

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE  
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA AMBIENTAL

MATIARA SEMÊDO DA COSTA AMARAL

UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE  
AMÔNIO EM EFLUENTE PROVENIENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
ESGOTO

VOLTA REDONDA  
2024

MATIARA SEMÊDO DA COSTA AMARAL

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE  
AMÔNIO EM EFLUENTE PROVENIENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE  
ESGOTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Orientador: Prof. Dr. André Marques dos Santos  
Coorientadora: Prof. Dra. Fabiana Soares dos Santos  
Coorientador: Mendelssolm Kister de Pietre

Volta Redonda, RJ  
2024

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

A485u    Amaral, Matiara Semêdo da Costa  
          Utilização de zeólitas como adsorvente para a remoção  
          de amônio em efluente proveniente de estação de tratamento  
          de esgoto / Matiara Semêdo da Costa Amaral. - 2024.  
          51 f.: il.

          Orientador: André Marques dos Santos.  
          Coorientador: Mendelssolm Kister de Pietre.  
          Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
          Escola de Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta  
          Redonda, Volta Redonda, 2024.

          1. Faujasita. 2. Beta. 3. Nitrogênio amoniacal. 4.  
          Adsorção. 5. Produção intelectual. I. Santos, André  
          Marques dos, orientador. II. Pietre, Mendelssolm Kister de,  
          coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de  
          Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV.  
          Título.

CDD - XXX

MATIARA SEMÊDO DA COSTA AMARAL

**UTILIZAÇÃO DE ZEÓLITAS COMO ADSORVENTE PARA A REMOÇÃO DE AMÔNIO EM EFLUENTE PROVENIENTE DE ESTAÇÃO DE TRATAMENTO DE ESGOTO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Tecnologia Ambiental.

Aprovada em 16 de julho de 2024.

**BANCA EXAMINADORA**

Documento assinado digitalmente  
 **ANDRE MARQUES DOS SANTOS**  
Data: 15/08/2024 11:34:41-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. André Marques dos Santos – UFF**

Documento assinado digitalmente  
 **MAURO CELSO RIBEIRO**  
Data: 16/08/2024 11:24:55-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Prof. Dr. Mauro Celso Ribeiro – UFF**

Documento assinado digitalmente  
 **DAVID VILAS BOAS DE CAMPOS**  
Data: 19/08/2024 08:34:20-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

---

**Dr. David Vilas Boas de Campos - Embrapa Solos**

Volta Redonda  
2024

Este trabalho é todo dedicado aos meus pais e a Deus.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, sem ele não estaria aqui;

Agradeço também, à minha família por todo apoio dado a mim durante o curso do meu mestrado;

Ao meu orientador André, que foi extremamente paciente e compreensivo em meus momentos de dificuldade e não me permitiu desistir desse sonho;

Aos meus coorientadores Fabiana e Mendelssolm, que sempre estiveram disponíveis para me auxiliar nos momentos de dúvida.

Aos funcionários dos laboratórios da UFF, que me auxiliaram quando precisei de material e ajuda nas análises, em especial ao técnico Everson que acompanhou todo meu trabalho no Laboratório;

À aluna da graduação em química Marcella da Silva, pela grande ajuda e colaboração nos experimentos e troca de conhecimentos;

À equipe do Laboratório de Materiais Carbonoso e Cerâmicos – LMC, pertencente ao Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo pelas análises de caracterização das zeólitas;

A todos que direta ou indiretamente, contribuíram com esse sonho que se concretiza.

"É impossível viver sem fracassar em algo, a não ser que você viva tão cautelosamente que é como se você nem estivesse vivendo — o que também é um fracasso". J. K. Rowling

## RESUMO

O nitrogênio proveniente de efluentes sanitários, quando descartado em corpos hídricos, torna-se nutriente para plantas aquáticas, provocando a eutrofização dos rios. Na forma de nitrogênio amoniacal é facilmente oxidado por organismos nitrificantes que consomem o oxigênio dissolvido, tornando a vida aquática aeróbica inviável. Nesse sentido, torna-se necessário o desenvolvimento de técnicas e estratégias cujo objetivo é reduzir a concentração de N-amoniacal nos efluentes de modo que atenda as exigências da legislação atual. A escolha da zeólita para remoção de nitrogênio amoniacal baseia-se no fato de ser um sólido insolúvel dependendo do meio reacional, que possibilita sua fácil recuperação através de centrifugação ou filtração a vácuo, evitando uma maior contaminação do efluente e permitindo seu reuso sem perder sua eficiência. O presente estudo teve como objetivo avaliar a eficácia das zeólitas faujasita, beta sintética e beta comercial, na adsorção de amônio em efluente proveniente de uma Estação de Tratamento de Esgoto (ETE) de Volta Redonda. Os resultados mostram a eficiência das zeólitas na remoção de amônio. Relacionando os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção, observou-se que o processo que governa a adsorção do  $\text{NH}_4^+$  é explicado pelo modelo de pseudo-segunda ordem com adsorção em isoterma de Langmuir para as zeólitas Fau e Bea\_sintética; e isoterma de Freundlich para a Bea\_comercial. A zeólita faujasita obteve melhor performance em comparação às outras zeólitas na remoção de íons amônio, tendo em vista maior teor de Al estrutural aliada à maior área específica. No estudo da influência da massa de zeólita, apenas a Fau foi estudada, devido ao pouco estoque das zeólitas BEA\_comercial e BEA\_sintética, priorizando o uso dessas duas em outros ensaios. A eficácia de adsorção alcançou 66% de eficiência e a quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente alcançou  $15,97 \text{ mg.g}^{-1}$ , determinando assim, a quantidade de 200 mg de massa das zeólitas, ideal para a concentração de amônio presente no efluente estudado ( $40,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ). O pH do efluente atendia os parâmetros para o lançamento e estava na faixa em que o íon amônio estava disponível, ideal para adsorção (7,5), e vinte minutos foram suficientes para garantir a máxima interação entre os sítios ativos dos adsorventes com os íons de amônio, e, conseqüentemente, a adsorção do amônio.

**Palavras-chave:** Faujasita. Beta. Nitrogênio amoniacal. Adsorção.

## ABSTRACT

Nitrogen from sewage effluents, when discharged into water bodies, becomes a nutrient for aquatic plants, causing eutrophication of rivers. In the form of ammoniacal nitrogen, it is easily oxidized by nitrifying organisms that consume dissolved oxygen, making aerobic aquatic life unviable. In this sense, it is necessary to develop techniques and strategies whose objective is to reduce the concentration of ammoniacal N in effluents in order to meet the requirements of current legislation. The choice of zeolite for the removal of ammoniacal nitrogen is based on the fact that it is an insoluble solid depending on the reaction medium, which allows its easy recovery through centrifugation or vacuum filtration, avoiding greater contamination of the effluent and allowing its reuse without losing its efficiency. The present study aimed to evaluate the effectiveness of faujasite zeolites, synthetic beta and commercial beta, in the adsorption of ammonium in effluent from a Sewage Treatment Plant (STP) in Volta Redonda. The results show the efficiency of the zeolites in the removal of ammonium. By relating the kinetic models and the adsorption isotherms, it was observed that the process that governs the adsorption of  $\text{NH}_4^+$  is explained by the pseudo-second-order model with adsorption in Langmuir isotherm for the Fau and Bea\_synthetic zeolites; and Freundlich isotherm for Bea\_commercial. The faujasite zeolite obtained better performance compared to the other zeolites in the removal of ammonium ions, considering its higher structural Al content combined with the larger specific area. In the study of the influence of the zeolite mass, only Fau was studied, due to the low stock of BEA\_commercial and BEA\_synthetic zeolites, prioritizing the use of these two in other tests. The adsorption efficiency reached 66% and the amount of ions adsorbed per unit of adsorbent mass reached  $15.97 \text{ mg.g}^{-1}$ , thus determining the amount of 200 mg of zeolite mass, ideal for the ammonium concentration present in the effluent studied ( $40.3 \text{ mg.L}^{-1}$ ). The pH of the effluent met the parameters for release and was in the range in which the ammonium ion was available, ideal for adsorption (7.5), and twenty minutes were sufficient to ensure maximum interaction between the active sites of the adsorbents with the ammonium ions, and, consequently, the adsorption of ammonium.

Keywords: Faujasita. Beta. Ammoniacal nitrogen. Adsorption.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 – Ciclo do nitrogênio e suas reações, p. 18
- Figura 2 – Difractogramas de raios-X das zeólitas Faujasita, Beta sintética e Beta comercial, p. 31
- Figura 3 – Fisissorção de N<sub>2</sub> das zeólitas Faujasita, Beta sintética e Beta comercial, p. 33
- Figura 4 – Espectro de RMN-29Si das amostras das zeólitas, p. 35
- Figura 5 – Espectro de RMN-27Al das amostras das zeólitas, p. 36
- Figura 6 – Quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente e eficiência de adsorção para diferentes massas da zeólita Fau. Condições: V= 120 mL; pH= 7,55; tempo= 60 min; e concentração amoniacal do efluente= 40, 26, p. 38
- Figura 7 – Eficiência de adsorção para diferentes tempos de contato, p. 39
- Figura 8 – Cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para adsorção de nitrogênio amoniacal, p. 40
- Figura 9 – Isoterma de Freundlich e Langmuir para adsorção de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, p. 43

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relações Si/Al para zeólitas faujasita, beta sintética e beta comercial nos géis de síntese e seus respectivos produtos, p. 31

Tabela 2 - Resultados das análises texturais das amostras produzidas, p. 33

Tabela 3: Concentração final do amônio em mg.L-1 em diferentes massas da zeólita FAU-X, p. 37

Tabela 4 – Parâmetros cinéticos da adsorção de  $\text{NH}_4^+$ , p. 38

Tabela 5 - Parâmetros das isotermas de adsorção do  $\text{NH}_4^+$ , p. 42

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Å	Angstrom
°C	Graus Celsius
$\Delta G$	Energia Livre de Gibbs
$\Delta H$	Variação de entalpia
$\Delta S$	Variação de espaço
Al	Alumínio
$Al(NO_3)_3$	Nitrato de Alumínio
$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	Caulim
ANA	Analcima
Art	Artigo
BEA_comercial	Beta comercial
BEA_sintética	Beta sintética
$C_0$	Concentração inicial
$C_e$	Concentração equilíbrio após a adsorção
CHA	Chabazita
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DRX	Difração de Raios-X
E	Eficiência de adsorção
ERI	Erionita
ETE	Estação de Tratamento de Efluente
Fau	Faujasita

FID	Fourier dos decaimentos livres de indução
FRX	Fluorescência de Raio-X
h	Hora
HEU	Clinoptilolita
$K_1$	Taxa de adsorção
$K_2$	Taxa de adsorção
$K_F$	Constante de Freundlich
$K_L$	Constante de adsorção de Langmuir
KHz	Kilohertz
ln	Logaritmo natural
LTA	Linde Type A
m	Massa
MAS	Ângulo mágico
Mg	Miligrama
MHz	Megahertz
mL	Mililitro
MOR	Modernita
n	Indicador da intensidade de adsorção
$NaAlO_2$	Aluminato de sódio
$Na_2SiO_3$	Silicato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
N	Nitrogênio

$N_2$	Gás Nitrogênio
$NH_3$	Amônia
$NH_4^+$	Amônio
$N_2O$	Óxido Nitroso
$NO$	Óxido Nítrico
$NO_2$	Dióxido de Nitrogênio
$NO_3^-$	Nitrato
$O_2$	Oxigênio
OD	Oxigênio dissolvido
PGTA	Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental
PHI	Phillipsita
$q_e$	Quantidade adsorvida no equilíbrio
$q_m$	quantidade máxima de adsorvato em unidade de massa de adsorvente para uma cobertura de monocamada
$q_t$	quantidade adsorvida no instante t
$R^2$	Coefficiente de correlação linear
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
s	Desvio padrão da média
$S_{BET}$	Área superficial específica
Si	Silício
SAAE-VR	Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Volta Redonda
SPE	Extração em fase sólida
t	

T	Tempo
TEAOH	Temperatura
TMS	Hidróxido de tetraetilamônio
TEOS	Tetrametilsilano
V	Tetraetilortossilicato
ZSM-5	Volume
	Zeolite Socony Mobil, estrutura 5

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO, p. 18
2. OBJETIVOS, p. 19
  - 2.1. OBJETIVO GERAL, p. 19
  - 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS, p. 19
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA, p. 19
  - 3.1. ÁGUA, p. 19
  - 3.2. EFLUENTE, p. 20
  - 3.3. NITROGÊNIO, p. 21
  - 3.4. ZEÓLITAS, p. 22
    - 3.4.1. Zeólitas usadas no estudo, p. 23
      - 3.4.1.1. Zeólita Faujasita, p. 23
      - 3.4.1.2. Zeólita Beta sintética, p. 24
    - 3.5. ADSORÇÃO, p. 24
  4. MATERIAIS E MÉTODOS, p. 25
    - 4.1. ZEÓLITAS, p. 25
    - 4.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS, p. 25
      - 4.2.3. Difração de Raio-X (DRX), p. 26
      - 4.2.4. Fluorescência de Raio-X (FRX), p. 26
      - 4.2.5. Fisissorção de Nitrogênio, p. 26
      - 4.2.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN), p. 26
    - 4.3. ÁGUAS RESIDUAIS, p. 27
    - 4.4. TESTES DE ADSORÇÃO, p. 27
      - 4.4.1. Influência do pH do efluente, p. 30
      - 4.4.2. Influência da massa de zeólitas, p. 30
      - 4.4.3. Influência do tempo de contato, p. 30
  5. RESULTADOS E DISCUSSÃO, p. 30
    - 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS, p. 30
      - 5.1.1. Difração de Raio-X (DRX), p. 30
      - 5.1.2. Fluorescência de Raio-X (FRX), p. 31
      - 5.1.3. Fisissorção de Nitrogênio, p. 32
      - 5.1.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN), p. 34
    - 5.2. TESTES DE ADSORÇÃO, p. 36

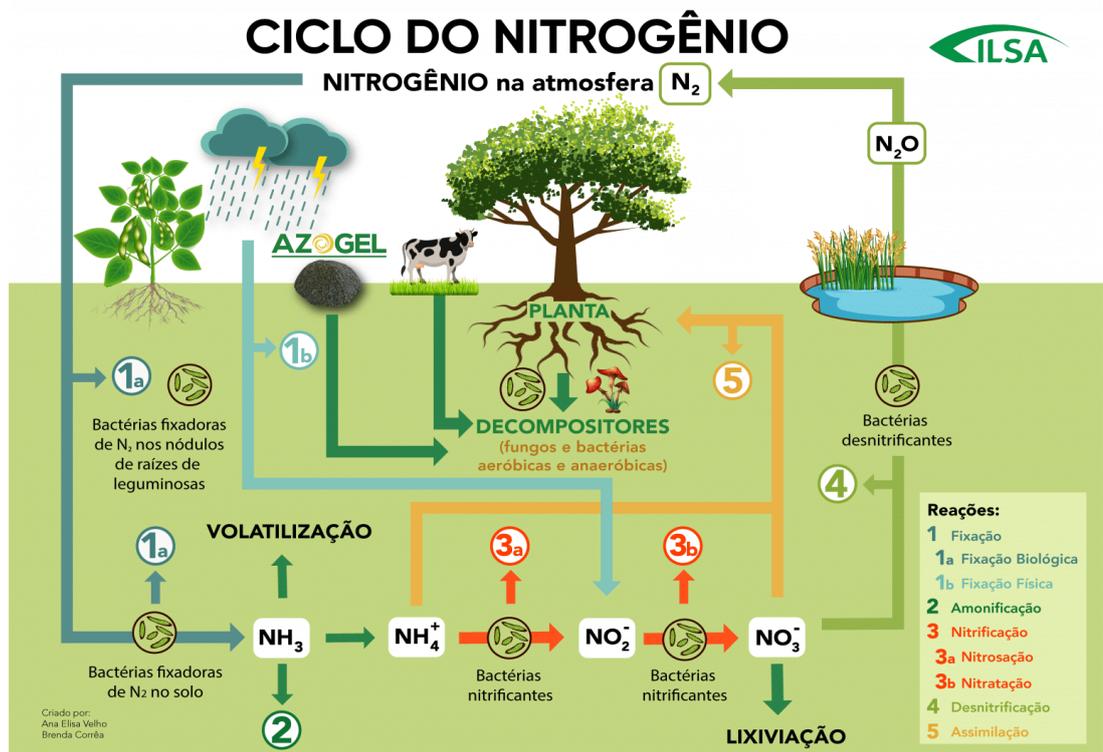
- 5.2.1. Influência do pH do efluente, p. 36
- 5.2.2. Influência da massa de zeólitas, p. 37
- 5.2.3. Influência do tempo de contato e estudos cinéticos, p. 39
- 5.2.4. Isotermas de adsorção, p. 41
- 6. CONCLUSÕES, p. 44
- 7. BIBLIOGRAFIA, p. 44

## 1. INTRODUÇÃO

A poluição por nitrogênio causa eutrofização de lagos e rios em todo o mundo. O amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) é uma das formas de íons inorgânicos de nitrogênio (Figura 1) presente nos efluentes sanitários. Uma grande concentração de  $\text{NH}_4^+$  causa a diminuição acentuada de oxigênio dissolvido e toxicidade nos organismos aquáticos (ZHENG et al., 2008).

Os processos biológicos de remoção de nitrogênio, nitrificação, em que a amônia é convertida em nitrito e nitrato e desnitrificação, em que o N é devolvido à atmosfera como nitrogênio gasoso, ocorrem naturalmente, convertendo em  $\text{N}_2$  e óxidos de N,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  etc, o nitrogênio da amônia ao invés de recuperá-lo. Atualmente, os tratamentos de nitrogênio amoniacal de baixa e média concentração não atraem devida atenção.

**Figura 1:** Ciclo do nitrogênio e suas reações.



Fonte: Santos et al. (2020)

Com a necessidade do descarte de efluentes sanitários após tratamento nas Estações de Tratamento de Efluentes (ETE's), é fundamental que sejam atendidos os padrões exigidos pelo CONAMA (Resolução nº 430), a fim de evitar contaminação dos rios. Em vista disso, há uma

elevada demanda de pesquisa por novos processos de tratamento, visando desenvolver tecnologias de baixo custo capazes de minimizar a toxicidade dos efluentes.

As zeólitas podem fornecer sítios de adsorção com cátions trocáveis para o íon amônio e porosidade para amônia livre, sendo a troca iônica e a adsorção molecular os principais mecanismos presentes nesse sistema, respectivamente (LIN et al., 2013). O que torna esse material uma opção promissora para ser usado como material sorvente de baixo custo para tratamento de águas residuais, além do aumento significativo em estudos para a remoção e recuperação de nutrientes de efluentes, devido à alta porosidade interna, o que permite retenção de água, uma distribuição de partícula uniforme e alta capacidade de troca catiônica para retenção de nutrientes, especialmente o íon amônio (YOU et al., 2017).

A escolha da zeólita para remoção de nitrogênio amoniacal está no fato de ser um sólido insolúvel dependendo do meio reacional, que possibilita sua fácil recuperação através de centrifugação ou filtração a vácuo, evitando uma maior contaminação do efluente e permitindo seu reuso sem perder sua eficiência.

Nesse sentido, iremos usar três tipos de zeólitas, uma comercial, cedida pelo laboratório e duas sintetizadas no Laboratório pertencente ao departamento de Química da Universidade Federal de Volta Redonda por alunas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental (PGTA).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. OBJETIVO GERAL

Avaliar a eficácia das zeólitas faujasita, beta sintética e beta comercial na adsorção de amônio em efluente proveniente de uma Estação de Tratamento de Esgoto de Volta Redonda.

### 2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração mais eficiente das zeólitas na remoção de nitrogênio amoniacal a partir de ensaios realizados em escala de bancada;
- Determinar o melhor tempo de contato através de ensaio de cinética.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. ÁGUA

A água é um bem indispensável à vida, presente nos processos fisiológicos essenciais, além de funcionar como habitat e nicho ecológico de inúmeras espécies animais e vegetais (PARCIO & CARMELLO, 2020). Ela é vital para a sobrevivência dos seres humanos no planeta Terra (BORGES & FILÓ, 2021).

A água está presente nos oceanos, mares, calotas de gelo, geleiras, lagos, rios, solos e na atmosfera, na quantidade de cerca de 1.500 milhões de quilômetros cúbicos. Segundo Parcio e Caramello (2020), aproximadamente 97% das águas são salgadas e constituem os oceanos e mares; 2,25% localizam-se nas calotas polares e geleiras; 0,72% se fazem presentes nos rios e lagos e uma ínfima quantidade na atmosfera (0,03%). É um dos recursos naturais mais importantes do planeta e seu uso vem se intensificando nas últimas décadas com o desenvolvimento econômico e o aumento populacional (CAVALCANTI et al., 2022).

De acordo com a legislação brasileira (Lei nº 357, de 17 de março de 2005), as águas podem ser classificadas em águas doces, salobras e salinas, sendo essencial a defesa de seus níveis de qualidade, avaliados por condições e padrões específicos, de modo a assegurar seus usos preponderantes (BRASIL, 2005). A água doce é um recurso natural finito que vem sofrendo impacto negativo devido ao aumento da população, principalmente devido à intensificação na dificuldade a seu acesso. Devido às ações humanas, os sistemas aquáticos vêm sofrendo o processo acelerado de deterioração das suas características físicas, químicas e biológicas que, por sua vez, resulta na atual crise mundial, na qual grande parte da água doce do planeta apresenta algum tipo de contaminação, acarretando efeitos nocivos para a população em geral (CAVALCANTI et al., 2022).

#### 3.2. EFLUENTE

Marçal e Silva (2017) afirmam que entre os usos múltiplos dos corpos hídricos, o lançamento e a diluição de efluentes merecem atenção e acompanhamento adequado por parte dos órgãos gestores, por meio do monitoramento dos efluentes e do impacto na qualidade da água do corpo receptor. A capacidade de diluição de um corpo receptor deve considerar as condições iniciais da qualidade da água e a variação do regime hidrológico, impedindo o lançamento de cargas poluidoras que ultrapassem a sua capacidade de autodepuração. Segundo

o Art. 4º da Resolução CONAMA nº 430, efluente é o termo usado para caracterizar os despejos líquidos provenientes de diversas atividades ou processos (BRASIL, 2011).

Os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente nos corpos receptores após o devido tratamento e desde que obedeçam às condições, padrões e exigências dispostos no Art. 3º da Resolução CONAMA nº 430 e em outras normas aplicáveis (BRASIL, 2011).

Tratar adequadamente o esgoto é um dos princípios essenciais para garantir a saúde pública. O descarte inadequado de rejeitos sanitários pode colaborar para a proliferação de diversos tipos de doenças infecciosas, uma vez que esses rejeitos podem facilmente contaminar alimentos, água, o solo, os animais e trazer como consequências vários danos à saúde humana (SILVA et al., 2018).

No Brasil, as estações de tratamentos de efluentes (ETE's) recebem os efluentes com suas cargas poluidoras, que são submetidas a vários processos químicos, físicos e biológicos, resultando na eliminação e ou diminuição da poluição encontrada na água submetida a tratamento, o programa de saneamento básico de tratamento de efluentes é composto por uma série de etapas de depuração da água, contemplando o tratamento preliminar, primário, secundário e terciário (TZORTZIS & KNISS, 2016).

De acordo com o Art. 16 da Resolução CONAMA nº 430, os efluentes de qualquer fonte poluidora somente poderão ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam as condições e padrões previstos de pH, temperatura, materiais sedimentáveis, regime de lançamento, óleos e graxas, ausência de materiais flutuantes, Demanda Bioquímica de Oxigênio (DBO), parâmetros orgânicos e parâmetros inorgânicos, como o nitrogênio amoniacal, cujo valor máximo permitido para lançamento é 20,0 mg/L N (BRASIL, 2011).

### 3.3. NITROGÊNIO

Segundo Correa et al. (2016), entre os principais contaminantes presentes nos esgotos sanitários destacam-se os sólidos em suspensão, compostos orgânicos (proteínas: 40 a 60%; carboidratos: 25 a 50%; e óleos e graxas: 10%), nutrientes (nitrogênio e fósforo), metais, sólidos dissolvidos inorgânicos, partículas sólidas grandes, compostos não biodegradáveis, organismos patogênicos e, ocasionalmente, contaminantes tóxicos decorrentes de atividades industriais e/ou acidentais.

O nitrogênio (N) proveniente de efluentes sanitários, quando descartado em corpos hídricos, torna-se nutriente para plantas aquáticas, provocando a eutrofização dos rios. Na forma de nitrogênio amoniacal é facilmente oxidado por organismos nitrificantes que consomem o oxigênio dissolvido, tornando a vida aquática aeróbica inviável (YURIKO IAMAMOTO, 2006).

A remoção de compostos nitrogenados ocorre por meio de dois processos sucessivos, a nitrificação e a desnitrificação, sendo a primeira a conversão da amônia em nitrato e a segunda é a redução do nitrato a nitrogênio gasoso. O processo de nitrificação, normalmente, é realizado por bactérias autotróficas aeróbias, e o processo de desnitrificação por bactérias heterotróficas facultativas que na ausência ou em baixas concentrações de oxigênio dissolvido (OD) utilizam nitrato como acceptor final de elétrons (CORREA et al., 2016).

O N apresenta grande importância no metabolismo das plantas, isso porque ele é constituinte de ácidos nucleicos, coenzimas, moléculas de proteína e clorofila. As plantas absorvem o nitrogênio na forma de amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) e principalmente amônio e nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ). Sua deficiência causa problemas nos processos que envolvem a reprodução e o desenvolvimento das plantas. Enquanto o excesso provoca a redução da produção de compostos fenólicos e de lignina na folha, isso irá acarretar a diminuição da resistência aos patógenos (BARBOSA et al., 2022).

### 3.4. ZEÓLITAS

As zeólitas são materiais complexos consistindo no maior grupo de silicatos com estrutura aberta conhecidos. São alumínio silicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, geralmente contendo metais alcalinos ou alcalino-terrosos como contra-íons. Estruturalmente, estes materiais são formados por uma rede tridimensional de tetraedros interligados, contendo canais e cavidades de dimensões moleculares. Os tetraedros são constituídos por unidades do tipo  $[\text{SiO}_4]$  ou  $[\text{AlO}_4]^-$  que se ligam entre si, através do compartilhamento de átomos de oxigênio para formar as unidades secundárias de construção. A diversidade e a complexidade dos materiais zeolíticos se deve às diferentes maneiras pelas quais essas unidades secundárias de construção podem se ligar para formar uma estrutura tridimensional (GRECCO et al., 2013).

As características mais relevantes das zeólitas são a capacidade de troca iônica e de adsorção, tendo em vista que as zeólitas são porosas e negativamente carregadas, tornando-as aptas a adsorver espécies catiônicas, tais como o íon  $\text{NH}_4^+$ . Elas são amplamente utilizadas

como adsorventes, peneiras moleculares, trocadores de íons no tratamento de efluentes, purificadores de ar, catalisadores e suportes de catalisadores (DE LA VEGA et al., 2018).

Segundo Castro et al. (2017), as zeólitas foram descobertas como um novo tipo de mineral em 1756 pelo mineralogista sueco A. F. Cronstedt. A palavra “zeolite” foi derivada de duas palavras gregas que significam “pedra que ferve”. Mais de 200 tipos de zeólitas sintéticas e 50 zeólitas naturais são conhecidos. A nomenclatura dos minerais de zeólitas é estabelecida pela Associação Internacional de Zeólitas. Ambas as topologias diferentes de zeólitas sintéticas e naturais recebem códigos de três letras. Os tipos mais comuns de estruturas minerais incluem a analcima (ANA), clinoptilolita (HEU), modernita (MOR), chabazita (CHA), erionita (ERI) e phillipsita (PHI) com poucas aplicações e os tipos sintéticos mais conhecidos e com maior aplicação industrial são os tipos LTA (A), FAU (X, Y), MFI (ZSM-5), MOR (mordenita) dentre outros.

#### 3.4.1. Zeólitas usadas no estudo

Duas das zeólitas escolhidas para esse estudo, são resultado de estudos anteriores das alunas do Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Ambiental (PGTA) e a terceira zeólita, a Beta Comercial, foi sintetizada e cedida pela Zeolyst Internacional.

##### 3.4.1.1. Zeólita Faujasita

A zeólita faujasita foi sintetizada pela Mariana Basilio Gonçalves em seu estudo sobre “Síntese e utilização da zeólita NaX na adsorção de metais pesados a partir de soluções aquosas”, no Laboratório de Materiais do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal Fluminense de Volta Redonda em 2019 (GONCALVES et al., 2020).

Seu trabalho foi baseado em uma adaptação do procedimento de Scheibler et al. (2014). Os reagentes utilizados foram: água destilada, hidróxido de sódio (NaOH), aluminato de sódio ( $\text{NaAlO}_2$ ) e silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ). A síntese foi obtida a partir dos preparos e mistura de dois géis (A e B).

O gel A foi preparado dissolvendo-se 3 g de NaOH e 1,48 g de  $\text{NaAlO}_2$  em 14 mL de água e em seguida foi adicionado 12,25 g de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  e 10 mL de água destilada. Após isso, a mistura foi submetida a um período de envelhecimento de 24 h sob agitação magnética constante.

O gel B foi obtido pela dissolução de 0,13 g de NaOH e 9,39 g de NaAlO<sub>2</sub> em 95 mL de água destilada. Após, foi adicionado 76,6 g de Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> e 64 mL de água destilada. Esta mistura foi agitada mecanicamente por 20 minutos.

12,25 g do gel A foi adicionada lentamente ao gel B e a mistura resultante foi envelhecida durante 24h à temperatura ambiente, mantendo-se a agitação mecânica do sistema.

Após o envelhecimento da mistura resultante, ela foi transferida para vasos de teflon e submetida ao tratamento hidrotérmico em autoclaves de aço inoxidável, durante 5 h à 100 °C.

Posteriormente, o sólido foi lavado com água destilada até atingir o pH 7, seguindo para filtração a vácuo e secagem na estufa a 80 °C por 6 h. Após isso, amostras do sólido foram coletadas e submetidas às técnicas de caracterização.

#### 3.4.1.2. Zeólita Beta Sintética

A zeólita Beta Sintética utilizada nesse estudo foi sintetizada pela Lívia Magalhães Pratti em sua pesquisa sobre “Síntese de nanoestrutura zeolítica beta para adsorção de metais pesados” no Laboratório de Materiais e Eletroquímica do Instituto de Ciências Exatas, pertencente ao Departamento de Química da Universidade Federal Fluminense de Volta Redonda em 2018 (PRATTI et al., 2019).

A síntese foi preparada a partir da adição de 0,19 g de Hidróxido de sódio (NaOH) e 0,76 g de Aluminato de sódio (NaAlO<sub>2</sub>) em 36,50 mL de Hidróxido de tetraetilamônio (TEAOH) 20%.

A mistura foi agitada mecanicamente por 10 minutos. Em seguida, foram adicionados lentamente 23 mL de Tetraetilortossilicato (TEOS) e mantida sob agitação mecânica constante.

Posteriormente, o gel passou por agitação mecânica à temperatura ambiente durante 4 h, seguindo para tratamento hidrotérmico em estufa, através de autoclave de aço inox revestido de teflon, a 140 °C por 48 horas. O sólido foi isolado através de filtração e lavagem com água destilada e finalmente, secagem no dessecador. Após seco, o sólido foi calcinado à 560 °C (1°/minuto) em atmosfera de N<sub>2</sub>, trocando-se por O<sub>2</sub> ao alcançar 560 °C e mantendo-se por mais 3h.

### 3.5. ADSORÇÃO

Adsorção é o período em que as moléculas da solução se acumulam na superfície externa e/ou interna do sólido poroso (ŞAHİN et al., 2019). É um processo de transferência de um ou mais constituintes de uma fase fluida para a superfície de uma fase sólida no qual uma concentração finita de moléculas de um fluido por afinidade, adere a uma superfície devido a um não balanceamento de forças. Os principais elementos da adsorção são o fluido (adsortivo), a superfície na qual o fenômeno ocorre (adsorvente) e os componentes retidos pela superfície (adsorbato) (PAZ et al., 2018).

Durante o processo de adsorção existe uma diminuição na energia livre do sistema, sendo o processo espontâneo ( $\Delta G < 0$ ). Como  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , a variação de entalpia geralmente será negativa, implicando que a adsorção é um processo normalmente exotérmico. De acordo com Moura et al. (2018), esse processo é utilizado em diversas aplicações, como a recuperação de um produto valioso, da separação de odores e impurezas de gases industriais. A durabilidade, a seletividade, a capacidade adsortiva e a estabilidade do adsorvente após muitos ciclos de adsorção são os principais benefícios de se utilizar esse processo.

Os dois tipos principais de adsorção são a física e a química. Paz et al. (2018) descrevem a adsorção física como um processo reversível no qual uma molécula entra em contato com a superfície do meio filtrante e adere a ela através de forças mecânicas. Os efeitos atrativos que ocorrem entre o adsorvente e o adsorbato são relativamente fracos, envolvendo, principalmente, interações eletrostáticas e de Van der Waals, o que compreende as interações de polarização. No caso da adsorção química, há um compartilhamento ou uma troca de elétrons entre o adsorvente e o adsorbato. Esse fenômeno faz com que a adsorção perca suas características puramente físicas, passando a haver ligações covalentes ou iônicas entre os constituintes do processo adsortivo. As energias envolvidas durante o processo de quimissorção se aproximam de valores observados em reações químicas.

#### 4. MATERIAIS E MÉTODOS

##### 4.1. ZEÓLITAS

As zeólitas escolhidas para o presente estudo, que são citadas no item 3.4.1., foram cedidas pelo Prof. Dr. Mendelssolm Kister de Pietre para o desenvolvimento da pesquisa.

##### 4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

As amostras das zeólitas foram enviadas para a caracterização físico-química, que foi realizada no Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos (LMC) no Departamento de Física, na Universidade Federal do Espírito Santo.

#### 4.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Essa técnica foi aplicada a fim de analisar a formação de fase da estrutura das zeólitas. As amostras foram analisadas em um difratômetro de raios-X da SHIMADZU, modelo XRD-6000, com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ), ângulo de difração ( $2\theta$ ) variado de 10 a 40° em intervalos de 0,02°, voltagem de 40 kV e corrente de 30 mA.

#### 4.2.2. Fluorescência de Raio-X (FRX)

A técnica de Fluorescência de Raio-X (FRX), pode ser utilizada para análises qualitativas e quantitativas, permitindo determinar a composição química sem a necessidade de preparação destrutiva da amostra exigida pela maioria dos outros métodos analíticos. Baseia-se na medida da intensidade dos raios-X característicos emitidos pelos elementos químicos constituintes da amostra.

A análise elementar foi realizada utilizando o equipamento Bruker S8 Tiger.

#### 4.2.3. Fisissorção de Nitrogênio

O equipamento utilizado para as medidas de porosidade foi o Micromeritics ASAP 2420. Nesse método, o gás passa sobre uma amostra resfriada à temperatura do nitrogênio líquido (77K), sob baixas pressões. As amostras foram tratadas sob vácuo a 200 °C por 4 h antes das medidas. Foram feitas as isotermas de adsorção e dessorção na temperatura do nitrogênio líquido.

#### 4.2.4. Ressonância Magnética Nuclear dos núcleos de $^{29}\text{Si}$ e $^{27}\text{Al}$ (RMN)

A Ressonância Magnética Nuclear de Alumínio ( $^{27}\text{Al}$  RMN-MAS) no estado sólido possibilitou investigar o ambiente local dos átomos de alumínio. As análises foram realizadas a temperatura ambiente com o espectrômetro Varian/Agilent V NMR 400 MHz e campo magnético de 9.4 T (frequência de 104.16 MHz). Os experimentos de excitação de pulso foram realizados com pulso de  $\pi/6$  e 1,6  $\mu\text{s}$  de duração, e atraso de reciclo de 1,0 s. O espectro foi obtido por Transformada de Fourier de decaimento de indução livre (FID), após acumulação de 200 transientes. Os desvios de frequência foram medidos em relação ao único pico de

ressonância observado em 3 ppm assumindo  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  como referência. Experimentos de SPE foram conduzidos com rotação de ângulo mágico (MAS) na frequência de 14 KHz.

Os experimentos de RMN de  $^{29}\text{Si}$  foram realizados em temperatura ambiente em um espectrômetro de RMN de Varian/Agilent 400 MHz, operando com um campo magnético de 9.4 T, que corresponde a uma frequência de 79,41 MHz para o núcleo  $^{29}\text{Si}$ . As amostras em pó foram empacotadas em rotores de zircônia com 4 mm diâmetro. Os experimentos foram conduzidos com frequência de rotação em torno do ângulo mágico (MAS) de 10 kHz, com aplicação de um pulso  $\pi/2$  com duração de 4  $\mu\text{s}$ , tempo de repetição de 20 s, tempo de aquisição de 32 ms, número de transientes de 400 e janela espectral de 50 kHz. Em todos os experimentos foi empregado desacoplamento de alta potência dos núcleos  $^1\text{H}$  com a sequência de desacoplamento do tipo Spinal. Os deslocamentos químicos foram externamente referenciados ao tetrametilsilano (TMS), utilizando o composto caulim ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) como referência secundária (sinal em -91,5 ppm). Os espectros foram obtidos por transformada de Fourier dos decaimentos livres de indução (FIDs), após apodização com função exponencial com um alargamento de linha de 50 Hz. As intensidades relativas dos sinais observados nos espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$  foram determinadas após deconvolução espectral, com utilização de combinações de funções Gaussianas / Lorentzianas. O experimento de RMN dos núcleos de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$  foi realizado no laboratório de materiais carbonosos na Universidade Federal do Espírito Santo.

#### 4.3. ÁGUAS RESIDUAIS

Para a realização dos testes de adsorção, foram coletadas amostras de efluentes de uma Estação de Tratamento de Esgoto, pertencente ao Serviço Autônomo de Água e Esgoto de Volta Redonda (SAAE-VR). As amostras coletadas foram submetidas à análise dos teores de amônio no mesmo dia da coleta, utilizando o cromatógrafo de íons 919 IC Autosampler plus da Universidade Federal Fluminense de Volta Redonda e mantido em geladeira para realização de todos os ensaios.

#### 4.4. TESTES DE ADSORÇÃO

Os testes de adsorção foram realizados no Laboratório de Solos e Água da Escola de Engenharia Metalúrgica de Volta Redonda na Universidade Federal Fluminense.

A eficiência da adsorção do  $\text{NH}_4^+$  foi calculada a partir da equação:

$$E (\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde:

$E$  = eficiência de adsorção;

$C_0$  = concentração inicial;

$C_e$  = concentração equilíbrio após a adsorção.

A quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente, é obtida pela equação:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio ( $\text{mg íon.g}^{-1}$ );

$m$  = massa (g);

$V$  = volume (L).

Foram utilizados os modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem para a investigação do processo de adsorção.

O modelo de pseudo-primeira ordem é determinado pela seguinte equação:

$$q_t = q_e(1 - e^{-K_1 t}) \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde:

$q_t$  = quantidade adsorvida no instante  $t$  (min);

$K_1$  = taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ );

$t$  = tempo (min).

Que pode ser representada linearmente:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Eq. (6)}$$

O modelo de pseudo-segunda ordem pode ser expresso na forma:

$$q_t = \frac{q_e^2 K_2 t}{1 + K_2 q_e t} \quad \text{Eq. (7)}$$

Onde:

$K_2$  = taxa de adsorção ( $\text{min}^{-1}$ ).

E sua forma linearizada é representada por:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq. (8)}$$

Para descrever o equilíbrio de adsorção, equações isotérmicas têm sido aplicadas, os modelos escolhidos para estudo desse trabalho são os de Langmuir e Freundlich.

O modelo de Langmuir é expresso na forma:

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad \text{Eq. (9)}$$

E na forma linear:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L \times q_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Eq. (10)}$$

Onde:

$C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ );

$q_m$  = quantidade máxima de adsorvato em unidade de massa de adsorvente para uma cobertura de monocamada ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ );

$K_L$  = constante de adsorção de Langmuir ( $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$ ).

Os parâmetros de Freundlich foram determinados pela seguinte fórmula:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Eq. (11)}$$

Forma linearizada:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. (12)}$$

Onde:

$K_F$  = constante de Freundlich ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );

$n$  = indicador da intensidade de adsorção.

#### 4.4.1. Influência do pH do efluente

O pH influencia diretamente sobre as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato e, por isso, seu controle é de extrema importância. O efluente teve seu pH determinado através do Medidor de pH de Bancada Microprocessado Tec-5.

#### 4.4.2. Influência da massa de zeólitas

Os testes de adsorção foram realizados em erlenmeyer de 250 mL, no qual foram adicionados 120 mL do efluente, adicionando-se em seguida as seguintes massas de zeólitas que compuseram os tratamentos: 0, 50, 100, 150 e 200 mg. O ensaio foi realizado retirando-se alíquotas em triplicata de 1 mL de cada tratamento, totalizando, portanto, 15 unidades experimentais. O ensaio de adsorção foi conduzido durante 60 minutos em temperatura ambiente, sob agitação constante de 200 rpm em agitador orbital (mesa agitadora Tecnal TE-1401). Ao final do ensaio, foram determinados os teores de amônio por meio da análise em cromatografia de íons.

Após a determinação da massa de zeólita mais eficiente para a adsorção de amônio, foi conduzido o ensaio de cinética de adsorção, variando-se o tempo de contato da zeólita com o efluente.

#### 4.4.3. Influência do tempo de contato

A avaliação do tempo de contato ideal entre as zeólitas e o efluente foi realizada variando-se o tempo em que a zeólita e o efluente ficaram em agitação. Foram testados os seguintes tempos de contato: 0, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 90 e 120 min.

O ensaio para avaliação do tempo de adsorção foi realizado em erlenmeyer de 250 mL utilizando-se 120 mL do efluente, em temperatura ambiente e agitação constante de 200 rpm em agitador orbital (mesa agitadora Tecnal TE-1401). Ao final do ensaio, foram determinados os teores de amônio por meio da análise em cromatografia de íons.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

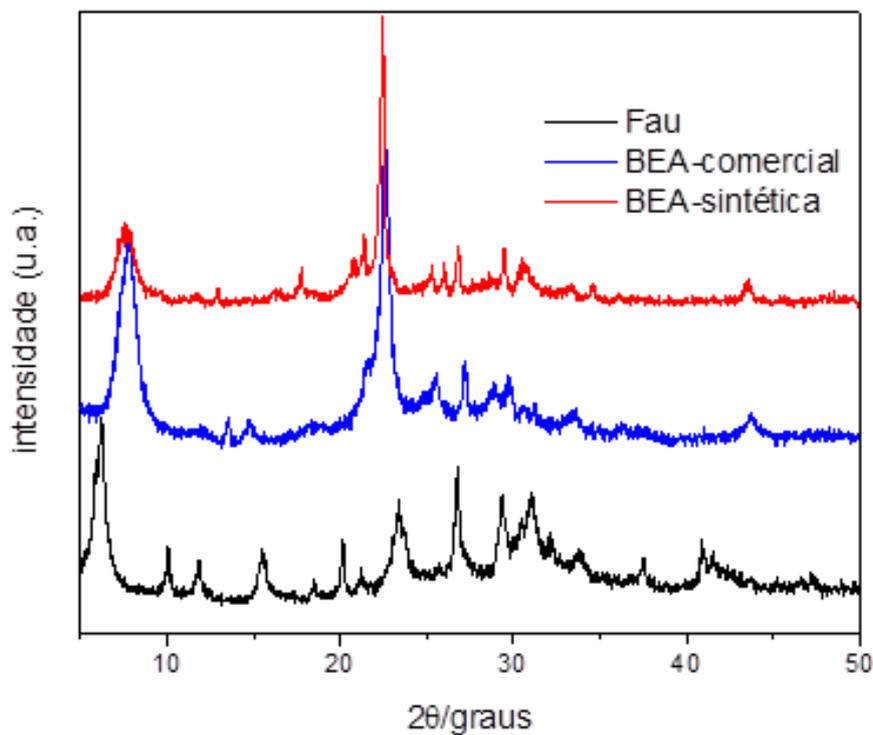
## 5.1. CARACTERIZAÇÃO DAS ZEÓLITAS

### 5.1.1. Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X das zeólitas utilizadas no estudo encontram-se na Figura 2. Comparando com Treacy e Higgins, (2001), nota-se traços característicos da zeólita faujasita X (amostra Fau) sem contaminantes de fases.

Em relação à zeólita beta sintética (BEA\_sintética), verifica-se também a presença de um sólido produzido sem a presença de contaminantes, em concordância com estudos prévios (PRATTI et al., 2019) e também quando comparada à amostra comercial.

**Figura 2:** Difratogramas de raios-X das zeólitas Faujasita, Beta sintética e Beta comercial.



### 5.1.2. Fluorescência de raios-X (FRX)

Com a Fluorescência de raios-X foi possível analisar as razões molares Si/Al das zeólitas e compará-las com os valores dos géis de síntese, conforme mostrado na Tabela 1.

**Tabela 1:** Relações Si/Al para zeólitas faujasita, beta sintética e beta comercial nos géis de síntese e seus respectivos produtos.

<b>Estrutura</b>	<b>Si/Al<sub>(gel)</sub></b>	<b>Si/Al<sub>(FRX)</sub></b>
Faujasita	17,6	1,9
BEA_sintética	40	6,9
BEA_comercial	-	14,3

Tanto a zeólita Fau quanto a BEA\_sintética apresentaram valores de Si/Al menores do que os respectivos géis de partida. Isso significa que mais alumínio foi inserido na estrutura das zeólitas do que o esperado. Provavelmente, ocorreu maior dissolução dos átomos de silício, que permaneceram no sobrenadante, devido ao meio alcalino utilizado nas duas sínteses (PRATTI et al., 2019 e GONCALVES et al., 2020).

A zeólita faujasita mostrou menor razão Si/Al como pode ser observado na Tabela 1, e com isso, espera-se que a mesma tenha maior número de sítios ativos de adsorção e melhor performance, pelo fato de os centros de  $Al_3^+$  representarem sítios ácidos de Lewis ou de Bronsted mais fortes. Por outro lado, é esperado que a zeólita BEA\_comercial, que obteve maior razão molar, exiba pior performance quando comparada as zeólitas sintéticas.

### 5.1.3. Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção por nitrogênio tem por objetivo determinar as propriedades texturais das zeólitas. Essa técnica possibilita a construção de isotermas de adsorção e dessorção gasosa, a partir das quais se pode obter informações tais como área superficial, volume de poros, distribuição de poros. É através da área superficial que se determina a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos e a quantidade deles (AMARANTE et al., 2016).

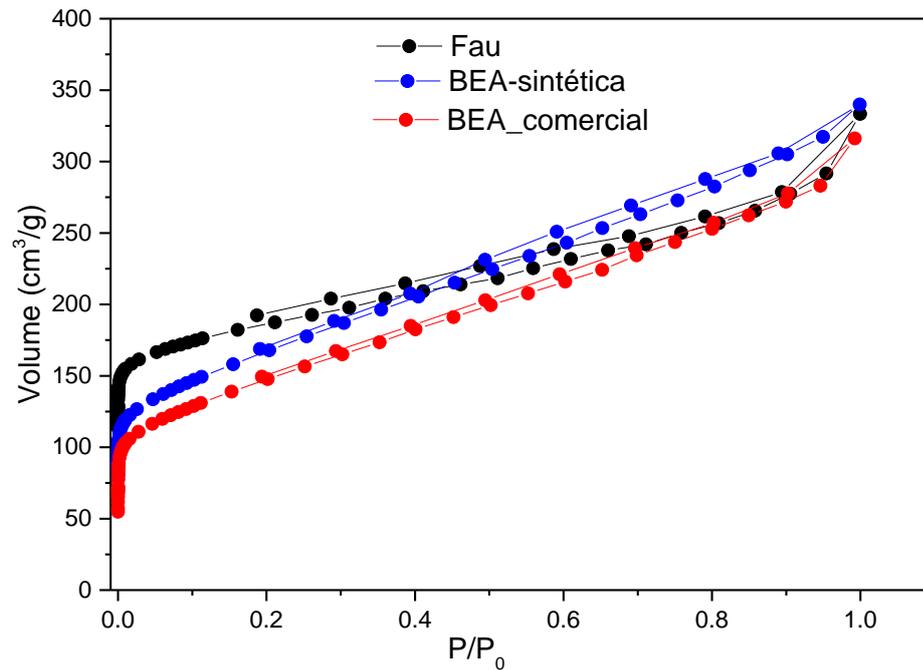
O estudo de fisissorção de nitrogênio analisa e fornece informações sobre a porosidade dos materiais, a baixas temperaturas. A Figura 3, apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$ , enquanto a Tabela 2 apresenta valores das características texturais dos materiais.

Verifica-se nas isotermas que o volume adsorvido aumenta com a pressão, não atingindo o patamar, como é típico de isotermas do tipo I e tipo IV, característico de materiais micro e mesoporosos. O aumento inicial na adsorção de  $N_2$  em pressões relativamente baixas é

característica da adsorção nos microporos, enquanto a presença dos mesoporos é indicada pela observação dos “loops” de histereses nos ramos de adsorção/dessorção e a ausência da saturação do volume de gases adsorvidos a pressões relativamente altas (TEIXEIRA et al., 2023). O aumento gradual nas curvas de adsorção com o aumento da pressão relativa não é usual para zeólitas que são essencialmente microporosas. Esse efeito, em contrapartida, pode ser atribuído à adsorção de  $N_2$  nos espaços vazios formados pela agregação de partículas. Isso pode ser suportado pela presença da histerese do tipo H4, típico de mesoporos formados como consequência de agregados não-rígidos de partículas.

De acordo com a Tabela 2, verifica-se que todas as zeólitas apresentaram elevadas áreas superficiais ( $S_{BET}$ ) com elevados valores de microporos. A faujasita obteve maior valor de área superficial quando comparadas às demais zeólitas, em concordância com valores da literatura (PRATTI et al., 2019, GONCALVES et al., 2020 e TEIXEIRA et al., 2023). Esses resultados sugerem que a zeólita faujasita possa fornecer melhor acesso e difusão dos íons amônio aos sítios de adsorção. Vale ressaltar que as zeólitas estudadas apresentam tamanhos de poros de  $7,4\text{\AA}$  para a faujasita e entre  $5,5-7,6\text{\AA}$  para a zeólita beta, portanto, maiores do que o raio iônico do íon amônio está entre  $1,40\text{\AA}-1,67\text{\AA}$  (SIDEY, 2016). Dessa forma, não se espera qualquer tipo de impedimento de acesso aos sítios ativos internos das zeólitas.

**Figura 3:** Fisissorção de  $N_2$  das zeólitas Faujasita, Beta sintética e Beta comercial.



**Tabela 2:** Resultados das análises texturais das amostras produzidas.

Amostra	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	$V_{MICRO}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$V_{MESO}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	$V_{TOTAL}$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>
Fau	687	0.23	0.28	0.51
BEA_sintética	574	0.13	0.37	0.51
BEA_comercial	509	0.12	0.35	0.47

<sup>a</sup>  $S_{BET}$  = área superficial específica, <sup>b</sup>  $V_{MICRO}$  = micropore volume,  $V_{MESO}$  = mesopore volume,  $V_{TOTAL}$  = volume total de poro. Volumes calculados a partir de NLDFT distribuição de tamanho de poros.

#### 5.1.4. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

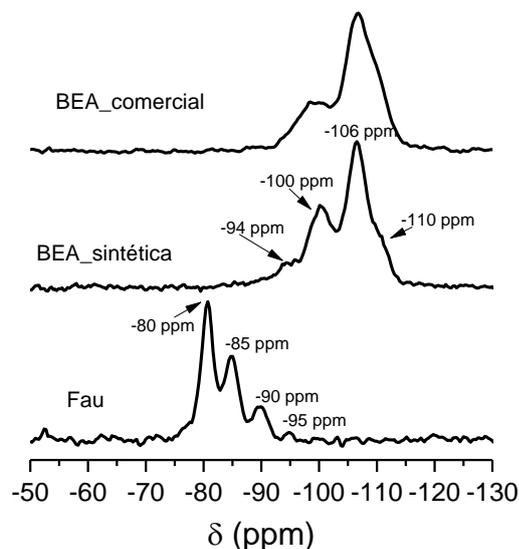
A ressonância magnética nuclear é uma ferramenta que possibilita avaliar o ambiente local dos átomos de silício e alumínio. Observando o espectro de RMN-<sup>29</sup>Si, apresentado na Figura 4, as amostras betas, tem um comportamento mais de Si, resultados esses que foram confirmados com a análise química, onde se obtiveram maiores valores da razão molar Si/Al. A zeólita beta comercial (BEA\_comercial) apresentou sinal em -106 ppm (com um ombro em -110 ppm), que representa sítio de adsorção com 4 silícios ligados Si(4Si) e outro sinal em -100 ppm, devido ao sítio de adsorção de silício com 1 alumínio ligado Si(1Al,3Si) (MIYAMOTO et al., 2000).

A zeólita beta sintética apresentou um comportamento similar com sinais em -110, -106, -100 ppm, já atribuídos aos sítios Si(4Si) e Si(1Al,3Si), respectivamente. Entretanto, essa amostra conta com a presença adicional do sinal em -94 ppm, que pode ser atribuído à presença aos sítios (2Si,2Al) (Figura 4). Esse comportamento é esperado, tendo em vista o maior teor de Al obtido para a amostra BEA\_sintética em relação à amostra BEA\_comercial.

Já a amostra faujasita apresentou sinais em -95, -90, -85 e -80 ppm, que são típicas de estruturas com elevado teor de alumínio, conforme detectado por FRX (Figura 4). O sinal fraco em -95 ppm, observado para a faujasita, indica a presença do sítio Si(1Al,3Si), enquanto os sinais em -80 ppm, -85 ppm e -90 ppm podem ser atribuídas aos sítios Si(4Al), Si(3Al,1Si) e Si(2Al,2Si).

Ainda em relação à faujasita, o halo detectado em seu espectro de difração de raios-x poderia sugerir a presença de fase amorfa, entretanto, o material não apresenta contribuição amorfa e trata-se, portanto, de um material nanoestruturado. A presença de sinais bem definidos no espectro de RMN-<sup>29</sup>Si sugere alto grau de ordenamento local dos átomos de Si, mostrando uma estrutura organizada, ao contrário do que foi sugerido por DRX, devido à presença do halo (TEIXEIRA et al., 2023). Deve-se frisar que DRX fornece uma perspectiva de ordenamento ao longo alcance, entretanto, a técnica de RMN fornece uma perspectiva de ordenamento local dos átomos de Si e Al, mostrando claramente que trata-se de nanoestruturas altamente ordenadas.

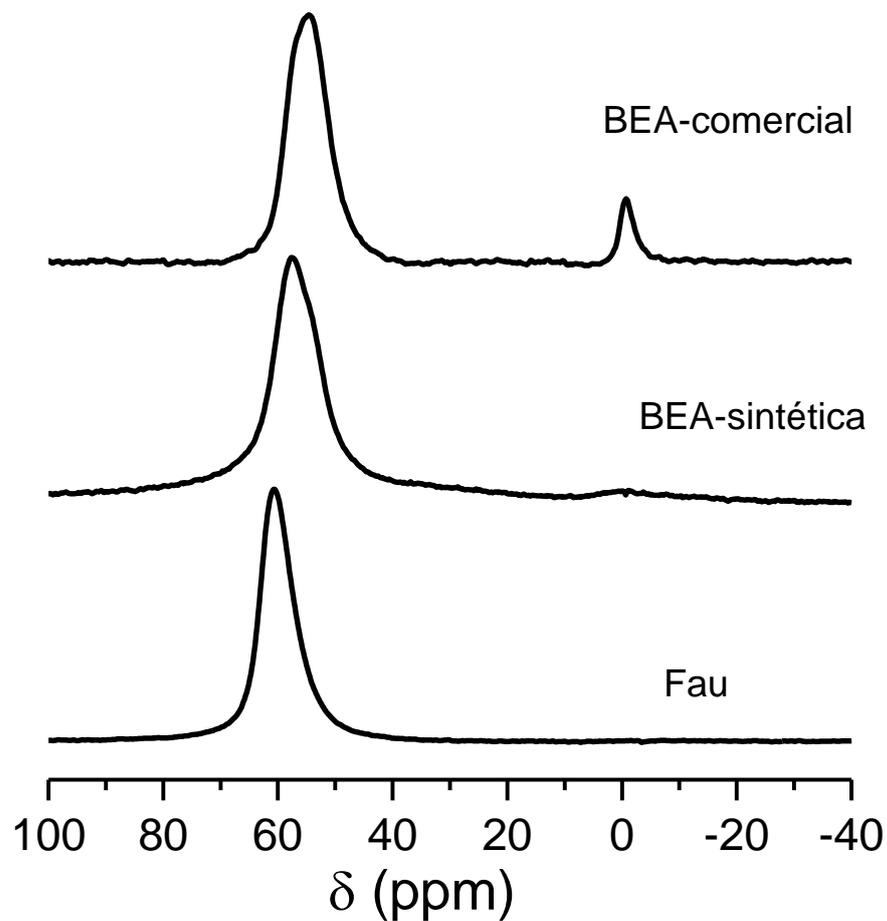
**Figura 4:** Espectro de RMN-<sup>29</sup>Si das amostras das zeólitas.



Os espectros de RMN-<sup>27</sup>Al, apresentados na Figura 5, mostraram que todas as amostras apresentam sinais em 60 ppm que podem ser atribuídos aos sítios de adsorção, por se tratar de sítios estruturais de Al tetraédricos. Por outro lado, somente a amostra beta comercial apresentou um sinal em 0 ppm, devido a um sítio octaédrico de alumínio, que não gera sítio de adsorção, pois provavelmente se trata de uma espécie extra-estrutural.

Dessa forma, baseado nos resultados de caracterização, espera-se melhor performance da faujasita na remoção de íons amônio, tendo em vista maior teor de Al estrutural aliada à maior área específica. Em contrapartida, a amostra comercial parece não ter as melhores propriedades químicas e texturais, devido seu baixo teor de Al, para promover boa capacidade adsorptiva dos íons amônio a partir do efluente da estação de tratamento de esgoto.

**Figura 5:** Espectro de RMN-<sup>27</sup>Al das amostras das zeólitas.



## 5.2. TESTES DE ADSORÇÃO

### 5.2.1. Influência do pH do efluente

O pH do efluente é um fator importante no processo de adsorção, ele afeta as propriedades físico-químicas da solução, influenciando o equilíbrio químico entre as espécies de amônio e amônia. Sancho et al. (2017) alegam que, a adsorção de amônio é dependente do pH e que apenas os íons podem ser removidos da solução por troca iônica com íons de sódio, com pH acima de 8,0 o equilíbrio se desloca para formar  $\text{NH}_3$ .

No estudo de Sánchez Hernandez et al. (2018), a eficiência de remoção foi avaliada na faixa de pH 6-8, uma vez que em pH elevado poderia afetar o equilíbrio químico da solução, direcionando para a formação de  $\text{NH}_3$ , enquanto condições baixas de pH, poderia causar perdas de massa por dissolução, bem como desaluminação de zeólitas.

O pH do efluente coletado foi de 7,55, semelhante ao do estudo de Sánchez Hernández et al. (2018) que utilizaram a zeólita NaP1, sintetizada a partir de um resíduo perigoso contendo Al.

Levando em consideração o Art. 16 da Resolução CONAMA Nº 430 (BRASIL, 2011), o pH de um efluente para ser lançado diretamente no corpo receptor deve variar entre 5-9, nesse sentido, não foi necessário o ajuste do pH para o presente estudo.

### 5.2.2. Influência da massa de zeólitas

No estudo da influência da massa de zeólita, foi estudada apenas a faujasita, devido a insuficiência de massa das outras zeólitas estudadas para todos os ensaios necessários. Dessa forma, seria razoável esperar comportamentos similares utilizando as zeólitas beta.

A Tabela 3 apresenta as dosagens testadas e as respectivas médias das concentrações de amônio no efluente e desvios padrão para os testes referentes à adsorção após uma hora de experimento.

**Tabela 3:** Concentração final do amônio em  $\text{mg.L}^{-1}$  em diferentes massas da zeólita FAU-X.

$C_0$ Média ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) $\pm s$	m (mg)	$C_e$ Média ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) $\pm s$	E (%)	$q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )
	50	$34,3 \pm 1,8$	14,8	3,6
$40,3 \pm 0,4$	100	$30,9 \pm 4,1$	23,1	5,6
	150	$17,9 \pm 1,1$	55,5	13,4
	200	$13,7 \pm 0,2$	66,0	15,9

m = massa das zeólitas;  $C_0$  Média = concentração média inicial;  $C_e$  Média = concentração média das alíquotas após o ensaio de adsorção; s = desvio padrão da média; E = eficiência de remoção;  $q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio.

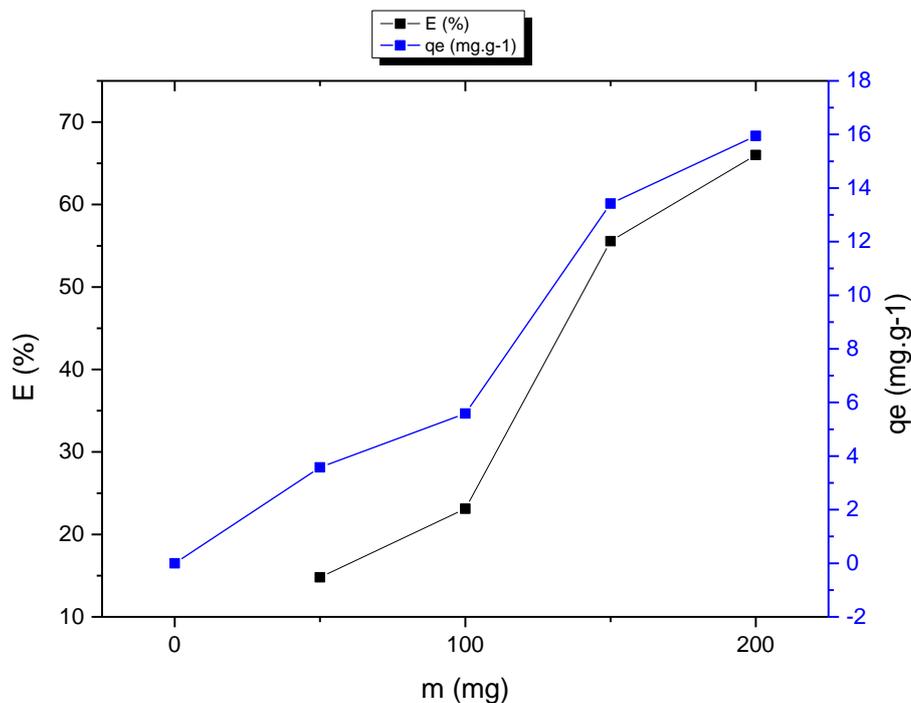
Considerando os valores obtidos após o experimento, é possível observar que as zeólitas Fau obtiveram êxito no processo de adsorção do amônio e que sua eficácia foi progressiva com a adição de massa, alcançando 66% de eficiência de adsorção como mostrado na Figura 6.

Sánchez Hernández et al. (2018), descreveram que os cátions de  $\text{NH}_4^+$  se difundiriam do meio aquoso em direção à superfície do adsorvente devido à atração eletrostática, tendendo a ocupar os sítios ativos de adsorção e demonstrando que, quanto maior a dose adsorvente, mais sítios estão disponíveis nas mesmas condições de operação, acelerando o processo de adsorção.

A quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente mostra-se também crescente, alcançando  $15,97 \text{ mg.g}^{-1}$ . Tais resultados estão de acordo com valores encontrados em outros estudos para adsorção de amônio (SÁNCHEZ HERNÁNDEZ et al., 2018).

Tendo em vista que os melhores valores de quantidade adsorvida e eficiência de remoção dos íons amônio foram obtidos com a quantidade de 200 mg, tal quantidade de adsorvente passou a ser utilizada para os estudos subsequentes.

**Figura 6:** Quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente e eficiência de adsorção para diferentes massas da zeólita Fau. Condições:  $V = 120 \text{ mL}$ ;  $\text{pH} = 7,55$ ; tempo = 60 min; e concentração amoniacal do efluente = 40, 26.

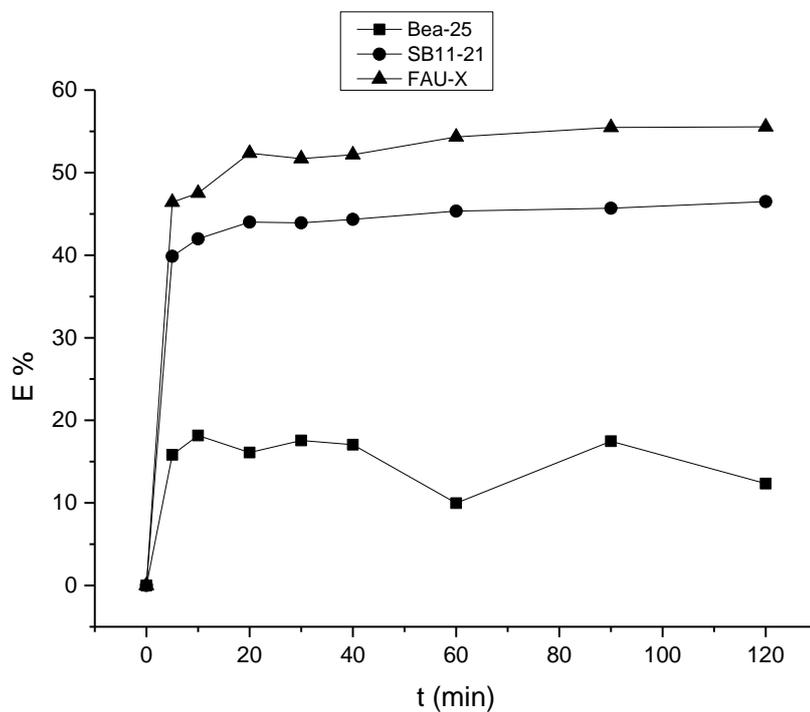


E = Eficiência de adsorção; m = massa das zeólitas;  $q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio; m = massa das zeólitas.

### 5.2.3. Influência do tempo de contato e estudos cinéticos

O tempo de contato entre o adsorvente e adsorbato é um fator muito importante, é onde determinamos o tempo necessário para o sólido alcançar o equilíbrio de adsorção. Foi estudada a eficiência variando o tempo de 5 a 120 minutos, conforme mostrado na Figura 7.

**Figura 7:** Eficiência de adsorção para diferentes tempos de contato.



E = Eficiência de adsorção; t = tempo.

Verifica-se que, aos 20 minutos, as zeólitas Fau e BEA\_sintética alcançaram o seu estado estacionário de eficiência de remoção, estabelecendo sua eficiência em torno de 52,3% e 44% respectivamente, enquanto a zeólita BEA\_comercial alcançou seu estado de equilíbrio aos 10 minutos com eficiência de 18,2% e já atingiu a saturação (Figura 6).

A eficiência de adsorção foi mantida praticamente constante ao longo dos 120 minutos. Sánchez Hernández et al. (2018), constataram que a eficiência de adsorção do  $\text{NH}_4^+$  usando zeólitas naturais se manteve de 30 minutos até 24 h. Tal comportamento parece estar relacionado ao grande número de sítios ativos na superfície adsorvente.

Para o estudo da cinética de adsorção, foram empregados os modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens.

Observando os parâmetros de cinética e os coeficientes de correlação linear obtidos para os modelos cinéticos empregados, nota-se que a remoção dos íons de amônio foi regida pelo mecanismo de pseudo-segunda ordem (Tabela 4).

**Tabela 4** – Parâmetros cinéticos da adsorção de  $\text{NH}_4^+$ .

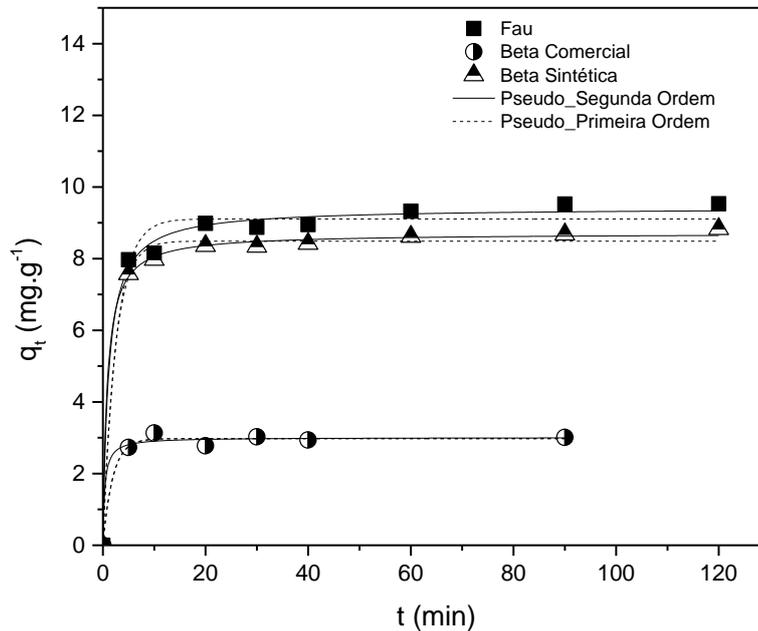
		Fau	BEA_sintética	BEA_comercial
Modelo	$Q_e \text{ exp}$	9,53	8,83	3,01
	$K_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,38	0,43	0,52
Pseudo-primeira ordem	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	9,11	8,49	2,98
	$R^2$	0,98	0,993	0,99
Pseudo-segunda ordem	$K_2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,1	0,14	0,93
	$Q_e \text{ (mg.g}^{-1}\text{)}$	9,42	8,70	3,01
	$R^2$	0,99	0,998	0,98

$q_e$  = capacidade adsorptiva no equilíbrio;  $K_1$  = constante de cinética de pseudo-primeira ordem;  $K_2$  = constante de cinética de pseudo-segunda ordem;  $R^2$  = coeficiente de correlação linear.

A Figura 8 apresenta a curva cinética da remoção dos íons de amônio dos modelos pseudo-primeira e pseudo-segunda ordens. Nota-se que, as diferenças entre os gráficos obtidos pelos modelos de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem foram bem pequenas.

De acordo com o trabalho de Sánchez Hernández et al. (2018), o modelo cinético pseudo-primeira ordem parece fornecer os melhores resultados para a cinética de adsorção do  $\text{NH}_4^+$ , mas o modelo cinético pseudo-segunda ordem obteve uma correlação mais precisa. Khamidun et al. (2020) avaliaram a resistência de transferência de massa para adsorção de  $\text{NH}_4^+$  utilizando zeólita Na-clinoptilolita, e concluíram que o processo ocorre por quimissorção. No estudo de capacidade de sorção aprimorada de um sistema metal-corante de efluentes de água usando resíduos industriais ativados, Sočo e Kalemekiewicz (2020), também tiveram seus dados mais bem representados pelo modelo de pseudo-segunda ordem.

**Figura 8:** Cinética de pseudo-primeira e pseudo-segunda ordem para adsorção de nitrogênio amoniacal.



$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio;  $t$  = tempo.

Dessa forma, verifica-se que os resultados do presente trabalho estão em concordância com os da literatura: a troca iônica governa o processo de adsorção.

#### 5.2.4. Isotermas de adsorção

A isoterma de adsorção, é um gráfico termodinâmico que quantifica a quantidade adsorvida do adsorvato por massa do adsorvente, em função da concentração de equilíbrio deste componente (BRASIL, FORTALEZA, 2014). Para melhor compreensão do processo de adsorção do amônio, foram aplicados os modelos de isotermas de Freundlich e Langmuir, a fim de se investigar se a adsorção ocorre em mono ou multicamada.

O modelo Langmuir admite que a superfície do sólido contém um número definido de sítios ativos e cada sítio pode adsorver apenas uma molécula, há a formação de monocamada na superfície, onde determina-se o  $q_{max}$ , não tem interação entre as moléculas e, todos os sítios são homogêneos e uniformes. Freundlich corresponde a uma correlação logarítmica entre a entalpia de adsorção e a concentração do adsorvato, esta equação aplica-se a superfícies heterogêneas, visto que, à medida que a adsorção ocorre, a energia de adsorção diminui.

A partir dos dados obtidos variando as concentrações do amônio, foram construídas as isotermas de Freundlich e Langmuir, apresentadas na Tabela 5 e Figura 9.

Para as zeólitas faujasita e beta sintética, o modelo cujos dados experimentais mais se ajustam, considerando o valor de  $R^2$ , é o modelo de Langmuir, assumindo nesse caso, que a adsorção ocorreu em lugares homogêneos específicos dentro das zeólitas (Tabela 5). Sancho et al. (2017), relataram que a capacidade máxima de adsorção de amônio usando a zeólita natural clinoptilolita modificada para a forma sódica foi de 18,7 - 23,4  $\text{mg.g}^{-1}$ , valor bem próximo ao calculado com modelo de Langmuir para a Fau, 23,9  $\text{mg.g}^{-1}$ . A zeólita BEA\_sintética obteve um valor calculado pelo modelo Langmuir inferior, de 12,6  $\text{mg.g}^{-1}$ , valor próximo ao obtido por Sang et al. (2020), que realizaram o seu estudo com a zeólita granular natural modificada por NaCl e  $\text{La(OH)}_3$ , (Na@La-MZP), 17,9  $\text{mg.g}^{-1}$ .

Os resultados de Sánchez Hernández et al. (2018), demonstraram que a isoterma de Langmuir foi o único modelo de dois parâmetros que forneceu a melhor tendência dos dados em toda a gama de concentrações iniciais, enquanto a isoterma de Freundlich foi adequada apenas para a faixa de baixas concentrações iniciais.

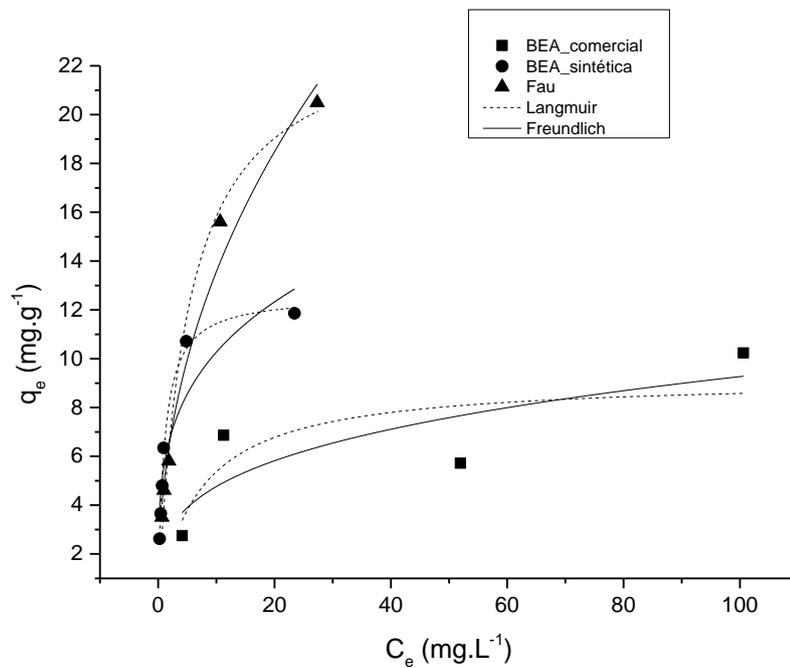
O modelo Freundlich foi o que melhor se ajustou para a zeólita beta comercial, o que sugere que a adsorção de amônio é multicamada e ocorre na superfície heterogênea. O valor de  $1/n$  foi de 0,29, indicando ser favorável a adsorção de amônio em zeólitas.

Fathi et al. (2021), em seu estudo de modelagem, obtiveram resultados das isotermas de adsorção mostrando que a adsorção de amônia em clinoptilolita seguiu o modelo de isoterma de Freundlich, sendo a adsorção de amônia também fortemente correlacionada com o modelo de isoterma de Langmuir. No trabalho de Doekhi-Bennani et al. (2021) sobre remoção simultânea de íons amônio e sulfametoxazol por zeólitas com alto teor de sílica, os dados experimentais foram mais bem ajustados pela equação de Freundlich. Valduga (2019), em seu estudo com zeólitas naturais, obteve o melhor coeficiente de correlação ( $R^2$ ) com o modelo de Freundlich, em relação ao modelo de Langmuir.

**Tabela 5** – Parâmetros das isotermas de adsorção do  $\text{NH}_4^+$ .

		Fau	BEA_sintética	BEA_comercial	
Langmuir	$q_m$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	23,87	12,62	9,19	
	$K_L$ ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	0,2	0,97	0,14	
	$R_L$	0,55	0,10	5,12	
	$R^2$	0,99	0,99	0,47	
		$K_F$ ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	4,86	5,59	2,45
Freundlich	$1/n$	0,45	0,26	0,29	
	$R^2$	0,98	0,84	0,51	

$q_m$  = quantidade máxima de adsorvato em unidade de massa de adsorvente para uma cobertura de monocamada ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $K_L$  = constante de adsorção de Langmuir ( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ );  $R_L$  = faixa do fator de separação;  $K_F$  = constante de Freundlich ( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ );  $n$  = indicador da intensidade de adsorção.

**Figura 9** – Isoterma de Freundlich e Langmuir para adsorção de  $\text{NH}_4^+$ .

$q_e$  = quantidade adsorvida no equilíbrio;  $C_e$  = concentração do adsorvato no equilíbrio ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

## 6. CONCLUSÕES

Relacionando os modelos cinéticos e as isotermas de adsorção, observou-se que o processo que governa a adsorção do  $\text{NH}_4^+$  é explicado pelo modelo de pseudo-segunda ordem com adsorção em isoterma de Langmuir para as zeólitas Fau e Bea\_sintética; e isoterma de Freundlich para a Bea\_comercial.

No estudo da influência da massa de zeólita, apenas a Fau foi estudada, devido ao pouco estoque das zeólitas BEA\_comercial e BEA\_sintética, priorizando o uso dessas duas em outros ensaios. A eficácia de adsorção alcançou 66% de eficiência e a quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa adsorvente alcançou  $15,97 \text{ mg.g}^{-1}$ , determinando assim, a quantidade de 200 mg de massa das zeólitas, ideal para a concentração de amônio presente no efluente estudado ( $40,3 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

O pH do efluente atendia os parâmetros para o lançamento e estava na faixa em que o íon amônio estava disponível, ideal para adsorção foi 7,5, e vinte minutos foram suficientes para garantir a máxima interação entre os sítios ativos dos adsorventes com os íons de amônio, e, conseqüentemente, a adsorção do amônio.

A zeólita faujasita obteve melhor performance em comparação às outras zeólitas na remoção de íons amônio, tendo em vista maior teor de Al estrutural aliada à maior área específica. Em contrapartida, a amostra comercial parece não ter as melhores propriedades químicas e texturais para promover boa capacidade adsorptiva dos íons amônio a partir do efluente da estação de tratamento de esgoto, justamente por apresentarem menor teor de Al tetraédrico na rede.

## 7. BIBLIOGRAFIA

AMARANTE, Simonise Figueiredo; RAMOS, André Luis Dantas; FREIRE, Maikon Alves; MENDES, Douglas Thainan Silva Lima. Síntese e Caracterização de Redes Metalorgânicas, ZIF-8 e ZIF-67. **Scientia Plena**, [S.L.], v. 12, n. 5, p. 1-9, 12 maio 2016. Associação Sergipana de Ciência. <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2016.054201>. Disponível em: <https://www.scienciaplena.org.br/sp/article/view/2987/1415>. Acesso em: 17 ago. 2023.

BARBOSA, Benhur Schwartz; MEDEIROS, Letícia Barão; SILVA, Francielen Lima da; FONSECA, Liriana Lacerda; MARTINAZZO, Emanuela Garbin; CARLOS, Filipe Selau;

AUMONDE, Tiago Zanatta; PEDÓ, Tiago. Doses de nitrogênio em cevada. **Revista Thema**, [S.L.], v. 21, n. 2, p. 402-414, 31 maio 2022. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia Sul-Rio-Grandense. <http://dx.doi.org/10.15536/thema.v21.2022.402-414.2526>. Acesso em: 09 de jul. 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 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. Diário Oficial da União, Brasília, 18 mar. 2005. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 04 jun. 2022.

BRASIL. **Resolução CONAMA n. 430**, de 13 de maio de 2011. 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. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=459>>. Acesso em: 04 jun. 2022.

BRASIL. RONALDO FERREIRA DO NASCIMENTO. . **ADSORÇÃO: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Editora Ufc, 2014. Cap. 4. p. 73-90. Disponível em: <https://www.repositoriobib.ufc.br/000016/000016ea.pdf>. Acesso em: 06 jul. 2023.

BORGES, Gustavo Silveira; FILÓ, Maurício da Cunha Savino. ÁGUA COMO BEM COMUM. **Revista Direitos Culturais**, [S.L.], v. 16, n. 38, p. 87-109, 16 maio 2021. Revista Direitos Culturais. <http://dx.doi.org/10.20912/rdc.v16i38.140>. Acesso em: 25 jun. 2022.

CAVALCANTI, Janesmar; FERRO, Andressa; PAIXÃO, Alice; CAVALCANTE, Antonio. Análises Físico-Químicas da Água da Barragem da Bananeira Arapiraca Alagoas. **Diversitas Journal**, [S.L.], v. 7, n. 1, p. 0115-0124, 2022. Universidade Estadual de Alagoas. <http://dx.doi.org/10.48017/dj.v7i1.2027>. Acesso em: 25 jun. 2022.

CASTRO, Mayara dos Santos; FANTIM, Wellina Massassi; CONDOTTA, Rodrigo; GOMES, Eliezer Ladeia; POÇO, João Guilherme da Rocha. ANÁLISE ESTATÍSTICA APLICADA AOS PARÂMETROS DE SÍNTESE DE FAUJASITA Na-X. **The Journal Of Engineering And Exact Sciences**, [S.L.], v. 3, n. 2, p. 254-266, 26 mar. 2017. Universidade Federal de Vicosa. <http://dx.doi.org/10.18540/2446941603022017254>. Acesso em: 16 de jul. 2022.

CORREA, Camila Zoe; PRATES, Katia Valeria Marques Cardoso; AZEVEDO, Camila; LOPES, Deize Dias; RODRIGUES, Eduardo Aparecido; PETERLINI, Giselly; BARANA,

Ana Claudia. Comportamento da remoção de matéria orgânica (DQO) e nitrogênio amoniacal em um reator de leito estruturado operado sob aeração intermitente. **Scientia Plena**, [S.L.], v. 12, n. 3, p. 1-10, 17 mar. 2016. Associação Sergipana de Ciência. <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2016.034201>. Acesso em: 09 de jul. 2022.

DE LA VEGA, Dayana P.; GONZÁLEZ, Claudia; ESCALANTE, César A.; GALLEGO, Jaime; SALAMANCA, Maurin; MANRIQUE-LOSADA, Lis. Uso de zeolita faujasita para adsorción de iones en aguas residuales municipales. **Tecnología y Ciencias del Agua**, [S.L.], v. 09, n. 4, p. 184-208, 26 set. 2018. Instituto Mexicano de Tecnología del Agua. <http://dx.doi.org/10.24850/j-tyca-2018-04-08>. Acesso em 16 de jul. de 2022.

DOEKHI BENNANI, Yasmina; LEILABADY, Nazila Mir; FU, Mingyan; RIETVELD, Luuk C.; HOEK, Jan Peter van Der; HEIJMAN, Sebastiaan G.J.. Simultaneous removal of ammonium ions and sulfamethoxazole by ozone regenerated high silica zeolites. **Water Research**, [S.L.], v. 188, p. 116472, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2020.116472>. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116472>. Acesso em: 03 ago. 2023.

FATHI, R.; MOHAMMADI, P.; HOSSEINI, S. A.; YOSEFVAND, F.; NOROUZI, H.. Modeling of ammonia removal from wastewater using air stripping/modified clinoptilolite: reusability, optimization, isotherm, kinetic, and equilibrium studies. *International Journal Of Environmental Science And Technology*, [S.L.], v. 19, n. 4, p. 2493-2514, 1 jun. 2021. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s13762-021-03353-8>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s13762-021-03353-8>. Acesso em: 06 jun. 2024.

GONCALVES, Mariana B.; SCHMIDT, Djanyna V. C.; SANTOS, Fabiana S. dos; CIPRIANO, Daniel F.; GONÇALVES, Gustavo R.; FREITAS, Jair C. C.; PIETRE, Mendelssolm K. de. Nanostructured faujasite zeolite as metal ion adsorbent: kinetics, equilibrium adsorption and metal recovery studies. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 83, n. 2, p. 358-371, 7 dez. 2020. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.580>. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/83/2/358/78584/Nanostructured-faujasite-zeolite-as-metal-ion>. Acesso em: 17 jul. 2022.

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo; RANGEL, Maria do Carmo; URQUIETA-GONZÁLEZ, Ernesto Antonio. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, [S.L.],

v. 36, n. 1, p. 131-142, 2013. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422013000100023>. Acesso em: 10 de jul. 2022.

KHAMIDUN, Mohdhairul; FULAZZAKY, Mohamad Ali; AL-GHEETHI, Adel; ALI, Umifazara Md; MUDA, Khalida; HADIBARATA, Tony; RAZI, Mohdadib Mohammad. Adsorption of ammonium from wastewater treatment plant effluents onto the zeolite; A plug-flow column, optimisation, dynamic and isotherms studies. **International Journal Of Environmental Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 102, n. 19, p. 8445-8466, 03 dez. 2020. <https://www.researchgate.net/publication/346202283>. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/346202283>. Acesso em: 06 jun. 2024.

LIN, Lin; LEI, Zhongfang; WANG, Li; LIU, Xiang; ZHANG, Yi; WAN, Chunli; LEE, Duu-Jong; TAY, Joo Hwa. Adsorption mechanisms of high-levels of ammonium onto natural and NaCl-modified zeolites. **Separation And Purification Technology**, [S.L.], v. 103, p. 15-20, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2012.10.005>. Acesso em: 17 de jul. de 2022.

MARÇAL, Daniel Araújo; SILVA, Carlos Ernando. Avaliação do impacto do efluente da estação de tratamento de esgoto ETE-Pirajá sobre o Rio Parnaíba, Teresina (PI). **Engenharia Sanitaria e Ambiental**, [S.L.], v. 22, n. 4, p. 761-772, ago. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s1413-41522017148242>. Acesso em: 02 de jul. de 2022.

MIYAMOTO, Yasunobu; KATADA, Naonobu; NIWA, Miki. Acidity of  $\beta$  zeolite with different Si/Al<sub>2</sub> ratio as measured by temperature programmed desorption of ammonia. **Microporous And Mesoporous Materials**, [S.L.], v. 40, n. 1-3, p. 271-281, nov. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811\(00\)00264-x](http://dx.doi.org/10.1016/s1387-1811(00)00264-x). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S138718110000264X?via%3Dihub>. Acesso em: 03 maio 2024.

MOURA, Layane Fernandes de Sousa; MARQUES, Jose Jailton; FREITAS, Jefferson Arlen. Adsorção de dióxido de carbono utilizando o biochar produzido a partir de sementes de mangaba (*Hancornia speciosa*). **Scientia Plena**, [S.L.], v. 14, n. 3, p. 1-10, 30 abr. 2018. Associação Sergipana de Ciência. <http://dx.doi.org/10.14808/sci.plena.2018.034202>. Acesso em: 17 de jul. de 2022.

PARCIO, Juliana Aparecida; CARAMELLO, Nubia. Proteção jurídico-normativa da água. **Nature And Conservation**, [S.L.], v. 14, n. 1, p. 169-180, 12 dez. 2020. Companhia

Brasileira de Producao Cientifica. <http://dx.doi.org/10.6008/cbpc2318-2881.2021.001.0019>. Acesso em: 25 jun. 2022.

PAZ, José Eduardo de Matos; GARNICA, Alfredo Ismael Curbelo; CURBELO, Fabíola Dias da Silva. ESTUDO DA ADSORÇÃO DE CHUMBO UTILIZANDO COMO ADSORVENTE BAGAÇO DE CANA DE AÇÚCAR ATIVADO. **Holos**, [S.L.], v. 8, p. 3-18, 31 dez. 2018. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2018.7544>. Acesso em: 17 de jul de 2022.

PRATTI, Livia M.; REIS, Gabrielle M.; SANTOS, Fabiana S. dos; GONÇALVES, Gustavo R.; FREITAS, Jair C. C.; PIETRE, Mendelssolm K. de. Effects of textural and chemical properties of  $\beta$ -zeolites on their performance as adsorbents for heavy metals removal. **Environmental Earth Sciences**, [S.L.], v. 78, n. 17, p. 1-15, 31 ago. 2019. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s12665-019-8568-6>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s12665-019-8568-6>. Acesso em: 17 jul. 2022.

ŞAHİN, Dilek; ÖZ, Meryem; SERTAŞI, Eda; ÖZ, Ünal; KARSLI, Zafer; ARAL, Orhan. Adsorption Process of Ammonium by Natural Zeolite (Clinoptilolite) from Aqueous Solution for Aquaculture Application. **Journal Of Limnology And Freshwater Fisheries Research**, [S.L.], p. 136-141, 27 ago. 2019. Journal of Limnology and Freshwater Fisheries Research. <http://dx.doi.org/10.17216/limnofish.420380>. Acesso em 17 de jul. de 2022.

SÁNCHEZ HERNÁNDEZ, Ruth; PADILLA, Isabel; LÓPEZ-ANDRÉS, Sol; LÓPEZ-DELGADO, Aurora. Al-Waste-Based Zeolite Adsorbent Used for the Removal of Ammonium from Aqueous Solutions. **International Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 2018, p. 1-11, 1 ago. 2018. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2018/1256197>. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/ijce/2018/1256197/>. Acesso em: 16 ago. 2022.

SANCHO, I.; LICON, E.; VALDERRAMA, C.; ARESPACOCCHAGA, N. de; LÓPEZ-PALAU, S.; CORTINA, J.L.. Recovery of ammonia from domestic wastewater effluents as liquid fertilizers by integration of natural zeolites and hollow fibre membrane contactors. **Science Of The Total Environment**, [S.L.], v. 584-585, p. 244-251, abr. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.123>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S004896971730133X?via%3Dihub>. Acesso em: 16 ago. 2022.

SANTOS, Aline Tramontini dos *et al.* **Ciclo do nitrogênio e suas reações**. 2020. Disponível em: <https://ilsabrazil.com.br/ciclo-do-nitrogenio-e-suas-reacoes/>. Acesso em: 06 ago. 2024.

SIDEY, Vasyi. On the effective ionic radii for ammonium. **Acta Crystallographica Section B Structural Science, Crystal Engineering And Materials**, [S.L.], v. 72, n. 4, p. 626-633, 1 ago. 2016. International Union of Crystallography (IUCr). <http://dx.doi.org/10.1107/s2052520616008064>. Disponível em: <https://journals.iucr.org/paper?S2052520616008064>. Acesso em: 03 maio 2024.

SILVA, Isabel do Nascimento; ALMEIDA, Janiele Mayara Ferreira de; SOUZA, Sheila Pricila Marques Cabral de; OLIVEIRA, Érica Souza; FERNANDES, Nedja Suely. PROPOSTA METODOLÓGICA DE AVALIAÇÃO DA TÉCNICA DO AZUL DE METILENO NA AVALIAÇÃO DA QUALIDADE DA ÁGUA. **Holos**, [S.L.], v. 6, p. 82-91, 3 dez. 2018. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN). <http://dx.doi.org/10.15628/holos.2018.5558>. Acesso em: 02 de jul. de 2022.

SOČO, Eleonora; KALEMBKIEWICZ, Jan. Enhanced sorption capacity of the metal-dye system from water effluents by using polish activated industrial waste. **Water Science And Technology**, [S.L.], v. 80, n. 12, p. 2284-2298, 11 fev. 2020. IWA Publishing. <http://dx.doi.org/10.2166/wst.2020.054>. Disponível em: <https://iwaponline.com/wst/article/80/12/2284/72272/Enhanced-sorption-capacity-of-a-metal-dye-system>. Acesso em: 06 jun. 2024.

TEIXEIRA, Rodrigo S.; SCHMIDT, Djanyna V. C.; SANTOS, Fabiana S. dos; CIPRIANO, Daniel F.; FARIA, Diêgo N.; FREITAS, Jair C. C.; PIETRE, Mendelssolm K.. Nanostructured faujasites with different structural and textural properties for adsorption of cobalt and nickel. **Brazilian Journal Of Chemical Engineering**, [S.L.], v. 41, n. 1, p. 1-10, 16 ago. 2023. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s43153-023-00382-3>. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s43153-023-00382-3>. Acesso em: 17 jul. 2022.

TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B.. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Amsterdam: Elsevier, 2001. Disponível em: <https://shop.elsevier.com/books/collection-of-simulated-xrd-powder-patterns-for-zeolites/treacy/978-0-444-50702-0>. Acesso em: 06 jul. 2023.

TZORTZIS, Patricia Storopoli; KNIESS, Claudia Terezinha. PROGRAMA DE DESPOLUICAO DE CORREGOS: PROGRAMA CORREGO LIMPO. **Revista Inovacao, Projectos e Tecnologias**, vol. 4, no. 1, Jan.-Jun. 2016, p. 114+. Gale Academic OneFile. <http://dx-doi.ez24.periodicos.capes.gov.br/10.5585/iptec.v4i1.52>. Acesso em: 4 July 2022.

YOU, Xialei *et al.* Simultaneous recovery of ammonium and phosphate from simulated treated wastewater effluents by activated calcium and magnesium zeolites. **Journal Of Chemical Technology & Biotechnology**, [S.L.], v. 92, n. 9, p. 2400-2409, 3 abr. 2017. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jctb.5249>. Disponível em: <https://scijournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/jctb.5249>. Acesso em: 10 ago. 2024.

YURIKO IAMAMOTO, Cristina. **Remoção de nitrogênio de águas residuárias com elevada concentração de nitrogênio amoniacal em reator contendo biomassa em suspensão operado em bateladas sequenciais e sob aeração intermitente**. 2006. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Hidráulica e Saneamento, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006. Disponível em: <https://repositorio.mctic.gov.br/handle/mctic/3729>. Acesso em: 09 jul. 2022.

ZHENG, Hong; HAN, Lijie; MA, Hongwen; ZHENG, Yan; ZHANG, Hongmei; LIU, Donghong; LIANG, Shuping. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. **Journal Of Hazardous Materials**, [S.L.], v. 158, n. 2-3, p. 577-584, 30 out. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.01.115>. Acesso em: 17 de jul. de 2022.