

ÁREA TEMÁTICA: Reciclagem

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA DE CARNE NA SÍNTESE DE MATERIAIS ADSORVENTES PARA APLICAÇÃO NA REMOÇÃO DE NITROGÊNIO AMONIAICAL DE ÁGUAS CONTAMINADAS

Jéssica Daniela Machado (jessicamachadoj@hotmail.com), Gabriel do Amaral Minussi (gabrielminussi@outlook.com), Lucas Bohnenberger (lucas.boh21@outlook.com), Caroline Somavila (carol_somavila@hotmail.com) e Manuela Gomes Cardoso (manuela.cardoso@uffs.edu.br)

Universidade Federal da Fronteira Sul (UFFS)

RESUMO

Os resíduos sólidos produzidos, em sua maioria, não apresentam alternativa de reuso, sendo, portanto, dispostos no meio ambiente, sem a geração de benefícios ambientais e econômicos. Em outro contexto, existe a problemática da remoção de nitrogênio amoniacal ($N-NH_4^+$) de águas residuárias, composto este que possui estabilidade em águas, dificultando sua remoção através de métodos convencionais. Este trabalho teve como objetivo avaliar o emprego de materiais sintetizados a partir de resíduos sólidos, como adsorventes na remoção do $N-NH_4^+$. O material adsorvente objetivo do estudo foi o aluminossilicato, um tipo de zeólita que apresenta característica de remoção de cátions. Os resíduos utilizados foram o lodo e as cinzas da queima de caldeiras por apresentarem conteúdo disponível de alumínio e silício. Para a síntese utilizou-se os métodos hidrotérmico e drygel. Os materiais sintetizados foram testados em efluente sintético preparado com sulfato de amônio, na concentração de $158,06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} N-NH_4^+$ e no efluente real, com concentração de $127,82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} N-NH_4^+$. No sintético, os valores obtidos de q_e nas sínteses I, II e III, foram de 5,39, 4,86 e $4,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e os percentuais de remoção obtidos foram de 42,65, 38,40, 33,44 (%). Já no real as sínteses I, II e III, tiveram, seus q_e de 1,46, 2,23 e $2,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e os percentuais de remoção obtidos foram de 14,29, 21,80 e 19,66 (%). Os resultados obtidos foram satisfatórios, indicando a aplicabilidade dos resíduos utilizados como materiais adsorventes de $N-NH_4^+$.

Palavras-chave: Efluente; Síntese; Zeólita.

USE OF SOLID WASTE FROM THE MEAT INDUSTRY IN THE SYNTHESIS OF ADSORBENT MATERIALS FOR APPLICATION IN THE REMOVAL OF AMMONIACAL NITROGEN FROM CONTAMINATED WATERS

ABSTRACT

The produced solid waste, mainly, do not have a reusable alternative, being thrown away in the environment, without generating environmental and economic benefits. In another context, there is the problematic removal of ammoniacal nitrogen ($N-NH_4^+$) in wastewater, which has stability in water, making its removal difficult through conventional methods. This essay has as objective to evaluate the use of synthesized materials from the solid waste, as adsorbents in the removal of $N-NH_4^+$. The adsorbent material, which is aimed in this study, was aluminosilicate, a kind of zeolite that presents cation removal characteristics. The waste used were iodine and the ashes from the boiler burning because they present aluminum and silicon available content. To the synthesis, it was used hydrothermal and drygel methods. The synthesized material we tested in synthetic effluent prepared with ammonium sulfate, at the concentration of $158,06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} N-NH_4^+$ and in the real effluent, at the concentration of $127,82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} N-NH_4^+$. In synthetic, obtained values of q_e in the syntheses I, II and III, were 5,39, 4,86 and $4,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, and the removal percentage obtained were 42,65, 38,40, 33,44 (%). Now, in the real, the syntheses I, II and III had their q_e 1,46, 2,23 and $2,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and the removal percentage obtained were 14,29, 21,80 and 19,66 (%). Obtained results were satisfactory, indicating an applicability of the waste used as $N-NH_4^+$ adsorbent material.

Keywords: Effluent; Synthesis; Zeolite.

1. INTRODUÇÃO

Os problemas em relação ao crescimento da geração de resíduos têm sido discutidos com grande fervor em grande parte das nações. O crescimento da poluição é resultante de sociedades caracterizadas pelo consumo predatório dos recursos naturais sem a preocupação com a emissão dos resíduos gasosos, sólidos e líquidos dos processos de obtenção e consumo (POLAZ; TEIXEIRA, 2009). Quando os resíduos sólidos gerados não são gerenciados de maneira correta e despejados em locais inapropriados, acarretam em prejuízos ao ecossistema, como contaminação de águas e do solo. Lesando, assim, indiretamente e diretamente seu próprio gerador (DOI; MOURA, 2011).

A legislação brasileira, no que diz respeito à regulamentação das atividades geradoras de resíduos, contempla muitos dos aspectos necessários para que se alcance um patamar desejável de desenvolvimento sustentável. Uma comprovação desta constatação é a Lei 12305 de 2010, que instituiu a Política Nacional de Resíduos Sólidos (BRASIL, 2010), que por sua vez, exige do gerador de resíduo, tanto no âmbito público como privado, a elaboração do Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos. Percebe-se assim, a necessidade das organizações em gerenciar seus resíduos, tanto para agir em conformidade com a legislação quanto para permanecer competitivo no mercado. A gestão dos resíduos será conseguida mediante ações integradas de redução da geração, reutilização, reciclagem, tratamento e disposição final dos resíduos.

Uma das formas de minimizar os impactos com a geração de resíduos sólidos é a reutilização de resíduos ou a reciclagem, tendo em vista a escassez das matérias primas não renováveis e o custo associado aos processos produtivos (SAIDELLES, 2012).

Assim como outros resíduos, o lodo resultante das etapas de tratamento de água e esgoto, tanto doméstico como industrial, é produzido em larga escala. Com isso, surgem os problemas com a disposição e a procura por uma solução mais viável de tratamento e destino do lodo. Um dos métodos propostos para a reciclagem de lodos é a sua aplicação na síntese de materiais adsorventes, os quais já se mostraram capazes de remover metais pesados (SEREDYCH, M.; BANDOSZ T. J., 2006; CHIANG et al., 2012) e nitrogênio amoniacal (PRADO et al., 2017; WONGWICHEN et al., 2014).

Outro problema ambiental dos setores industriais está relacionado com a produção e disposição de toneladas de cinzas produzidas pela queima de combustíveis em caldeiras. Uma das maneiras de reduzir os impactos ambientais decorrentes da disposição deste resíduo, é a aplicação em fábricas de materiais de construção, consistindo assim, na sua utilização como aditivo, resultando na adição de valor agregado e conseqüente redução do volume enviado para aterros (FUNGARO; IZIDORO, 2006).

Em relação à contaminação das águas, têm-se a problemática dos nutrientes, como N, K, Ca e P, dentre outros. Na ausência de poluição, os nutrientes estão em quantidades balanceadas e em equilíbrio no meio. No entanto, quando um efluente não tratado chega em um lago ou rio, o nutriente adicionado em excesso elimina a restrição, ocasionando um crescimento descontrolado dos microrganismos, levando à eutrofização do meio (VON SPERLING, 2005). O nitrogênio é um dos nutrientes limitantes ao crescimento biológico, ou seja, o desenvolvimento de vários microrganismos depende da disponibilidade deste elemento no meio, o que torna fundamental o controle desse elemento no meio.

A Resolução CONAMA Nº 430 de 2011, que dispõe sobre as condições e fixa padrões para lançamentos de efluentes, estabelece o limite máximo para o nitrogênio amoniacal total de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ nos efluentes tratados e lançados em corpos hídricos.

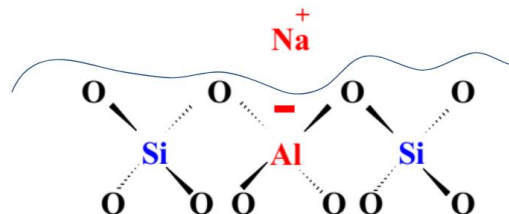
Para a remoção do nitrogênio inorgânico amoniacal (na forma molecular NH_3 ou ionizada NH_4^+ , dependendo do pH do meio) têm-se a necessidade do emprego de sistemas não convencionais de remoção, o que torna mais caro o tratamento. Um método que vem sendo pesquisado na remoção de nitrogênio amoniacal de águas é a adsorção, que consiste na operação de transferência de uma

substância (adsorvato) que está em fase fluida para a superfície de uma fase sólida (adsorvente) (FANGMEIER; HOEHNE, 2012). A adsorção tem sido citada em pesquisas científicas como uma tecnologia eficaz para remover amônia do meio aquoso, sem atribuir alto custo energético ao tratamento, em comparação com os processos biológicos (HIGARASHI et al., 2008).

Os materiais adsorventes são sólidos porosos cujas características superficiais e texturais induzem diretamente o desempenho cinético e de equilíbrio de adsorção. Quanto maior a área superficial do adsorvente sua capacidade de adsorção aumenta, pois permite um maior contato das moléculas do adsorvato com os sítios ativos do adsorvente. O tamanho dos poros determina a entrada das moléculas de adsorvato ao interior do adsorvente (THOMAS; CRITTENDEN, 1998). Existem diversos tipos de adsorventes, dentre os quais podemos citar o carvão ativado, sílica, alumina, zeólita e polímeros sintéticos (YANG, 2003).

Zeólitas são materiais inorgânicos cristalinos, que possuem estrutura definida por uma junção de várias unidades tetraédricas e octaédricas de óxidos metálicos. Podem ser encontradas em sua forma natural ou obtidas através de rotas sintéticas e possuem estrutura com porosidade uniforme, o que pode ser observado através de técnicas cristalográficas e de microscopia. Devido à uniformidade de tamanho de poros, zeólitas apresentam seletividade na adsorção de moléculas de diferentes tamanhos. A zeólita mais comum é a do tipo aluminossilicato, na qual as unidades tetraédricas e octaédricas são formadas por SiO_4 e AlO_4 , conforme representado na Figura 1. Nesta estrutura, cada átomo de Al confere uma carga negativa à estrutura do material, fato este que provoca a atração de cátions presente no meio até a superfície do material, em intensidade proporcional à carga negativa da estrutura. Estes cátions por sua vez, possuem a propriedade de ser facilmente trocados, desenvolvendo uma importante característica adsorptiva ao material, conseguida através do mecanismo de troca iônica (YANG, 2003).

Figura 1. Representação da superfície de uma zeólita do tipo aluminossilicato



Um dos métodos para a síntese de zeólitas é a cristalização hidrotérmica, que se refere a síntese por reações químicas de substâncias em uma solução aquosa aquecida acima da pressão e temperatura ambiente. Este método é o que mais se assemelha ao processo natural de formação de zeólitas. O método consiste na mistura de compostos de silício e de alumínio, a partir de uma solução supersaturada (KÜHL, 2001). Na busca por processos alternativos, um outro método chamado drygel tem sido estudado, que se baseia na aplicação de temperaturas maiores que a síntese hidrotérmica, não faz uso de solventes no meio reacional e tem apresentado resultados promissores (PETKOWICZ et al., 2019).

2. OBJETIVO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a capacidade de aplicação de materiais sintetizados a partir de resíduos, na remoção de nitrogênio amoniacal de águas contaminadas.

3. METODOLOGIA

Para obtenção do material adsorvente, foram avaliados dois resíduos que serviram como fontes de silício e alumínio, de forma a favorecer a obtenção da zeólita do tipo aluminossilicato. Optou-se por utilizar como fonte de alumínio, o lodo sobrenadante resultante da etapa de flotação de uma Estação de Tratamento de Efluentes (ETE) industrial, devido ao fato de ser utilizado o coagulante à base de alumínio ao efluente. As cinzas de cavaco, queimados em caldeira industrial, foram selecionadas

como fonte de silício. Para a coleta dos resíduos, foram realizadas visitas a um frigorífico localizado na região noroeste do estado do RS. O procedimento de coleta do lodo e das cinzas foi realizado de acordo com a NBR 10007 (ABNT, 2004), utilizando-se um caneco coletor de aço inox e frascos devidamente limpos para armazenamento. Já a coleta de cinzas da caldeira foi feita com auxílio de pá e frascos igualmente limpos. Ainda na mesma indústria foi realizada a coleta do efluente real, antes que passasse pelo tratamento secundário. O procedimento de coleta e conservação da amostra de efluente foi realizada de acordo com a NBR 9898 (ABNT, 1987), ou seja, o efluente foi coletado com o uso de frascos adequados e mantido em refrigeração de 4°C.

A determinação da umidade e a calcinação do lodo foram realizadas seguindo a metodologia descrita na seção 2540-G SOLIDS (APHA, 2017). Durante a calcinação do lodo, o procedimento de aumento da temperatura do forno precisou ser adaptado, para evitar a combustão do material, propiciando segurança e mais agilidade ao processo. Desta forma aplicou-se um aumento gradual na temperatura, partindo da temperatura ambiente até 450°C, onde permaneceu por durante uma hora, depois aumentando-se para 550°C, permanecendo por 4 h e por fim, resfriando-se o material até temperatura ambiente em dessecador. A determinação do alumínio presente no lodo foi realizada seguindo metodologia do Manual de métodos de análise de solo (EMBRAPA, 1997), utilizando-se fenolftaleína como indicador.

Aplicando-se os métodos descritos, os valores encontrados de umidade e concentração de Al no lodo foram de 90% e 0,07 mol Al³⁺·L⁻¹, respectivamente.

Quanto à fonte de alumínio, na síntese I foi utilizado o lodo da ETE calcinado conforme descrito, e nas sínteses II e III foi utilizado o sulfato de alumínio. O uso do sulfato de alumínio se deu devido à baixa concentração de Al encontrada no lodo, podendo-se assim comparar o uso do resíduo ou do reagente analítico.

De acordo com estudo realizado por Borlini et al. (2005) onde foi utilizada a técnica de Fluorescência de Raios-X, cada 100 g de cinzas de eucalipto contém 5 mols de Si e 1 mol de Al. Sendo assim, tendo como base 100 g de cinzas, necessita-se da adição de 4 mols de Al para que se obtenha uma relação molar 1:1 no meio reacional. Esta quantidade de Al foi obtida através da adição do lodo ou de sulfato de alumínio (Al₂(SO₄)₃).

O processo de síntese dos materiais consistiu em adicionar a um reator de borossilicato fechado (Schott, 500 mL) os dois componentes principais, ou seja, a fonte de alumínio (lodo ou sulfato de alumínio) e a fonte de silício (cinzas), sendo misturados com NaOH (seco ou em solução) até obtenção de uma mistura homogênea. Posteriormente, a mistura era levada ao aquecimento em estufa. Após o tempo decorrido de cada aquecimento, os materiais eram retirados da estufa e aguardava-se até estabilizar a temperatura. Na sequência, era realizada a filtração e a lavagem, utilizando-se bomba de vácuo, kitassato, funil de Büchner e papel filtro. O produto era adicionado aos poucos no funil contendo papel filtro, onde então adicionava-se água destilada para a realização da lavagem até se obter pH 9 no líquido filtrado. Finalmente, o material era levado para a secagem na estufa na temperatura de 90°C. Os materiais resultantes da síntese foram aplicados em testes de adsorção com efluente sintético e efluente real.

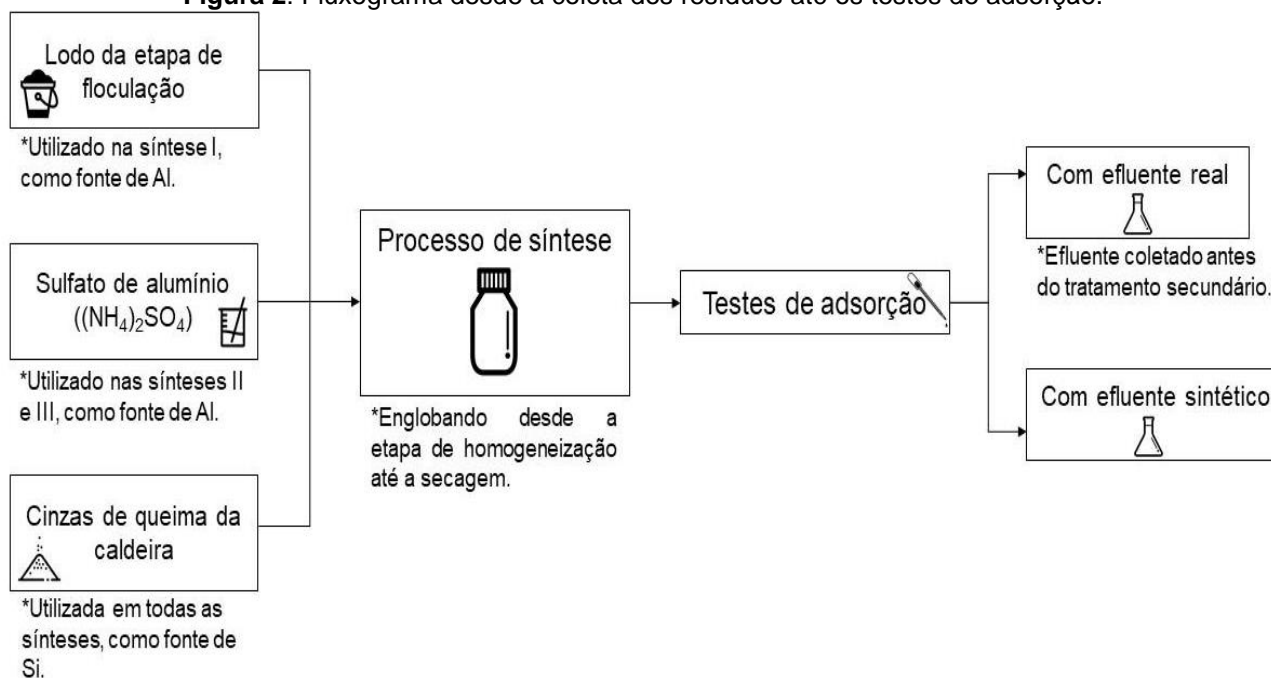
Quanto ao método de adição do NaOH, nas sínteses I e II foi empregado o método hidrotérmico (150 mL de solução de NaOH 4 M) e na síntese III foi empregado o método drygel (NaOH desidratado).

Para os testes de adsorção optou-se pela utilização de uma solução sintética de sulfato de amônio ((NH₄)₂SO₄) na concentração teórica de 160 mg·L⁻¹ N-NH₄⁺, valor médio definido em função de concentrações encontradas frequentemente em efluentes reais de ETEs de frigoríficos e abatedouros de suínos, bovinos e frangos (CARDOSO, 2012). As soluções aquosas, antes e após a adsorção foram analisadas pelo método semi-micro-kjeldahl descrito na seção 4500-N NITROGEN (APHA, 2017).

Tendo em vista que a solução de efluente sintético foi preparada com ((NH₄)₂SO₄) e que no caso do efluente real as concentrações de nitritos e nitratos são baixas em comparação com a concentração de amônia, considerou-se nos dois casos, que o nitrogênio inorgânico é praticamente composto por nitrogênio amoniacal.

Para realização dos testes de adsorção, os materiais sintetizados foram adicionados aos recipientes contendo efluente sintético e num segundo momento em recipientes contendo efluente real, onde foi realizada a correção do pH e a mistura foi então submetida à agitação. Após a agitação, a solução foi filtrada com auxílio de papel filtro e bomba de vácuo e o líquido foi então encaminhado para análise do conteúdo de nitrogênio. Na figura 2 consta o fluxograma das atividades realizadas.

Figura 2: Fluxograma desde a coleta dos resíduos até os testes de adsorção.



Os testes de adsorção foram realizados adicionando-se 0,5 g do material sintetizado em um erlenmeyer contendo 40 mL de solução aquosa preparada na concentração teórica de $160 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ N-NH_4^+ ou contendo 40 mL de efluente real. A mistura foi então submetida à agitação de 30 rpm por 24 h e posteriormente analisada quanto ao teor de nitrogênio utilizando o método já descrito. Todas os ensaios de adsorção foram realizados em duplicata.

A quantidade de soluto adsorvida para a condição de equilíbrio foi calculada através da Equação (1). Essa condição de equilíbrio é atingida quando o material adsorvente atinge seu ponto de saturação, ou seja, não há mais mudanças no meio (THOMAS; CRITTENDEN, 1998).

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

Onde: q_e é capacidade de adsorção no equilíbrio, C_0 a concentração inicial, C_e a concentração após adsorção, V o volume de solução e M é a massa do material adsorvente.

Além do cálculo de quantidade adsorvida, fez-se o cálculo de percentual de remoção, considerando-se as concentrações inicial e final do efluente.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As quantidades (mássicas e volumétricas) de cada reagente adicionado ao processo de síntese foram calculadas e obtidas considerando-se: os valores obtidos no presente trabalho de umidade e concentração de Al no lodo; a concentração de Si e Al nas cinzas encontrado por Borlini et al. (2005); a relação Si:Al desejada no meio reacional de 1:1; a relação sólido/líquido (g/mL) desejada de 1:3 (exceto na síntese III, onde o método de síntese é drygel); e a concentração desejada no meio de NaOH 4 M. A Tabela 1 contém as quantidades mássicas e volumétricas dos reagentes adicionados para cada uma das sínteses. Destaca-se que nas sínteses II e III foi adicionado sulfato

de alumínio em substituição ao lodo (como fonte de Al) para comparação do uso de um reagente analítico com o lodo, que por sua vez contém alta concentração de impurezas.

Tabela 1. Quantidade utilizadas dos reagentes nas sínteses I, II e III

Reagentes	Síntese I	Síntese II	Síntese III
Lodo calcinado (g)	40,04	—	—
Cinzas (g)	0,61	28,25	26,70
NaOH 4 M em solução (mL)	138,00	150,00	—
NaOH desidratado (g)	—	—	3,00
Sulfato de alumínio hidratado (g)	—	21,75	20,30

Na Tabela 2 encontram-se os resultados obtidos nos testes de adsorção utilizando efluente sintético. Após o preparo da solução, realizou-se uma análise para determinação de sua concentração, o que resultou no valor de $158,06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$. Os valores da concentração após a realização dos testes de adsorção (C_e) para as sínteses I, II e III foram de 90,65, 97,37 e $105,21 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$, respectivamente. A capacidade de adsorção (q_e) das sínteses I, II e III foi de 5,39, 4,86 e $4,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, com um percentual de remoção de 42,65, 38,40 e 33,44 (%), respectivamente.

A síntese I resultou no maior valor de quantidade adsorvida ($5,39 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) em relação à síntese II e III, o que pode ter sido ocasionado pelo uso do sulfato de alumínio no processo de síntese II e III, prejudicando a formação da zeólita, conforme mencionado por Kühn (2001). Segundo o autor, deve-se dar preferência ao uso de Al na forma de aluminato e não na forma catiônica Al^{3+} . Na síntese III o método aplicado foi o drygel, apresentando o menor valor da quantidade adsorvida ($4,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$), podendo ser ocasionado pela falta de um solvente ou temperatura abaixo do necessário para este método, o que dificultou a solubilização, cristalização e a interação entre os reagentes. Outro fator que se deve considerar é o tempo de aquecimento em estufa, já que nas sínteses hidrotérmicas o tempo foi de 24 h e na drygel foi de apenas 6 h, o que pode não ter proporcionado tempo suficiente para ocorrer a cristalização.

Tabela 2. Concentração inicial do efluente sintético (C_0), concentração final (C_e), quantidade adsorvida (q_e) e percentual de remoção de N-NH_4^+ utilizando efluente sintético, para cada material sintetizado aplicado em testes de adsorção

Síntese	C_0 ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	C_e ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	Percentual de Remoção (%)
I	158,06	$90,65 \pm 1,19$	5,39	42,65
II	158,06	$97,37 \pm 1,47$	4,86	38,40
III	158,06	$105,21 \pm 11,13$	4,23	33,44

Outros estudos utilizaram diferentes resíduos como fonte dos compostos metálicos, para a síntese de zeólita. Zhang et al. (2011) utilizou cinzas volantes com baixa e alta concentração de cálcio, usando um método de fusão empregando altas temperaturas, e que conseqüentemente eleva o gasto energético no processo de síntese. As duas sínteses obtidas foram testadas em uma solução de $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$ encontrando valores de q_e de $15,95 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e $2,42 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, para baixa e alta concentração de cálcio, respectivamente. Em comparação com os resultados obtidos neste

trabalho, os baixos valores obtidos de q_e , nas sínteses II e III podem ser explicados pelos íons de sais presentes no meio aquoso como citado por Zhang et al. (2011) em que na sua síntese com alta concentração de cálcio teve um valor de q_e baixo. Wongwichien et al. (2014) utilizaram lodo de ETA para a síntese da zeólita, pirolisado a 700°C, e seus testes de adsorção foram realizados com C_0 de 140 mg·L⁻¹ N-NH₄⁺, dos quais o autor obteve como maior remoção o valor de 8,88 mg·g⁻¹. Já o trabalho de Prado et al. (2017) onde também foi utilizado o lodo de ETA, sendo pirolisado a 600°C e aplicando sua síntese em uma solução de 122 mg·L⁻¹ N-NH₄⁺ obteve-se um q_e de 0,81 mg·g⁻¹. Ambos os estudos realizaram processos de sínteses bem similares ao realizado na síntese I, e os testes realizados de adsorção com concentrações iniciais próximas a realizada neste trabalho (158,06 mg·L⁻¹ N-NH₄⁺). As diferenças de q_e encontradas podem estar relacionadas a variações nos tamanhos dos poros e das características químicas das superfícies adsorventes. Outra justificativa para valor maior atingido por Wongwichien et al. (2014) é que foi utilizado um lodo que tinha características melhores, como uma concentração de alumínio mais elevada. Pode-se assim inferir que os valores obtidos no presente trabalho foram satisfatórios, pois tratam de experimentos nos quais avaliou-se a aplicabilidade dos resíduos utilizando-se parâmetros ainda não otimizados, tanto no processo de síntese como na adsorção. Indica-se assim, que trabalhos futuros devem ser realizados aplicando os resíduos do presente trabalho, variando-se parâmetros, como por exemplo a temperatura da estufa ou a suplementação de outro reagente de Al na síntese, ou variando-se a dosagem de material na adsorção.

Com o intuito de investigar o potencial de remoção de nitrogênio inorgânico em amostras reais, realizou-se a coleta do efluente, oriundo do mesmo local em que os resíduos utilizados nas sínteses foram coletados. Na Tabela 3 são apresentados os valores obtidos para testes com efluente real, com o valor da concentração inicial (C_0) do efluente real de 127,82 mg·L⁻¹ N-NH₄⁺. As concentrações obtidas após os testes de adsorção (C_e) para as sínteses I, II e III foram de 109,55, 99,96 e 102,69 mg·L⁻¹ N-NH₄⁺, respectivamente. A capacidade de adsorção (q_e) das sínteses I, II e III foi de 1,46, 2,23 e 2,01 mg·g⁻¹, com um percentual de remoção de 14,29, 21,80 e 19,66 (%), respectivamente. Poucos trabalhos são encontrados onde utiliza-se um efluente real para analisar a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados. No estudo realizado por Zhang et al. (2011), foi utilizado o efluente real para testar a capacidade de adsorção dos materiais sintetizados através dos autores. O efluente real utilizado era oriundo de uma ETE com uma concentração de 100 mg·L⁻¹ N-NH₄⁺, analisando o percentual de remoção, na mesma dosagem deste trabalho (12,5 g·L⁻¹). Os valores de percentual de remoção obtidos foram de 8 e 50% nas sínteses de alto teor e baixo teor de cálcio, respectivamente. Comparando ao presente trabalho, percebe-se uma diferença que pode ser justificada pelas características específicas dos efluentes, podendo ter a presença de, mais ou menos, íons competindo com íon amônio e presença ou não, de material particulado, além das características do material adsorvente.

Tabela 3. Concentração inicial do efluente real (C_0), concentração final (C_e), quantidade adsorvida (q_e) e percentual de remoção de N-NH₄⁺ utilizando efluente real, para cada material sintetizado aplicado em testes de adsorção

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

Os resultados encontrados mostram que o percentual de remoção foi inferior no efluente real comparado com o efluente sintético. Acredita-se que a presença de outros íons como por exemplo K⁺, Na⁺, Ca²⁺ e Mg²⁺ ocasionam uma competição com os íons de N-NH₄⁺, reduzindo a capacidade de adsorção (q_e). Além da presença dos cátions que podem competir fortemente com a carga

negativa da superfície da zeólita, as outras espécies em solução também desfavorecem o processo de transferência de massa no meio, criando resistências ao movimento das espécies. Este resultado tem fundamental importância na aplicação dos resíduos como adsorventes em processos reais, uma vez que indicam que os materiais sintetizados poderiam ser melhor aplicados na adsorção de nitrogênio inorgânico na etapa de polimento de efluentes (tratamento terciário) ao invés do secundário, evitando que se aplique ao efluente contendo alta concentração de outros contaminantes. A concentração final de $N-NH_4^+$ não atingiu o valor estabelecido na resolução CONAMA Nº 430 de 2011, que estabelece o valor de $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} N-NH_4^+$. Resultado este que confirma a preferência na aplicação destes materiais no tratamento terciário, possibilitando o enquadramento do efluente e seu descarte de forma apropriada no meio ambiente. Porém, para fazer uso do material adsorvente em escala industrial necessita-se de uma caracterização físico-química do material, determinando suas propriedades de resistência mecânica e química. Ainda destaca-se que há a necessidade da realização de métodos analíticos para caracterização físico-química dos materiais sintetizados aplicados na adsorção, especialmente por meio da Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) que possam comprovar a formação ou não de zeólitas. No entanto, os resultados de capacidade de adsorção indicam que, independentemente do tipo de material formado, o mesmo possui propriedade de remoção de nitrogênio amoniacal do meio e, portanto, apresenta-se como uma possível solução para o descarte dos resíduos e tratamento de N em águas.

5. CONCLUSÃO

O presente trabalho realizou uma análise da capacidade de adsorção de nitrogênio amoniacal de materiais sintetizados a partir de resíduos da indústria de carnes, indicando resultados promissores no aproveitamento dos mesmos.

Foram sintetizados três diferentes materiais adsorventes, com o intuito de sintetizar zeólitas. O processo de síntese dos materiais consistiu em adicionar a um reator de borossilicato fechado os dois componentes principais, a fonte de alumínio (lodo ou sulfato de alumínio) e a fonte de silício (cinzas), sendo misturados com NaOH e levados ao aquecimento em estufa. Foram avaliados dois métodos de síntese, o método hidrotérmico e o método drygel, além de duas fontes diferentes de Al, o reagente sulfato de alumínio e o lodo. Com os materiais obtidos, foram realizados testes de adsorção com efluente sintético e com efluente real nas concentrações de $158,06$ e $127,82 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1} N-NH_4^+$, respectivamente. No efluente sintético, os valores obtidos de q_e nas sínteses I, II e II, foram de $5,39$, $4,86$ e $4,23 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, e os percentuais de remoção obtidos foram de $42,65$, $38,40$, $33,44$ (%), respectivamente. Já no efluente real as sínteses I, II e II resultaram em valores de q_e de $1,46$, $2,23$ e $2,01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ e os percentuais de remoção obtidos foram de $14,29$, $21,80$ e $19,66$ (%), respectivamente. Por mais que o percentual de remoção obtido na síntese I, seja o menor obtido entre os materiais sintetizados nos testes com o efluente real, vale ressaltar que se fez o uso do resíduo (lodo da ETE) ao invés da utilização de reagente analítico ($Al_2(SO_4)_3$). No efluente real houve diminuição na capacidade de adsorção para todos materiais, possivelmente pela presença de outros íons e material particulado no meio. Apesar dos materiais sintetizados no presente trabalho apresentarem capacidade de adsorção, a concentração final de N não chegou nos limites definidos pela CONAMA Nº 430 de 2011, o que sugere a aplicação da adsorção como tratamento terciário, após as etapas biológicas de depuração. Este trabalho permite o fomento com novos testes de adsorção, aplicando-se otimização dos parâmetros dos processos de sínteses e de adsorção, podendo assim resultar em maiores valores de capacidade de adsorção de $N-NH_4^+$. Assim, os resultados obtidos no presente trabalho indicaram a possibilidade de aplicação dos resíduos da etapa de flotação da ETE e da queima da caldeira como precursores de materiais adsorventes de $N-NH_4^+$.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Universidade Federal da Fronteira Sul, pelo apoio financeiro ao projeto de número de registro PES-2019-0651, aprovado no EDITAL Nº 459/GR/UFSF/2019, a mestranda

Vera Anelise Schommer, pelo auxílio com as análises e a Engenheira Ambiental Tainara Liviski Karlinski, pela disponibilidade de realizar as coletas dos materiais necessários.

7. REFERÊNCIAS

APHA; AWWA; WEF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 23. ed. Washington. 2017.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 10007: Amostragem de Resíduos Sólidos, Rio de Janeiro. 2004.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 9898: Preservação e técnicas de amostragem de efluente líquidos e corpos receptores, Rio de Janeiro, 1987.

BORLINI, M. C.; SALES, H. F.; VIEIRA, C. M. F.; CONTE, R. A.; PINATTI, D. G.; MONTEIRO, S. N. Cinza da Lenha para Aplicação em Cerâmica Vermelha. Parte I: Características da Cinza. Revista Cerâmica, São Paulo, V.51, p. 192-196, 2005.

BRASIL. Lei 12.305. 2 de agosto de 2010. Institui a Política Nacional de Resíduos Sólidos, Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília.

BRASIL. Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA. Dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes complementa e altera a Resolução no 357, de 17 de março de 2005, do Conselho Nacional do Meio Ambiente - CONAMA. Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília.

CARDOSO, M. G. Bioaugmentação em reatores anaeróbio e aeróbio e uso de reator nitrificante para redução da carga orgânica e nitrogenada. Santa Maria, 100 p., Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Maria.

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

DOI, K. M.; MOURA, G. M. S. S. D. Resíduos sólidos de serviços de saúde: uma fotografia do comprometimento da equipe de enfermagem. Revista Gaúcha Enfermagem, V.32, n.2, p. 338-344. 2011.

EMBRAPA. Manual de métodos de análise de solo. 2. ed. Rio de Janeiro, 1997. p. 212.

FANGMEIER, M.; HOEHNE, L. Avaliação de carvão ativado e de sílica como adsorventes. Revista Destaques Acadêmicos, V.4, n.4, p. 41-49, 2012.

FUNGARO, D. A.; IZIDORO, J. C. Remediação de drenagem ácida de mina usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas leves de carvão. Revista Química Nova, V.29, n.4, p. 735-740, 2006.

HIGARASHI, M. M.; KUNZ, A.; MATTEI, R. M. Aplicação de Adsorção para Remover Amônia de Efluentes Suinícolas Pré-Tratados. Revista Química nova, V.31, n.5, p. 1156-1160, 2008.

KÜHL, G. Source materials for zeolite synthesis. Verified Synthesis of Zeolitic Materials. Second Revised Edition, p. 19-20, 2001.

PETKOWICZ, D. I.; MIGNONI, M. L.; DOS SANTOS, J. H. Z. Dry-gel process for zeolite synthesis: Some fundamental aspects. Microporous and Mesoporous Materials, V.279, p. 92-98. 2019.

- POLAZ, C. N. M.; TEIXEIRA, B. A. N. Indicadores de sustentabilidade para a gestão municipal de resíduos sólidos urbanos: um estudo para São Carlos (SP). Eng. Sanit. Ambient., Rio de Janeiro, V.14, n.3, p. 411-420, 2009.
- PRADO, L.; JUNIOR, E. C.; MELO, V. F.; BRAGA, M. C. B. II-486- Utilização de lodo de esgoto termicamente tratado como adsorvente de nitrogênio amoniacal. 2017. Trabalho apresentado no 29º Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, São Paulo, 2017.
- SAIDELLES, A. P. F.; SENNA, A. J. T.; KIRCHNER, R.; BITENCOURT, G. Solid waste management in rice processing industries. Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental, V.5, n.5, p. 904-916, 2012.
- SEREDYCH, M.; BANDOSZ, T. J. Removal of copper on composite sewage sludge/industrial sludge-based adsorbents: The role of surface chemistry. Journal of Colloid and Interface Science, V.302, n.2, p. 379-388, 2006.
- THOMAS, W. J.; CRITTENDEN, B. Adsorption technology and design. Butterworth-Heinemann, 1998. 271 p.
- VON SPERLING, M. Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos: princípios do tratamento biológico de águas residuárias. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005. 452 p.
- WONGWICHEN, J.; ASAVAPISIT, S.; SOMBATSOMPOP, K. Synthesis and Use of Zeolite Na-A from Waste Sludge of Water Treatment Plant for Ammonium Removal. Chiang Mai J. Sci., V.41, n.5,2, p. 1262-1273, 2014.
- YANG, R. T. Adsorbents: fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc. 2003. 410 p.
- ZHANG, M.; ZHANG, H.; XU, D.; HAN, L.; NIU, D.; ZHANG, L.; WU, W.; TIAN, B. Ammonium removal from aqueous solution by zeolites synthesized from low-calcium and high-calcium fly ashes. Desalination, V.277, n.1-3, p. 46-53, 2011.