreversível, normalmente ocorre em uma única camada e geralmente é precedida por uma adsorção física, sendo que a variação da entalpia é positiva indicando que o processo de adsorção química é endotérmico (Youssef, *et al.* 2004).

3.6.3 Fatores que influenciam e controlam a adsorção

O processo de adsorção depende de vários fatores, os quais incluem: natureza do adsorvente, adsorvato e as condições de adsorção (ANIA et al., 2002; SALAME et al., 2003).

As características dos adsorventes incluem:

- Área superficial;
- Distribuição do tamanho dos poros;
- Conteúdo de cinzas;
- Densidade;
- Tipo de grupos funcionais presentes na superfície;
- Natureza do material precursor.

A natureza do adsorvato depende de:

- Polaridade;
- Hidrofobicidade;
- Tamanho da molécula;
- Solubilidade: grupos polares diminuem a adsorção de soluções aquosas pela alta afinidade com água;
- Acidez ou basicidade, determinado pela natureza do grupo funcional presente (SALAME et al., 2003).

As condições de contorno incluem: Concentração inicial, tamanho da partícula do adsorvente, agitação, quantidade de adsorvente, presença de eletrólitos, tempo de contato, pH e temperatura.

3.6.3.1 Concentração inicial

A concentração inicial é importante porque uma determinada massa de adsorvente só adsorve uma quantidade fixa do adsorvato, em determinadas condições experimentais. Então, quanto mais concentrado for o efluente, menor será a massa que uma quantidade fixa de adsorvente pode remover (McKAY, 1982).

Além disso, para soluções mais diluídas, a taxa de captação inicial do adsorbato é mais rápida e um aumento na concentração inicial da solução provoca um aumento no tempo necessário para atingir o equilíbrio (McKAY, 1980, 1982).

3.6.3.2 Tamanho da partícula do adsorvente

A área superficial do adsorvente é um dos fatores mais importantes nestes processos, uma vez que a adsorção é um fenômeno de superfície. De modo geral, a extensão da adsorção é maior quanto maior for a área superficial específica, ou seja, quanto maior for a área total disponível para adsorção. A superfície específica é maior para partículas menores e, portanto, quanto mais finamente dividido estiver o adsorvente e mais poroso for o material, maior será a disponibilidade de sítios para a adsorção de moléculas do adsorbato. Para partículas maiores a resistência de difusão é mais alta e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para a adsorção (SEKAR, 2004). O acesso para os sítios de adsorção é facilitado quando a partícula for menor, o que acarreta em níveis mais altos de adsorção (BHATNAGAR, 2005).

3.6.3.3 Agitação

Um aumento no grau de agitação ou velocidade de agitação de um sistema de adsorção sólido-líquido reduz a resistência da camada periférica que cerca a partícula do adsorvente e aumenta a mobilidade do sistema, ocasionando aumento na taxa de adsorção (EL-GEUNDI, 1991; McKAY, 1980, 1982).

3.6.3.4 Quantidade de adsorvente

A taxa de adsorção depende da força motriz por unidade de área. Neste caso, desde que a concentração inicial da solução e as outras variáveis do sistema permaneçam constantes,

aumentando a massa de adsorvente, aumenta a área de superfície para adsorção e, conseqüentemente, a taxa de adsorção também sofre elevação (EL-GEUNDI, 1991).

3.6.3.5 Presença de eletrólitos

É importante investigar o efeito de eletrólitos no comportamento do processo de adsorção. Alguns adsorvatos tornam-se aniônicos em solução, com isso, ocorre uma repulsão entre os ânions do adsorvato e dos grupamentos da superfície do adsorvente. Para exemplificar, considera-se a adsorção do corante direto Laranja 39 em carvão ativado. A adição de sulfato de sódio confere à solução uma alta concentração de íons sódio que neutraliza os ânions da superfície do carvão, ocasionando uma compressão da dupla camada elétrica. Isso faz com que os ânions do corante se aproximem mais intensamente da superfície do adsorvente possibilitando uma adsorção mais intensa (McKAY, 1982).

3.6.3.6 Tempo de contato

Em sistemas de adsorção, a remoção do adsorvato é controlada principalmente pela taxa de transporte das moléculas dos sítios externos para o interior das partículas do adsorvente (KANNAN, 2001). Neste contexto, a taxa de adsorção aumenta com o tempo até atingir um valor constante, onde nenhuma adsorção adicional acontece (ÖZACAR, 2003). Neste momento, a quantidade adsorvida atinge um estado de equilíbrio dinâmico com a quantidade dessorvida. O tempo necessário para atingir este estado de equilíbrio é denominado tempo de equilíbrio e reflete a capacidade máxima de adsorção do adsorvente nestas condições operacionais (ÖZACAR, 2003). O tempo de equilíbrio também é importante para prever condições experimentais necessárias para a obtenção das isotermas de adsorção e estudos cinéticos (ALEXANDER, 1978).

3.6.3.7 pH

A adsorção é influenciada pela carga superficial do adsorvente e pelo grau de ionização do adsorvato, que por sua vez, são influenciados pelo pH. O valor do pH da solução exerce influência sobre o processo global de adsorção e, particularmente, na capacidade de adsorção. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positiva ou negativamente carregada em função do pH, é o valor de pH requerido para que a carga líquida do adsorvente seja nula, o chamado ponto de carga zero (pH_{pcz}). Para valores de pH inferiores ao pH_{pcz}, a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida e para valores de pH superiores ao pH_{pcz} a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida (AL-DEGS, 2000).

3.6.3.8 Temperatura

A temperatura é um dos fatores mais importantes em sistemas de adsorção, uma vez que a velocidade de muitos processos é afetada por mudanças na temperatura. Um aumento na temperatura pode ocasionar aumento na energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e ainda provocar aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorbato (ROBINSON, 2002-a). Além disso, um aumento na temperatura do sistema afeta a solubilidade e o potencial químico do adsorbato, podendo ser um fator que controla a adsorção (KHATTRI, 2000). No entanto, uma temperatura muito elevada pode favorecer o processo de dessorção (NETPRADIT, 2004). Sendo assim, a alteração na temperatura de um processo de adsorção conduz a uma mudança na capacidade de adsorção.

3.6.4 Cinética de adsorção

A cinética de adsorção descreve a velocidade de remoção do soluto, sendo dependente das características físicas e químicas do adsorvato, adsorvente e sistema experimental. Os parâmetros a serem avaliados incluem: pH, temperatura, concentração do adsorvato, tamanho

dos poros do adsorvente, tipo de adsorvato e a natureza da etapa limitante de velocidade de adsorção (FERNANDES, 2005).

A sequência de etapas individuais do mecanismo de adsorção em sólidos porosos é descrita a seguir:

- Transporte das moléculas do fluido para a superfície externa do sólido;
- Movimento das moléculas do fluido através da interface, e adsorção nos sítios superficiais externos;
- Migração das moléculas do fluido nos poros, e;
- Interação das moléculas do fluido com os sítios disponíveis na superfície interna, ligando os poros e espaços capilares do sólido.

A concentração do fluido e a agitação podem afetar a primeira etapa. Portanto, um aumento da concentração do fluido pode acelerar a difusão de adsorvato da solução para a superfície do sólido. A segunda etapa é dependente da natureza das moléculas do fluido e a terceira etapa é geralmente considerada a etapa determinante, especialmente no caso de adsorventes microporosos (SOARES, 1998).

Diversos autores reportaram que a cinética de adsorção é rápida inicialmente, em virtude de a adsorção ocorrer principalmente na superfície externa, seguida por uma lenta etapa de adsorção na superfície interna do adsorvente. Se o adsorvente tem baixa microporosidade, não acessível às moléculas de soluto, a cinética de adsorção é mais rápida quando comparada com adsorventes com grande volume de microporos (BARROS, 2001).

Vários modelos cinéticos são utilizados para examinar o mecanismo controlador do processo de adsorção tais como: reação química, controle da difusão e transferência de massa. Contudo, os modelos empregados com maior frequência são os de pseudo primeira-ordem e de pseudo segunda-ordem (ONAL, 2006).

3.6.4.1 Modelo Irreversível de pseudo primeira-ordem

A equação de pseudo primeira-ordem baseada na capacidade dos sólidos é chamada de equação de Lagergren (1898), dada pela equação 5:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (5)$$

em que k_1 é a constante da taxa de adsorção de pseudo primeira-ordem (s^{-1}), e q_e e q_t são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente ($mg.g^{-1}$). Após a integração da equação 1 e aplicando condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ obtém-se a equação 6.

$$\ln q_e - q_t = \ln q_e - k_1 t \quad (6)$$

Os valores de k_1 e q_e podem ser determinados através do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ versus t . Em muitos casos, a equação de Lagergren não se ajusta bem para toda faixa de tempo de contato, pois é aplicável apenas para estágios iniciais da adsorção (BANAT et al., 2007; NCIBI et al., 2008).

3.6.4.2 Modelo de pseudo segunda-ordem

Este modelo também é baseado na capacidade de adsorção do adsorvente. O modelo prediz o comportamento sobre toda a faixa do estudo, e indica que o processo de adsorção é de natureza química e taxa controlada (BANAT et al., 2007; TAN et al., 2007; NCIBI et al., 2008).

O modelo de pseudo segunda-ordem é expresso de acordo com a equação 7:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

em que k_2 é a constante da taxa de adsorção da pseudo segunda-ordem ($g.mg^{-1}.min^{-1}$). Integrando a equação 7 e aplicando as condições de contorno: $q_t = 0$, $t = 0$; quando $q_t = q_t$, $t = t$ obtém-se a equação 8.

$$\frac{t}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e^2} + k_2 t \quad (8)$$

linearizando a equação, tem-se:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2.q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (9)$$

A taxa inicial de adsorção h ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), pode ser dada por:

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (10)$$

Se o modelo cinético de pseudo segunda-ordem for aplicável, a plotagem de (t/q_t) versus t deve apresentar uma relação linear próxima a 1. Os valores de q_e e k_2 podem ser obtidos através do intercepto e da inclinação da curva apresentada no gráfico (t/q_t) versus t . Contrariamente ao modelo de Lagergren, o modelo de pseudo segunda-ordem prediz o comportamento de adsorção durante todo o tempo do processo (HO, 2006).

3.6.5 Equilíbrio de adsorção

A capacidade de um material adsorver um soluto é dada pelo equilíbrio de fase, ou seja, o poder de adsorção é obtido em função da concentração do soluto na fase líquida e da quantidade da substância adsorvida no sólido. Em alguns sistemas pode-se traçar curvas denominadas *isotermas de adsorção*, geradas pela concentração do soluto em função da concentração da fase fluida, uma vez que esses processos ocorrem à temperatura constante.

As curvas medem a eficiência da adsorção. Por exemplo, a partir de uma isoterma pode-se prever a quantidade de carvão necessária para a retirada total ou parcial do adsorvato de um meio (CUSSLER, 1997).

As isotermas podem avaliar quantitativamente a adsorção. O procedimento experimental consiste em colocar em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido com diferentes massas de adsorvente até atingir o equilíbrio. Depois da filtração pode-se obter a concentração de equilíbrio em solução e a quantidade de material que foi adsorvida. Assim são obtidos gráficos, ou seja, as isotermas que podem se apresentar de varias formas, fornecendo informações importantes sobre o mecanismo de adsorção. Algumas formas mais comuns estão apresentadas na figura 5.

A isoterma linear passa pela origem e a quantidade adsorvida é proporcional à concentração no fluido. Isotermas convexas são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas com baixas concentrações de soluto (CUSSLER, 1997). Os tipos de isotermas de adsorção são vários e suas expressões teóricas são derivadas de acordo com as diversas suposições sobre o comportamento dos componentes do sistema (KEANE, 1998).

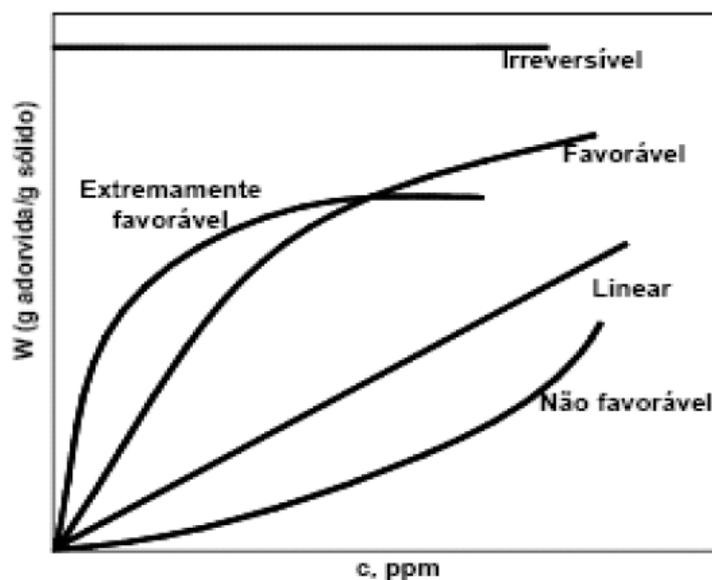


Figura 5 – Isothermas de adsorção.

Fonte: Cussler (1997)

A parte quase reta do início da isoterma indica que, nessa região, a adsorção é praticamente proporcional às concentrações de equilíbrio. Existem consideráveis sítios na superfície do adsorvente que permanecem ainda livres. A parte quase horizontal corresponde aos valores mais elevados de concentração. A superfície do material adsorvente se encontra completamente saturada com o adsorvente (FÁVERE, 1994).

As isothermas de adsorção foram classificadas tradicionalmente pela IUPAC (1994) em seis tipos, de acordo com o tipo de poro envolvido, como mostradas na Figura 6.

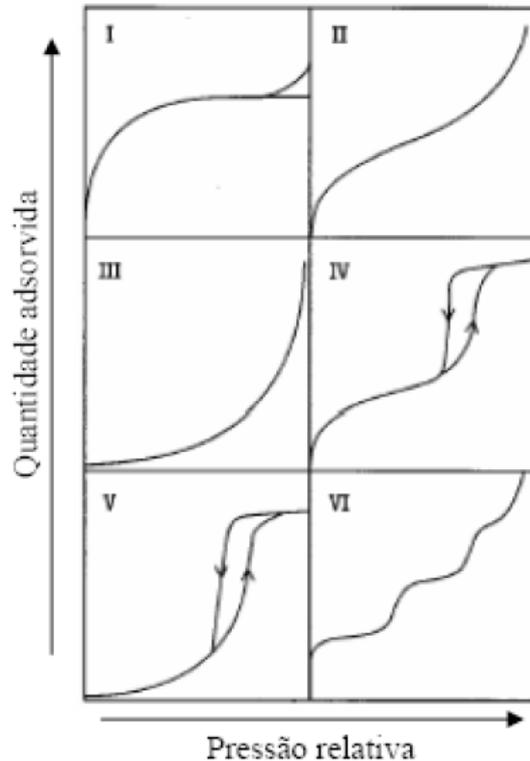


Figura 6 – Tipos de isothermas de adsorção.

Fonte: GREGG & SING (1982); WEBB & ORR (1997).

O tipo I é a de Langmuir, característica de adsorventes com poros extremamente pequenos (0,8 nm a 1,8 nm). Baseia-se na aproximação gradual da adsorção limite que corresponde à monocamada completa.

A isoterma do tipo II é a de Freundlich, corresponde à formação de multicamadas, representando adsorvente não poroso ou de poros relativamente grandes.

A isoterma do tipo III é relativamente rara; a adsorção inicial é lenta em virtude de forças de adsorção pouco intensas.

Quanto às isothermas do tipo IV e V estas refletem o fenômeno da condensação capilar, característicos de materiais mesoporosos.

E por fim, a isoterma do tipo VI é indicativa de um sólido não poroso com uma superfície quase completamente uniforme e é bastante rara, onde a adsorção ocorre em etapas (ROCHA, 2006).

As isothermas derivadas teórica ou empiricamente podem freqüentemente ser representadas por equações simples. Os modelos de Langmuir, Freundlich e de Brunauer-Emmett e Teller (BET) são os mais utilizados no estudo da adsorção de gases e vapores sobre

substâncias porosas. No caso de adsorção de soluções, os dois primeiros modelos são os mais empregados (ALBUQUERQUE-JUNIOR, 2002; CLAUDINO, 2003).

3.6.5.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é um dos modelos mais simples para representação das isotermas de adsorção, e corresponde a um tipo de adsorção altamente idealizada (LANGMUIR, 1918). As considerações básicas do modelo são:

- a superfície de um sólido é constituída por um número finito de sítios de adsorção nos quais as moléculas se adsorvem;
- cada sítio tem a capacidade de adsorver apenas uma molécula;
- todos os sítios possuem a mesma energia adsortiva e;
- não existem interações ente moléculas adsorvidas em sítios vizinhos (BRANDÃO, 2006).

Por intermédio da Equação 11 na forma linear obtém-se a capacidade máxima de adsorção (q_m) da isoterma. Pela equação 12 se obtém a quantidade teórica (q_e), o valor de RL é um parâmetro de Langmuir que indica o favorecimento ou não, calculado pela Equação 13. (ÖZACAR, & SENGIL, 2003).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \cdot q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (11)$$

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (12)$$

$$RL = \frac{1}{(1 + bC_i)} \quad (13)$$

Sendo q_m (mg/g) a capacidade máxima de adsorção para formação da monocamada; C_e , a concentração na solução de equilíbrio; K_L , a constante de capacidade de adsorção de Langmuir e q_e (mg/g) a capacidade máxima de adsorção durante o experimento, C_i concentração de equilíbrio na solução (mg/L) e b está relacionada com energia de adsorção (1/mg).

Embora derivada para explicar situações de adsorção reversíveis, a equação de Langmuir pode refletir adequadamente sistema de adsorção irreversível (BRANDÃO, 2006; BORBA, 2006).

A teoria de Langmuir foi inicialmente usada para adsorção de moléculas de gás sobre superfícies metálicas. Porém esse modelo tem sido aplicado com sucesso a muitos outros processos de adsorção em fase aquosa (BARROS, 2001).

3.6.5.2 Isoterma de Freundlich

O modelo é fundamentado em sítios heterogêneos, formando multicamadas e também por não estimar a saturação do adsorvente, ou seja, quando a concentração do contaminante na solução de equilíbrio tende ao infinito a quantidade adsorvida do poluente também tende ao infinito (Chen & Wang, 2007).

O modelo é demonstrado pela Equação 14 e a forma não linear é dada pela Equação 15. (Özacar, & Sengil, 2003).

$$q_e = KF C_e^{\frac{1}{n_F}} \quad (15)$$

$$\log q_e = \log KF + \frac{1}{n_F} \log C_e \quad (14)$$

Onde q_e representa a capacidade máxima adsorvida no equilíbrio; C_e a concentração do sobrenadante no equilíbrio; KF é a constante da equação que relaciona o equacionamento na interface do adsorvente e adsorbato e n_F é uma constante de proporcionalidade que sugere o favorecimento do sistema.

3.6.6 Adsorventes

Os adsorventes podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros e com a sua polaridade. A distribuição de tamanho dos poros é uma importante propriedade na capacidade de adsorção do adsorvente, pois o tamanho dos poros determina a acessibilidade das moléculas de adsorbato ao interior do adsorvente. Em relação à polaridade, os adsorventes podem ser classificados em polares ou hidrofílicos e apolares ou hidrofóbicos. Os adsorventes

hidrofílicos são usados para adsorver substâncias mais polares que o fluido no qual estão contidas. Já os hidrofóbicos são utilizados para a remoção de espécies menos polares (BRANDÃO, 2006).

3.6.6.1 Carvão ativado

Um dos adsorventes mais utilizados em processos de adsorção é o carvão ativado.

São materiais carbonáceos porosos que apresentam uma forma microcristalina, não gráfica, que sofreram um processamento para aumentar a porosidade interna. Esta porosidade é classificada segundo o tamanho em: macro, meso e microporosidade. Uma vez ativado, o carvão apresenta uma porosidade interna comparável a uma rede de túneis que se bifurcam em canais menores e assim sucessivamente (CLAUDINO, 2003; RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004). Podem ser descritos como carvões sólidos produzidos termicamente com alta porosidade, áreas de superfície interna elevada (geralmente variando de 500 a 2000 m² g⁻¹) e que se compõem de uma adequada química superficial, o que confere um grau de reatividade. Carvões ativados são bastante versáteis e são os adsorventes mais comuns atualmente, sendo utilizados na indústria química e outros setores em todo o mundo, devido à sua elevada capacidade de adsorção de um amplo espectro de adsorvatos (íons metálicos, corantes, fenóis e derivados fenólicos, entre outros) (OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

Os carvões são constituídos de lâminas carbônicas de cadeia curta e distorcidas, que são empilhadas de forma irregular e unidas entre si para formar uma rede tridimensional. Os espaços ociosos entre essas lâminas formam a microporosidade do carvão, como mostrado esquematicamente na figura 7.



Figura 7 – Esquema da microestrutura de um carvão ativado

Fonte: Rodriguez-reinoso & Molina-sabio (2004).

Tanto as propriedades adsorventes (área superficial, tamanho e volume de poros) como as propriedades químicas do carvão ativado derivam de sua estrutura e composição. As propriedades adsorventes se devem principalmente a alta superfície interna do carvão ativado, onde as moléculas do soluto se movem do fluido até o interior da partícula, e se unem à superfície do carvão principalmente por forças de dispersão, de forma que a concentração do soluto na interface é mais alta do que no fluido. Como a maior parte da superfície do carvão ativado reside em microporos, são estes os principais responsáveis por sua capacidade de adsorção (ALBUQUERQUE-JÚNIOR, 2002; RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004).

Os carvões ativados são fabricados a partir de uma variedade de matérias-primas, encontrados na forma de pó ou na forma granular. O carvão ativado granular é considerado como o melhor adsorvente para a eliminação de compostos diversos, tais como compostos clorados, compostos aromáticos e poliaromáticos, pesticidas, herbicidas, detergentes e matéria orgânica natural, que é a causadora da cor, odor e sabor de muitas das águas naturais. O carvão ativado em pó é usado com os mesmos propósitos que o carvão ativado granular, a diferença está no tamanho (aproximadamente 44 μm do pó frente a 0,6-4 mm do granular), que permite velocidades de adsorção mais rápidas. Os carvões ativados em pó são utilizados geralmente como aditivos em batelada (MORENO-CASTILLA, 2004).

Carvões ativados são utilizados como adsorventes para purificar, desintoxicar, filtrar, descolorir, separar ou concentrar materiais líquidos e gasosos, em áreas diversas como

alimentícia, farmacêutica, química, petrolífera, nuclear e automotiva, assim como para tratamento de águas residuais das indústrias e água potável (BANSAL & GOYAL, 2005).

Apesar da multiplicidade de aplicações, os carvões ativados apresentam algumas desvantagens como: não-seletividade (para carvões não-adaptados, que é o caso geral), ineficácia de certos tipos de adsorvatos e regeneração não linear e cara dos carvões saturados que, em geral, provoca a perda da capacidade de adsorção. Estes aspectos desfavoráveis são as principais razões para conduzir pesquisas sobre a obtenção de carvões ativados a partir de materiais precursores de custo reduzido como resíduos agrícolas ricos em compostos lignocelulósicos (SAVOVA et al., 2001; CRINI, 2006; DIAS et al., 2007).

Antes da utilização do carvão ativado em processos de adsorção, é importante realizar a ativação do material, que tem por objetivo a formação da estrutura porosa, além de aumentar a área superficial e a largura dos microporos (NOURI, 2004). O processo pode ser químico ou físico. Na ativação química, a matéria-prima é saturada pela adição de ácido fosfórico (H_3PO_4) ou cloreto de zinco II ($ZnCl_2$). O produto saturado é pirolizado e lavado a fim de remover o agente ativador. Este processo é bastante eficiente para madeira e turfa. Durante a pirólise ocorre a desidratação do material celulósico, que resulta na aromatização do esqueleto carbônico e criação dos poros (DABROWSKI, 2005).

A ativação física inclui a carbonização do material cru, seguida por gaseificação parcial do material resultante com vapor, dióxido de carbono ou através da mistura deles. As vantagens da ativação química incluem simplicidade do método, nenhuma necessidade de carbonização prévia da matéria-prima e temperaturas mais baixas de ativação (DABROWSKI, 2005).

3.6.6.2 Propriedades físico-químicas dos carvões ativados

A capacidade adsortiva do carvão ativado é dependente de diversas propriedades, como: o processo de ativação a que o carvão foi submetido, granulometria, área superficial, densidade, pH, teor de cinzas, dimensão e estrutura interna dos poros e presença de grupos funcionais na superfície dos poros, que afetam a reatividade da superfície (MUSSATTO & ROBERTO, 2004).

- Porosidade

Esta propriedade é um dos aspectos mais importantes para a avaliação de seu desempenho. As diferenças nas características de adsorção estão relacionadas com a estrutura dos poros do material. Baseado nas propriedades de adsorção, a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) estabelece uma classificação porosa assim resumida:

- Quanto à forma: pode ser poro aberto ou poro fechado para designar buracos em materiais sólidos, o primeiro correspondendo a buracos que se comunicam com a superfície externa e o segundo correspondendo a um buraco isolado, conforme é representado esquematicamente na Figura 8.

Se um poro aberto é tal que permite o fluxo de um fluido, o poro é dito ser poro de transporte, sendo que, este pode apresentar braços que não contribuem para o fenômeno de transporte.

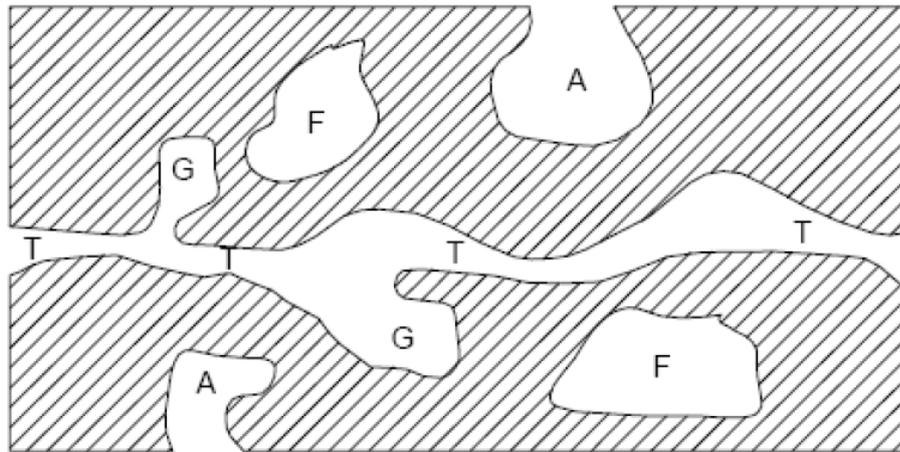


Figura 8 – Esquema apresentando os diferentes tipos de poros em um sólido quanto à forma: (T) poro de transporte, (A) poro aberto, (F) poro fechado e (G) poro tipo gaiola.

Fonte: Gregg & Sing (1982).

- Quanto à dimensão dos poros: a IUPAC, baseado nas propriedades de adsorção, propõe a seguinte classificação de poros como apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Classificação de poros segundo a IUPAC

| Tipo de poro | Diâmetro médio | Função Principal |
|--------------|---------------------------------------|--|
| Microporos | $\theta_m < 2 \text{ nm}$ | Contribuem para a maioria da área superficial que proporciona alta capacidade de adsorção para moléculas de dimensões pequenas, tais como gases e solventes comuns. |
| Mesoporos | $2\text{nm} < \theta_m < 50\text{nm}$ | São importantes para a adsorção de moléculas grandes tais como corantes e proporcionam a maioria da área superficial para carvões impregnados com produtos químicos. |
| Macroporos | $\theta_m > 50 \text{ nm}$ | São normalmente considerados sem importância para a adsorção e sua função é servir como meio de transporte para as moléculas gasosas. |

Fonte: GREGG & SING (1982).

Em geral carvões ativados são microporosos, porém devem conter também macro e mesoporos, que tem importante papel na acessibilidade das moléculas de adsorbato para o interior das partículas, especialmente nas aplicações em fase líquida (CAMPOS, 1996).

Para se determinar a porosidade do carvão ativado se requer o uso combinado de várias técnicas. Para os macroporos e a maior parte dos mesoporos se recomenda a porosimetria de mercúrio. A técnica é baseada na penetração do mercúrio nos poros mediante pressão. Para determinar o volume e a distribuição de mesoporos e microporos a técnica mais utilizada é a adsorção de gases, normalmente de N_2 ou CO_2 , pelo método de BET. Quando uma estimativa aproximada da porosidade e superfície interna é aceitável, a adsorção de outras moléculas (de tamanhos e propriedades conhecidas) também é utilizada para a caracterização da textura do carvão (por exemplo, o iodo, azul de metileno, rodamina B e outros).

A porosidade é a principal propriedade responsável pela textura do carbono e como consequência irá ditar as suas propriedades mecânicas, que são fundamentais para a concepção e seleção do tipo de equipamento a ser empregado em processos de adsorção de larga escala (RODRIGUEZ-REINOSO & MOLINA-SABIO, 2004; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

- Área superficial

A área superficial interna de adsorventes microporosos é utilizada como medida para descrever o desenvolvimento dos poros (SUZUKI, 1990). Como a adsorção ocorre na superfície do sólido, adsorventes desenvolvidos para aplicações práticas devem apresentar grande área superficial específica (CLAUDINO, 2003).

A área específica de um sólido é determinada pela quantidade de um adsorvato necessária para recobrir com uma monocamada a superfície de um adsorvente. Os adsorvatos usados normalmente para esse fim são gases. Quando um sólido é exposto a um gás ou vapor, em um sistema fechado à temperatura constante, o sólido passa a adsorver o gás, ocorrendo assim, um aumento da massa do sólido e um decréscimo da pressão do gás. Após um determinado tempo, a massa do sólido e a pressão do gás assumem um valor constante.

A quantidade de gás adsorvido pode ser calculada pela diminuição da pressão por meio da aplicação das leis dos gases ou pela massa de gás adsorvida pelo sólido. A quantidade de gás adsorvida é função da interação entre o gás e o sólido, sendo, portanto, dependente da natureza dessas espécies (COUTINHO et al., 2001).

A área superficial total dos sólidos porosos é determinada pelo método mais importante já elaborado, o método BET. Criado em 1938, por Brunauer, Emmett e Teller, o método baseia-se na determinação do volume de nitrogênio adsorvido a diversas pressões na temperatura do nitrogênio líquido, sendo empregada no cálculo uma equação por eles deduzida, que permite, a partir de algumas experiências, determinar o volume de nitrogênio (V_m) necessário para formar uma camada monomolecular sobre o material adsorvido. A equação de BET foi desenvolvida com o objetivo de relacionar valores obtidos a partir das isotermas de adsorção com a área específica de um sólido. Para tal, o volume da monocamada (V_m) é obtido através do volume de gás adsorvido (V), a uma determinada pressão (LE PAGE et al., 1987; SUZUKI, 1990; COUTINHO et al., 2001).

- pH

O pH da solução controla a adsorção de eletrólitos e polieletrólitos orgânicos, determina as interações eletrostáticas. Assim, o pH da solução determina a carga superficial do carvão e a dissociação ou protonação do eletrólito. O pH no qual a carga superficial total do carvão é nula, ou seja, as cargas negativas estão exatamente contrabalanceadas pelas cargas positivas, é denominado Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}). A determinação do pH_{PCZ} de

um carvão é de extrema relevância para aplicações de adsorção em que o adsorvato alvo possui estado aniônico ou catiônico. Quando o pH da solução é maior que o pH_{PCZ} , sua carga superficial total ou externa estará carregada negativamente e a adsorção de cátions será favorecida, devido à atração eletrostática. Por outro lado, em pHs inferiores ao pH_{PCZ} , a carga na superfície do carvão será predominantemente positiva, favorecendo então a adsorção de ânions. Assim, os carvões ácidos têm um pH_{PCZ} menor que 7, enquanto que os básicos têm um pH_{PCZ} maior que 7 (MORENO-CASTILLA, 2004; OLIVEIRA & FRANCA, 2008).

O ponto de carga zero indica as características catiônicas ou aniônicas da superfície do carvão e define-se como o logaritmo negativo da atividade dos íons para o qual a carga líquida no plano de cisalhamento é nula. É obtido pela medida do Potencial Zeta, que determina o caráter global da superfície para diferentes valores de pH (MENÉNDEZ et al., 1995). Outras formas de determinar o pH_{PCZ} de um carvão são pela medida do seu pH de equilíbrio em soluções com diferentes pHs iniciais e variando a quantidade de adsorvente (OLIVEIRA et. al, 2008a), ou pelo método do pH acumulativo, descrito por LOPEZ-RAMON et al. (1999), em que uma quantidade fixa de adsorvente é colocada em soluções com pHs variando numa ampla faixa e o pH final é medido após o equilíbrio.

Os métodos mais comumente utilizados para determinação experimental do Ponto de Carga Zero (pH_{PCZ}) são titulações potenciométricas e em massa e a técnica de imersão. Porém, cada uma dessas técnicas possui limitações. A técnica de imersão geralmente oferece pouca precisão, enquanto a titulação de massa requer grande quantidade do sólido, que nem sempre é disponível e, em alguns casos, a polimerização de partículas do sólido pode tornar a determinação bastante difícil. Já nas técnicas mais familiares de titulação potenciométrica, a mudança da força iônica pode influenciar a solubilidade na superfície das partículas do sólido, alterando suas características (VAKROS et al., 2002).

Além do carvão ativado, outros materiais são empregados como adsorventes em processos de adsorção. Na maioria das vezes, o uso destes adsorventes alternativos visa à diminuição do custo do processo e a utilização de materiais abundantes provenientes de resíduos industriais e agrícolas ou naturais como argilas. Além destes, outros materiais são preparados exclusivamente para determinados processos de adsorção.

Muitos trabalhos são relatados na literatura com a utilização de adsorventes alternativos. Sendo os principais: casca de coco, sabugo de milho, casca de cevada, videira, palha de trigo, serragem, casca de laranja, turfa, lodo ativado, casca de banana, sílica, alunite, bagaço de cana, quitosana, zeólita, argilas, diatomita, aço, caolinita, cinza de ossos, materiais

poliméricos, nanotubos de carbono, perlita, hectorita, sepiolita, bentonita, smectita, palmeira, casca de arroz, hidrocalcita, macieira, erva mate e barro branco (BALDISSARELLI, 2006).

O carbono ativado tem uma longa história como adsorvente de contaminantes inorgânicos, compostos orgânicos voláteis, clorocarbonos, dentre outros. Assim, a conversão de carbono ativado em um material magneticamente ativo proporcionaria um avanço para a filtração magnética. O compósito de carbono magneticamente ativado poderia ser disperso como um pó fino extremamente reativo que adsorveria produtos petrolíferos com cinética reforçada em relação ao material granular usado em colunas e, assim, o pó poderia ser rapidamente separado do fluxo aquoso por filtração magnética. Neste fim, o compósito magnético foi preparado por um novo processo em que foi sintetizada magnetita ou ferrita de níquel impregnados de carbonos ativados (APBLETT *et al*, 2001).

Dentre os produtos da nanotecnologia, os nanotubos de carbono (CNTs) destacam-se como os mais promissores. Os CNTs podem ser classificados em nanotubos de carbono de camada simples (SWCNTs – Single-Walled Carbon Nanotubes), nanotubos de carbono de camada dupla (DWCNTs – Double-Walled Carbon Nanotubes), ou nanotubos de carbono de múltiplas camadas (MWCNTs – Multi-Walled Carbon Nanotubes) (ZARBIN, 2007). A figura 9 mostra as diferentes estruturas dos CNTs.

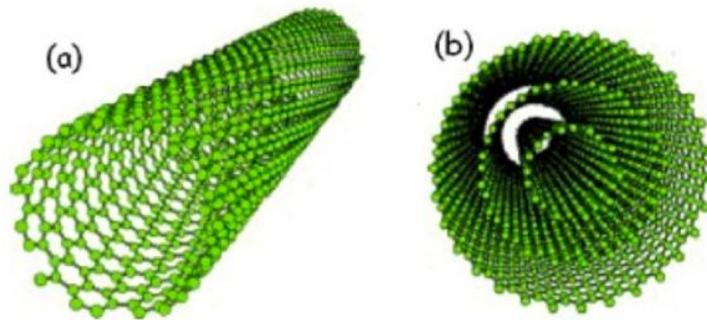


Figura 9 – Desenho esquemático das estruturas dos nanotubos de carbono de parede simples (a) e de paredes múltiplas (b).

Fonte: ZARBIN, 2007.

Os SWCNTs possuem uma única folha de grafeno na forma de um tubo cilíndrico. Os MWCNTs são formados por um conjunto de SWCNTs concêntricos com espaçamento entre os tubos próximo à distância de intercâmara da grafita (0,34 nm). O número de paredes varia

de duas a dezenas, sendo mantidas próximas através de interações fracas do tipo Van der Waals (ZARBIN, 2007).

Neste contexto, pesquisando o potencial e a eficácia dos nanotubos de carbono de múltiplas camadas como adsorvente para remoção de amônia, Moradi (2013), utilizou 0,05 g do adsorvente em 10 mL da solução de NH_4Cl com concentração inicial de 140 mg/L, durante 5-45 min nas temperaturas de 15, 25, 35, 45 e 55 °C.

A fim de determinar o tempo necessário para a otimização da adsorção foi utilizada a concentração de 100 mg/L na temperatura de 25°C. O melhor tempo de contato encontrado foi de 35 min onde apresentou uma percentagem de remoção de 95%, após este tempo de agitação a eficiência de remoção não aumentou. Com relação ao efeito da temperatura, verificou-se que a capacidade de adsorção diminui com o aumento da temperatura.

O efeito da concentração inicial de amônia foi estudado nas concentrações de 100-140 mg/L a 25°C, onde verificou-se que a capacidade de adsorção aumentou com o aumento da concentração inicial (MORADI, 2013).

4 MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais que foram utilizados no trabalho experimental e a metodologia empregada para avaliar a eficiência dos adsorventes em estudo na remoção de N-amoniaco presente em solução sintética.

4.1 Adsorvente

Foram utilizados como adsorventes o carvão ativado, a parte aérea e o rizoma – raízes da *Typha* sp. (Figura 10). O carvão ativado denominado por antracito, de origem mineral foi cedido pela Corsan, com sede no município de Santa Maria/RS.

A macrófita aquática foi coletada de uma área localizada no Campus da Universidade Federal de Santa Maria, na Bacia Escola Campus (Figura 11), situada entre as coordenadas geográficas 29°43'00" de latitude Sul e 53°43'45" longitude Oeste, próximo à Biblioteca Central e aos prédios da Casa do Estudante. Nesta área observou-se resíduos sólidos descartados de forma irregular e contaminação por esgoto doméstico, o que é favorável ao desenvolvimento das macrófitas aquáticas, como mostrado na figura 12.

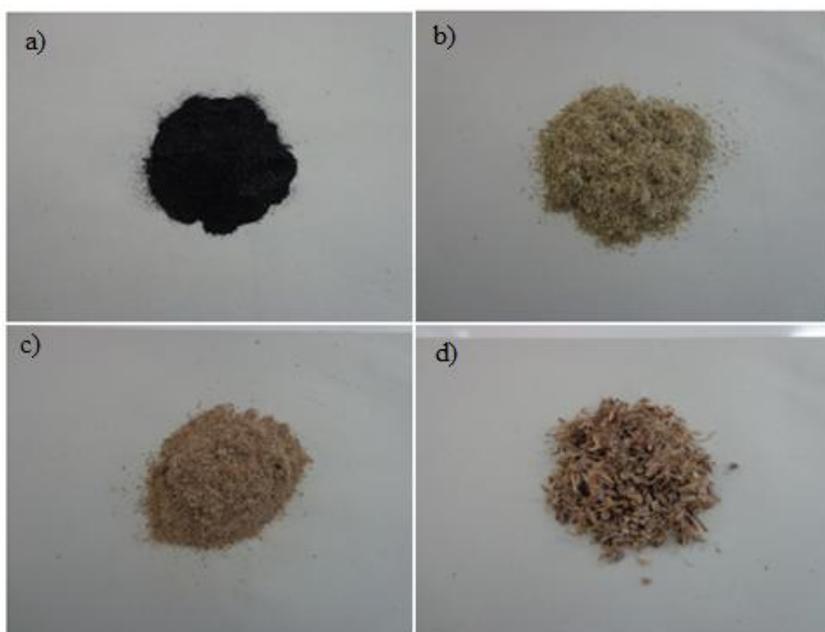


Figura 10 – Adsorventes usados nos ensaios de adsorção. a) carvão ativado; b) parte aérea da *Typha* sp.; c) e d) rizoma (raízes) da *Typha* sp.



Figura 11 – Área de coleta da macrófita.



Figura 12 – Detalhes da coleta da planta. a) vasta área de ocupação pela macrófita, com grande quantidade de indivíduos; b) plantas se desenvolvendo em meio aos resíduos sólidos; c) plantas dispostas a elevadas cargas de esgoto doméstico bruto; d) retirada manual da planta.

4.2 Reagentes

Os reagentes utilizados no experimento foram o Cloreto de amônio (NH_4Cl) – Dinâmica, Tartarato de potássio ($\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$) – Quimex, Iodeto de mercúrio II (HgI_2) – Vetec, Iodeto de potássio (KI) – Fmaia, Hidróxido de sódio (NaOH) – Dinâmica, Azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) – Vetec e água destilada.

A solução, utilizada como adsorbato, foi preparada a partir da diluição do NH_4Cl em água destilada em diferentes concentrações.

4.3 Equipamentos

Foram utilizados balança analítica – marte, série de peneiras de Tyler – Produtest, agitador magnético – microquímica, medidor de pH de bancada – Inolab, agitador de Wagner SL-97 – Solab, bomba de filtração a vácuo – Primatec, espectrofotômetro SP2000 UV – Bel, estufa de secagem – Solab, moinho de facas – Rone, membranas acetato de celulose porosidade de $0,45\ \mu\text{m}$ e diâmetro de 47 mm – Sartorius Biolab Products.

4.4 Preparo do adsorvente

4.4.1 Carvão ativado

Para a remoção das impurezas, o material foi inicialmente lavado com água, na segunda etapa foi feita a lavagem com água destilada e então foi seco em estufa a 100°C por 1 h.

4.4.2 Typha sp

Após a coleta a macrófita foi separada em duas partes: parte aérea e rizomas. A planta foi inicialmente lavada com água em abundância, com o intuito de remover impurezas e

substâncias solúveis. A lavagem foi realizada até que a água de lavagem se tornasse límpida, logo após foram lavados com água destilada (Figura 13). Na sequência, folhas e rizomas foram picados e armazenados em recipientes (Figura 14), a fim de facilitar a secagem do material que permaneceu em estufa a 70°C por 48 h.



Figura 13 – Rizomas em meio a água destilada.

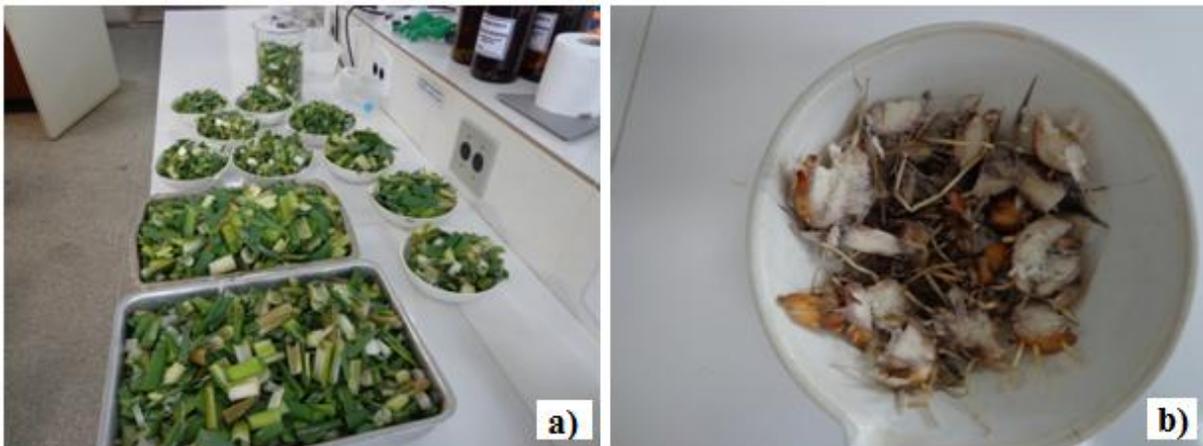


Figura 14 – Detalhes do preparo dos adsorventes. a) parte aérea picada e acondicionada para posterior secagem; b) rizomas picados.

Após a secagem, ambos os materiais foram triturados em moinho de facas (marca-RONE) (Figura 15) para a obtenção de uma granulometria inferior a 2 mm. Para a realização desta etapa foi utilizado o equipamento do laboratório do curso da Engenharia Química-UFSM.



Figura 15 – Moinho de facas.

4.5 Classificação granulométrica

Foi feita a classificação granulométrica dos materiais após a moagem na série de peneiras de Tyler. Para o carvão ativado foi utilizada a peneira de malha 35 (0,425 mm), para a folha e rizoma utilizou-se a peneira de malha 20 (0,850 mm). Após a moagem do rizoma, verificou-se um grande acúmulo de material entre a malha e as lâminas. Este material também foi utilizado como adsorvente na pesquisa após ser classificado, sendo denominado de bagaço. Com a classificação foi obtido sete diferentes tamanhos de materiais com granulometrias de 9,5; 6,35; 4,76; 2,36; 2,0; 1,18 e 0,297 mm como mostrado na figura 16. O material escolhido para a pesquisa foi o de granulometria 4,76 mm devido apresentar a maior quantidade de material retido.

Após, as amostras foram armazenadas em sacos plásticos para posterior utilização.



Figura 16 – Diferentes tamanhos de materiais obtidos com a classificação, representados em mm.

4.6 Caracterização do adsorvente

Os adsorventes foram caracterizados a partir da determinação da área superficial específica e densidade aparente. As análises foram realizadas no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) do Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental da Universidade Federal de Santa Maria – UFSM.

4.6.1 Determinação da área superficial específica

A área superficial foi determinada a partir de uma curva de calibração, concentração de azul de metileno (A.M) em função da absorbância, seguindo a metodologia de Van den Hul e Lyklema (1968), no anexo A. Para a construção da curva de calibração foi pesado 0,5 g de A.M. diluídos em 1000 mL de água destilada (solução mãe), que permaneceu em repouso no escuro por 24h. Por intermédio desta solução foram preparadas 8 soluções com diferentes concentrações (25, 50, 100, 150, 200, 300, 400 e 500 mg.L⁻¹) para volume de 250 mL, para ser feita as leituras da concentração inicial de A.M. no espectrofotômetro pela absorbância a 656 nm. Das 8 soluções foram retiradas 100 mL e adicionadas em 8 frascos de vidro contendo

0,3 g do adsorvente, os quais foram posicionados no agitador Wagner e agitados durante 1 h na posição 5 do agitador. Decorrido esse tempo os frascos ficaram em repouso no escuro por 24 h. A seguir se pode determinar a concentração final de A.M. fazendo a leitura das absorvâncias após a adsorção. A área superficial é determinada a partir do coeficiente “a” da equação da reta gerada após a remoção do corante pelo material. A metodologia para o cálculo encontra-se no anexo A.

4.6.2 Determinação da densidade aparente

A determinação da densidade aparente foi realizada seguindo a ABNT NBR 12076:1991. O material foi seco em estufa a 100°C e após encheu-se uma proveta até a marca de 10 mL (10 cm³) e pesou-se. A massa da proveta foi medida inicialmente ao experimento. O valor medido foi subtraído pela massa da proveta para se achar a massa de cada material. O fundo da proveta foi batido cuidadosamente em uma superfície com o intuito de se organizar os espaços vazios. Anotou-se o volume correspondente ao nível ocupado pelo material (mL) após a “compactação” e procedeu-se o cálculo de densidade aparente por meio da equação 16:

$$\rho_a = \frac{M_2 - M_1}{V} \quad (16)$$

Em que:

ρ_a = densidade aparente (g/mL ou g/cm³);

M1 = massa da proveta (g);

M2 = massa do material somada a massa da proveta (g);

V = volume determinado após a compactação (mL ou cm³).

4.7 Determinação da concentração de nitrogênio

Para os ensaios, foi construída uma curva de calibração, concentração de nitrogênio em função da absorvância, ilustrada na figura 17. Para a construção da curva de calibração foi utilizado 3,82 g de NH₄Cl diluídos em 1000 mL de água destilada (solução padrão). Por

intermédio da solução padrão foram retiradas 8 amostras com concentrações diferentes (2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0; 8,0; 9,0 mgL⁻¹) e diluídas em 100 mL de água destilada para fazer as leituras no espectrofotômetro pela absorbância em 400 nm. Através da curva de calibração, que seguiu o método de Nessler (VOGEL, 1981), no anexo B, foi determinada a concentração do nitrogênio nos efluentes estudados neste trabalho.

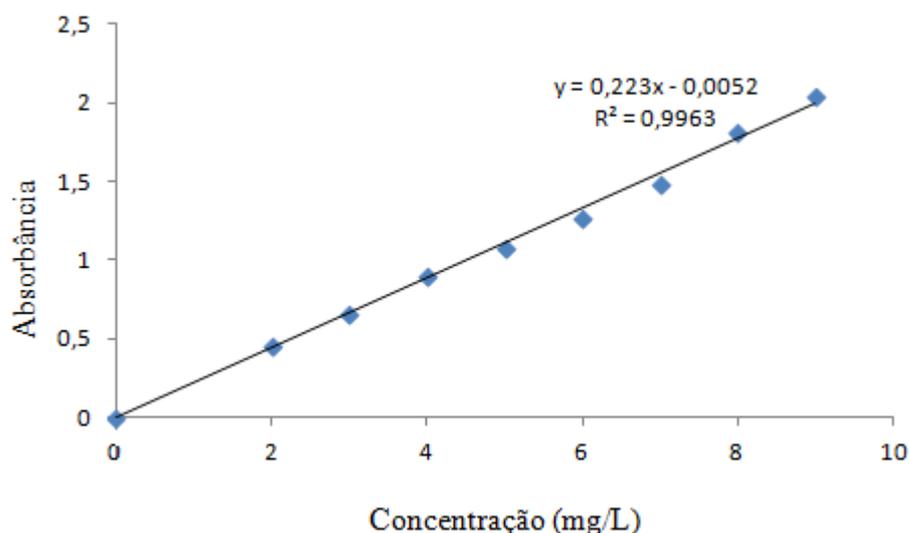


Figura 17 – Curva de calibração para a amônia em absorbância 400 nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.

4.8 Métodos

Os ensaios de adsorção foram realizados no agitador de Wagner, frascos com capacidade de 500 mL, utilizando solução contendo NH₄ na concentração desejada. Objetivou-se determinar as melhores condições de adsorção associadas às concentrações de NH₄, concentração de sólido sorvente e tempo de residência. Foram realizados ensaios de adsorção com variação da concentração de NH₄ entre 80 e 350 mg.L⁻¹; concentração de sólido sorvente de 4 e 8 g.L⁻¹ e tempo de residência de até 120 min., sob agitação com velocidade de 15 rpm, e temperatura em torno de 20±2°C.

Os adsorventes foram utilizados *in natura*, ou seja, não passaram por processo de ativação. O pH foi mantido no pH normal da solução (5,4). A concentração inicial e resultante

foi determinada por espectrofotometria em UV-VIS, em comprimento de onda de 400 nm, conforme o método de Nessler (VOGEL,1991).

Os ensaios foram todos realizados em duplicata (Figura 18). Toda a parte experimental e análises dos ensaios foram realizadas no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) da UFSM.



Figura 18 – Amostras em duplicata.

A eficiência do processo foi avaliada através de medidas comparativas de concentração de NH_4 , antes e depois da adsorção nas diferentes condições experimentais aplicadas, conforme a equação 17:

$$\text{Remoção (\%)} = \frac{C_i - C_f}{C_i} \times 100 \quad (17)$$

Onde:

C_i = concentração inicial do adsorbato (mg.L^{-1});

C_f = concentração final do adsorbato (mg.L^{-1}).

4.8.1 Estudo do efeito da variação da concentração de N-amoniacoal

Foram utilizadas diferentes concentrações do NH_4Cl : 80, 160, 250, 350 mg.L^{-1} (500 mL). Nestas, foram adicionadas uma concentração de sólido sorvente de 4 g.L^{-1} , outra de 8

g.L^{-1} , em duplicata, aplicando um tempo de residência de 120 min. Em seguida, foi filtrado com a membrana $0,45 \mu\text{m}$ de porosidade e feitas as diluições necessárias.

Posteriormente realizou-se a determinação da concentração de NH_4 em espectrofotômetro, pelo método de Nessler (VOGEL, 1981).

4.8.2 Estudo do efeito da concentração de sorvente na remoção de N-amoniacal

Nesta etapa foram utilizadas concentrações de sólidos sorvente de 4 e 8 g.L^{-1} para realização dos ensaios de adsorção em frasco de 500 mL de efluente sintético, com as concentrações de 80, 160, 250 e 350 mg.L^{-1} . Em seguida os frascos passaram para o agitador de Wagner SL-97 (Solab), onde permaneceram por 120 min. Então o efluente foi filtrado, para que pudesse ser analisado.

A Figura 19 mostra o equipamento de agitação utilizado para os ensaios com os diferentes tipos de adsorventes utilizados. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia do Meio Ambiente (LEMA) da UFSM.



Figura 19 – Agitador de Wagner.

4.8.3 Estudo da influência do tempo de contato

Para avaliar a remoção do contaminante com o tempo foram retiradas alíquotas dos frascos nos tempos de 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 min, sendo filtradas na membrana, feitas as diluições necessárias para posterior leitura no espectrofotômetro a partir do método de Nessler.

4.8.4 Isotermas de adsorção

O estudo das isotermas de adsorção foi realizado para examinar os dados de equilíbrio do processo. Foram aplicados os modelos de Langmuir e Freundlich amplamente utilizados para analisar dados relacionados a tratamentos de efluentes. A seleção do modelo de isoterma com melhor ajuste aos dados experimentais foi realizada com base no teste de determinação dos coeficientes de correlação linear (R^2). As expressões lineares dos modelos de Langmuir e Freundlich são dadas pelas Equações 11 e 14 respectivamente.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados e as discussões das análises realizadas nessa pesquisa, relativo ao processo de adsorção de amônia nos diferentes materiais. Onde se apresentam os resultados de área superficial específica, densidade aparente, efeito da variação da concentração de amônia, efeito da concentração de sorvente, influência do tempo de contato e isotermas de adsorção.

5.1 Determinação da área superficial específica

As isotermas de adsorção de azul de metileno nos diferentes materiais são apresentadas nos apêndices de A a D. O valor de área específica pode ser determinado pelas equações apresentadas no Anexo A.

Os resultados de área superficial obtidos a partir da adsorção do azul de metileno são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Área superficial específica determinada pelo método azul de metileno.

| Adsorvente | Área superficial ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) |
|----------------|---|
| Carvão ativado | 1357 |
| Folha | 8270 |
| Raiz | 6708 |
| Bagaço | 10613 |

A área superficial obtida no carvão ativado deste estudo apresentou valor de área superficial adequada, quando comparada com Metcalf e Eddy (2004) que cita para carvão ativado granular com diâmetro de 0,1 a 2,36 mm uma área de 700 a 1300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Conforme a literatura, a área superficial específica do adsorvente aumenta com a diminuição da granulometria. Neste estudo, a maior área superficial encontrada foi para o

bagaco, que possui granulometria maior (4,76 mm) do que a granulometria do carvão ativado (0,425 mm), que apresentou menor área superficial. Folha e raiz com granulometrias de 0,850 mm também obtiveram área específica maior do que o carvão ativado. No entanto, apesar da planta apresentar a maior área específica, apresentou baixa capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal, o que pode estar relacionado aos sítios ativos com menor afinidade para a amônia.

Os valores elevados de área superficial para este método podem ser explicados devido ao fato de que a adsorção em fase líquida (A.M.) produz valores de área específica maiores do que em fase gasosa (N_2), porque em solução aquosa, as partículas incham e os poros abrem-se, permitindo a difusão das moléculas de A.M. para camadas internas, inacessíveis em condições secas (VILAR, 2006). Resultados semelhantes foram detectados por Rubin et al (2005), determinando a área específica da alga *Sargassum muticum*, obtendo um valor de $A_{sp} = 400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ pelo método de A.M., muito superior ao determinado pelo método B.E.T. ($A_{sp} = 2,86 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

5.2 Determinação da densidade aparente

Os resultados encontrados para densidade aparente para os quatro materiais estudados encontram-se na tabela 7.

Tabela 7 – Densidade aparente para os diferentes materiais.

| Adsorvente | Densidade aparente (g/cm^3) |
|----------------|---|
| Carvão ativado | 0,885 |
| Folha | 0,15 |
| Raiz | 0,27 |
| Bagaco | 0,24 |

Com base nos resultados, o valor da densidade encontrado para o carvão ativado foi maior que o valor encontrado para os outros materiais. Logo, verificou-se que pelo fato da

compactação do carvão ser maior que a compactação dos outros materiais, houve redução do volume de carvão ocupado na proveta e, conseqüentemente, aumento da densidade aparente. Segundo Metcalf e Eddy (2004), a densidade aparente encontra-se 0,4 a 0,5 g/cm³ para carvão ativado com diâmetro de 0,1 a 2,36 mm. Resultado semelhante foi encontrado por Rodrigues et al (2006), determinando a densidade de carvão ativado, obtendo um valor de 0,81 g/cm³.

5.3 Estudo do efeito da variação da concentração de N-amoniaco

Foram realizados ensaios de adsorção utilizando carvão ativado, folha, raiz e bagaço da Taboa para as quantidades de 4 e 8 g.L⁻¹ nas concentrações de 80, 160, 250 e 350 mg.L⁻¹ de amônia na temperatura de 20°C. Os resultados obtidos para os diferentes materiais podem ser observados nos apêndices de E a L.

Na tabela 8 estão expressos os resultados obtidos em percentagem de remoção de amônia.

Tabela 8 – Percentagem de remoção de amônia para os diferentes materiais estudados nas variadas concentrações.

| Material | Massa (g/L) | Remoção (%) | | | |
|----------|-------------|-------------|----------|----------|----------|
| | | 80 mg/L | 160 mg/L | 250 mg/L | 350 mg/L |
| Carvão | 4 | 9 | 7 | 7 | 11 |
| | 8 | 14 | 11 | 10 | 8 |
| Folha | 4 | - | - | 9 | 6 |
| | 8 | - | - | 2 | 4 |
| Raiz | 4 | - | - | 4 | 5 |
| | 8 | - | - | - | 2 |
| Bagaço | 4 | - | - | - | 6 |
| | 8 | - | - | 3 | 3 |

Analisando os resultados encontrados de adsorção para a folha, raiz e bagaço, observou-se que estes não apresentaram remoção de amônia nas menores concentrações de 80

e 160 mg/L, apresentando resultados positivos nas concentrações de 250 e 350 mg/L. As melhores reduções foram obtidas na maior concentração, ou seja, 350 mg/L que apresentou remoção média de 6% para os materiais.

A partir dos dados gerados para a adsorção do carvão ativado, observou-se que este apresenta uma baixa variação na porcentagem de remoção nas diferentes concentrações de amônia estudadas, sendo que com a massa de 8 g/L, a mais alta remoção se verificou para a concentração inicial de 80 mg/L.

Ghauri et al (2012), usando as concentrações de 320, 450, 550 e 600 ppm para a adsorção de amônia em carvão ativado na temperatura de 200°C, encontrou melhor remoção na concentração de 450 mg/L. Contudo o processo de adsorção é altamente dependente da concentração inicial de amonia porque, quando se tem uma concentração mais baixa, então a razão entre a concentração inicial de amonia para a área superficial disponível (concentração/área superficial) é baixa e, subseqüentemente, a adsorção da fração de amonia aumenta. No entanto, em concentração mais elevada a disponibilidade de locais ativos para adsorção torna-se menor e, portanto, a porcentagem de remoção diminui.

Long et al (2008), usando as concentrações de 0,01 mol/L, 0,02 mol/L, 0,05 mol/L e 0,10 mol/L na adsorção de amônia em carvão ativado encontraram maior eficiência na concentração mais elevada (0,10 mol/L).

Na figura 20 pode-se observar a quantidade adsorvida do adsorbato pelo carvão ativado com a variação da concentração da solução.

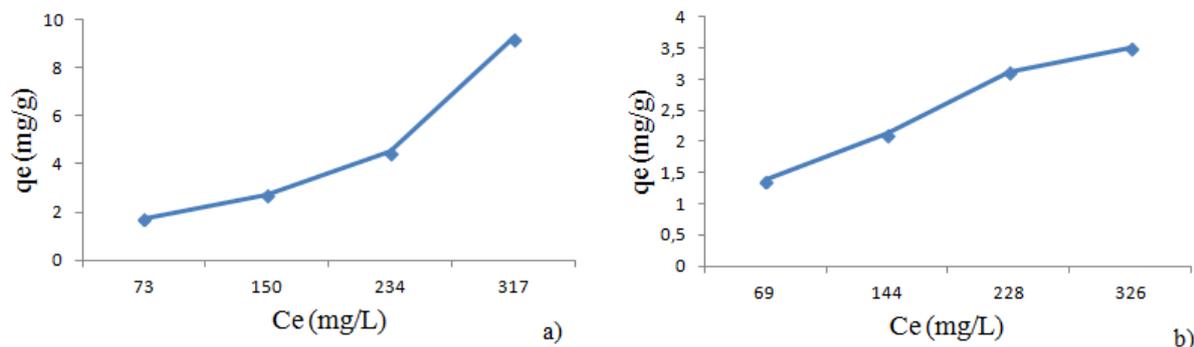


Figura 20 – Quantidade adsorvida de amônia em função da variação da concentração. a) massa de 4 g/L de carvão ativado, b) massa de 8 g/L de carvão ativado. Tempo de 120 min.

A partir da figura 20 pode-se dizer que a quantidade adsorvida é maior com o aumento da concentração da solução. Nota-se que utilizando massa de carvão ativado de 4 g/L, a quantidade adsorvida variou de 1,7 mg/g para 9,2 mg/g para as concentrações finais de 73 e 317 mg/L. E utilizando massa de carvão ativado de 8 g/L, a quantidade adsorvida variou de 1,4 mg/g para 3,5 mg/g para as concentrações finais de 69 e 326 mg/L. Estes resultados são semelhantes aos encontrados por Long et al (2008) que encontraram valores de massa removida de 3,92; 5,33; 8,18 e 12,96 mg/g para as concentrações de 0,01; 0,02; 0,05; 0,10 mol.L⁻¹, respectivamente.

Devido a isto uma primeira explicação é que o impulso da transferência de massa entre o líquido e a superfície do carvão aumenta com a concentração inicial de amônia na solução aquosa. Em segundo, a difusividade de amônia aumenta com a sua concentração. Em terceiro, a amônia na superfície do carvão ativado em equilíbrio com a amônia na solução pode aumentar com a sua concentração na solução (LONG et al, 2008).

Nas figuras de 21 a 24 estão apresentados os resultados da variação da concentração final de amônia com o tempo de contato para as concentrações de 80, 160, 250 e 350 mg/L nos diferentes adsorventes testados nas massas de 4 e 8 g/L.

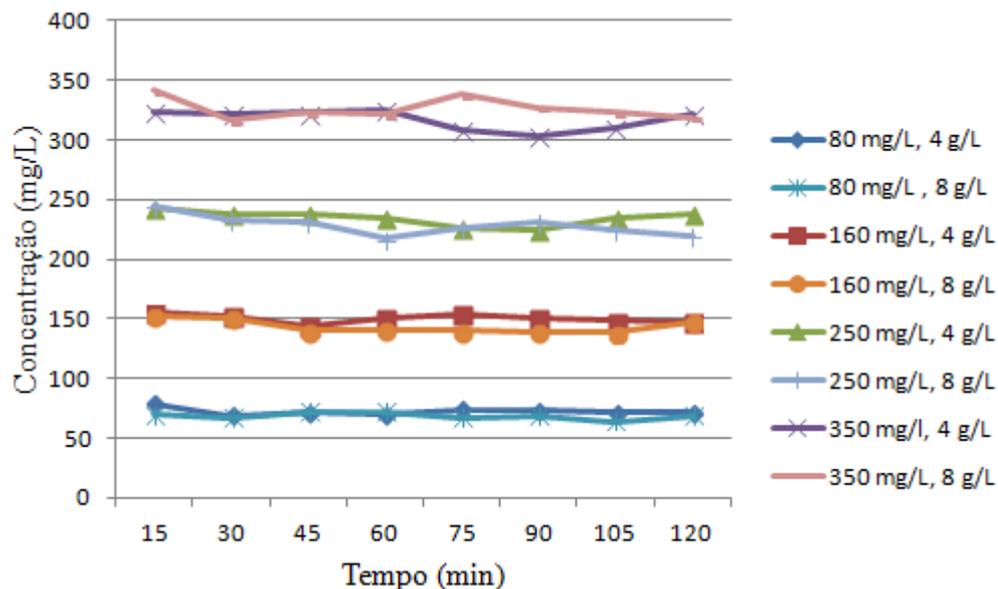


Figura 21 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para o carvão ativado nas duas massas de adsorvente.

A partir da figura 21 pode-se notar que o carvão ativado apresentou remoção em todas as concentrações estudadas, sendo melhores na massa de 8 g/L. Analisando a concentração final de amônia em relação ao tempo de contato, observou-se que houve pouca variação da concentração. Tal fato pode estar relacionado ao processo de sorção e dessorção, devido a diminuição da concentração da amônia na solução seguida do seu aumento.

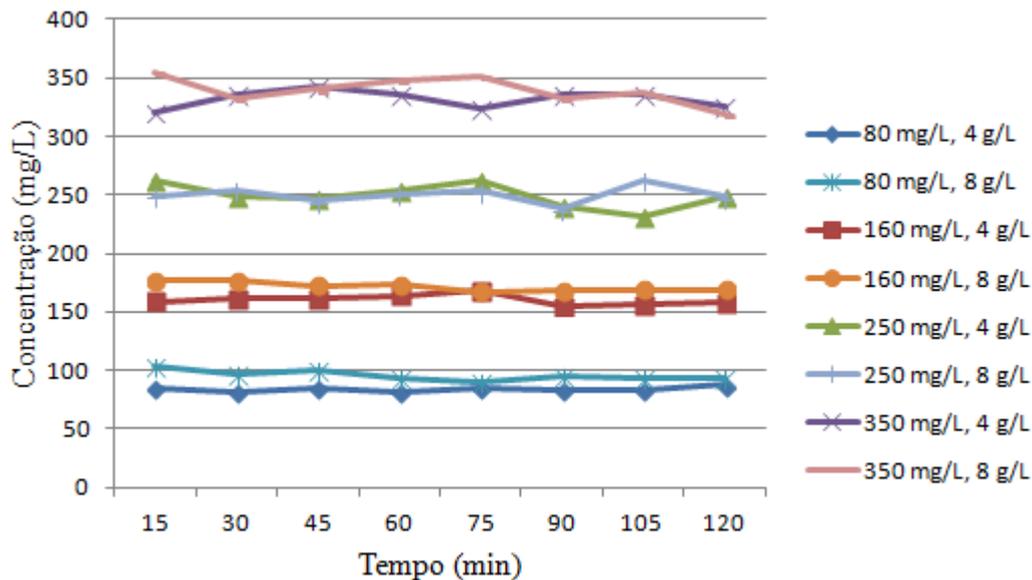


Figura 22 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para a folha nas duas massas de adsorvente.

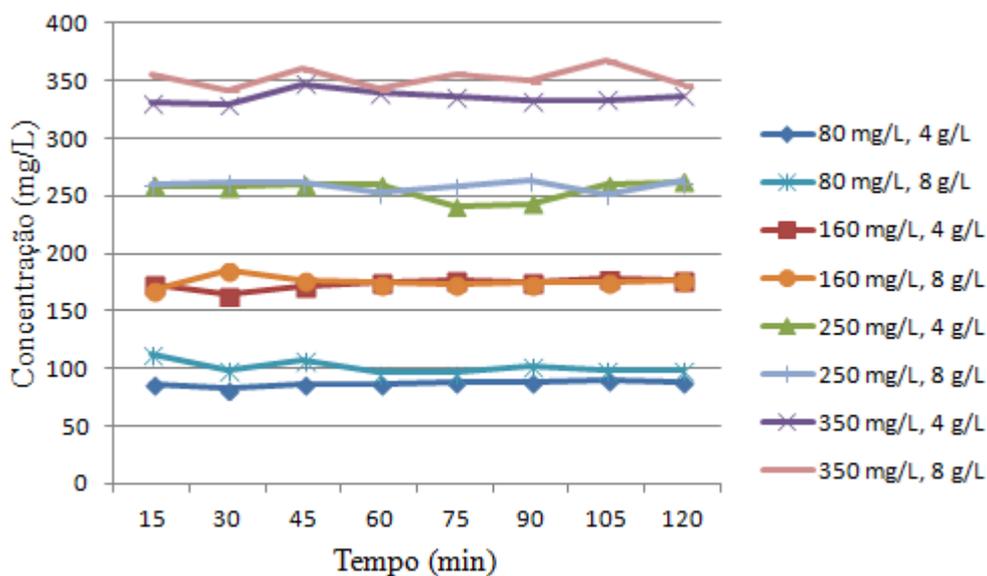


Figura 23 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para a raiz nas duas massas de adsorvente.

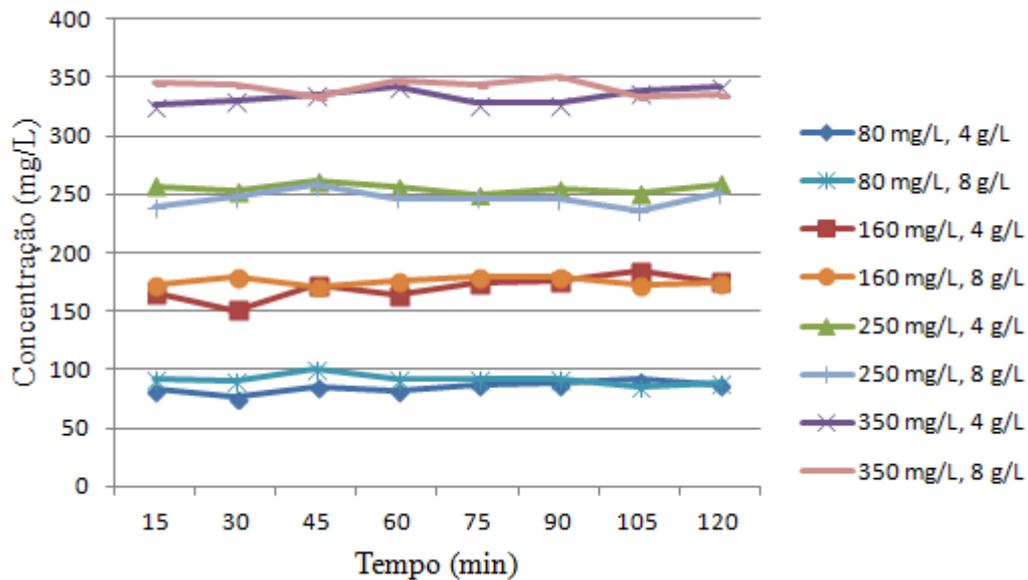


Figura 24 – Variação da concentração de amônia com o tempo de contato para o bagaço nas duas massas de adsorvente.

Analisando os resultados encontrados nas figuras 22, 23 e 24 referentes a planta, verifica-se que há remoção de amônia pelos materiais nas concentrações de 250 e 350 mg/L, sendo melhores na massa de 4 g/L. Analisando a concentração final de amônia em relação ao tempo de contato, observou-se que houve pouca variação da concentração. Tal fato pode estar relacionado ao processo de sorção e desorção, devido a diminuição da concentração da amônia na solução seguida do seu aumento.

Analisando os resultados encontrados para as concentrações de 80 e 160 mg/L, observa-se que não houve remoção e, sim aumento da concentração final da solução, sendo maior para a massa de 8 g/L onde havia maior quantidade de adsorvente. Uma hipótese para esses resultados é devido ao fato dos materiais terem liberado amônia na solução, por serem não inertes, e apresentar essa substância na sua estrutura, pois, é oriunda do ambiente onde essa planta se desenvolveu.

Foi realizado um teste em branco, colocando-se 2g da folha em contato com a água destilada (500 mL) sob agitação no agitador de Wagner para verificar se estava ocorrendo liberação de amônia pela planta. Os resultados encontrados com a cinética da folha estão apresentados na tabela 9, onde se nota que foram obtidos resultados positivos de liberação de amônia, numa média de 16 mg/L. Com isto justifica-se a hipótese sugerida anteriormente, de que a planta estaria liberando essa substância na solução.

Tabela 9 – Teste em branco com a folha em água destilada para análise de amônia.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|---------------------------|-------------|----|----|----|----|----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| Folha | Concentração final (mg/L) | 17 | 15 | 16 | 17 | 15 | 17 | 16 | 15 |

5.4 Estudo do efeito da concentração de sorvente

Para este ensaio foram utilizadas massas de 4 e 8 g/L de material adsorvente em diferentes concentrações (80, 160, 250 e 350 mg/L). Os resultados obtidos para os diferentes materiais podem ser observados nos apêndices de E a L.

Na figura 25 pode-se observar o comparativo da quantidade de material adsorvido nas duas massas utilizadas no processo de adsorção para a concentração de 350 mg/L, onde apresentaram melhores resultados de remoção.

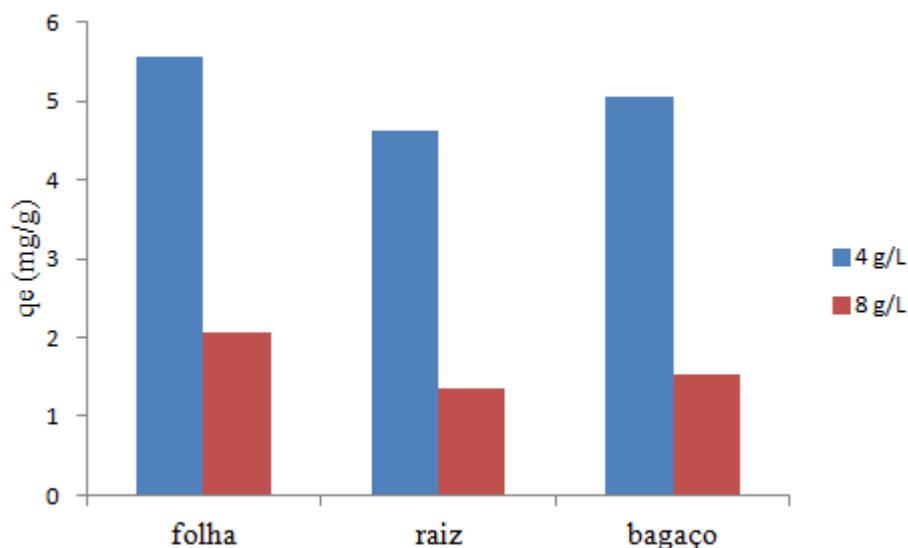


Figura 25 – Comparativo da quantidade adsorvida nas duas massas utilizadas nos processos de adsorção para a concentração de 350 mg/L.

Os ensaios realizados demonstraram que houve diferença nos resultados com o aumento da massa de material adsorvente para uma solução com a mesma concentração inicial de 350 mg/L. Analisando a planta nota-se que a parte aérea (folha) demonstrou que possui melhor capacidade de adsorção para 4 g/L de material utilizado. Embora se esperasse que a capacidade de adsorção aumentasse com o aumento da quantidade de adsorvente, devido ao aumento da quantidade de sítios ativos disponíveis, a formação de aglomerados de adsorvente, para concentrações de adsorventes elevadas, resulta numa diminuição da área superficial e da quantidade de sítios ativos.

Na figura 26 pode-se observar o comparativo da quantidade de material adsorvido nas duas massas utilizadas de carvão ativado no processo de adsorção para as diferentes concentrações.

Nesta figura observa-se que a quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente diminuiu com o aumento da concentração do adsorvente, tendo em vista a redução da razão adsorbato/adsorvente. Resultados são coerentes com Long et al (2008) que usou massa de carvão de 10 a 40 g/L tendo melhores resultados na quantidade de 10 g/L.

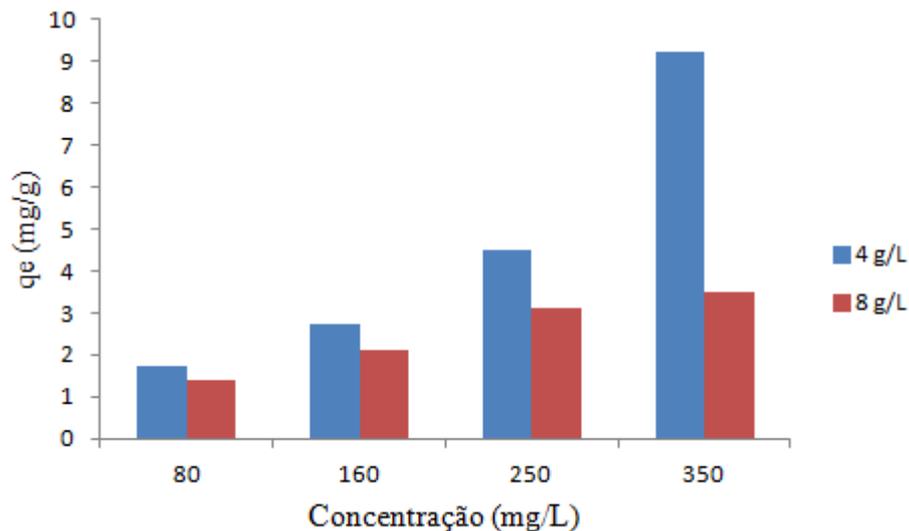


Figura 26 – Comparativo da quantidade adsorvida nas duas massas utilizadas nos processos de adsorção para o carvão ativado nas diferentes concentrações.

Na figura 27 pode-se observar o comparativo da remoção do adsorbato nas duas massas utilizadas para o carvão ativado no processo de adsorção para as concentrações de 80, 160 e 250 mg/L.

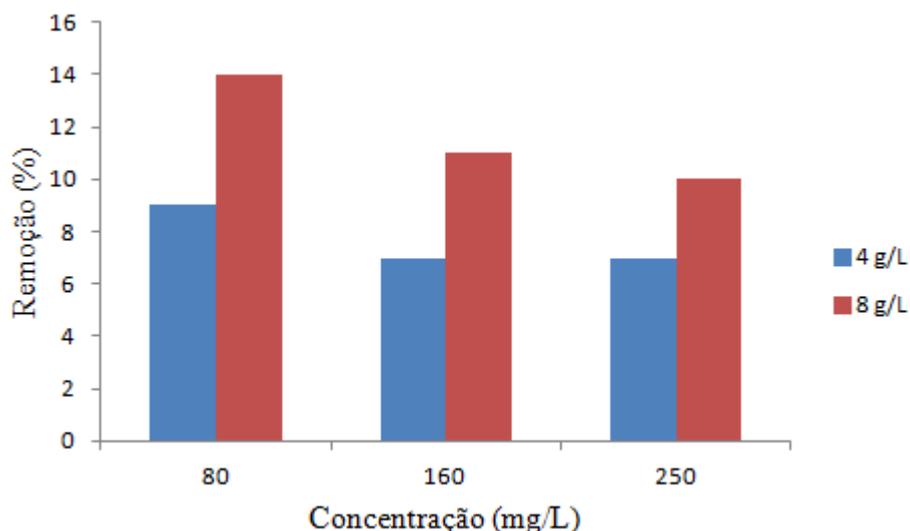


Figura 27 – Comparativo da percentagem de remoção de amônia no carvão ativado para as massas de 4 e 8 g/L.

Pode ser visto a partir dos resultados expressos na figura 27, que a remoção de amônia é maior com o aumento da quantidade de adsorvente. Resultados semelhantes foram encontrados por Ghauri (2012) usando doses de 0,5 a 2,0 g de carvão ativado em 250 mL de solução, onde removeu 42% para 0,5 g de material na temperatura de 50°C, e removeu aproximadamente 60% para 2g do adsorvente. Isso pode ser atribuído pelo aumento da área superficial resultante do aumento da massa de carvão ativado, e conseqüente aumento do número de sítios ativos de adsorção.

5.5 Estudo da influência do tempo de contato

Foi avaliada a remoção do poluente com o tempo de 15, 30, 45, 60, 75, 90, 105 e 120 min para os diferentes materiais nas concentrações de 80, 160, 250 e 350 mg/L, temperatura em torno de 20°C e pH 5,4.

Na figura 28 observa-se a remoção de amônia no carvão ativado para a massa de 4 g/L nas diferentes concentrações.

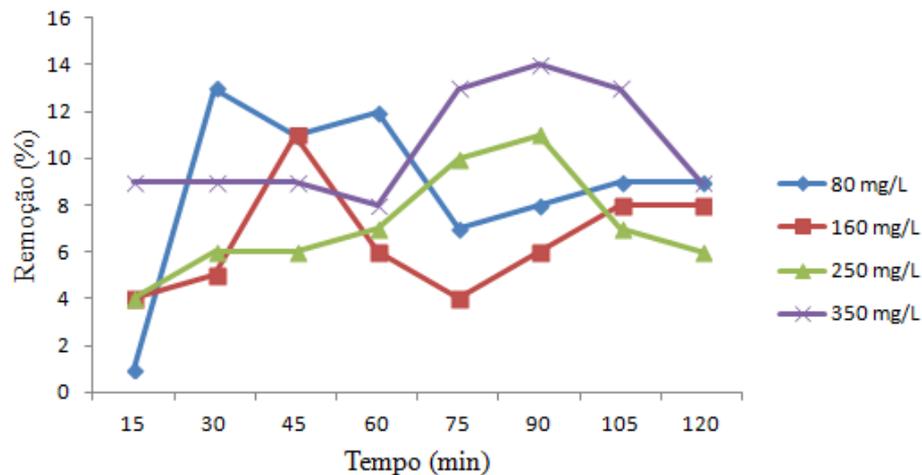


Figura 28 – Remoção de amônia com o tempo de contato para o carvão ativado (4 g/L) nas diferentes concentrações.

Analisando as remoções de amônia pelo carvão ativado, na concentração de 80 mg/L, teve-se uma melhor remoção no tempo de 30 min, onde se removeu 13 %. Para a concentração de 160 mg/L a melhor remoção foi no tempo de 45 min, removendo 11 %. Na concentração de 250 mg/L se teve uma remoção de 11% no tempo de 90 min e analisando a concentração de 350 mg/L, nota-se que a melhor remoção foi no tempo de 90 min onde removeu 14 % da amônia.

Na figura 29 encontra-se a remoção de amônia na folha, raiz e bagaço para a massa de 4 g/L na concentração de 350 mg/L, devido ao fato destes materiais não apresentarem remoção nas demais concentrações estudadas.

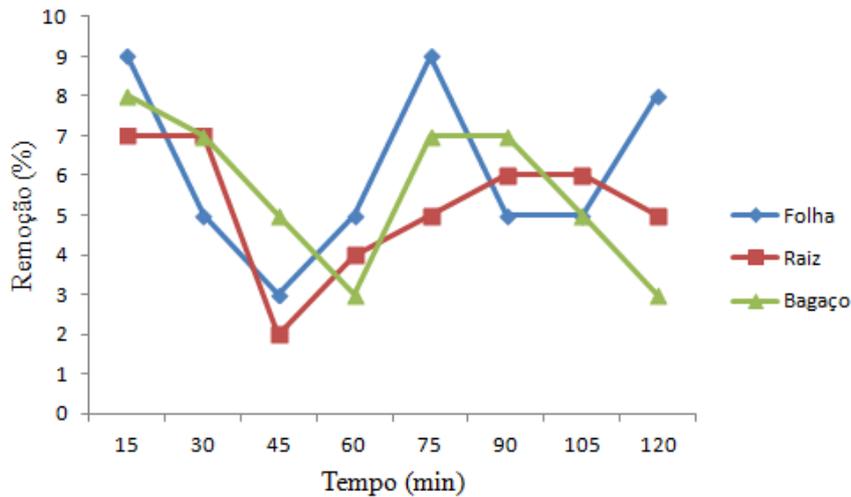


Figura 29 – Remoção de amônia com o tempo para a folha, raiz e bagaço (4 g/L) na concentração de 350 mg/L.

Observando a curva de remoção obtida na folha, esta apresentou melhores resultados nos tempos de 15 e 75 min removendo 9 %. Para a raiz a melhor remoção foi nos primeiros 15 e 30 min da cinética onde removeu 7%, e para o bagaço a melhor remoção ocorreu em 15 min, onde se teve 8%.

Comparando-se a folha, a raiz e o bagaço, as reduções foram de 6, 5 e 6% respectivamente para a concentração de 350 mg/L. Sendo assim comparando-se os três materiais no processo de adsorção, não houve uma diferença significativa de remoção entre estes.

Na figura 30 demonstra-se a remoção de amônia no carvão ativado para a massa de 8 g/L nas diferentes concentrações.

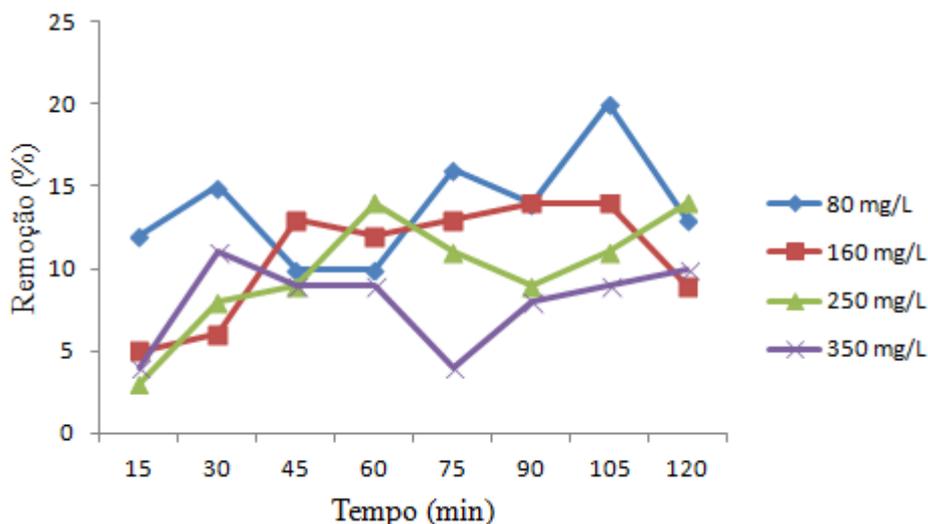


Figura 30 – Remoção de amônia com o tempo para o carvão ativado (8 g/L) nas diferentes concentrações.

Analisando as remoções de amônia pelo carvão ativado, na concentração de 80 mg/L, obteve-se uma melhor remoção no tempo de 105 min, observando-se uma remoção de 20 %. Para a concentração de 160 mg/L a melhor remoção foi em 90 e 105 min, removendo 14 %. Na concentração de 250 mg/L se teve uma remoção de 14% nos tempos de 60 e 120 min e analisando a concentração de 350 mg/L, nota-se que a melhor remoção foi no tempo de 30 min onde removeu 11 % da amônia.

No geral, observando as remoções para as concentrações de 80, 160, 250 e 350 mg/L, foram obtidas reduções de 14, 11, 10 e 8%, respectivamente, podendo dizer que o carvão ativado apresentou melhor remoção de amônia para a menor concentração, ou seja, de 80 mg/L.

Nas figuras 31 e 32 observa-se a remoção de amônia na folha e no bagaço para a massa de 8 g/L nas concentrações de 250 e 350 mg/L, devido ao fato destes materiais não apresentarem remoção nas demais concentrações estudadas.

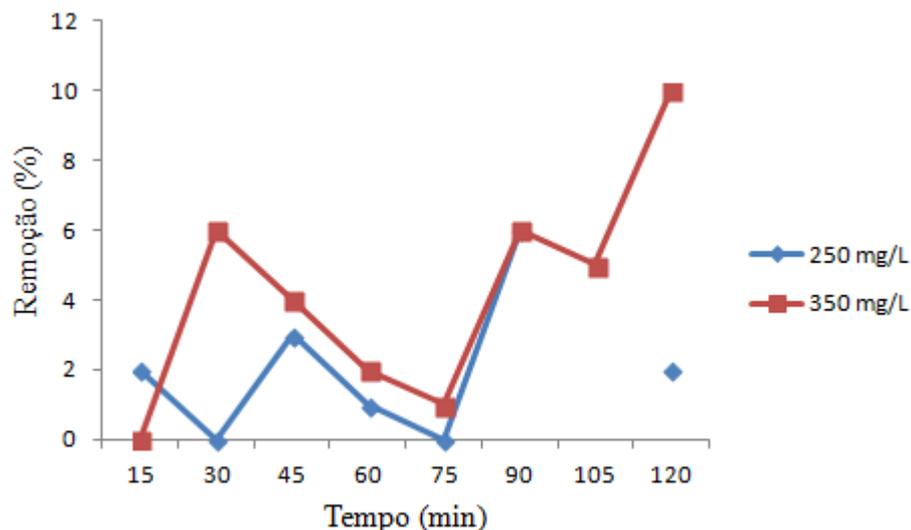


Figura 31 – Remoção de amônia na folha (8 g/L) nas concentrações de 250 e 350 mg/L.

Analisando a remoção de amônia pela folha, nota-se que para a concentração de 250 mg/L a melhor redução foi de 6% no tempo de 90 min e para a concentração de 350 mg/L se teve uma redução de 10% no tempo de 120 min. Para as concentrações de 250 e 350 mg/L as percentagens de remoção observadas foram de 2 e 4% respectivamente, indicando que houve melhor remoção na concentração de 350 mg/L.

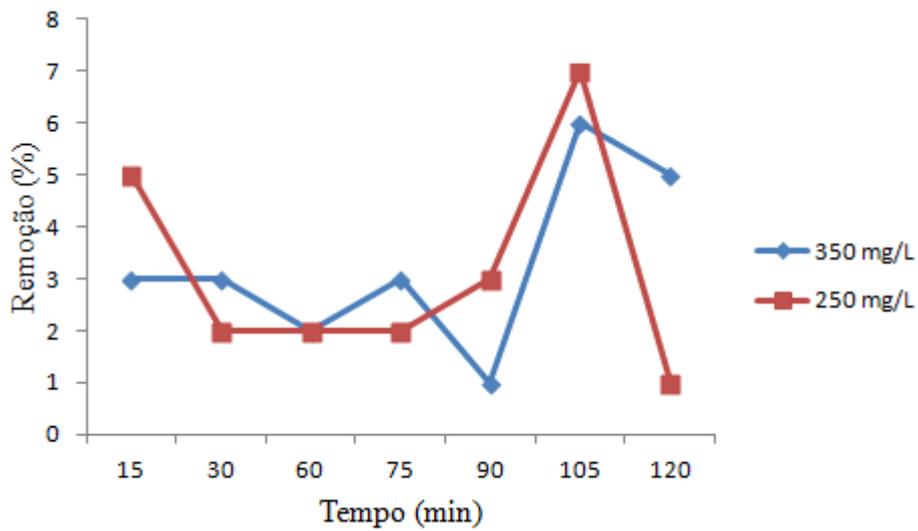


Figura 32 – Remoção de amônia no bagaço (8 g/L) para as concentrações de 250 e 350 mg/L.

Para a concentração de 250 mg/L se teve uma remoção de 7% no tempo de 105 min e para a concentração de 350 mg/L se teve uma remoção de 6% no tempo de 105 min. Analisando as remoções para 250 e 350 mg/L a percentagem de remoção foi de 3% para ambas as concentrações.

Na figura 33 encontra-se a remoção de amônia na raiz para a massa de 8 g/L na concentração de 350 mg/L, devido ao fato deste material não apresentar remoção nas demais concentrações estudadas.

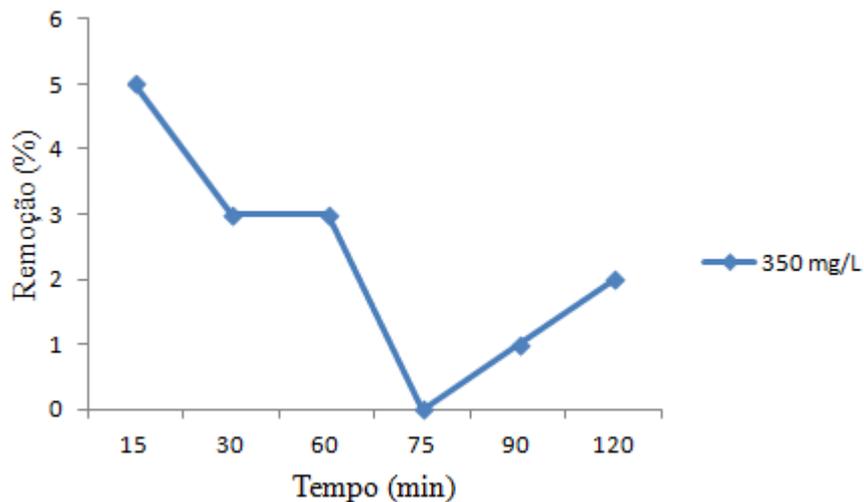


Figura 33 – Remoção de amônia na raiz (8 g/L) para a concentração de 350 mg/L.

Na figura 33 de adsorção de amônia na raiz pode-se notar que a melhor remoção foi de 5% nos primeiros 15 min da cinética, observando-se uma percentagem média de remoção de 2% para a concentração de 350 mg/L.

A tabela 10 apresenta um resumo da cinética de adsorção de amônia nos diferentes materiais para as variadas concentrações com temperatura em torno de 20°C.

A partir da tabela 10, pode-se notar que as remoções mais elevadas foram encontradas utilizando carvão ativado. Tendo uma remoção mais satisfatória dobrando a quantidade de adsorvente, obtendo-se uma percentagem de 20%. Comparando-se a folha, raiz e bagaço nota-se que as remoções mais elevadas foram encontradas com a utilização da folha, com quantidade de massa de 8 g/L, obtendo-se remoção de 10%.

Como mencionado anteriormente as melhores remoções ocorreram com a maior concentração (350 mg/L). Em relação ao tempo de contato, para o carvão ativado e para a folha as melhores remoções ocorreram com o decorrer do aumento do tempo, já para a raiz e o bagaço as melhores remoções foram no início da cinética.

Tabela 10 – Resumo da cinética de remoção de nitrogênio amoniacal pelos diferentes materiais.

| Adsorvente | Massa (g/L) | Concentração (mg/L) | Maior remoção (%) | Tempo de contato (min) |
|----------------|-------------|---------------------|-------------------|------------------------|
| Carvão ativado | 4 | 350 | 14 | 90 |
| | 8 | 80 | 20 | 105 |
| Folha | 4 | 350 | 9 | 75 |
| | 8 | 350 | 10 | 120 |
| Raiz | 4 | 350 | 7 | 15 |
| | 8 | 350 | 5 | 15 |
| Bagaço | 4 | 350 | 8 | 15 |
| | 8 | 350 | 6 | 45 |

Os resultados encontrados para a temperatura de 20°C são semelhantes aos encontrados por Ghauri et al (2012), usando carvão de madeira para avaliar a adsorção da amônia nas temperaturas de 50, 100, 150 e 200°C com massa variando de 0,5 a 2,0 g em 250 ml do adsorbato com tempo de contato entre 30 e 120 min, encontraram que a adsorção aumentou com o aumento do tempo de contato e gradualmente atingiu o equilíbrio. A eficiência foi bastante elevada na temperatura de 200°C atingindo 98,1% de remoção com

tempo de contato de 90 min. Com o tempo de contato de 30 min a eficiência de remoção não foi significativa, porém se teve uma boa remoção. Na temperatura de 50°C a eficiência de remoção ficou próxima de 50% com tempo de contato de 90 min, e com o tempo de 30 min a eficiência de remoção ficou próxima a 25%. Para a temperatura de 20°C a eficiência foi de aproximadamente 20% no tempo de 30 min e de aproximadamente 35% no tempo de 90 min. Portanto a eficiência de remoção é menor conforme a redução da temperatura e melhora com o decorrer do aumento do tempo de contato.

Ghuri et al (2012), evidenciaram que a adsorção ocorre em duas fases distintas, uma relativamente rápida seguida de uma mais lenta. Na fase rápida a taxa de adsorção é elevada, particularmente na temperatura mais elevada (200°C). Alta percentagem e taxa de adsorção pode ser explicada pela elevada área superficial e pelos sítios ativos. No entanto sítios ativos diminuíram gradualmente, a velocidade de reação torna-se mais lenta e atinge o equilíbrio quando a área superficial torna-se quase saturada.

5.6 Isotermas de adsorção

Para uma melhor avaliação dos dados gerados foi necessário aumentar o número de concentrações do adsorbato (duas) no processo de adsorção usando o carvão ativado, pois foi o que apresentou melhores resultados. As concentrações testadas foram de 30 e 450 mg/L para as massas de 4 e 8 g/L, onde os resultados estão apresentados no Apêndice M.

A tabela 11 mostra os valores obtidos nos ensaios de isotermas para a elaboração das curvas de linearização no modelo de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado.

Tabela 11 – Parâmetros para elaboração das isotermas de Langmuir e Freundlich pela forma linear.

| volume L | massa g | ci mg/L | ce mg/L | ci-ce | x/m=qe mg/g | ce/(x/m) | log x/m | log ce |
|-------------|------------|------------|------------|-------|----------------|----------|---------|--------|
| 0,5 | 2 | 30 | 28 | 2 | 0,5 | 56,00 | -0,30 | 1,45 |
| 0,5 | 2 | 80 | 73 | 7 | 1,75 | 41,71 | 0,24 | 1,86 |
| 0,5 | 2 | 161 | 150 | 11 | 2,75 | 54,55 | 0,44 | 2,18 |
| 0,5 | 2 | 252 | 234 | 18 | 4,5 | 52,00 | 0,65 | 2,37 |
| 0,5 | 2 | 354 | 317 | 37 | 9,25 | 34,27 | 0,97 | 2,50 |
| 0,5 | 2 | 454 | 437 | 17 | 4,25 | 102,82 | 0,63 | 2,64 |

As figuras 34 e 35 mostram as isotermas de adsorção e o ajuste das mesmas com os modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado na massa de 4 g/L.

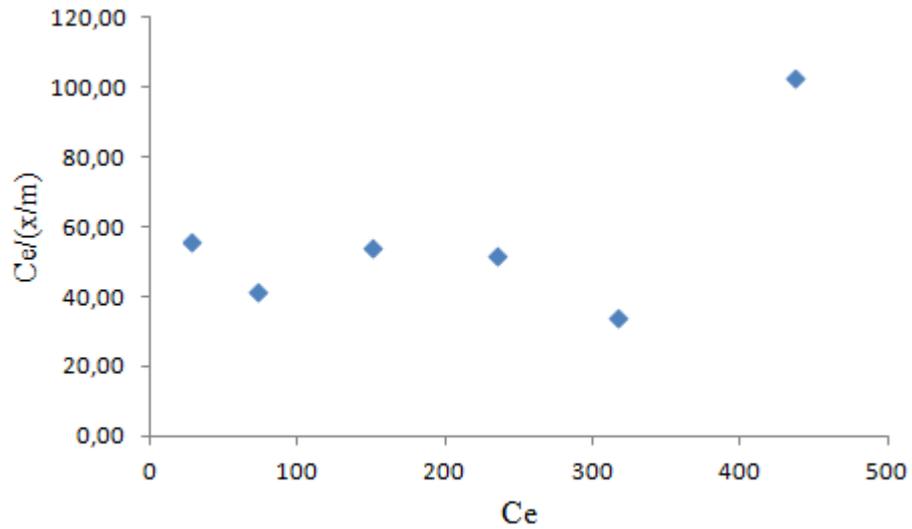


Figura 34 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Langmuir.

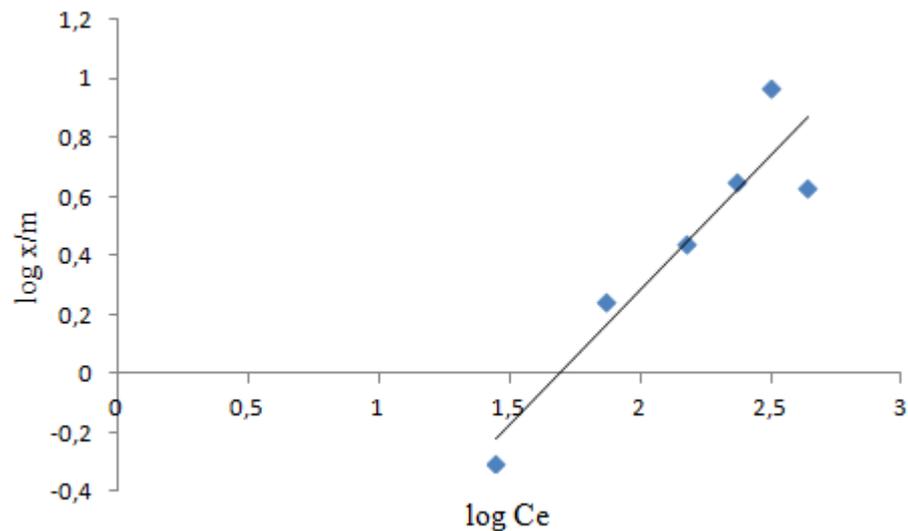


Figura 35 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Freundlich, $r^2 = 0,8702$.

Analisando as figuras nos modelos de Langmuir e Freundlich para massa de carvão de 4 g/L pode se dizer que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou, devido ao

coeficiente de correlação R^2 superior a 87,02%. O modelo curvilíneo gerado no modelo de Langmuir não é adequado para a forma linearizada.

A tabela 12 mostra os valores obtidos nos ensaios de isotermas para a elaboração das curvas de linearização no modelo de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado.

Tabela 12 – Parâmetros para elaboração das isotermas de Langmuir e Freundlich pela forma linear.

| volume L | massa g | c_i mg/L | C_e mg/L | $c_i - c_e$ | $x/m = q_e$ mg/g | $c_e / (x/m)$ | $\log x/m$ | $\log c_e$ |
|-------------|------------|---------------|---------------|-------------|---------------------|---------------|------------|------------|
| 0,5 | 4 | 30 | 27 | 3 | 0,375 | 72,00 | -0,42 | 1,43 |
| 0,5 | 4 | 80 | 69 | 11 | 1,375 | 50,18 | 0,14 | 1,84 |
| 0,5 | 4 | 161 | 144 | 17 | 2,125 | 67,76 | 0,33 | 2,16 |
| 0,5 | 4 | 253 | 228 | 25 | 3,125 | 72,96 | 0,49 | 2,36 |
| 0,5 | 4 | 354 | 326 | 28 | 3,5 | 93,14 | 0,54 | 2,51 |
| 0,5 | 4 | 454 | 431 | 23 | 2,875 | 149,91 | 0,46 | 2,63 |

As figuras 36 e 37 mostram as isotermas de adsorção e o ajuste das mesmas com os modelos de Langmuir e Freundlich para o carvão ativado na massa de 8 g/L.

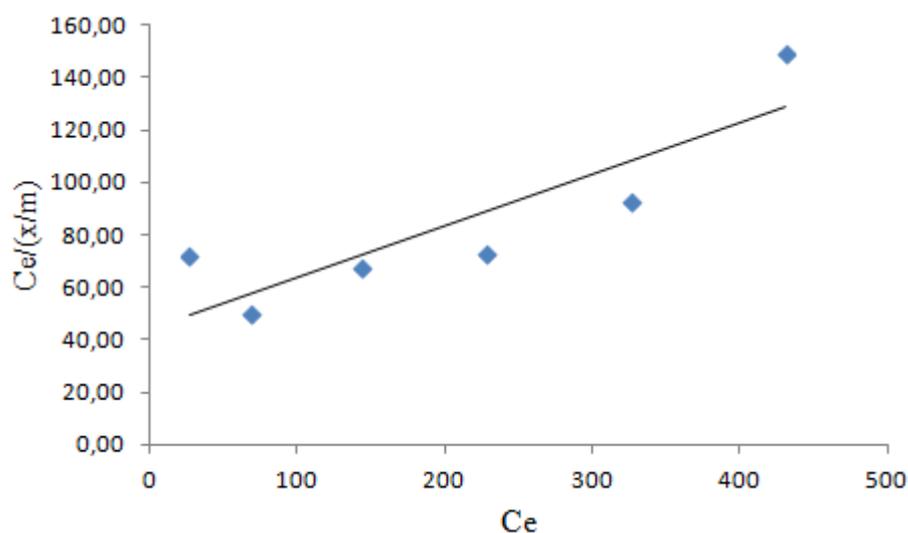


Figura 36 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Langmuir, $r^2 = 0,7519$.

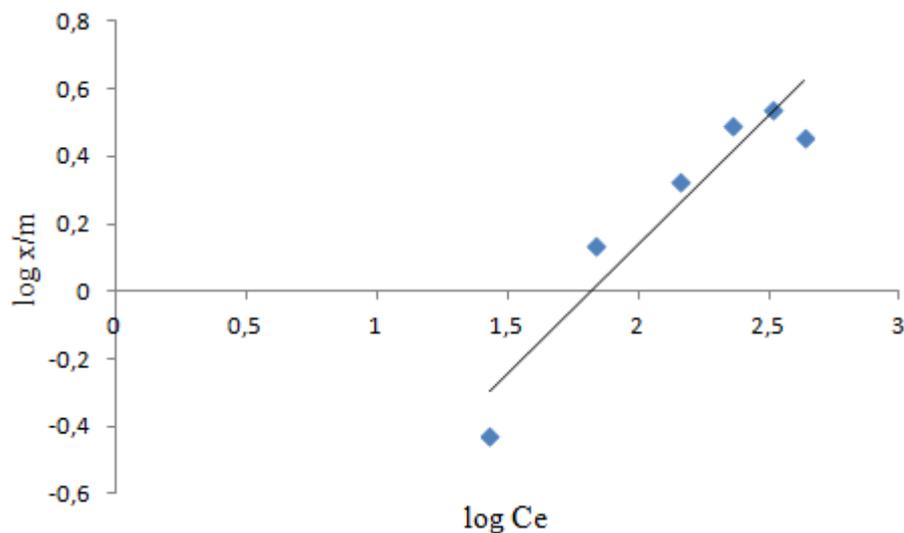


Figura 37 – Isoterma de adsorção para o carvão ativado no modelo de Freundlich, $r^2 = 0,8936$.

Analisando as figuras nos modelos de Langmuir e Freundlich para massa de carvão de 8 g/L pode se dizer que o modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou, devido ao coeficiente de correlação R^2 superior a 89,36%.

O comportamento das isotermas com relação à concentração de amônia na fase líquida apresenta uma correlação positiva entre a capacidade de adsorção e a concentração de amônia. Esta correlação positiva também foi encontrada em trabalhos anteriores utilizando carvão ativado como em Ghauri (2012) que usando efluente sintético encontrou que o modelo de Freundlich apresentou coeficiente de correlação ($R^2 = 0,9992$) mais elevado comparado ao modelo de Langmuir, e em Higarashi et al (2008) utilizando zeólita natural na remoção de amônia, encontrou melhor coeficiente de correlação no modelo de Freundlich.

As isotermas para os demais materiais não puderam ser geradas devido ao fato que, nas concentrações mais baixas (80 e 160 mg/L) estudadas, os adsorventes não apresentaram eficiência na remoção de amônia.

6 CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos, observou-se que a folha, raiz e bagaço não apresentaram remoção de amônia nas menores concentrações (80 e 160 mg/L) e, sim aumento da concentração final da solução, sendo maior para a massa de 8 g/L. Resultados positivos foram encontrados nas concentrações de 250 e 350 mg/L, onde as melhores reduções foram obtidas na maior concentração, ou seja, 350 mg/L que apresentou remoção média de 6% para os materiais. O carvão ativado apresentou uma melhor remoção na menor concentração (80 mg/L) para a massa de 8 g/L, já para a massa de 4 g/L a melhor remoção foi na maior concentração (350 mg/L).

A quantidade adsorvida por unidade de massa do adsorvente diminuiu com o aumento da quantidade do adsorvente para os diferentes materiais, mas foi mais efetiva com o aumento da concentração da solução.

A remoção de amônia foi maior com o aumento da quantidade de carvão ativado (8 g/L), já na planta as maiores remoções observadas foram na massa de 4 g/L de adsorvente.

Houve pouca variação da concentração final de amônia em relação ao tempo de contato para ambos os materiais. Para o carvão ativado a remoção foi de 14% no tempo de 90 min na concentração de 350 mg/L com massa de 4 g/L. A remoção foi de 20% no tempo de 105 min na concentração de 80 mg/L com massa de 8 g/L. Para a folha a remoção foi de 9% no tempo de 75 min na concentração de 350 mg/L e massa de 4 g/L. Na mesma concentração, porem com massa de 8 g/L, a remoção foi de 10% no tempo de 120 min. Para a raiz a remoção foi de 7% no tempo de 15 min na concentração de 350 mg/L e massa de 4 g/L. Na mesma concentração e mesmo tempo de contato, porem com massa de 8 g/L, a remoção foi de 5%. Para o bagaço a remoção foi de 8% no tempo de 15 min na concentração de 350 mg/L e massa de 4 g/L. Na mesma concentração, porem com massa de 8 g/L, a remoção foi de 6% no tempo de 45 min.

Os resultados encontrados para a temperatura de 20°C são semelhantes aos encontrados por Ghauri et al (2012) utilizando carvão ativado.

O modelo de Freundlich foi o que melhor se ajustou para o carvão ativado nas massas de 4 e 8 g/L obtendo coeficiente de correlação $R^2 = 0,8702$ e $R^2 = 0,8936$, respectivamente.

O carvão ativado pode ser utilizado como adsorvente na remoção de nitrogênio amoniacal em esgoto doméstico, pois apresentou resultados de remoção nas variadas concentrações estudadas.

A planta não mostrou resultados satisfatórios de remoção de amônia nas concentrações mais baixas, não sendo indicada para uso em tratamento de esgoto doméstico onde as concentrações de amônia são baixas (35 mg/L). Como a planta apresentou remoção nas concentrações de 250 e 350 mg/L, esta é indicada para uso em tratamento de efluentes industriais onde as concentrações são mais elevadas.

7 RECOMENDAÇÕES

Para a continuidade das pesquisas, visando ter resultados mais conclusivos, recomenda-se:

Realizar outros testes com todos os materiais alterando condições operacionais como pH, temperatura, tempo de contato, concentração inicial, massa do adsorvente, granulometria e agitação.

Para a raiz e a folha testar utilizando maiores quantidades de massa dos adsorventes (g) com temperatura máxima de 40 °C, simulando condições reais de temperatura no verão, para ver se ocorre uma maior adsorção nestas condições.

Com relação ao carvão ativado, sugere-se utilizar temperaturas mais elevadas, como 50, 100, 150 e 200°C.

Realizar mais repetições de análises e fazer o tratamento estatístico.

Fazer a caracterização dos materiais, como volume de poros e porosidade.

Fazer a ativação física ou química dos materiais para posteriores testes de adsorção.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 12076: Carvão Ativado Pulverizado – Determinação da Massa Específica Aparente**. Código Secundário: MB 3413. Rio de Janeiro, 1991.

AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and Kinetic Modelling of Biosorption of Remazol Black B by *Rhizopus arrhizus* in a batch System: Effect of Temperature. **Process Biochemistry**, v. 36, p. 431-439, 2000.

ALBUQUERQUE-JUNIOR, E. C. **Carvão ativado do mesocarpo do coco verde – produção, otimização e aplicação na adsorção do corante Remazol black B**. 2002, 72 p. Dissertação, (Mestrado em Engenharia Química). Centro de Tecnologia e Geociências da Universidade Federal de Pernambuco. Recife, 2002.

AL-DEGS, Y. et al. Effect of Carbon Surface Chemistry on the Removal of Reactive Dyes from Textile Effluent. **Water Research**, v. 34, n. 3, p. 927-935, 2000.

ALEXANDER, F.; POOTS, V. J. P.; McKAY, G. Adsorption Kinetics and Diffusional Mass Transfer Processes During Color Removal from Effluent Using Silica. **Industrial and Engineering Chemistry. Process Design and Development**, v.17, n. 4, p. 406-410, 1978.

ALVES, R. W. **Extração de Corantes de Urucum por Processos Adsorptivos utilizando Argilas Comerciais e Colloidal Gas Aphrons**. 173 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

ANIA, C. O.; PARRA, J. B.; PIS, J. J. Effect of Texture and Surface Chemistry on Adsorptive Capacities of Activated Carbons for Phenolic Compounds Removal. **Fuel Processing Technology**, v. 77-78, p. 337-343, 2002.

APBLETT, A. W.; AL-FADUL, M. S.; TRAD, T. Removal of Petrochemical from Water Using Magnetic Filtration, In: **Proceedings** of the 8th International Environmental Petroleum Consortium, 2001, Oklahoma, Stillwater: Department of Chemistry. 2001.

APHA; AWWA & WPCF. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19 ed., Washington D. C./USA, American Public Health Association, 1995.

BALDISSARELLI, V. Z. **Estudo da adsorção do corante reativo Preto 5 sobre carvão ativado: caracterização do adsorvente e determinação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos**. 2006, 117 p. Dissertação (Mestrado em Química). Departamento de química, Universidade regional de Blumenau. Blumenau, 2006.

BANAT, F.; AL-ASHEH, S.; AL-MAKHADMEH, L. Evaluation of the use of raw and activated date pits as a potential adsorbents for dye containing waters. **Process Biochemistry**, v. 39, p. 193-202, 2003.

BANSAL, R. C.; GOYAL, M. **Activated Carbon Adsorption**, Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 497 p.

BARROS, A. R. B. **Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes**. 2001, 89 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2001.

BHATNAGAR, A.; JAIN, A. K. A Comparative Adsorption Study with Different Industrial Wastes as Adsorbents for the Removal of Cationic Dyes From Water. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 281, p. 49-55, 2005.

BORBA, C. E. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006, 145 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da UNICAMP. Campinas, 2006.

BRANDÃO, P. C. **Avaliação do Uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes**. 2006, 147 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da UFU. Uberlândia, 2006.

BRASIL, M. S.; MATOS, A. T.; SOARES, A. A. Plantio e desempenho fenológico da taboa (*Thypha* sp.) utilizada no tratamento de esgoto doméstico em sistemas alagados construídos. **Engenharia Sanitária Ambiental**, v. 12, n 3, p. 266-272. 2007.

BRIX, H. Do macrophytes play a role in constructed treatment wetlands? **Water Science and Technology**, v. 35, n. 5, p. 11-17, 1997.

BRIX, H.; ARIAS, C. A. **The use of vertical flow constructed wetlands for on-site treatment of domestic wastewater: New Danish guidelines**. *Ecological Engineering*, v. 25, p. 491-500. 2005.

CAMARGO, J. R.; GODOY J R., E.; EBINUMA, C. D. An evaporative and desiccant cooling system for air conditioning in humid climates. **J. Braz. Soc. Mech. Sci. & Eng.** v. 27, n. 3, p. 243-247, 2005.

CAMPEBELL, C. S.; OGDEN, M. **Constructed wetlands in the sustainable landscape.** Canadá, 1999. 16p.

CAMPOS, P. R. F. **Ativação de Carvão em Reator de Leito Fluidizado.** 163 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Estadual de Maringá. Maringá, 1996.

CHEN, H., WANG, A. Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay. **J. Colloid Interface Sci.** v. 307, p. 309-316, 2007

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** São Paulo: Editora da USP: Moderna 1, 1981. 377 p.

CLAUDINO, A. **Preparação de Carvão ativado a partir de turfa e sua utilização na remoção de poluentes.** 2003, 90 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

COLLAÇO, A. B. **Uso de pneu “picado” como meio suporte de leitos cultivados para o tratamento de esgoto sanitário oriundo de uma E.T.E. convencional.** 2001, 65 f. Dissertação de Mestrado. Faculdade de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

COOPER, P. The performance of vertical flow constructed wetland systems with special reference to the significance of oxygen transfer and hydraulic loading rates. *Wat. Sci. Tech.*, v. 51, n. 9, p. 81-90. 2005.

COOPER, P. F. et al. Reed Beds and constructed wetlands for wastewater treatment. Swindon: WRcplc. 184 p. 1996.

COUTINHO, B. M. F.; GOMES, S. A.; TEIXEIRA, G. V. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas a base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

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

CRITES, R.W.; TCHOBANOGLOUS, G. **Small and decentralized wastewater management systems**. New York: McGraw-Hill, 1084 p.1998.

CUSSLER, E. L. **Diffusion: mass transfer in fluid systems**. 2. ed. New York: Cambridge University, 1997. 580 p.

DABROWSKI, A. et al. Adsorption of Phenolic Compounds by Activated Carbon – a Critical Review. **Chemosphere**, v. 25, p. 1049-1070, 2005.

DIAS, J. M. et al. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review. **Journal of Environmental Management**, v. 85, p. 833-846, 2007.

DORNELAS, F. L.; MACHADO, M. B.; VON SPERLING, M. Performance evaluation of planted and unplanted subsurface-flow constructed wetlands for the post-treatment of USB reactor effluents. **Water Science and Technology**, v. 60, n. 12, p. 3025-3033, 2009.

EL-GEUNDI, M. S. Colour Removal from Textile Effluents by Adsorption Techniques. **Water Research**, v. 25, n. 3, p. 271-273, 1991.

ESTEVES, B. S.; SUZUKI, M. S. Composição elementar e bioquímica de *Typha domingensis* da lagoa do Campelo, Campos dos Goytacazes/São Francisco do Itabapoana – RJ. Universidade estadual do norte fluminense. In: 56º Congresso Nacional de Botânica. **Resumos**. Curitiba, 2005.

FÁVERE, V. T. **Adsorção dos íons Cu(II), Cd(II), Ni(II), Pb(II) e Zn(II) pelo biopolímero quitina quitosana e pelas quitosanas modificadas**. 1994, 153 p. Tese (Doutorado em Química). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1994.

FERNANDES, R. **Adsorventes Alternativos para Remoção de Fenol em Solução Aquosa**. 2005, 78 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.

FIA, F. R. L. et al. Remoção de nutrientes por *Typhalatifoliae Cynodonspp.* cultivadas em sistemas alagados construídos. **Ambiente & Água**, v. 6, n. 1. 2011.

FOUST, S. A.; WENZEL, A.; CLUMP, W. C.; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. **Princípios das Operações Unitárias**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 1982. 684 p.

GHAURI, M. et al. Adsorption studies for the removal of ammonia by thermally activated carbon. Department of Chemical Engineering, COMSATS Institute of Information Technology Lahore, **Sci. Int. (Lahore)**, Pakistan. 24(4),411-414, 2012.

GRAY, N. F. **Biology of wastewater treatment**. New York: Oxford University Press, 1992.

GREENWAY, M.; WOOLLEY, A. Changes in plant biomass and nutrient removal over 3 years in a constructed wetland in Cairns, Australia. **Wat. Sci. Tech.**, v. 44, n. 11/12, p. 303-310, 2000.

GREGG, S. J.; SING, K. S. W. **Adsorption, Surface Area and Porosity**. 2. ed. London: Academic Press, 1982. p. 40-48.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, R. M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínícolos pré-tratados. **Química Nova**, v. 31, n. 5, p. 1156-1160, 2008.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. **Journal of Hazardous Materials**, v. 136, p. 681-689, 2006.

HOFFMAN, H. et al. **Propostas para o saneamento descentralizado no Brasil** (tecnologias de baixo custo para o tratamento de esgotos urbanos). In: Seminário Instituto de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável – ICTR, Costão do Santinho. p. 715, 2004.

HOMEM, E. M. **Remoção de chumbo, níquel e zinco em zeólita utilizando sistema de leito fluidizado**. 2001, 112 p. Tese (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química da Universidade Estadual de Campinas. Campinas, 2001.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **Pesquisa nacional de saneamento básico**. Disponível em: <WWW.ibge.gov.br>. Acesso em: 14 de maio de 2013.

INGLEZAKIS, V. J., & POULOPOULOS, S. G. **Adsorption, ion Exchange and catalysis-Desing of operations and environmental applications**. Amsterdã, 2006.

IWA - International Water Association. Constructed Wetlands for Pollution Control: Processes, Performance, Design and Operation. **Scientific and Technical Report**. n. 8. London, England: IWA Publishing. 2000, 156 p.

KADLEC, R. H. "Overview: surface flow constructed wetlands". **Wat. Sci. and Tech.**, v. 32, n. 3, p. 1-12, 1995.

KADLEC, R. H.; KNIGHT, R. L. Treatment Wetlands. In: **Wetland Design: Subsurface-flow Wetlands**. Boca Raton, Lewis Publishers, p. 642-643. 1996.

KADLEC, R. H.; WALLACE, S. D. **Treatment wetlands**. 2. ed. Boca Raton, Florida: CRC Press, 2009. 1016 p.

KEANE, M. A., The Removal of Copper and Nickel from Aqueous Solution Using Y Zeolite Ion Exchangers. **Colloids and Surfaces A. Physicochemical and Eng. Aspects**, v. 138, p. 11-20, 1998.

KHATTRI, S. D.; SINGH, M. K. Colour Removal from Synthetic Dye Wastewater Using a Bioadsorbent. **Water, Air, and Pollution**, v. 120, p. 283-294, 2000.

KAICK, T. S. V. **Estação de tratamento de esgoto por meio de zona de raízes: uma proposta de tecnologia apropriada para saneamento básico no litoral do Paraná**. 2002, 128 p. Dissertação (Mestrado em tecnologia). Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba, 2002.

KANNAN, N.; SUNDARAM, M. M. Kinetics and Mechanism of Removal of Methylene Blue by Adsorption on Various Carbons – a Comparative Study. **Dyes and Pigments**, v. 51, p. 25-40, 2001.

KO, D. C. K. et al. Applications of Multipore Model for the Mechanism Identification During the Adsorption of Dye on Activated Carbon and Bagasse Pith. **Langmuir**, v. 19, p. 722-730, 2003.

LAGERGREN, S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, v. 24, p. 1–39, 1898.

LANGMUIR, I. The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 40, p. 1361-1403, 1918.

LE PAGE, J. F. et al. **Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysis**. Paris: Technip Editions, 1987. 515 p.

LENS, P.; ZEEMAN, G.; LETTINGA, G. (Ed.). **Decentralised sanitation and reuse: Concepts, systems and implementation**. IWA Publishing, 2001. 650 p.

LETINGA, G.; ZEEMAN, G.; LENS, P. **Decentralised Sanitation and Reuse-Concepts, Systems and Implementation**. IWA. in Wageningen. The Netherlands, 2001, 650 p.

LIÉNARD, A. Wetland systems for water pollution control IX: Preface. **Wat.Sci.Tech.**, v. 51, n. 9. 2005.

LONG, X. et al. Adsorption of ammonia on activated carbon from aqueous solutions. **Wiley Inter Science**, v. 27, n. 2, p. 225-233, 2008.

LOPEZ-RAMON, M. V.; STOECKLI, F.; MORENO-CASTILLA, C.; MARIN-CARRASCO, F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques, *Carbon*, v. 37, p. 1215-1221, 1999.

LORENZI, H. **Plantas daninhas do Brasil**: terrestres, aquáticas, parasitas, tóxicas e medicinais. 2. ed. Nova Odessa, SP: Editora Plantarum, 1991. 440 p.

MARQUES, D.M. Terras Úmidas Construídas de Fluxo Subsuperficial. In: CAMPOS, J. R. **Tratamento de Esgotos Sanitários por Processo Anaeróbio e Disposição Controlada no Solo**. Rio de Janeiro: ABES/PROSAB, 1999. p. 409-435.

MATOS, A. T.; FREITAS, W. S.; LO MONACO, P. A. V. Capacidade extratora de diferentes espécies vegetais cultivadas em sistemas alagados utilizados no tratamento de águas residuárias da suinocultura. **Ambi-Água**, v. 4, n. 2, p. 31-45, 2009.

MATOS, A. T. et al. Capacidade extratora de plantas em sistemas alagados utilizadas no tratamento de águas residuárias de laticínios. **Engenharia Agrícola Ambiental**, v. 14, n. 12, p. 1311-1317, 2010.

McCASH, E. M. **Surface chemistry**. Great Britain: Oxford University. 2004.

McKAY, G.; OTTERBURN, M. S.; SWEENEY, A. G. The Removal of Colour from Effluent Using Various Adsorbents – III. Silica: Rate Processes. **Water Research**, v. 14, p. 15-20, 1980.

McKAY, Gordon. Adsorption of Dyestuffs from Aqueous Solutions with Activated Carbon I: Equilibrium and Batch Contact-Time Studies. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, v. 32, p. 759-772, 1982.

MENÉNDEZ, J. A.; ILLÁN-GÓMEZ, M. J.; LEÓN Y LEON, C. A.; RADOVIC, L. R. On the difference between the isoelectric point and the point of zero charge of carbons. *Carbon*, v. 33, p. 1655-1657, 1995.

METCALF & EDDY. **Wastewater Engineering: Treatment and Reuse**. 4. ed. New York, McGraw - Hill Book, 1819 p., 2004.

MORADI, O. Applicability comparison of different models for ammonium ion adsorption by multi-walled carbon nanotube. *Arabian Journal of Chemistry*. 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2011.12.014> Acesso em: 10 de fevereiro de 2015.

MORENO-CASTILLA, C. Eliminación de Contaminantes Orgánicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Madrid: Ediciones CYTED, 2004. p. 53-78.

MUSSATTO, S. I.; ROBERTO, I. C. Avaliação de diferentes tipos de carvão ativo na destoxificação de hidrolisado de palha de arroz para produção de xilitol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 24, n. 1, p. 94-100, 2004.

NCIBI, M. C.; MAHJOUB, B.; SEFFEN, M. Investigation of the sorption mechanisms of metal-complexed dyes onto *Posidonia oceanica* (L.) fibres through kinetic modeling analysis. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 5582-5589, 2008.

NETPRADIT, S.; THIRAVETYAN, P.; TOWPRAYOON, S. Adsorption of Three Azo Reactive Dyes by Metal Hydroxide Sludge: Effect of Temperature, pH, and Electrolytes. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 270, p. 255-261, 2004.

NOURI, S.; HAGHSERESTH, F. Research on the BET Surface Area and Packing of Molecules on the Activated Carbon. **Adsorption**, v. 10, p. 69-77, 2004.

OLIVEIRA, L. S.; FRANCA, A. S. Low-Cost Adsorbents from Agri-Food Wastes. In: GRECO, L. V.; BRUNO, M. N. (Eds.). **Food Science and Technology: New Research**. New York: Nova Publishers, 2008, p. 171-209.

OLIVEIRA, W. E.; FRANCA, A. S.; OLIVEIRA, L. S.; ROCHA, S. D. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions, **Journal of Hazardous Materials**, v. 152, p. 1073-1081, 2008a.

ONAL, Y. Kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot. *Journal of Hazardous Materials*, v. 137, p. 1719-1729, 2006.

ÖZACAR, M.; SENGIL, I. A. Adsorption of Reactive Dyes on Calcined Alunite from Aqueous Solutions. **Journal of Hazardous Materials B**, v. 98, p. 211-224, 2003.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: SKIRROW, G.; RILEY J. P. (Ed.) **Chemical Oceanography**. 2. ed. New York: Academic Press, 1975. v. 1, p. 241-308.

PELLISSARI, C. **Tratamento de efluente proveniente da bovinocultura de leite empregando wetlands construídos de escoamento subsuperficial**. 2013, 147 p. Dissertação (Mestrado em engenharia civil e ambiental) – Universidade Federal de Santa Maria, Centro de Tecnologia. Santa Maria, 2013.

PERUZZO, L.C. **Influência de agentes auxiliares na adsorção de corantes de efluentes da indústria têxtil em colunas de leito fixo**. 2003, 80 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2003.

PHILIPPI, L.S. Saneamento descentralizado: instrumento para o desenvolvimento sustentável. In: IX SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, **Anais...** Maceió, 2010.

PHILIPPI, L. S.; SEZERINO, P. H. **Aplicação de sistemas tipo wetlands no tratamento de águas residuárias**: utilização de filtros plantados com macrófitas. Florianópolis, Ed. do autor, 2004. 144 p.

PHILIPPI, L. S.; SEZERINO, P. H.; CAMPOS, R. H. Sistemas descentralizados de tratamento de esgotos. Pandion. Florianópolis, 2007. 63p.

PLATZER, C. Design recommendation for subsurface flow constructed wetlands for nitrification and denitrification. **Water Science and Technology**, v. 40, n. 3, p. 257-263, 1999.

PLATZER, C.; HOFFMANN, H.; CARDIA, W. O wetland como componente de ecosan: experiências com o uso e dimensionamento no clima subtropical. In: International Conference on Sustainable Sanitation: “**Food and Water Security for Latin America.**” Fortaleza, 2007.

PRATES, K. V. M. C. Verificação da produção biológica de nitrogênio a partir de lodos anaeróbios granulados cultivados em meio contendo nitrogênio amoniacal e baixas concentrações de compostos orgânicos. 1997. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Escola de Engenharia de São Carlos, São Carlos. 1997.

REDDY, K. R. & DE BUSK, T. A. State of-the-art utilization of aquatic plants in water pollution control. **Water Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. 61-79, 1987.

REITZ, R. **Tifáceas**: Flora ilustrada catarinense. Herbário Barbosa Rodrigues. Itajaí/SC. 1984. 14 p.

ROBINSON, T.; CHANDRAN, B.; NIGAM, P. Effect of Pretreatments of Three Waste Residues, Wheat Straw, Corncobs and Barley Husks on dye Adsorption. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 119-124, 2002-a.

ROCHA, W. D. **Carvão ativado a partir de resíduos agrícolas e suas aplicações na adsorção de íons metálicos**. 2006, 106 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral). Ouro Preto: Escola de Minas da UFOP. 2006.

RODRIGUES, C.C. et al. Ammonia adsorption in a fixed bed of activated carbon. **Bioresource Technology** **98**, p. 886-891, 2006.

RODRÍGUEZ-REINOSO, F.; MOLINA-SABIO, M. El carbón activado como adsorbente en descontaminación ambiental. In: RODRÍGUEZ-REINOSO, F. (Ed.) **Adsorbentes en la solución de algunos problemas ambientales**. Madrid: Ediciones CYTED, 2004. p. 37-52.

RUBIN, E., RODRIGUEZ, P., HERRERO, R., CREMADES, J., BARBARA, I., VICENTE, M. E. S. d. Removal of Methylene Blue from Aqueous Solutions Using as Biosorbent *Sargassum Muticum*: an Invasive Macroalga in Europe. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, 80, 291-298, 2005.

RUTHVEN, D. M. **Fundamentals of adsorption equilibrium and kinetics microporous solids**. Molecular sieves, science and technology-adsorption and diffusion, Berlin, v.7. p. 1-43, 2008.

SALAME, I. I.; BAANDORZ, J. T. Role of surface Chemistry in adsorption of phenol on activated carbons. **Journal of Colloids and Interface Science**, v. 264, p. 307-312, 2003.

SAVOVA, D.; et al. Biomass conversion to carbon adsorbents and gas. **Biomass and Bioenergy**, v. 21, p. 133-142, 2001.

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.

SEZERINO, P. H. **Potencialidade dos filtros plantados com macrófitas (*constructed wetlands*) no pós- tratamento de lagoas de estabilização sob condições de clima subtropical**. 2006, 171 f. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental) - Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2006.

SEZERINO, P.H. et al. Sistemas naturais para o tratamento descentralizado de esgotos nos municípios da Grande Florianópolis: Ferramenta para o desenvolvimento regional sustentável. In: Congresso Brasileiro de Ciência e Tecnologia em Resíduos e Desenvolvimento Sustentável. **Anais do ICTR**. Florianópolis, 2004.

SNIS – Sistema Nacional de Informações sobre Saneamento. **Diagnóstico dos serviços de água e esgotos 2013**. Disponível em: < WWW.snis.gov.br > Acesso em: 04 de dezembro de 2014.

SOARES, J. L. **Remoção de Corantes Têxteis por adsorção em carvão mineral ativado com alto teor de cinzas**. 1998, 84 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 1998.

SOUZA, V. C.; LORENZI, H. **Botânica sistemática: guia ilustrado para identificação das famílias de angiospermas da flora brasileira, baseado em APG II**. Nova Odessa: Instituto Plantarum de Estudos da Flora, 2005. 640 p.

SUZUKI, M. **Adsorption Engineering**. Amsterdam: Elsevier Applied Science, 1990. 278 p.

TAN, I. A. W.; HAMEED, B. H.; AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. **Chemical Engineering Journal**, v. 127, p. 111-119, 2007.

TUNDISI, G. J; TUNDISI, M. T. **Limnologia**. São Paulo, 2008. 631p.

USEPA - U.S. **Environmental Protection Agency**. **Nitrogen control manual**. EPA/625/R-93/010, Office of Water, US. Environmental Protection Agency, Washington, DC. 1993, 311p.

_____. **Constructed wetlands treatment manual of wastewater**. 2000.

_____. **Primer for Municipal Wastewater Treatment Systems Manual**. Office of Wastewater Management and Office of Water, Washington, DC, 2004.

VAKROS, J.; KORDULI, C.; LYCOURGHOTIS, A. Potentiometric mass titrations: a quick scan for determining the point of zero charge. **Chem. Commun.**, v. 17, p. 1980-1981, 2002.

VAN DEN HUL, H. J.; LYKLEMA J. Determination of Specific Surface Areas of Dispersed Materials. Comparison of the Negative Absorption Method with Some Other Methods, **Journal of the American Chemical Society**, 9(12), 3010-3015, 1968.

VASQUES, A. R. **Caracterização e Aplicação de Adsorvente para Remoção de Corantes de Efluentes Têxteis em Batelada e Colunas de Leito Fixo**. 2008, 153 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2008.

VILAR, V. **Remoção de íons metálicos em solução aquosa por resíduos da indústria de extração de Agar**. 2006, 512 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia química). Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Portugal, 2006.

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

VON SPERLING, M. **Princípios básicos do tratamento de esgotos**. v. 2. Belo Horizonte: DESA – UFMG, 1996.

VYMAZAL, J. Removal of nutrients in various types of constructed wetlands. **Ecological Engineering**. p. 13, 2005.

VYMAZAL, J. Horizontal sub-surface flow and hybrid constructed wetlands systems for wastewater treatment. **Science of the Total Environment**. v. 380, p. 48-65, 2007.

VYMAZAL, J.; KROPFELOVÁ, L. **Wastewater treatment in constructed wetlands with horizontal sub-surface flow**. Republica Tcheca, 2008, 579 p.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1484-1490, 2007.

ZANELLA, L.; NOUR, A. E.; ROSTON, D. *Cyperus Papyrus* em sistemas de wetland-
construído como pós tratamento de esgotos. In: 25 Congresso Brasileiro de Engenharia
Sanitária e Ambiental, **Anais**. Recife/PE. Sítio da ABES. 2009.

WEBB, P. A.; ORR, C.; **Analytical Methods in Fine Particle Technology**: Norcross:
Micromeritics Instruments Corp., 1997. 301 p.

WINTER, K. J.; GOETZ, D. The impact of sewage composition on the soil clogging
phenomena of vertical flow constructed wetlands. **Wat .Sci.Tech.**, v. 48, n. 5, p. 9-14. 2003.

WPCF - Water Pollution Control Federation. **Nutrient Control Manual of Practice**. FD-17.
Alexandria, VA: WPCF. 1983. 205 p.

YOUSSEF, A. M.; Ei-NABARAWY, Th.; SAMRA, S. E. Sorption properties of chemically-
activated carbons 1. Sorption of cadmium (II) ions". **Colloids and Surfaces A:
Physicochemical Engineering Aspects**, 153-163. 2004.

APÊNDICES

Apêndice A – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para o carvão ativado.

Curva gerada após o preparo das soluções com diferentes concentrações a partir da solução mãe:

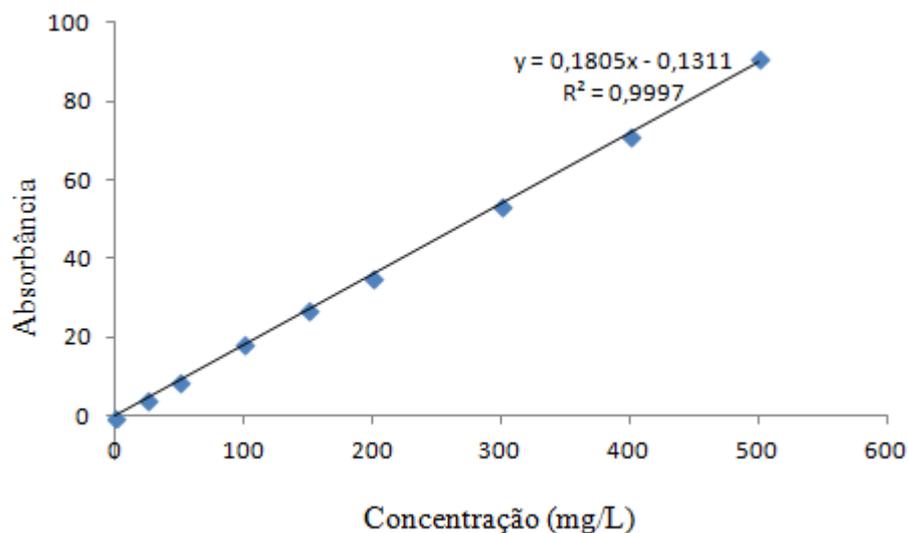


Figura A1 – Curva de calibração para o azul de metileno em absorvância 656 nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.

Tabela A – Concentração final de azul de metileno após adsorção e relação de acumulação com o volume e a massa

| Volume (L) | m RS (g) | Ci A.M. (mg/L) | Cf A.M. (mg/L) | mads A.M. (mg) | Acum. mads A.M./m C.A (mg/g) | Cf A.M./Acum. (g/L) |
|------------|----------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|---------------------|
| 0,1 | 0,3 | 25 | 0,88 | 2,41 | 8,04 | 0,11 |
| 0,1 | 0,3 | 50 | 1,2 | 4,88 | 16,27 | 0,07 |
| 0,1 | 0,3 | 100 | 13,5 | 8,65 | 28,82 | 0,47 |
| 0,1 | 0,3 | 150 | 69,0 | 8,10 | 27,01 | 2,55 |
| 0,1 | 0,3 | 200 | 108,8 | 9,12 | 30,40 | 3,58 |
| 0,1 | 0,3 | 300 | 218,9 | 8,11 | 27,01 | 8,10 |
| 0,1 | 0,3 | 400 | 315,5 | 8,45 | 28,16 | 11,2 |
| 0,1 | 0,3 | 500 | 441 | 5,9 | 19,66 | 22,42 |

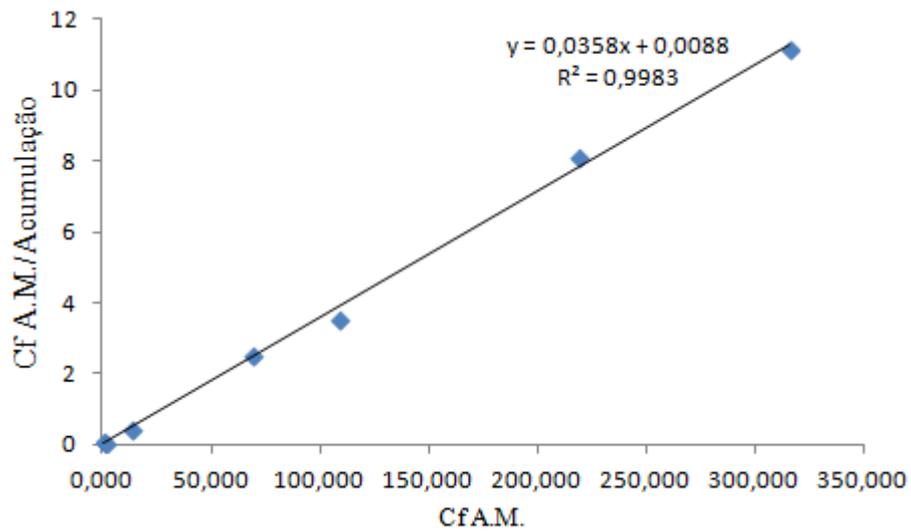


Figura A2 – Curva Concentração final de azul de metileno/acumulação x concentração final do corante de acordo com o modelo de Langmuir.

A partir do gráfico pode-se achar a área superficial utilizando-se o valor de “a” da equação da reta, seguindo os cálculos descritos na metodologia em anexo. Neste caso o valor da área foi de $1357 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Apêndice B – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para a folha.

Curva gerada após o preparo das soluções com diferentes concentrações a partir da solução mãe:

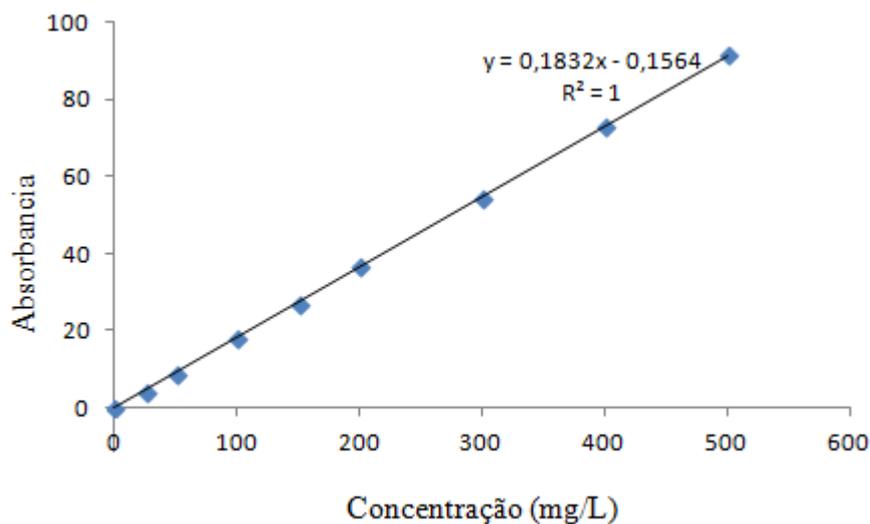


Figura B1 – Curva de calibração para o azul de metileno em absorvância 656 nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.

Tabela B – Concentração final de azul de metileno após adsorção e relação de acumulação com o volume e a massa

| Volume (L) | m RS (g) | Ci A.M. (mg/L) | Cf A.M. (mg/L) | mads A.M. (mg) | Acum. mads A.M./m C.A (mg/g) | Cf A.M./Acum. (g/L) |
|------------|----------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|---------------------|
| 0,1 | 0,3 | 25 | 1,73 | 2,33 | 7,756 | 0,223 |
| 0,1 | 0,3 | 50 | 2,9 | 4,71 | 15,695 | 0,186 |
| 0,1 | 0,3 | 100 | 6,4 | 9,36 | 31,208 | 0,204 |
| 0,1 | 0,3 | 150 | 12 | 13,80 | 45,993 | 0,261 |
| 0,1 | 0,3 | 200 | 59,4 | 14,06 | 46,854 | 1,269 |
| 0,1 | 0,3 | 300 | 116,9 | 18,31 | 61,019 | 1,916 |
| 0,1 | 0,3 | 400 | 197 | 20,30 | 67,654 | 2,912 |
| 0,1 | 0,3 | 500 | 302 | 19,80 | 66,009 | 4,575 |

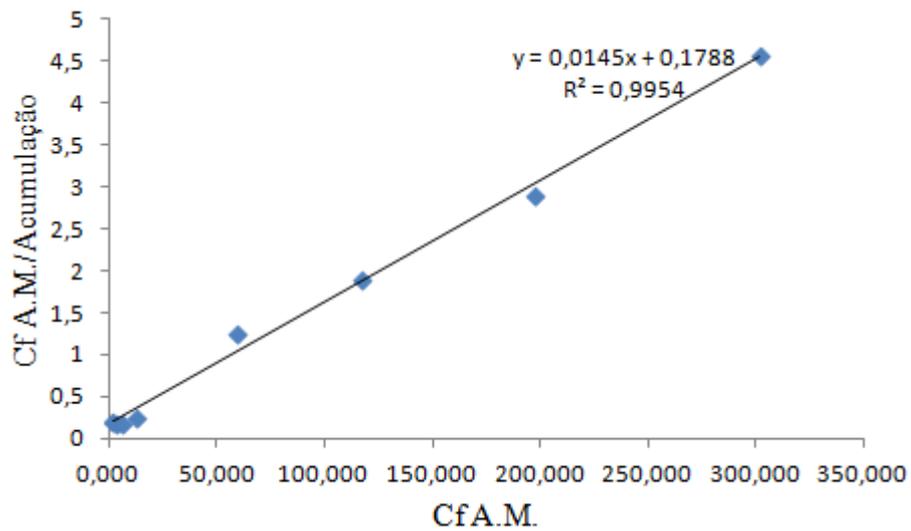


Figura B2 – Curva Concentração final de azul de metileno/acumulação x concentração final do corante de acordo com o modelo de Langmuir.

A partir do gráfico pode-se achar a área superficial utilizando-se o valor de “a” da equação da reta, seguindo os cálculos descritos na metodologia em anexo. Neste caso o valor da área foi de $8270 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Apêndice C – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para a raiz.

Curva gerada após o preparo das soluções com diferentes concentrações a partir da solução mãe:

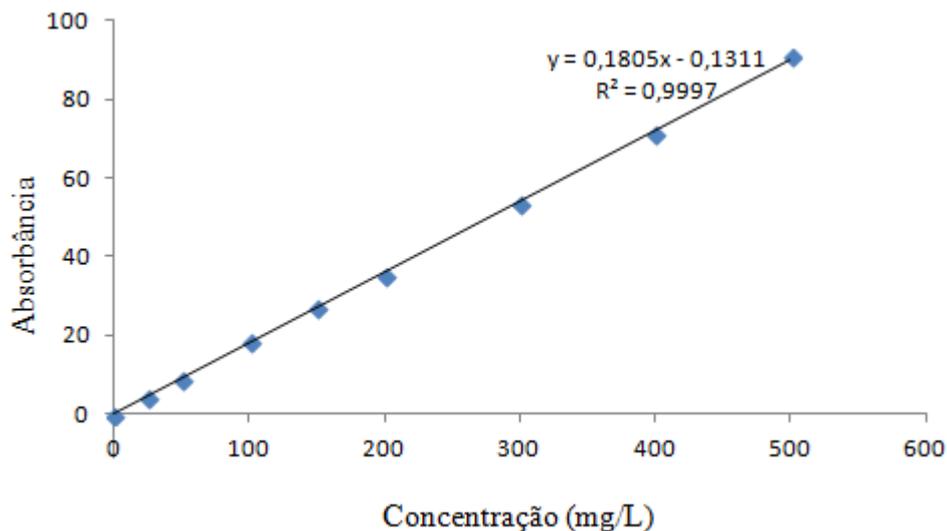


Figura C1 – Curva de calibração para o azul de metileno em absorbância 656 nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.

Tabela C – Concentração final de azul de metileno após adsorção e relação de acumulação com o volume e a massa

| Volume (L) | m RS (g) | Ci A.M. (mg/L) | Cf A.M. (mg/L) | mads A.M. (mg) | Acum. mads A.M./m C.A (mg/g) | Cf A.M./Acum. (g/L) |
|------------|----------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|---------------------|
| 0,1 | 0,3 | 25 | 1,76 | 2,32 | 7,746 | 0,227 |
| 0,1 | 0,3 | 50 | 2,3 | 4,77 | 15,893 | 0,146 |
| 0,1 | 0,3 | 100 | 6,7 | 9,33 | 31,086 | 0,217 |
| 0,1 | 0,3 | 150 | 12,1 | 13,79 | 45,973 | 0,263 |
| 0,1 | 0,3 | 200 | 62,0 | 13,80 | 45,990 | 1,349 |
| 0,1 | 0,3 | 300 | 132,6 | 16,74 | 55,801 | 2,376 |
| 0,1 | 0,3 | 400 | 223,3 | 17,67 | 58,889 | 3,792 |
| 0,1 | 0,3 | 500 | 316,8 | 18,32 | 61,055 | 5,189 |

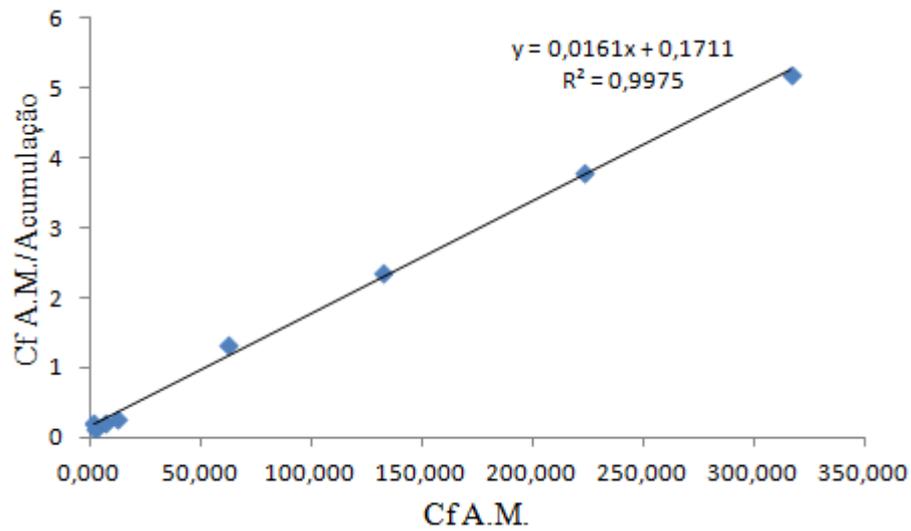


Figura C2 – Curva Concentração final de azul de metileno/acumulação x concentração final do corante de acordo com o modelo de Langmuir.

A partir do gráfico pode-se achar a área superficial utilizando-se o valor de “a” da equação da reta, seguindo os cálculos descritos na metodologia em anexo. Neste caso o valor da área foi de $6708 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Apêndice D – Resultados da determinação da área superficial específica pelo método de Van den Hul e Lyklema (1968) para o bagaço.

Curva gerada após o preparo das soluções com diferentes concentrações a partir da solução mãe:

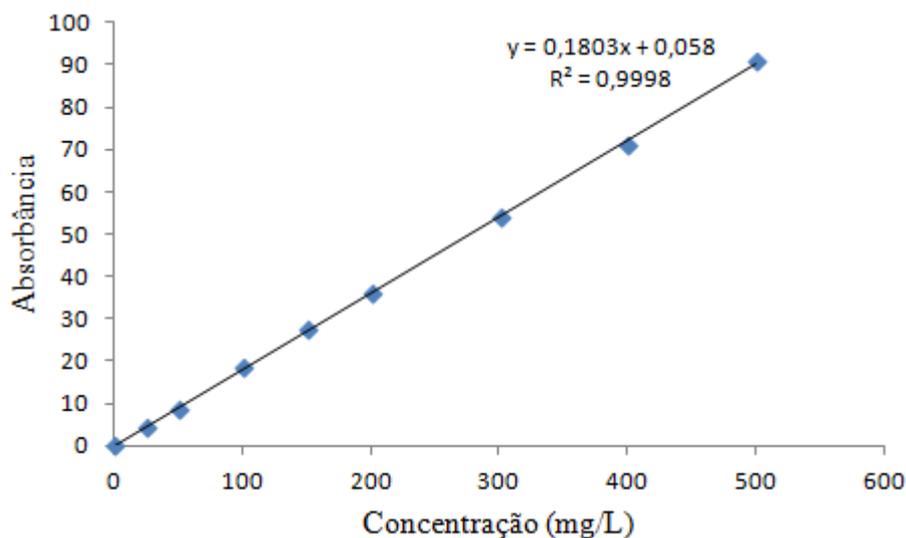


Figura D1 – Curva de calibração para o azul de metileno em absorvância 656 nm, para diferentes concentrações de soluções a temperatura ambiente.

Tabela D – Concentração final de azul de metileno após adsorção e relação de acumulação com o volume e a massa

| Volume (L) | m RS (g) | Ci A.M. (mg/L) | Cf A.M. (mg/L) | mads A.M. (mg) | Acum. mads A.M./m C.A (mg/g) | Cf A.M./Acum. (g/L) |
|------------|----------|----------------|----------------|----------------|------------------------------|---------------------|
| 0,1 | 0,3 | 25 | 0,961 | 2,40 | 8,013 | 0,119 |
| 0,1 | 0,3 | 50 | 2,7 | 4,73 | 15,760 | 0,172 |
| 0,1 | 0,3 | 100 | 6,4 | 9,36 | 31,185 | 0,207 |
| 0,1 | 0,3 | 150 | 10,5 | 13,95 | 46,513 | 0,225 |
| 0,1 | 0,3 | 200 | 30,4 | 16,96 | 56,518 | 0,539 |
| 0,1 | 0,3 | 300 | 124 | 17,60 | 58,667 | 2,114 |
| 0,1 | 0,3 | 400 | 177 | 22,29 | 74,285 | 2,385 |
| 0,1 | 0,3 | 500 | 235 | 26,50 | 88,333 | 2,660 |

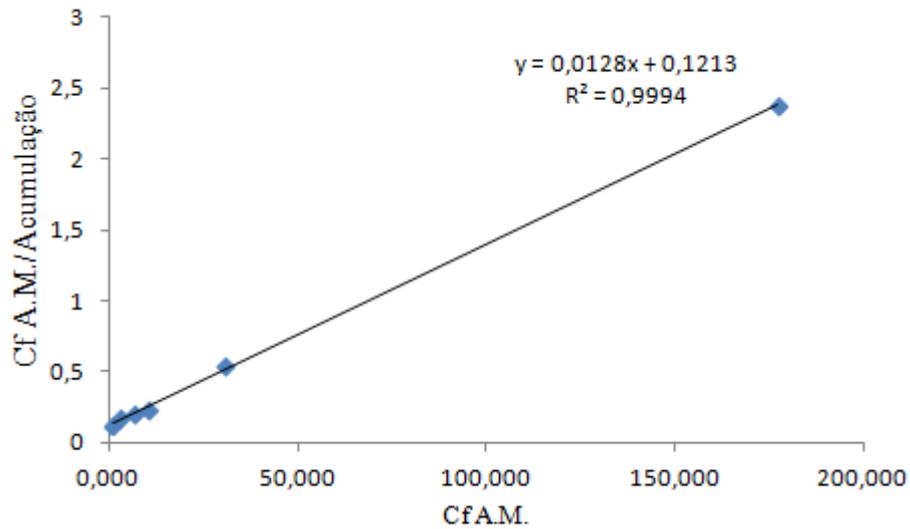


Figura D2 – Curva Concentração final de azul de metileno/acumulação x concentração final do corante de acordo com o modelo de Langmuir.

A partir do gráfico pode-se achar a área superficial utilizando-se o valor de “a” da equação da reta, seguindo os cálculos descritos na metodologia em anexo. Neste caso o valor da área foi de $10613 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Apêndice E – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 80 mg/L para a massa de 4 g/L.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------|----|----|----|----|----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| CARVÃO | Conc. final (mg/L) | 78 | 71 | 71 | 69 | 78 | 74 | 75 | 74 |
| | | 80 | 68 | 70 | 71 | 70 | 73 | 70 | 71 |
| | Média conc. final | 79 | 69 | 71 | 70 | 74 | 73 | 72 | 72 |
| | Remoção (%) | 1 | 13 | 11 | 12 | 7 | 8 | 9 | 9 |
| FOLHA | Conc. final (mg/L) | 89 | 81 | 83 | 86 | 90 | 80 | 79 | 85 |
| | | 82 | 83 | 87 | 79 | 81 | 86 | 87 | 91 |
| | Média conc. final | 85 | 82 | 85 | 82 | 85 | 83 | 83 | 88 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| RAIZ | Conc. final (mg/L) | 93 | 87 | 89 | 90 | 92 | 91 | 91 | 90 |
| | | 80 | 77 | 83 | 85 | 84 | 84 | 86 | 86 |
| | Média conc. final | 87 | 82 | 86 | 87 | 88 | 88 | 89 | 88 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BAGAÇO | Conc. final (mg/L) | 82 | 70 | 88 | 84 | 83 | 91 | 91 | 86 |
| | | 84 | 81 | 85 | 80 | 91 | 85 | 93 | 88 |
| | Média conc. final | 83 | 76 | 86 | 82 | 87 | 88 | 92 | 87 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Apêndice F – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 160 mg/L para a massa de 4 g/L.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| CARVÃO | Conc. final (mg/L) | 160 | 149 | 144 | 148 | 145 | 146 | 142 | 151 |
| | | 150 | 156 | 143 | 154 | 163 | 155 | 154 | 144 |
| | Média conc. final | 155 | 152 | 144 | 151 | 154 | 150 | 148 | 147 |
| | Remoção (%) | 4 | 5 | 11 | 6 | 4 | 6 | 8 | 8 |
| FOLHA | Conc. final (mg/L) | 145 | 157 | 160 | 169 | 161 | 147 | 151 | 150 |
| | | 173 | 167 | 164 | 159 | 176 | 163 | 164 | 165 |
| | Média conc. final | 159 | 162 | 162 | 164 | 169 | 155 | 157 | 158 |
| | Remoção (%) | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 3 | 2 | 2 |
| RAIZ | Conc. final (mg/L) | 185 | 174 | 178 | 181 | 185 | 183 | 183 | 180 |
| | | 161 | 155 | 165 | 169 | 169 | 168 | 173 | 173 |
| | Média conc. final | 173 | 164 | 172 | 175 | 177 | 175 | 178 | 177 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BAGAÇO | Conc. final (mg/L) | 165 | 141 | 176 | 169 | 166 | 182 | 183 | 173 |
| | | 167 | 162 | 170 | 160 | 183 | 171 | 187 | 177 |
| | Média conc. final | 166 | 151 | 173 | 164 | 174 | 176 | 185 | 175 |
| | Remoção (%) | 0 | 6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Apêndice G – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 250 mg/L para a massa de 4 g/L.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| CARVÃO | Conc. final (mg/L) | 250 | 225 | 237 | 227 | 212 | 216 | 238 | 237 |
| | | 233 | 248 | 239 | 243 | 241 | 232 | 230 | 236 |
| | Média conc. final | 242 | 237 | 238 | 235 | 226 | 224 | 234 | 237 |
| | Remoção (%) | 4 | 6 | 6 | 7 | 10 | 11 | 7 | 6 |
| FOLHA | Conc. final (mg/L) | 264 | 235 | 251 | 246 | 260 | 234 | 227 | 254 |
| | | 261 | 261 | 242 | 260 | 266 | 246 | 236 | 245 |
| | Média conc. final | 263 | 248 | 247 | 253 | 263 | 240 | 231 | 249 |
| | Remoção (%) | 0 | 2 | 2 | 0 | 0 | 5 | 8 | 1 |
| RAIZ | Conc. final (mg/L) | 243 | 243 | 246 | 264 | 241 | 230 | 270 | 257 |
| | | 275 | 273 | 275 | 256 | 242 | 256 | 250 | 267 |
| | Média conc. final | 259 | 258 | 260 | 260 | 241 | 243 | 260 | 262 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 4 | 4 | 0 | 0 |
| BAGAÇO | Conc. final (mg/L) | 269 | 248 | 264 | 252 | 233 | 266 | 260 | 260 |
| | | 246 | 258 | 260 | 259 | 268 | 245 | 242 | 257 |
| | Média conc. final | 257 | 253 | 262 | 256 | 250 | 255 | 251 | 259 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |

Apêndice H – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 350 mg/L para a massa de 4 g/L.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| CARVÃO | Conc. final (mg/L) | 343 | 321 | 340 | 322 | 291 | 333 | 307 | 319 |
| | | 305 | 324 | 307 | 328 | 325 | 273 | 313 | 324 |
| | Média conc. final | 324 | 322 | 323 | 325 | 308 | 303 | 310 | 322 |
| | Remoção (%) | 9 | 9 | 9 | 8 | 13 | 14 | 13 | 9 |
| FOLHA | Conc. final (mg/L) | 304 | 344 | 340 | 329 | 317 | 337 | 344 | 323 |
| | | 339 | 326 | 345 | 341 | 328 | 335 | 328 | 330 |
| | Média conc. final | 321 | 335 | 342 | 335 | 323 | 336 | 336 | 326 |
| | Remoção (%) | 9 | 5 | 3 | 5 | 9 | 5 | 5 | 8 |
| RAIZ | Conc. final (mg/L) | 353 | 328 | 347 | 329 | 342 | 324 | 332 | 343 |
| | | 309 | 329 | 347 | 348 | 330 | 339 | 333 | 331 |
| | Média conc. final | 331 | 329 | 347 | 339 | 336 | 332 | 333 | 337 |
| | Remoção (%) | 7 | 7 | 2 | 4 | 5 | 6 | 6 | 5 |
| BAGAÇO | Conc. final (mg/L) | 315 | 350 | 330 | 342 | 336 | 310 | 329 | 348 |
| | | 337 | 311 | 341 | 343 | 321 | 346 | 348 | 337 |
| | Média conc. final | 326 | 330 | 336 | 342 | 328 | 328 | 338 | 342 |
| | Remoção (%) | 8 | 7 | 5 | 3 | 7 | 7 | 5 | 3 |

Apêndice I – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 80 mg/L para a massa de 8 g/L.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| CARVÃO | Conc. final (mg/L) | 71 | 64 | 71 | 69 | 68 | 70 | 60 | 71 |
| | | 68 | 71 | 72 | 74 | 66 | 67 | 67 | 67 |
| | Média conc. final | 70 | 67 | 72 | 72 | 67 | 69 | 64 | 69 |
| | Remoção (%) | 12 | 15 | 10 | 10 | 16 | 14 | 20 | 13 |
| FOLHA | Conc. final (mg/L) | 98 | 98 | 95 | 97 | 84 | 90 | 88 | 100 |
| | | 107 | 94 | 104 | 91 | 97 | 100 | 98 | 87 |
| | Média conc. final | 103 | 96 | 100 | 94 | 90 | 95 | 93 | 94 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| RAIZ | Conc. final (mg/L) | 108 | 104 | 102 | 89 | 87 | 96 | 88 | 89 |
| | | 116 | 95 | 112 | 104 | 104 | 108 | 108 | 108 |
| | Média conc. final | 112 | 99 | 107 | 96 | 96 | 102 | 98 | 99 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| BAGAÇO | Conc. final (mg/L) | 89 | 85 | 99 | 88 | 95 | 90 | 94 | 82 |
| | | 94 | 96 | 101 | 96 | 89 | 94 | 78 | 97 |
| | Média conc. final | 92 | 91 | 100 | 92 | 92 | 92 | 86 | 89 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Apêndice K – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 250 mg/L para a massa de 8 g/L.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| CARVÃO | Conc. final (mg/L) | 251 | 236 | 237 | 196 | 238 | 219 | 228 | 199 |
| | | 239 | 231 | 225 | 239 | 214 | 243 | 223 | 238 |
| | Média conc. final | 245 | 233 | 231 | 217 | 226 | 231 | 225 | 219 |
| | Remoção (%) | 3 | 8 | 9 | 14 | 11 | 9 | 11 | 14 |
| FOLHA | Conc. final (mg/L) | 229 | 264 | 265 | 264 | 237 | 212 | 268 | 268 |
| | | 269 | 244 | 225 | 238 | 270 | 265 | 258 | 227 |
| | Média conc. final | 249 | 254 | 245 | 251 | 253 | 238 | 263 | 248 |
| | Remoção (%) | 2 | 0 | 3 | 1 | 0 | 6 | 0 | 2 |
| RAIZ | Conc. final (mg/L) | 283 | 283 | 281 | 265 | 231 | 244 | 262 | 248 |
| | | 237 | 241 | 243 | 241 | 284 | 284 | 239 | 279 |
| | Média conc. final | 260 | 262 | 262 | 253 | 258 | 264 | 251 | 263 |
| | Remoção (%) | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 |
| BAGAÇO | Conc. final (mg/L) | 228 | 243 | 250 | 253 | 235 | 240 | 248 | 235 |
| | | 253 | 253 | 265 | 241 | 259 | 253 | 224 | 266 |
| | Média conc. final | 240 | 248 | 258 | 247 | 247 | 246 | 236 | 251 |
| | Remoção (%) | 5 | 2 | 0 | 2 | 2 | 3 | 7 | 1 |

Apêndice L – Resultados da concentração final de N-amoniaco nos quatro adsorventes utilizados após testes de adsorção para a concentração de 350 mg/L para a massa de 8 g/L.

| Amostra | | Tempo (min) | | | | | | | |
|---------|--------------------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 |
| CARVÃO | Conc. final (mg/L) | 353 | 311 | 323 | 315 | 341 | 324 | 314 | 322 |
| | | 329 | 322 | 323 | 327 | 336 | 330 | 333 | 316 |
| | Média conc. final | 341 | 316 | 323 | 321 | 338 | 327 | 323 | 319 |
| | Remoção (%) | 4 | 11 | 9 | 9 | 4 | 8 | 9 | 10 |
| FOLHA | Conc. final (mg/L) | 335 | 343 | 314 | 351 | 366 | 330 | 346 | 314 |
| | | 375 | 322 | 367 | 344 | 335 | 336 | 330 | 324 |
| | Média conc. final | 355 | 333 | 340 | 348 | 351 | 333 | 338 | 319 |
| | Remoção (%) | 0 | 6 | 4 | 2 | 1 | 6 | 5 | 10 |
| RAIZ | Conc. final (mg/L) | 334 | 321 | 360 | 364 | 367 | 343 | 362 | 345 |
| | | 337 | 363 | 360 | 321 | 345 | 358 | 372 | 347 |
| | Média conc. final | 335 | 342 | 360 | 343 | 356 | 350 | 367 | 346 |
| | Remoção (%) | 5 | 3 | 0 | 3 | 0 | 1 | 0 | 2 |
| BAGAÇO | Conc. final (mg/L) | 322 | 328 | 317 | 354 | 353 | 339 | 347 | 319 |
| | | 368 | 360 | 352 | 339 | 336 | 363 | 321 | 352 |
| | Média conc. final | 345 | 344 | 334 | 347 | 344 | 351 | 334 | 335 |
| | Remoção (%) | 3 | 3 | 6 | 2 | 3 | 1 | 6 | 5 |

Apêndice M – Resultados da concentração final de N-amoniaco para o carvão ativado utilizado após testes de adsorção nas concentrações de 30 e 450 mg/L para as massas de 4 e 8 g/L.

| Concentração (mg/L) | Massa (g/L) | Tempo (min) | | | | | | | | |
|------------------------|-------------|--------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 15 | 30 | 45 | 60 | 75 | 90 | 105 | 120 | |
| 30 | 4 | Conc. final (mg/L) | 31 | 27 | 28 | 29 | 27 | 29 | 28 | 28 |
| | | | 29 | 29 | 29 | 28 | 29 | 28 | 27 | 27 |
| | | Média conc. final | 30 | 28 | 29 | 29 | 28 | 29 | 28 | 28 |
| | | Remoção (%) | 2 | 8 | 8 | 7 | 9 | 6 | 10 | 12 |
| | 8 | Conc. final (mg/L) | 28 | 27 | 27 | 26 | 26 | 26 | 27 | 27 |
| | | | 29 | 28 | 28 | 28 | 27 | 28 | 26 | 26 |
| | | Média conc. final | 29 | 28 | 28 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| | | Remoção (%) | 8 | 11 | 11 | 12 | 12 | 13 | 14 | 14 |
| 450 | 4 | Conc. final (mg/L) | 454 | 418 | 424 | 439 | 445 | 463 | 445 | 437 |
| | | | 437 | 434 | 452 | 425 | 437 | 425 | 426 | 429 |
| | | Média conc. final | 446 | 426 | 438 | 432 | 441 | 444 | 436 | 433 |
| | | Remoção (%) | 2 | 6 | 3 | 5 | 3 | 2 | 4 | 5 |
| | 8 | Conc. final (mg/L) | 445 | 422 | 430 | 426 | 423 | 424 | 435 | 438 |
| | | | 432 | 444 | 416 | 442 | 442 | 434 | 419 | 421 |
| | | Média conc. final | 439 | 433 | 423 | 434 | 433 | 429 | 427 | 430 |
| | | Remoção (%) | 3 | 5 | 7 | 4 | 5 | 5 | 6 | 5 |

ANEXOS

Anexo A – Medidas de área superficial pelo método da adsorção de azul de metileno

Bibliografia: Van den Hul H.J. e Lyklema J., Determination of Specific Surface Areas of Dispersed Materials. Comparison of the Negative Absorption Method with Some Other Methods, *Journal of the American Chemical Society*, 9,12, 3010-3015, 1968.

Schneider, Ivo. Tese de doutorado LTM - UFRGS - 1995

Féris, Liliana. Dissertação de mestrado - LTM - UFRGS - 1998

Serpa, Ana Lúcia Wild. Dissertação de mestrado - LTM - UFRGS – 2000

Resíduo sólido = RS

Azul de Metileno = A.M.

Amostra de Azul de Metileno = $C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot 3H_2O$

Seção transversal da molécula de A.M. = 108 ângstrons

Massa molar do A.M. = 373,9 g/mol

Solução Mãe de A.M.

Preparar 1000 mL de uma solução contendo 500 mg/L de A.M. da seguinte forma: Pesar 0,5 g de A.M. em um béquer, diluir com água destilada ou deionizada e transferir para um balão de 1000 mL. Completar o volume deste balão com água destilada. Deixar esta solução em repouso no escuro por 24 h.

Preparo das soluções de A.M. com diferentes concentrações

A partir da solução mãe de A.M. proceder às seguintes diluições:

25 mg/L: transferir 12,5 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

50 mg/L: transferir 25 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

80 mg/L: transferir 40 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

100 mg/L: transferir 50 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

150 mg/L: transferir 75 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

200 mg/L: transferir 100 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

300 mg/L: transferir 150 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

400 mg/L: transferir 200 mL da solução mãe para balão de 250 mL e completar o volume com água destilada

500 mg/L: a própria solução mãe

Determinação da concentração inicial de A.M (Ci A.M.)

Em uma cubeta de vidro de 1 cm de caminho ótico ler a absorvância das 9 soluções de A.M. a 656 nm. Converter a absorvância em concentração com o auxílio de uma curva de calibração (Conc = 7,1429* Abs - linear até 10 mg/L de A.M.).

Adsorção de A.M.

Em 9 frascos de vidro com tampa pesar 0,3 g de RS.

Adicionar nestes frascos 100 mL das soluções de A.M. preparadas, tampá-los e posicioná-los no agitador tipo Wagner. Deixar agitando por 1 h na posição 5 do agitador de Wagner. Decorrido esse tempo deixar os frascos em repouso no escuro por 24 h.

Determinação da concentração final de A.M (Cf A.M.)

Em uma cubeta de vidro de 1 cm de caminho ótico ler a absorvância das 9 soluções de A.M. após a adsorção. Converter a absorvância em concentração com o auxílio de uma curva de calibração (Conc = 7,1429* Abs - linear até 10 mg/L de A.M.).

Cálculos e Gráficos

Calcular a massa de A.M. adsorvida nos testes (mads A.M.) diminuindo a Cf A.M. da Ci A.M. e convertendo para volume de 100 mL, uma vez que as concentrações estão expressas por litro $[(Ci\ A.M. - Cf\ A.M.)/10]$.

Calcular a acumulação em cada teste dividindo mads A.M. por m RS

Plotar o gráfico de "Acumulação X Concentração final de A.M".

Linearizar o gráfico de acordo com o modelo de Langmuir :

Dividir a Cf A.M. pela acumulação;

Plotar o gráfico de "(Cf A.M./Acumulação) X Concentração final de A.M".

Determinar a equação da parte linear do gráfico ($y = ax+b$)

$a = \underline{\hspace{2cm}}$ g RB / mg A.M.

Onde $1/a$ é o valor da saturação

$$1/a = \text{_____ mg A.M./g RS}$$

Calcular o número de moléculas de A.M. por mg utilizando o número de Avogadro (1 mol possui $6,02 \times 10^{23}$ moléculas) e a massa molar do A.M. (373,9 g/mol)

$$\text{_____ moléculas A.M./mg A.M.}$$

Multiplicar esse valor por $1/a$

$$\text{_____ moléculas de A.M./g C.A}$$

Multiplicar esse valor pela seção transversal da molécula de A.M. ($108 \times 10^{-20} \text{ m}^2$)

$$\text{A.S.} = \text{_____ m}^2/\text{g}$$

Anexo B – Análise de amônia

Método de Nessler (Vogel, 1981)

1 – Técnica de Análise:

- Transferir 5mL de amostra para um tubo de ensaio;
- Adicionar 2 gotas do reagente 1 e agitar (se salinidade > ou = 2.000ppm, usar 4 gotas);
- Adicionar 2 gotas de reagente 2 e agitar;
- Aguardar 10 minutos e fazer a leitura em 400 nm.

2 – Soluções:

- **2.1 – Reagente 1:** tartarato de potássio 50%, com água destilada (50g de tartarato de potássio para 100 mL de água destilada).

- **2.2 – Reagente 2:** misturar 100g de iodeto de mercúrio II com 70g de iodeto de potássio e dissolver em 300 mL de água destilada. Adicionar vagarosamente e com agitação constante 500 mL de hidróxido de sódio a 32% (160g de NaOH para 500 mL de água destilada), FRIO e completar o volume para 1000 mL com água destilada. Estabilidade de + ou – 2 meses na geladeira.

- **2.3 – Solução padrão (1000 mg N/L):** dissolver 3,82g de cloreto de amônio em água destilada e completar o volume para 1000 mL.

- **2.4 – Padrão 20 mg/L:** Pipetar 20mL da solução padrão de 1000 ppm em um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.

- **2.5 – Padrão de 1 mg/L -** Pipetar 5mL da solução padrão de 20 ppm em um balão volumétrico de 1000 mL e completar o volume com água destilada.