



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Jackeline Maria Cardoso de França Bahé

**Recuperação do íon amônio gerado durante a evaporação de
lixiviados de aterros utilizando resinas poliméricas de troca iônica**

Rio de Janeiro

2013

Jackeline Maria Cardoso de França Bahé

Recuperação do íon amônio gerado durante a evaporação de lixiviados de aterros utilizando resinas poliméricas de troca iônica

Tese apresentada, como requisito final para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento Ambiental e Controle Ambiental.

Orientadora: Prof.^a Dra. Mônica Regina da Costa Marques

Rio de Janeiro

2013

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / CTC-A

B151 Bahé, Jackeline Maria Cardoso de França.
Tese Recuperação do íon amônio gerado durante a evaporação de
lixiviados de aterros utilizando resinas poliméricas de troca iônica /
Jackeline Maria Cardoso de França Bahé. – 2014.
184 f.

Orientadora: Mônica Regina da Costa Marques.

Tese (Doutorado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro.
1. Aterros sanitários - Teses. 2. Sedimentos e depósitos- Teses. 3.
Evaporação – Tecnologia – Teses. I. Marques, Mônica Regina da
Costa. II. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. III. Título.

CDU 628.4

Autorizo, apenas para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta tese,
desde que citada a fonte.

Assinatura

Data

Jackeline Maria Cardoso de França Bahé

Recuperação do íon amônio gerado durante a evaporação de lixiviados de aterros utilizando resinas poliméricas de troca iônica.

Tese apresentada para obtenção do título de Doutor, ao Programa de Pós-Graduação de Meio Ambiente, da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Monitoramento e Controle Ambiental

Aprovada em 17 de dezembro de 2013.

Orientadora:

Prof.^a Dra. Mônica Regina da Costa Marques
Instituto de Química - UERJ

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Sérgio Machado Correa
Faculdade de Tecnologia - UERJ

Prof. Dr. Josimar Ribeiro de Almeida
Observatório Urbano da ONU do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Daniel Vidal Perez
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Prof.^a Dra. Magali Christe Cammarota
Escola de Química - UFRJ

Rio de Janeiro

2013

DEDICATÓRIA

À minha mãe Josefa Cardoso e a minha tia Beatriz Cardoso pelo amor incondicional. À meu esposo Gladystone Bahé, às minhas filhas Júlia e Isabela que souberam compreender minhas ausências e angústias no decorrer deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

À Mônica Regina da Costa Marques, orientadora amiga, cuja presença favoreceu meu desenvolvimento intelectual e a elaboração deste trabalho.

À toda minha família em especial, a minha irmã Maria de Fátima Cardoso de França Gomes, minha cunhada Vanessa Bahé e meus subrinhos.

À equipe técnica do Laboratório de Tecnologia Ambiental (UERJ), Dolores, Eduardo, Maria Elena e Lavínia pela confiança e amor, vocês me fizeram forte!

Aos amigos em geral do Laboratório de Tecnologia Ambiental (LABTAM/UERJ), em especial a Alexandre Cerqueira, Paulo Sérgio, Jacyra Faillace e Jéssica.

Ao Coordenador Prof. Dr. Israel Felzenszwalb; à secretária Daniella Raposo e ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Meio Ambiente.

À CAPES, FAPERJ, CNPQ pelos auxílios concedidos.

Ao gerente de divisão da Companhia Municipal de Limpeza Urbana do Rio de Janeiro (COMLURB), Sr. Marcos Francisco Cherem pela colaboração à pesquisa e ao livre acesso ao Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho.

À Diretora de Ensino do Instituto Federal de Educação do Rio de Janeiro(IFRJ), Florinda Cersosimo pelo apoio ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus alunos do IFRJ, em especial as turmas QM171 e PMQ361 pelo carinho dedicados a mim durante à execução deste trabalho.

Aos colegas do IFRJ, Prof. Ademário Júnior, Prof.^a Neusa Arruda e Prof.^a Leila Pontes pela atenção nas horas de desabafo e conselhos de entusiasmo.

Aos amigos Malu e Mário Malheiros pelo incentivo à finalização deste;

À todos que de alguma maneira contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A paciência como fator de êxito. A paciência, como virtude, deve ser ativa e consciente.

Gonzalez Pecotche

RESUMO

BAHÉ, J. M. C. de F. *Recuperação do íon amônio gerado durante a evaporação de lixiviados de aterros utilizando resinas poliméricas de troca iônica*. 2013. 106 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

O lixiviado gerado em aterro sanitário possui substâncias de difícil degradação e amônia, que dificulta o tratamento biológico. O tratamento do lixiviado gerado em aterros sanitários requer uma série de processos de elevado custo e, outras técnicas de tratamento têm sido investigadas no intuito de reduzir custos e aumentar a eficiência do tratamento. A evaporação do lixiviado é uma técnica que aproveita o gás de aterro como fonte de calor, e é utilizada na redução do volume a tratar; porém as emissões atmosféricas geradas durante essa evaporação indicam a presença de amônia, o que pode causar impactos negativos em torno do aterro. Desta forma, é importante a realização de estudos que aprimorem esta técnica, para que a evaporação torne-se ambientalmente e economicamente viável. A amônia presente em amostras com pH em torno de 8,0 e temperatura em torno de 25°C, está na forma de íon amônio, o que favorece ao processo de troca iônica. A troca iônica é um processo que tem sido estudado por muitos pesquisadores e consiste na troca de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida (resinas poliméricas). Este trabalho apresenta a eficiência de quatro tipos diferentes de resinas poliméricas: Amberlyst 15 Wet, Lewatit VPOC 1800, Dowex Mac-3 e Purolite MN250 na remoção e posterior, recuperação do íon amônio presente nos vapores condensados da evaporação de lixiviados. A princípio foi investigado a quantidade e o momento em que o amônio é lançado durante o processo de evaporação. Em seguida, caracterizaram-se as resinas quanto à eficiência de remoção, o tempo de contato e a quantidade ideal da resina. Estão apresentadas neste estudo as isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Temkin em diferentes temperaturas (298-318 K) e as condições ideais do processo. Os resultados apontaram duas resinas com eficiência de remoção, em torno de 40%, para concentrações acima de 1000 mg dm⁻³ de amônio, utilizando 0,5 g de resina e um tempo de contato de 20 minutos. Diferentes modelos cinéticos foram aplicados: Pseudo-Primeira Ordem, Pseudo-Segunda Ordem, difusão intrapartícula, Elovich e o modelo cinético de difusão externa e os resultados discutidos. Foi possível tratar Através da condensação dos vapores emitidos durante a evaporação do lixiviado, foi possível tratar foi possível obter uma recuperação em torno de 70% do íon amônio contido no vapor condensado proveniente da evaporação do lixiviado.

Palavras-chave: Troca iônica. Cinética. Amônia. Lixiviado de Aterro Sanitário.

ABSTRACT

BAHÉ, J. M. C. de F. *Recovery of ammonium ion generated during the evaporation of landfill leachate using polymeric ion exchange resins*. 2013. 106 f. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Programa de Pós-Graduação em Meio Ambiente, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

The leachate generated at the landfill has substances that are difficult to degrade and ammonia, which hinders the biological treatment. The treatment of the leachate generated in landfills requires a number of high-cost procedures and other treatment techniques have been investigated in order to reduce costs and increase the efficiency of treatment. Evaporation of leachate is a technique that takes advantage of landfill gas as a heat source, and is used in reducing the volume to be treated, but atmospheric emissions generated during this evaporation indicate the presence of ammonia, which can cause negative impact on the surrounding the landfill. Thus, it is important to conduct studies that will improve this technique, so that evaporation to become environmentally and economically viable. The present in samples with pH around 8.0 and temperature around 25 ° C, ammonia is in the form of ammonium ion, which favors the ion exchange process. Ion exchange is a process that has been studied by many researchers and consists of the exchange of one or more constituents of a fluid phase to the surface of a solid phase (polymer resin). This paper shows the efficiency of four different types of polymeric resins: Amberlyst 15 Wet, Lewatit VPOC 1800 Dowex Mac - 3 and Purolite MN250 removal and later, recovery of ammonium ion present in the vapor condensate evaporation of leachate. At first it was investigated how much and when ammonium is released during the evaporation process. Then, the resins were characterized as to the removal efficiency, the contact time and the optimum amount of the resin. Are presented in this study, adsorption isotherms of Langmuir, Freundlich and Temkin at different temperatures (298-318 K) and the optimal process conditions. The results showed two resins with removal efficiency of around 40% for concentrations above 1000 mg dm⁻³ ammonium, using 0.5 g of resin and a contact time of 20 minutes. Different kinetic models were applied: pseudo-first order, pseudo-second order, intraparticle diffusion and Elovich kinetic model of external diffusion and results discussed. It can be treated by the condensation of the vapors emitted during the evaporation of the leachate was possible to treat it was possible to obtain a recovery of around 70% of the ammonium ion contained in the condensed steam from the evaporation of leachate.

Key Words: Ion exchange. Kinetics. Ammonia. Landfill Leachate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 -	Fases metabólicas e grupos microbianos envolvidos no processo de transformação anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos.....	23
Figura 2 -	Variação na composição do lixiviado segundo as fases de decomposição dos resíduos sólidos	26
Figura 3 -	Escolha entre processos aeróbios e anaeróbios.	38
Figura 4 -	Evaporador de lixiviado de aterro sanitário	44
Figura 5 -	Sistema de evaporação de lixiviado ONYX	47
Figura 6 -	Esquema das etapas envolvidas no processo de sorção	57
Figura 7 -	Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.....	63
Figura 8 -	Exemplo de uma estrutura de resina com matriz de poliestireno	65
Figura 9 -	Representação de uma resina polimérica de S-DVB de troca iônica...	67
Figura 10 -	Estrutura de resinas macroporosas e microporosas (gel).....	69
Figura 11 -	Curva de ruptura para um processo de adsorção em coluna	71
Figura 12 -	Isotermas de adsorção	74
Figura 13 -	Classificação das isotermas segundo Giles et al.	75
Figura 14 -	Representação do processo de difusão.....	85
Figura 15 -	Interação do tipo íon-íon entre o NH_4Cl e uma resina sulfônica	87
Figura 16 -	Interação do tipo ligação de hidrogênio entre o NH_4Cl e resina sulfônica	87
Figura 17 -	Aspersão de lixiviado sob o AMJG	96
Figura 18 -	Vala de drenagem periférica do lixiviado até a lagoa do AMJG.....	96
Figura 19 -	Lagoa de equalização do lixiviado do AMJG	97
Figura 20 -	Estação de Tratamento de Lixiviado e Lagoa de Estabilização do AMJG.....	98
Figura 21 -	Vista aérea do aterro de Gramacho, com o manguezal recuperado pelo replantio	98
Figura 22 -	Fluxograma das atividades experimentais desta tese	100
Figura 23 -	Identificação e aspecto das resinas	103
Figura 24 -	Processo de lavagem das resinas	104
Figura 25 -	Ensaio com coluna.....	110
Figura 26 -	Evaporação do lixiviado em laboratório	112
Figura 27 -	Curva de calibração da determinação de NH_4^+ pelo eletrodo de amônio	114
Figura 28 -	Avaliação da capacidade de remoção do íon amônio das resinas	115

Figura 29 - Avaliação da capacidade de remoção de NH_4^+ pelas resinas em concentração elevada.....	118
Figura 30 - Comparação de remoção do NH_4^+ entre as resinas Lewatit e Amberlyst, sendo ambas hidrogeniônica	119
Figura 31 - Gráfico da variação percentual de inchamento das resinas.	120
Figura 32 - Espectro de infravermelho qualitativo da Resina Amberlyst15 wet (H^+) antes da sorção	125
Figura 33 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit [H^+] antes da sorção da resina	126
Figura 34 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit [Na^+] antes da sorção	127
Figura 35 - Espectro de infravermelho qualitativo da Resina Amberlyst 15 Wet(H^+) depois da sorção do NH_4Cl	128
Figura 36 - Espectro de infravermelho qualitativo da Resina Lewatit VP OC 1800 (H^+) depois da sorção do NH_4Cl	129
Figura 37 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1800 [Na^+] depois da sorção do NH_4Cl	130
Figura 38 - Isoterma de Langmuir para o processo de remoção de NH_4^+ pela resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15 Wet ^a	132
Figura 39 - Isoterma de Freundlich para o processo de remoção de NH_4^+ pela resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15 wet.	134
Figura 40 - Isoterma de Temkin para o processo de remoção de NH_4^+ pela resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15 wet.....	136
Figura 41 - Efeito do tempo de contato e da concentração inicial do amônio sobre a capacidade de adsorção da resina Amberlyst 15 Wet ^{a,b}	139
Figura 42 - Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem para o processo de adsorção de NH_4^+ para a Resina Amberlyst 15 wet. ^{a,b}	143
Figura 43 - Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem Tipo I, para a sorção de NH_4^+ pela Resina Amberlyst15 wet.....	145
Figura 44 - Modelo cinético de Elovich para o processo de adsorção de NH_4^+ utilizando a resina Amberlyst 15 Wet ^{a,b}	146
Figura 45 - Modelo cinético Intrapartícula para o processo de adsorção de NH_4^+ utilizando a resina Amberlyst 15 Wet ^{a,b}	148
Figura 46 - Modelo cinético de Difusão externa para o processo de adsorção de NH_4^+ utilizando a Resina Amberlyst 15 Wet.....	149
Figura 47 - Curva de ruptura da resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15Wet para a remoção de íon amônio.....	152
Figura 48 - Lagoa de equalização do lixiviado do Aterro Metropolitano de Jardim	

	Gramacho – Coleta de lixiviado.	154
Figura 49 -	Quantificação do amônio presente no lixiviado antes da evaporação, utilizando um eletrodo de íon seletivo para amônia ^a	156
Figura 50 -	Espuma produzida durante a evaporação do lixiviado do AMJG	157
Figura 51 -	Cor quase transparente do condensado do lixiviado evaporado	158
Figura 52 -	Decaimento das emissões de amônia durante a evaporação	160

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 -	Relação dos íons presente nos lixiviados e suas possíveis fontes	24
Quadro 2 -	Vantagens e desvantagens da recirculação.....	28
Quadro 3 -	Processos versus Função do tratamento de efluentes	30
Quadro 4 -	Modalidades do Tratamento biológico	39
Quadro 5 -	Distribuição do nitrogênio	50
Quadro 6 -	Critérios de distinção entre adsorção física e química.....	58
Quadro 7 -	Principais Características das resinas comerciais	106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Características do lixiviado com diferentes idades de aterro	25
Tabela 2 -	Padrões para o lançamento de efluentes líquidos de algumas substâncias	29
Tabela 3 -	Separação por membranas versus tamanho de partículas retidas	37
Tabela 4 -	Valores médios dos parâmetros analisados durante a evaporação do lixiviado do Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho em 2007	46
Tabela 5 -	Distribuição entre as formas de amônia.....	51
Tabela 6 -	Padrões de qualidade das águas doces – classe 1 e classe 2 para o nitrogênio amoniacal total	53
Tabela 7 -	Fator de Separação e tipo de isoterma.....	77
Tabela 8 -	Eficiência de tratamento do lixiviado tratado no AMJG.....	97
Tabela 9 -	Parâmetros para construção da curva de calibração	113
Tabela 10 -	Resultado estatístico segundo a distribuição de t-student das leituras realizadas para calibração do eletrodo seletivo de amônia	114
Tabela 11 -	Avaliação da concentração final da solução de NH_4Cl e percentual de remoção após processo de adsorção pelas resinas em estudo	118
Tabela 12 -	Absorções observadas nos espectros de infravermelho das resinas sulfônicas.....	123
Tabela 13 -	Parâmetros das isotermas de adsorção versus as temperaturas estudadas.	131
Tabela 14 -	Erro Médio Relativo (EMR) entre capacidade de sorção experimental e a capacidade de sorção teórica obtida pela Isoterma de Langmuir. ...	133
Tabela 15 -	Erro Médio Relativo (EMR) entre capacidade de sorção experimental e a capacidade de sorção teórica obtida pela Isoterma de Freundlich. ...	135
Tabela 16 -	Erro Médio Relativo (EMR) entre capacidade de sorção experimental e a capacidade de sorção obtida pela Isoterma de Temkin.....	137
Tabela 17 -	Comparação do tempo de saturação da resina com a eficiência de remoção	139
Tabela 18 -	Distribuição granulométrica da resina Amberlyst 15 wet	140
Tabela 19 -	Parâmetros cinéticos, referente à sorção de NH_4^+ pela Amberlyst 15 Wet	141
Tabela 20 -	Parâmetros de cálculo para o modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem e coeficientes de correlação obtidos	142
Tabela 21 -	Dados obtidos através da curva de ruptura	152
Tabela 22 -	Remoção percentual de NH_4^+ pela Resina Amberlyst15 wet em quatro	

	ciclos de adsorção/dessorção.....	154
Tabela 23 -	Caracterização do lixiviado bruto do aterro metropolitano de Jardim Gramacho no período de 2009 a 2012 quanto a concentração de amônio	156
Tabela 24 -	Concentração do íon amônio no condensado dos vapores condensados, desprezando 20 cm ³ iniciais.	159
Tabela 25 -	Estatística descritiva das alíquotas durante a evaporação	159

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RSU	Resíduo Sólido Urbano
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DQO	Demanda Química de Oxigênio
DVB	DivinilBenzeno
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
COV	Compostos Orgânicos Voláteis
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
AMJG	Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho
NH_4Cl	Cloreto de amônio
NH_4^+	Íon amônio
NH_3	Amônia
mV	Milivolts
EMR	Erro médio relativo
q_e (exp)	Quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio (valor experimental)
q_t (teór)	Quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio (valor teórico)
K_2	Constante de Pseudo-Segunda Ordem
α	Taxa inicial de adsorção
β	Constante de dessorção
K_{id}	Constante de difusão intrapartícula
K_f	Coeficiente de transferência externa de massa inicial
ppm	partes de vapor ou gás por milhão de partes de ar contaminado
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>

SUMÁRIO

	INTRODUÇÃO	18
1	REVISÃO DA LITERATURA	21
1.1	Aterro Sanitário	21
1.2	Lixiviado de Aterro Sanitário	22
1.3	Tratamento de Lixiviado	27
1.3.1	<u>Recirculação</u>	27
1.3.2	<u>Tratamento seguido de disposição</u>	28
1.3.3	<u>Tratamento físico-químico</u>	31
1.3.3.1	Clarificação.....	31
1.3.3.2	Processos oxidativos avançados (POA)	32
1.3.3.3	Troca iônica.....	33
1.3.3.4	Adsorção e absorção	34
1.3.3.5	Remoção de amônia por <i>air stripping</i>	35
1.3.3.6	Processos de separação com membranas	36
1.3.4	<u>Tratamento biológico</u>	38
1.3.4.1	Lodos ativados	39
1.3.4.2	Lagoas de estabilização	40
1.3.4.3	Reatores anaeróbios	40
1.3.4.4	Filtro biológico	41
1.3.5	Disposição de lixiviados	42
1.3.6	<u>Evaporação de lixiviado</u>	43
1.4	Amônia: Características; Produção; Legislação e Toxicidade.....	48
1.5	Processo de Adsorção	55
1.5.1	<u>O mecanismo de sorção</u>	55
1.5.1.1	Adsoção química.....	59
1.5.1.2	Adsorção física.....	59
1.5.1.3	Troca iônica.....	60
1.6	Adsorventes	61
1.6.1	<u>Resinas poliméricas de troca-iônica</u>	65
1.7	Adsorção em Leito Fixo	70
1.8	Capacidade Máxima de Adsorção	72

1.8.1	<u>Isoterma Langmuir</u>	76
1.8.2	<u>Isoterma de Freundlich</u>	78
1.8.3	<u>Isoterma de Temkin</u>	79
1.9	Cinética de Adsorção	80
1.9.1	<u>Cinética de pseudo-primeira ordem</u>	81
1.9.2	<u>Cinética de pseudo-segunda ordem</u>	82
1.10	Estudo da cinética de quimissorção	83
1.11	Estudo da difusão do íon na resina	83
1.11.1	<u>Difusão externa</u>	84
1.11.2	<u>Difusão intrapartícula</u>	86
1.12	Interação do S-DVB com o Adsorbato	86
1.13	Remoção de Poluentes Utilizando Troca Iônica	88
1.14	Remoção da Amônia de Efluentes	92
1.15	O Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho – Breve histórico	95
2	MATERIAL E MÉTODOS	99
2.1	Produtos químicos	99
2.2	Equipamentos	99
2.3	Procedimentos	100
2.3.1	<u>Validação da Metodologia</u>	101
2.3.1.2	Curva de calibração	102
2.3.2	<u>Pré-tratamento da resina</u>	103
2.3.2.1	Lavagem da resina.....	103
2.3.2.2	Acidificação da resina	104
2.3.3	Avaliação da capacidade de remoção das resinas comerciais	104
2.3.3.1	Solução Padrão.....	104
2.3.3.2	Capacidade de remoção das resinas	105
2.3.4	<u>Caracterização das resinas comerciais</u>	106
2.3.4.1	Determinação do grau de inchamento em água.....	107
2.3.4.2	Espectroscopia na região de infravermelho	107
2.3.5	<u>Experimento das isotermas</u>	108
2.3.6	Estudo da influência do tempo de contato e estudo cinético.....	109
2.3.7	<u>Ensaio com colunas</u>	109
2.3.8	<u>Regeneração das colunas</u>	111
2.3.9	<u>Capacidade de regeneração das resinas</u>	111

2.3.10	<u>Coleta e caracterização do lixiviado do AMJG</u>	112
2.3.11	Avaliação da remoção de amônio utilizando resinas de troca-iônica ...	112
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	113
3.1	Validação Analítica	113
3.2	Capacidade de Remoção das Resinas Comerciais	115
3.3	Capacidade das Resinas em Concentrações Elevadas de NH_4^+	117
3.4	Eficiência da Lewatit tendo o Hidrogênio como Cátion de Troca.	119
3.5	Caracterização das Resinas de Melhor Capacidade de Remoção	120
3.5.1	<u>Determinação do grau de inchamento</u>	120
3.5.2	<u>Espectroscopia de infravermelho</u>	122
3.6	Estudo das Isotermas	131
3.6.1	<u>Isoterma de Langmuir</u>	132
3.6.2	<u>Isoterma de Freundlich</u>	134
3.6.3	<u>Isoterma de Temkin</u>	136
3.7	Estudo do Tempo de Contato das Resinas	138
3.7.1	Influencia da granulometria da resina na velocidade de troca	140
3.8	Estudo da Cinética	141
3.8.1	<u>Cinética de pseudo-primeira ordem</u>	142
3.8.2	<u>Cinética de pseudo-segunda ordem</u>	144
3.8.3	<u>Cinética de Elovich</u>	146
3.8.4	<u>Estudo da difusão do íon amônio na resina</u>	147
3.8.4.1	Difusão Intrapartícula	147
3.8.4.2	Difusão Externa.....	149
3.8.4.3	Comentários gerais	150
3.9	Influência da Taxa de Fluxo Volumétrico da Coluna	151
3.10	Estudos Preliminares de Dessorção do Íon Amônio	153
3.11	Minimização das Emissões de NH_3 utilizando Resinas Poliméricas ...	154
3.11.1	<u>Caracterização do lixiviado do AMJG</u>	155
3.11.2	<u>Evaporação do lixiviado</u>	157
3.11.3	<u>Caracterização do Condensado</u>	158
3.12	Avaliação da recuperação do NH_4^+ através da Amberlyst 15 Wet.....	160
	CONCLUSÃO	162
	SUGESTÕES	165
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	138

INTRODUÇÃO

Para Bidone (2001), o lixo, denominado Resíduos Sólidos Urbanos (RSU), faz parte da história do homem, já que sua produção é inevitável. Na idade média, acumulava-se pelas ruas e imediações das cidades, provocando epidemias e causando a morte de milhões de pessoas. A partir da Revolução Industrial e em conjunto com as evoluções da medicina, que aumentaram a expectativa de vida, a população, principalmente urbana, teve um grande crescimento e os impactos ambientais passaram a ter um grau de magnitude alto, devido aos mais diversos tipos de poluição, dentre eles, a poluição gerada pelo lixo. Existem várias “soluções” para os RSU, como incineração^a, compostagem^b, reciclagem e a disposição em aterros. Não existe uma solução única para o lixo e sim um conjunto de soluções. Nesse sentido, gerenciamento integrado do lixo é a ferramenta para encontrar as soluções ideais para a realidade de cada município (BRANCO, 1983 apud FADINI; FADINI, 2001).

A forma ambientalmente correta e aceita pelos órgãos ambientais é o aterro sanitário, porque além do baixo custo de implantação e operação em comparação com as outras técnicas de destino dos RSU, dispõe de recursos de engenharia necessários para tratar os produtos tóxicos da decomposição dos resíduos (lixiviado e o gás de aterro).

Segundo pesquisa realizada pela ABRELPE (2012) - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais - a Região Metropolitana do Rio de Janeiro (RMRJ) produz cerca de 20 000 t/d de resíduo sólido e 68% destes são dispostos em aterro sanitário. De 1978 até 2012, ou seja, por 35 anos, o aterro de Gramacho recebeu os resíduos sólidos da RMRJ, mas, atualmente estes resíduos são destinados aos aterros sanitários de Seropédica e de Gericinó. Porém, mesmo com seu encerramento, os poluentes resultantes da decomposição dos

^a É um processo de destruição térmica realizado sob altas temperaturas (900 – 1200 °C) com tempo de residência controlado. É utilizado para o tratamento de resíduos de alta periculosidade, ou que necessitam de destruição completa e segura.

^b É um processo biológico que utiliza técnicas apropriadas para controlar a decomposição da matéria orgânica, obtendo como produto final um material estável, rico em húmus e nutrientes minerais, que pode ser utilizado como adubo.

resíduos do aterro de Gramacho ainda continuam sendo gerados e tratados.

Os produtos da decomposição dos resíduos são indicadores da poluição de um aterro. O lixiviado possui, muitas vezes, carga poluidora maior que a do esgoto doméstico, pois apresenta em sua composição substâncias de difícil degradação, além da amônia que dificulta o tratamento biológico (QASIM; CHIANG, 1994). Neste contexto, para tratar o lixiviado gerado no aterro sanitário é necessário uma série de processos físicos, químicos e biológicos de elevado custo. E, dentro dessas tecnologias, o processo de evaporação tem se mostrado bastante promissor. Essa tecnologia, além de apresentar uma relativa simplicidade operacional possibilita ainda a geração de créditos de carbono, pois utiliza como fonte de calor o próprio gás de aterro. Os vapores do lixiviado evaporado são lançados para a atmosfera e os resíduos sólidos concentrados retornam ao aterro em menor volume (BAHÉ, 2009).

Evaporadores convencionais já se encontram em operação em alguns aterros nos Estados Unidos e Europa. Entretanto, estudos detalhados das emissões constataram o elevado teor de amônia emitido durante essa operação (VIGNOLI, 2007). Esse resultado sugere que pode estar havendo impacto ambiental negativo no entorno do aterro, uma vez que a amônia no ambiente atmosférico pode causar efeitos adversos: impactos na vegetação, problemas de eutrofização, dentre outros. Dessa forma, faz-se necessário o controle de suas emissões, uma vez que também não há na legislação brasileira norma específica para esse composto no ar.

As resinas poliméricas de troca iônica têm sido muito aplicadas para remoção de cátions desde a década passada (COETZEE; REJALDIEN, 2001). Uma das vantagens do uso de resinas é a sua capacidade de regeneração, que faz com que o processo seja economicamente viável. A troca iônica é um processo estequiométrico no qual para cada íon removido da solução/gás uma quantidade equivalente de outra espécie iônica de mesma carga é liberada da resina. A troca iônica é, salvo algumas exceções, um processo reversível. Muitos produtos naturais e sintéticos demonstram propriedades de troca iônica, dentre os quais podemos destacar as resinas poliméricas. As resinas iônicas sintéticas possuem uma matriz polimérica tridimensional, normalmente composta de estireno e divinilbenzeno, com grupos iônicos: $-SO_3^-$, $-CO_2^{2-}$ e $-PO_3^{2-}$ como no caso das trocadoras de cátions (resinas ácidas). A estrutura reticulada das cadeias poliméricas assegura as características de infusibilidade e insolubilidade das resinas na maioria dos solventes

(AGUIAR; NOVAES, 2002).

Esta tese tem como objetivo principal reduzir e recuperar o nitrogênio amoniacal contido nos vapores condensados proveniente do processo de evaporação de lixiviados de aterros sanitários utilizando resinas poliméricas de troca-iônica e os objetivos específicos estão assim discriminados:

- Avaliar a capacidade de quatro resinas comerciais com características para remoção do íon amônio;
- Caracterizar a resina comercial de melhor desempenho na remoção do íon amônio;
- Determinar as características físico-químicas das resinas: isoterma e cinética de adsorção e tempo de contato;
- Identificar o momento e a fração em que o íon amônio é liberado durante a evaporação de lixiviado;
- Recuperar o nitrogênio amoniacal em forma de sulfato de amônio;
- Regenerar a resina polimérica.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 Aterro Sanitário

Aterro sanitário é o método mais econômico e ambientalmente mais aceitável para a disposição de resíduos sólidos (TCHOBANOGLIOUS et al., 1994). Como vantagens, podem ser citadas: disposição do lixo de forma adequada e a capacidade de absorção diária de grande quantidade de resíduos com condições especiais para a decomposição biológica da matéria orgânica presente. O inconveniente desta técnica deve-se à possibilidade de poluição do meio ambiente pelos produtos da decomposição dos resíduos; a indisponibilidade de grandes áreas; indisponibilidade de material de cobertura diária; condições climáticas não favoráveis durante todo o ano; e à falta de pessoal habilitado em gerenciamento de aterros (LIMA, 2004; LIMA et. al, 2008)

No aterro sanitário, os resíduos sólidos são compactados e depositados em valas abertas no solo isolado através de mantas específicas (geossintéticos). Cada vala forma uma célula que é coberta por camadas do próprio solo para isolar do ambiente, evitando a proliferação de moscas, ratos e outros vetores de contaminação. As células funcionam como um reator biológico em que as bactérias realizam o processo de decomposição resultando em um produto bioestabilizado e em dois subprodutos altamente poluentes, como o lixiviado e o gás de aterro (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

A Norma Brasileira (NBR) 8419 recomenda que os aterros sanitários sejam construídos através de princípios de engenharia que referem-se a sistemas de drenagem periférica e superficial, da arborização em torno da área (cinturão verde) e da impermeabilização da base do aterro para evitar a contaminação das águas subterrâneas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, 1992).

A Norma Brasileira (NBR) 13896 a fixa as condições mínimas exigíveis para projeto, implantação e operação de aterros sanitários, de forma a proteger adequadamente as regiões hídricas superficiais e subterrâneas próximas, bem como os operadores destas instalações e populações vizinhas. E, uma dessas condições refere-se a escolha do local para instalação de um aterro sanitário que são: vida útil

maior que 10 anos; distância do centro urbano de 10 a 20 km; distância mínima de 200 m dos cursos d'água; 1,5 km de distância de núcleos populacionais, baixa valorização do terreno; boa aceitação da população e entidades ambientais não governamentais, além de serem observados a profundidade do lençol freático e tipologia do solo. Existem restrições específicas em localizar aterros próximos em: aeroportos, baixadas, brejos, áreas de falhas geológicas, zonas de impactos sísmicos, e áreas instáveis.

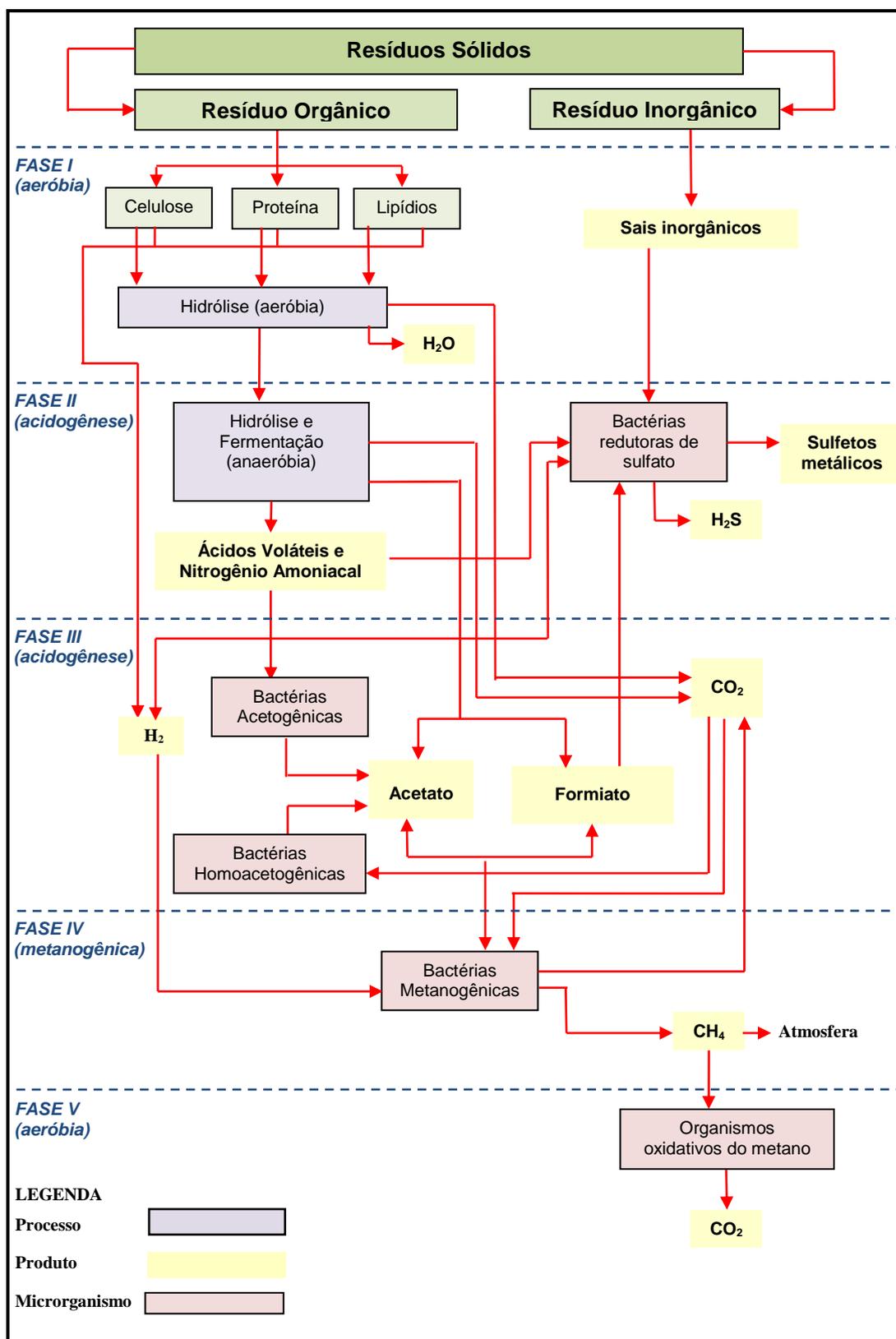
O prazo para encerramento das atividades de um aterro é 30 a 50 anos e o procedimento para finalização das atividades de um aterro é obtido através da sua cobertura final, com capas de argila compactadas e/ou geomembranas desenhadas para prevenir a migração do lixiviado e dos gases de aterro. A supervisão ambiental implica atividades associadas com a reologia e em análises de amostras de água e de ar, que se utilizam para monitorar o movimento dos gases e do lixiviado no aterro (BIDONE; POVINELLI, 1999).

1.2 Lixiviado de Aterro Sanitário

O lixiviado de aterro sanitário é caracterizado por um líquido escuro e de odor desagradável que apresenta em sua composição altos teores de compostos orgânicos e inorgânicos, altamente poluidor e um sério problema ambiental. Pode ser formado através da umidade dos resíduos; da água de constituição da matéria orgânica (lixiviado) ou da degradação dos resíduos (chorume). O percentual de água resultante da degradação biológica é a menor possível (BIDONE; POVINELLI, 1999). Nesta tese será usado o termo lixiviado.

O processo de decomposição anaeróbia do material orgânico contido nos resíduos sólidos ocorre em cinco fases (Figura 1). Durante estas fases, a suscetibilidade ao carreamento ou arraste de substâncias químicas pelo líquido que escoar se modifica drasticamente, logo, a composição do lixiviado depende bastante da fase em que se encontra o processo de decomposição dos resíduos (TCHOBANOGLOUS et al., 1994).

Figura 1 - Fases metabólicas e grupos microbianos envolvidos no processo de transformação anaeróbia de resíduos sólidos orgânicos



Fonte: Cotrim, 1997 (Adaptado pelo autor)

O lixiviado produzido na Fase I apresenta elevadas concentrações de sais de alta solubilidade, sendo o cloreto de sódio, o sal de maior proporção. A elevação de temperatura pode ocasionar, também, a formação de sais contendo metais, pois muitos íons são solúveis em água em temperaturas elevadas. O chumbo (Pb^{2+}), por exemplo, é solúvel em água quente na forma de cloretos, ao contrário da prata (Ag^+) e do mercúrio (Hg^+). Existem outros íons que podem ser arrastados pelo líquido que percola a massa dos resíduos sólidos. O Quadro 1 apresenta as origens de alguns íons encontrados nos lixiviados. Ainda nesta fase, também há grande formação de gás carbônico e hidrogênio, particularmente se a umidade no interior da massa de lixo for baixa. A concentração de metais em lixiviados depende do tipo de resíduo sólido depositado. Para o lixo doméstico, tal concentração é relativamente baixa e depende da fase em que se encontra a decomposição biológica dos resíduos (D'ALMEIDA; VILHENA, 2000).

Quadro 1 - Relação dos íons presente nos lixiviados e suas possíveis fontes

Íons	Fontes
Na^+ , K^+ , Ca^+ , Mg^+	Material orgânico, entulhos de construção e cascas de ovos.
PO_4^{3-} , NO_3^- , CO_3^{2-}	Material orgânico
Cu^{2+} , Fe^{2+} , Sn^{2+}	Material eletrônico, latas e tampas de garrafas.
Hg^{2+} , Mn^{2+}	Pilhas comuns e alcalinas e lâmpadas fluorescentes
Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}	Baterias recarregáveis (celular, telefone sem fio e automóveis)
Al^{3+}	Latas descartáveis, utensílios domésticos, cosméticos e embalagens laminadas em geral
Cl^- , Br^- , Ag^+	Tubos de PVC, negativos de filmes e raio X.
As^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{x+}	Embalagens de tintas, vernizes e solventes orgânicos.

Fonte: D'ALMEIDA; VILHENA, 2000.

O lixiviado da Fase II é caracterizado pela formação de ácidos voláteis e nitrogênio amoniacal. Também, nesta fase, as bactérias redutoras de sulfato

associadas às metanogênicas produzem acetato, hidrogênio e sulfetos. Na Fase III ocorre a complexação de espécies metálicas e apresenta pH baixo em função da formação de compostos de ácidos orgânicos voláteis de cadeia longa, além da liberação de nitrogênio e fósforo. Nesta fase, o hidrogênio é detectado e sua presença afeta a natureza e o tipo de produtos intermediários em formação. Durante a Fase IV, realizada por bactérias metanogênicas, ocorre a formação de metano e na Fase V há a estabilização da atividade biológica e paralização da produção de gás (SILVA, 2002).

A idade de aterro é considerada o fator mais relevante na composição do lixiviado porque é um indicador da fase de decomposição dos resíduos (Tabela 1). De acordo com os valores de pH e de DBO_5^c , também é possível supor em que fase de decomposição se encontra os resíduos. Na fase acidogênica caracteriza-se por valores de pH baixos e de DBO_5 elevados. A fase de fermentação metanogênica caracteriza-se por valores de pH mais elevados e de DBO_5 menores. Nessa fase há decomposição dos produtos da fermentação ácida, sendo convertidos em metano e água. Os valores elevados de DQO indicam a presença de substâncias não biodegradáveis (BARROS, 2004).

Tabela 1 - Características do lixiviado com diferentes idades de aterro

Parâmetros *	Idade do Aterro		
	1 ano	5 anos	16 anos
DBO	7.500 – 28.000	4.000	80
DQO	10.000 – 40.000	8.000	400
pH	5,2 – 6,4	6,3	-

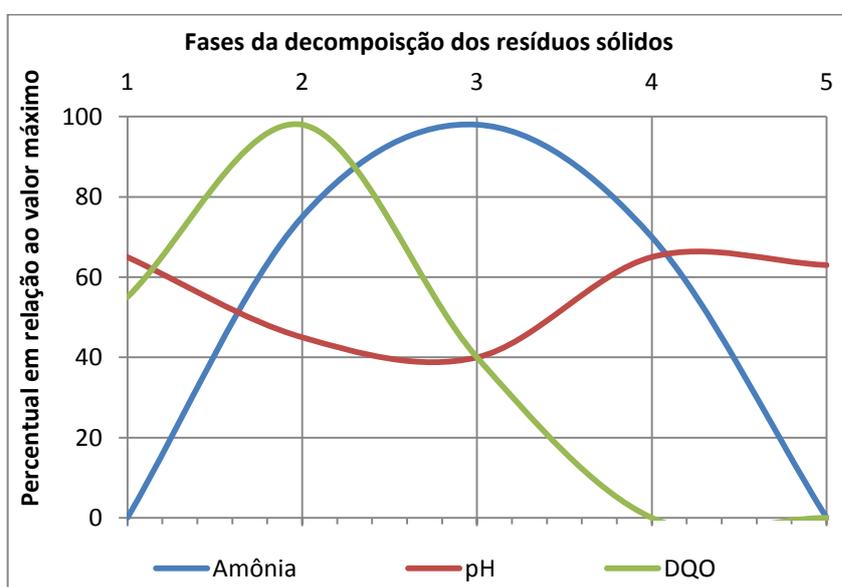
*Valores em $mg.dm^{-3}$ exceto pH que não tem unidade e condutividade que é expressa em microhms por centímetro

Fonte: D'ALMEIDA & VILHENA, 2000.

^c DBO_5 -Demanda Bioquímica de Oxigênio. Medida a 5 dias, 20°C. Está associada à fração biodegradável dos componentes orgânicos carbonáceos. É uma medida do oxigênio consumido após 5 dias pelos microrganismos na oxidação bioquímica da matéria orgânica (VON SPERLING, 2005).

A composição do lixiviado no momento da coleta depende, então, da fase de decomposição dos resíduos, das condições de biodigestão existentes, das condições climáticas, da população de bactérias, além de outras variáveis. Pode-se observar na Figura 2 que a produção de amônia aumenta até a 3ª fase e começa a decair a partir da 4ª fase de decomposição dos resíduos (SILVA, 2002).

Figura 2 - Variação na composição do lixiviado segundo as fases de decomposição dos resíduos sólidos



Fonte: (BIDONE & POVINELLI, 1999) - Adaptado

Durante a vida ativa de um aterro sanitário, a quantidade do lixiviado é influenciada por uma série de fatores; tais como os relativos ao resíduo sólido; os relativos ao tipo de disposição e os climatológicos. A umidade dos resíduos é um dos parâmetros que pode influenciar tanto quantitativamente quanto qualitativamente a composição do lixiviado. Apesar de o lixo ser confinado em células, onde se busca minimizar o contato com fontes externas de umidade, o lixiviado é produzido porque não é possível o controle total sobre todas as fontes de umidade que interagem com o resíduo sólido, sendo a água gerada no processo de decomposição biológica o menor percentual (D'ALMEIDA e VILHENA, 2000).

Vários estudos procuram fazer uma estimativa da geração do lixiviado em

aterros sanitários. Métodos empíricos foram utilizados para estimar o volume do lixiviado em aterros sanitários. Os Métodos Suíço, racional e do Balanço Hídrico destacaram-se em trabalhos de LINS e JUCÁ (2003) no aterro de Muribeca – PE e segundo eles, o fluxo do percolado é importante para a avaliação do sistema de coleta e tratamento de efluentes nos aterros (GOMES, 2005).

1.3 Tratamento de Lixiviado

Um dos desafios nos projetos de aterros sanitários é o tratamento do lixiviado, em função da variabilidade de sua composição (MANNARINO et al., 2006). É aconselhável que o tratamento seja precedido por um peneiramento mecânico e um tanque de equalização, com um tempo de retenção em torno de 24 horas. A finalidade é homogeneizar ao máximo a composição. É conveniente, ainda, instalar no tanque de equalização um conjunto de aeração superficial, para efetuar uma melhor homogeneização da massa líquida e também para melhorar as condições aeróbias do lixiviado. Para a escolha do tratamento adequado deve ser observada a relação entre a composição orgânica e inorgânica; a presença de metais e substâncias tóxicas, a legislação vigente; além do levantamento de parâmetros para o projeto e operação do aterro, visando à escolha da tecnologia mais adequada.

Diversas técnicas podem ser empregadas para manejo do lixiviado coletado dos aterros, entre as quais se destacam: recirculação do lixiviado; tratamento seguido de disposição; disposição em estações de tratamento de esgotos domésticos e evaporação (TCHOBANOGLIOUS et al., 1994).

1.3.1 Recirculação

A recirculação consiste em aspergir o lixiviado sobre o aterro, através de aspersores ou de caminhões pipa. O objetivo principal desta técnica é reduzir a demanda de lixiviado, evitando a sobrecarga do sistema. Esta prática combina o tratamento anaeróbio no interior do aterro com a evaporação natural, que ocorre a

cada recirculação, reduzindo a alta carga orgânica do efluente, diminuindo o volume a ser tratado e reduzindo custos de tratamento. Este processo só deve ser adotado em regiões onde o balanço hídrico seja negativo, isto é, em regiões onde a taxa de evaporação é maior do que a precipitação pluviométrica (QASIM & CHIANG, 1994).

Estudos em células impermeabilizadas do aterro sanitário de Caxias do Sul – RS mostraram que a DQO do lixiviado reduziu de valores superiores a 15.000 mg dm⁻³ para valores inferiores a 2.000 mg dm⁻³ no período de um ano através da recirculação do lixiviado. Embora não houvesse um controle efetivo das taxas de recirculação, esse estudo demonstra os efeitos positivos da recirculação na rápida atenuação da carga orgânica final (PESSIN et al., 2000).

A recirculação do lixiviado apresenta vantagens e desvantagens ilustradas pelo Quadro 2.

Quadro 2 - Vantagens e desvantagens da recirculação do lixiviado

Vantagens	Desvantagens
Aceleração na estabilização biológica do aterro sanitário	Aumento da concentração de metais e cloretos
Redução da concentração de substâncias orgânicas	Altos custos de instalações por exigir uma rede maior de drenagem de lixiviado
Redução do volume do lixiviado devido à evapotranspiração	Obstrução dos drenos de lixiviado

Fonte: McBean et al., 1995 apud Hamada et. al, 2003

1.3.2 Tratamento seguido de disposição

O tratamento do lixiviado deve atender aos padrões de lançamento impostos pelo órgão de controle ambiental. O órgão ambiental do Rio de Janeiro, INEA – Instituto Estadual do Ambiente, adota a Norma Técnica (NT-202.R-10/dez 86) que

apresenta os Critérios e Padrões para Lançamento de Efluentes Líquidos (Tabela 2) e a Diretriz de Controle de Carga Orgânica em Efluentes Líquidos de Origem Industrial (DZ-205.R-6), que determina o percentual de redução de carga orgânica de acordo com a vazão da carga orgânica bruta lançada.

Tabela 2 - Padrões para o lançamento de efluentes líquidos de algumas substâncias

Padrões de Lançamento	
Parâmetros	Concentração Máxima
pH	5,0 a 9,0
Cor (Pt-Co)	Ausente
Materiais Sedimentáveis	1,0 cm ³ dm ⁻³
Óleos minerais	20,0 mg dm ⁻³
Óleos vegetais e gorduras animais	30,0 mg dm ⁻³
Amônia	5,0 mg dm ⁻³ N
Detergentes (MBAS)	2,0 mg dm ⁻³
Índice de fenóis	0,2 mg dm ⁻³ C ₆ H ₅ OH
Mércúrio total	0,01 mg dm ⁻³ Hg
Ferro solúvel	15,0 mg dm ⁻³ Fe
Manganês, Zinco, Níquel	1,0 mg dm ⁻³ Mn / Zn / Ni
Cádmio, Chumbo	0,1 mg dm ⁻³ Cd/ Pb
Cromo e Cobre total	0,5 mg dm ⁻³ Cr / Cu

Fonte: NT-202.R-10

Quando o lixiviado é gerado em um aterro velho apresenta DQO entre 1.500 e 3.000 e relações DBO/DQO < 0,4, neste caso presume-se que houve um decréscimo de sua fração orgânica e espera-se uma elevada concentração de nitrogênio amoniacal. Isso significa que, tanto o tratamento aeróbio como anaeróbio podem ser limitados na remoção desses compostos orgânicos. Porém, para remoção do nitrogênio amoniacal, o tratamento aeróbio pode ser indicado, auxiliando inclusive na remoção de DBO remanescente. E, quando a relação DBO/DQO tornar-se muito baixa a 0,1, a provável concentração de ácidos graxos

voláteis será muito baixa, o que indicaria preferencialmente um processo físico-químico. Dessa forma, de acordo com as características do lixiviado é decidido o tipo de processo a ser utilizado, podendo ainda ser uma combinação dos processos físico, químico e biológico (TCHOBANOGLIOUS et al.,1994).

O Quadro 3 resume os principais processos de tratamento de lixiviado (HAMADA, 2000).

Quadro 3 - Processos versus Função do tratamento de efluentes

	Processos	Função de tratamento
Físico	Clarificação	Retirada de sólidos em suspensão
	<i>Air stripping</i>	Eliminação de amônia e compostos orgânicos voláteis
	Absorção	Separação de orgânicos
	Troca iônica	Remoção de inorgânicos
	Osmose reversa	Eliminação de inorgânicos diluídos
	Ultrafiltração	Separação de substâncias com alto peso molecular
	Evaporação	Pequenas quantidades de lixiviado
Químico	Neutralização	Controle de pH
	Precipitação	Separação de metais e alguns ânions
	Oxidação	Separação de orgânicos
Biológico	Lodos Ativados	Separação de orgânicos
	Sistemas de Lagoas	Separação de orgânicos

Fonte: TCHOBANOGLIOUS et al.,1994.

A escolha do processo depende de parâmetros presentes no lixiviado. Quando o lixiviado apresentar DQO elevada (acima de 10.000 mg. dm⁻³), baixa concentração de nitrogênio amoniacal (até 482 mg dm⁻³), relação DBO/DQO entre 0,4 e 0,8 e uma concentração significativa de ácidos graxos voláteis de baixo peso

molecular; o tratamento pode ser efetuado por processos anaeróbio e/ou aeróbio. O tratamento físico-químico neste caso não é indicado.

1.3.3 Tratamento físico-químico

O processo químico utiliza adição de substâncias químicas para remoção dos contaminantes do lixiviado. O tratamento químico é sempre usado em conjunto com o tratamento físico e biológico. Um exemplo é o processo de lodo ativado que utiliza a transferência de oxigênio como um fenômeno químico. Segundo, Qasim & Chiang (1994), os processos de tratamento físico e químico comumente empregados para tratamento do lixiviado estão classificados como: coagulação e precipitação; processos oxidativos avançados (POA); troca iônica; adsorção e absorção.

1.3.3.1 Clarificação

O processo de clarificação é composto por coagulação, floculação, precipitação e sedimentação fazem parte do tratamento primário do lixiviado. A finalidade deste tratamento é remover partículas coloidais, metais, material sólido em suspensão e ajustar o pH para o posterior tratamento do efluente. As principais espécies coloidais são argilas, sílica, ferro e outros metais, cor e materiais orgânicos e organismos como bactérias e protozoários (SILVA, 2002).

O processo de coagulação tem como principal objetivo acelerar o processo de sedimentação, através do aumento do peso das partículas. Para tanto, a coagulação desestabiliza a carga elétrica das partículas em suspensão, por meio da adição de compostos químicos como sais de ferro, sais de alumínio e polímeros. O processo de floculação promove o contato entre estas partículas desestabilizadas, através da colisão das partículas entre si, formando flocos maiores e pesados, que são posteriormente removidos pelo processo de sedimentação. A dosagem e a condição ótima para a aplicação do coagulante dependem da energia de agitação, da dose do

coagulante do pH e da alcalinidade do lixiviado (MIERZWA & HESPANHOL, 2005).

A coagulação e a floculação do lixiviado do Aterro de Gramacho foram investigadas por Cammarota et al. (1994) que testaram várias dosagens de coagulantes em diferentes valores de pH, sendo que o tratamento se mostrou eficaz, observando-se razoáveis remoções de DQO: remoção de 40% com o cloreto férrico e remoção de 25% com sulfato de alumínio, a um valor de pH de 4,0 – 4,5 e dosagem de 400-500 mg/L. A utilização dos agentes coagulantes de forma combinada e o emprego de polieletrólitos não contribuíram para aprimorar a qualidade do efluente tratado. Este trabalho também verificou que o lixiviado gerado no Aterro de Gramacho apresentou características físicas e químicas bastante distintas das apresentadas por outros lixiviados e reportadas na literatura (SILVA, 2002).

Os processos físico-químicos podem acrescentar elevada eficiência de remoção da matéria orgânica no tratamento de lixiviado. Contudo, os sistemas mais utilizados no Brasil – coagulação, filtração e precipitação química – não têm apresentado boa remoção deste material (LANGE et al., 2006).

1.3.3.2 Processos oxidativos avançados (POA)

Nos últimos anos, os processos oxidativos avançados (POA) têm sido considerados como uma excelente alternativa para o tratamento de resíduos com características como as apresentadas pelo lixiviado: volumes relativamente pequenos, elevada demanda química de oxigênio (DQO), reduzida demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e presença de compostos coloridos, recalcitrantes e tóxicos. Estes processos são baseados na geração do radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$), um poderoso e altamente reativo agente oxidante ($E^0=2,8\text{ V}$), o qual pode promover a degradação de inúmeros poluentes, em tempos bastante reduzidos (SILVA, 2002).

Os processos oxidativos avançados destroem os poluentes, diferente da maioria dos tratamentos de efluentes que apenas transferem os poluentes de uma fase para outra. Esses processos se caracterizam por transformar a grande maioria dos contaminantes orgânicos em dióxido de carbono, água e ânions inorgânicos, através de reações de degradação que envolvem espécies transitórias oxidantes,

principalmente o radical hidroxila. São processos limpos e não seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, independente da presença de outros. Além disso, podem ser usados para destruir compostos orgânicos tanto na fase aquosa, como na fase gasosa ou adsorvida na matriz sólida. Os radicais hidroxila podem ser gerados através das reações envolvendo oxidantes fortes, como ozônio (O_3) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2), semicondutores, como dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de zinco (ZnO) e radiação ultravioleta (UV). Os processos que contam com a presença de catalisadores sólidos são chamados heterogêneos, enquanto que os demais são chamados homogêneos (TEIXEIRA & JARDIM, 2004).

Os POA apresentam uma série de vantagens, podendo-se citar: não requerem a transferência de fase do poluente (como a adsorção em carvão ativo); apresentam alto potencial de oxidação; não formam sub-produtos (lodo); podem levar à mineralização completa dos poluentes, se necessário, ou a formas biodegradáveis ou compostos não tóxicos; promovem a remoção de cor, ferro e manganês (DEZZOTI, 1998 apud SILVA, 2002).

1.3.3.3 Troca iônica

O lixiviado apresenta em sua composição vários íons (fosfatos, nitratos, sais minerais dissolvidos, amônia, cobre, zinco, níquel, etc.) que podem ser retirados pelo processo de troca iônica. Este processo consiste na troca desses íons por outros, através de duas bases, definidas como base fixa ou fase estacionária de material sólido e outra base móvel de material líquido (lixiviado), que permeia na base sólida. Este processo pode ser realizado em torres, chamadas de torres de troca iônica ou simplesmente a percolação do lixiviado no próprio solo argiloso (NUMES, 2004; HAMADA, 2003).

Os minerais argilosos possuem as propriedades de troca de íons (cátions e ânions) fixados na superfície exterior dos seus cristais. A capacidade de troca iônica é a quantidade de íons, particularmente cátions, que um mineral argiloso pode adsorver e trocar, é uma propriedade importante dos minerais argilosos, que resulta em desequilíbrio das suas cargas elétricas.

A reação de troca entre íons fixados na argila e os íons do eletrólito pode

expressar-se da seguinte forma: $X\text{-argila} + Y^+ = Y\text{-argila} + X^+$. Alguns cátions são adsorvidos mais fortemente que outros, daí que podem ser ordenados em sequências: $H < Al < Ba < Sr < Ca < Mg < NH_4 < K < Na < Li$. O poder de troca dos cátions será tanto maior quanto maior for a sua valência e menor a sua hidratação (GOMES, 1986).

Na troca iônica, o lixiviado previamente condicionado é passado por um leito contendo geralmente resinas especiais que retêm determinadas espécies químicas solúveis, como por exemplo, alguns metais e ânions tóxicos, substituindo-os por íons não tóxicos (D'ALMEIDA & VILHENA, 2000).

1.3.3.4 Adsorção e absorção

Absorventes são materiais que tem a propriedade de abrigar substâncias em seus interstícios, facilitando-se desta forma o encapsulamento e aglomeração de um líquido. Mas há sempre uma leve confusão dentre as propriedades de absorção e adsorção (DE PAOLI, 2001).

Absorção e adsorção são propriedades distintas, podendo ambas estarem presentes em um único produto. Adsorção é a atração de um líquido para a sua superfície, sem que o mesmo entre em sua porosidade. Um exemplo é a utilização de areia em um processo de limpeza, a areia é um adsorvente regular, mas péssimo absorvente (MINURA et al., 2010).

A adsorção é função da área disponível do adsorvente, da relação entre a massa do adsorvido e a massa do adsorvente, pH, temperatura, força iônica e natureza química do adsorvente e do adsorvido. Geralmente as substâncias adsorvidas são as que produzem gosto, odor e matéria orgânica dissolvida. Os ânions são mais bem adsorvidos em pH próximo de 8,2. Na faixa de pH de 5 a 8 há uma ordem preferencial de adsorção de ânions: $OH^- > H_2AsO_4^- > F^- > SO_4^{2-} > Cl^- > NO_3^-$. Caso o pH seja elevado haverá uma rápida saturação dos sítios ativos do adsorvente (NUNES, 2004).

Entre as substâncias adsorventes podem ser citadas: turfa, cinza, areia, carvão vegetal, casca de extração de tanino, flocos de hidróxido férrico e outros comentários são feitos em relação aos citados abaixo:

- Carvão ativado – elevada área superficial, muito porosa, com grande vantagem de ser recuperado, remove cor, fenóis, fosfatos, nitratos.
- Alumina ativada – remoção de fluoreto, arsênio, sílica e húmus.
- Plantas, raízes, bagaço de cana, cinzas, etc. O aguapé, uma macrófita flutuante, foi muito utilizado para o tratamento de efluente contendo fenol e metais. Esses compostos são adsorvidos geralmente nas raízes, necessitando de uma renovação periódica das plantas, surgindo inconvenientes como o aparecimento de mosquitos e o descarte constante destas plantas (CASTILHOS, 2006).

Os *Wetlands* são sistemas formados por um leito de plantas aquáticas, que promovem a absorção de nutrientes e facilitam a degradação de material orgânico por microrganismos do solo e aderidos às raízes. Experiências desenvolvidas no Aterro Sanitário de Pirai (RJ) utilizaram uma gramínea local, taboa (*Typha angustifolia*), num sistema de consorciamento de tratamentos (filtro biológico aeróbio; pequeno *wetland* com tempo de detenção hidráulico de 2 dias; e lagoa aeróbia) e mostraram remoções, em termos de concentração de poluentes, de 41% de DQO e 51% de nitrogênio amoniacal. Os resultados obtidos no Aterro Metropolitano de Gramacho apresentam redução, em termos de carga de poluição, de 86% de DQO e 89% de nitrogênio amoniacal. Os sistemas implantados mostram-se boas alternativas no tratamento de lixiviados, sobretudo em regiões de clima tropical, onde as elevadas temperaturas potencializam a evapotranspiração (MANNARINO et al., 2006).

1.3.3.5 Remoção de amônia por *air stripping*

Utilizar o tratamento biológico sem a prévia remoção do íon amônio acarretaria um grande consumo de energia elétrica para a introdução do oxigênio nos reatores biológicos, visto que cada grama do íon amônio consome 4,6 gramas de oxigênio. Além disso, a presença do nitrogênio nos corpos d'água favorece o desenvolvimento de algas e a eutrofização (CARDILLO, 2008; JORDÃO; PESSÔA, 2005).

A extração (*stripping*) da amônia consiste em transferir os componentes

voláteis da fase líquida para a fase gasosa, utilizando uma corrente de ar ou vapor. Para que esta transferência ocorra, a amônia em sua forma iônica (NH_4^+) deve ser convertida à forma gasosa (NH_3) e esta conversão pode dar tanto pela elevação do pH; quanto pelo deslocamento do equilíbrio químico provocado pelo contato do gás de arraste. Isto porque, na medida em que o gás retira do líquido certa quantidade de NH_3 , uma mesma quantidade de NH_4^+ deverá ser consumida para manutenção do equilíbrio da reação. Além da eliminação da amônia, é possível também eliminar fósforo, através da precipitação com cal comercial. Com a insuflação e agitação de ar, a amônia é arrastada pelas bolhas de ar para o meio gasoso que circunda as estações de tratamento, o que torna o ambiente insalubre, além disso; outra desvantagem é o lodo gerado pela precipitação do fósforo (FERRAZ et al., 2013; MIERZWA; HESPANHOL, 2005; NUNES, 2004).

1.3.3.6 Processos de separação com membranas

De acordo com Strathmann (1990 apud SILVA, 2010), as membranas são definidas como filmes poliméricos ou inorgânicos semipermeáveis que servem como uma barreira seletiva para uma filtração em escala molecular de uma solução, quando aplicada alguma força motriz. Esta barreira, que controla a transferência de massa através de sua superfície, permite a passagem de certos componentes de uma solução e restringe a passagem de outros, gerando duas correntes distintas o permeado ou filtrado, que é o fluido que atravessa a membrana, e o concentrado ou retentado, este constituído dos solutos que não ultrapassam a membrana por apresentarem partículas maiores que o tamanho médio dos poros da mesma.

STREIT (2011 apud Cheryan, 1998) comenta que o crescimento dos processos de separação por membranas tem ocorrido devido a alguns fatores como menor consumo de energia em comparação a outros processos tradicionais, flexibilidade operacional pelo fato de ser mais compacto e obtenção de produtos de melhor qualidade. A microfiltração e a ultrafiltração são muito eficientes para remover o material orgânico responsável pela turbidez; remove ainda contaminantes biológicos e partículas ou substâncias não biológicas como:

- Carbono orgânico dissolvido de baixa massa molar;

- Substâncias solúveis que dão cor inaceitável para os padrões de consumo;
- Toxinas solúveis de algas;
- Metais reduzidos como ferro e manganês;
- Sais de cálcio e magnésio, que aumentam a dureza da água (SILVA, 2002).

As membranas é um processo de filtração e dependendo do tamanho dos poros das membranas usados no processo, esta tecnologia é categorizada como microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa ou osmose inversa, de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 - Separação por membranas versus tamanho de partículas retidas

Técnicas	Tamanho médio das partículas retidas (µm)	Tipo de material retido
Microfiltração (MF)	10 a 0,1	Protozoários, bactérias, vírus (maioria), partículas.
Ultrafiltração (UF)	0,1 a 0,01	Colóide, vírus
Nanofiltração (NF)	0,01 a 0,001	Íons divalentes, trivalentes, macro moléculas.
Osmose Reversa (OR)	0,001 a 0,0001	Íons, praticamente toda a matéria orgânica.

Fonte: Mees, 2004.

Na literatura há informações que a osmose reversa gera um permeado de alta qualidade, mas é considerada cara. No entanto alguns autores têm mostrado que altas remoções de poluentes podem ser alcançadas com nanofiltração, especialmente no caso de lixiviado velho. A nanofiltração exige menor pressão que a osmose reversa, menor custo de operação e causa menos entupimento nas membranas (SILVA, 2010). A nanofiltração é eficiente na remoção de carga

orgânica, pois este processo consegue separar os íons monovalentes e bivalentes agregados no material orgânico, dificultando assim a remoção do cloreto e do sódio, que sozinhos podem passar livremente pelos poros (URASE, 1997).

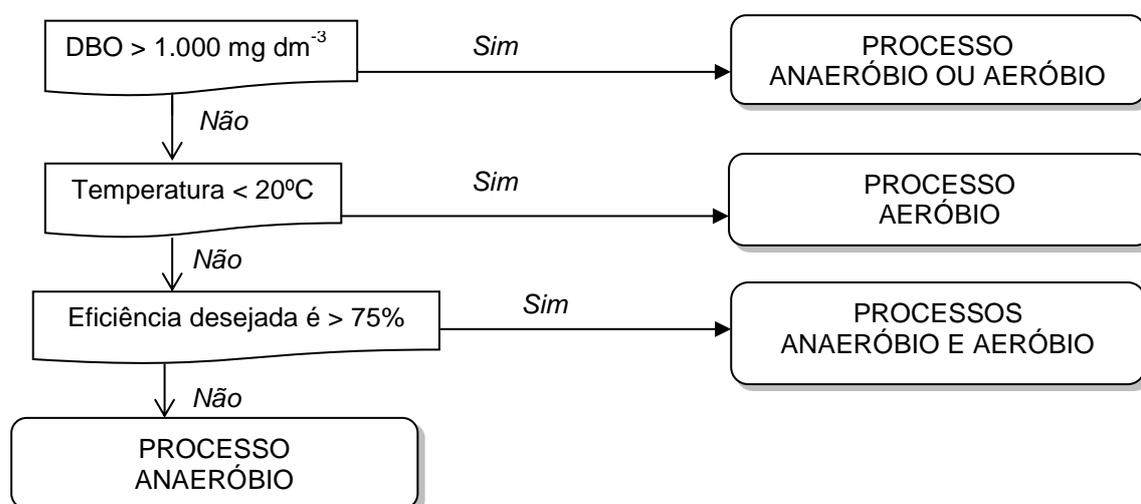
1.3.4. Tratamento biológico

O tratamento biológico tem como objetivo fazer com que o processo de depuração se desenvolva em condições controladas e em taxas mais elevadas. (VON SPERLING, 2005).

O tratamento biológico dos lixiviados transforma os constituintes orgânicos em compostos estáveis com remoção de DBO, DQO e nitrogênio amoniacal. Alguns parâmetros influenciam diretamente no desempenho do tratamento biológico, um exemplo é a toxidez ao tratamento, identificada pela concentração de nitrogênio total que pode variar no lixiviado de 1.500 a 2.500 mg dm⁻³ (CASTILHOS, 2006).

A escolha entre processos aeróbios e anaeróbios depende inicialmente das características do afluente. A Figura 3 ilustra uma lógica de raciocínio na escolha entre um processo aeróbio ou anaeróbio (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

Figura 3 - Escolha entre processos aeróbios e anaeróbios.



Fonte: JORDÃO; PESSÔA, 2005. (adaptado).

O Quadro 4 ilustra as diferentes modalidades de tratamento biológico agrupadas em aeróbio e anaeróbio.

Quadro 4 - Modalidades do Tratamento biológico

Tratamento aeróbio	Tratamento anaeróbio
Lodos ativados	Reator anaeróbio
Filtros biológicos aerados	Filtros percoladores anaeróbios
Lagoas aeradas	Lagoas anaeróbias

Apresenta-se a seguir uma revisão simplificada do tratamento biológico baseada em alguns autores como Cassini (2003); Castilhos (2003); Andreoli (2001); e Campos (1999).

1.3.4.1 Lodos ativados

É um processo em que o material orgânico, solúvel e coloidal é degradado na presença de oxigênio, por diversos microrganismos. Os produtos finais desta biodegradação são: dióxido de carbono, água, nitratos e outros íons e massa celular. Esta massa celular é decantada e parte dela retorna ao tanque de aeração, aumentando a concentração de microrganismos no sistema. Quando o efluente é o lixiviado, alguns aspectos negativos são observados: a presença de substâncias tóxicas, a variação de temperatura e a variação do pH podem inibir o processo, principalmente a nitrificação e no caso de lixiviados de aterros antigos (pobres em orgânicos biodegradáveis), a relação C/N pode ser muito baixa para o processo biológico. É sugerido um pré-tratamento (*stripping de amônia*, osmose reversa e/ou outros tratamentos) para evitar/diminuir tais inconvenientes (GIORDANO et al., 2011).

1.3.4.2 Lagoas de estabilização

São lagoas naturais ou artificiais preparadas adequadamente para receber efluente. Enquanto que as lagoas de equalização são utilizadas para homogeneizar as vazões as lagoas de estabilização funcionam como reatores biológicos, onde microrganismos contidos no próprio efluente, na presença ou não de oxigênio, degradam o material orgânico. As lagoas são classificadas pela presença ou ausência de oxigênio, existindo várias categorias ou tipos. As principais são as aeróbias, em que os microrganismos degradam o substrato pela presença do oxigênio, e as anaeróbias em que a degradação ocorre pela ausência do oxigênio. Os outros tipos são variações ou combinações de ambos. Podem ser instaladas em série (*lagoas australianas*) ou em paralelo (JORDÃO; PESSÔA, 2005).

As lagoas anaeróbias são utilizadas para o despejo de alta concentração de matéria orgânica. Possuem uma profundidade em torno de 4,0 a 5,0 metros. Devido aos grandes volumes e elevadas profundidades, não há remoção sistemática de lodo depositado no fundo e a limpeza deve acontecer quando a camada de lodo atingir cerca da metade da altura útil; que leva 10 anos. Devido às grandes áreas, são via de regra descobertas, havendo sempre a possibilidade de emanção de maus odores e de proliferação de insetos, o que sugere um maior cuidado na escolha do local de implantação. As lagoas anaeróbias podem ser eficientes sistemas para reduzir a carga orgânica de etapas subseqüentes de tratamento de lixiviado (de lagoas aeradas, por exemplo). Os processos anaeróbios têm se mostrado eficientes na remoção de metais na forma de sulfetos e reduções significativas de DQO. Mostram-se mais eficientes no tratamento de lixiviado novo e podem ser obtidos resultados que sejam suficientes para assegurar um tratamento adequado ao lixiviado em aterros sanitários (VIVAN et al., 2010)

1.3.4.3 Reatores anaeróbios

O reator anaeróbio de fluxo ascendente e manta de lodo ou UASB (*Upflow Anaerobic Sludge Blanket Reactors*) é um sistema de tratamento anaeróbio de

grande potencial de aplicação no tratamento do lixiviado. Apresenta como vantagem de tratamento a pequena área requerida, o baixo custo de implantação e a relativa simplicidade de operação. Este reator não possui qualquer material de enchimento para servir de suporte para a biomassa. A imobilização dos microrganismos ocorre por meio de auto-adesão, formando flocos ou grânulos densos suspensos, que se dispõem em camadas de lodo a partir do fundo. O UASB desempenha várias funções ao mesmo tempo: é um decantador primário, um reator biológico, um decantador secundário e um digestor. No seu interior existe um separador de sólidos que também funciona como separador de gases do líquido (DUDA; OLIVEIRA, 2011).

Segundo Santos et al. (2002), não existem muitas pesquisas envolvendo o tratamento de lixiviado em processos biológicos, o que resulta em carência de informações e de parâmetros de projeto. Para o experimento utilizou um reator UASB, em escala de laboratório, para o tratamento de lixiviado, adotando os seguintes parâmetros: altura do reator = 1,0 m; diâmetro = 10,0 cm; foi inoculado com lodo granular ($SSV = 4,7 \text{ g dm}^{-3}$, AME (Atividade Metanogênica Específica) = $0,293 \text{ g DQO-CH}_4/\text{g SSV.d}$) utilizando lixiviado bruto de aterro antigo (DQO/DBO entre 3,5 a 6) como substrato. Nestas condições, foram encontrados os seguintes parâmetros ótimos: TDH = 26 a 27 horas; V_{as} (velocidade ascensional) = 0,3 a 0,4 m.h^{-1} ; COV (carga orgânica volumétrica) = 5 a 6 $\text{kgDQO m}^{-3}.\text{d}^{-1}$; COL (carga orgânica aplicada ao lodo) = 0,08 a 1,0 kg SVT.d . A eficiência de remoção de carga orgânica ficou em torno de 43%, limitadas pela recalcitrância do lixiviado e concentração elevada de amônia.

1.3.4.4 Filtro biológico

Caracteriza-se por ser uma configuração de reator no interior do qual se preenche parte do seu volume com material de enchimento inerte, que permanece estacionário, e onde se forma um leito de lodo biológico fixo, uma vez que aí se desenvolve a biomassa aderida. O material de enchimento serve como suporte para os microrganismos, que formam películas ou biofilmes na sua superfície, propiciando alta retenção da biomassa no reator.

Os filtros biológicos aeróbios exigem ampla ventilação através dos

interstícios, suficiente para manter o suprimento de oxigênio. A massa biológica agregada ao meio suporte retém a matéria orgânica contida no esgoto. Em alguns aterros da Noruega estão sendo aplicadas técnicas de filtração simples, utilizando como meio filtrante cascas de árvores, turfas, materiais de construção como madeiras ou concreto triturado. Os filtros de casca de árvore podem suprir o consumo de O_2 na ordem de 200 a 3.000 mg/L e DQO de 50 a 1.000 mg/L de carbono orgânico total dependendo do fluxo e do tempo de residência. Os filtros com concreto triturado podem remover a cor do lixiviado (FERREIRA, 2001).

Reichert e Cotrim (2000) realizaram experimentos em tratamento de lixiviado coletado no aterro sanitário de Extrema, Porto Alegre, durante três anos. O lixiviado de aterro novo foi tratado através de filtro biológico anaeróbico em leito de brita, utilizando vazão média de $36 \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$. Os resultados mostraram uma DQO em torno de $2.500 \text{ mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$; DBO em média de $800 \text{ mgO}_2 \text{ dm}^{-3}$ e a concentração de metais atingiu os limites de emissão do Estado do Rio Grande do Sul. E, em relação as concentrações de nitrogênio; como nos processos anaeróbios não ocorre a nitrificação, justamente pela ausência de oxigênio, as concentrações de NTK (Nitrogênio Total Kjeldhal) ficaram entre 2.000 a 2.500 mg dm^{-3} , valores elevados e coerentes com o processo, necessitando de um processo aeróbico como pós-tratamento.

1.3.5 Disposição de lixiviados

O tratamento combinado de lixiviado de aterro sanitário com esgoto doméstico em Estações de Tratamento de Esgotos (ETE) é um procedimento que vem sendo aplicado com o objetivo de minimizar os custos de implantação e de operação do aterro. São requisitos para esta tratabilidade: a viabilidade de transporte de lixiviado até a ETE, a capacidade da estação em assimilar esse resíduo, a compatibilidade do processo com as características desse material e a possibilidade de manejo do provável aumento da produção de lodo.

Facchin et al. (2000) avaliaram durante 22 meses o tratamento combinado de esgoto e lixiviado de aterro sanitário na estação de tratamento de esgotos (ETE LAMI- Porto Alegre), através de lagoas de estabilização, no sistema australiano,

composta por: uma lagoa anaeróbia, uma facultativa e três de maturação. Os resultados obtidos mostraram que pode ser uma alternativa viável, principalmente para cidades com recursos escassos, porém devem ser monitorados intensivamente alguns parâmetros como DBO₅, DQO, nitrogênio amoniacal, oxigênio dissolvido e pH para evitar a desestabilização do sistema por choque de carga. O lixiviado neste estudo foi adicionado, em média, na proporção de 3,2% em volume ao esgoto a ser tratado. Além disso, limites devem ser estabelecidos para a carga carbonácea (medida em DBO₅) e nitrogenada (medida em nitrogênio amoniacal), em função das características físico-químicas do projeto, das concentrações encontradas nos esgotos domésticos e da taxa de transferência de oxigênio.

1.3.6 Evaporação de lixiviado

Evaporação é o nome dado ao processo de transformação de uma substância que se encontra no estado líquido para o estado de vapor através do calor latente de vaporização. Esta técnica possui alguns objetivos, como o de produzir uma solução que tenha uma menor concentração final e produzir resíduos concentrados destinados à eliminação. O processo de vaporização gera incrustações, espuma e pode provocar corrosão. A evaporação pode ser realizada de forma natural, em locais de alta insolação ou forçada, utilizando um combustível como fonte de aquecimento (BLACKADDER; NEDDERMAN, 2004).

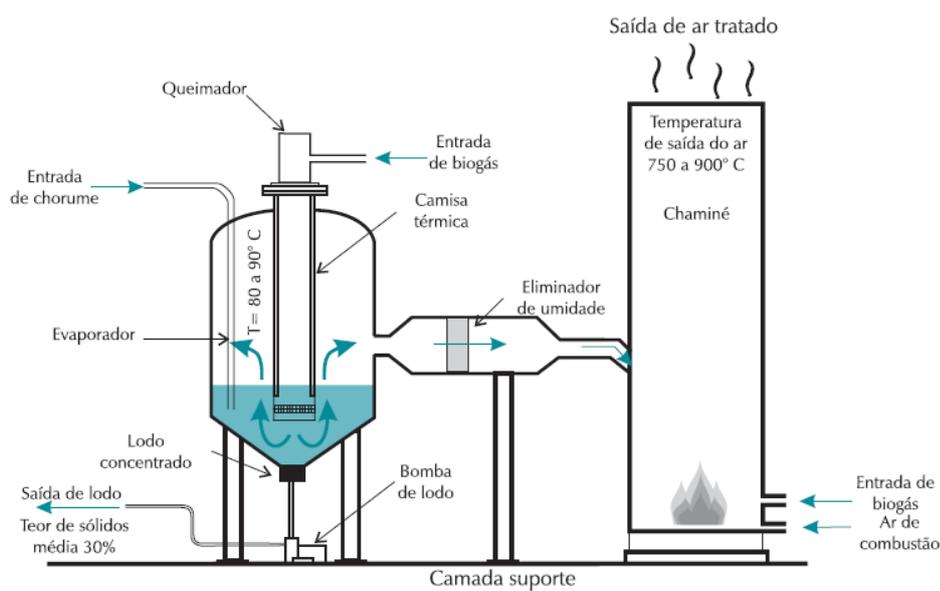
A evaporação de lixiviados é uma técnica utilizada para reduzir o volume a tratar e os vapores geralmente são compostos por amônia e organoclorados, restando os sólidos concentrados que retornam ao aterro num volume menor (D'ALMEIDA & VILHENA, 2000).

Na evaporação natural, o lixiviado é disposto em lagoas e concentrado pela ação do calor do meio ambiente. A evaporação natural de lixiviados vem sendo estudada por alguns autores, como Ranzi (2009) que aspergiu 6 m³.h⁻¹ de lixiviado do aterro sanitário de Banguaçu – SC sobre painéis solares na tentativa de melhorar a eficiência de evaporação natural, já que a região apresenta elevados índices de pluviometria. Como resultado, obteve-se uma taxa média de eliminação de efluente de 111 dm³.d⁻¹. A evaporação natural mesmo em regiões de temperaturas mais

elevadas está condicionada a fatores climáticos.

O processo de evaporação forçada do lixiviado está ilustrado na Figura 4 e foi descrito por Monteiro et al. (2001). O lixiviado é enviado para um tanque metálico, o evaporador, onde é aquecido, através da queima do gás de aterro, o que faz com que parte da fração líquida se evapore, concentrando o teor de sólidos. O vapor quente, quando sai do evaporador, passa por um filtro retentor de umidade e vai para uma câmara de aquecimento final, sob uma temperatura em torno de 750 a 900°C, de onde é lançado, seco, na atmosfera. O lodo adensado, com cerca de 30% de material sólido, sai pela parte inferior do evaporador e é vazado no aterro.

Figura 4 - Evaporador de lixiviado de aterro sanitário



Fonte: MONTEIRO et al., 2001

Birchler et al. (1994) apresentaram os testes laboratoriais de destilação realizados com vários tipos de lixiviados de aterros de diferentes intensidades, usando lixiviado sem ajuste de pH, lixiviado ácido, lixiviado básico; e destilação ácido-base em dois estágios em séries com ajuste de pH entre o primeiro e o segundo estágio. Foram utilizadas três amostras de lixiviado, de um aterro velho e de um aterro novo, sob pH ácido, pH básico e pH ácido-básico em série, para

demonstrar o potencial de remoção da carga poluidora do condensado e o potencial de redução da carga poluidora no resíduo. As análises foram concentradas apenas nos principais componentes voláteis (amônia e ácidos orgânicos voláteis) e na DQO (demanda química de oxigênio). Trabalhou-se com um litro de amostra de cada lixiviado e este volume foi reduzido para 90% através da evaporação. Os resultados mostraram que uma única etapa de destilação ácida resultou em vapores com mais de 95% de remoção de impurezas de lixiviados que possuíam alta carga orgânica e elevada concentração de amônia, além de que, seus vapores condensados também não apresentavam cor. A remoção de ácidos orgânicos voláteis (AOV) estava na faixa de 85%. Para remover tanto os ácidos orgânicos como a amônia, seria necessária uma destilação em duas fases, evaporação ácido - base, ou vapor *stripping* com evaporação.

Eisner et al. (1996) comentaram os estudos realizados por Birchler et al. (1994) sobre evaporação de lixiviado e discordam quando os autores comentam que a evaporação é uma tecnologia nova. Segundo Eisner essa tecnologia já é utilizada na Europa para o tratamento de lixiviados desde o início de 1980. Entretanto, apesar de reconhecerem a eficiência no poder de remoção e de redução de poluentes por essa técnica, ressaltam que o descarte dos resíduos, o alto custo de investimentos e consumo de energia de uma destilação em série ainda são problemas a serem enfrentados.

Vignoli (2007) estudou a evaporação de lixiviado de um aterro sanitário localizado na Baixada Fluminense. 500 cm³ de lixiviado bruto foram evaporados e seus vapores condensados foram recolhidos em quatro alíquotas de 100 cm³, desprezando os 20 cm³ iniciais, chamado de cabeça de destilação. Observou-se que os 100 cm³ iniciais dos vapores liberados durante a evaporação possuíam a maior quantidade de amônia, em torno de 3951 mg dm⁻³, o valor permaneceu semelhante, quando reduziu para 50 cm³ a quantidade de condensado recolhida para análise da amônia, o que comprova que a amônia é liberada logo nos primeiros instantes do início da evaporação.

Bahé (2008) estudou a evaporação do lixiviado de Gramacho (RJ), considerado aterro antigo e caracterizou os vapores condensados e os resíduos sólidos. A evaporação foi realizada em laboratório, com 1.500 cm³ de lixiviado, obtendo-se 1.000 cm³ de condensado e 500 cm³ de resíduo de cada evaporação. A caracterização evidenciou uma concentração média de 3.000 mg dm⁻³ de amônia

nos vapores resultantes da evaporação, e uma diminuição dos outros poluentes, como mostra a Tabela 4. Os resultados referente ao resíduo, que retorna ao aterro em menor volume, mostraram-se bastante recalcitrante. Em seguida, realizou-se uma evaporação com a acidificação do lixiviado, uma forma de evitar que a amônia fosse liberada para a atmosfera. Como resultado, encontrou-se em média 64,32 mg de ácidos orgânicos voláteis como ácido acético por litro nos vapores condensados. Apesar da evaporação do lixiviado acidificado remover em torno de 95% de DQO e 99% de nitrogênio amoniacal; mesmo assim, não foi considerada uma boa sugestão, visto que acidificar o lixiviado e aumentar a temperatura até sua fervura significa também acelerar o processo de corrosão, sem considerar o volume de ácido que deverá consumir, tendo em vista a alta alcalinidade deste lixiviado.

Tabela 4 – Valores médios dos parâmetros analisados durante a evaporação do lixiviado do Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho em 2007

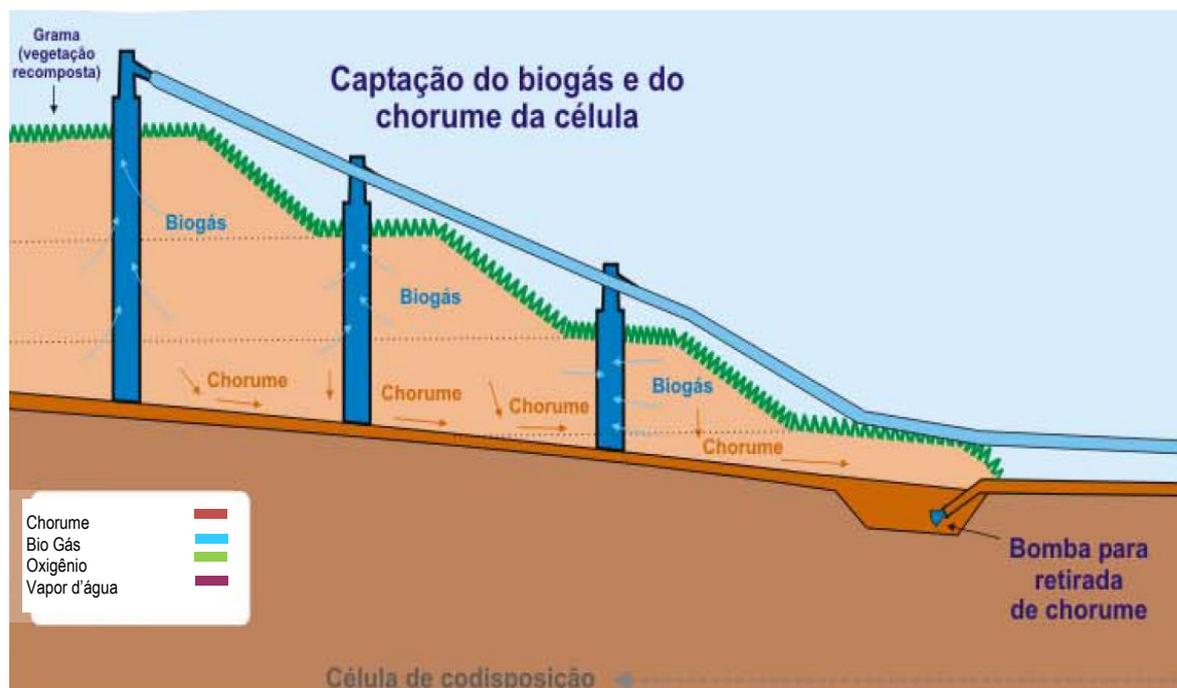
Unidade	Parâmetro	Tipo de amostra		
		Lixiviado	Resíduo	Vapor condensado
mg dm ⁻³	DQO	3.186	9.493	77
	DBO	442	465	15
	Alcalinidade	10.860	6.973	6.582
	NH ₄ ⁺	2.153	605	3.600
	TDS	12.007	43.429	29
	pH	8,5	10,4	9,4

Legenda: FAU (Unidade de Atenuação da Formazina)

Fonte: BILA, 2000

A empresa ONYX (2004) desenvolveu um projeto (Figura 5) inovador no Brasil de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL) no aterro sanitário de Tremembé – São Paulo, para tratamento do lixiviado por evaporação utilizando um evaporador análogo ao de Monteiro et al. (2001).

Figura 5 - Sistema de evaporação de lixiviado ONYX



(a)



(b)

Legenda: (a) - Captação do Biogás e do lixiviado de aterro sanitário da célula; (b) – Sistema de evaporação do lixiviado e de queima do biogás captado

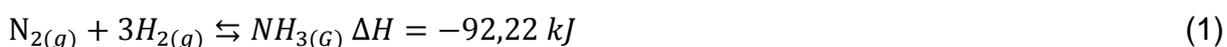
Fonte: ONYX, 2004

O projeto foi estimado para um aterro sanitário com uma capacidade de 1.700.000 m³, que recebe 180.000 toneladas por ano de resíduos municipais e comerciais. O investimento total para a infraestrutura (captação do gás de aterro e lixiviado, além do equipamento evaporador) foi estimado em 2.300.000 euros, para um período de vida estimado em 10 anos. Esta opção de tratamento possui diversos benefícios ambientais: o gás de aterro é usado como combustível e não é necessário o descarte de efluentes para a água superficial (ONYX, 2004).

1.4 Amônia: Características; Produção; Legislação e Toxicidade

A amônia é um gás incolor a temperatura ambiente e possui um odor extremamente forte e é considerada mais leve que o ar (densidade relativa ao ar, 0,5963). Apresenta pontos de fusão e ebulição de -77,7°C e -33,35°C, respectivamente, e é bastante solúvel em água, pois a 20°C e 1 atmosfera, um volume de água dissolve 702 volumes de amônia, resultando em uma solução alcalina. Apesar disso, pode ser facilmente removida da água levando-se a fervura. No estado líquido, é um dos solventes que mais tem sido usado para o estudo de reações químicas, sendo encontrada comercialmente disponível em solução aquosa de 15 mol dm⁻³ (28% m/v), com a denominação de amônia (FELIX; CARDOSO, 2004).

A amônia está entre as cinco substâncias mais produzidas no mundo e é amplamente encontrada no ambiente. Sua emissão decorre tanto de processos biológicos naturais quanto de fontes antropogênicas. Estimativas da emissão global de amônia apontam para o total de 53,7 Mt, sendo o setor da agricultura responsável por 65% desse montante. O químico Fritz Haber (1868 – 1934) com a ajuda do engenheiro William Carl Bosch (1874 – 1940), criou um processo de síntese da amônia representado pela Reação 1 (ERISMAN et al., 2007).



A amônia pode ser usada como fertilizante ou ainda constituir matéria-prima principal para a produção de fertilizantes nitrogenados, produção de explosivos, além de sistemas de refrigeração, cigarros (ajudando a absorção de nicotina pelo sistema circulatório), produção de ácido nítrico (uma das suas mais importantes utilidades). Enfim, é a uma matéria-prima de grande valor na indústria química, farmacêutica, petroquímica, na indústria extrativa, da borracha, do papel, têxtil, de plásticos, de artigos de limpeza e também na eletrônica e na metalurgia. Assim, a amônia é de extrema importância na sociedade e na indústria de hoje (LORA, 2002).

A amônia produzida de forma natural ocorre em uma das etapas do ciclo do nitrogênio, a amonificação, na qual acontece a decomposição dos restos mortais dos seres vivos, através de bactérias que mineralizam o nitrogênio transformando-o em gás amônia (NH_3) e sais de amônio (NH_4^+). Essa amônia “natural” é convertida em nitrito e em seguida a nitrogênio gasoso. Mas, a partir da produção da amônia pelo homem, houve um incremento dessa substância no ciclo, em torno de 9×10^9 t/ano e esse excesso não é absorvido pelo ciclo sendo carregado para os rios, lagos e lençóis de água subterrâneo provocando a eutrofização^d (BRAGA, 2002).

Segundo Von Sperling (2005), nos esgotos domésticos brutos, as formas predominantes são o nitrogênio orgânico e a amônia. O nitrogênio orgânico corresponde a grupamentos amina e a amônia tem sua principal origem na uréia. O nitrogênio total é a soma dessas formas de nitrogênio e pode ser determinada em laboratório pelo método Kjeldahl, constituindo assim o *Nitrogênio Total Kjeldahl* (NTK). A maior parte do NTK nos esgotos domésticos tem origem fisiológica. As demais formas de nitrogênio são usualmente de menor importância nos esgotos afluentes a uma estação de tratamento. O Quadro 5 apresenta um resumo da distribuição do nitrogênio e enfoca o que seria o nitrogênio total. Em um corpo d'água, a forma predominante do nitrogênio pode fornecer indicações sobre o estágio da poluição. Se a poluição for recente, o nitrogênio estará basicamente na forma de nitrogênio orgânico ou amônia e, se antiga, basicamente na forma de nitrato (as concentrações de nitrito são normalmente mais reduzidas).

^d Fenômeno causado por excesso de nutriente, levando à proliferação de algas e a um consumo exagerado de oxigênio, diminuindo os níveis de oxigênio dissolvido em um corpo d'água.

Quadro 5 – Distribuição do nitrogênio

<p>Nitrogênio Total Kjeldahl</p> <p>NTK = amônia + nitrogênio orgânico (<i>forma predominantes nos esgotos domésticos</i>)</p>
<p>Nitrogênio Total</p> <p>NT = NTK + NO₂⁻ + NO₃⁻</p>

A elevada remoção da carga orgânica dos lixiviados ao longo do tempo não torna a amônia (oriunda do material proteico dos RSU) menos recalcitrante e isso acontece devido a sua estabilização em condições anaeróbias, visto que o processo de nitrificação acontece em condições aeróbias (CASTILHOS Jr. et al., 2006).

Lixiviados gerados na fase de estabilização do aterro são geralmente ricos em nitrogênio amoniacal devido à hidrólise e fermentação das frações nitrogenadas dos substratos biodegradáveis. Além disso, em aterros onde ocorre a recirculação do lixiviado com o intuito de acelerar a decomposição dos constituintes orgânicos biodegradáveis, a concentração de nitrogênio amoniacal tende a ser bem maior que em aterros que não realizam a recirculação de lixiviado (ONAY; POHLAND, 1998).

A principal fonte de nitrogênio no lixiviado é a partir de proteínas, que perfazem aproximadamente 0,5% da massa seca do lixo que é depositado no aterro. Ainda segundo os autores, a hidrólise da cadeia de polipeptídios é desvantajosa em termos energéticos, e esta é aparentemente a razão para a cinética lenta de hidrólise de proteína, o que causa por sua vez a liberação lenta da amônia (JOKELA et al. 2002).

O nitrogênio amoniacal pode estar presente em soluções aquosas sob duas formas inorgânicas: como amônia dissociada, NH₄⁺, na forma iônica e como amônia não dissociada, NH₃, também conhecida como amônia gasosa, amônia volátil ou amônia livre. Essas espécies da amônia se relacionam em sistemas aquosos de acordo com a Reação 2, chamada de reação de equilíbrio (EDEN, 2001).



Com a elevação do pH, há o deslocamento do equilíbrio para a direita e conseqüentemente uma maior elevação da fração gasosa. O que vai definir o tipo e a quantidade da amônia presente no meio será o valor do pH de acordo com a Tabela 5. (VON SPERLING, 2005).

Tabela 5 - Distribuição entre as formas de amônia

pH < 8	Praticamente toda a amônia na forma de NH_4^+
pH = 9,5	Aproximadamente 50% NH_3 e 50% NH_4^+
pH > 11	Praticamente toda a amônia na forma de NH_3

Fonte: VON SPERLING, 2005

Observa-se, na Tabela 5, que para pH em torno de 7,2 a tendência é o equilíbrio ser deslocado para a esquerda e na faixa de pH próxima à neutralidade teremos a mesma quantidade, tanto para íon amônio como para amônia gasosa. E para pH acima de 11, teremos amônia em forma gasosa. Isso tem importantes conseqüências ambientais, pois a amônia livre é tóxica aos peixes mesmo em baixas concentrações.

Essa distribuição das formas da amônia em meio aquoso vai depender além do pH, da constante de equilíbrio (p_k). As Equações de (1) a (3) calculam a fração de cada espécie química da Amônia, f_{NH_3} e f_{NH_4} (EDEN, 2001).

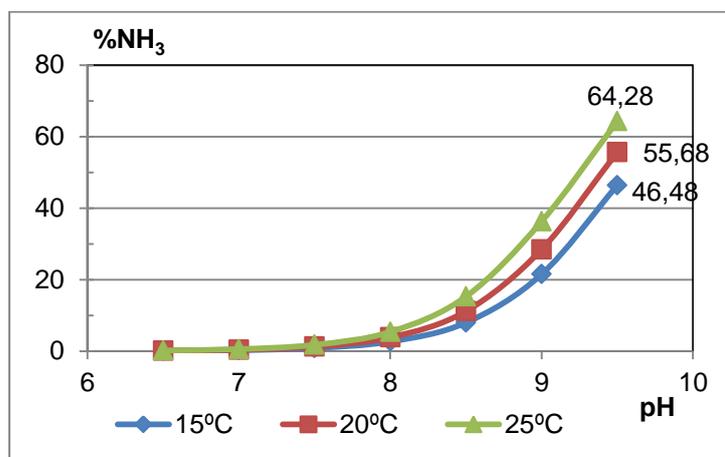
$$pk = 0,09018 + \frac{2729,92}{(273,2+T)} \quad (1)$$

$$f_{\text{NH}_3} = \frac{1}{1 + 10^{(pk-pH)}} \quad (2)$$

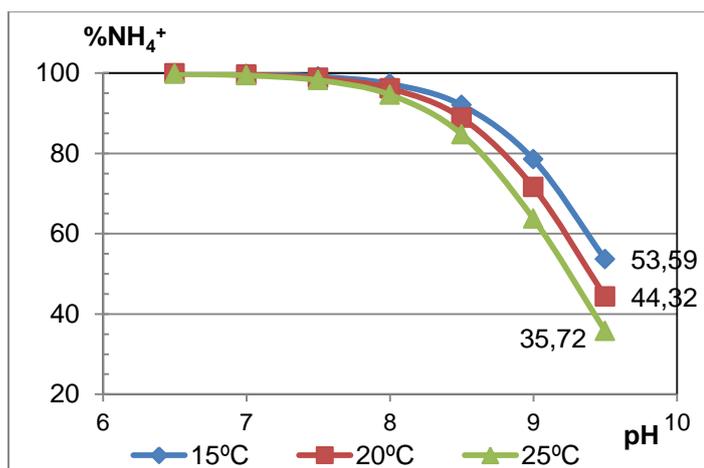
$$f_{\text{NH}_4} = \frac{1}{(1 + 10^{(pH - pk)})} \quad (3)$$

Para se referir a uma espécie em particular será utilizado o termo Amônia gasosa para NH_3 e Amônia ionizada ou íon amônio ou simplesmente amônio para NH_4^+ . O Gráfico 1 apresenta a distribuição das formas de amônia de acordo com a distribuição do pH e da temperatura.

Gráfico 1 – Proporção das formas de amônia com relação à amônia total, em função do pH e da temperatura



(a)



(b)

Legenda: (a) Percentual de amônia ionizada (NH_4^+) (b) Percentual da amônia livre (NH_3)

Fonte: VON SPERLING, 2005, p.99 (adaptado)

Observa-se que o aumento do pH e da temperatura elevam os teores de amônia gasosa, chegando a 64,28% de amônia gasosa para a temperatura de 25°C em pH 9,5. Enquanto que no mesmo pH e em temperaturas mais baixas (15°C e 20°C) tanto a amônia gasosa quanto a amônia ionizada possuem valores muito próximos. O que pode-se concluir que em temperaturas acima de 25°C e/ou pH acima de 9,5 a amônia gasosa tende a prevalecer.

A Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA nº 357/2005, Capítulo III – Seção I - Das condições e padrões de qualidade das águas - estabelece os limites individuais para cada substância em cada classe do copro hídrico. O Artigo 10 determina que os valores máximos estabelecidos para os parâmetros relacionados em cada uma das classes de enquadramento deverão ser obedecidos nas condições de vazão de referência^e. O inciso 3 desta mesma resolução, refere-se as águas doces de classes 1 e 2, determinando que quando o nitrogênio for fator limitante para eutrofização, o valor de nitrogênio total (após oxidação) não deverá ultrapassar 1,27 mg. dm⁻³ para ambientes lênticos^f e 2,18 mg.dm⁻³ para ambientes lóticos^g, na vazão de referência. E, na Seção II, determina-se as condições e padrões de qualidade das águas doces de classe 1 e 2, referente ao nitrogênio amoniacal total ficando estabelecido de acordo com os valores de pH's que está apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 - Padrões de qualidade das águas doces – Classe 1 e Classe 2 para o Nitrogênio Amoniacal Total

Nitrogênio Amoniacal Total	<p>3,7mg dm⁻³ N, para pH ≤ 7,5 2,0 mg dm⁻³ N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg dm⁻³ N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg dm⁻³ N, para pH > 8,5</p>
----------------------------	---

^e Vazão de referência é o estabelecimento de um valor de vazão que represente o limite superior de utilização da água em um curso d'água. Sua aplicação constitui em um procedimento para proteção dos rios (CÂMARA, 2003)

^f Ambiente lêntico: ambiente que se refere à água parada, com movimento lento ou estagnado (BRASIL, 2005)

^g Ambiente lótico: ambiente relativo a águas continentais moventes (BRASIL, 2005)

A Resolução do CONAMA nº 430/2011 dispõe na seção II, Art. 16, Inciso 1º que os efluentes oriundos de sistemas de disposição final de resíduos sólidos de qualquer origem devem atender às condições e padrões definidos neste artigo, limitando o nitrogênio amoniacal total em 20,0 mg N.dm⁻³.

O órgão governamental ambiental do Canadá tem relatado que as emissões atmosféricas da amônia têm gerado impactos ambientais; como formação de material particulado, acidificação e eutrofização do solo (ENVIRONMENT CANADA, 2001). E, no Brasil, a Resolução do CONAMA nº 436/2011 define que a amônia atmosférica deva ser reduzida em 98%.

A Norma Regulamentadora, NR15 - ATIVIDADES E OPERAÇÕES INSALUBRES, no seu anexo 11 apresenta os agentes químicos cuja insalubridade é caracterizada por limite de tolerância e inspeção no local de trabalho. E, no caso da amônia, essa norma determina que a concentração máxima para uma exposição semanal de até 48 horas é fixada em 20 ppm (BRASIL, 1978).

A amônia é um gás tóxico e corrosivo na presença de umidade, agindo principalmente no sistema respiratório, exercendo uma ação corrosiva e causando grande irritação. Sua inalação causa tosse, dificuldades respiratórias, inflamação aguda do sistema respiratório, edema pulmonar, formação de catarro, secreção de saliva e retenção de urina. Sua presença no ar causa irritação imediata nos olhos (MICHEL, 2000).

A inalação de amônia em altas concentrações produz um acesso de tosse violento devido a sua ação nas vias respiratórias. Se não for possível escapar rapidamente do local, a vítima sofrerá forte irritação dos pulmões, edema pulmonar e até mesmo a morte. Caso a amônia líquida seja engolida, ela causará uma corrosão severa da boca, garganta e estômago.

A exposição a altas concentrações do gás pode causar queimadura nos olhos e cegueira temporária. O contato direto dos olhos com amônia líquida causará queimaduras muito sérias nos olhos. O contato da amônia com a pele, dependendo da intensidade, poderá causar irritação ou queimaduras (MENDES, 2003).

1.5 Processo de Adsorção

Algumas substâncias sólidas possui a capacidade de reter na sua superfície determinadas espécies químicas que estão dispersas numa fase líquida e este processo é chamado de adsorção. A espécie química transferida é denominada de adsorvato e a superfície sólida é denominada de adsorvente. No processo de adsorção as moléculas presentes na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente.

A adsorção e a absorção são processos diferentes, mas podem ocorrer simultaneamente em determinadas ocasiões e neste tipo de situação o processo é chamado de sorção. Contudo, em algumas situações é difícil definir se o processo foi de adsorção ou de absorção. Pode-se dizer que, a adsorção é a atração entre a superfície externa do sólido sorvente e uma determinada espécie, enquanto a absorção consiste na retenção da espécie na estrutura interior do material sorvente. O processo oposto, isto é, a liberação do sorvato da superfície do sorvente pela utilização de uma fase líquida apropriada, tem sido denominado dessorção (ARRUDA et al., 2005 apud OLIVEIRA, 2008). E, através do conhecimento do mecanismo de sorção é possível entender como ocorre a transferência do soluto de uma fase para a outra (MURALEEDHARAN et al., 1991 apud OLIVEIRA, 2009).

1.5.1 O mecanismo de sorção

O processo de sorção e dessorção é determinado pelas propriedades do sorvente e do soluto e inúmeros fatores são relevantes. Entre eles destacam-se a natureza do sorvente e do soluto (orgânica ou inorgânica), estrutura química do soluto (como, por exemplo, carga iônica, especiação, comprimento da cadeia, presença de anéis e de grupos polares, entre outros aspectos), estrutura do sorvente (polaridade, presença de grupos de ligação, porosidade, área de superfície, entre outros). Além das características do sorvente e do sorvato, alguns fatores externos tais como pH, temperatura ou agitação também são capazes de afetar o

processo (MARSHALL et al., 1999). A Reação 3 é um exemplo da retenção de um íon X em um material sólido S.



Sendo z a carga do íon e \underline{S} um ligante sobre a superfície do sorvente. A concentração q do íon retido na fase sólida, expressa em termos de massa do íon (mg) por unidade de massa do adsorvente (g), corresponde à soma de todas as formas das espécies retidas na superfície do material, que está representada na Equação 4.

$$q = \{MS\} + \{MS_2\} + \{MS_3\} + \dots + \{MS_m\} \quad (4)$$

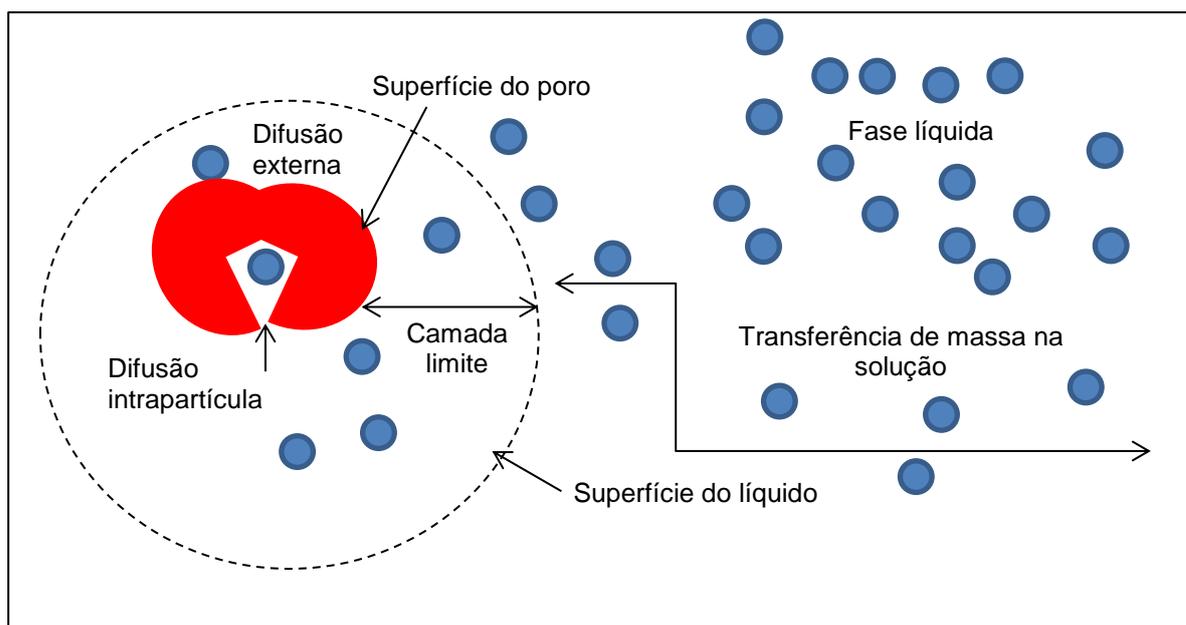
Onde { } indica a concentração na fase sólida (mg g^{-1}).

A sorção não envolve apenas um único mecanismo. Esse processo consiste em diversos mecanismos que diferem quantitativa e qualitativamente de acordo com as espécies envolvidas, a natureza e o processamento do adsorvente (ADACHI et al., 2001). Durante o processo de adsorção, as moléculas encontradas na fase fluida são atraídas para a zona interfacial devido à existência de forças atrativas como: Ligação de hidrogênio, Ligação dipolo-dipolo e Forças de London ou van der Waals (CAMARGO et al., 2005; SUZUKI, 1990).

A Figura 6 ilustra o processo de sorção, que tem início com a difusão da espécie química até a superfície externa do sorvente (*difusão externa*). A interface é a camada limite entre a superfície externa do sorvente e um filme da solução. Essa etapa de difusão consiste no movimento das moléculas do sorvato através desta interface. Um aumento da concentração da solução pode acelerar a difusão do soluto da solução para a superfície do sólido. Uma vez na superfície do sorvente, o soluto irá ligar-se aos sítios na superfície externa do sólido pelos quais apresenta

afinidade, através de alguns mecanismos que podem incluir adsorção, troca iônica, formação de ligações covalentes, reações de complexação ou de quelação, e ainda reações de microprecipitação (sorção). Esses mecanismos de sorção, ainda que diferentes, podem ocorrer de forma simultânea (OLIVEIRA; FRANÇA, 2008). Além do deslocamento do soluto até a superfície externa da partícula, as moléculas do soluto pode penetrar nos espaços capilares do sólido (*difusão intrapartícula*), podendo ocorrer interação com os sítios disponíveis na superfície interna do sólido. Contudo, existem muitos mecanismos possíveis envolvidos nos processos de sorção e é difícil prever sua natureza; assim, uma compreensão mais completa desses processos implica na necessidade do estudo cinético e na descrição do estado de equilíbrio (BORBA, 2006).

Figura 6 - Esquema das etapas envolvidas no processo de sorção



Fonte: BORBA, 2006 (adaptado)

A sorção pode ser avaliada ainda, quando se trata da quantidade de espécies a serem adsorvidas. Quando um único componente está sendo adsorvido na superfície do sólido, diz-se estar ocorrendo adsorção monocomponente. Entretanto, na prática, é pouco frequente a ocorrência deste tipo de sistema, sendo mais comuns, casos onde diferentes espécies competem pela superfície do sólido,

denotando-se adsorção multicomponente (MANAHAN, 1994; RUTHVEN, 1984).

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

O tempo que a molécula do adsorvato 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).

Existem vários tipos de adsorção: física, química e troca iônica. O Quadro 6 resume as principais características da adsorção física e química (COUTINHO, et al. 2001).

Quadro 6 - Critérios de distinção entre adsorção física e química

Adsorção Física	Adsorção Química
Causada por forças de van der Waals	Causada por ligações covalentes
Não há transferência de elétrons	Há transferência de elétrons
Energia de ativação (E_a) nula ou muito baixa	Energia de ativação (E_a) mais elevada
Fenômeno geral para qualquer espécie	Fenômeno específico e seletivo
A camada adsorvida pode ser removida por aplicação de vácuo à temperatura de adsorção	A camada adsorvida só é removida por aplicação de vácuo e aquecimento a temperatura acima da de adsorção
Formação de multicamada abaixo da temperatura crítica	Formação de monocamadas
Acontece somente abaixo da temperatura crítica	Acontece também a altas temperaturas
Lenta ou rápida	Instantânea
Adsorvente quase não é afetado	Adsorvente altamente modificado na superfície

Na adsorção química, estabelecem-se ligações entre átomos ou moléculas da superfície do sólido e átomos ou moléculas do fluido e é irreversível. Na adsorção física, as partículas do fluido apenas ficam retidas à superfície de sólido, devido a interações moleculares. Por fim, na adsorção de troca iônica, o sólido troca íons com o fluido recebendo. Tanto a adsorção física como a adsorção de troca iônica são reversíveis (DIAS, 2009). A troca iônica é um caso especial de adsorção física, no qual um resina trocadora de íons é o adsorvente. É muito utilizada no tratamento de água, tendo aplicação também na dessalinização de água salobra, recuperação de metais de soluções de corrente de rejeito, recuperação de antibióticos de mostos de fermentação e tratamento de efluentes.

1.5.1.1 Adsoção química

A quimissorção ou adsorção química, ocorre por interações químicas com transferências de elétrons entre o adsorvente (sólido) e o adsorvato (líquido), resultando em uma nova substância química. As espécies adsorvidas são ligadas por forças de valência, forças química específicas para associação e formação de complexo, para a formação de ligações químicas livres, para as quais a ponte de hidrogênio seja talvez o melhor exemplo (TREYBAL, 1968; SUZUKI, 1990)

1.5.1.2 Adsorção física

A adsorção física é rápida e reversível. O adsorvato encontra-se ligado à superfície somente por forças de van der Waals e eletrostáticas (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). As contribuições de van der Waals estão sempre presentes enquanto as contribuições eletrostáticas são significativas apenas no caso de adsorventes que possuem estrutura iônica, tais como zeólita e resinas (ROMAO et al., 2003).

Essas interações têm um longo alcance, apesar de fracas, sendo que a energia liberada quando uma partícula é assim adsorvida é da mesma magnitude da

entalpia de condensação. Nesse caso, essa energia liberada pode ser adsorvida na forma de vibrações do retículo e dissipada por efeito térmico, de forma que essa energia é gradualmente perdida e a partícula finalmente adsorve na superfície através de um processo também conhecido como acomodação. A entalpia de fisissorção pode ser medida pelo aumento da temperatura de uma amostra de capacidade calorífica conhecida (BRANDÃO, 2006).

A interação adsorvato/adsorvente na adsorção física é uma função da polaridade da superfície do sólido e do composto a ser adsorvido. O caráter não polar da superfície do adsorvente é fator preponderante na adsorção de moléculas não polares por um mecanismo não específico, podendo ser incrementada pela adequada modificação da natureza química da superfície do adsorvente (por exemplo: oxidação), desde que este produza um incremento na interação superfície-adsorvato (YING et al. 2007).

Esse é um processo reversível, em que a substância adsorvida pode ser recuperada por dessorção e o adsorvente pode ser reutilizado (TREYBAL, 1968). O aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida. Os dados de uma adsorção física podem ser expressos, muitas vezes, por meio de uma equação empírica. As equações mais comuns para as isotermas de adsorção incluem: Freundlich e Langmuir (FOUST et al., 1982).

Além das diferenças entre o processo de fisissorção e quimissorção comentadas, outro ponto de distinção existe entre é a energia de ativação do processo. Essa é usualmente nula ou muito baixa na adsorção física (não mais do que $4,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$), e é mais elevada para adsorção química, da mesma magnitude que o calor das reações químicas (entre $8,4$ a 83 kJ.mol^{-1}) pela equação de Arrhenius (AKSU et al., 2008).

1.5.1.3 Troca iônica

O fenômeno de troca iônica, ao contrário do processo de adsorção^h, é um processo estequiométrico. Para cada íon que é removido da solução, uma

^h A adsorção envolve a transferência de um constituinte de um fluido para a superfície de uma fase sólida

quantidade equivalente de outra espécie iônica com o mesmo tipo de carga, acaba por substituí-la. Na sorção, por outro lado, um soluto (eletrólito ou não eletrólito) é “sequestrado” sem que seja substituído por outras espécies e fica retido na estrutura devido às interações químicas, como por exemplo, interações de Van der Waals. Entretanto, em muitos experimentos esta distinção é difícil de ser avaliada, já que os processos de troca iônica são normalmente acompanhados de adsorção e dessorção (RIANI, 2008). A Reação 4 demonstra o processo de troca iônica realizado por uma resina.



A troca iônica é, salvo algumas exceções, um processo reversível. Nos processos de redução de dureza da água, por exemplo, um trocador de cátions que já tenha perdido todos os seus íons Na^+ e, então, tenha ficado saturado, pode ser regenerado com uma solução contendo sais de sódio, como por exemplo, o NaCl. De um modo geral, pode-se considerar a troca iônica como um processo de difusão, essencialmente relacionada com a cinética das reações químicas. É ainda uma técnica seletiva, ou seja, tem uma maior capacidade de reter determinados íons em detrimento a outros. Muitos produtos naturais e sintéticos demonstram propriedades de troca iônica, dentre os quais, os mais importantes são as resinas poliméricas de troca-iônica e os minerais de troca iônica (SANTOS, 2006).

Nas resinas de troca-iônica, o adsorvente é um sólido que consegue manter o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas. A classe mais importante dentre os materiais trocadores de íons, é a classe das resinas poliméricas trocadoras de íons (TEIXEIRA et al., 2001).

1.6 Adsorventes

A eficiência da adsorção depende da natureza do adsorvente, do adsorvato e das condições de adsorção e o principal requisito para um processo de separação é

um adsorvente com alta seletividade, alta capacidade de adsorção, extensa vida útil, área superficial; distribuição do tamanho dos poros; conteúdo de cinzas, densidade e tipo de grupos funcionais presentes na superfície em relação ao adsorvato. Já as características do adsorvato estão em função da polaridade; hidrofobicidade; tamanho da molécula e solubilidade. A maioria dos processos de adsorção depende da seletividade e do equilíbrio (SUZUKI, 1990). Dessa maneira, deve-se escolher ou adquear o adsorvente de acordo com a natureza do adsorvato.

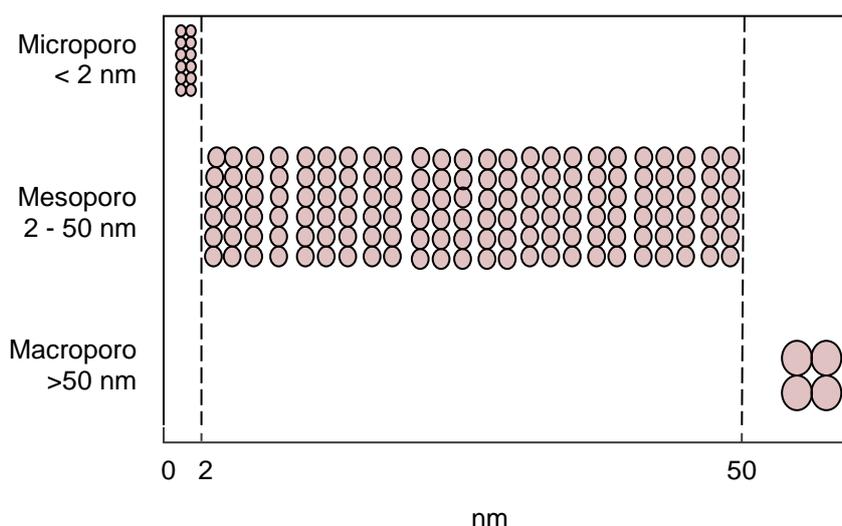
Além da natureza do adsorvente e do adsorvato, as condições de operação também são importantes como: temperatura; velocidade de agitação; relação sólido/líquido: quanto mais alta maior a taxa de adsorção; tamanho das partículas: quanto menor o tamanho maior a superfície de contato; concentração inicial: taxa é proporcional à concentração inicial usada porque modifica o coeficiente de difusão; intensidade de ionização: geralmente adversa à adsorção por sólidos hidrofóbicos, onde, materiais altamente ionizados são fracamente adsorvidos, baixos pHs favorecem a adsorção de ácidos orgânicos enquanto que pHs altos favorecem a adsorção de bases orgânicas; além da presença de outras espécies competindo pelos sítios de adsorção. A matéria mineral (cinzas) do adsorvente tem, por regra geral, um efeito deletério sobre o processo de adsorção, já que pode preferencialmente adsorver água devido ao seu caráter hidrófilo, reduzindo a adsorção do adsorvato (CASTILLA, 2004).

Qualquer sólido apresenta alguma tendência em reter espécies em sua superfície, mas apenas alguns apresentam seletividade em relação aos diferentes solutos. Espécies orgânicas ou inorgânicas, de diversas naturezas, podem ser consideradas sorvatos em sistemas de sorção. Portanto, os materiais sólidos utilizados nestes sistemas devem apresentar algumas características que favoreçam a retenção de tais espécies. Dentre estas características destacam-se o caráter hidrofóbico ou hidrofílico, a capacidade de retenção (quantidade do sorvato retida por unidade de massa do sorvente), a porosidade, a possibilidade de regeneração e de recuperação da espécie retida, a aplicabilidade a sistemas onde o sorvato está presente em quantidades traços. No material sólido encontram-se sítios ativos responsáveis pela retenção do soluto, os quais variam de acordo com a natureza do sorvente. Os grupos mais comumente encontrados são carboxílico, fosfato, sulfato, amino e grupos hidroxila (DO, 1998).

Coulson e Richardson (1985) lembra que a adsorção é um fenômeno de superfície e é importante que os adsorventes proporcionem uma grande área superficial externa e interna associada à sua estrutura porosa. A capacidade de adsorção depende, portanto, do tipo e tamanho dos poros (Figura 7), bem como da sua distribuição, e da natureza da superfície do adsorvente. Segundo a IUPAC, 1997 os poros em um adsorvente são classificados em função do diâmetro como:

- Macroporos: $\Phi > 50$ nm
- Mesoporos: $2 < \Phi < 50$ nm
- Microporos: $\Phi < 2$ nm

Figura 7 – Classificação do tamanho do poro de acordo com a IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada



Fonte: Coulson e Richardson (1985) - Adaptado

Um outro aspecto importante nos processos de sorção é a área superficial disponível do material sólido, limitante da quantidade da espécie a ser retida desde que não haja impedimento causado pelo tamanho da espécie; em geral, quanto maior a área superficial maior é a eficiência da adsorção e, por isso, os sorventes são sólidos com estrutura porosa, visando aumentar a eficiência do processo (ANIA et al., 2002)

A estrutura dos poros limita as dimensões das moléculas que podem ser retidas e tem sido observado que o tamanho dos poros que levam a uma maior

capacidade de sorção se correlaciona às dimensões das moléculas da espécie de interesse: a sorção de pequenas moléculas relaciona-se aos microporos, enquanto a sorção de moléculas de maior dimensão está relacionada mais diretamente aos meso e macroporos (SALAME; BAANDORZ, 2003).

Materiais porosos com grande superfície são, muitas vezes, selecionados para aplicações industriais; alguns exemplos são carvão ativo, sílica gel, quitosana, zeólitas, argilas, rejeitos de processos industriais e agrícola (SHWANKE, 2003)

O carvão ativo é considerado uma das melhores alternativas para eliminar compostos não biodegradáveis e compostos orgânicos tóxicos de soluções aquosas; isto é consequência de algumas das suas propriedades, tais como grande área superficial, estrutura dos poros, alta capacidade adsorptiva e extensão da reação na superfície. Entretanto, é preciso considerar o custo da utilização do carvão ativo nos processos de descontaminação (SUZUKI, 1990).

Sílica gel foi sugerida para a remoção de corantes básicos, porém alguns problemas foram apontados como: reações paralelas de oxidação e a colmatação da coluna de adsorção devido ao material particulado. Um outro aspecto está relacionado à excelente resistência à dilatação apresentada pela sílica, e ao pequeno efeito decorrente de mudanças na composição do solvente em meios com pH inferior a 9 (ANIA et al., 2002).

Alguns minerais naturais têm sido considerados como materiais alternativos para a remoção de contaminantes de efluentes. Em geral, estes materiais são promissores, pois apresentam grande área superficial e excelente capacidade de troca-iônica. As zeólitas naturais, existentes como mais de quarenta espécies, são também materiais acessíveis, de baixo custo e excelentes trocadores iônicos, razões pelas quais são empregadas para a remoção de contaminantes. A capacidade de sorção das zeólitas resulta da sua grande área superficial e da carga líquida negativa nos canais de sua estrutura, responsáveis por atrair espécies catiônicas tais como os íons dos metais pesados. Alguns estudos mostraram a aplicabilidade das zeólitas na remoção de quantidades de traços de poluentes, tais como metais pesados, fenóis e corantes (SANTOS, 2006).

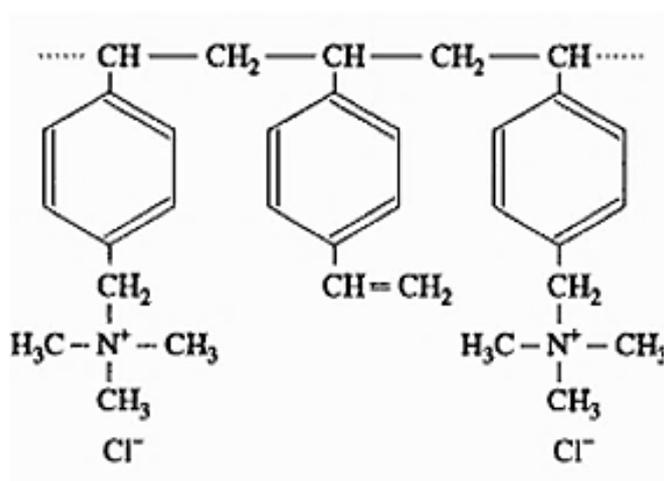
O problema do uso da adsorção nas separações é que a interação tende a ser tão forte que, uma vez adsorvidos, os analitos são dessorvidos com dificuldade. Assim, foram desenvolvidos trocadores de íons sintéticos, com capacidade de adsorção e dessorção. Esses trocadores são polímeros complexos, chamados de

resinas poliméricas, cuja carga elétrica é exatamente neutralizada pelas cargas dos contra-íons. Esses íons são cátions em um trocador de cátions e ânions em um trocador de ânions (VOGUEL, 2011).

1.6.1 Resinas poliméricas de troca-iônica

A estrutura base destas resinas, conhecida como matriz, consiste em uma rede polimérica tridimensional e irregular de cadeias hidrocarbônicas, com grupos iônicos que variam de acordo com a classificação das resinas e contra-íons móveis que podem ser facilmente trocáveis (Figura 8).

Figura 8 - Exemplo de uma estrutura de resina com matriz de poliestireno



Fonte: BUCHARD, 1979

A arrumação das cadeias hidrocarbônicas interconectadas é o que assegura a difícil solubilidade das resinas trocadoras de íons na maioria dos solventes. Além disso, a matriz polimérica se mantém rígida graças às ligações cruzadas (reticulações) entre uma cadeia do polímero e suas vizinhanças (CUNHA, 2008).

As matrizes poliméricas à base de estireno-divinilbenzeno (S-DVB) obtidas pela técnica de polimerização em suspensão são as mais utilizadas principalmente

pelo baixo custo e pela facilidade de obtenção desses materiais. Neste caso, o divinilbenzeno (DVB) age como agente reticulador e normalmente está presente em proporções que variam de 2 a 25% em massa (DE SILVA, 1999; GODOS, 2004).

Tanto na preparação de reagentes suportados quanto no uso de copolímeros S-DVB como adsorventes, a eficiência do produto final é dependente das características porosas do suporte. No caso de resinas de troca iônica, a porosidade do suporte determina a extensão das reações de funcionalização e o acesso aos grupos ativos. Já quando esses materiais são usados como adsorventes, a estrutura porosa regula o processo de percolação do adsorvato. Portanto, a eficiência desses materiais é determinada principalmente pelo processo de difusão de reagentes e solventes pelas pérolas do copolímero S-DVB (CUNHA, 2008).

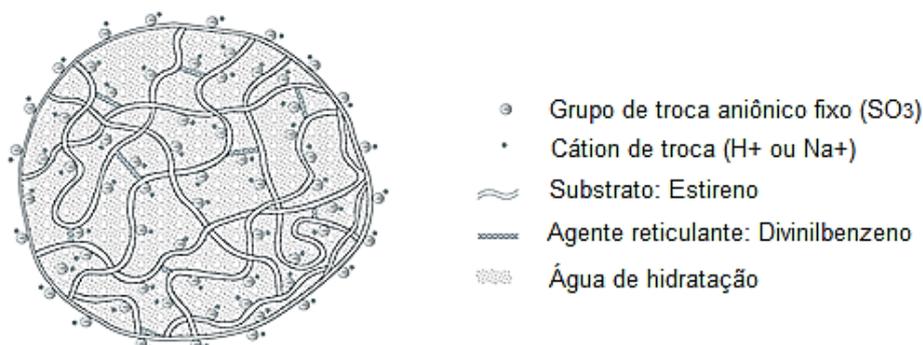
As propriedades físicas dos trocadores iônicos são determinadas, em grande parte, pelas ligações cruzadas. As estabilidades térmica, mecânica e química das resinas de troca iônica dependem diretamente da estrutura, do grau de entrelaçamento da matriz e da natureza e do número de grupamentos iônicos fixados (HELFFERICH, 1995). As resinas com muitas ligações cruzadas são, em geral, mais duras e mais impermeáveis do que os materiais com poucas ligações cruzadas. Tanto as resinas catiônicas quanto as aniônicas são produzidas a partir dos mesmos polímeros, diferindo apenas quanto aos grupamentos ionizáveis presos às cadeias carbônicas. É esse grupo funcional que determina o comportamento químico da resina. As resinas trocadoras de íons podem ainda ser classificadas como fracamente ou fortemente ácidas (catiônicas) e fracamente ou fortemente básicas ou aniônicas (VOGEL, 2011; GODOS, 2004).

As resinas fortemente ácidas (catiônicas) são assim denominadas porque apresentam comportamento químico semelhante ao de um ácido forte. O grupamento iônico predominante nesta classe de resinas é o grupamento sulfônico ($R-SO_3^-$). Tais resinas apresentam-se tanto na forma ácida ($R-SO_3H$) quanto na forma de sal ($R-SO_3Na$). O mecanismo de troca iônica funciona de forma que quando um trocador de cátions com os íons móveis entra em contato com uma solução que contém outros cátions, estes se difundem para o interior da estrutura da resina, fazendo com que os cátions constituintes da composição prévia do trocador iônico, fiquem livres em solução até que se atinja o equilíbrio (VOGEL, 2011; GODOS, 2004). Quando na forma sódica ou hidrogenada, as resinas fortemente ácidas estão altamente dissociadas e os íons Na^+ e H^+ estão disponíveis para serem

trocados em qualquer faixa de pH, conseqüentemente, a capacidade de troca das resinas catiônicas fortemente ácidas não depende do pH, o que é citado como uma importante vantagem por Lee et al. (2006).

O grau de entrecruzamento determina grande parte das propriedades físicas da resina, como o grau de inchamento, a solubilidade, o tamanho e estabilidade do do polímero. Este método tem a propriedade de produzir matrizes com entrecruzamento não uniforme e, em função disso, as resinas de troca iônica apresentam zonas altamente reticuladas formadas no início da polimerização, unidas a outras com grau de entrecruzamento muito menor. Tal fato acaba por dificultar o cálculo de parâmetros termodinâmicos e outras considerações técnicas que só podem ser obtidas na prática (GODOS, 2004). A Figura 9 representa um esquema da estrutura de uma resina S-DVB do tipo catiônica (RUTHVEN, 1984).

Figura 9 - Representação de uma resina polimérica de S-DVB de troca iônica



Segundo Godos (2004), em relação à sua estrutura polimérica, as resinas podem ser classificadas em: microporosas ou tipo gel; macroporosas ou macrorreticulares; isoporosas e peliculares. O uso de copolímeros como suporte polimérico precursores de resinas de troca iônica é conhecido desde a década de 40. Os primeiros copolímeros eram à base de divinilbenzeno e estireno, apresentavam estrutura porosa definida apenas no estado inchado e eram denominados de resinas convencionais, tipo gel ou microrreticular (NOVAIS, 2004).

A morfologia dos polímeros macroporosos permitiu estender a aplicação no campo da troca iônica (JANDREY, 2003). A utilização de suportes poliméricos

macroporosos teve início em 1962, quando KUN; KUNIN (1968) relataram uma nova técnica de polimerização. O novo material sintetizado apresentava porosidade permanente e uma estrutura não gel (macroporosa). Sua técnica de polimerização distinguia quanto à utilização de um diluente capaz de solubilizar os monômeros (TEIXEIRA et al., 2001).

Os polímeros reticulados apresentam ligações cruzadas na matriz polimérica, formadas durante a polimerização, devido à presença de um agente reticulante (monômero divinílico). A reticulação proporciona uma maior resistência à oxidação e uma maior rigidez da estrutura, o que dificulta a difusão no interior da resina reduzindo a cinética química (modificação química) e física (adsorção) (LEE; HONG, 1995; 1994).

A morfologia dos polímeros influencia diretamente o seu desempenho em suas diferentes aplicações. Para a aplicação como adsorvente, a estrutura química e a porosidade são os parâmetros que afetam a capacidade total e a seletividade de adsorção. A definição literária de polímeros macroporosos não é bem clara. Contudo, a maioria dos autores adota a nomenclatura macroporosa para qualquer polímero reticulado sintetizado na presença de um diluente, mesmo que a estrutura final não seja propriamente porosa (RABELO, 1993).

A técnica normalmente utilizada para a preparação dos copolímeros é a polimerização em suspensão (MANO, 1986). As pérolas formadas podem apresentar aparência vítrea ou opaca, revelando que os polímeros sintetizados com agentes porogênicos exibem diferentes estruturas porosas (microporosos, mesoporosos ou macroporosos) de acordo com os parâmetros de síntese (NOVAIS, 2004).

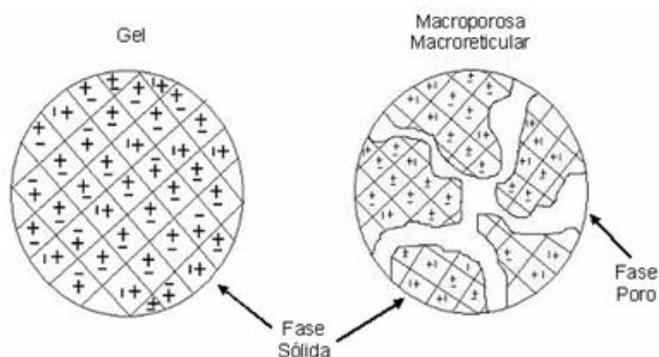
Kun e Kunin (1968) definiram a estrutura macroporosa como sendo constituída de uma porosidade não-gel (porosidade permanente) em adição à porosidade gel. A resina gel se apresenta como uma fase polimérica contínua, enquanto a macroporosa apresenta canais entre os aglomerados de microesferas distribuídos na estrutura da resina. O teor de DVB usado na síntese das resinas do tipo gel é inferior àquele utilizado na síntese de resinas macrorreticuladas e macroporosas (DE SILVA, 1999).

A capacidade de troca ou a cinética das reações de troca iônica são governadas por dois fatores: o teor de DVB no meio determina a porosidade das pérolas e, conseqüentemente, a mobilidade das espécies iônicas no interior da

estrutura das resinas. Por outro lado, o tamanho dos íons que estão sendo trocados também é um fator importante a considerar no estudo da cinética e da capacidade de troca destas reações (DOYLE et al., 2002).

Atualmente, as resinas são comercializadas com teores de DVB (agente de reticulação) que variam de 2 a 20%. Contudo, já existem resinas com teores de DVB entre 0,25 e 25%. Teores elevados de DVB acarretam baixos graus de inchamento das resinas e menor flexibilidade para a estrutura. Em função disto, as resinas do tipo gel apresentam geralmente custos mais baixos e maior eficiência de operação. As resinas macrorreticuladas, em contra-partida, apresentam maior seletividade para íons com valências elevadas ou de grande tamanho, como por exemplo os íons orgânicos, apesar de apresentarem, na maioria das vezes, custo superior aos observados para as resinas do tipo gel (DE SILVA, 1999). A Figura 10 apresenta um esquema de resinas macroporosas e microporosas(gel).

Figura 10 - Estrutura de resinas macroporosas e microporosas (gel)



Fonte: WHEATON;LEFEVRE, 2000 apud RIANI, 2008

As resinas do tipo gel são resinas com uma rede macroscopicamente homogênea e elástica e caracterizam-se por apresentar uma matriz sem poros. No lugar dos poros estas apresentam canais através da estrutura que proporcionam o inchamento do gel. O tamanho destes canais será maior quanto menor for a percentagem de DVB utilizada na síntese, regulando assim o tamanho da espécie, íon ou molécula que poderá entrar na estrutura e sua velocidade de troca e difusão (GODOS, 2004).

As resinas macroporosas ou macrorreticulares são resinas com um grau de reticulação mais elevado do que as resinas do tipo gel, devido à maior percentagem de DVB empregada em sua síntese. A elevada reticulação interna acarreta, na maioria das vezes, menor capacidade de inchamento, menor capacidade de troca e maior custo de regeneração, se comparadas com as resinas tipo gel. Segundo Godos (2004) as resinas macrorreticuladas são ideais para processos catalíticos.

Usualmente o adsorvente é composto de partículas que são empacotadas em um leito fixo por onde passa a fase fluida continuamente até que não haja mais transferência de massa (BORBA, 2006).

1.7 Adsorção em Leito Fixo

O processo de adsorção que fornece informações mais real das aplicações industriais, pode ser realizado em laboratório, em sistemas de batelada, utilizando colunas de leito fixo. Tais sistemas vêm sendo utilizados com sucesso nas estações de tratamento para remoção de contaminantes orgânicos há muitos anos com resultados satisfatórios (DWIVEDI et al., 2008).

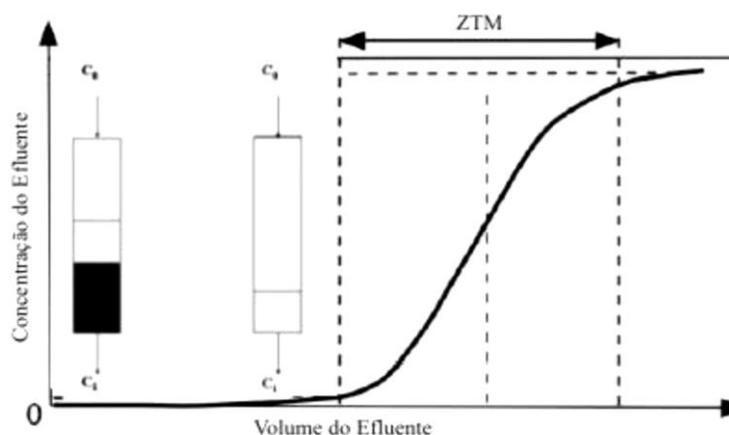
Os estudos em coluna permitem determinar se a eficiência dos adsorventes da forma prevista pelas isotermas são confirmadas nas aplicações em coluna. Os parâmetros de eficiência são obtidos a partir da curva de ruptura (MORENO-CASTILLA, 2004).

Nos estudos de adsorção estática, o efluente que contém espécies químicas iônicas (adsorvatos) percola uma coluna contendo um leito fixo de resina S-DVB) que devem ser trocados por outros íons de interesse, de forma a purificar o efluente e o processo continua até a resina esteja saturada, e isto acontece quando a concentração do efluente após percolar a coluna se torna próxima a concentração inicial. Durante este processo, é formada uma zona de transição na qual se desloca com o tempo, cuja concentração da espécie iônica (adsorvato) a montante é a concentração de alimentação e a concentração a jusante é praticamente zero. O movimento da zona de adsorção pode ser graficado e é denominado “Curva de Breakthrough” ou curva de ruptura. A ordenada da curva é a concentração, e a abscissa é o tempo de fluxo através da coluna, freqüentemente expresso em termos

de volume de leito (DWIVEDI et al., 2008).

Quando a solução passa através da coluna, a zona de adsorção se move para fora desta e a concentração do efluente começa a aumentar com o tempo. Esta região é chamada zona de transferência de massa (ZTM). Se as características físico-químicas do processo são mantidas constantes, a ZTM move-se através do leito à velocidade constante. Esta zona é própria do sistema e seu comprimento não varia. A curva de ruptura é construída colocando-se a concentração do efluente do leito em função do tempo ou do volume de solução injetado. Várias características do sistema são obtidas das curvas de ruptura, tais como: o volume de ruptura, a quantidade adsorvida na ruptura e a altura da zona de transferência de massa (H_{ZTM}). Se as características físico-químicas do processo são mantidas constantes, a ZTM move-se através do leito à velocidade constante. Esta zona é própria do sistema e seu comprimento não varia (RAMALHO, 1983). A Figura 11 mostra a curva de ruptura onde se vê o avanço da frente de adsorção através do leito.

Figura 11- Curva de ruptura para um processo de adsorção em coluna



Fonte: (RAMALHO, 1983)

Segundo Ramalho (1983) o estudo do processo de adsorção em colunas é importante porque através deste experimento é possível estudar os fatores que interferem na capacidade de adsorção das resinas, visto que a escolha ideal do adsorvente irá determinar a eficiência de remoção do íon de interesse. As colunas

de adsorção podem ser projetadas a partir de dados da isoterma que mostra o equilíbrio do sistema e da cinética de adsorção, que possibilita prever como o adsorvato irá interagir com o adsorvente.

1.8 Isotermas de adsorção

A adsorção pode ser avaliada quantitativamente através das isotermas de adsorção. Elas expressam a relação entre a quantidade do íon adsorvido por unidade de massa do adsorvente(resina) em relação a concentração do íon em solução no equilíbrio a uma temperatura constante e dessa maneira é possível prever a quantidade de adsorvente necessário para a remoção do adsorvato (amônio) de um meio (CUSSLER, 1997; MORENO-CASTILLA, 2004).

Segundo Ruthven (1984), a determinação experimental das isotermas é o primeiro passo no estudo de um sistema sorbato/adsorvente e constituem a primeira informação experimental para discriminar entre diferentes adsorventes qual é o mais apropriado para uma determinada aplicação, além de possibilitar a otimização dos procedimentos operacionais (ZAFAR et al., 2006; ALLEN et al., 2004; DO, 1998).

Isotermas de adsorção representam equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes. Os dados de equilíbrio podem ser encontrados utilizado os fundamentos físico-químicos e desta forma é possível avaliar a aplicabilidade do processo de adsorção como uma operação unitária (KUMAR et al., 2005).

A capacidade em acumular substâncias na superfície pode ser expressa através da quantidade de substância adsorvida por massa de adsorvente (q_e) em função da concentração de adsorvato (C_e) em solução (LETTERMAN, 1999; OSCIK & COOPER, 1982) e com estes dados é traçado uma curva de concentração do soluto em função da fase fluida.

O experimento que traça a curva das isotermas é realizado através do contato da solução contendo os íons a serem adsorvidos em diferentes concentrações com massa fixa do adsorvente até atingir o equilíbrio. E, através de um método analítico apropriado verifica-se a quantidade de íons restante na solução. Essa leitura é realizada em intervalos de tempos apropriados. Os gráficos traçados quando o

equilíbrio é estabelecido são as isotermas e podem apresentar-se de várias formas (PERRY, 1998). A quantidade de adsorvato por unidade de massa de material adsorvente (q_e) obtida em reatores do tipo batelada é calculada de acordo com a Equação (5):

$$q_{\text{exp}} = \frac{(C_0 - C)}{m} \times V \quad (5)$$

Onde:

C_0 = concentração inicial do adsorvato (mg dm^{-3});

C = concentração final do adsorvato ou no tempo t (mg dm^{-3});

V = volume da batelada (dm^{-3});

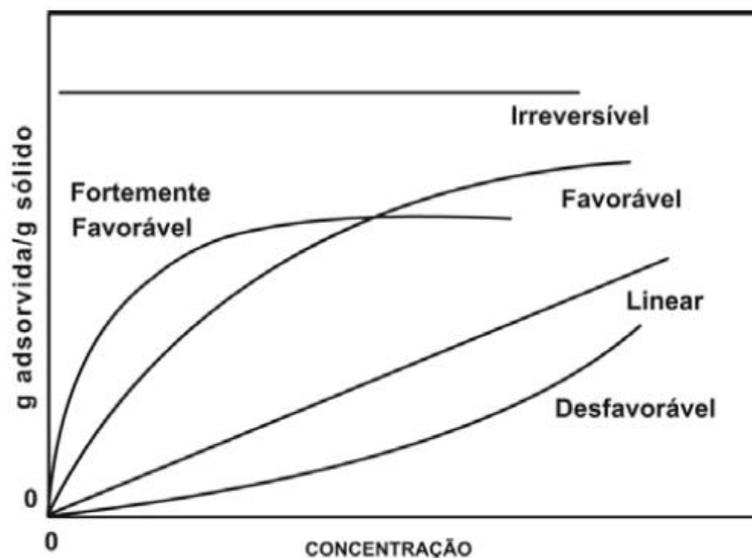
m = massa do material adsorvente (g)

q_{exp} = Valor obtido com dados experimentais

A isoterma de adsorção examina como o sorvato interage com o adsorvente, e como a adsorção varia com a concentração do adsorvato em um dado valor de pH e temperatura constante. A quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato (SUZUKI, 1990; LIU et al., 2006).

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. E, de acordo com o formato da curva da isoterma é possível obter informações sobre o processo de adsorção, conforme apresentado na Figura 12.

Figura 12 - Isotermas de adsorção



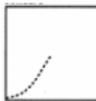
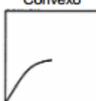
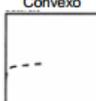
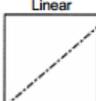
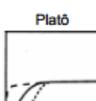
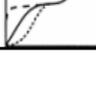
Fonte: DO, 1998

Cada tipo de isoterma descreve de que forma ocorre a adsorção. Pode-se dizer que quando a isoterma passa pela origem, a quantidade adsorvida é proporcional à concentração do fluido. Isotermas com a concavidade para baixo são favoráveis, pois grandes quantidades adsorvidas podem ser obtidas em baixas concentrações de soluto e isotermas com a concavidade para cima é desfavorável e é uma forma rara de ser encontrada (TEIXEIRA et al., 2001).

A análise dos dados da isoterma é importante para desenvolver uma equação que represente os resultados. A escolha e do modelo da isoterma é realizada comparando os valores dos coeficientes de determinação R^2 (DO, 1998; SODRÉ et al., 2001; KEANE, 1998).

O perfil da isoterma é um ponto importante; pois não apresentam sempre o mesmo perfil, e dependem da natureza do adsorvente. Giles e colaboradores (1960) dividiram as isotermas de adsorção em quatro classes principais, baseando-se nas suas inclinações iniciais e suas curvaturas. Podem-se distinguir as de grande afinidade (H), Langmuir (L), constantes (C) e as de forma sigmóide (S). Para contar os platôs, pontos de inflexão e máximos, as isotermas podem ser classificadas em subgrupos. Esta classificação é baseada na observação e não revela a ligação entre o processo e a forma da isoterma. As classes e os subgrupos estão ilustrados na Figura 13.

Figura 13 - Classificação das isotermas

CLASSE	SUB-GRUPO	q versus C
S	1	Côncavo 
		Convexo 
L	1	Convexo 
H	1	Linear 
C	1	Linear 
S,L,H	2	Platô 
S,L,H	3	Inflexão do platô 
S,L,H	4	Platô e inflexão 

Fonte: Giles et al., (1970)

De forma geral as isotermas S têm uma forma côncava a baixas concentrações. Enquanto as isotermas H e L têm uma forma convexa. A inclinação das isotermas H alcança valores altos e as isotermas L ficam constantes. Isto indica que a afinidade de sorção das isotermas H se incrementa com a diminuição da concentração. As isotermas C são definidas pela afinidade de sorção constante, expressa por uma linha reta.

Os subgrupos são definidos por seu comportamento a altas concentrações, subgrupo 1 não apresenta platôs, subgrupo 2 caracteriza-se por apresentar 1 platô, subgrupo 3 tem um ponto de inflexão devido à mudança de forma a côncava. Dois platôs são característicos do subgrupo 4 e finalmente o subgrupo max que é definido pela existência de um máximo.

Sing et al. (1985) classificou o fenômeno de sorção dos para os sistemas gás/sólido utilizando a numeração romana de I a VI. Enquanto a classificação de

Sing é específica para o fenômeno de adsorção gás/sólido, a classificação de Giles é mais apropriada para uma descrição geral das isotermas de adsorção, especialmente quando o processo de adsorção não é conhecido.

Existem muitos modelos que descrevem as isotermas de adsorção e as equações de Langmuir, Freundlich e Temkin descrevem os modelos utilizados nesta tese e estão discutidos abaixo.

1.8.1 Isoterma Langmuir

As isotermas do tipo I (Equação 6) são as mais comuns e geralmente seguem o modelo de Langmuir (1918). Esse modelo pressupõe que as moléculas são adsorvidas pela superfície do adsorvente e há uma distribuição uniforme formando uma monocamada que recobre toda a superfície; ou seja, cada sítio é responsável pela adsorção de apenas um íon, não devendo haver outra adsorção adicional. Esta teoria estabelece igualdade nas velocidades de adsorção e dessorção e são utilizadas as seguintes aproximações: a adsorção é monomolecular, a superfície é energeticamente homogênea e não existe interação entre as partículas adsorvidas (RADHIKA e PALANIVELU, 2006). As principais hipóteses desse modelo são:

1. Todas as moléculas adsorvem sobre sítios definidos do adsorvente;
2. Cada sítio pode ser ocupado por apenas uma molécula;
3. A energia de adsorção de cada sítio é igual;
4. Quando moléculas ocupam sítios vizinhos à outras moléculas adsorvidas, não há interação entre as moléculas adsorvidas.

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + q_m \cdot C_{eq}} \quad (6)$$

Onde:

q_e : Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);

C_{eq} : Concentração no equilíbrio na fase líquida (mg dm^{-3});

q_m : Parâmetro de Langmuir que representa a máxima capacidade de cobertura da monocamada ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);

K_L : Constante de Langmuir que dá a capacidade de adsorção teórica na monocamada ($\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$).

Os parâmetros de adsorção, q_m e K_L , podem ser determinados transformando a equação de Langmuir para a forma linear. A equação linearizada é expressa na Equação (7). A validade desse modelo é confirmada através do gráfico linear C_e/q_e versus C_e confirmando ou não o processo. A representação gráfica de C_e/q_e em função de C_e é uma reta com interseção $1/(K_L q_m)$ e inclinação $1/K_L$ (VELI; ALYUZ, 2007, CRINI, 2008; AMUDA et al., 2007).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{K_L} C_e \quad (7)$$

O parâmetro de equilíbrio R_L , (constante adimensional), Equação (8), prever a forma da isoterma e indica se a adsorção é favorável. A Tabela 7 mostra a relação entre o valor de R_L e a possibilidade de adsorção (ALI et al., 2012; DEBRASSI et al., 2011; SOFANY, 2008).

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L q_m} \quad (8)$$

Tabela 7 – Fator de Separação e tipo de isoterma

Fator de Separação (R_L)	Possibilidade de adsorção
$R_L > 1$	Desfavorável
$R_L = 1$	Linear
$0 < R_L < 1$	Favorável
$R_L = 0$	Irreversível

1.8.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich é muito utilizada porque representa com precisão os dados experimentais e descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, onde a adsorção ocorre em multicamadas com interação entre as moléculas do adsorvato (DINESH; PITTMAN, 2006). É uma isoterma empírica para uma adsorção não ideal e representa a relação entre a quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa de resina. A capacidade de adsorção q_e é dada pela equação (9).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (9)$$

Em que:

K_F : constante de Freundlich relativa à capacidade de adsorção (mg g^{-1});

n : constnate de Freundlich relativa à intensidade de adsorção

q_e : Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);

A constante de Freundlich (K_F) relaciona-se com a capacidade de adsorção, e a constante n relaciona-se com a intensidade de adsorção. Valores de n na faixa $1 < n < 10$ indicam adsorção favorável. A Equação (10) ilustra a equação linearizada desse modelo, onde $1/n$ é o fator de heterogeneidade.

$$\ln q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (10)$$

O gráfico de $\ln q_e$ em função de $\ln C_e$ é uma reta com interseção igual a $\ln K_F$ e inclinação igual a $1/n$. A isoterma de Freundlich assume que a primeira camada do adsorvente é ocupada primeiramente por ligações fortes e que a força da ligação diminui com o aumento do grau de ocupação dos sítios (KHAMBHATY et al., 2009).

1.8.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin representa as interações entre o adsorvato e o adsorvente, assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas que recobrem o adsorvente diminui linearmente em função do recobrimento, devido a interações adsorvato-adsorvato e que a adsorção é caracterizada pela distribuição uniforme de sítios de energia de ligação, até uma energia máxima de ligação (HAMDAOUI et al., 2008; MANE et al., 2007;). Dessa forma, Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido.

A isoterma de Temkin assume que a queda do calor de adsorção é linear e não logarítmica e é expressa pela Equação 11, que apresenta o modelo linearizado dessa isoterma. O gráfico linearizado pode ser obtido ao plotar q_e (mg g^{-1}) versus $\ln(C_e)$. As constantes da isoterma K_T e b_T a podem ser obtidas a partir do gráfico q_e versus $\ln(C_e)$. K_T é a constante da ligação de equilíbrio ($\text{dm}^3 \cdot \text{mg}^{-1}$) correspondendo a energia máxima de ligação. A constante b_T a está relacionada com o calor de adsorção. Se b_T a aumenta com o aumento da temperatura o processo é endotérmico (MALKOC et al., 2007; MANE et al., 2007).

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t}\right) \ln K_t + \left(\frac{RT}{b_t}\right) \ln C_e \quad (11)$$

Onde:

q_e : Capacidade de sorção ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

R: Constante universal dos gases: ($8,314 \times 10^{-3} \text{ KJ mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$).

T: Temperatura absoluta (K).

b_T : Constante de Tempkin relacionada a calores de de sorção ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$).

C_e : Concentração de íons metálicos no equilíbrio ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$).

K_t : Constante de Temkin

Para o estudo da operação de transferência de massa, através do processo de adsorção, é necessário o conhecimento das propriedades de equilíbrio bem como da velocidade dessa transferência.

1.9 Cinética de Adsorção

A cinética estuda as alterações decorrentes dos fenômenos em relação ao tempo. A análise da cinética de adsorção é utilizada para projetar modelos eficazes e rápidos de adsorção, investigando a influência do tempo de contato, da massa do adsorvente, do pH da solução e da temperatura na taxa de adsorção (MITTAL, 2006; KUMAR et al., 2005).

O estudo da cinética permite prevê de que forma se dá a transferência de massa do soluto para o interior do adsorvente. Existem três formas principais que podem ocorrer esta transferência: (i) difusão do adsorvato à superfície externa do adsorvente, (ii) difusão intraparticular, ou seja, a transferência do adsorvato da superfície aos sítios ativos no interior das partículas, e (iii) interação química ou adsorção propriamente dita sobre os sítios ativos, via diferentes mecanismos como quelação, troca-iônica ou complexação (JEON et al., 2003). Vários modelos difusivos têm sido propostos objetivando determinar qual destas etapas controla o mecanismo de adsorção (HO & MCKAY, 2000; HO & MCKAY, 1999; HO & MCKAY, 1998; WEBER; MORRIS, 1962; LAGERGREN et al., 1898;).

A cinética de adsorção descreve a taxa de adsorção do adsorvato e, evidentemente, essa taxa controla o tempo de residência do adsorvato na interface sólido-líquido e são usualmente descritas pelos modelos Pseudo-Primeira Ordem (LAGERGREN, 1898), Pseudo-Segunda Ordem tipo 1 (HO et al., 1996), Elovich, (difusão intrapartícula) (WEBER et al., 1963) e Difusão externa para a maioria dos sistemas adsorvente-adsorvato.

1.9.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A equação de Pseudo-Primeira Ordem foi a primeira equação utilizada para a adsorção de líquidos em sólidos baseada na capacidade do sólido. É uma das equações de velocidade mais aplicadas para adsorção de um soluto de um líquido. E, de acordo com esse modelo, apenas as características da resina influenciam na cinética de adsorção, enquanto que a variação das características do meio; como concentração inicial dos íons, pH, temperatura e tempo de contato, não influenciam no mecanismo de adsorção (HO, 2006).

A taxa de variação temporal da capacidade de adsorção seria linearmente proporcional ao gradiente de capacidade de adsorção. Uma linearização é possível, e apresentada na Equação 12.

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (12)$$

Onde:

q_t : Capacidade de adsorção em um tempo t - ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$)

k_1 : Constante de velocidade de pseudo primeira-ordem (min^{-1})

q_e : Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);

Segundo o modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem, a taxa de variação temporal da capacidade de adsorção seria linearmente proporcional ao gradiente da velocidade de adsorção (AKSU & TEZER, 2000).

Através da equação 12, apresentada na forma linearizada, pode-se por meio do gráfico de $\log(q_e - q_t)$ versus t encontrar os valores de q_1 e k_1 . Em muitos casos, a equação de Pseudo-Primeira Ordem não possui bons ajustes para todo o período de adsorção então, a equação é geralmente aplicada acima dos 20-30 minutos iniciais do processo de adsorção. A constante de velocidade de adsorção, $k_1(\text{min}^{-1})$ é obtida através do coeficiente angular da reta (Equação 13) e a quantidade adsorvida

de íons (mg g^{-1}) no equilíbrio, q_e , através do coeficiente linear da reta (Equação 14) (HAMADI et al., 2001).

$$K_1 = -2,303 a \quad (13)$$

$$q_e = 10^b \quad (14)$$

1.9.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

A cinética de Pseudo-Segunda Ordem tipo 1 (Equação 15) está relacionada à quantidade de íons na superfície da resina e à quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio. A quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio q_e é função das características da solução (concentração inicial de íons), das características da resina e da temperatura. O processo de adsorção depende da concentração das moléculas de soluto na solução e o número de sítios desocupados na resina, enquanto que o processo de dessorção depende apenas do número de sítios ocupados na resina (HO, 2006; RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} (t) \quad (15)$$

Onde:

K_2 : Constante de velocidade de pseudo segunda-ordem ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$).

q_t : Valor de q_e no tempo t , encontrada pela Equação 8, valor experimental - ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$)

q_e : Quantidade adsorvida na fase sólida no equilíbrio ($\text{mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$);

O gráfico de t/q_t em função de t é uma reta com inclinação $1/q_e$ e interseção $1/(k_2q_e^2)$. Os modelos cinéticos de pseudo primeira-ordem ou Pseudo-Segunda Ordem serão aplicáveis, quando o coeficiente de determinação apresentar um valor próximo a 1, como também o valor de q_e calculado seja próximo ao q_e experimental (RADHIKA e PALANIVELU, 2006).

1.10 Estudo da Cinética de Quimissorção

A equação de Elovich (Equação 16) é uma equação cinética que demonstra se a adsorção ocorre por um processo químico (quimissorção). É utilizada, também, para validar sistemas em que a superfície adsorvente é heterogênea, ou seja, onde a reação de troca-iônica acontece entre um sólido e um líquido/gás (KOCAOBA; AKCIN, 2003).

$$qt = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t) \quad (16)$$

Onde:

α : Taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)

β é a constante de dessorção

1.11 Estudo da Difusão do Íon na Resina

A difusão é o transporte de moléculas individuais por um espaço livre aleatório e depende de um gradiente de concentração. A difusão pode ser vista como um processo no qual a concentração tende a se igualar em todos os pontos do sistema com o passar do tempo, ou seja, a difusão é um processo no qual a diferença de concentração é reduzida através de um fluxo espontâneo da matéria.

O processo de sorção de um soluto por uma fase sólida, ou seja em superfícies heterogêneas, ocorre nas seguintes etapas:

1. Transporte do soluto da solução até o filme interfacial;
2. Difusão do soluto através do filme interfacial
3. Difusão do soluto da superfície para o interior da fase sólida (difusão intrapartícula).

1.11.1 Difusão externa

De acordo com Pinto (2012) a difusão externa é a migração em etapas dos íons de um sítio para outro sítio do reticulado cristalino e duas condições devem ser atendidas:

1. Deve existir um sítio adjacente vazio.
2. O átomo deve possuir energia suficiente para quebrar as ligações que o une à seus átomos vizinhos, e causar alguma distorção na rede cristalina durante o deslocamento.
3. A energia é de natureza vibracional

A uma temperatura específica uma pequena fração do número total de átomos é capaz de realizar movimentos por difusão em virtude de suas energias vibracionais. Essa fração de átomos aumenta com o aumento da temperatura, pois aumentam suas energias vibracionais. Além disso, o número de vazios aumenta com a temperatura (RUIZ et al.,2010).

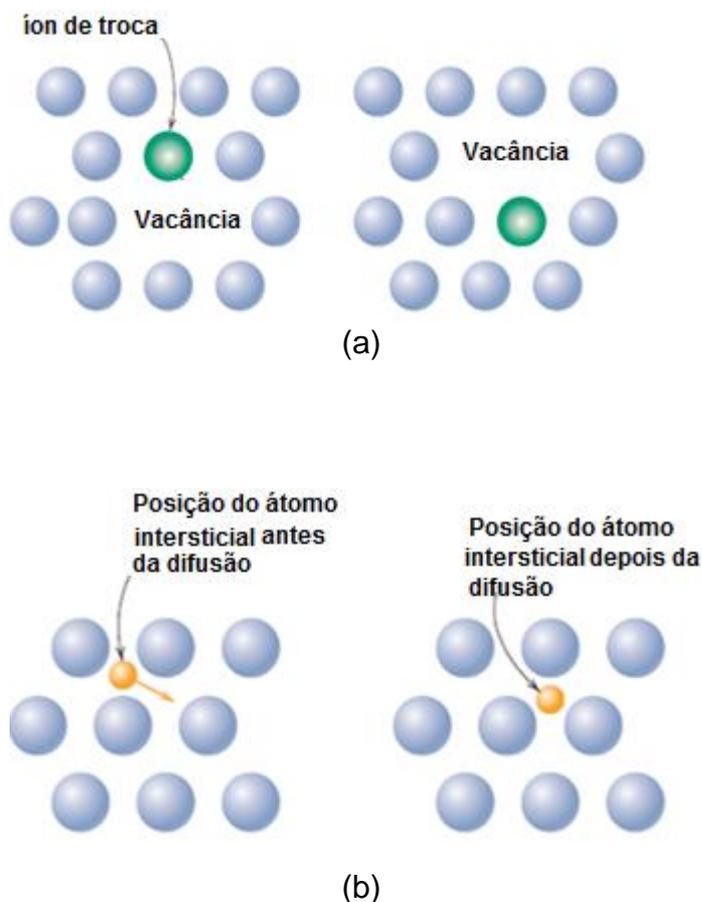
De acordo com Pinto (2012) o processo de difusão dos íons pelos sítios da resina que pode ocorrer por dois mecanismos, ilustrados na Figura 14:

A difusão por lacuna (ou substitucional) que envolve o deslocamento de um átomo de uma posição normal na rede cristalina para um sítio vago do reticulado. É possível definir vacâncias como posições da rede que deveriam estar ocupadas por átomos, mas estão vazias.

A difusão intersticial onde átomos migram de uma posição intersticial para uma outra que esteja vazia. Associada normalmente à átomos pequenos como hidrogênio, carbono, oxigênio e nitrogênio que possuem tamanho suficiente para se

encaixarem nas posições intersticiais. E é possível definir interstícios como posições da rede cristalina que regularmente estão vazias, mas são ocupadas por átomos. A introdução de um átomo entre as posições regulares da rede produz o deslocamento dos átomos regulares para abrir espaço para o átomo intersticial. Isto resulta em tensões na rede, cuja intensidade depende do tamanho do átomo intersticial.

Figura 14 - Representação do processo de difusão



Legenda: a) Difusão por lacuna b) Difusão intersticial
Fonte: Pinto, 2012

Se a difusão externa é a etapa limitante da velocidade, a Equação (17) é aplicada com sucesso aos dados experimentais (Al-DEGS et al, 2006). O coeficiente de difusão externa β ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) pode ser determinado a partir da inclinação da curva para $t = 0$. Na equação, C_0 e C_t são as concentrações do soluto inicial no tempo t (mg dm^{-3}) e S é a área de superfície externa do material sorvente ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$).

Os valores de S podem ser estimados através da Equação (18), onde A é a área de superfície ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), m é a quantidade do sorvente (g) e V o volume total de solução (m^3).

$$\log \frac{C_t}{C_0} = -K_f \cdot S \cdot t \quad (17)$$

$$S = \frac{m \cdot A}{V} \quad (18)$$

1.11.2 Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula é um processo em que o adsorvato é transportado da solução para os poros no interior da resina. Este modelo possibilita a obtenção da constante de difusão k_{id} , a partir da Equação 19. A linearidade é encontrada pelo gráfico $q_t \times t^{1/2}$ e indica que a difusão intrapartícula é envolvida no processo de adsorção, se a reta obtida passar pela origem e neste caso, a difusão intrapartícula é a etapa que controla o processo de sorção (KARADAG et al.,2006).

$$q_t = K_{id}(t)^{\frac{1}{2}} \quad (19)$$

Onde:

K_{id} : Constante de difusão intrapartícula ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)

1.12 Interação do S-DVB com o Adsorbato

A Resina Amberlyst 15 Wet apresenta grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3^-$) incorporados

à matriz de estireno-DVB e pode apresentar diferentes interações com o adsorbato. A Figura 15 apresenta a interação do tipo íon-íon (atração eletrostática) entre os grupos sulfonato e o grupamento nitrogenado (NH_4^+) ou interações do tipo ligação hidrogênio entre os oxigênios do grupo sulfônico e o hidrogênio do nitrogênio quaternizado pelo cloreto. O contra-íon $[\text{H}^+]$ apresentado nas Figuras 15 e 16 deverá ser trocado pelo cátion de interesse, no caso, o íon amônio.

Figura 15 - Interação do tipo íon-íon entre o NH_4Cl e uma resina sulfônica

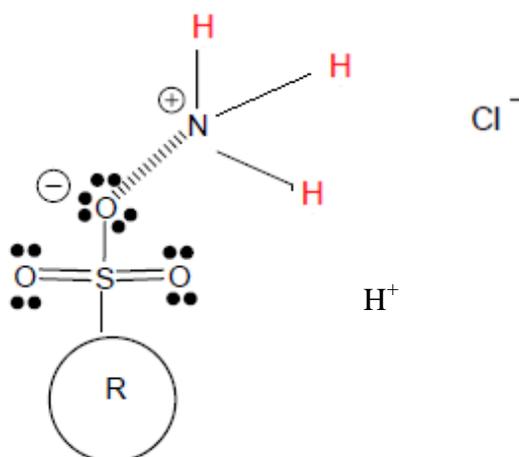
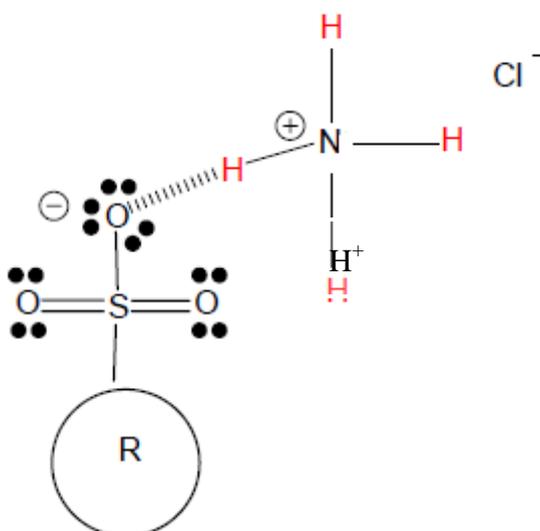


Figura 16 – Interação do tipo ligação de hidrogênio entre o NH_4Cl e resina sulfônica



1.13 Remoção de Poluentes utilizando a Troca Iônica

A remoção de poluentes pelo processo de troca iônica é uma técnica que desperta a curiosidade de vários pesquisadores e sua aplicação é estudada para diferentes cenários:

Em sua Dissertação de Mestrado, Santos (2006) avaliou a utilização de resinas de troca iônica comerciais catiônicas e aniônicas, com características de porosidade variadas (do tipo gel e macroporosas), na extração do cobre presentes nos lodos galvânicos oriundos de uma estação de tratamento de efluentes (ETE) de uma indústria de moedas. Os ensaios preliminares de extração de cobre foram realizados com a Resina Amberlyst15 wet, catiônica e macroporosa. Foram encontrados o tempo de contato ótimo (30 min), a massa de resina ideal (5,0 g) e a temperatura (25°C) que propiciaram a máxima adsorção de cobre. O pH do meio precisou ser elevado de 0 para 2,0 para que fosse possível a adsorção de cobre pela resina. As relações de equilíbrio entre as fases sólida e líquida dos sistemas foram discutidas mediante o emprego de isotermas. A isoterma de adsorção que melhor descreveu os dois sistemas estudados foi a isoterma de Freundlich. Uma variação do pH de 0,0 a 3,0 mostrou um aumento considerável da remoção de todos os metais. A baixa seletividade apresentada por todas as resinas para cobre levou Santos a pensar em uma etapa prévia de precipitação fracionada antes do tratamento com as resinas. Em pH 5,0 ocorreu remoção considerável de íons Fe, Cr, Al e Sn. As soluções passaram a apresentar apenas cobre e níquel em sua composição, sendo a concentração deste último metal muito pequena. Em função deste resultado, optou-se por elevar o pH das soluções-mãe a pH 5,0 antes de levá-las ao contato com as resinas. As resinas aniônicas apresentaram percentuais de remoção de cobre entre 75 e 90 % em massa. Em contrapartida, o percentual de remoção de cobre das resinas catiônicas alcançou os 99% em massa. Comparando-se os dois grupos de resinas estudadas (aniônicas e catiônicas), Santos concluiu que as resinas catiônicas apresentaram maior remoção percentual de cobre. Todavia, essas resinas também se mostraram menos seletivas para esse metal. Dentre as resinas catiônicas, a maior remoção de cobre foi verificada para a resina Lewatit VP OC 1800, do tipo gel, com maior capacidade de inchamento em água, e dentre as resinas aniônicas, a maior remoção de cobre foi verificada para a resina

Lewatit VP OC 1960, também do tipo gel. Porém, a resina Lewatit 1955, aniônica e macroporosa, foi a mais específica para o Cu^{2+} em detrimento dos íons níquel, remanescentes no meio.

Juang et al. (2005) avaliaram o emprego da resina catiônica sulfônica Purolite NRW-100 na remoção de íons Ni^{2+} de um efluente sintético de processos de galvanoplastia. A avaliação da capacidade de adsorção foi feita na presença de ligantes aniônicos citrato e fosfato. Foram realizados, primeiramente, experimentos em batelada, a partir dos quais foi otimizado o processo em colunas e obtido a isoterma de equilíbrio de adsorção. Os experimentos em batelada foram feitos empregando uma proporção volume da solução de Ni^{2+} por massa de resina de 0,1 g de resina seca para 100 cm^3 de solução. Os experimentos em coluna foram conduzidos em diferentes pH de soluções (0,5-5,0), diferentes concentrações do metal ($5,1\text{--}11,9 \text{ mol m}^{-3}$), vazões da solução ($5\text{--}12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e volumes de leito ($3,7$ a $9,8 \text{ cm}^3$). Foram possíveis algumas conclusões: Testes preliminares mostraram que a reação de troca ocorreu completamente em 4 horas de contato. Os íons citrato formaram complexos mais estáveis com níquel do que com os íons fosfato. Na ausência da resina catiônica, a formação desses complexos foi favorecida em pH maior que 3,5, em $\text{pH} < 2,3$ os íons Ni^{2+} estavam livres na solução. Os testes de variação do pH na presença da resina mostraram que o aumento do pH do meio favoreceu a adsorção de níquel pela resina, em pH igual a 5,0 ocorreu a saturação da resina. A Figura 15 mostra o efeito da variação do pH no processo de troca iônica de íons Na^+ provenientes da forma sódica da resina NRW-100 por íons Ni^{2+} presentes em solução. Foi utilizado o modelo proposto por Langmuir para traçar as isotermas de cada sistema em seus respectivos valores de pH.

Dizge et al. (2009) avaliaram o emprego da resina catiônica sulfônica Lewatit Monoplus SP 112 na remoção de íons Ni^{2+} de soluções aquosas e efluentes industriais a partir de ensaios em batelada e em coluna. Em todos os ensaios em batelada foram empregadas as seguintes condições: agitação de 250 rpm, tempo de contato de 3 h, temperatura ambiente (25°C). Nos ensaios em coluna foram usadas 10 g de resina Lewatit MonoPlus SP 112, concentração inicial de íons Ni^{2+} igual a 118 mg dm^{-3} (efluente sintético e industrial) e vazão constante de $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Foram feitos estudos de avaliação do pH na capacidade de remoção, influência da concentração inicial de íons Ni^{2+} no processo de troca iônica, efeito da variação da quantidade de resina na capacidade de remoção, cinética de remoção e construção

da curva de ruptura. O efeito do pH inicial na remoção de íons Ni^{2+} em solução foi estudado na faixa de 2,0 - 8,0. De acordo com os resultados obtidos o valor máximo de absorção de íons Ni^{2+} ocorreu em pH 6,0. Este fato foi explicado pela diminuição da competição entre os íons H^+ e Ni^{2+} pelos mesmos grupamentos (SO_3H) presentes na estrutura da resina. A influência da concentração inicial de íons Ni^{2+} no processo de troca iônica foi investigada a partir de soluções desses íons nas concentrações: 50, 100 e 200 mg dm^{-3} em pH 6,0 em diferentes tempos de contato entre a resina e a solução e constatado que a capacidade de sorção dessa resina aumenta com o aumento da concentração inicial de íons. Os valores encontrados de capacidade de sorção foram 50, 99 e 160 mg g^{-1} para as concentrações 50, 100 e 200 mg dm^{-3} , respectivamente. O equilíbrio de sorção se estabeleceu após cerca de 90 minutos de contato para todas as concentrações avaliadas. O efeito da variação da quantidade de resina na capacidade de sorção foi estudado em uma faixa de 0,5 a 2,0 g.dm^{-3} . A quantidade de resina é um dos parâmetros que afeta fortemente a capacidade de sorção. A partir dos resultados obtidos foi possível concluir que a porcentagem de remoção de íons Ni^{2+} aumentou com o aumento da quantidade de resina no sistema, o que já era esperado. Neste trabalho também avaliaram a influência da temperatura no processo de adsorção de íons Ni^{2+} a partir da construção de isotermas de adsorção relacionadas aos modelos de Langmuir, Freudlich e Tempkin. A análise dos coeficientes de correlação (r^2) obtidos demonstrou a aplicabilidade do modelo de Langmuir ao processo de adsorção de íons Ni^{2+} pela resina Lewatit MonoPlus SP 112. A cinética de adsorção de íons Ni^{2+} foi estudada através de três diferentes concentrações 50, 100 e 200 mg dm^{-3} , partir do emprego dos modelos cinéticos de Pseudo-Primeira Ordem (Lagergren), Pseudo-Segunda Ordem tipo 1-5, Elovich, modelo de difusão externa, poro e superfície e difusão intrapartícula. Os maiores coeficientes de correlação foram obtidos quando da aplicação do modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem, indicando que este modelo foi mais adequado para descrever o mecanismo de sorção. De acordo com o modelo cinético de difusão intrapartícula Web-Morris ($q_t \times t^{1/2}$) o processo de sorção de íons Ni^{2+} ocorre em dois estágios. O primeiro segmento da reta retrata a difusão pelos macroporos da resina e o segundo segmento o processo de difusão pelos microporos, sendo possível constatar que a taxa de difusão intrapartícula diminui com o aumento da concentração inicial de íons em contato com a resina.

Recentemente, Xiong et al. (2010) avaliaram o poder de remoção de íons

Co^{2+} da resina de troca iônica sulfônica NKC-9. Foram realizados ensaios em batelada e em coluna. O processo em coluna se mostrou mais eficiente que processo em batelada para adsorção desse íon. O outro resultado importante deste trabalho é com relação ao melhor pH de adsorção dos íons cobalto. Após uma varredura nas faixas de pH de 1,0-6,0 chegou-se a conclusão que em pH igual a 4,0 a resina sulfônica apresentava a maior capacidade de adsorção de cobalto. A regeneração da resina em ambos os processos (batelada e coluna) foi realizada a partir de testes com soluções de HCl em diferentes concentrações. Foi atingido um valor de 97,7% de dessorção quando empregada solução de HCl $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$; já o máximo de recuperação (100%) foi obtido empregando soluções de HCl 0,5, 1,0, 2,0 e $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$. A maior capacidade dessa resina foi explicada em função da possibilidade de coordenação dos átomos de oxigênio e enxofre do grupo sulfônico com os íons Co^{2+} , ou seja, além da possibilidade de troca iônica com íons H^+ , os íons cobalto podiam ser complexados pelos grupos sulfônicos. Os dados obtidos a partir do processo de adsorção de Co^{2+} pela resina NKC-9 em pH 4,0 a uma frequência de agitação de 100 rotações por minuto foram utilizados na construção das isotermas de adsorção referentes aos modelos propostos por Langmuir e Freundlich. A partir dos resultados obtidos, foi possível chegar à conclusão que o modelo que melhor se aplicou ao processo de adsorção desses íons foi o modelo de Langmuir.

Wolowicz et al. (2010) avaliaram o efeito da matriz e do tipo de estrutura das resinas de troca iônica Amberlyst A-24 (acrílica, gel), Amberlyst A-23 (fenol-formaldeído, macroporosa) e Dowex WGR-2 (amino-epoxi, macroporosa) no processo de sorção de íons Pd^{2+} , em meio ácido. Os ensaios em batelada foram realizados utilizando 0,05 g de cada resina. Em todos os experimentos foi utilizada agitação de 180 rpm em diferentes intervalos de tempo: 1-720 min a temperatura ambiente. As soluções de Pd^{2+} foram preparadas através de soluções concentradas e/ou diluídas de ácido clorídrico, ácido nítrico e cloreto de sódio. Em todas as soluções, a concentração inicial de íons Pd^{2+} foi de 100 mg dm^{-3} . A composição das soluções aquosas de trabalho foram as seguintes: Soluções de cloreto ($0,1-3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl; $0,1-2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl – $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl; $0,1-2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl – $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ NaCl) e soluções de cloreto-nitrato ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl- $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ HNO_3 ; $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl – $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ HNO_3 ; $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl – $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ HNO_3 ; $0,8 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl- $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ HNO_3 ; $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ HCl- $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ HNO_3). No caso de soluções de cloreto

com cloreto de sódio, o sal cloreto de sódio foi dissolvido em água destilada antes da diluição com ácido clorídrico. Foi possível constatar que a quantidade de íons Pd^{2+} adsorvidos aumentou com o aumento do tempo de contato. Dependendo da concentração de íons cloreto e nitratos são possíveis diferentes complexos de Pd^{2+} . O complexo mais estável de paládio é o $[\text{PdCl}_4]^-$ o qual apresenta maior constante de estabilidade. A Resina AmberlystA-23 apresentou maior capacidade de adsorção (8,70-9,99 mg/g) seguida da resina Dowex – WGR-2 (7,61-9,99 mg/g) e a de menor capacidade foi a Amberlyst A-24 (2,03 – 9,96 mg/g). Todas as três resinas são fracamente básicas e possuem grupamento amino que auxiliam no processo de sorção. Em relação ao efeito da concentração de ácidos e cloreto de sódio foi possível afirmar que tanto um quanto o outro afeta a capacidade de adsorção de íons Pd^{2+} . Diferentes concentrações de ácidos e cloreto de sódio resultam em variações na força iônica do meio. A capacidade de adsorção diminui com o aumento da concentração de íons cloretos, o que pode ser explicado pelo aumento da força iônica, que conduz a competição entre os íons Cl^- e os cloro complexos de paládio pelos sítios adsorptivos das resinas.

Dotto et al. (2011) estudaram a remoção de corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana. As isotermas de adsorção descrevem como os corantes (adsorvato) interagem com o material adsorvente, sendo críticas para a otimização do uso de adsorventes. Os resultados deste experimento apontaram que a quitosana em pH 3 foi o melhor adsorvente para todos os corantes, removendo 50, 90 e 80% dos corante azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente. O modelo de Langmuir apresentou o melhor ajuste com os dados experimentais ($R^2 > 0,98$ e $\text{EMR} < 5\%$) e as máximas capacidades de adsorção na monocamada, obtidas a 298 K, foram 1134, 1684 e 1977 mg g^{-1} para os corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina, respectivamente.

1.14 Remoção da Amônia de Efluentes

As pesquisas realizadas apontaram que alguns pesquisadores tem estudado a remoção da amônia utilizando o *air stripping* ou através da troca-iônica:

Mercer et al. (1970) estudaram a remoção de nitrogênio amoniacal de um efluente secundário de águas residuárias da cidade de Richland (USA) utilizando uma resina S-DVB, comercial (Ambertlist IR.120) fortemente ácida, com uma capacidade de $4,20 \text{ meq g}^{-1}$ de resina ar-secos e um zeólito natural, *clinoptilolite*. A resina demonstrou preferir íons cálcio a íons de amônia, o que não ocorreu com o zeólito, preferindo íons amônia. As experiências laboratoriais foram conduzidas em tubos de vidro grosso, com 5,08 cm de diâmetro por 91,44 cm de comprimento. A presença de uma quantidade significativa de Na^+ sobre o sítio de troca permite mais rapidez de troca para NH_4^+ que no caso quando somente Ca_2^+ é disponível para troca. A eficiência média de remoção do efluente secundário que continha em torno de 12 a 14 mg dm^{-3} de nitrogênio amoniacal foi de 98% de amônia retidos na coluna do zeólito em colunas de 5,08 cm de diâmetro e 90,96 cm de comprimento operando em fluxo ascendente e sendo regeneradas com cal ou com 0,00015 M de NaOH.

Jorgensen; Weatherley (2003) estudaram a remoção de amônia por troca-iônica através de 3 trocadores: um zeólito natural; a Clinoptilolite e duas resinas de troca iônica poliméricas, Dowex 50W-X8, e Purolite MN500. Estes foram submetidos ao contato com um efluente simulado de cloreto de amônio (NH_4Cl). Todos os trocadores são macroporosos e na forma sódica. Para o estudo da concentração de equilíbrio foram utilizados 80 cm^3 do efluente simulado (NH_4Cl) numa faixa de concentração de 71,14 a $593,1 \text{ mg dm}^{-3}$ e 0,8 g de trocador. Uma série de ensaios preliminares mostraram que o equilíbrio de estado estacionário foi alcançado dentro de 4 dias. Os resultados mostram que a adsorção de NH_4^+ foi mais eficiente para a resina polimérica Dowex 50W-X8, enquanto que a resina Purolite MN500 exibiu menor grau de adsorção do íon amônio. A Clinoptilolite mostrou a menor adsorção do íon de amônio. A captação de íon amônio para Clinoptilolite e para Purolite MN500 foram descritas pelo modelo de Langmuir, enquanto que a Dowex 50W-X8 seguiu o modelo de Langmuir com uma precisão muito menor.

Vignoli (2007) estudou a minimização das emissões de nitrogênio amoniacal do processo de evaporação de lixiviado utilizando resinas de troca-iônica de um aterro sanitário localizado na Baixada Fluminense. Amostras de lixiviado in natura foram evaporadas e seus vapores condensados foram percolados em coluna de resina de troca-iônica Amberlyst 15 Wet. Observou-se que a evaporação do lixiviado in natura gerou um condensado com elevados níveis de nitrogênio amoniacal, da ordem de 3.000 mg/dm^3 . Os resultados obtidos com a resina mostraram percentuais

de remoção de 70%, demonstrando o grande potencial dessa técnica.

Lima et al (2008) estudaram a utilização de Clinoptilolita para a remoção de íons de amônio presentes nas águas produzidas na Bacia de Campos. As amostras foram previamente tratadas de modo a remover compostos orgânicos e metais. Os experimentos foram executados em sistemas fixo e de leito fluidizado, em temperatura ambiente. As melhores condições operacionais foram obtidas com partículas de dimensões na gama de Clinoptilolita 0,30-0,50 mm, sob fluxo ascendente (3 cm min^{-1}), num sistema de leito fixo. O melhor desempenho do zeólito foi encontrado quando foi pré-tratado com $0,5 \text{ mol.dm}^{-3}$ de NaOH.

Halim et al (2010) estudaram o desempenho de uma coluna de leito fixo, em escala de laboratório para a remoção da amônia e de carga orgânica de lixiviados utilizando como adsorvente o carvão ativado modificado. O carvão é eficaz na remoção de poluentes orgânicos e não de amônia, porém novos materiais compostos de carvão-zeólita (Z-C), combinam as excelentes propriedades de adsorção da zeólita e do carvão. A superfície da zeólita é hidrofílica e, portanto, um bom adsorvente de amônia; por outro lado, a superfície do carvão é hidrofóbica, sendo, mais adequada para a adsorção das substâncias orgânicas. A coluna de 6,4 cm de diâmetro e 36 cm de comprimento foi preenchida com o adsorvente e alimentada com lixiviado bruto, no modo de fluxo ascendente, com uma vazão de $8 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ usando uma bomba peristáltica. As amostras foram coletadas em intervalos de tempo diferentes e analisadas quanto ao nitrogênio amoniacal e Demanda Química de Oxigênio (DQO). A coluna foi regenerada com uma solução de cloreto de sódio 0,5 M a pH 12 (ajustado usando de hidróxido de sódio) e bombeada através do adsorvente no modo de fluxo ascendente a uma vazão 2 cm min^{-1} . Este processo foi continuado até que a concentração de amônia e de DQO estivesse próximo à zero. A capacidade de troca para ao nitrogênio amoniacal e para a carga orgânica (DQO) foi de 4,46 e 3,23 mg g^{-1} , respectivamente. Houve remoção de 92,6% e 93,7% para DQO e nitrogênio amoniacal respectivamente. O tempo de contato foi de 75 min para a remoção de nitrogênio amoniacal e de DQO.

Ferraz (2010) estudou a recuperação da amônia liberada pelo processo de “*air stripping*” aplicados ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários utilizando uma torre de PVC com 2,24 m de altura e 15 cm de diâmetro recheada com anéis do tipo *Raschig* de polietileno corrugados, com diâmetro de 1,5 cm e 5 cm de comprimento. As vazões de ar utilizadas foram 1.200, 1.600 e 3.600 $\text{dm}^3 \text{ h}^{-1}$ e as

vazões de lixiviado foram 18 e 30 $\text{dm}^3 \text{h}^{-1}$. Para ajuste de pH no lixiviado utilizou-se hidróxido de cálcio e cal comercial. Os fluxos de líquido e de ar eram em contracorrente. Para recolhimento da amônia foram usados dois frascos de 6 dm^3 , preenchidos com 4 dm^3 de solução de ácido sulfúrico 0,4 mol dm^{-3} ou água. Os resultados obtidos indicaram remoção praticamente completa de toda a amônia contida no lixiviado, obtendo uma concentração final em torno de 20 mg dm^{-3} no lixiviado, a qual está de acordo com a Resolução CONAMA 430/2011. Quanto ao recolhimento da amônia, a eficiência média obtida nos frascos lavadores foi próxima a 80%, para ambos solução de ácido sulfúrico ou água.

Higarashi (2012) estudou a eficiência de uma coluna de leito fixo preenchida com zeólita natural como opção de tratamento terciário para remoção de amônia de efluentes suínicos. Os resultados demonstraram que, nas condições experimentais avaliadas, a taxa de fluxo volumétrica de 4,7 dm^3h^{-1} apresentou o melhor desempenho e a zeólita pode ser regenerada e reutilizada, embora ocorram perdas de 4 a 5% da sua capacidade de remoção a cada regeneração.

1.15 O Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho – Breve histórico

O Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho (AMJG), situado no município de Duque de Caxias, no estado do Rio de Janeiro, durante 34 anos, recebeu em média de 9.500 toneladas diárias de Resíduos Sólidos Urbanos (RSU) e desde junho de 2012, encontra-se desativado. Atualmente, os resíduos que eram destinados a este aterro são encaminhados para a Central de Tratamento de Resíduos Sólidos Urbanos, em Seropédica (Rio de Janeiro), porém, apesar do AMJG não receber mais resíduos, o lixiviado ainda é gerado e precisa ser tratado.

A estação de tratamento de lixiviado do AMJG recebe apenas 30% do lixiviado à tratar; pois o restante do lixiviado é recirculado através da sua pulverização (Figura 17) nas pistas internas do aterro; como etapa inicial do tratamento. Esse processo de recirculação é dado através de caminhões-pipa, com capacidade de 15 m^3 , especialmente preparados com regadores horizontais que irrigam as pistas. Esta recirculação contribui para a diminuição de particulados na atmosfera, e causa a evaporação do lixiviado, diminuindo o volume do lixiviado.

Figura 17 - Aspersão de lixiviado sob o AMJG



O transporte do lixiviado para a estação de tratamento é realizado através de uma vala de drenagem periférica (Figura 18) até a lagoa de equalização (Figura 19) para homogeneizar as variações de vazão ocasionadas pela precipitação atmosférica, sendo armazenado com um tempo de retenção em torno de 70 dias.

Figura 18 -Vala de drenagem periférica do lixiviado até a lagoa do AMJG



Figura 19 - Lagoa de equalização do lixiviado do AMJG



A seqüência de tratamento de lixiviado adotada pelo AMJG foi a que apresentou melhor eficiência de remoção de matéria orgânica, medida por DBO, DQO e os demais materiais tóxicos, como por exemplo o nitrogênio amoniacal e este processo inclui três estágios:

1. Estágio preliminar (lagoa de equalização, gradeamento e tanque de homogeneização);
2. Estágio primário (eletrocoagulação); estágio secundário (tratamento biológico aeróbio por lodos ativados);
3. Estágio terciário (nanofiltração).

Os resultados mais importantes para esta tese, encontrados na literatura a partir do tratamento proposto e estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Eficiência de tratamento do lixiviado tratado no AMJG

Parâmetros	Unidade	Lixiviado Bruto	Efluente tratado	Eficiência de Remoção (%)
DBO	mg dm ⁻³	494	113	77
DQO		3275	800	77
N-NH ₄ ⁺		187	23,2	88

Fonte: FERREIRA et al. (2000)

A Figura 20 ilustra uma vista aérea da estação de tratamento com a lagoa de equalização e a Figura 21, o AMJG em 2001 com o manguezal em recuperação e a Baía de Guanabara(RJ).

Figura 20 - Estação de Tratamento de Lixiviado e Lagoa de Estabilização do AMJG



Figura 21 - Vista aérea do aterro de Gramacho, com o manguezal recuperado pelo replantio



Fonte: Fotos cedidas pela COMLURB, RJ

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Produtos Químicos

Os principais reagentes e solventes utilizados na elaboração dessa Tese são listados a seguir:

- Cloreto de amônio - procedência: MERCK, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Ácido clorídrico - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A, usado como recebido.
- Etileno-Diamino-Tetra-Acético Tetrahidratado (EDTA) - procedência: Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza: P.A., usado como recebido.
- Hidróxido de sódio - procedência: Vetec Química Fina Ltda, grau de pureza: P.A. (98%), usado como recebido.
- Resina Amberlyst15 WET®; Lewatit VP OC 1800®; Purolite MN250; Dowex MAC 3 doadas pela Dow Brasil Sudeste Industrial. Utilizadas como recebidas.
- Ácido Sulfúrico - procedência: Vetec, grau de pureza: P.A, usado como recebido.
- Fita medidora de pH – procedência: Merck.

2.2 Equipamentos

Além dos equipamentos e vidrarias tradicionais usados em laboratório, foram utilizados nesta Dissertação os seguintes aparelhos:

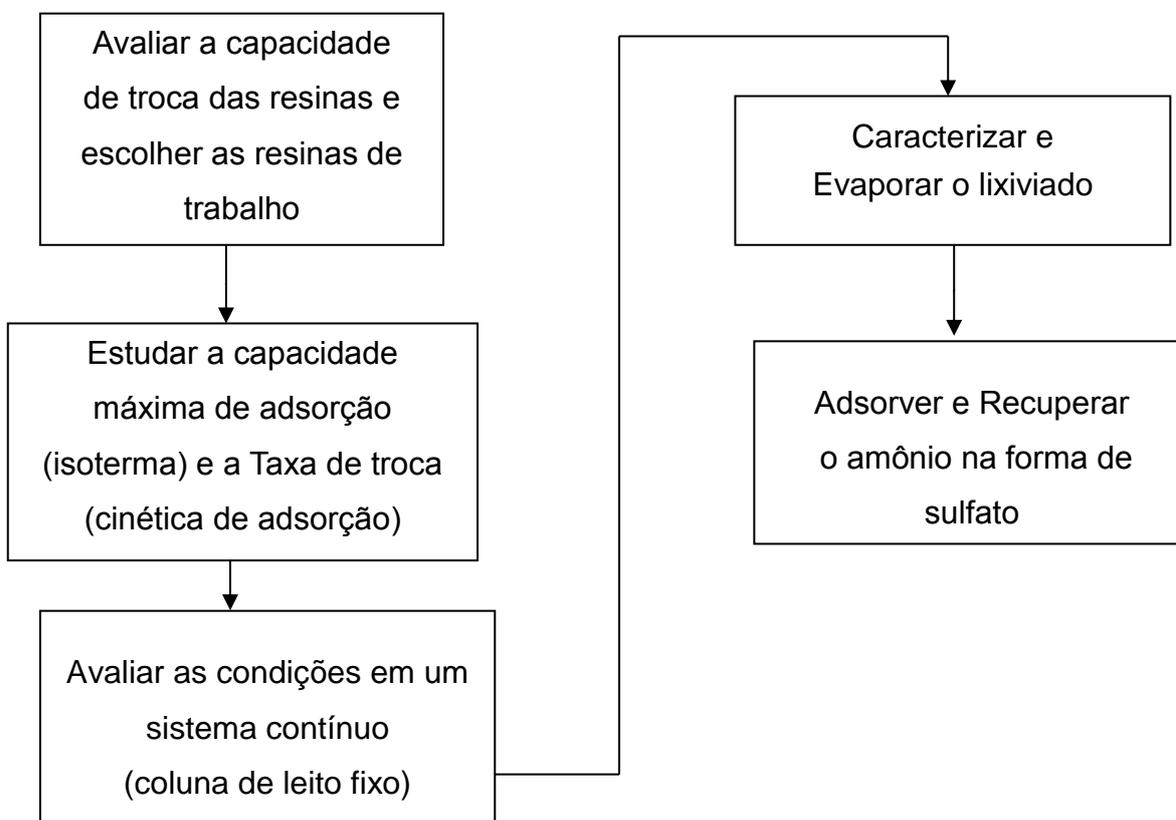
- Agitador magnético com aquecimento, Tecnal, modelo: PC-420.
- Balança Analítica Marte, modelo AM -220, sensibilidade de 0,0001g.
- Eletrodo de íon seletivo (amônia), modelo 'HACH Model 51927-00.
- Bomba peristáltica dosadora, Tecnal, Modelo TE- BP-01.

- Coluna de acrílico, diâmetro interno: 1,8 cm, altura: 14,0 cm.
- Estufa para esterilização e secagem Med clave, Modelo 1
- Agitador horizontal de bancada, tipo kline, Nova Técnica, Modelo NT 150 com timer
- Incubadora de bancada. Nova Técnica, modelo CT 712
- Espectrômetro de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) – Perkin Elmer, modelo: Spectrum One.

2.3 Procedimentos

Os experimentos desta tese foram desenvolvidos seguindo o fluxograma descrito pela Figura 22.

Figura 22 – Fluxograma das atividades experimentais desta tese



2.3.1 Validação da metodologia

2.3.1.1 Princípio de operação

Os eletrodos de íons seletivos são sensores eletroquímicos que monitoram a atividade iônica em solução, ou seja, convertem a atividade iônica de uma espécie em solução em um sinal de potencial elétrico, o qual pode ser medido com um potenciômetro e têm como vantagem o fato de não serem afetados pela cor ou turvação das amostras (VOGEL, 2011).

A parte sensível e mais importante de um eletrodo de íon seletivo é a membrana íon – seletiva. Esta é como uma chave, pois estabelece a preferência do sensor pelo analito de interesse na presença de vários outros íons, que são chamados interferentes (GAMBOA, 2011).

O eletrodo de amônia mede gás amônia ou íons amônio em soluções aquosas que tem sido convertido para gás através da adição de uma base forte. O eletrodo é uma célula eletroquímica completa constituída por um eletrodo de vidro e um eletrodo de referência. A membrana hidrofóbica de gás-permeável separa a amostra da solução do eletrodo interno. Em pH elevado, amônio é convertido a gás amônia. A amônia dissolvida na amostra difunde através da membrana até que a pressão parcial de amônia seja a mesma em ambos os lados da membrana. Em qualquer amostra, a pressão parcial de amônia será proporcional à sua concentração. A amônia reage reversivelmente com a água da solução do eletrodo interno (Reação 5) (FERNANDES; KUBOTA, 2001)



A relação entre a amônia, íon amônio e íon hidroxil (hidroxila) é dada pela seguinte Equação 20:

$$\frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_3]} = \text{Constante} \quad (20)$$

A solução de enchimento interno contém cloreto de amônia a um nível suficientemente alto para que a concentração de íons amônio possa ser considerada fixa. Desta forma $[\text{OH}^-] = [\text{NH}_3] \times \text{Constante}$.

O potencial do eletrodo do elemento sensor em relação ao elemento de referência interna é descrito pela Equação 21 que apresenta a equação de Nernst.

$$E = E^0 - S \log[\text{OH}^-] \quad (21)$$

Onde:

E = medida potencial de eletrodo

E_0 = Potencial de referência

OH^- = concentração de hidróxido em solução

S = slope eletrodo (-59,2 mV / década)

OBS: 59,2 mV refere-se à inclinação da reta, na qual o eletrodo tem uma resposta nernstiana.

2.3.1.2 Curva de calibração

A solução estoque é de 1.000 mg dm^{-3} de cloreto de amônio (NH_4Cl) e a calibração foi construída a partir das leituras com soluções de diferentes concentrações (1.000, 100, 10 e 1 mg dm^{-3}), preparadas a partir da diluição sucessiva da solução estoque. A solução de NaOH/EDTA 10 mol dm^{-3} foi preparada dissolvendo 400 g de NaOH em 800 cm^3 de água destilada e adicionando 45,2 g de EDTA em um balão volumétrico de 1 dm^3 . Completar o volume com água destilada.

Essa solução foi utilizada para elevar o pH acima de 11 e liberar a amônia. As determinações da amônia foram feitas tomando-se 25 cm³ da alíquota das soluções de N-amoniacal previamente preparadas e 0,5 cm³ de solução de NaOH/EDTA 10 mol/dm³. A resposta é dada em mg dm⁻³.

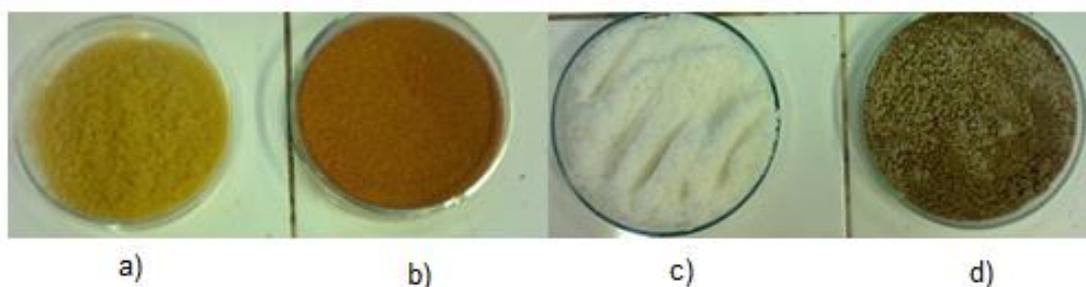
2.3.2 Pré-tratamento da resina

2.3.2.1 Lavagem da resina

Cada resina comercial, identificada pela Figura 23, foi transferida para um bécher com uma quantidade de água suficiente para mantê-la submersa. O pH foi medido através de uma fita reagente Merck. Em seguida, o bécher foi aquecido, a aproximadamente 60 °C, por aproximadamente 25 min. A agitação foi realizada com cuidado, através de um bastão de vidro, para não danificar as pérolas da resina. O pH do meio foi medido novamente. Um funil de Buchner foi utilizado para realizar a filtração a vácuo.

O processo de lavagem, ilustrado pela Figura 24, foi repetido até que não houvesse mais variação do pH da solução aquosa. A resina foi seca em estufa a 60°C por 48 horas.

Figura 23 - Identificação e aspecto das resinas



Legenda: a)Resina Lewatit VPOC1800; b)Resina Purolite MN 250; c)Resina Dowex MAC 3; d)Resina Amberlyst15 Wet

Figura 24 - Processo de lavagem das resinas



2.3.2.2 Acidificação da resina

Quando foi o caso, a resina na forma sódica foi trocada para a forma hidrogeniônica pela ativação com HCl 2% v/v por 24 h, conforme procedimento: cerca de 10 g da resina sódica foram deixados em contato com 200 cm³ de solução aquosa de HCl 2% v/v. Após esse contato, a resina foi lavada exaustivamente com água destilada e deionizada até o resíduo apresentar pH próximo ao da água. Em seguida, a resina foi lavada com 50 cm³ de acetona e seca em estufa a 60 °C por 48 h. Não se deve usar agitação magnética para evitar a quebra de pérolas.

2.3.3 Avaliação da capacidade de remoção das resinas comerciais

2.3.3.1 Solução padrão

A solução padrão de NH₄Cl foi utilizada nos estudos da resina. O preparo da solução padrão de 1000 mg dm⁻³ seguiu os seguintes procedimentos: 3,819 g de NH₄Cl (seco a 100 °C) dissolvido em água deionizada e diluído para 1000 cm³ (APHA, 1998).

2.3.3.2 Capacidade de remoção das resinas

Os ensaios para a avaliação da capacidade de remoção das resinas comerciais foram realizados em sistema batelada conforme procedimento a seguir: 0,5 g de resina lavada conforme item 2.3.2 foi transferida para um erlenmeyer contendo 50 cm³ de NH₄Cl nas concentrações de 10, 50, 100, 500, 1000, 1500 e 2000 mg dm⁻³. Cada erlenmeyer foi disposto em um agitador horizontal de bancada a uma velocidade de agitação de 30 rpm, sob temperatura ambiente de 25 ± 2°C, durante 30 minutos. Após esse tempo de contato, a resina foi separada da solução e a leitura do íon amônio remanescente na solução foi realizada utilizando o eletrodo de íon seletivo para amônio. A capacidade de remoção do íon amônio foi calculada de acordo com a Equação 22. As leituras foram realizadas em triplicatas.

$$CR(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (22)$$

Onde:

CR: Capacidade de remoção do íon amônio (%)

C₀: Concentração inicial do íon amônio presente na solução (mg dm⁻³)

C_f: Concentração final, após o 30 minutos de contato com a resina(mg dm⁻³)

Apenas a resina comercial que obteve a melhor capacidade de remoção foi caracterizada e avaliada segundo os estudos necessários que descrevem sua performance de adsorção.

2.3.4 Caracterização das resinas comerciais

O Quadro 7 apresenta as informações descritas na literatura das resinas comerciais utilizadas nesta Tese.

Quadro 7- Principais Características das resinas comerciais

Resinas comerciais	Principais características
Amberlyst 15 Wet	Resina catiônica, fortemente ácida, sulfônica, cátion de troca H ⁺ , estrutura macroreticulada; Capacidade de troca: 4,8 mEq-g/g de resina seca; Capacidade de retenção: 52 a 57% (na forma H ⁺) Diâmetro médio dos poros: 300 Å; Densidade Aparente: 0,770 g/cm ³ ; Teor de DVB: 20%
Lewatit VPOC 1800	Resina catiônica, fortemente ácida, sulfônica, cátion de troca Na ⁺ , estrutura gel; Diâmetro médio dos poros: 20 a 30 Å; Teor de água: 47 % em massa (forma de Na ⁺); Capacidade de troca: 4,4 mEq/g de resina seca; Teor de DVB: 8%.
Dowex MAC-3(H)	Resina catiônica, fracamente ácida, ácido carboxílico, cátion de troca H ⁺ , estrutura macroporosa. Condições de operação: 120° (250°F) Capacidade de troca: 3,8 eq/L
Purolite MN 250	Sem grupo funcional e cátion de troca Estrutura macroporosa Densidade da partícula: 1,04 g/cm ³ Área superficial: 750 m ² /g

Fonte: LANXESS, 2010

2.3.4.1 Determinação do grau de inchamento em água

O procedimento realizado consistiu em compactar cerca de 2 cm³ da amostra da resina seca em uma proveta graduada de 10 ± 0,1 cm³. O leito da amostra foi nivelado com o auxílio de um bastão de vidro emborrachado para realização da leitura do volume inicial (V_i). Posteriormente realizou-se a adição de água destilada até o volume máximo da proveta (10 cm³), seguido de vibração com bastão de vidro para acomodação do leito de amostra e eliminação de bolhas de ar. O grau de inchamento (I) foi calculado a partir da diferença de volume ocupado pela resina no momento inicial (V_i) e após 24 horas (V_f), conforme Equação (23) (NOVAIS, 2004).

$$I = \frac{(V_f - V_i)}{V_i} \times 100 \quad (23)$$

Onde:

I=Inchamento (Δ% de volume);

V_i=Volume do leito da resina seca (cm³);

V_f= Volume do leito da resina em contato com a água (solvente) após 24 horas (cm³)

2.3.4.2 Espectroscopia na região de infravermelho

Os espectros de infravermelho das resinas foram obtidos em Espectrofotômetro de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), a partir de uma pastilha de aproximadamente 0,5% de amostra em KBr. A pastilha foi prensada utilizando uma pressão de 105 N/m², previamente seca em estufa a 110 °C por 24 horas. Os espectros foram registrados no intervalo de 4.000 a 450 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹.

2.3.5 Experimento das isotermas

Para o estudo das isotermas, o experimento adotado foi o de variar a quantidade de adsorvente e não a concentração da solução. Para tanto, foram colocados em 6 erlenmeyers, respectivamente, 0,05; 0,10; 0,15; 0,20 0,25 e 0,30 g da resina lavada e seca conforme o procedimento 2.3.2. E, a cada erlenmeyer contendo a resina foi adicionado 50 cm³ de NH₄Cl (50 mgdm⁻³). Em seguida, os frascos foram levados a uma incubadora de bancada sob temperatura ambiente de 298K (24,85 ±2º) e ficaram em agitação durante 15 minutos e sob uma velocidade de agitação de 250 rpm. Após esse tempo de contato, a resina foi separada da solução e a leitura do íon amônio remanescente na solução foi realizada utilizando o eletrodo de íon seletivo para amônio.

Para o estudo da influência da temperatura utilizou-se o mesmo procedimento nas temperaturas de 308 K (34,85°C± 2°C) e 318 K (44,85°C± 2°C).

Estes dados foram aproveitados para a construção das isotermas de adsorção de Langmuir, Freundlich e Tempkin com o intuito de prever as relações de equilíbrio existentes entre as resinas e os íons em solução em cada temperatura de estudo. A quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio q_e (mg g⁻¹) foi calculada utilizando a Equação 24 (Dizge et ali., 2009). As leituras foram realizadas em triplicatas.

$$q_e = \frac{C_0 - C_t}{W} \times V \quad (24)$$

Onde:

C_0 : Concentração inicial de NH₄⁺ (mg/dm³),

C_t : Concentração de NH₄⁺ após o tempo t (mg/dm³)

V: Volume de NH₄Cl (dm³) utilizado e

W: Massa de resina (g)

2.3.6 Estudo da influência do tempo de contato e estudo cinético

Estes ensaios foram conduzidos variando o tempo de contato da resina em 5, 10, 30, 60, 120 e 200 minutos, utilizando a solução padrão de NH_4Cl nas concentrações de 50 e 100 mg dm^{-3} em 0,05 g da resina lavada e seca. Em seguida, os frascos foram levados a uma incubadora de bancada sob temperatura ambiente de 298K ($24,85 \pm 2^\circ$) e ficaram em agitação durante 15 minutos e sob uma velocidade de agitação de 250 rpm. Após esse tempo de contato, a resina foi separada da solução e a leitura do íon amônio remanescente na solução foi realizada utilizando o eletrodo de íon seletivo para amônio.

A partir desses dados foi possível avaliar a capacidade de sorção das resinas em função do tempo, além disso, realizar o estudo cinético com o intuito de investigar o mecanismo de sorção dessas resinas. As leituras foram realizadas em triplicatas.

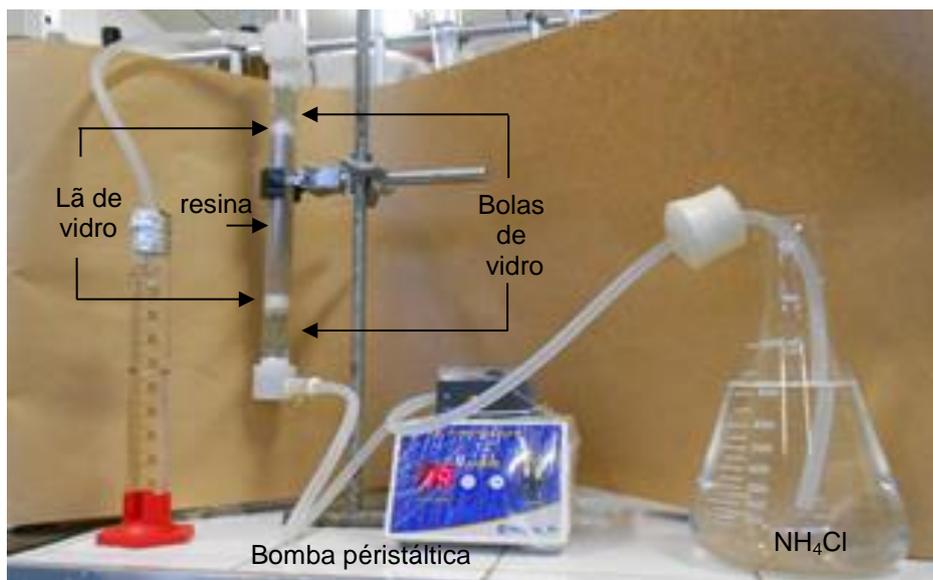
2.3.7 Ensaio com colunas

Para o estudo de coluna de leito fixo, utilizou-se uma coluna de acrílico (14 cm de altura, 1,8 cm de diâmetro). Para que o eluído não ocasionasse caminhos preferenciais, a coluna foi preenchida da seguinte forma: na parte inferior uma camada de perólas de vidro e uma pequena camada de lã de vidro, em seguida 20 g de resina previamente pesada. Para completar o espaço superior da coluna, outra camada de perólas de vidro e de lã de vidro. Desta maneira, toda a coluna estava preenchida. A coluna foi acoplada a uma bomba peristáltica através de mangueiras de silicone. O conjunto coluna – bomba está ilustrado na Figura 25. Para que a resina inchasse o máximo possível, disponibilizando os sítios de troca foi bombeado água deionizada até que toda a resina estivesse completamente molhada, deixando em contato com a água por um período de 24 h.

O estudo em colunas foi analisado de duas maneiras. A primeira utilizando uma concentração de 1.500 mg dm^{-3} e uma vazão de 50 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ e a segunda numa concentração de 2.500 mg dm^{-3} e uma vazão de 15 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$. Após a solução

de NH_4Cl ser percolada era recolhida em uma proveta de 100 cm^3 . E, apenas 25 cm^3 do percolado recolhido na proveta e levados para o eletrodo de íon seletivo para amônio. As leituras foram realizadas em duplicatas.

Figura 25 – Ensaio com coluna



A partir destes ensaios foram calculados os valores de capacidade de trabalho de troca iônica (C_r) através da Equação 25 e a capacidade total de troca iônica (C_t) utilizando a Equação 26, com o intuito de confirmar a eficiência na remoção de íons NH_4^+ .

$$C_r = \frac{V_p \times C_0}{V_j} \quad (25)$$

Onde:

C_r : Capacidade de trabalho de troca iônica (g cm^{-3});

V_p : Volume de solução de NH_4Cl percolado até o ponto de saturação (cm^3);

C_0 : Concentração inicial de NH_4^+ antes da coluna (mg dm^{-3});

V_j : volume de resina (cm^3)

$$C_T = \frac{U \times C_0}{V_J} \quad (26)$$

Onde:

C_t : Capacidade total de troca iônica (g cm^{-3});

C_0 : Concentração inicial de íons NH_4^+ antes de percolar a coluna. (mg dm^{-3});

V_j volume de resina (cm^3);

U : Volume de solução de NH_4Cl ao percolar a coluna quando $C/C_0 = 0,5$ (cm^3)

2.3.8 Regeneração das colunas

O ensaio de dessorção foi realizado empregando uma solução regeneradora de ácido sulfúrico a 5%. O tempo de contato da resina com a solução regeneradora foi de 30 min. Ao final deste tempo a solução contendo os íons dessorvidos foi levada para análise.

2.3.9 Capacidade de regeneração das resinas

A capacidade de adsorção da resina de trabalho foi avaliada após quatro ciclos de adsorção-dessorção empregando as soluções regenerantes descritas no item anterior. A coluna contendo a resina foi submetida primeiramente a 50 cm^3 de solução de 1.500 mg dm^{-3} NH_4Cl . O tempo de contato foi de 30 minutos. Logo em seguida, após eluição da solução de NH_4Cl , foi adicionado ácido sulfúrico à 5%. As soluções eluídas foram devidamente avolumadas e levadas para análise.

2.3.10 Coleta e caracterização do lixiviado do AMJG

Amostras de lixiviado foram coletadas em garrafas PET na lagoa de equalização do AMJG. As garrafas foram previamente lavadas com detergente neutro, água deionizada e rinsadas com a própria amostra e guardadas em freezer, devidamente lacrada com fita PVC. As garrafas são opacas e não permitem a passagem da luz. O lixiviado foi caracterizado quanto ao teor inicial de amônio e pH.

2.3.11 Avaliação da remoção de amônio utilizando resinas de troca-iônica

O lixiviado foi evaporado em um balão de fundo redondo, adaptado a uma cabeça de destilação (com dedo frio e controlador de refluxo) (Figura 26). Uma alíquota foi separada para determinação do NH_4^+ no condensado e 400 cm^3 foram eluídos pela coluna contendo a resina conforme descrito na metodologia 2.3.8.

Figura 26 – Evaporação do lixiviado em laboratório



3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Validação Analítica

Os parâmetros precisão e exatidão foram estimados em três níveis de concentração, um para valores de concentração na primeira metade da curva de calibração, outro na região intermediária e outro na segunda metade, sempre em triplicata. Esta curva foi construída com concentrações próximas ao teor de NH_4^+ presente no lixiviado e nos seus vapores condensados, para que a aproximação entre o valor potenciométrico e o analítico tenha êxito é essencial que a curva de calibração seja realizada utilizando soluções padrão com concentração próxima da amostra (Holler et al, 2009).

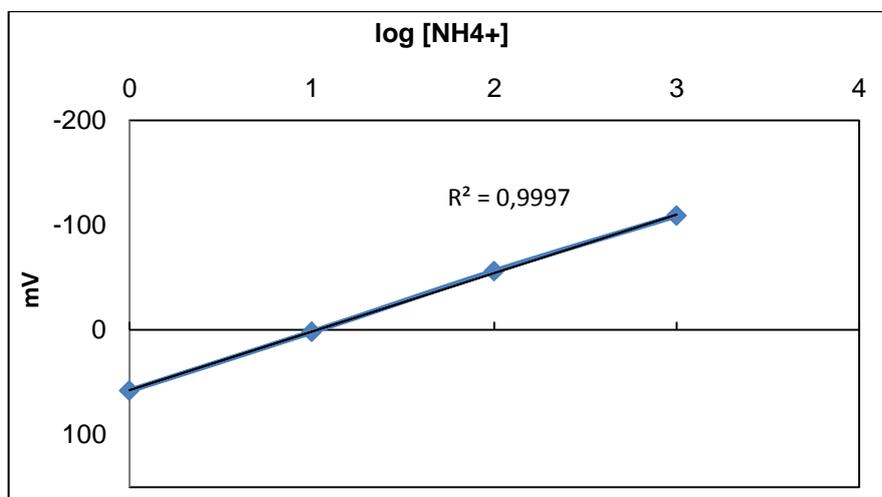
A Tabela 9 apresenta as leituras obtidas em mV e as concentrações de NH_4^+ utilizadas para construir a curva analítica de calibração experimental.

Tabela 9 – Parâmetros para construção da curva de calibração

Concentração de NH_4^+ (mg dm^{-3}) ^a	mV
1	58
10	2
100	-56
1000	-109

^aPreparadas a partir de soluções sucessivas de uma solução padrão de 1.000 mg dm^{-3}

A linearidade do método foi determinada a partir de dados referentes à curva de calibração (Figura 27), sendo obtido um coeficiente de determinação ($R^2 = 0,9997$) que indica forte correlação entre as variáveis.

Figura 27– Curva de calibração da determinação de NH_4^+ pelo eletrodo de amônio

A precisão e a exatidão das leituras realizadas foram avaliadas através de 15 leituras de cada concentração e a Tabela 10 apresenta o resultado estatístico segundo a distribuição de *t-student*. As concentrações das soluções de NH_4Cl representam a faixa de concentração dos ensaios realizados nesta Tese.

Tabela 10 - Resultado estatístico segundo a distribuição de *t-student* das leituras realizadas para calibração do eletrodo seletivo de amônia

NH ₄ Cl			
	100 mg dm ⁻³	600 mg dm ⁻³	1.500 mg dm ⁻³
Média	101,13	606,93	1.525,80
DP	2,10	6,84	24,99
NC	0,05	0,05	0,05
IC	1,16	8,49	13,84
CV	2%	1%	2%
Mínimo	97,70	600,00	1.472,00
Máximo	105,68	627,00	1.574,00

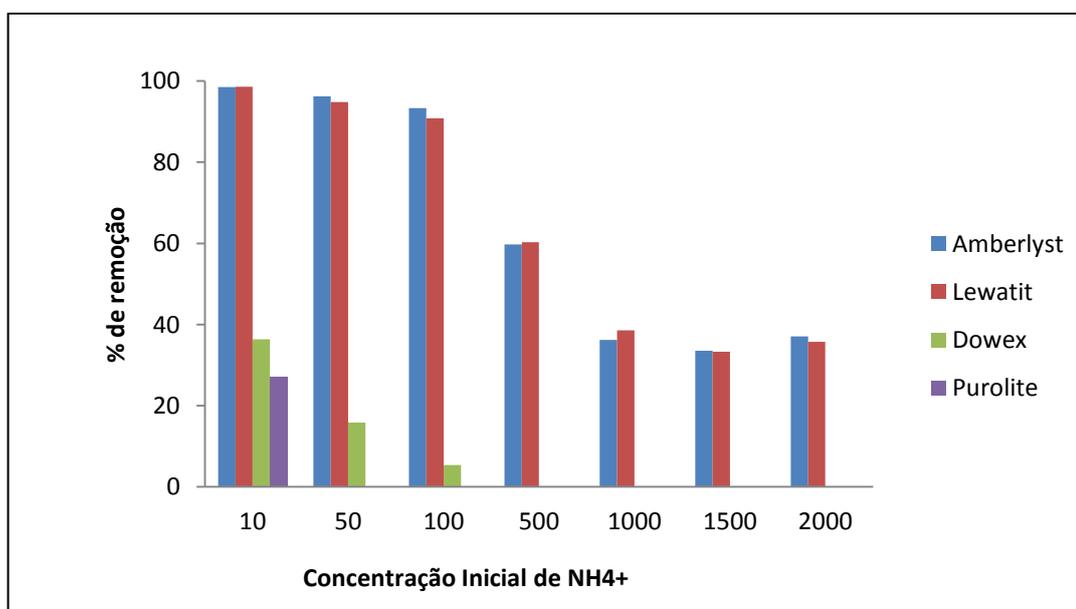
DP-Desvio Padrão NC-Nível de Confiança IC-Intervalo de confiança CV-Coeficiente de Variação

Segundo o Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos para certificar a precisão e a exatidão do método, o coeficiente de variação (CV) não deve ser superior a 5%. As leituras nas faixas das concentrações avaliadas apresentou um coeficiente de variação inferior a 3%, e uma baixa propagação de erros no Intervalo de Confiança (IC) ao nível de 95%, o que indica uma boa repetibilidade das leituras (BRASIL, 2003).

3.2 Capacidade de Remoção das Resinas Comerciais

A capacidade de remoção do íon amônio de soluções padrão foi avaliada pelas resinas poliméricas Amberlyst 15 Wet, Lewatit VPOC 1800, Dowex MAC-3 e Purolite MN 250 utilizando a metodologia do item 2.3.3.1 e seus resultados estão ilustrados na Figura 28.

Figura 28– Avaliação da capacidade de remoção do íon amônio das resinas



(Condição operacional: tempo de contato: 30 min; massa de resina: 0,5 g; volume da solução = 50 cm^3 , temperatura: $25,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$; rotação: 30 rpm)

A escolha da Amberlyst 15 Wet foi baseada no trabalho de Vignoli (2007) e quanto às demais procurou variar algumas características como cátion de troca, grupo funcional e estrutura morfológica com o objetivo de observar a capacidade de troca em função das diferenças.

A resina purolite MN 250 (resina macroporosa à base de estireno reticulada com divinilbenzeno sem a presença de um grupo funcional iônico) apesar de apresentar uma grande área superficial de $750 \text{ m}^2/\text{g}$ (min.) (Tabela 8) apresentou uma baixa eficiência de remoção (em torno de 30%) para a concentração de 10 mg dm^{-3} de NH_4Cl . Em concentração superior, a fração removida foi tão baixa que ficou abaixo do limite de detecção do eletrodo. Acredita-se que a sua baixa capacidade de remoção deva-se ao seu caráter não iônico, sendo a remoção apenas por adsorção física, que é muito fraca.

A resina Dowex (macroporosa e contendo o grupo carboxila protonado) apresentou eficiência de remoção de 36% para a concentração de 10 mg dm^{-3} de NH_4Cl , e 16% para concentração de 50 mg dm^{-3} de NH_4Cl , não sendo mais detectável em concentrações superiores. O que pode explicar a essa baixa capacidade de remoção é o seu grupo funcional, ácido carboxílico, caracterizando-se como uma resina de ácido fraco, com afinidade para íons alcalino-terrosos; porém, as propriedades químicas dos sais de amônia são frequentemente muito similares às dos sais dos metais alcalinos (RUSSELL, 1994).

As resinas Amberlyst 15 wet e Lewatit VPOC1800, ambas resinas sulfônicas, apresentaram os melhores resultados, chegando à remoção média de 99% a 40% nas concentrações entre 100 a 1000 mg dm^{-3} , respectivamente. Neste caso, a elevada eficiência de remoção de N-amoniaco dessas resinas foi atribuída à presença do grupo sulfônico, fortemente ácido e capaz de remover cátions da solução. As resinas trocadoras de cátions fortemente ácidas tem o comportamento semelhante ao de um ácido forte, como é o caso das resinas sulfônicas Amberlyst 15 Wet e Lewatit VP OC 1800.

3.3 Capacidade das Resinas em Concentrações Elevadas de NH_4^+

Como o objetivo final desta Tese é remover amônia em concentrações elevadas, repetiu-se o experimento item 2.4.5 utilizando uma solução de NH_4Cl com concentração de $5\,000\text{ mg dm}^{-3}$, concentração semelhante a amostra do lixiviado de trabalho. A concentração remanescente de NH_4^+ após o contato com a resina e o percentual de remoção de NH_4^+ da solução padrão está apresentado na Tabela 11 e ilustrado na Figura 29.

Para altas concentrações de NH_4^+ , realidade do efluente em estudo, a capacidade de remoção da Resina Amberlyst15 Wet foi realçada em relação à resina Lewatit VPOC1800, o que a indica como a mais eficiente (Figura 20). E, essa diferença de remoção pode estar entre suas diferenças, pois a primeira é macroporosa e hidrogeniônica e a segunda é microporosa (tipo gel) e sódica. A estrutura química e a porosidade são os parâmetros que afetam a capacidade de troca e a seletividade de adsorção. A macroporosidade de uma resina é definida pelo teor de DVB presente, o que aumenta o grau de ligações cruzadas (reticulação) e garante uma maior capacidade de troca por oferecer mais espaços e conferindo uma porosidade permanente e facilitando a mobilidade dos íons até o interior de seus poros uma maior facilidade de troca para íons de grande porte. Enquanto que as resinas microporosas, tipo gel, apresentam-se como uma fase contínua e que só apresentaram espaços ou canais quando inchadas, tendo sua porosidade dependente do grau de inchamento. O cátion de troca (hidrogeniônica ou sódica) é outro fator que afeta a capacidade de troca.

A hidratação é diretamente proporcional à carga do íon e inversamente proporcional ao raio iônico. Um aumento de tamanho do íon reduz a sua mobilidade. A série liotrópica de Hofmeister é a seguinte: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+} < \text{H}^+$ (HOFMEISTER et. al, 1888.)

Apesar de ambas as resinas serem sulfônicas, o que favorece a captação do íon amônio, a Amberlyst 15 wet possui como cátion de troca, o hidrogênio e a Lewatit VP OV 1800, o sódio. Essa diferença oferece a elas percentuais de remoção diferentes. Como o íon hidrogênio possui um raio iônico menor do que o íon amônio, isso favorece a sua mobilidade pelos poros da resina e diminui a força eletrostática e assim sua solvatação, favorecendo a sua mobilidade, apesar de possuir a mesma

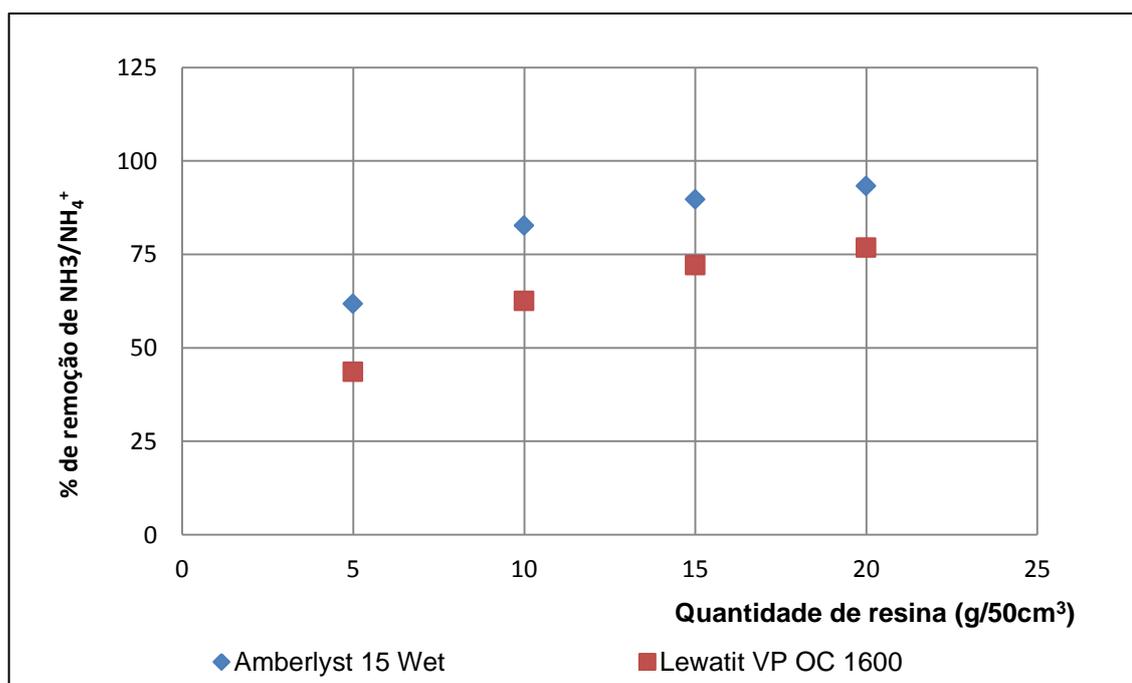
valência do íon amônio. Já, a resina Lewatit VP OC 1800 possui como cátion de troca, o sódio, que em comparação com o íon amônio possui o raio hidratado.

Tabela 11 – Avaliação da concentração final da solução de NH_4Cl e percentual de remoção após processo de adsorção pelas resinas em estudo

Massa da resina (g)	Amberlyst 15 wet		Lewatit VP OC 1800	
	NH_4^+ (residual) mg dm^{-3}	Remoção NH_4^+ (%)	NH_4^+ (residual) mg dm^{-3}	Remoção NH_4^+ (%)
5	1.910	62	2.818	44
10	863	83	1.871	63
15	513	90	1.393	72
20	334	93	1.156	77

Condição operacional: C_0 : 5 000 mg dm^{-3} ; tempo de contato: 20 min; volume da solução: 50 cm^3 temperatura: $25,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$; rotação: 250 rpm.

Figura 29 – Avaliação da capacidade de remoção de NH_4^+ pelas resinas em concentração elevada



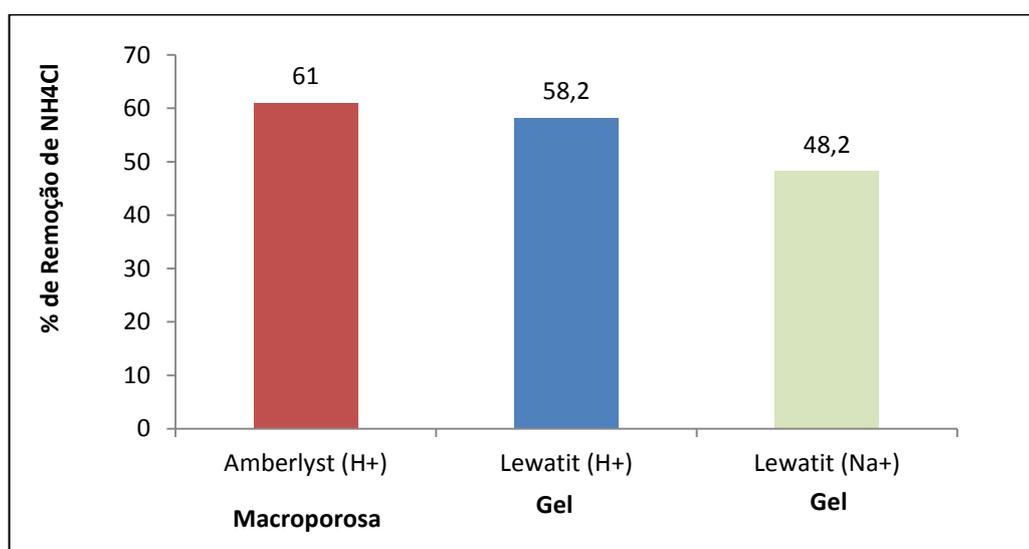
Condição operacional: C_0 : 5 000 mg dm^{-3} ; tempo de contato: 20 min; volume da solução: 50 cm^3 temperatura: $25,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$; rotação: 250 rpm.

3.4 Eficiência da Lewatit tendo o Hidrogênio como Cátion de Troca.

A resina Lewatit VP OC 1800 foi convertida em H^+ , através da sua acidificação segundo o método descrito no item 2.4.4.2, para saber se a diferença da capacidade de remoção do íon amônio entre a Amberlyst 15 Wet (H^+) e a Lewatit VP OC 1800 (Na^+) estava apenas no seu cátion de troca. Mesmo após a troca da Lewatit VP OC 1800 (Na^+) em Lewatit VP OC 1800 (H^+), a Resina Amberlyst15 Wet continuou com um percentual de remoção maior (61%), ilustrado na Figura 30. O que pode explicar a eficiência de remoção pela Amberlyst 15 Wet seria então sua estrutura macroporosa.

A estrutura microporosa (tipo gel) da resina Lewatit VP OC 1800 foi à característica que mais evidenciou a sua baixa eficiência de remoção quando comparada a Resina Amberlyst15 Wet. Esse tipo de estrutura não oferece sítios de troca suficientes aos comparados pela Resina Amberlyst15 Wet (macroporosa) e isso dificulta a mobilidade dos íons com dificuldade em se locomover para o interior da resina.

Figura 30 – Comparação de remoção do NH_4^+ entre as resinas Lewatit e Amberlyst, sendo ambas hidrogeniônica



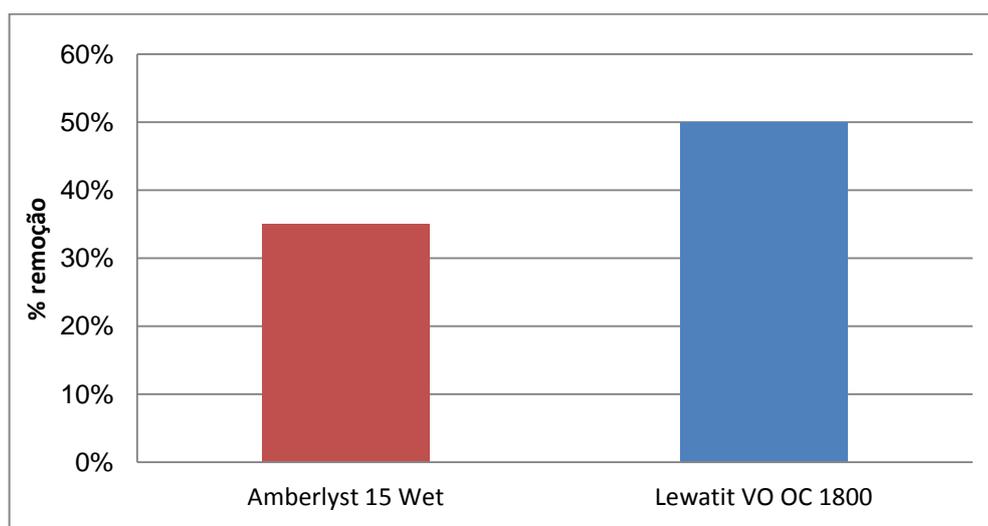
A avaliação da eficiência de remoção do íon amônio começou através de quatro tipos diferentes de resinas comerciais, porém apenas as resinas Amberlyst 15 Wet e Lewatit VP OC 1800 obtiveram a maior eficiência de remoção do íon amônio. Em função deste resultado, apenas estas resinas foram caracterizadas com o objetivo de obter um maior conhecimento de suas propriedades e de se obter informações importantes para otimização da metodologia.

3.5 Caracterização das Resinas de Melhor Capacidade de Remoção

3.5.1 Determinação do grau de inchamento

O grau de inchamento definido pela variação do volume em água, em termos percentuais, foi de 35% para a Amberlyst 15 Wet e de 50% para a Lewatit VP OC 1800 e está ilustrado na Figura 31.

Figura 31 – Gráfico da variação percentual de inchamento das resinas



O inchamento percentual foi realizado para avaliar a capacidade de a resina inchar em um determinado tipo de solvente e avaliar seu comportamento nos experimentos em colunas de troca-iônica em escala industrial. Ressalta-se que o grau de inchamento não deve ser muito alto, para não comprometer a capacidade volumétrica útil da coluna. Nesta pesquisa, tanto o lixiviado como as soluções de testes (solução padrão) são aquosas, sendo a água, portanto, o solvente escolhido para essa determinação.

O poder de absorção de água de uma resina polimérica influencia sua estabilidade dimensional, seletividade e resistência ao transporte iônico. A afinidade do polímero pela água será inversamente proporcional à sua estabilidade dimensional e a resistência ao transporte de íons. Desta forma quanto maior for a afinidade do polímero pela água, menor será a resistência ao transporte de íons. A presença de grupos sulfônicos na resina aumenta o caráter hidrofílico da resina em relação ao copolímero S-DVB que, devido ao seu caráter apolar, não tem afinidade por solventes polares; dessa forma, a quantidade de íons retidos pela resina depende da afinidade dos íons pelo grupo sulfônico e do grau de inchamento da estrutura polimérica.

Quando os grânulos da resina sólida são colocados em um determinado solvente, por exemplo, água, há inchamento e a formação de uma estrutura gelificada, mas o inchamento é limitado pela reticulação das ligações cruzadas (VOGUEL, 2011). Assim, o processo de inchamento é resultado da absorção da água pelos poros das pérolas das resinas com consequente expansão da cadeia polimérica. Esta expansão depende das forças atrativas entre o solvente e o polímero, porém, apenas o preenchimento desses poros não acarreta uma variação de volume, uma vez que a variação de volume é consequência da expansão volumétrica das cadeias poliméricas (CHOI, 2005; COUTINHO et al, 2005).

Percebe-se que o grau de inchamento da Lewatit VP OC 1800 é um pouco maior, em relação à Amberlyst 15 Wet, e isso se deve ao fato de que as resinas do tipo gel (Lewatit VP OC 1800) possuem um teor de DVB menor, e por tanto, incham mais do que as macroporosas (Amberlyst 15 Wet), que possuem um teor de DVB maior. Dessa forma, o emaranhamento das cadeias poliméricas da Resina Amberlyst15 Wet, macrorreticulada, ocasionado por suas ligações cruzadas, que por sua vez está ligado ao teor de DVB, dificulta a absorção da resina pela água, o que diminui o seu grau de inchamento em relação à resina Lewatit VP OC 1800 que por

possuir um menor teor de DVB e, portanto, um menor grau de ligações cruzadas torna-se microporosa e permite, desta forma, uma maior absorção da água e uma maior expansão volumétrica. Vale ressaltar que, apesar do menor grau de inchamento da Resina Amberlyst15 Wet, sua porosidade é permanente e independe do inchamento. Sua macroporosidade é decorrente do teor de DVB (20%) ser maior do que o da Lewatit VP OC 1800 (8%), segundo a Tabela 8 (RIQUEZA, 2001).

Nesta pesquisa, a eficiência da adsorção de troca iônica do íon amônio ficou evidenciada pela necessidade dos sítios de troca fixos característicos da Resina Amberlyst15 Wet. Apesar da resina Lewatit VP OC 1800 apresentar um grau de inchamento maior (50%), isso não foi suficiente para gerar mais sítios de troca ou promover a mobilidade dos íons amônio, quando comparados ao grau de inchamento da Resina Amberlyst15 Wet (35%).

3.5.2 Espectroscopia de infravermelho

As resinas sulfônicas comerciais (Tabela 12) foram analisadas por espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para caracterizar os grupos funcionais da superfície do material, de acordo com as absorções características desses grupos. Os espectros das resinas foram analisados antes e depois da sorção do íon amônio, com o intuito de observar seus grupamentos funcionais e o comportamento após a sorção do N-amoniaco (Figura 32 a 37).

De acordo com Holler et. al (2009) as tabelas de correlação das frequências (comprimento de onda, cm^{-1}) dos grupos funcionais e os espectros na mesma região permitem que sejam realizadas estimativas sobre os grupos funcionais que provavelmente estejam presentes em uma molécula.

Bandas fortes na região de estiramento axial em torno de 3.600 a 3.200 cm^{-1} indicam a presença do grupo -OH. A adsorção de água pela resina sódica não eliminou a banda de OH. Todas as resinas sulfônicas apresentam elevada capacidade de retenção de água, observando-se uma banda larga referente à deformação axial do grupo OH (SILVERSTEIN et al.,1991).

Tabela 12 – Absorções observadas nos espectros de infravermelho das resinas sulfônicas

Resinas	ν HO	ν C – H	ν C=C arom.	δ fpAr (C–H)	ν simétrica (SO ₂)	ν (S=O)
Amberlyst 15 Wet, (H ⁺)	3.430 Banda larga	2.928	1.605 1.449	834 (para) 776 e 674 (meta)	1.217	1.035
Lewatit VPOC1800, (H ⁺)	3.461	2.927	1.638 1.496 1.451	833 (para) 775 e 674 (meta)	1.174	1.036
Lewatit VP OC1800, (Na ⁺)	3.461	2.924	1.638 1.496 1.450	835 (para) 776 e 676 (meta)	1.184	1.039

De acordo com Lopes e Fascio (2004) Bandas fortes em torno de 3.030 a 2.900 cm⁻¹ aparecem em quase todos os espectros de compostos orgânicos, pois são decorrentes da presença do estiramento (C – H).

A confirmação do anel aromático é feita na região de 1.400 a 1.600 cm⁻¹, através da banda de absorção da ligação C=C do anel. Sendo identificados comprimentos de onda semelhantes para ambas as resinas Lewatit (Na⁺) e (H⁺) e para a resina Amberlyst, já que, segundo informações do fabricante, a matriz apresenta estireno e divinilbenzeno (SOLOMONS; FRYHLE, 2009).

As ligações carbono-hidrogênio do anel são responsáveis por bandas intensas de absorção da deformação angular fora do plano da ligação -CH, na região de 900 a 690 cm⁻¹. Uma análise cuidadosa fornece informações na determinação do padrão de substituição dos anéis aromáticos. Um aromático com dois substituintes apresenta bandas diferentes, consoante à posição relativa destes: *orto*, uma banda forte a 750 cm⁻¹; *meta*, duas bandas a 780 e 690 cm⁻¹ e por vezes uma terceira a 880 cm⁻¹; *para*, uma banda forte entre 850 e 800 cm⁻¹ (SOLOMONS; FRYHLE 2009).

A identificação do grupamento iônico ligado à rede polimérica é observada na região entre 1.245 – 1.155 cm⁻¹, característico de grupamentos SO₂ e na região em

torno de $1.080 - 1.040 \text{ cm}^{-1}$ característico de ligações S=O, evidenciando grupos sulfônicos nesta área (HOLLER et al, 2009).

Os espectros das resinas sulfônicas após a sorção com NH_4^+ estão apresentados nas Figuras 34 a 36. Esta sorção foi realizada nas seguintes condições: com 0,05 g de cada resina, 50 cm^3 de uma solução NH_4Cl (50 mg dm^{-3}), tempo de contato de 15 min e velocidade de agitação 250 rpm. Segundo Holler et al., (2009) a identificação do íon amônio pode ser realizado por bandas na faixa de 3.600 a 3.400 cm^{-1} e de 1.450 a 1.350 cm^{-1} (LOPES; FASCIO, 2004).

Neste estudo, os espectros das resinas, após a sorção do NH_4^+ , Amberlyst 15 Wet (1.448 cm^{-1}), Lewatit VP OC 1800 (H) e (Na^+) (1.449 cm^{-1}) e encontram-se dentro do intervalo do espectro característico. Ao comparar o comprimento de onda característico dos grupamentos SO_2 da Amberlyst 15 Wet (1.035 cm^{-1}) com o da VPOC 1800 (1.036 cm^{-1}) ambas com contra-íon hidrogênio, percebemos que não houve diferença. Porém, é percebida uma leve diferença entre a resina Lewatit VP OC 1800 que apresenta os contra-íons $[\text{H}^+] - 1.036 \text{ cm}^{-1}$ e $[\text{Na}^+] - 1.039 \text{ cm}^{-1}$, caracterizando desta forma a presença do sódio por um leve aumento no estiramento do grupo SO_2 (HOLLER et al, 2009).

A partir de agora, os estudos só serão realizados com a Resina Amberlyst 15 Wet visto a sua comprovada eficiência de adsorção do íon amônio em relação a resina Lewatit VP OC tanto na forma sódica quanto na forma hidrogenada.

Figura 32 - Espectro de infravermelho qualitativo da Resina Amberlyst15 wet (H+) **ANTES** da sorção

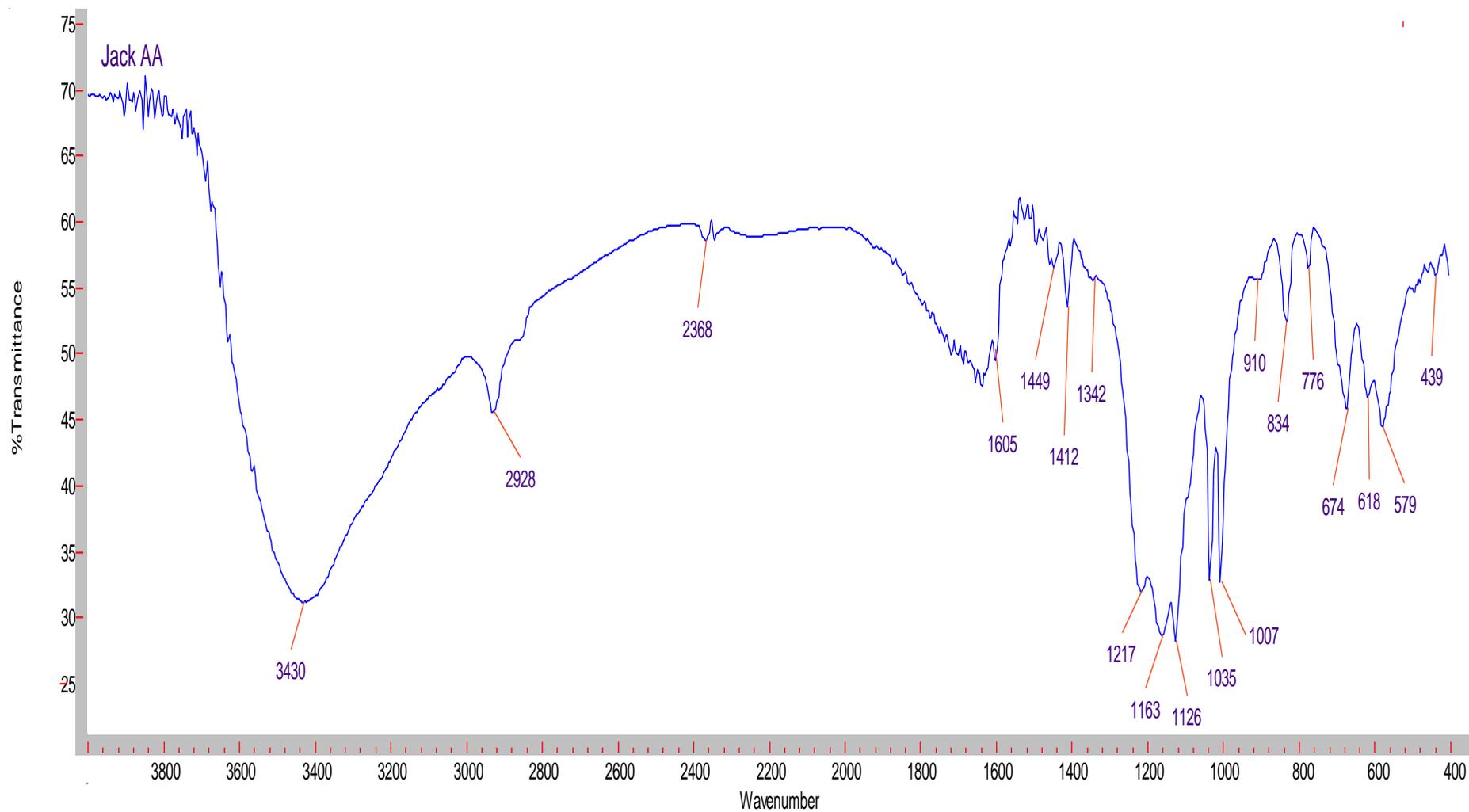


Figura 33 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit [H⁺] **ANTES** da sorção da resina

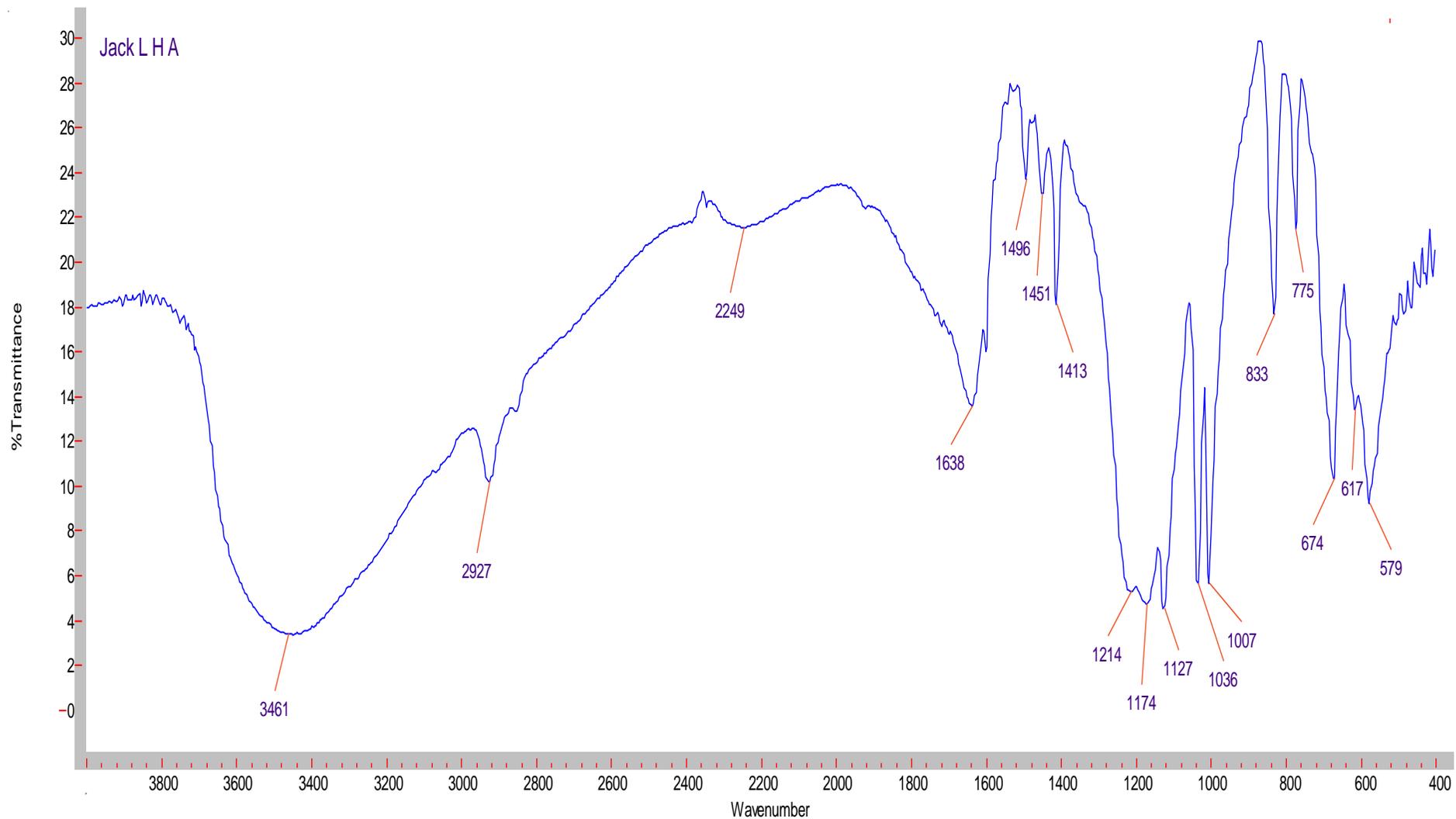


Figura 34 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit [Na⁺] **ANTES** da sorção

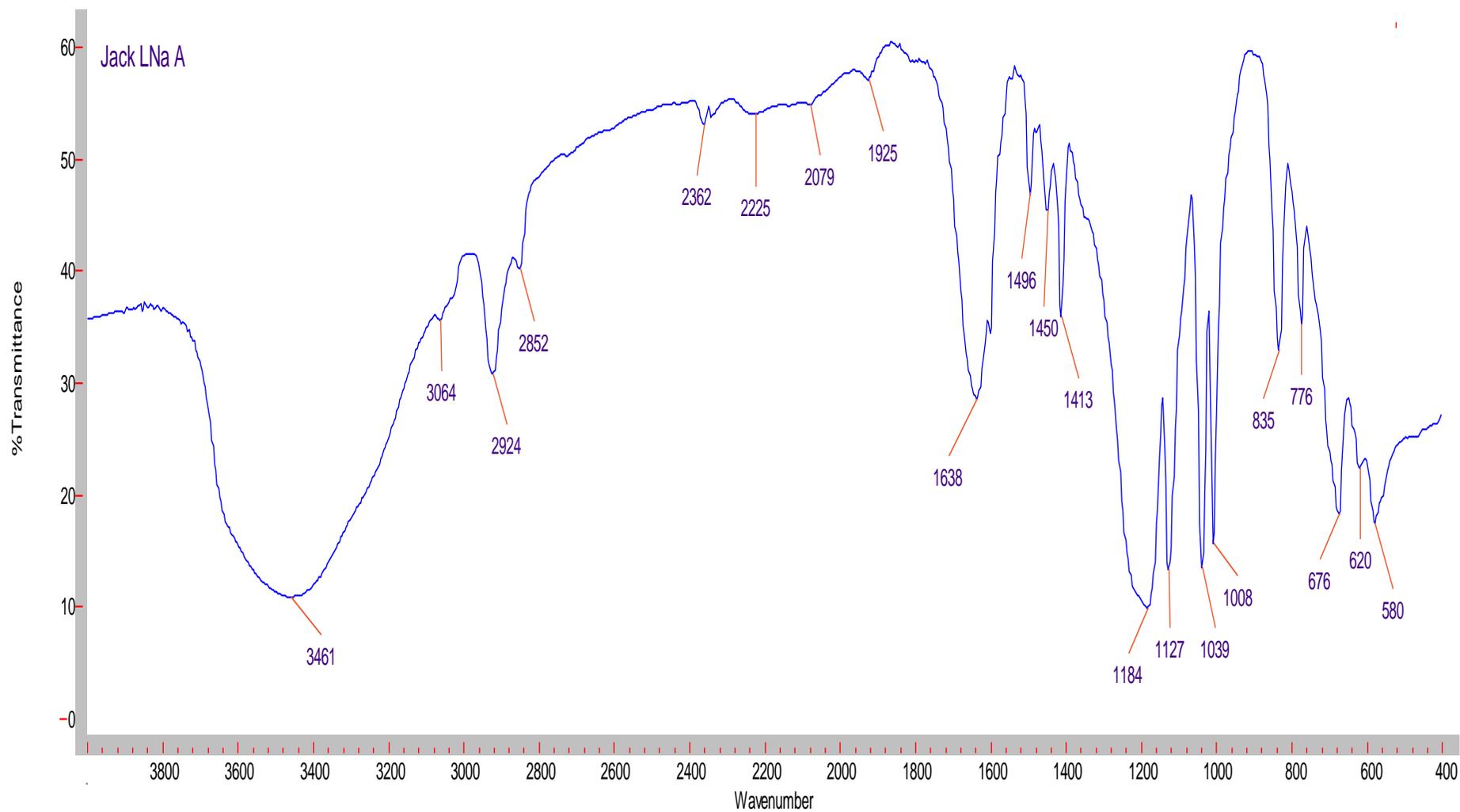


Figura 35 - Espectro de infravermelho qualitativo da Resina Ambelyst 15 Wet(H⁺) **DEPOIS** da sorção do NH₄Cl

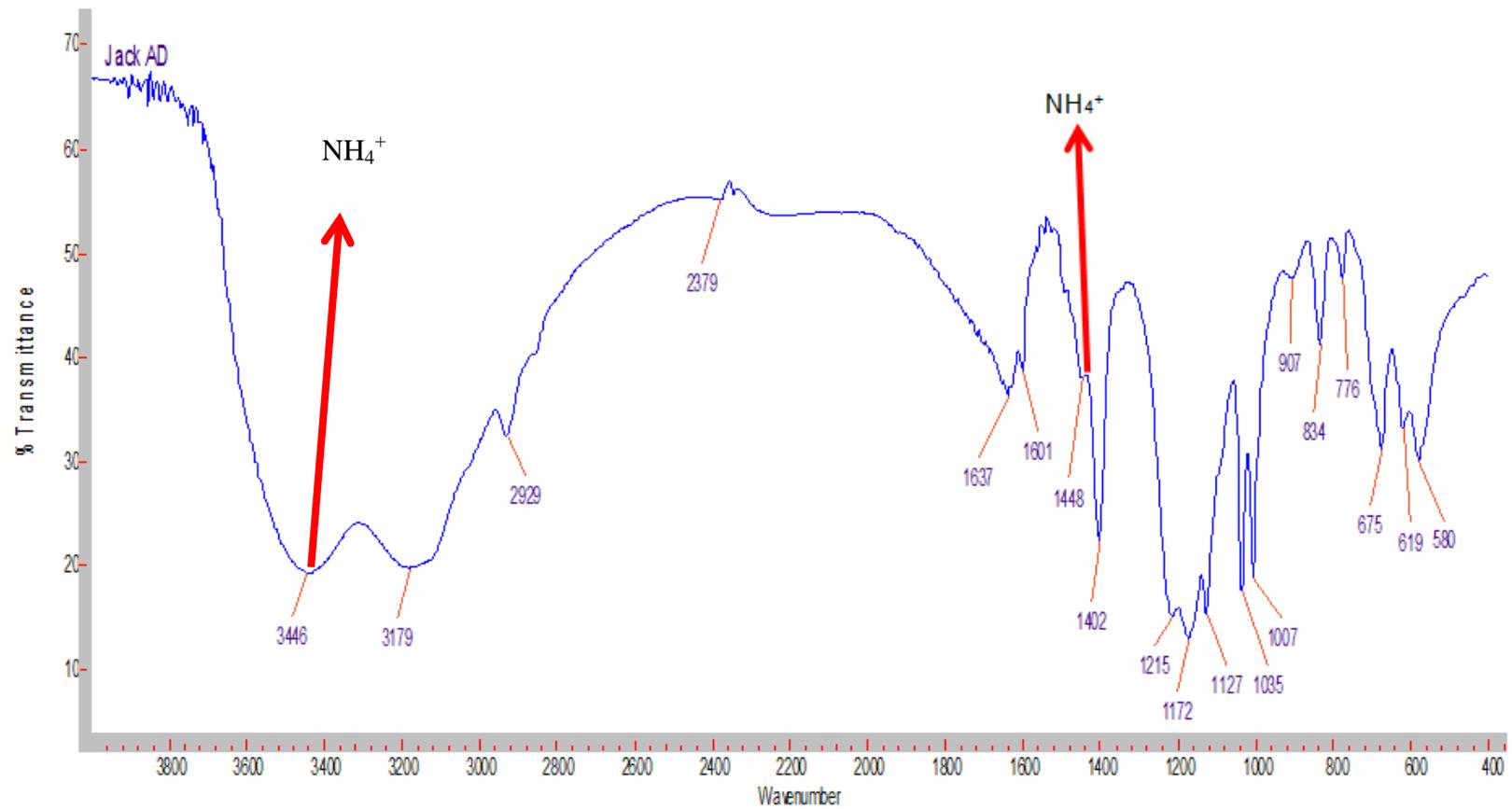


Figura 36 - Espectro de infravermelho qualitativo da Resina Lewatit VP OC 1800 (H⁺) **DEPOIS** da sorção do NH₄Cl

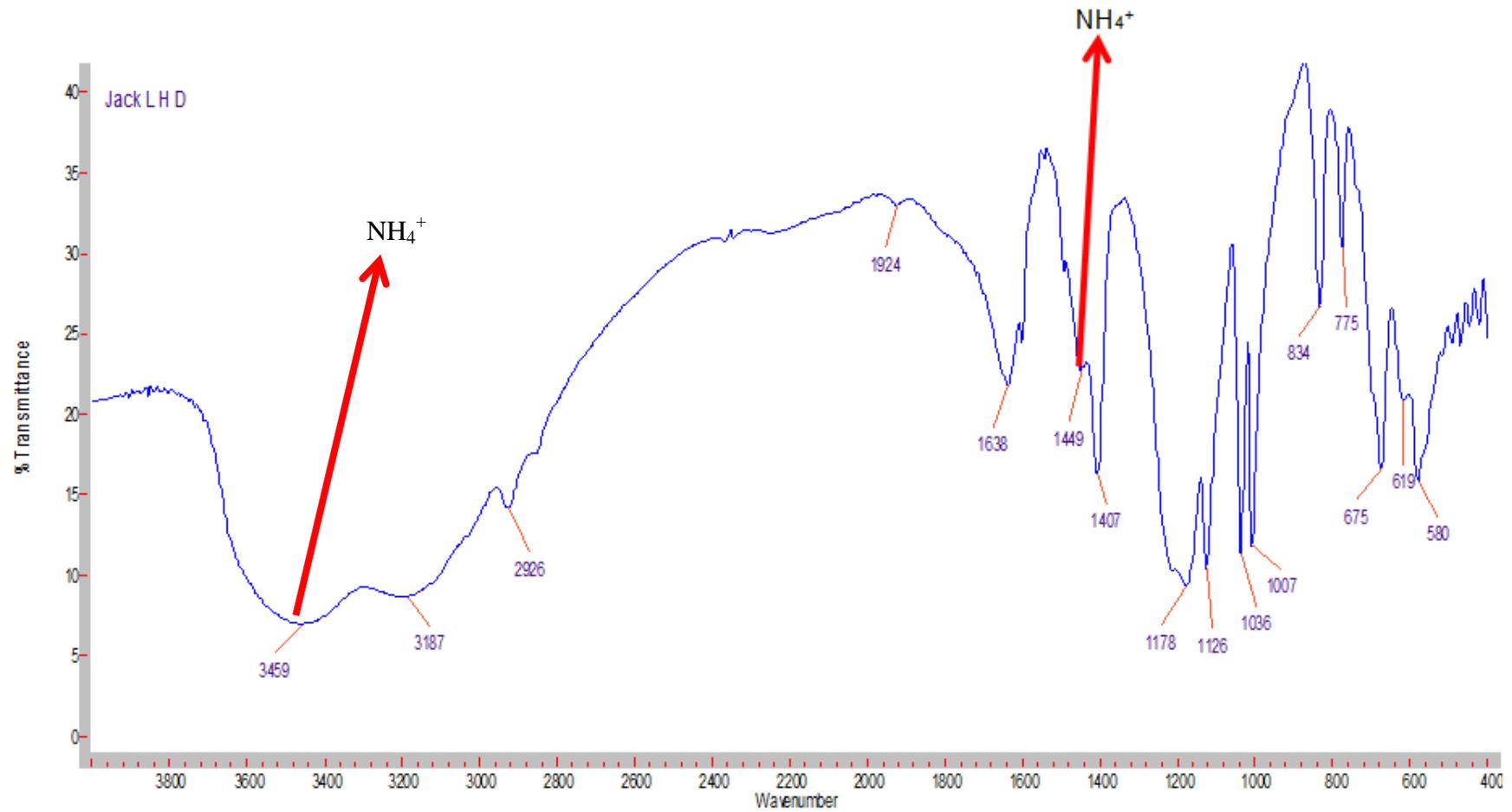
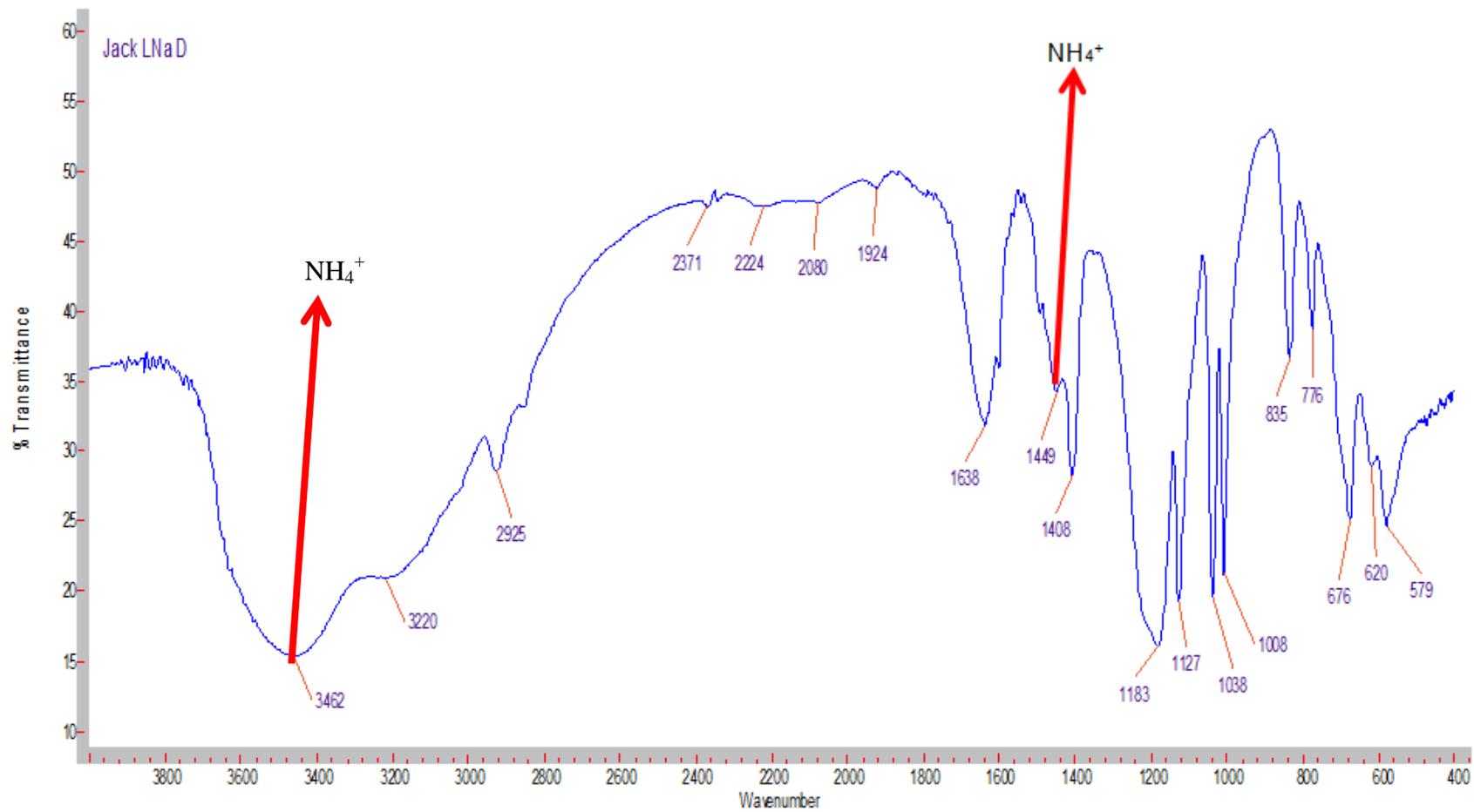


Figura 37 - Espectro de infravermelho qualitativo da resina Lewatit VP OC 1800 [Na+] **DEPOIS** da sorção do NH₄Cl



3.6 Estudo das Isotermas

As isotermas foram determinadas a 24,85 °C, 34,85°C e 44,85°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$). Em cada frasco adicionou-se diferentes quantidades de resina: 0,01; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20; 0,25 e 0,30 g ($\pm 5,0 \cdot 10^{-4}$). Em seguida foi adicionado 50 cm³ de NH₄Cl, numa concentração de 50 mg dm⁻³ e submetido à agitação de 250 rpm por 15 minutos. A quantidade adsorvida no equilíbrio (q_e), mg g⁻¹, foi determinada conforme a Equação 8. A modelagem das isotermas foi realizada por regressão linear, empregando-se os modelos de Langmuir, Freundlich e Temki. A Tabela 13 apresenta e compara os parâmetros das isotermas para a sorção do NH₄⁺ versus as temperaturas.

Tabela 13 - Parâmetros das isotermas de adsorção versus as temperaturas estudadas

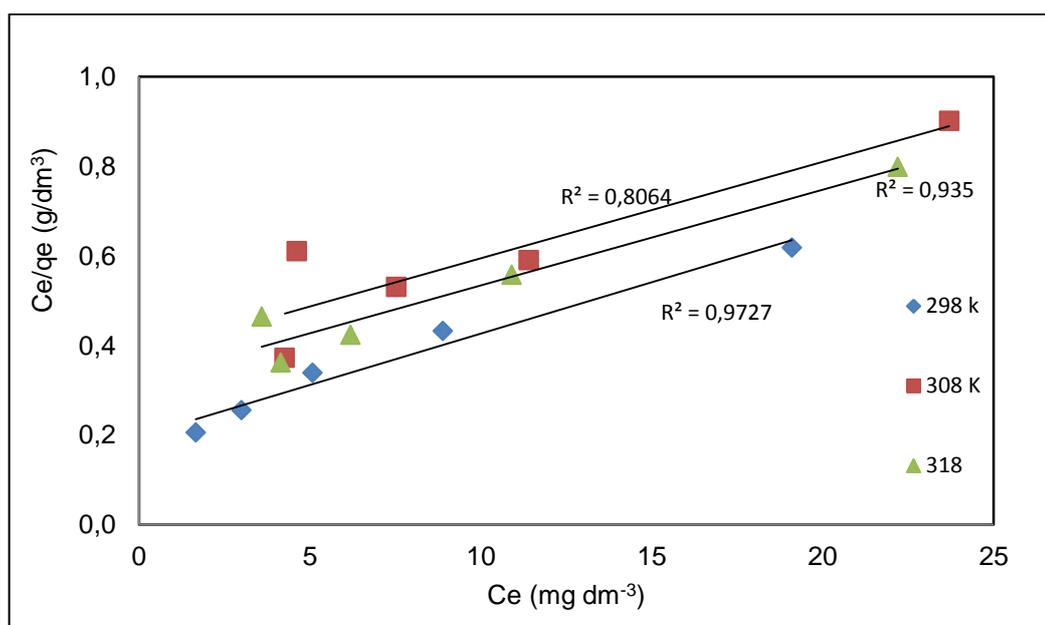
	Parâmetros	24,85 °C 298 k	34,85 °C 308 K	44,85 °C 318 K
Langmuir	q_{Max} (mg NH ₄ ⁺ /g resina)	43,67 \pm 0,02	46,51 \pm 0,01	46,73 \pm 0,04
	b (dm ³ .mg ⁻¹)	0,12 \pm 0,02	0,057 \pm 0,38	0,067 \pm 0,40
	K_L (dm ⁻³ . mg ⁻¹)	0,15 \pm 0,01	0,26 \pm 0,02	0,23 \pm 0,05
	R^2	0,97	0,80	0,93
	ERM	0,07	0,11	0,07
Freundlich	K_F ((mg.g ⁻¹)(dm ³ .mg ⁻¹) ^{1/n})	6,25 \pm 0,06	3,80 \pm 0,05	4,17 \pm 0,05
	n	1,84 \pm 0,04	1,59 \pm 0,06	1,58 \pm 0,05
	R^2	0,99	0,89	0,93
	ERM	0,01	0,14	0,10
Temkin	k_t (dm ³ .g ⁻¹)	1,21 \pm 0,02	0,58 \pm 0,05	0,65 \pm 0,12
	b_t (KJ.mol ⁻¹)	0,26 \pm 0,01	0,23 \pm 0,02	0,20 \pm 0,03
	R^2	0,96	0,95	0,98
	ERM	0,63	0,13	0,09

a: Condição operacional: (C₀: 50 mg dm⁻³; tempo de contato: 20 min; volume da solução: 50 cm³. temperatura: 25,5 \pm 0,2°C; rotação: 250 rpm).

3.6.1 Isoterma de Langmuir

A Tabela 13 que compara os modelos das isotermas estudados e mostra que ao variar a temperatura (24,85 °C, 34,85 °C, 44,85°C), no modelo de Langmuir houve um pequeno acréscimo de adsorção na monocamada (43,67, 46,51 e 46,73 mg NH₄⁺/g resina). Segundo Helfferich (1995), o aumento da temperatura torna os íons mais rápidos e a solvatação reduzida. E, assim, a solvatação reduzida permite que os íons amônio tenham uma maior facilidade de troca, o que justifica o aumento de q_{\max} em temperaturas mais elevadas. Pode-se observar ainda que, para todas as temperaturas, os valores de R_L para a adsorção de NH₄⁺ pela Resina Amberlyst 15 Wet estão entre 0 e 1, o que indica ser uma adsorção favorável em todas as temperaturas de estudo. O gráfico que representa a isoterma de Langmuir está ilustrado na Figura 38 e indica que para a temperatura ambiente de 24,85°C(±C) os dados obtiveram um melhor ajuste.

Figura 38 – Isoterma de Langmuir para o processo de remoção de NH₄⁺ pela resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15 Wet^a



a: Condição operacional: C_0 : 50 mg dm⁻³; tempo de contato: 20 min; volume da solução: 50 cm³ temperatura: 25,5±0,2°C; rotação: 250 rpm

Pode-se ainda realizar uma comparação através do erro médio relativo (EMR) descrito pela Equação 27 entre a capacidade de sorção experimental (q_{exp}) e a capacidade de sorção teórica (q_e).

$$EMR = \frac{100}{n} \sum_i^n \frac{|q_{exp} - q_{et}|}{q_{exp}} \quad (27)$$

Onde:

q_{exp} : Capacidade de sorção ($mg.g^{-1}$) da resina (valor experimental);

q_e : Capacidade de sorção ($mg.g^{-1}$) da resina (valor do modelo);

n: número de experimentos realizados

A Tabela 14 compara os valores experimentais (q_{exp}) e teóricos (q_t) da isoterma de Langmuir para encontrar o melhor ajuste do modelo através da aproximação destes valores. A diferença entre o valor teórico e experimental para este modelo demonstraram uma pequena diferença, principalmente para a temperatura de 298 k, indicando que o modelo de Langmuir pode ser aplicado durante a sorção do amônio pela resina, com restrição.

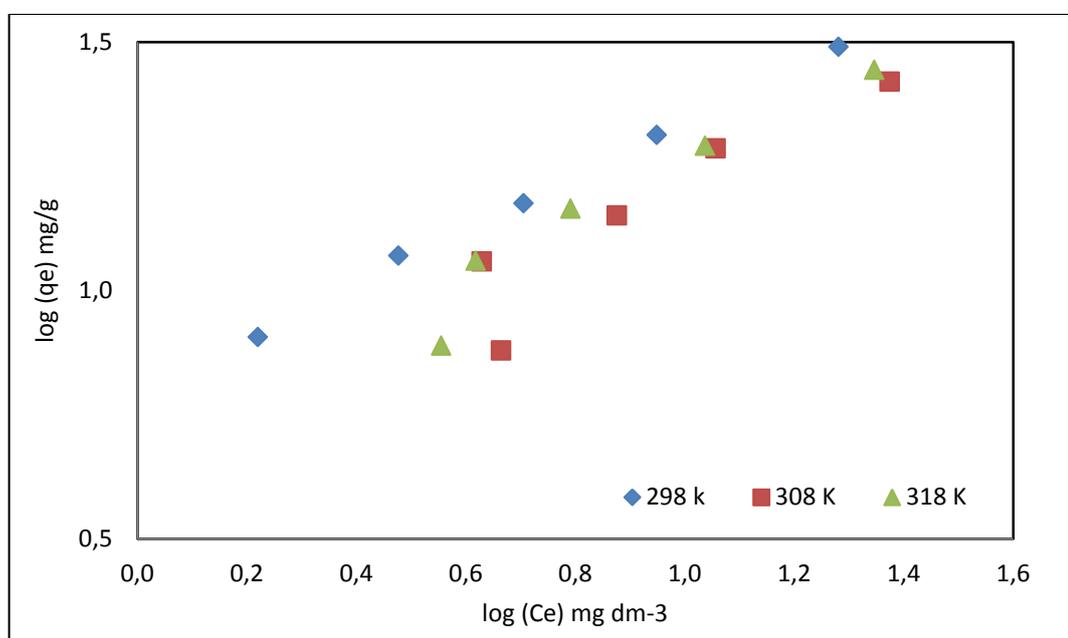
Tabela 14 - Erro Médio Relativo (EMR) entre capacidade de sorção experimental e a capacidade de sorção teórica obtida pela Isoterma de Langmuir

Massa da resina (g)	298 k			308 K			318 K		
	q_{exp}	q_t	Δq	q_{exp}	q_t	Δq	q_{exp}	q_t	Δq
0,05	30,9	30,1	0,026	26,30	26,64	0,013	27,80	27,91	0,004
0,10	20,5	22,1	0,079	19,30	18,24	0,055	19,55	19,69	0,008
0,15	14,9	16,2	0,083	14,16	13,88	0,019	14,60	13,68	0,063
0,20	11,7	11,2	0,039	11,44	9,03	0,210	11,46	10,15	0,114
0,30	8,06	7,06	0,124	7,56	9,64	0,275	7,74	9,04	0,169
EMR			7%			11%			7%

3.6.2 Isoterma de Freundlich

A isoterma de Freundlich (Figura 39) descreve o equilíbrio em sistemas heterogêneos, onde ocorre adsorção em multicamadas, assumindo uma distribuição exponencial de calores de adsorção.

Figura 39 – Isoterma de Freundlich para o processo de remoção de NH_4^+ pela resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15 wet



a : Condição operacional: C_0 : 50 mg dm^{-3} ; tempo de contato: 20 min; volume da solução: 50 cm^3 temperatura: $25,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$; rotação: 250 rpm

A isoterma de Freundlich e os valores das suas constantes estão listados na Tabela 13. A constante de Freundlich (K_F) foi a que apresentou melhores valores em relação as demais isotermas estudadas, evidenciando desta forma ser o modelo de isoterma que se aplica ao sistema.

O parâmetro n verifica a heterogeneidade energética dos sítios adsorventes, ou seja, quanto mais próximo de zero estiver o valor de $1/n$ mais energeticamente heterogênea é a superfície do adsorvente (RUTHVEN, 1984; McCABE *et al.*, 1993) e este comportamento foi verificado nas temperaturas estudadas, com valores de $1/n$

de 0,54; 0,63 e 0,63 para 24,85°C, 34,85°C e 44,85°C, respectivamente, ou seja; menores que um; o que indica uma adsorção em multicamadas nas três temperaturas estudadas. Para uma adsorção favorável a este modelo, o valor “n” deve estar entre 1 a 10, indicando assim uma boa interação entre o adsorvente e o íon amônio e neste caso, o valor de n, para as temperaturas analisadas, esteve acima de 1 e os valores da constante de Freundlich para as temperaturas estudadas foram maiores do que as constantes de Langmuir(0,15; 0,26; 0,23), indicando que a isoterma que se aplica a adsorção é de Freundlich.

O parâmetro “ K_F ” indica a intensidade de adsorção e seu incremento significa um aumento na afinidade da resina pelos íons NH_4^+ , enquanto que o parâmetro “n” indica a capacidade de adsorção (CHEREMISINOFF; ELLERBUSCH, 1978).

A regressão linear indicou que os valores de r^2 foram bastante elevados e a sorção de NH_4^+ deve seguir o modelo de Freundlich, assumindo o equilíbrio em superfícies heterogêneas; ou seja, a adsorção ocorre entre um sólido e um soluto e em multicamadas.

A Tabela 15 apresenta o diferença entre o valor teórico(q_t) e o valor experimental (q_{exp}) da quantidade de massa máxima adsorvida e evidencia uma pequena diferença entre esses valores quando comparados com os outros modelos, evidenciando um bom ajuste.

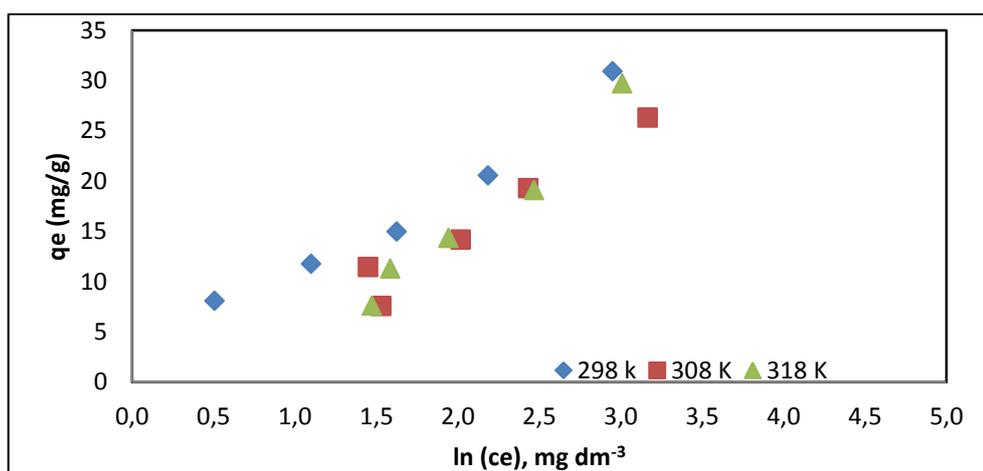
Tabela 15 - Erro Médio Relativo (EMR) entre capacidade de sorção experimental e a capacidade de sorção teórica obtida pela Isoterma de Freundlich

Massa da resina(g)	298 K			308 K			318 K		
	q_{exp}	q_t	Δq	q_{exp}	q_t	Δq	q_{exp}	q_t	Δq
0,05	30,90	31,07	0,010	26,30	27,83	0,058	27,80	29,57	0,064
0,10	20,56	20,50	0,003	19,30	17,56	0,090	19,55	18,86	0,035
0,15	14,97	15,12	0,010	14,16	13,52	0,045	14,60	13,19	0,097
0,20	11,75	11,35	0,030	11,44	9,460	0,173	11,46	10,24	0,106
0,30	8,06	8,23	0,020	7,560	9,950	0,316	7,740	9,350	0,208
EMR			1,5%			13,6%			10%

3.6.3 Isoterma de Temkin

Temkin propôs um modelo em que são considerados os efeitos das interações indiretas entre as moléculas do adsorbato e que com o aumento da taxa de remoção, os calores de adsorção geralmente diminuem. Assim, o modelo de isoterma criado por Temkin, demonstrado na Figura 40, assume que o calor de adsorção das moléculas na camada diminui linearmente com o preenchimento da superfície do adsorvente (SCHNEIDER, 2008; FEBRIANTO et al., 2008).

Figura 40 – Isoterma de Temkin para o processo de remoção de NH_4^+ pela resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15 wet



a: Condição operacional: C_0 : 50 mg dm^{-3} ; tempo de contato: 20 min; volume da solução: 50 cm^3 temperatura: $25,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$; rotação: 250 rpm

Os valores que foram apresentados na Tabela 13 demonstram que os parâmetros relacionados ao modelo de Temkin se ajustou bem aos dados experimentais, indicando que o calor de adsorção das moléculas diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente devido às interações existentes (KUMAR et al., 2010).

A constante isotérmica (b_T) decresce com o aumento da temperatura (0,26; 0,23 e 0,20 KJ mol^{-1}), indicando que o processo é exotérmico e característico da fissiossorção, já que o calor de adsorção nas temperaturas estudadas assumem um

valor de menor que 8 kJ mol^{-1} sendo uma indicação de fisissorção (MONIKA et al., 2009, MALKOC; NUHOGLU, 2007; MANE et al., 2007).

Os valores demonstrados na Tabela 16 mostram que neste modelo houve uma diferença considerável entre os valores teóricos e experimentais principalmente na temperatura de 298 K (25 °C) e isso significa que este modelo não é o mais indicado a adsorção realizada pela Resina Amberlyste em relação ao amônio.

Tabela 16 – Erro Médio Relativo (EMR) entre capacidade de sorção experimental e a capacidade de sorção obtida pela Isoterma de Temkin

Massa da resina	298 K			308 K			318 K		
	q_{exp}	q_t	Δq	q_{exp}	q_t	Δq	q_{exp}	q_t	Δq
0,05	30,90	29,04	0,06	26,30	27,11	0,031	27,80	29,41	0,058
0,10	20,56	21,97	0,07	19,30	19,54	0,012	19,55	21,57	0,103
0,15	14,97	16,81	0,12	14,16	15,23	0,075	14,60	15,34	0,05
0,20	11,75	11,94	0,02	11,44	9,34	0,183	11,46	10,94	0,046
0,30	8,06	6,47	0,20	7,56	10,18	0,355	7,74	9,34	0,207
EMR			9%		13%				9%

Geralmente, valores de desvio relativo médio abaixo de 10% indicam um razoável ajuste para as práticas propostas, assim, o modelo de Freundlich, possui o melhor ajuste e o menor erro entre o valor teórico e experimental (Tabela 16) na temperatura ambiente de 298 K (25 °C), seguido pelo modelo de Langmuir com um ajuste menor, mas sinaliza, por apresentar também um erro pequeno ($ERM < 10\%$), que a adsorção ocorre por troca iônica, rápida, reversível e específica para o íon amônio. A isoterma de Temkin não se ajustou bem aos dados experimentais mas demonstrou que o processo é exotérmico e característico da fisissorção, já que seus calores de adsorção apresentam um valor abaixo de 8 kJmol^{-1} .

A adsorção, neste caso, é realizada no grupamento sulfônico, sendo a adsorção física de troca iônica e os modelos podem ser classificadas como favoráveis, na seguinte ordem de prioridade: Freundlich > Langmuir > Temkin.

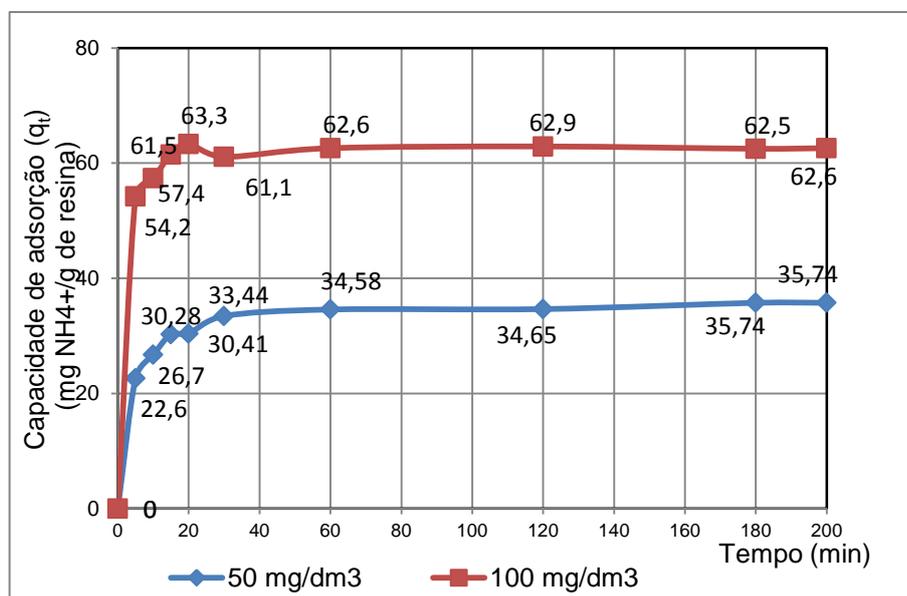
3.7 Estudo do Tempo de Contato das Resinas

Em um processo de adsorção, o tempo de contato é um parâmetro que informa o momento de saturação do adsorvente, ou seja, o momento em a troca iônica já não mais acontece. A metodologia adotada está descrita no item 2.3.6 utilizou 50 cm³ de NH₄Cl nas concentrações de 50 mg dm⁻³ e de 100 mg dm⁻³ e foram deixadas em contato com 0,05 g em uma incubadora de bancada numa velocidade de 250 rpm, na temperatura ambiente de 25°C±2°C. Sendo avaliados os tempos de contatos de 5, 10, 15, 30, 60, 120 e 200 minutos. Os dados deste experimento foi utilizado para o estudo da cinética.

A Tabela 17 mostra que a solução mais concentrada obteve uma remoção maior 63,30 mg de NH₄⁺ em comparação a 35,74 mg de NH₄⁺ da solução mais diluída. Porém, quando se fala em percentual de remoção, observa-se que a solução diluída (50 mg dm⁻³) obteve um rendimento de 70% se comparado com a solução mais concentrada (100 mg dm⁻³) com um rendimento menor de 60%; indicando que houve a influência da quantidade de resina (0,05 g) em relação a quantidade de íons disponíveis para remoção.

A Figura 41 apresenta o gráfico da capacidade de adsorção em função da concentração versus o tempo de contato e mostra que a quantidade de amônio adsorvido aumenta com a concentração e com o tempo de agitação. Observa-se, ainda, que o tempo que a resina levou para atingir o equilíbrio esteve de acordo com a concentração da solução; ou seja, para a solução de 50 mg dm⁻³ o tempo para atingir equilíbrio foi de 30 minutos e para a solução de 100 mg dm⁻³ foi de 20 minutos. A justificativa para este comportamento é que, sendo a solução de 100 mg dm⁻³ mais concentrada possui mais íons livres, livres inclusive da solvatação, e disponíveis para a troca (HUBICKI; WOLOWICZ, 2009; SHI et al., 2009; (DIZGE et al., 2009)

Figura 41 - Efeito do tempo de contato e da concentração inicial do amônio sobre a capacidade de adsorção da resina Amberlyst 15 Wet ^{a,b}



a: Condição operacional 1: (C_0 : 50 mg dm⁻³; volume da solução: 50 cm³ temperatura: 25,5±2°C; rotação: 250 rpm). b: Condição operacional 2: (C_0 : 100 mg dm⁻³; volume da solução: 50 cm³ temperatura: 25,5±2°C; rotação: 250 rpm).

O estudo da influência do tempo de contato sobre a capacidade de remoção é importante principalmente para a escolha da vazão de alimentação nos experimentos em colunas. A quantidade de íons adsorvidos (q_t) em função do tempo (mg g⁻¹) para a Amberlyst 15 Wet nas concentrações estudadas foi calculada utilizando a Equação 27 e os dados estão apresentados na Tabela 17.

Tabela 17 - Comparação do tempo de saturação da resina com a eficiência de remoção

NH ₄ Cl (mg dm ⁻³)	q_t (mg de NH ₄ ⁺ /g de resina)	Tempo de saturação da resina (min)	Percentual de remoção (%)
50	35,74	30	70%
100	63,30	20	60%

a: Condição experimental: (C_0 : 50 mg dm⁻³; tempo de contato: 20 min; volume da solução: 50 cm³, massa da resina: 0,05g, temperatura: 25,5±0,2°C; rotação: 250 rpm).

3.7.1 Influencia da granulometria da resina na velocidade de troca

As resinas comerciais exibem um espectro grande de distribuição de tamanho de partículas. A taxa de reação de troca (cinética), queda de pressão e expansão hidráulica dependem diretamente da distribuição do tamanho médio de partícula. Partículas com diâmetro médio pequeno favorecem a cinética rápida e maximizam a estabilidade física e osmótica das pérolas de resina (GUSLER, 1993 appud CLARISSE, 2005). Segundo catálogo comercial (ROHM AND HASS, 2010) da resina Amberlyst 15 Wet, macroporosa, a distribuição granulométrica de suas partículas estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 –Distribuição granulométrica da resina Amberlyst 15 Wet

Coeficiente de uniformidade das perólas da resina	$\leq 1,70$
Tamanho médio	0,600 a 0,850 mm
Partículas finas	<0,355 mm: 1,0 % max
Partículas grossas	>1,180 mm: 5,0% max

O coeficiente de uniformidade relaciona-se intimamente à penetração dos íons através dos espaços vazios entre as perólas da resina, tornando efetivo todo o leito durante a percolação. Quanto menor o coeficiente de uniformidade, melhor será a velocidade de troca; pois indica partículas não uniformes e a presença de espaços vazios. O coeficiente de uniformidade das partículas recomendado deve estar entre os valores de 1,4 a 1,6 (CABELLO, 1996). Desta forma, a velocidade de troca desta resina é favorecida, visto que o coeficiente de uniformidade é menor ou igual a 1,70 e o tamanho médio das pérolas está entre 0,600 a 0,850 mm.

3.8 Estudo da Cinética

A cinética é importante porque controla a eficiência do processo. Segundo Gupta (2006) existem diferentes modelos que podem se ajustar a adsorção com relação ao tempo. Para esse estudo foi utilizado o mesmo experimento do tempo de contato. Os parâmetros cinéticos produzidos durante a construção dos gráficos das cinéticas de adsorção estão agrupados e apresentados na Tabela 19.

Tabela 19 - Parâmetros cinéticos, referente à sorção de NH_4^+ pela Amberlyst 15 Wet

Modelos Cinéticos	Coeficientes	NH_4Cl (mg dm^{-3})			
		50		100	
Pseudo primeira-ordem	q_e (exp) (mg g^{-1})	35,74		67,90	
	q_e (teor) (mg g^{-1})	20,27		40,02	
	K_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,0021		0,0014	
	R^2	0,52		0,63	
Pseudo segunda-ordem	q_e (exp) (mg g^{-1})	34,00		67,90	
	q_e (teór) (mg g^{-1})	35,21		68,49	
	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,0121		0,0079	
	h ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,067		0,027	
	R^2	0,99		0,99	
Elovich	q_e (exp) (mg g^{-1})	34,00		67,90	
	q_e (teór) (mg g^{-1})	36,45		68,94	
	α ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	2.994,82		12.979.519,28	
	β ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	0,33		0,29	
	R^2	0,81		0,88	
Weber–Morris difusão intrapartícula	K_{id} ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$)	0,6231		0,7205	
	R^2	1º Estágio	2º Estágio	1º Estágio	2º Estágio
		0,9397	0,9659	0,9868	0,9973
Difusão externa	K_F (cm s^{-1})	$5,66 \times 10^{-8}$		$3,77 \times 10^{-8}$	
	R^2	0,52		0,63	

Legenda:

q_e : Quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio (valor experimental);

q_t : Quantidade de íons adsorvidos no equilíbrio (valor teórico, obtido pela equação);

K_1 e K_2 : Constante de velocidade das respectivas cinéticas ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$),

$$h = \frac{1}{K_2 q_e^2};$$

α : Taxa inicial de adsorção ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1}$); β : Constante de dessorção;

K_{id} : Constante de difusão intrapartícula ($\text{mg.g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$);

K_f : Coeficiente de transferência externa de massa inicial.

3.8.1 Cinética de pseudo-primeira ordem

A resolução da equação da cinética de Pseudo-Primeira Ordem inicia-se em plotar o gráfico $\ln (q_e - q_t) \times t$; porém, o valor de q_e e o valor de k_1 são desconhecidos; então uma sugestão adotada por Oliveira e Franca (2009) e por Ho; Mckay (1999) é a de escolher um valor arbitrário para q_e . Um valor que seja maior ou igual ao valor mais alto obtido para q_t . A linearização e essas estimativas foram feitas para os dados experimentais obtidos, de modo que as estimativas não desviassem mais de 5% dos valores de q_t . Os resultados estão apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Parâmetros de cálculo para o modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem e coeficientes de correlação obtidos

Concentração inicial (C_0) (mg dm^{-3})	Valor adotado de q_e (mg g^{-1})	Valor de q_t (mg g^{-1})	Desvio do valor de q_t (%)	R^2
50	45,89	31,38	46	0,52
100	85,98	63,21	36	0,63

a: Condição experimental: C_{01} :50 mg dm^{-3} e C_{02} :100 mg dm^{-3} ; Volume: 50 cm^3 ; Resina: 0,05g, Temperatura: $25,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$; Rotação: 250 rpm; Tempos de contato: 5, 10, 30, 60, 120 e 200 minutos.

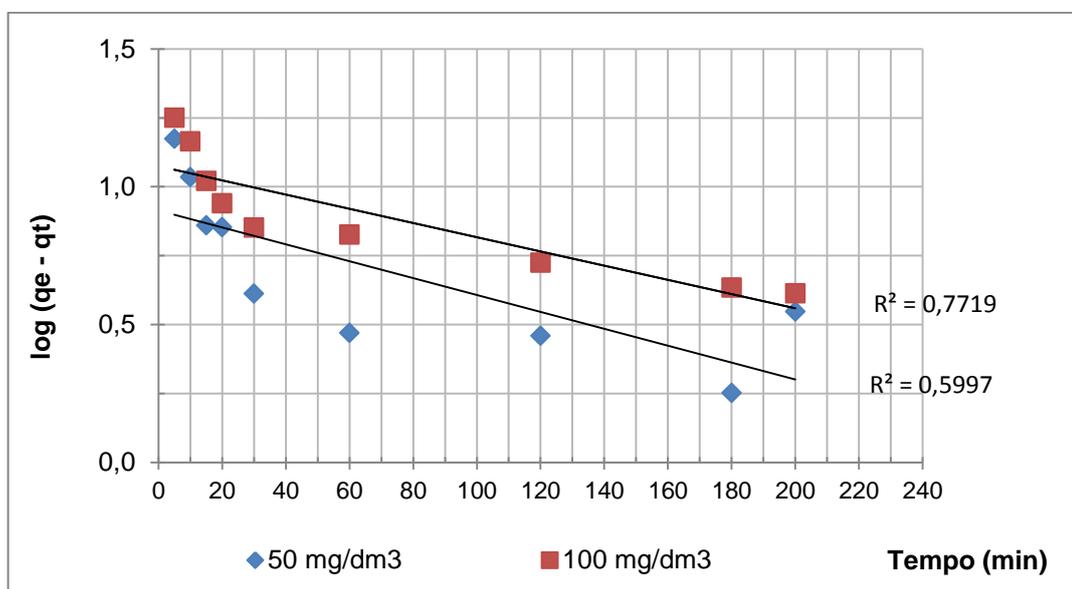
Desta forma, a última leitura dos experimentos de cada concentração, que corresponde a 200 minutos, foi acrescida de 5 % ficando o valor de 45,89 mg g^{-1}

para a solução de 50 mg dm^{-3} e $85,98 \text{ mg g}^{-1}$ para a solução de 100 mg dm^{-3} . O desvio (D) do valor de q_t (teórico), para o tempo de 3 horas, em relação à q_e (exp), foi calculado de acordo com a Equação 28. Em ambas concentrações, o valor experimental apresentou uma diferença de 40% do valor teórico.

$$D = \left| \frac{q_{t(\text{Exp})} - q_{e(\text{teór})}}{q_{t(\text{Exp})}} \right| \quad (28)$$

Na Figura 42 é apresentada a cinética de adsorção de Pseudo-Primeira Ordem linearizada de acordo com a Equação 12. Para a construção do gráfico de $\ln(q_e - q_t)$ em função t, foram utilizados os valores de q_e da Tabela 18.

Figura 42 - Modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem para o processo de adsorção de NH_4^+ para a Resina Amberlyst 15 wet.^{a,b}



a: Condição experimental: C_{01} : 50 mg dm^{-3} e C_{02} : 100 mg dm^{-3} ; Volume: 50 cm^3 ; Resina: $0,05 \text{ g}$, Temperatura: $25,5 \pm 0,2^\circ \text{C}$; Rotação: 250 rpm ; Tempos de contato: 5, 10, 30, 60, 120 e 200 minutos.

O modelo cinético de Pseudo-Primeira Ordem apresenta bons resultados apenas nos instantes iniciais, devido às restrições feitas para a obtenção do modelo. Os coeficientes de correlação (R^2) obtidos apontaram para um mau ajuste do modelo de 1ª ordem para os dados obtidos, pois todos foram bastante distantes da unidade, ainda que os valores de q_e não se distanciassem muito do valor de q_t para o tempo de 3 horas. Dessa forma, descartou-se a possibilidade de uma cinética de 1ª ordem para o processo.

Diversos modelos têm sido propostos para obter a ordem de reação de sistemas que envolvem adsorção. Segundo Ho (2006), a equação de primeira ordem tinha sido empregada até uns anos atrás, porém mais recentemente o modelo de Pseudo-Segunda Ordem tem sido considerado mais apropriado.

3.8.2 Cinética de pseudo-segunda ordem

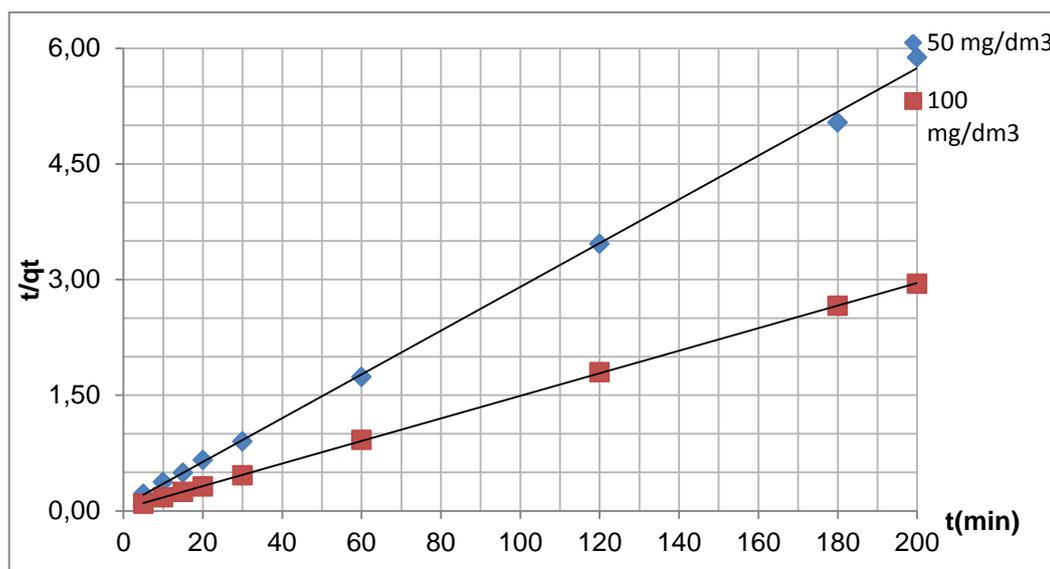
A lei cinética de Pseudo-Segunda Ordem tipo 1 (Equação 15) leva em consideração todas as situações onde o processo de adsorção/dessorção controla a cinética de sorção total, ou seja, a cinética de sorção é determinada por uma reação química entre a resina e o meio e tanto as características da resina quanto as condições do meio determinam a velocidade de reação. Enfim, O processo de adsorção depende da concentração das moléculas de soluto na solução e o número de sítios desocupados na resina, enquanto que o processo de dessorção depende do número de sítios ocupados na resina (HO, 2006).

O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem deve ser destacado sob o ponto de vista prático da sua simplicidade e facilidade de aplicação. A comparação entre a capacidade de sorção determinada nos experimentos cinéticos e aquela obtida da aplicação do modelo é um parâmetro importante para avaliar o ajuste dos dados experimentais e ajudar a identificar qual modelo cinético predomina no sistema considerado (RADHIKA; PALANIVELU, 2006).

A relação entre t/q_t x t fornece uma reta cujo coeficiente angular permite o cálculo de q_e , e, cujo intercepto no eixo das ordenadas fornece a constante de

velocidade k_2 . A Figura 43 apresenta o modelo cinético de adsorção de Pseudo-Segunda Ordem obtidas para o amônio nas concentrações estudadas.

Figura 43 – Modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem Tipo I, para a sorção de NH_4^+ pela Resina Amberlyst15 Wet



a: Condição experimental: C_{01} :50 mg dm⁻³ e C_{02} :100 mg dm⁻³; Volume: 50 cm³; Resina: 0,05g, Temperatura: 25,5±0,2°C; Rotação: 250 rpm; Tempos de contato: 5, 10, 30, 60, 120 e 200 minutos.

O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para o processo de adsorção do NH_4^+ pela resina catiônica Amberlyst 15 wet, macroporosa, nas concentrações de 50 mg dm⁻³ apresentou um bom ajuste, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99 e em relação aos valores q_e experimental e q_e teórico apresentaram valores semelhantes, em todas as concentrações estudadas. O que indica que a sorção do íon amônio pela Resina Amberlyst 15 wet depende tanto das características da resina quanto das características da solução. Desta forma, para que ocorra a eficiência na remoção, é necessária a presença do grupamento sulfônico, caracterizando a resina com comportamento semelhante à de um ácido forte. Fica também evidenciada a importância do cátion de troca ser o hidrogênio, como também a concentração da solução um parâmetro importante.

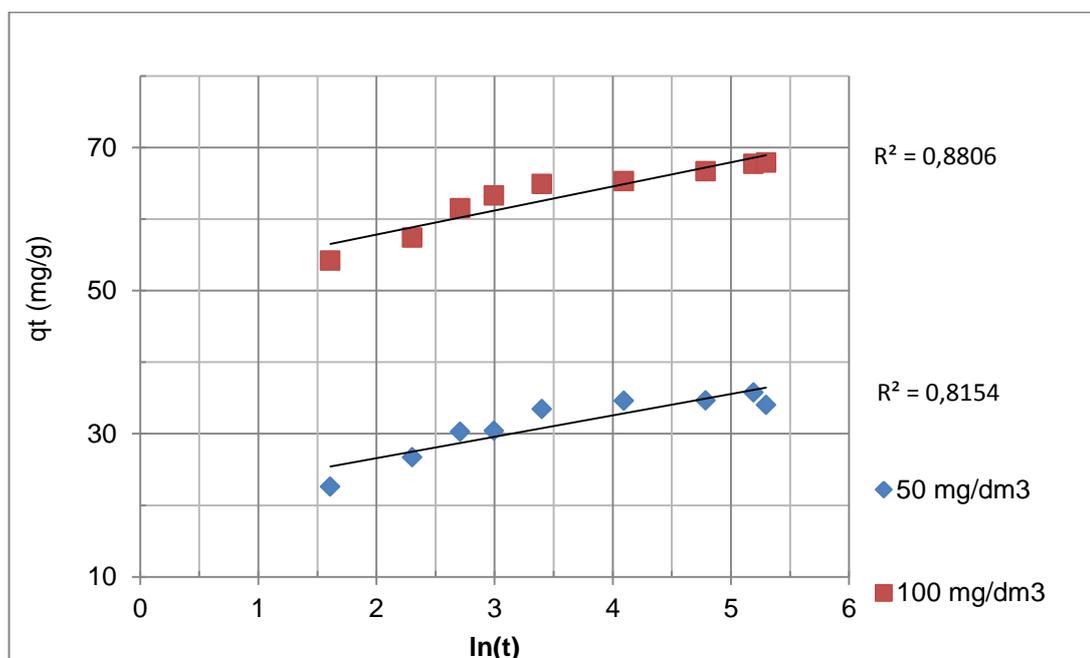
3.8.3 Cinética de Elovich

O modelo Elovich foi projetado para descrever a cinética de quimissorção em superfícies sólidas, ou seja, existe um alto grau de interação entre as moléculas e a superfície do sólido.

As entalpias de quimissorção são da ordem de aproximadamente 10 a 100 Kcal mol⁻¹ e, portanto, da mesma ordem das ligações químicas. A quimissorção é irreversível, ao contrário da fisissorção, e ocorre em temperaturas bem superiores às de condensação dos gases e, por ser uma interação específica entre o gás e o sólido forma uma só camada (DOĞAN et al., 2004).

A Figura 44 ilustra o modelo cinético de Elovich nas condições estudadas e segundo o coeficiente de determinação ($R^2 < 0,99$) não ocorre o processo de quimissorção no sistema deste estudo.

Figura 44 - Modelo cinético de Elovich para o processo de adsorção de NH₄⁺ utilizando a resina Amberlyst 15 Wet ^{a,b}



a: Condição experimental: C₀₁: 50 mg dm⁻³ e C₀₂:100 mg dm⁻³; Volume: 50 cm³; Resina: 0,05g, Temperatura: 25,5±0,2°C; Rotação: 250 rpm; Tempos de contato: 5, 10, 30, 60, 120 e 200 minutos.

3.8.4 Estudo da difusão do íon amônio na resina

No processo de troca iônica, a transferência de íons também é controlada através de uma difusão da camada limite (transferência de massa externa) ou difusão intrapartícula (transferência de massa através dos poros).

Esta Tese foi baseada na resistência provocada pela película de fluido que envolve a superfície do adsorvente que é reduzida com o aumento do tempo de contato, logo, ocorrerá um aumento na mobilidade do soluto durante a adsorção. A adsorção do soluto pelos sítios ativos do adsorvente pode ser governado pela taxa de transferência de massa na fase líquida ou pela taxa de transferência de massa intrapartícula. Adsorventes (resinas) porosos contêm sítios ativos localizados no interior dos poros e os adsorbatos (NH_4^+) devem difundir pelos poros até atingir o sítio ativo, onde ocorrerá a adsorção (DOĞAN et al., 2004).

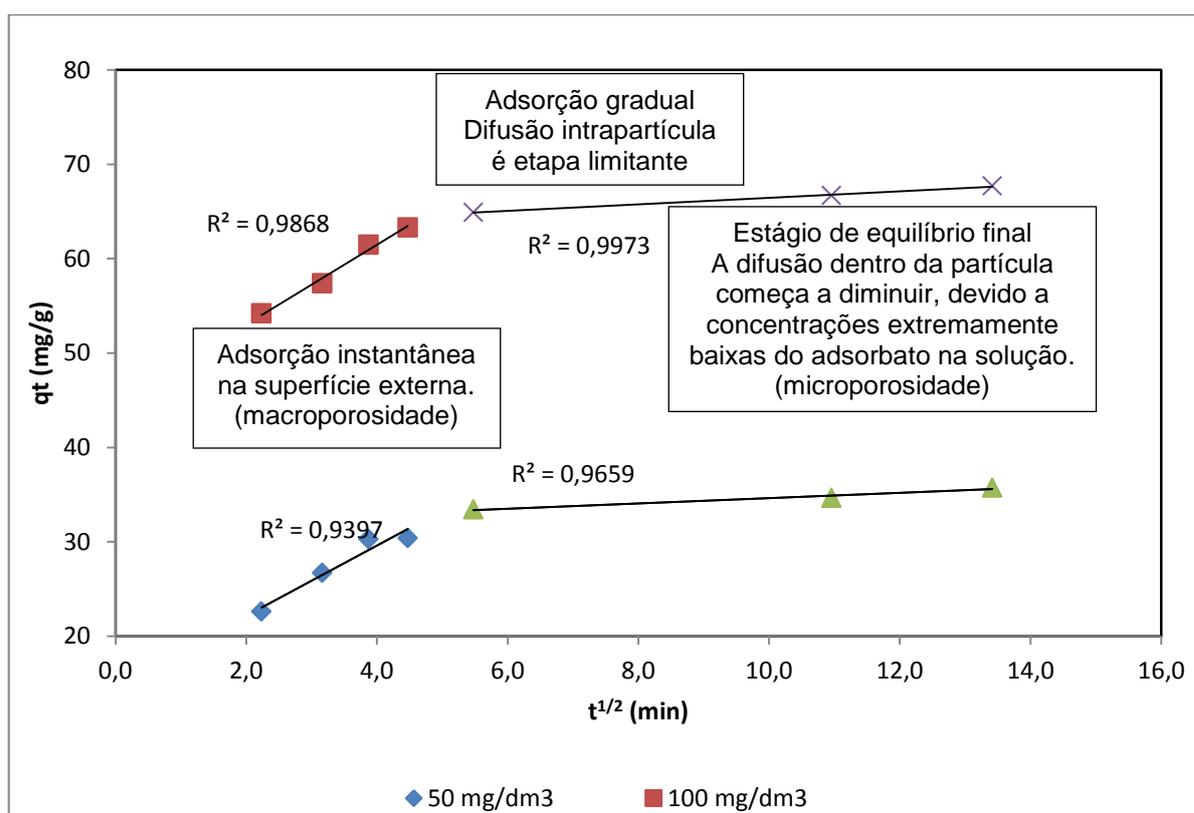
3.8.4.1 Difusão intrapartícula

O modelo de difusão intrapartícula é um processo no qual o adsorbato é transportado da solução em contato com o adsorvente para os poros no interior da superfície. O mecanismo do processo de adsorção definitivo pode não ser obtido pelos modelos cinéticos descritos e, portanto, o modelo da difusão intrapartícula deve ser avaliado. A possibilidade da resistência da difusão intra-partícula afetar a cinética do processo é geralmente avaliado pelo modelo de difusão intra-partícula (DEMIR et al., 2008 appud CARDOSO, 2010).

As cinéticas de difusão intrapartícula obtidas mostraram que a adsorção acontece em três estágios como apresentado na Figura 45 e mostra que a difusão intrapartícula não foi a etapa controladora do processo de adsorção porque a reta obtida não passou na origem e, segundo esse modelo, isso significa que a velocidade do processo de sorção não é limitada pelo processo de difusão intrapartícula. O primeiro estágio, para este caso, é completado em aproximadamente 5 minutos, que é associado à difusão do amônio pelos

macroporos. O segundo estágio, no mesmo caso demonstrado, é uma relação linear e esta associado a a difusão dos amônio pelos microporos da resina. O terceiro estágio é um processo lento devido ao baixo gradiente de concentração.

Figura 45 - Modelo cinético Intrapartícula para o processo de adsorção de NH_4^+ utilizando a resina Amberlyst 15 Wet^{a,b}



a: Condição experimental: C_{01} :50 mg dm⁻³ e C_{02} :100 mg dm⁻³; Volume: 50 cm³; Resina: 0,05g, Temperatura: 25,5±0,2°C; Rotação: 250 rpm; Tempos de contato: 5, 10, 30, 60, 120 e 200 minutos.

Em seu trabalho, DIZGE e colaboradores (Dizge et al., 2009) observaram que o gráfico obtido quando da aplicação do modelo de difusão intrapartícula Web-Morris, $q_t \times t^{1/2}$, resultou em duas linhas retas, que foram relacionadas com a ocorrência do processo de sorção em dois estágios, o primeiro relacionado a macroporisade e o segundo relacionado a microporosidade. Porém, o modelo de difusão intrapartícula assume que a adsorção é controlada por três estágios:

1. Estágio linear que começa com uma rápida difusão na superfície externa da partícula;

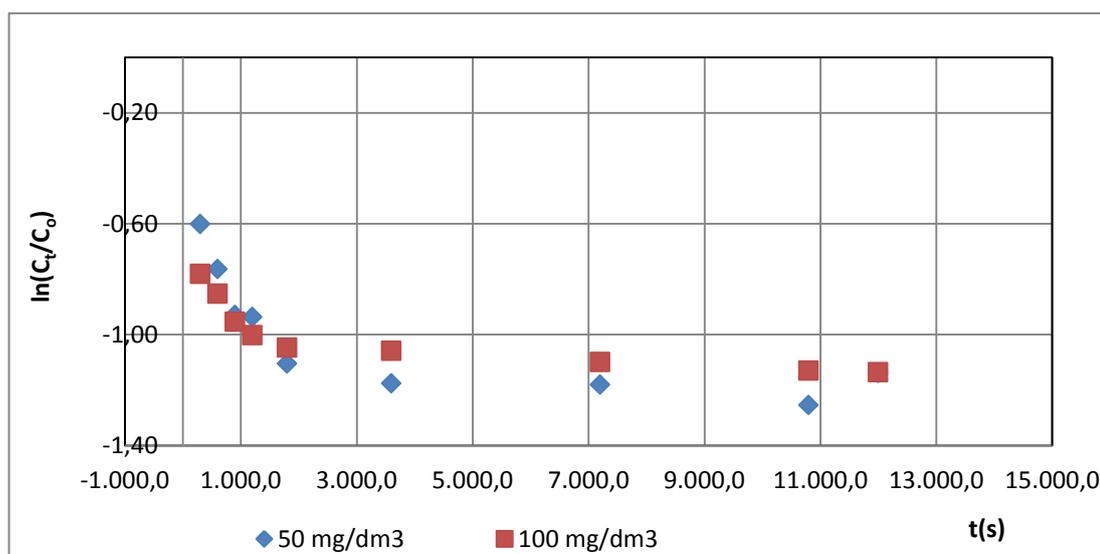
2. Estágio linear que começa com um estágio de adsorção gradual, onde a difusão intrapartícula é a taxa limitante;

3. Estágio final que começa no equilíbrio final onde a difusão intrapartícula começa a decair devido à baixa concentração de soluto na solução bem como uma menor disponibilidade de sítios para adsorção.

3.8.4.2 Difusão Externa

O comportamento das partículas da resina não poder ser analisado apenas em relação ao que se passa no seu interior, é importante incluir a influência do filme que se desenvolve em torno das partículas. A Figura 46 ilustra o modelo cinético de difusão externa. O mau ajuste apresentado pelo coeficiente de determinação indica que este tipo de mecanismo não é importante na sorção dos íons amônio pela Resina Amberlyst 15 Wet.

Figura 46 - Modelo cinético de difusão externa para o processo de adsorção de NH_4^+ utilizando a Resina Amberlyst 15 Wet



a: Condição experimental: C_{01} :50 mg dm⁻³ e C_{02} :100 mg dm⁻³; Volume: 50 cm³; Resina: 0,05g, Temperatura: 25,5±0,2°C; Rotação: 250 rpm; Tempos de contato: 5, 10, 30, 60, 120 e 200 minutos.

3.8.4.3 Comentários gerais

Na Tabela 20 foi apresentado um confronto entre os parâmetros dos modelos cinéticos para uma análise do ajuste da reta entre os modelos testados. Percebe-se que o modelo Pseudo-Segunda Ordem obteve um melhor ajuste, apresentando um $R^2 \geq 0,99$ em todas as concentrações estudadas, além de a diferença entre o q (experimental) e o q (téorico) apresentar uma menor variação entre os modelos.

Também é possível concluir que a adsorção é mais rápida quanto maior for a constante da velocidade de adsorção. As constantes de velocidade, K_1 e k_2 diminuíram à medida que a concentração aumentou, indicando que a concentração de 50 mg dm^{-3} de NH_4Cl em contato com $0,05 \text{ g}$ da resina Amberlyst 15 Wet é a proporção estequiométrica mais conveniente para a eficiência do processo, evidenciando que a taxa de adsorção é dependente da concentração do íon em solução versus a quantidade de resina.

Outro parâmetro em que é necessário realizar uma análise, é a taxa inicial de adsorção, h , observando-se que na concentração de 50 mg dm^{-3} obteve uma taxa de adsorção bem maior ($0,067 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$) do que a solução de 100 mg dm^{-3} , onde alcançou um resultado inicial de $0,027 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$.

A cinética de Elovich que indica a quimissorção, apresenta um coeficiente de determinação em torno de $0,8$ em ambas concentrações, indicando que pode haver sim alguma interação química. A taxa de dessorção (β) apresenta um valor de $0,33 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ na concentração de 50 mg dm^{-3} e um valor de $0,29 \text{ mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}$ para a concentração de 100 mg dm^{-3} mostrando que a concentração influencia na eficiência de dessorção.

Houve um ligeiro aumento dos valores das taxas de difusão intrapartícula de $0,6231$ a $0,7205 \text{ mg/ g min}^{1/2}$ com o aumento das concentrações iniciais de 50 a 100 mg dm^{-3} . Este comportamento da difusividade dependente da concentração concorda com trabalhos da literatura e demonstra que em soluções mais concentradas a difusão intrapartícula ocorre mais intensamente (DIZGE et al., 2008; ASFOUR et. al., 1985). Quanto ao coeficiente de determinação das retas ficaram em torno de $0,9$ valores próximos a unidade, tanto no primeiro estágio quanto no segundo estágio indicando que a difusão intrapartícula está envolvida no processo nos dois estágios da difusão (DIZGE et al., 2009; HUBICKI; WOLOWICZ, 2009).

Os valores dos parâmetros da difusão externa, segundo Nevskaja et al. (1999), através da linearidade do gráfico de $\ln(C_t/C_0) \times t$ indica se existe uma resistência externa à transferência de massa. O gráfico de $\ln(C_t/C_0) \times t$ não é linear pois seu coeficiente de determinação em ambas concentrações ficaram muito abaixo da unidade (0,52 e 0,63). Desta forma, conclui-se que não existe resistência externa à transferência de massa, mesmo porque o valor de K_f que indica o coeficiente de transferência externa de massa inicial foram valores muito baixo em ambas concentrações ($5,66 \times 10^{-8}$ e $3,77 \times 10^{-8} \text{ cm s}^{-1}$) assinalando que em concentrações mais elevadas a resistência externa aumenta a transferência de massa. Observando que o sistema foi agitado para impedir este fenômeno.

3.9 Influência da Taxa de Fluxo Volumétrico da Coluna

Para realizar este experimento, que descrito no item 2.3.7, foi adicionado perólas de vidro e lã de vidro nas extremidades da coluna e 20 g da resina seca. Em seguida, a coluna foi alimentada, com fluxo ascendente, por uma bomba peristáltica, na vazão de $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para a solução de 2.500 mg dm^{-3} e na vazão de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ para a solução padrão de 1.500 mg dm^{-3} . Após a solução de NH_4Cl ser percolada era recolhida em uma proveta de 100 cm^3 . E, apenas 25 cm^3 do percolado recolhido e levado para o eletrodo de íon seletivo para amônio. As leituras foram realizadas em duplicatas. As leituras eram realizadas até a saturação da resina.

A curva de ruptura permite inferir a respeito da capacidade máxima de remoção da resina em função da concentração de íons percolados e da taxa de vazão de alimentação da coluna.

A curva de ruptura ou de efluência representa o movimento progressivo da zona de transferência de massa no leito. O ponto de ruptura (TBP) é definido arbitrariamente e geralmente é considerado quando a concentração final do eluído alcança 5% da concentração inicial. Já o ponto de saturação do leito é adotado como $C/C_0 = 0,8$, sendo C_0 a concentração inicial da solução. Segundo Sarioglu (2005), o tempo requerido para que uma coluna atinja a saturação, aumenta á medida que a taxa de fluxo volumétrico diminui, por se propiciar um maior tempo de

contato do efluente com o adsorvente. Os resultados apresentados na Tabela 21 permitiu construir a curva de ruptura (Figura 47) a partir das Equações 25 e 26.

Tabela 21 – Dados obtidos através da curva de ruptura

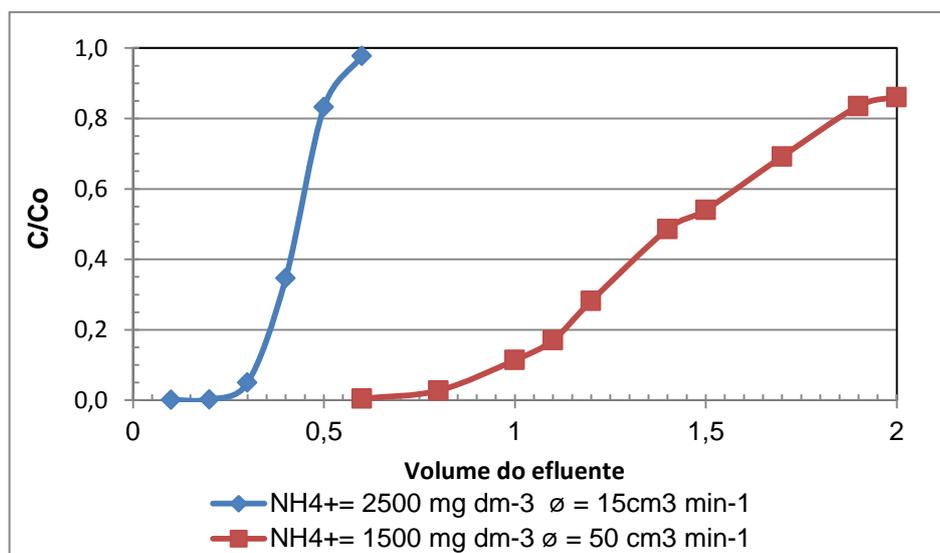
C_0 (mg dm ⁻³)	ϕ (cm ³ min ⁻¹)	T_{RP} (min)	T_E (min)	q_{total} (mg g ⁻¹)
1.500 ±0,08	50 ±0,33	10	20	226,43
2.500 ±0,08	15 ±0,33	17	39	105,85

T_{RP} - Tempo de Ruptura, quando $C_f=5\%C_0$

T_E - Tempo de Exaustão ou de Saturação do leito, quando $C_f/C_0 = 0,8$

ϕ - Fluxo Volumétrico

Figura 47 – Curva de ruptura da resina catiônica, tipo macroporosa, Amberlyst 15 Wet para a remoção de íon amônio



Através da curva de ruptura, construída com os dados obtidos através do experimento descrito no item 2.4.8 foi possível perceber a influência do fluxo de alimentação, pois ao trabalhar com uma concentração maior e uma vazão menor conseguiu prolongar o tempo de saturação da coluna ($T_E=39$ min) e ainda sim, obter uma remoção de 105 mg de NH_4^+ por grama de resina, retardando o tempo de saturação. É possível observar também que a concentração inicial também é fator importante, porque a solução de 1.500 mg dm⁻³ obteve uma remoção em torno de

226 mg de NH_4^+ por grama de resina, mesmo trabalhando com uma vazão maior. Este dado é de extrema importância prática porque permite saber qual o limite de saturação da coluna. Dessa forma, para 20 g de resina a solução de 1500 mg dm^{-3} e uma vazão de $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ teve uma eficiência de remoção maior quando se comparada com a coluna que trabalhou com uma solução inicial de 2500 mg dm^{-3} e uma vazão menor de $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Percebe-se claramente a importância da concentração inicial para a eficiência de remoção.

Os resultados apontaram que o ponto de saturação da resina Amberlist 15 Wet para o íon amônio ocorreu com a passagem de 300 cm^3 de solução de NH_4Cl com uma concentração inicial de 2.500 mg dm^{-3} eluídos pela coluna a um fluxo volumétrico de $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. E utilizando uma vazão maior ($50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e uma solução de NH_4Cl mais diluída (1500 mg dm^{-3}) a coluna saturou com a passagem de 1700 cm^3 de solução de NH_4Cl , utilizando um volume bem maior para alcançar a saturação e uma eficiência de remoção também maior. Com isso, percebe-se a importância da concentração inicial e o trabalho em baixas vazões na remoção do íon amônio. E, através destes dados também foi possível calcular a Capacidade de trabalho de troca iônica (Cr), obtendo-se um valor de $84,20 \text{ g cm}^{-3}$ e para a Capacidade total de troca iônica $33,68 \text{ g cm}^{-3}$. Esses valores confirmaram que a Resina Amberlyst15 Wet é eficiente na remoção de íons amônio.

3.10 Estudos Preliminares de Dessorção do Íon Amônio

Após saturar a coluna, com uma solução padrão de 1.500 mg dm^{-3} de NH_4Cl , a coluna foi regenerada por 30 minutos com ácido sulfúrico e em seguida realizou-se leitura no eletrodo de íon seletivo para saber o teor de amônia desorvido. Realizando-se 4 ciclos de adsorção e desorção. E, com os resultados apresentados na Tabela 22 foi possível concluir que ocorre uma ligeira diminuição na eficiência de remoção da resina logo após o primeiro ciclo de regeneração.

A percolação do ácido sulfúrico através da coluna contendo os íons amônio adsorvidos permitiu recuperar em até 35% íon amônio, no último ciclo de desorção realizado, obtendo-se uma solução de sulfato de amônio.

Tabela 22 - Remoção percentual de NH_4^+ pela Resina Amberlyst15 wet em quatro ciclos de adsorção/dessorção

Ciclo	% de Adsorção	% de Dessorção
1º	80	90
2º	74	70
3º	62	50
4º	59	35

3.11 Minimização das Emissões de NH_3 utilizando resinas poliméricas

A coleta do lixiviado (Figura 48) realizada no período de 03/2010 a 05/2013 na lagoa de equalização do Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho (AMJG) utilizou garrafas PET de cor branca, devidamente lavadas com detergente neutro e água deionizada e acondicionadas no freezer para caracterização do lixiviado e posterior evaporação e tratamento com a resina.

Figura 48 – Lagoa de equalização do lixiviado do Aterro Metropolitano de Jardim Gramacho – Coleta de lixiviado



3.11.1 Caracterização do lixiviado do AMJG

A literatura científica apresenta este lixiviado com uma composição que caracteriza a fase de estabilização da matéria orgânica (metanogênica) e alta concentração da amônia, concentração em torno de 1.000 a 2.000 mg dm⁻³; enfatizando que esses valores podem variar em função da precipitação, da temperatura, dentre outros fatores (GIORDANO et. al, 2011; FERREIRA et al, 2001).

Bahé, 2008 caracterizou este lixiviado quanto ao teor de sólidos. A concentração de sólidos suspensos totais era de 51 mg dm⁻³ e a concentração de sólidos dissolvidos totais 12.000 mg dm⁻³, confirmando que o lixiviado é caracterizado por sólidos dissolvidos. A concentração de cloretos foi investigada, encontrando um valor médio de 4.374 mg dm⁻³.

Outro parâmetro pesquisado por Bahé, 2008, foi a alcalinidade, geralmente muito alta, em média de 10.860 mg dm⁻³. A alcalinidade é a capacidade de resistir as variações de pH e seus principais constituintes são os bicarbonatos (HCO⁻³), carbonatos (CO₃²⁻) e hidróxidos (OH⁻), estando distribuídos em função do pH: pH > 9,4 indica a presença de hidróxidos e carbonatos; pH entre 8,3 e 9,4, presença de carbonatos e bicarbonatos; e pH entre 4,4 e 8,3, presença apenas de bicarbonato. No caso do lixiviado de Gramacho, esse estudo apontou para o valor médio do pH em torno de 8,5, indicando a presença de carbonatos e bicarbonatos.

Bahé, 2008 também pesquisou a presença da amônia no lixiviado do AMJG e o valor médio encontrado foi de 2.153 mg dm⁻³.

Como o objeto desta pesquisa, é a remoção da amônia/ amônio presente nos vapores do lixiviado evaporado e, como pesquisas recentes, Bahé, 2008 e Vignoli, 2007, caracterizaram esses vapores e mostraram que sua composição principal é amônia, e que, os outros constituintes como sólidos, DQO, DBO e Cloretos contidos no lixiviado bruto ficaram retidos no resíduo; esta pesquisa teve a preocupação de caracterizar o lixiviado bruto quanto o pH e quanto a concentração de amônia.

Para a análise da amônia foi utilizado o eletrodo seletivo de íon amônio (Figura 49). A faixa de leitura deste instrumento vai de 0,05 mg dm⁻³ até 14.000 mg dm⁻³, então, procurou-se calibrar o instrumento para realizar as leituras sem precisar fazer diluições, utilizando soda cáustica para elevar o pH acima de 11, de acordo com o método descrito no item 3.1.

Figura 49 – Quantificação do amônio presente no lixiviado antes da evaporação, utilizando um eletrodo de íon seletivo para amônia^a



^aModelo: HACH – Model 51927-00

Nesta tese, as amostras de lixiviado coletadas foram caracterizadas antes de serem evaporadas e apresentaram uma concentração média de 1.567 mg dm^{-3} em relação ao íon amônio (Tabela 23), com desvio padrão em torno de $\pm 22,75 \text{ mg dm}^{-3}$ e intervalo de confiança segundo a distribuição de t-student de $\pm 28,25$.

O pH também foi pesquisado encontrando um valor médio de 8,8. Desta forma, o lixiviado deste aterro mesmo sem receber mais resíduos, continua com uma concentração elevada de amônia.

Tabela 23 – Caracterização do lixiviado bruto do aterro metropolitano de Jardim Gramacho no período de 2009 a 2012 quanto a concentração de amônio

$\text{NH}_4^+ \text{ mg dm}^{-3}$	Estatística	
1.567,00	MD	1.567,00
1.585,00	DP	22,75
1.563,00	NC	0,05
1.607,00	IC	$\pm 28,25$

3.11.2 Evaporação do lixiviado

A evaporação do lixiviado foi conduzida em capela para evitar a contaminação do ambiente com os vapores de amônia sendo o recolhimento do condensado em regime de refrigeração para evitar perdas de amônia por volatilização. Um volume de 500 cm³ do lixiviado na temperatura ambiente (25°C) foi filtrado com peneira e transferido para um balão de fundo redondo contendo perólas de vidro e acoplado a uma coluna de retificação, que por sua vez estava acoplada ao dedo frio.

As evaporações do lixiviado apresentaram algumas dificuldades, como espuma (Figura 50), refluxo e evaporação em saltos, que foram controladas com o ajuste da temperatura.

Figura 50 – Espuma produzida durante a evaporação do lixiviado do AMJG



Este processo de tratamento do lixiviado apresenta algumas vantagens, como redução da carga orgânica; em torno de 97%, diminuição dos sólidos e visualmente da cor (Figura 51); porém, como desvantagem pode-se listar a liberação de amônia durante a evaporação.

Figura 51 – Cor quase transparente do condensado do lixiviado evaporado



3.11.3 Caracterização do condensado

A primeira etapa dos experimentos de evaporação foi realizada em 4 bateladas, sendo desprezados os primeiros 20 cm^3 dos vapores condensados, com o objetivo de se evitar possíveis arrastes. Em seguida, quatro alíquotas de 100 cm^3 eram recolhidas para caracterização em eletrodo de íon seletivo para amônio

Os dados da Tabela 24 apresentam o comportamento da liberação da amônia, confirmando que a amônia é liberada logo após o início da fervura do lixiviado, onde cerca de 75% da amônia é liberada nos primeiros 25 minutos do início da ebulição.

Tabela 24 – Concentração do íon amônio no condensado dos vapores condensados, desprezando 20 cm³ iniciais

Evaporações	NH ₄ ⁺ (mg dm ⁻³)				
	Alíquotas				Total emitido
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	
1 ^a	1.120,40	149,90	68,30	-	1.338,60
2 ^a	1.722,00	15,80	4,90	5,00	1.747,70
3 ^a	374,40	578,00	267,50	68,20	1.288,10
4 ^a	850,90	95,80	35,30	19,30	1.001,30
5 ^a	452,40	77,60	45,70	29,50	605,20
Média	815	249	114	323	1.134,40
% emitido de NH ₄ ⁺ na evaporação	75%	13%	8%	5%	100%

Concentração de NH₄⁺ no lixiviado bruto: 1.336,3 mg dm⁻³, pH = 9,0

A Tabela 25 apresenta a estatística descritiva dos resultados do experimento que não desprezou os 20 cm³ iniciais do condensado. O valor médio encontrado na 1^a alíquota foi 5.283 mg dm⁻³, um valor muito acima do emitido ao desprezar os 20 cm³. Esses resultados corroboram com os apresentados por Vignoli, 2007.

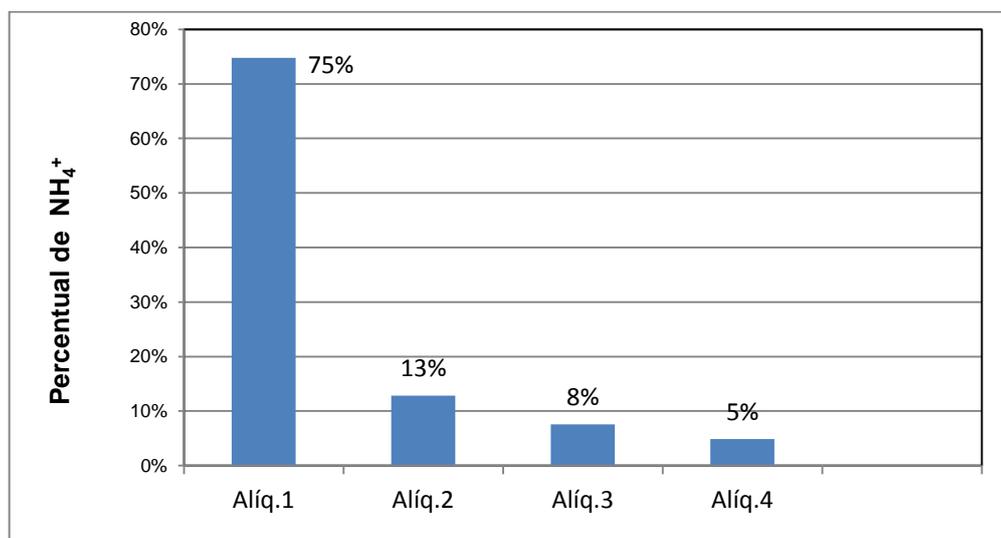
Tabela 25 – Estatística descritiva das alíquotas durante a evaporação

Estatística Descritiva	Alíquotas NH ₄ ⁺ (mg dm ⁻³)				Total evaporado NH ₄ ⁺ (mg dm ⁻³)
	1 ^a	2 ^a	3 ^a	4 ^a	
Média	5.283,51	638,66	7,77	12,79	5.942,73
Desvio Padrão	1.147,04	1.107,28	20,52	6,65	2.281,49
Valor Máximo	6.361,00	2.299,55	74,90	17,12	8.752,57
Valor Mínimo	3.664,50	77,85	31,65	5,13	3.779,13

Concentração de NH₄⁺ no lixiviado bruto: 1.588 mg dm⁻³

A Figura 52 ilustra o decaimento das emissões de amônia a partir da 2ª alíquota e percebe-se que os maiores teores de amônia estão no início da evaporação, o que nos leva a supor que os primeiros 20 cm³ de alíquota desprezados podem conter uma quantidade de amônia relevante e que para tanto não devam ser desprezados.

Figura 52 - Decaimento das emissões de amônia durante a evaporação



3.12 Avaliação da Recuperação do NH_4^+ através da Amberlyst 15 Wet

Através dos experimentos realizados com a solução padrão de NH_4Cl foi possível observar eficiência de remoção do amônio. Agora os testes serão realizados utilizando a técnica de evaporação de lixiviado. Para isso foi evaporado 500 cm³ do lixiviado e recolhido 300 cm³ dos vapores condensados, em seguida, esse condensado percolou a coluna contendo a Resina e o percolado foi analisado no eletrodo de íon seletivo de amônio para saber o teor de amônio remanescente.

A coluna contendo 10 g da resina foi preparada de acordo com o item 2.3.7. Em seguida, a coluna foi alimentada, com fluxo ascendente, por uma bomba peristáltica, na vazão de 50 cm³ min⁻¹ com o condensado contendo inicialmente

1.350 mg dm⁻³ de NH₄⁺. Após o condensado percolar a coluna foi recolhido em uma proveta de 10 cm³. E, apenas 25 cm³ do percolado recolhido foi levado para o eletrodo de íon seletivo para amônio. As leituras foram realizadas em duplicatas. As leituras foram realizadas até a saturação da resina. Obteve-se uma remoção em torno de 80% de íon amônio dos 300 cm³ tratados.

A coluna em seguida foi regenerada com 250 cm³ de ácido sulfúrico 2 % v/v obtendo-se uma solução com concentração de 535 mg dm⁻³ de sulfato de amônio ou seja uma recuperação de 70%.

CONCLUSÃO

1. Nesta pesquisa foi avaliada a capacidade de adsorção do íon amônio utilizando uma solução padrão em diversas concentrações das seguintes resinas poliméricas: DowexMAC-3 (catiônica, fracamente ácida, ácido carboxílico, cátion de troca H^+ , estrutura macroporosa); LewatitVPOC 1800 (catiônica, fortemente ácida, sulfônica, cátion de troca Na^+ , estrutura gel); Amberlyst15 Wet (catiônica, fortemente ácida, sulfônica, cátion de troca H^+ , estrutura macroreticulada) e a PuroliteMN 250 (sem grupo funcional e cátion de troca e estrutura macroporosa).
2. As resinas Amberlyst 15 Wet e Lewatit VP OC 1800 foram as resinas que apresentaram eficiência de remoção em torno de 40% mesmo para soluções com concentração acima de 1000 mg dm^{-3} de amônia. Apesar da pouca diferença da capacidade de remoção entre as resinas Amberlyst 15 Wet e Lewatit VP OC 1800, quando ambas foram submetidas a concentrações elevadas (5000 mg dm^{-3} de amônia) ficou evidente a eficiência da Amberlyst 15 Wet.
3. Conclui-se que como a Lewatit VP OC 1800, resina sódica e microporosa, mesmo na forma hidrogêniônica continuou com uma eficiência de remoção melhor do que a Amberlyst 15 Wet, e que o motivo principal da eficiência da Amberlyst 15 Wet na remoção do íon amônio está na sua estrutura macroporosa.
4. O grau de inchamento, causado pelo inchamento da água foi de 35% para a Amberlyst 15 Wet e de 50% para a Lewatit VP OV.
5. O FTIR demonstrou através do comprimento de onda e do estiramento das ligações a presença do grupamento sulfônico responsável pela característica ácido forte. No FTIR da resina Lewatit VP OC 1800 modificada de $[Na^+]$ para $[H^+]$ percebe-se uma pequena diferença no comprimento de onda das ligações SO_2 caracterizando a modificação da resina.

6. A isoterma de Freundlich descreve o tipo de mecanismo realizado pela Resina Amberlyst15 Wet na adsorção do íon amônio, mostrando que a adsorção acontece em multicamadas.
7. O modelo cinético de Pseudo-Segunda Ordem para o processo de adsorção do NH_4^+ pela resina catiônica Amberlyst 15 Wet, nas concentrações de 50, 100 e 200 mg dm^{-3} apresentou um bom ajuste, com coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,99 e em relação aos valores qe experimental e qe teórico apresentaram valores semelhantes, em todas as concentrações estudadas. O que indica que a sorção do íon amônio pela Resina Amberlyst15 wet depende tanto das características da resina quanto das características da solução (concentração, tempo de contato) e característica da resina (quantidade, tipo de estrutura) e, portanto, está de acordo com o modelo cinético de segunda ordem.
8. A concentração inicial nos trabalhos com coluna ficou evidenciada em detrimento da vazão. Ao trabalhar com uma solução mais concentrada, numa vazão mais baixa (2500 mg dm^{-3} ; $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) e com uma solução menos concentrada e numa vazão maior (1500 mg dm^{-3} ; $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$), a segunda opção obteve uma eficiência maior, além de que a coluna levou mais tempo para saturar.
9. Para a capacidade de trabalho de troca iônica (Cr), obteve-se $84,20 \text{ g dm}^{-3}$ e para a Capacidade total de troca iônica $33,68 \text{ g dm}^{-3}$. Esses valores confirmaram que a Resina Amberlyst 15 Wet foi eficiente na remoção de íons amônio.
10. A capacidade de remoção da Resina Amberlyst15 Wet após quatro ciclos de adsorção-dessorção foi avaliada utilizando solução aquosa de H_2SO_4 como solução regenerante da resina. A partir dos resultados apresentados foi possível concluir que ocorre diminuição na eficiência de remoção da resina logo após o primeiro ciclo de regeneração. Com um percentual médio de remoção de cerca de 60% a partir do 3º ciclo de adsorção/dessorção.
11. O lixiviado de Gramacho no período de 03/2010 a 05/2013 apresentou uma concentração média de 1.600 mg dm^{-3} de amônia ou de nitrogênio amoniacal.

12. Durante a evaporação do lixiviado percebeu que a liberação da amônia em torno de 90%, nos primeiros 15 minutos após o lixiviado atingir a temperatura de 100°C.
13. Um volume de 500 cm³ de lixiviados foram evaporados em laboratório emitindo cerca de 300 cm³ de vapor, os quais foram condensados. Esses vapores continham 1.350 mg dm⁻³ de amônia que seriam emitidos para o ambiente sem tratamento.
14. Após a percolação desses vapores, por uma coluna contendo 10 g da resina de troca iônica Amberlyst 15 Wet, macroporosa, sulfônica, obteve-se uma retenção de 80% do íon amônio na resina, sendo liberado apenas 20% para o ambiente
15. Este amônio adsorvido na resina pôde ser recuperado através de 250 cm³ de ácido sulfúrico, obtendo-se uma solução final de 535 mg dm⁻³ de sulfato de amônio.

SUGESTÕES

1. Estudar outros tipos de resinas macroporosas contendo grupamento sulfônico e porosidade diferente.
2. Estudar a influência da vazão e da concentração no trabalho em colunas.
3. Otimizar os ensaios em colunas através do estudo contínuo por uma estação piloto de colunas de adsorção.
4. Avaliar a regeneração da resina utilizando HCl.
5. Verificar as substâncias residuais dos vapores do condensado após coluna
6. Verificar a pureza do sulfato de amônio após regeneração da coluna
7. Verificar a aplicação do sulfato de amônio para uso comercial.
8. Realizar avaliação econômica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADACHI, A.; IKEDA, C.; TAKAGI, S.; FUKAO, N.; YOSHIE, E.; OKANO, T. Efficiency of rice bran for removal of organochlorine compounds and benzene from industrial wastewater. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.49, p.1309-1314, 2001.
- AGUIAR, M. R. M. P.; NOVAES, A.C. Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos. *Química Nova*, v.25, n. 6, p.1145 -1154, 2002.
- AKSU, Z.; TATH, A. Í., TUNÇ, Ô. A comparative adsorption/biosorption of acid blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters. *Chem. Eng. Journal*, v.142, p.23-39, 2008.
- AKSU, Z.; TEZER, S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black by rhizopus arrhizus in a batch system: Effect of temperature. *Process Biochemistry*, v. 36, p. 431- 439, 2000.
- AL-DEGS, Y.; EL-BARGHOUTHI, M.; ISSA, A.; KHRAISHEH, M.; WALKER, G. Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies. *Water Research*, v.40, p.2645-2658, 2006.
- ALI, H. B.; HENTATI, S. B.; AL-DEY AB, S. S.; RZAIGUI, M. R.; FAROUKD, M. M. The influence of the chemical structures of chitosan and acid dye on the adsorption process. *E-Journal Of Chemistry*. 9(4), 2415-2423, 2012.
- ALLEN, S.J.; MCKAY, G.; PORTER, J. F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 280, issue 2, p. 322-333, 2004.
- ALVES, R. W. *Extração de corantes de urucum por processos adsorptivos utilizando argilas comerciais e coloidal gas aphrons*. 2005. 173 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION; AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION; WSTER ENVIRONMENT FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Washington: APHA; AWWA; WPa, ERICAN Public Heath Association, 20rd, 1998.
- AMUDA, O. S.; GIWA, A. A.; BELLO, I. A. Removal of heavy metal from industrial wastewater using modified activated coconut shell carbon. *Biochemical Engineering Journal*, issue 2, p.174-181, 2007.
- ANDREOLI, C. V. (Coord.). *Resíduos sólidos do saneamento: processamento, reciclagem e disposição final*. Rio de Janeiro: Abes, 2001. Projeto PROSAB.

- 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.
- ARRUDA, M.A.Z.; TARLEY, C.R.T.; MATOS, D. G. Natural Adsorbent Materials for Effluent Treatment. In: LIVINGSTON, J. V. (Ed.). *Trends in Water Pollution Research*. 1 ed. New York: Nova Science, v. 1, 2005.
- ASFOUR, H.M.; NASSAR, M.M.; FADALI, O. A., EL-GEUNDI, M.S. Colour removal from textile effluents using hardwood sawdust as an adsorbent. *J. Chem. Technol. And Biotechnol.* Chemical Technology. v(35), issue 1, p 28–35, 1985.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE EMPRESAS DE LIMPEZA PÚBLICA E RESÍDUOS ESPECIAIS (ABRELPE) Panorama Nacional de Resíduos Sólidos. 2012. Disponível em [http: <www.abrelpe.org.br>](http://www.abrelpe.org.br). Acesso em: 04 nov. 2013.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. *NBR 8419*: Apresentação de projetos de aterros sanitários de resíduos sólidos urbanos. Rio de Janeiro: ABNT; 1992.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS: *NBR 13896*: Aterros de resíduos não perigosos - Critérios para projeto, implantação e operação. Rio de Janeiro: ABNT, 1993.
- BAHÉ, J. M. C de F. FLORÊNCIO, L.; GAVAZZA; S.; JORDÃO, E. P.; KATO, M. T. Estudo da eficiência do pré-tratamento de lixiviados de aterros sanitários por evaporação. In: 25º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2009, Recife. *Anais...* Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e ambiental, 2009.p.III-292.
- BAHE, J. M. C. DE F. *Estudo da evaporação de lixiviados de aterros sanitários como alternativa tecnológica de tratamento: testes em bancada*. 2008. 110f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.
- BARROS, H. L. *Estudo do Balanço Hídrico em Aterro Sanitário por Meio de Lisímetros de Grandes Dimensões*. 2004. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2004.
- BIDONE, F. A. (Coord.). Resíduos sólidos provenientes de coletas especiais: eliminação e valorização. [S.l.]: PROSAB. 2001.
- BIDONE, F. R. A. & POVINELLI, J. Conceitos básicos de resíduos sólidos. São Carlos: EESC/USP - Projeto REENGE. 1999. 120 p.
- BILA, D. M. *Aplicação de processos combinados no tratamento de chorume*. 2000. 95 f. Dissertação (Mestrado) – COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2000.

BIRCHLER, D. R.; MILKE, M. W.; MARKS, A. L.; LUTHY, R. G. Landfill leachate treatment by evaporation. *Journal of Environmental Engineering – ASCE*. v.120, n.5, p.1109-1131, 1994.

BLACKADDER, D. A.; NEDDERMAN, R. M. *Manual de operações unitárias*. Trad. VIDAL, L. R. de G. [S.I.]: Hemus, 2004.

BORBA, C. E. *Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo*. 2006. 114 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 2006.

BRAGA, B. et al. *Introdução À Engenharia Ambiental*. São Paulo: Prentice Hall, 2002-ISBN: 85-87918-05-2.

BRANCO, S.M. *Poluição: A morte de nossos rios*. São Paulo: ASCETESB, 1983.

BRANDÃO, P. C. *Avaliação do uso do bagaço de cana como adsorvente para remoção de contaminantes derivados do petróleo, de efluentes*. 2006. 160p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

BRASIL, Ministério do Trabalho e Emprego. *NR 15 – Atividades e Operações Insalubres*. Brasília: Ministério do Trabalho e Emprego, 1978. Disponível em: <[http://portal.mte.gov.br/data/files/FF8080812DF396CA012E0017BB3208E8/NR-15%20\(atualizada_2011\).pdf](http://portal.mte.gov.br/data/files/FF8080812DF396CA012E0017BB3208E8/NR-15%20(atualizada_2011).pdf)>. Acesso em: 20 out. 2013.

BRASIL. ANVISA. Resolução RE Nº 899, de 29 de maio de 2003. *Dispões sobre guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos*. Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil, Brasília, DF, 02 jun. 2003. Disponível em: <<http://www.anvisa.gov.br>>. Acesso em: 16 set. 2013.

BUCHARD, T. J. *Princípios de Tratamento de Água Industrial*. São Paulo: Drew Produtos Químicos, 1979.

CAMARGO, J. R., GODOY JR, 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, May 2005.

CAMMAROTA, M. C.; RUSSO, C.; SANT'ANNA, G. L., Jr. Tratabilidade do chorume gerado no aterro sanitário metropolitano do Rio de Janeiro. In: I Encontro Brasileiro de Ciências, 1994, Rio de Janeiro. *Resumos...* Rio de Janeiro: UERJ, 1994. p. 453-473.

CAMPOS, J. R. (Coord.). *Tratamento de esgotos sanitários por processo anaeróbio e disposição controlada no solo - Projeto PROSAB*. Rio de Janeiro: ABES, 1999.

CARDILLO, L. Pré-tratamento de líquidos percolados do Aterro Sanitário para remoção de nitrogênio amoniacal e geração de fosfato de amônia. Disponível em: <<http://www.abpl.org.br>> Acesso em: 21 maio 2008.

- CARDOSO, N. F. *Remoção do corante azul de metileno de efluentes aquosos utilizando casca de pinhão in natura e carbonizada como adsorvente*. 2010. 52 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.
- CASSINI, S. T (Coord.). *Digestão de resíduos sólidos orgânicos e aproveitamento do biogás*. PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, RiMa, 2003. 210p.
- CASTILHOS, A. B., Jr. (Coord.). *Gerenciamento de resíduos sólidos urbanos com ênfase na proteção de corpos d'água: prevenção, geração e tratamento de lixiviados de aterros sanitários*. PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2006.
- CASTILHOS, A. B., Jr. (Coord.). *Resíduos sólidos urbanos: aterro sustentável para municípios de pequeno porte*. PROSAB. Rio de Janeiro: ABES, 2003. 294p.
- CASTILLA, M. C. Eliminación de contaminantes orgânicos de las aguas mediante adsorción em materiales de carbón. Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidade de Granada, España, 2004.
- CHEREMISINOFF, P.N., ELLERBUSCH, F. *Carbon Adsorption Handbook*. Ann Arbor Science 1 Ed, 1978
- CHERYAN, M. *Ultrafiltration and Microfiltration Handbook*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 527p., 1998 .
- CLARISSE, M. D. *Síntese e caracterização de resinas poliméricas e avaliação do potencial de utilização no tratamento de água oleosa*. 2005. 172 F. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros com ênfase em Macromoléculas Aplicadas ao Setor de Petróleo e Gás) – Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- COETZEE, J. W.; REJALDIEN, M. Z. Technical Note: The recovery of base metals by íon exchange resin. *Minerals Engineering*, v.14, nº 4, p. 433-437, 2001.
- CONAMA. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 04 set. 2013.
- _____. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Dispõe sobre as condições de lançamento de efluentes. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/conama>>. Acesso em: 18 jul. 2013.
- _____. Resolução nº 436, 22 de dezembro de 2011. “Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas instaladas”. Brasília: IBAMA.
- COTRIM, S.L. *Filtros aeróbios percolados aplicados ao tratamento de lixiviados de aterros sanitários antigos*. 1997. 98 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de

Pesquisas Hidráulicas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. *Chemical Engineering*. Oxford: Pergamon Press, Vol. III, March 1985.

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.; BADOT, P. Application of chitosan, a natural amariide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Progress in Polymer Science*, v.33, issue 4, p.399–447, 2008.

CUNHA, L. Desenvolvimento de materiais poliméricos reticulados para captação de mercúrio. 2008. 223 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - Instituto de Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

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

D'ALMEIDA, M. L. O. & VILHENA, A. (Coord.). *Lixo Municipal: Manual de Gerenciamento Integrado*. 2ed. São Paulo: IPT/CEMPRE, 2000.

DE PAOLI, M.A. Plásticos Inteligentes. In: *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*. DE PAOLI, M.A. e MALDANER, O.A. (Eds.) n.2, p.9-12, 2001.

DE SILVA, F.J. Essencials of íon Exchange. In: ANNUAL CONFERENCE WQA, 25, 1999. Disponível em: <http://www.resintech.com>. Acesso em: 25 mar. 2010.

DEBRASSI A, LARGURA M C T, RODRIGUES, C A. Adsorção do corante vermelho congo por derivados da O-carboximetilquitosana hidrofobicamente modificados. *Química Nova*. V.34, p.764-770, 2011.

DEMIR, H; TOP, A.; BALKOSE, D.; ULKU, S. Dye adsorption behavior of *Luffa cylindrica* fibers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, issues 1-2, p.389-394, 2008.

DEZOTTI, M. W. Processos Oxidativos Avançados - Parte 1. In: *Técnicas de Controle Ambiental em Efluentes Líquidos*, janeiro 1998.

DIAS, L. R. S. *Operações que envolvem transferência de calor e de massa*. Rio de Janeiro: Interciência, 2009.

DINESH, M.;PITTMAN, C. U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri- and hexavalent chromium from water – A review. *Journal of Hazardous Material*, v.137, issue 2, p. 762-811, 2006.

- DINIZ, C.V.; DOYLE, F.M.; CIMINELLI, V.S.T. Effect of pH on the adsorption of selected heavy metals ions from concentrated chloride solutions by the chelating resin Dowex M- 4195. *Separation Science and Technology*, v.37, issue 14, p. 3169 – 3185, 2002.
- DIZGE, N.; AYDINER, C.; DEMIRBAS, E.; KOBYA, M.; KARA, S. Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: kinetic and equilibrium studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.150, issue 3, p.737–746, 2008.
- DIZGE, N; KESKINLER, B; BARLAS, H. Sorption of Ni(II) ions from aqueous solution by Lewatit cation-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, v. 167, issue 1-3, p. 915-926, 2009.
- DO, D. D. *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. 1^a ed. Singapore: World Scientific, p.915, 1998.
- DOĞAN, M.; ALKAN, M.; TURKYILMAZ, A.; ÖZDEMİR, Y. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption onto perlite. *Journal of Hazardous Materials*, v.109, issues 1-3, p. 141–148, 2004.
- DOTTO G L, V. M. L. G.; GONÇALVES, J. O. P.; ALMEIDA, L. A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica. *Química Nova*, v.34, Nº7, p.1193-1199, 2011.
- DUDA, R. M.; OLIVEIRA, R. A DE. Tratamento de águas residuárias de suinocultura em reator UASB e filtro anaeróbio em série seguido de filtro biológico percolador. *Eng Sanit Ambient.*, v.16, n.1, 2011.
- DWIVEDI, C.P.; SAHU, J.N.; MOHANTY, C.R.; MOHAN B.R.; MEIKAP, B.C., Column performance of granular activated carbon packed bed for Pb (II) removal. *Journal of Hazardous Materials*, v.156, issues 1-3, p.596, 2008.
- EDEN, R. Removal of ammonia from leachate in Hong Kong. 2001. *Organics Ltd*, The Barclay Centre, University of Warwick Science Park, Coventry, CV4 7EZ, United Kingdom, Disponível em: <www.organics.com>. Acesso em: 20 Aug. 2013.
- EISNER, P.; LEONHARD, K.; WILDERER, P. A. Landfill leachate treatment by evaporation. *Discursion by Journal of Environmental Engineering*, 1996.
- ENVIRONMENT CANADA. (2001). CANADIAN ENVIRONMENTAL. PROTECTION ACT, 1999 – Priority Substances List Assessment report – Ammonia in the Aquatic Environment.
- ERISMAN, J. W; BLEEKER, A.; HENSEN, A.; VERMEULEN, A. Agrícola da qualidade do ar na Europa e as perspectivas futuras. *Atmospheric Environment*, v.42, issue 14, p.3209-3217, 2007.
- FACCHIN, J.M.J.; COLOMBO, M.C.R.; COTRIM, S.L. S; REICHERT, G. A. Avaliação do tratamento combinado de esgoto e lixiviado de aterro sanitário na ETE

LAMI após o primeiro ano de operação. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2000. Rio Grande do Sul. Anais eletrônicos... Porto Alegre. 2000. Disponível em: <<http://www.cepis.org.pe/bvsaidis/aresidua/i-075.pdf>>. Acesso em: 10 maio 2007. FADINI, P. S.; FADINI, A. A. B. Lixo: Desafios e compromissos. Edição especial. Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola. Maio 2001. Disponível em: <<http://qnesc.sbg.org.br/online/cadernos/01/lixo.pdf>> Acesso em: 04 Jan. 2010.

FEBRIANTO, J.; KOSASIHA, A. N.; SUNARSOB, J; JUA, Y. -H.; INDRASWATI, N.; ISMADJIA, S. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. *Journal of Hazardous Materials*, v.162, p. 616–645. 2008.

FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Amônia (NH₃) Atmosférica: fontes, transformação, sorvedouros e métodos de análise. *Quím. Nova*. v.27, n.1, p.123-130, 2004.

FERNANDES, J.C.B.; KUBOTA, L.T.; NETO, G.O. Eletrodos íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 120-130, 2001.

FERRAZ, F. de M. Recuperação da amônia liberada no processo de “air stripping” aplicado ao tratamento do lixiviado de aterros sanitários. Dissertação de mestrado-Universidade de São Paulo. Escola de Engenharia de São Carlos, 2010.

FERRAZ, F. M; POVINELLI, J. ; VIEIRA, E. M. Ammonia removal from landfill leachate by air stripping and absorption. *Environmental Technology*, v. 34, p. 2317-2326, 2013.

FERREIRA, J.A; GIORDANO, G.; RITTER, E; ROSSO, T. C. de A.; CAMPOS, J.C.; LIMA, P. Z. M. Uma revisão das técnicas de tratamento de chorume e a realidade do Estado do Rio de Janeiro. In: 21º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2001, João Pessoa. Anais do 21º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Rio de Janeiro: ABES, 2001.

FOUST, S. A.; WENZELA, A.; CLUMP, W, C,; MAUS, L.; ANDERSEM, B. L. Princípios das Operações Unitárias, 2ª edição, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Editora AS, RJ, 1982.

GAMBOA, J. C. M. Fabricação de sensores eletroquímicos para a determinação de espécies químicas de relevância ambiental. Tese de Doutorado-Universidade de São Paulo. Instituto de Química, 2011.

GILES C. H.; D' SILVA, A. P. D., TRIVEDI, A. S. Surface area determination. London: Butterworth; 135 - 47, 1970.

GILLES, C. H. et al. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurement of specific surface areas of solids. *Journal Chemistry Society*, v. 2, p. 3973-3993, 1960.

GIORDANO, G.; BARBOSA FILHO, O. & CARVALHO, R.J. Processos físico-

químicos para tratamento do chorume de aterros de resíduos sólidos urbanos. COAMB / FEN / UERJ (Série Temática: Tecnologias Ambientais - Volume 4). Rio de Janeiro, 2011. 178 p.

GODOS, J.M. *Estudio de procesos de adsorción/desorción de iones en resinas encapsuladas. Aplicaciones a la remineralización de tejidos dentales*. 2004. 150 f. Tese (Doutorado). Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2004.

GOMES, C F. *Argilas: O que são e para que servem*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. [1986?].

GOMES, T. L. *Avaliação quali-quantitativa do percolado gerado no aterro controlado de Santa Maria*. 2005. 96 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia Civil, Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2005.

GREGG S. J.; SING K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity*. London: Academic Press. v.4, 1982.

GUPTA, V.K. et al. Adsorption of 2, 4-D and carbofuran pesticide using fertilizer and steel industry wastes. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.299, p. 556-563, 2006.

GUSLER, G. M., BROWNE, T. E., COHEN, Y., Sorption of organics from aqueous solution onto polymeric resins. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.32, p.2727-2735, 1993.

HALIM A A, AZIZ H A, JOHARI M Ai M, ARIFFIN K S, ADLAN M N. Ammoniacal nitrogen and COD removal from semi-aerobic landfill leachate using a composite adsorbent: Fixed bed column adsorption performance. *Journal of Hazardous Materials*. v.175, p.960–964, 2010.

HAMADA, J.; MATSUNAGA, I. Concepção do Sistema de Tratamento de Chorume para o Aterro Sanitário de Ilhéus-BA. In: IX SILUBESA – SIMPÓSIO LUSO-BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 2000, Porto Seguro. Anais... Rio de Janeiro: Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 2000. p. 1515-1524.

HAMADA, J; IWAI, C. K. ; GIACHETI, H. L. Destinação do chorume de aterros controlados. In: I FÓRUM DAS UNIVERSIDADES PÚBLICAS PAULISTAS DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA EM RESÍDUOS, 2003, São Pedro. Anais eletrônicos... 2008.

HAMADI, N. K; CHEN, X. D.; FARID, M. M.; IU, M. G. Q. Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used types and sawdust. *Chemical Engineering Journal*, v. 84, p.95-105, September 2001.

HELFFERICH, F. *Ion exchange*. 1 ed. Nova Iorque: McGraw-Hill, 1995. 624p.

HIGARASHI M. M. Utilização de colunas de leito fixo com adsorventes naturais para remoção de amônia de efluentes da suinocultura. *Holos Environment*, v.12, n.1, p.

75, 2012.

HO, Y. S., WASE, D. A. J., FORSTER, C. F. Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat. *Environmental Technology*, v.17, p.71-77, 1996.

HO, Y. S. Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials*. v.136, p.681-9, 2006.

HO, Y. S.; McKay, G. "Sorption of Dye from Aqueous Solution by Peat". *Chem. Eng. V.70*, p.115-124, 1998.

HO, Y. S.; MCKAY, G. Pseudo-second order model for sorption process. *Process Biochemistry*, v.34, p. 451-465, 1999.

HO, Y.S.; MCKAY, G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research*, v.34, n.3, p.735-742, 2000.

HOFMEISTER, F. Zur Lehre von der Wirkung der Salze. Zweite Mittheilung. *Arch Exp Pathol Pharmacol*, v.24, p.247-260, 1888.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A. AND CROUCH, S. R. *Princípio de Análise Instrumental*, 6ª Edição, Bookman Editora S. A., São Paulo, 2009.

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

HUBICKI, Z; WOLOWICZ, A. A comparative study of chelating and cationic ion exchange resins for the removal of Palladium (II) complexes from acidic chloride media. *Journal of Hazardous Materials*, v.164, p.1414-1419, 2009.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE- INEA. Critérios e padrões para lançamento de efluentes líquidos - Norma técnica – NT-202. R-10. Rio de Janeiro, 1986. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br>>. Acesso em: 14 out. 2013.

INSTITUTO ESTADUAL DO AMBIENTE- INEA. DIRETRIZ DE CONTROLE DE CARGA ORGÂNICA EM EFLUENTES LÍQUIDOS - DZ-205. R-6. Rio de Janeiro, 1993. Disponível em: <<http://www.inea.rj.gov.br>>. Acesso em: 14 out. 2013.

IUPAC. Analytical aspects of chemically modified electrodes. Classification, critical evaluation and recommendations. *Pure & Appl Chem*,v.69, April 1997.

JANDREY, A.C. *Preparação de resinas à base de n-óxido de 2-vinilpiridina para fixação de cádmio*. 2003.113 f. Dissertação (Mestrado) – Secretaria de ciências e tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2003.

JEON, B., DESEMPSEY, B.A., BURGOS, W.D., ROYER,R.A. Sorption kinetics of

Fe(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), and Fe(II)/Mn(II) onto hematite. *Water Research*, v.37, p.4135-4142, 2003.

JOKELA, J. P. Y.; KETTUNEN, R. H.; SORMUNEN, K. M.; RINTALA, J.A. Biological nitrogen removal from municipal landfill leachate: low-cost nitrification in biofilters and laboratory scale in-situ denitrification. *Water Research*, v.36, p.4079-4087, 2002.

JORDÃO, E. P.; PESSÔA, C. A. *Tratamento de esgotos domésticos*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2005. 932p.

JORGENSEN, T.C.; WEATHERLEY, L.R. Ammonia Removal from wastewater by ion exchange in the presence of organic contaminants. *Waste Research*, v.37, p.1723 – 1728, 2003.

JUANG, R.-S.; KAO, H.-C.; LIU, F.-Y. Ion Exchange Recovery of Ni (II) from Simulated Electroplating Waste Solutions Containing Anionic ligands. *Journal of Hazardous Materials*, v.128, issue 1, p.53-59, 2005.

KARADAG, D.; KOC, Y.; TURAN, M.; ARMAGAN, B. Removal of ammonium ion from aqueous solution using natural Turkish clinoptilolite. *Journal of Hazardous Materials*, v.136, p.604-609, 2006.

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.

KHAMBHATY, Y; MODY, K.; BASHAS, S.; JHA, B. Biosorption of Inorganic Mercury onto Dead Biomass of Marine *Aspergillus niger*. Kinetic, Equilibrium, and Thermodynamic Studies. *Environmental Engineering Science*, v.26, N.3, p.531-539, 2009.

KOAOBA S, AKCIN G. A Kinetic investigation of chromium. *Adsorption*, v.9, p.143-151, 2003.

KUMAR, K. V.; RAMAMURTHI, V.; SIVANESAN, S. Modeling the mechanism involved during the sorption of methylene blue onto fly ash. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 284, p.14–21, 2005.

KUMAR, P.S.; RAMALINGAM, S.; SENTHAMARAI, C.; NIRANJANAA, M.; VIJAYALAKSHMI, P.; SIVANESAN, S. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, v.261, p.52-60, 2010.

KUN, K.; KUNIN, R. Macroreticular styrene-divinylbenzene copolymers. *Journal Polymer Science*, part A-1, v.6, p.2689, 1968.

Lagergren, S. *On the theory of so-called adsorption dissolved substances*. Handlingar Band. 24, 1-39. 1898.

LANGE, L. C.; ALVES, J. F.; AMARAL, M. S.; MELO, W. R., Jr. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário por processo avançado empregando reagente de fenton. *Engenharia Sanitária Ambiental*, Rio de Janeiro, v.11, n.2, p.175-183, 2006.

LANXESS. São Paulo: Lanxess – Bayer Chemicals, 2006. Apresenta informações sobre resinas de troca iônica. Disponível em: <<http://www.lanxess.com.br>>. Acesso em: 20 maio 2010

LEE, C.H. et al. Development of an ion exchange system for plating wastewater treatment. *Desalination*, n. 180, p. 163-172, 2006.

LEE, T.S.; HONG, S.I. Synthesis and metal binding behavior of hydroxylamic acid resins from poly (ethyl acrylate) crosslinked with divinylbenzene and hydrophilic crosslinking agent. *Journal of Polymer Science*, part A, v.33, p.203, 1995.

LEE, T.S.; HONG, S.I. Synthesis of thiol chelating resins and their adsorption properties toward heavy metals ions. *Journal Polymer Science, Polymer Chemistry*. v. 32, p.1877, 1994.

LETTERMAN, R.D. *Water quality and treatment: a handbook of community water supplies*. 5 Ed. New York: McGraw-Hill: American Water Works Association, v.1, 1999.

LIMA, L. M. Q. Lixo: *Tratamento e Biorremediação*. 3ª edição. Revista e Ampliada. Hemus. 2004.

LIMA, R M G de; WILDHAGEN, G R da S; CUNHA, J W S D da. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. *Quim. Nova*, v. 31, n.5, p.1237-1242, 2008.

LINS, E. A. M.; JUCÁ, J. F. T. A utilização de métodos empíricos para a estimativa do percolado gerado no aterro da Muribeca. In: 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2003, Joinville. Anais eletrônicos... Santa Catarina, 2003.

LIU, C.; BAI, R.; HONG, L. Diethylenetriamine-grafted poly (glycidyl methacrylate) adsorbente for effective copper ion adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.303, p.99-108, 2006.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v.27, n.4, p.670-673, 2004.

LORA, E. E. S. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. 2.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MALKOC, E.; NUHOGLU, Y. Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Cr(VI) onto waste acorn of *Quercus ithaburensis*. *Chemical Engineering and Processing*, v.46, p.1020–1029, 2007.

MANAHAN, S.E. *Environmental Chemistry*. 6. ed. Boca Raton, (Florida-USA)1994.

MANE, V. S.; MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C. Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash. *Journal of Environmental Management*, v. 84, p. 390–400, 2007.

MANNARINO, C. F.; FERREIRA, J. A.; CAMPOS, J. C.; RITTER, E. Wetlands para tratamento de lixiviados de aterros sanitários – experiências no aterro sanitário de Pirai e no aterro metropolitano de Gramacho (RJ). *Eng. Sanit. Ambient.*, v.11, n.2, p.108-112, 2006.

MANO, E.B. *Introdução a Polímeros*. Rio de Janeiro: Editora Edgard Blucher, 1986.

MARSHALL, W.E.; WARTELLE, L.H.; BOLER, D.E.; JOHNS, M.M.; TOLES, C.A., Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology*, v.69, p.263-268, 1999.

McBEAN, E. A; ROVERS, F. A.; FARQUHAR, G.J. *Solid Waste Landfill Engineering and Design*. USA: Prentice Hall, 1995, 521p.

McCABE, W.L., SMITH, J.C., HARRIOTT, P., *Unit Operations of Chemical Engineering*. McGraw-Hill, 5a edição, 1993.

MEES, J. B. R. Tratamento de resíduos líquidos III. Apostila da disciplina de Sistema de Tratamento de Resíduos/ Tratamento de Resíduos Líquidos III. MEDIANEIRA – PARANÁ, 2004. Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Medianeira.

MENDES, R. *Patologia do Trabalho*. 2 ed. São Paulo: Atheneu, 2003.

MERCER, B. W et all. Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. *Journal of water pollution Control Federation*, v.2, p.42, 1970.

MICHEL, O.R. *Toxicologia Ocupacional*. Rio de Janeiro: Revinter, 2000.

MIERZWA, J.C. & HESPANHOL, I. *Água na Indústria: uso racional e reuso*. São Paulo: Oficina de Textos, 2005.

MINURA, A.M.S.; SALES, J.R.C.; PINHEIRO, P.C. Atividades Experimentais Simples Envolvendo Adsorção Sobre Carvão. *Química Nova na Escola*, v.32, n.1, 2010.

MITTAL, A. Adsorption kinetics of removal of a toxic dye, Malachite Green, from wastewater by using hen feathers. *Journal of Hazardous Materials*, v. B133, p.196–202, 2006

MONIKA J; GARG V; KADIRVELU K. Chromium (VI) removal from aqueous solution, using sunflower stem waste. *Journal Hazardous materials*, v.62, p.365 – 372,

October 2009.

MONTEIRO, J. H. P... [et al.]; ZVEOBIL, V. Z. (Coord.). *Manual de Gerenciamento Integrado de resíduos sólidos*. Rio de Janeiro: IBAM, 2001. 204p.

MORENO-CASTILLA, C. et al. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, v.42, issue 1, p 83-94, 2004.

MURALEEDHARAN, T. R; IYENGAR, L; VENKOBACHAR, C. Biosorption: na attractive alternative for metal removal and recovery. *Current Science*, v.61, n.6, p.379-385, 1991.

NEVSKAIA, D. M.; SANTIANES, A.; MUNOZ, V.; RUIZ, G. A. Interaction aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic. *Study.Carbon*, v.37, p.1065-1074, 1999.

NOVAIS, M.H. *Preparação de resinas porosas à base de metacrilato de metila para extração de íons cobre*. 2004. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Ministério da Defesa – Exército Brasileiro, Rio de Janeiro, 2004.

NUNES, J. A.. *Tratamento Físico Químico de Águas Residuárias Industriais*. 4ª edição revista e ampliada – Aracaju: Gráfica Editora J. Andrade Ltda. 2004.

OLIVEIRA E A de. *Estudo do potencial de utilização da biomassa de Luffa Cyindrica na descontaminação de efluente contendo íons metálicos e corante têxteis*. 2009. 150 f. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada, Universidade Estadual de Maringá, 2009.

OLIVEIRA L. S., FRANCA A. S. LATINI, A. F. Low cost food waste-based adsorbent for the removal of phenylalanine from aqueous solutions. *Journal of Biotecnology*, v.136S, p.460-495, 2008.

OLIVEIRA, V. F. de; FRANCA A. S. Estudo da cinética de da termodinâmica de adsorção da torta prensada de crambe (crambe abyca) em sua aplicação como biosorvente em soluções aquosas de corante. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Minas Gerais. Resumos...Uberlândia: Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Engenharia Mecânica, 2009.

ONAY, T.T.; POHLAND F.G., "In situ nitrogen management in controlled bioreactor landfills". *Water Research*, v.32, n.5, p.1383-1392, 1998.

ONYX. Projeto Onyx de Recuperação de Gás de Aterro: Formulário do documento de concepção do projeto (MDL-DCP). Versão 02. outubro 2004.

OSCIK, J.; COOPER, I.L. *Adsorption*. John Wiley & Sons, 1982.

PERRY, J. Manual del Ingeniero Químico, Capítulo 16, Mc Graw Hill, 6 Ed, 1998.

PESSIN, N.; SILVA, A. R.; MANDELLI, S. M. DE C. et al. A contribuição do monitoramento ambiental para o entendimento do processo de estabilização de resíduos domiciliares em aterros sanitários. In: XIX SILUBESA - Simpósio Luso-Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Seguro, 2000.

PINTO, J. V. T. Estudo da velocidade de difusão da aloína em meio aquoso e em membrana de celulose bacteriana. 2012. 133 f. Tese (Doutorado) - Centro Tecnológico, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.

QASIM, S. R. & CHIANG, W. *Sanitary landfill leachate: generation, control and treatment*. USA: Technomic Publishing Company, 1994. 339p.

RABELO, D. *Formação da estrutura porosa em copolímeros à base de estireno e divinilbenzeno*. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1993.

RADHIKA, M.; PALANIVELU, K., Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent-Kinetics and isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials*, v.138, p,116-124, 2006.

RAMALHO, R. S. *Introduction to Wastewater Treatment Processes*. 2. ed. San Diego: Academic Press, 1983.

RANZI, B. D. *Tratamento de lixiviados de aterro sanitário por evaporação natural com painéis*: Estudo em escala piloto. 2009. 150 f. Dissertação (Mestrado) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2009.

REICHERT, G.A.; COTRIM, S.L. DA S. Tratamento de lixiviado de aterro sanitário realizado em filtro anaeróbio em leito de brita construído sob o aterro: Avaliação e desempenho. In: XXVII CONGRESSO INTERAMERICANO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2000. Rio Grande do Sul. Anais eletrônicos... Porto Alegre. 2000. Disponível em: <<http://www.bvsde.paho.org/bvsaidis/resisoli/iii-101.pdf>>. Acesso em: 15.05.2008.

REIS, J. A. T. dos R.; MENDONÇA, A. S. F. Análise técnica dos novos padrões brasileiros para amônia em efluentes e corpos d'água. *Eng. Sanit. e Ambiental*. Rio de Janeiro. v.14, n.03, p. 353-362, 2009.

RIANI J C. Utilização de resinas de troca-iônica em efluentes de galvanoplastia. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. São Paulo. 121 p.2008

RIQUEZA, E.C. Síntese. *Modificação e avaliação de resinas à base de acrilonitrila, estireno e divinilbenzeno para remoção de cádmio*. 2001. 95 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2001.

- RODELLA, C. B., *Preparação e Caracterização de Catalisadores de V2O5 suportados por TiO₂*. 2001. 134 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- ROHM AND HAAS. São Paulo: Rohm And Haas Química Ltda. Apresenta informações sobre a resina Amberlyst 15 Wet. Disponível em: <<http://www.rohmaas.com>>. Acesso em: 18 maio 2010.
- ROMÃO, C. C.; SALVADOR, L., LOPES, T. A., BARROS, R. M., CONEGLIAN, C.M. R., BRITO, N. N., SOBRINHO, G. D., TONSO, S., PELEGRINI, R. Tratamento de efluentes da indústria de curtume. In: III FÓRUM DE ESTUDOS CONTÁBEIS, Centro Superior de Educação Tecnológica (CESET, UNICAMP), p.9. Campinas, 2003.
- RUIZ, B.; CABRITA, I; MESTRE, A.S.; PARRA, J.B., PIRES, J., Carvalho, A.P., ANIA, C.O. Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution. *Applied Surface Science*, v. 256, issue 17, p.5171-5175, 2010.
- RUSSELL, J. B.; *Química Geral*, 2a Edição, Makron Books Editora Ltda., São Paulo (1994).
- RUTHVEN, D. M., *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley & Sons, 1984
- 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.
- SANTOS K. C. R. Aplicação de resinas comerciais na remoção do cobre presentes em lodos galvânicos. 2006. 127f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.
- SANTOS, A. F. de M. S.; KATO, M.T.; FLORENCIO, L. Determinação de variáveis operacionais de reator UASB para tratamento de chorume com alta relação DQO/DBO. In: 24º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL. 2002, Belo Horizonte. *Anais eletrônicos...* Minas Gerais, setembro, 2002.
- SARIOGLU, M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. *Separation and purification technology*, v.41, issue 1, p.1-11, 2005.
- SCHNEIDER, E. L. Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado. 2008. 150 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Toledo, 2008.
- SHI, T.; WANG, Z.; LIU, Y.; JIA, S.; CHANGMING, Du. Removal of hexavalente chromium from aqueous solutions by D301, D314 and D354 anion-exchange resins. *Journal of Hazardous Materials*, v.16, p.900–906, 2009

- SHWANKE, R. O. Determinação da difusividade de hidrocarbonetos aromáticos em zeólitas e por métodos cromatográficos. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 115p., 2003.
- SILVA, A. C. Tratamento do percolado de aterro sanitário e avaliação da toxicidade do efluente bruto e tratado. Dissertação de mestrado-Universidade Federal do Rio de Janeiro. COPPE/RJ, 2002. 101p.
- SILVA, B. *Efeito do tratamento térmico em isoflavonas concentradas por nanofiltração*. 2010. 150 f. Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos, Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 5ª Ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1991.
- SING, K.S.W.; EVERETT, D.H.; HAUL, R.A.W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R.A.; ROUQUÉROL, J. & SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Appl. Chem.*, v.57, p. 603-619, 1985.
- SMÍSEK, M.; CERNY, S. *Active carbon*. Elsevier Science, New York, 479p.1970.
- SODRÉ, F. F.; LENZI, E.; COSTA, A. C. S. da. Utilização de modelos físico-químicos de adsorção no estudo do comportamento do cobre em solos argilosos. *Quím. Nova*, v. 24, p. 324-330, 2001.
- SOFANY, A, E. Removal of lanthanum and gadolinium from nitrate médium using ALIQUAT-336 impregnated onto Amberlyte XAD-4. *Journal of Hazardous Materials*, v. 153, p. 948-954, 2008.
- SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. *Química Orgânica*. Ed. LTC, vol. 1 e 2, 2009.
- STRATHMANN, H. *Synthetic membranes and their preparation*. In: PORTER, M.C. Handbook of Industrial Membrane Technology. Nova Jersey: Noyes Publications, 1990. 624 p.
- STREIT, F. K. Estudo da aplicação de processos de separação com membranas no tratamento de efluentes de curtume: nanofiltração e eletrodialise. 2011. 121 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.
- SUZUKI, M. *Adsorption Engineering*. Elsevier Applied Science: Amsterdam, 278p, 1990.
- TCHOBANOGLIOUS, G.; THEISEN, H.; VIGIL, S. *Gestión integral de residuos sólidos*. España: McGRAW-HILL/Interamericana de Espana, S.A., 1994.
- TEIXEIRA, C. P. de A. B.; JARDIM, W. de F. Processos Oxidativos Avançados:

conceitos teóricos. *Cadernos temáticos*, v.3. Agosto 2004.

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

TREYBAL, R. E. *Mass-transfer operations*. New York: McGraw-Hill Book Company, 2. Ed. 1968.

URASE, T.; SALEQUZZAMAN, M.; KOBAYASHI, S.; MATSUO, K.Y.T.; SUZUKI, N. Effect of high concentration of organic and inorganic matters in landfill leachate on the treatment of heavy metals in very low concentration level. *Water Science Technology*, v.36, p.349-356, 1997.

VELI, S.; ALYUZ, B. Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of hazardous materials*, v.149, p. 226-233, 2007.

VIGNOLI, C.N. *Avaliação da minimização das emissões de amônia no processo de tratamento de chorume por evaporação*. 2007. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Centro de Tecnologia e Ciências, Instituto de Química, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

VIVAN, M.; KUNZ, A.; STOLBERG, J.; PERDOMO, C.; TECHIO, V. H. Eficiência da interação biodigestor e lagoas de estabilização na remoção de poluentes em dejetos de suínos. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. Campina Grande, PB, v.14, n.3, p.320-325, 2010.

VOGEL, A. I. *Química Analítica Quantitativa*. Tradução de Júlio Carlos Afonso, Paula Fernandes de Aguiar, Ricardo Bicca de Alencastro. 6ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 488p. [Reimpr.]

VON SPERLING, M. *Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*. 3 ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental; Universidade Federal de Minas Gerais. 2005. 452p.

WEBER, W.J. and MORRIS, J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div. ASCE*, v. 89, n. 31, p.120-136, 1963.

WHEATON R. M.; LEFEVRE, L. J. *Fundamentals of Ion Exchange*. Trademark Dow Chemical Company. 2000.

WOLOWICZ, A; HUBICKI, Z. Sorption of Palladium (II) complexes onto the styrene-divinylbenzene anion exchange resins. *Chemical Engineering Journal*, v.160, p.660-670, 2010.

WOLOWICZ, A; HUBICKI, Z; WAWRZKIEWICZ, M. Application of commercially available anion exchange resins for preconcentration of Palladium (II) complexes from chloride-nitrate solutions. *Chemical Engineering Journal*, v.150, p.96-103, 2009.

XIONG, C; FENG, Y; YAO, C; SHEN, C. Removal of Co (II) from aqueous solutions by NKC-9 strong acid resin. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. v.20, p.1141-1147, 2010.

YING, C.; et al. Review of modification on activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions. *Separation and Purification Technology*, v. 52, p.403-415, 2007

ZAFAR, M. N.; NADEEM, R.; HANIF, M. A. Biosorption of Nickel from Protonated Rice Bran. *Journal of Hazardous Materials*, v. 147, p. 687 - 695, 2006