

Remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes de indústrias de pescados por processo adsorptivo utilizando carvão ativado

Davi Vieira Gomes¹ · Maria Alice P. Cechinel²

Resumo: As indústrias de pescados geram uma grande quantidade de efluentes, devido ao seu processo de abate, que necessita de tratamentos para atender os valores exigidos pela legislação. Um dos parâmetros de maior dificuldade de redução é o nitrogênio amoniacal. Muitas estações de tratamento de efluentes não conseguem reduzir a carga de amônia do efluente, necessitando assim de um tratamento adicional. Um processo que vem crescendo muito na área de tratamento de efluentes é a adsorção por carvão ativado para purificação de águas e compostos orgânicos de efluentes, principalmente para remoção de compostos de difícil remoção ou degradação. Esse artigo teve como objetivo, estudar o processo de adsorção por carvão ativado de ossos bovinos para remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes de indústrias de pescados. O efluente coletado apresentou DBO igual 310 mg O/L, DQO igual a 589 mg O/L, pH de 6,54 e nitrogênio amoniacal de 71,344 mg N/L. A influência do tempo e da massa de carvão na remoção dos compostos nitrogenados foi avaliada em ensaios em batelada. A razão de massa de carvão ativada foi definida como sendo 4,0 g/L, o tempo ótimo de contato foi de 180 minutos, e a cinética de adsorção, de acordo com os dados obtidos das equações, pôde ser ajustada ao modelo de pseudo-primeira ordem. O carvão ativado foi caracterizado por FTIR antes e após o ensaio de adsorção. Os resultados de remoção de nitrogênio amoniacal foram pouco satisfatórios, com apenas 18% de redução, porém observou-se uma redução significativa da matéria orgânica do efluente, com remoção de DQO de 91,9% e de DBO de aproximadamente 100%, abrindo espaço para novos estudos do processo adsorptivo com carvão ativado oriundo de ossos bovinos.

Palavras-chave: Nitrogênio amoniacal · Efluentes de indústrias de pescados · Carvão ativado de ossos bovinos · Adsorção · Matéria orgânica · DBO

✉ ¹ davi-vg@hotmail.com

✉ ² maria.cechinel@unesb.net

1 Introdução

Como parâmetro de fundamental relevância no ecossistema aquático, o nitrogênio é um elemento indispensável ao crescimento dos organismos vivos. Todavia, quando em excesso, pode levar ao crescimento excessivo das plantas aquáticas, tanto planctônicas quanto aderidas, a níveis tais que sejam considerados causadores de interferências com os usos desejáveis do corpo d'água, levando à ocorrência do processo de eutrofização de lagos, represas e estuários [1], sendo este o processo no qual o corpo d'água adquire níveis altos de nutrientes, provocando o acúmulo de matéria orgânica e causando efeitos como condições anaeróbias no corpo d'água, eventuais mortalidades de peixes, toxicidades das algas e cianobactérias e problemas com o abastecimento de água industrial [2]. No meio aquático, o nitrogênio pode ser encontrado nas seguintes formas: nitrogênio molecular (N_2) escapando para a atmosfera; nitrogênio orgânico - dissolvido e em suspensão; amônia - livre ou não ionizada (NH_3) e ionizada (NH_4^+), nitrito (NO_2^-) e nitrato (NO_3^-) [3]. O nitrogênio amoniacal é formado pela amônia ionizada e não ionizada, no qual a proporção dessas concentrações dependerá de fatores como pH e temperatura do meio aquoso, em que quanto menor a temperatura e menor o pH, maior a concentração de NH_4^+ , do contrário a concentração maior será de NH_3 [4].

As indústrias de abate de pescados, grande contribuinte de lançamento de águas residuárias nos corpos receptores, possuem efluentes compostos pela combinação da água com sangue e pedaços de carne, mistura decorrente do processo de filetagem. A água residual desse processo agrega características de elevada concentração de matéria orgânica e diversos nutrientes, dentre os quais se destaca o nitrogênio amoniacal [5]. No estado de Santa Catarina, por haver grande extensão litorânea, há intensa atividade pesqueira e de processamento de produtos alimentícios de origem aquática, com destaque para a região Sul. Um exemplo é o Porto Pesqueiro da cidade de Laguna, o qual tem como atividade industrial o aluguel dos cais para recebimento, desinfecção e separação de pescados, quanto as espécie e aspectos físicos, lançando ao corpo hídrico receptor cerca de 20 m³/h de efluente [6]. A

Resolução CONAMA nº 430 de 2011 estabelece que a concentração máxima de nitrogênio amoniacal total para lançamento de efluentes é de 20 mg N/L [7]. Entretanto, o que se observa é que muitas indústrias geradora de efluentes, principalmente as de abate de pescados, não conseguem seguir a legislação, necessitando de um tratamento terciário que consiga sancionar este problema.

Geralmente, as estações de tratamento de indústrias têm utilizado processos como nitrificação, troca iônica, adsorção e cloração para obter a concentração permitida de nitrogênio amoniacal [8]. A cloração possui baixo custo econômico e alta eficiência, todavia, seu uso em determinadas concentrações pode favorecer as reações químicas com a matéria orgânica natural presente no efluente formando trihalometanos (THM), que são facilmente absorvidos pelas células humanas, por meio da ingestão, inalação, e/ou absorção dérmica, e que causam danos à saúde humana, como câncer de fígado e de rim [9]. Já a nitrificação é o processo mais comum nas estações de tratamento de efluente e se dá pela ação de um conjunto de diversos microorganismos, principalmente bactérias do gênero *Nitrosomonas*, responsável pela oxidação da amônia a nitrito, e do gênero *Nitrobacter*, responsável pela conversão de nitrito a nitrato [10]. Após esta conversão, o nitrato é convertido a nitrogênio gasoso (N_2) pelo processo de desnitrificação. Esses processos possuem custos elevados com aeração e nutrientes necessários para o crescimento bacteriano [11], apresentando-se muitas vezes insuficiente para que o efluente descartado no corpo receptor atenda os parâmetros com valores permitidos pela legislação, sendo necessário haver um processo adicional de tratamento que objetive a remoção do nitrogênio amoniacal.

A adsorção é uma tecnologia de tratamento de águas considerada promissora e com baixos riscos à saúde [8]. Consiste de uma operação de transferência de massa, a qual estuda a habilidade de certos sólidos - denominado adsorvente - em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos. Uma vez que o processo é um fenômeno de superfície, quanto maior a superfície externa por unidade de massa sólida do material adsorvente, mais favorável será o processo de adsorção. Por isso, geralmente os adsorventes são sólidos com partículas porosas [12], e o exemplo mais comum é o carvão ativado.

Os carvões ativados apresentam alta capacidade de adsorção para uma ampla gama de poluentes orgânicos devido à variedade de grupos funcionais

químicos presentes em sua superfície e que servem como sítios de ligação para os poluentes. Além disso, os carvões ativados também apresentam elevada área superficial, podendo ultrapassar 2000 m²/g [13] e que também favorece a eficiência de remoção dos poluentes. Os carvões ativados podem ser produzidos a partir de diferentes tipos de matérias-primas, como casca de arroz [8], casca de coco verde [14], da biomassa da madeira [15] e ossos bovinos [16]. Este último é usualmente empregado na remoção de cor na indústria de açúcar, mas sua característica adsorvente tem impulsionado sua utilização em outras áreas, como remoções de compostos orgânicos e inorgânicos de águas contaminadas [16,17]. Desse modo, este trabalho teve como objetivo estudar a capacidade adsorvente do carvão ativado oriundo de ossos bovinos na remoção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais de abate de pescados.

2 Materiais e Métodos

2.1 Coleta e caracterização do efluente de pescados

O efluente utilizado neste trabalho foi coletado na saída da 3ª lagoa da estação de tratamento de efluente (ETE) de uma indústria de abate de pescados localizada na cidade de Urussanga, em Santa Catarina – Brasil, e corresponde ao efluente tratado final, que é descartado no corpo hídrico receptor. O efluente coletado foi acondicionado em ambiente refrigerado, mantendo suas propriedades físicas e químicas até que se realizassem os testes laboratoriais. A caracterização físico-química do efluente foi obtida através dos seguintes ensaios: Demanda bioquímica de oxigênio - DBO (método DIN 38409 [18]), Demanda química de oxigênio - DQO (método 5220 D [19]), Fósforo total (método 4500 P C [19]), Nitrogênio amoniacal total (método 4500 NH₃ C [19]), pH (método 4500 H⁺ B [19]), Sólidos totais (método 2540 B [19]), e Cor aparente (método 2120 C [19]).

2.2 Adsorvente

O carvão ativado utilizado, oriundo de ossos bovinos, foi fornecido pela Empresa BONECHAR Carvão Ativado do Brasil, de Maringá – Paraná, com granulometria de 30 mesh. A matéria-prima utilizada na produção do carvão é exclusivamente de ossos de bovinos coletados de frigoríficos. O processo de ativação física é realizado em elevadas temperaturas (acima de 800°C), sob condições controladas [17,20]. O carvão ativado utilizado neste trabalho já havia sido previamente caracterizado fisicamente para

determinação da área superficial específica e volume de poros, pela técnica de adsorção de N₂-BET, e verificação da morfologia da superfície das amostras de carvão ativado, por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) [16]. A análise qualitativa dos grupos funcionais presentes na estrutura do carvão ativado antes e após o processo de adsorção do nitrogênio amoniacal foi realizada a partir da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), para a qual se utilizou um espectrômetro de infravermelho Shimadzu, modelo IR Prestige – 21.

A determinação do pH de ponto de carga zero (pH_{pcz}) foi realizada a partir do método de equilíbrio em batelada adaptado de Babic et al. (1999) [21]. O procedimento consistiu em adicionar 0,15 gramas do carvão ativado em erlenmeyers e agitá-las por 24 h em contato com 50 mL de soluções de 0,01 M de NaCl (99%, NEON), em diferentes valores de pH iniciais, variando entre 2 e 12. O ajuste de pH das soluções foi realizado através de um pHmetro digital de bancada (AZ 86505) em que utilizou-se soluções 0,1 M de ácido clorídrico (36,5 – 38%, Química Moderna) e hidróxido de sódio (97%, Vetec). Decorrido o tempo de agitação, cada solução foi separada da fase sólida com papel filtro quantitativo de filtração lenta 4–7 µm (Unifil) e o seu pH final foi mensurado. O pH_{pcz} é indicado por uma faixa, plotando-se um gráfico pH_{final} versus pH_{inicial}, onde o ponto de intersecção do gráfico representa o ponto de carga zero do material.

2.3 Ensaios cinéticos e influência da massa de adsorvente

Para os ensaios cinéticos foram utilizados 200 mL do efluente da indústria de pescados e 0,4 g de carvão ativado, resultando numa razão de 2,0 g de carvão por litro de efluente. As amostras foram mantidas sob agitação magnética (Quimis Q-221-2) em uma rotação de 150 rpm a temperatura ambiente (25,2 °C ± 0,5) durante intervalos de tempo pré-estabelecidos que variaram de 10 e 720 minutos. Cada erlenmeyer representa um ponto da curva cinética. Após o tempo de contato, as amostras foram filtradas à vácuo em filtro faixa azul (filtração lenta, 1200 segundos), e a quantificação do nitrogênio amoniacal total ainda presente em cada uma das amostras líquidas foi realizada de acordo com o Método 4500 NH₃ C [19].

A influência da massa de carvão no processo de adsorção de nitrogênio amoniacal total foi determinada variando-se a concentração de carvão ativado, visto que a concentração de nitrogênio amoniacal total no efluente coletado é constante. Desta forma, 200 mL do

efluente foram colocados em contato com o carvão ativado em razões de massa/volume variando entre 0,5 e 10 g/L em erlenmeyers de 500 mL sob agitação magnética (Quimis Q-221-2), a temperatura ambiente (25,2 °C ± 0,5). O tempo de contato entre o efluente e o carvão foi determinado no experimento anterior. Em seguida, as amostras foram filtradas à vácuo em filtro faixa azul e a quantificação do nitrogênio amoniacal total das amostras líquidas foi realizada de acordo com o Método 4500 NH₃ C [19].

A determinação da quantidade de nitrogênio amoniacal adsorvida pelo carvão ativado (q) foi feita através da Equação 1:

$$q = \frac{V}{W} (C_0 - C) \quad (1)$$

onde V = volume da solução (L); W = massa de carvão ativado (g); C₀ = concentração inicial de nitrogênio amoniacal na fase líquida (mg/L) e C = concentração de nitrogênio amoniacal na fase líquida após o processo de adsorção (mg/L).

2.4 Avaliação da qualidade do efluente após o processo de adsorção

A qualidade do efluente após o processo de adsorção foi avaliada em amostras submetidas a ensaios sob a condição ótima de quantidade de carvão e tempo de contato previamente determinados nos ensaios anteriores. A amostra foi então caracterizada seguindo os ensaios listados na Seção 2.1, em exceção do parâmetro de sólidos totais, já que a amostra passa por um processo de filtração comprometendo o valor real da análise.

3 Resultados e Discussões

3.1 Caracterização do efluente

A Tabela 1 apresenta os resultados dos testes físico-químicos realizados em laboratório no efluente coletado sob condições de temperatura ambiente 24 ± 1 °C antes dos ensaios de adsorção, comparados à legislação CONAMA n° 430 de 2011 [7] e a Lei Estadual de Santa Catarina n° 14.675 de Abril de 2009 [22].

Segundo a empresa que forneceu o efluente, a média das últimas três análises de DBO e fósforo total no efluente bruto, que seria aquele que entra na ETE, foi de 1800 mg O/L e 22,0 mg P/L, respectivamente. A partir disso, percebe-se que a DBO do efluente tratado pela ETE foi reduzida em 83 %, atendendo as duas

legislações para descarte do efluente no corpo receptor. Já o fósforo total teve seu valor (7,3 mg P/L) acima do

máximo permitido (≤ 4 mg P/L) e, em comparação com o efluente bruto, houve uma redução de somente 67 %.

Tabela 1 – Resultados da caracterização do efluente tratado em comparação com as legislações ambientais.

Parâmetro	Resultado	Resolução CONAMA [7]	Lei Estadual nº 14.675 [22]
DBO (mg O/L)	310,0	Redução de 60%	Redução de 80%
DQO (mg O/L)	589,0	N.D.	N.D.
Fósforo Total (mg P/L)	7,30	N.D.	≤ 4 mg/L ou redução de 75%
pH	6,54	Entre 6,0 e 9,0	Entre 5,0 e 9,0
Sólidos Totais (mg/L)	690,0	N.D.	N.D.
Nitrogênio Amoniacal Total (mg N/L)	71,34	$\leq 20,0$ mg/L	N.D.
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	659,0	N.D.	N.D.
Temperatura da amostra (°C)	25,40	N.D.	N.D.

N.D.: Não definido.

Importante ressaltar que os ensaios de adsorção foram realizados com o efluente coletado após o tratamento na ETE, visando um polimento deste efluente para descarte. Os parâmetros de sólidos totais e DQO não possuem valores máximos permitidos por ambas as legislações, porém são exigidos nas análises de monitoramentos ambientais de efluentes. O teste cor aparente, embora não seja um parâmetro cobrado, foi realizado para meios de comparação após o processo adsorativo.

O pH da amostra de efluente atendeu as duas legislações, com valor de 6,54. Porém, a análise de Nitrogênio amoniacal total realizada no efluente tratado pela ETE não obedeceu o valor máximo permitido pela Resolução CONAMA nº 430 de 2011 [7], com seu valor de 71,34 mg N/L, podendo gerar advertências aplicadas pelo órgão ambiental que realiza a fiscalização. Sendo assim, observa-se a necessidade da empresa realizar um tratamento adicional ao efluente tratado que torne o processo da ETE mais eficiente para este parâmetro.

3.1 Caracterização do adsorvente

O carvão ativado oriundo de ossos bovinos apresenta as seguintes características físico-químicas e texturais, nas Tabelas 2, 3 e 4. Pode-se destacar a alta quantidade de fosfato tricálcico, dureza e a baixa umidade. O primeiro se justifica pela matéria-prima – ossos bovinos – no qual o fósforo e o cálcio são responsáveis pela mineralização da matriz óssea [23]. Já na Tabela 3, percebe-se que há um maior percentual de cálcio e oxigênio do que carbono na composição elementar da sua superfície, que também está associada à natureza da matéria prima do carvão, mas que se difere de outros tipos de carvões ativados que são abundantes em carbono, como o carvão vegetal [24].

Com relação às características texturais do carvão ativado, percebe-se que a sua área superficial não é tão alta, assim como a área do microporo. Isso pode afetar no processo adsorativo, pois quanto maior a microporosidade do adsorvente, maior será sua área superficial, proporcionando elevada capacidade de adsorção de moléculas pequenas, como gases e solventes [16]. Poros com diâmetro menor que 20 Å possuem uma maior facilidade na adsorção, porém, o diâmetro médio do poro do carvão ativado (47,12 Å) possui valor entre 20 e 500 Å, sendo este classificado como mesoporoso [16]. Comparado este valor de diâmetro, segundo a tabela 4, com o raio molecular do NH_3 (3,26 Å) [25] e o raio hidratado do NH_4^+ (3,31 Å) [26], percebe-se que os dois valores são altamente menores e que, avaliando somente este critério, não impediria a entrada dos poluentes nos poros do carvão.

Tabela 2 – Características físico-químicas do carvão ativado de ossos bovinos granulados.

Propriedade	Especificação
Carbono	9 - 11%
Cinza solúvel em ácido	< 3%
Fosfato Tricálcico	70 - 76%
Carbonato de Cálcio	7 - 9%
Sulfato de Cálcio	0,1 - 0,2%
Ferro	< 0,3%
Umidade	< 5%
Densidade aparente	0,65 g/cm ³
Dureza	> 80

Fonte: CECHINEL (2013) [16].

Tabela 3 – Composição química elementar da superfície do carvão ativado de ossos bovinos.

Elemento Químico	% em massa
C	23,31±0,82
O	24,06±0,63

Mg	0,43±0,05
P	12,65±0,26
Ca	39,55±0,42

Fonte: CECHINEL (2013) [16].

Para comprovação de alguns dos compostos químicos predominantes no carvão ativado e determinação dos grupos funcionais, realizou-se análise do FTIR do carvão ativado bruto, conforme Figura 1.

Tabela 4—Características texturais do carvão ativado de ossos bovinos.

Característica	Valor
Área superficial (m ² /g)	111,059
Volume específico de poros (cm ³ /g)	0,203
Diâmetro médio dos poros (Å)	47,121
Área do microporo (m ² /g)	11,793
Volume específico do microporo (cm ³ /g)	0,006

Fonte: CECHINEL (2013) [16].

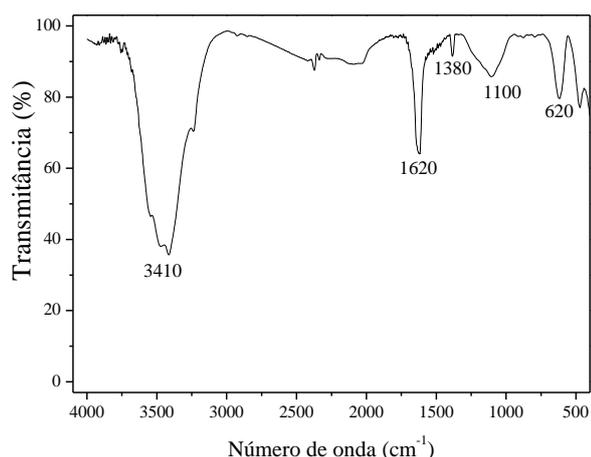


Figura 1 – Espectro FTIR do carvão ativado oriundo de ossos bovinos.

O pico de maior intensidade possui valor aproximado de 3410 cm⁻¹ e é atribuído ao estiramento do grupo –OH[27,28]. Já um dos menores picos, o de 1380 cm⁻¹, representa dobramentos C-H de alcanos (como CH₃ e CH₂)[29]. A banda em torno de 1100 cm⁻¹ é atribuída aos estiramentos C-O de alcoóis[29] e fenóis, e o pico de 1621 cm⁻¹ corresponde as ligações C=C de anéis aromáticos [28,29], característico de materiais carbonáceos [30]. Abaixo da faixa de 1000 cm⁻¹, tem-se o pico de 620 cm⁻¹, a qual e destaca uma região de deformações de ligações π, C=C [31]

O pH de carga zero (pH_{pcz}) do carvão ativado, foi determinado através do ponto que intercepta as duas curvas na Figura 2. Obteve-se então, um valor de pH da solução igual a 3,7. Abaixo deste valor, o carvão ativado apresenta carga predominantemente positiva

em sua superfície, e carga negativa para pH da solução acima de 3,74 [16]. Assim, o pH torna-se um fator importante na adsorção por estar associado à atração eletrostática. Dependendo da natureza do efluente, se mais alcalino ou básico, poderá haver maior adsorção e menos competição de íons NH₄⁺ pelos sítios de ligação do adsorvente com outros compostos, como H₃O⁺ [8] - cátion formado a partir da molécula de água na presença de íons de hidrogênio.

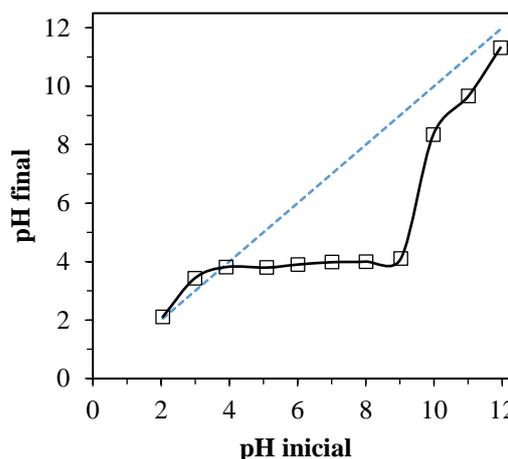


Figura 2 – Valores de pH final e inicial do procedimento do ponto de carga zero do carvão ativado.

Visando verificar se o efluente estava com pH favorável ao processo de adsorção, calculou-se o percentual das formas ionizada (NH₄⁺) e não ionizada (NH₃) do nitrogênio amoniacal total no fluido, de acordo com Emerson et al. (1975) [4,32], a partir das Equações 2 e 3:

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

$$\%NH_3 = \frac{100}{1 + 10^{pK_a - pH}} \quad (3)$$

onde pK_a é pH da acidez do fluido, % NH₃ é o percentual de nitrogênio amoniacal não ionizado e T é a temperatura do fluido (K)

Como o efluente tratado oriundo do abate de pescados possui um pH de 6,54 e temperatura de 25,4 °C, o percentual calculado de NH₃ foi de 0,20% e, conseqüentemente, 99,8% de NH₄⁺. Quanto menor o pH da solução, maior será quantidade de íons NH₄⁺ e vice-versa [4]. Aferiu-se, que o efluente coletado possuía característica de neutralidade, devido a seu pH, com uma quantidade expressiva de nitrogênio amoniacal na forma ionizada (NH₄⁺), podendo haver forças de atração de seus cátions com a carga negativa

do carvão ativado para ocorrência do processo de adsorção.

3.2 Ensaio cinéticos de adsorção

Os dois modelos cinéticos utilizados nos estudos cinéticos de adsorção foram o de pseudo-primeira ordem de Lagergren [33] e pseudo-segunda ordem [34], de acordo com as Equações 4 e 5, respectivamente.

$$q_t = q_{eq} \cdot (1 - \exp(-K_1 \cdot t)) \quad (4)$$

$$q_t = \frac{q_{eq}^2 \cdot K_2 \cdot t}{1 + K_2 \cdot q_{eq} \cdot t} \quad (5)$$

onde q_t = quantidade de íons NH_4^+ adsorvidos (mg/g), q_{eq} = quantidade de íons NH_4^+ adsorvidos no equilíbrio (mg/g), K_1 = constante cinética do modelo de pseudo-primeira ordem (min^{-1}) e K_2 = Constante cinética do modelo de pseudo-segunda ordem (g/mg.min)

Ressalta-se que a concentração de carvão ativado usada foi a mesma para todas as amostras: 2,0 g/L. Esse valor escolhido é devido à um estudo semelhante, que usou uma concentração de 1,0 g/L [35]. Tentando obter uma redução maior, aumentou-se a concentração e o tempo de agitação dos testes. A Figura 3 mostra os dados cinéticos obtidos nos ensaios em batelada e as curvas cinéticas obtidas com os modelos.

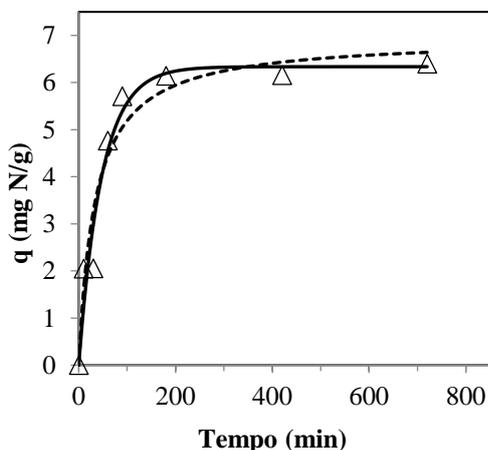


Figura 3 – Capacidade adsorptiva do carvão ativado em comparação com os modelos de pseudo-primeira e segunda ordem: Δ dados experimentais, Linha contínua - modelo pseudo-primeira ordem, Linha tracejada - modelo pseudo-segunda ordem.

Percebe-se que o tempo para se obter o equilíbrio foi de 180 minutos, com uma capacidade adsorptiva (q_t) de 6,14 mg N/g de carvão e uma concentração residual de nitrogênio amoniacal na solução de 59 mg N/L. Além disso, o fato das

concentrações permanecerem constantes pode estar relacionado ao preenchimento dos poros do carvão ativado por outras substâncias e/ou compostos com maior afinidade ao carvão ativado do que as moléculas do íon NH_4^+ .

É importante ressaltar que a viabilidade de uma cinética de adsorção mais rápida é ideal para um processo industrial, devido à demanda de efluentes que o estabelecimento pode gerar e aos custos pelo tratamento.

Os coeficientes obtidos dos modelos de pseudo-primeira e segunda ordem estão apresentados na Tabela 5. As constantes K_1 ($0,022 \text{ min}^{-1}$) e K_2 ($0,004 \text{ min}^{-1}$) são restritas a cada um de seus modelos, no qual a primeira está relacionada a um modelo que não se ajusta a todo o processo de adsorção, geralmente apenas para os primeiros 30 minutos, e a segunda ajustável para toda a faixa de tempo, devido a isto e suas equações que não são semelhantes, possuem valores totalmente diferentes [16].

Os valores de capacidade de adsorção calculadas pelo modelo tiveram uma variação entre si de 0,7 mg/g, sendo que o modelo de pseudo-primeira ordem obteve um valor mais próximo de q_{exp} . Além disso, o modelo de pseudo-primeira ordem obteve um coeficiente de correlação (R^2) mais próximo de 1,0 e uma menor soma dos quadrados dos resíduos (S^2_R) quando comparado ao modelo de pseudo-segunda ordem. Pode-se afirmar, assim, que o modelo de pseudo-primeira ordem apresenta melhor ajuste aos dados experimentais.

3.3 Influência da massa de carvão ativado

Determinado o tempo de equilíbrio no estudo cinético de adsorção em 180 minutos, foram realizados ensaios variando as concentrações de carvão ativado, para analisar a possibilidade de aumentar a capacidade adsorptiva e a remoção de nitrogênio amoniacal, conforme mostram as figuras 4 e 5.

Percebe-se que a capacidade de adsorção diminui à medida que se aumenta a quantidade de carvão ativado, visto que quanto mais massa, mais sítios livres estão disponíveis para a ocupação dos cátions do nitrogênio amoniacal, mas a concentração inicial de soluto permanece constante. A Figura 5 apresenta um aumento no percentual de remoção do nitrogênio amoniacal até atingir um período praticamente constante. Assim, o percentual de equilíbrio foi de 18% em uma dosagem de 4 g/L, em que apresentou a maior remoção e, conseqüentemente, um menor valor de concentração de nitrogênio amoniacal, de 58,51 mg N/L.

Tabela 5 –Parâmetros obtidos pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem: $C_{\text{carvão}} = 2,0$ g/L; $C_{\text{inicial}} = 71,34$ g N/L; $T = 25,4^{\circ}\text{C} \pm 0,5$, $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,54 \pm 0,01$.

Pseudo-primeira ordem					Pseudo-segunda ordem			
q_{exp} (mg/g)	q_1 (mg/g)	k_1 (1/min)	R^2	S_R^2	q_2 (mg/g)	k_2 (g/mg.min)	R^2	S_R^2
6,14	$6,3 \pm 0,3$	$0,022 \pm 0,004$	0,95	1,74	$7,0 \pm 0,5$	$0,004 \pm 0,001$	0,93	2,44

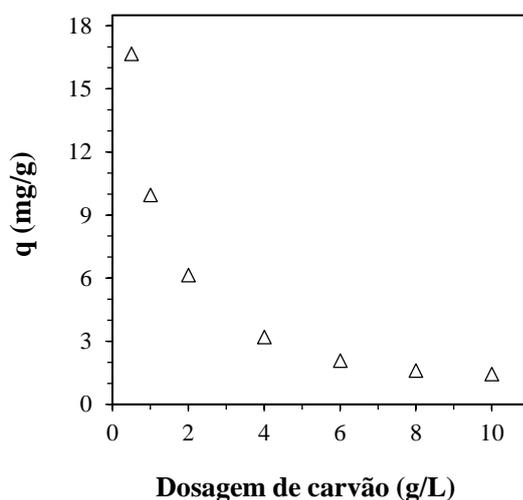


Figura 4 – Capacidade adsorptiva de nitrogênio amoniacal (q) em relação à dosagem (concentração em g/L) de carvão ativado no efluente. Tempo de agitação = 180 minutos; $C_{\text{inicial}} = 71,34$ g N/L; $T = 25,4^{\circ}\text{C} \pm 0,5$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,54 \pm 0,01$

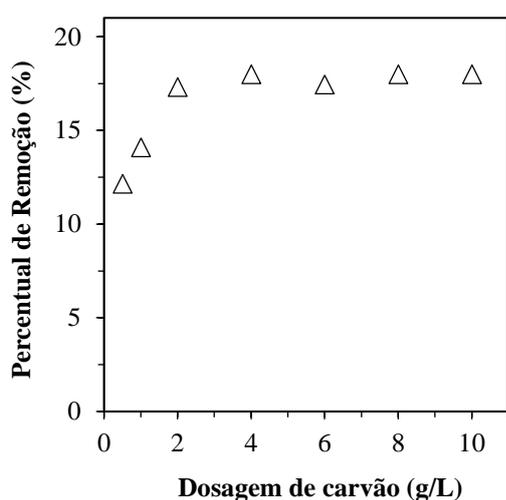


Figura 5 – Percentual de remoção de Nitrogênio amoniacal em relação à dosagem (concentração em g/L) de carvão ativado no efluente. Tempo de agitação = 180 minutos; $C_{\text{inicial}} = 71,34$ g N/L; $T = 25,4^{\circ}\text{C} \pm 0,5$; $\text{pH}_{\text{inicial}} = 6,54 \pm 0,01$

O equilíbrio apresentado na Figura 5 possivelmente pode ser explicado devido ao aumento progressivo na adsorção e a obtenção de equilíbrio deve-se à limitada transferência de massa de adsorção da solução líquida para a superfície externa do adsorvente, seguida por uma lenta transferência de massa interna nas partículas do carvão ativado [16, 36].

3.4 Avaliação do adsorvente e da qualidade do efluente após o processo de adsorção

Com os ensaios cinéticos e de influência da massa de carvão, definiu-se como o melhor tempo de agitação 180 minutos e uma dosagem de carvão ativado de 4 g/L para uma melhor remoção de nitrogênio amoniacal. Com isto, analisou-se a qualidade dos outros parâmetros desta amostra, em comparação com o efluente tratado antes do processo de adsorção, conforme apresentado na Tabela 6.

Verifica-se que houve uma expressiva diminuição na DBO, em cerca de 100%, e na DQO em 91,9 % no efluente B. Comprovou-se este fato também sensorialmente, em laboratório, pois a amostra de efluente B não apresentava nenhum odor, ao contrário do efluente tratado antes do processo de adsorção (A). Ressalta-se então, que a redução significativa de matéria orgânica, comprovadas nos resultados de DBO e DQO, pode ter causado a inibição do processo adsorptivo do nitrogênio amoniacal, mostrando que a matéria orgânica tem mais afinidade de adsorção com o carvão ativado. O Fósforo total foi um parâmetro que não foi alterado significativamente, provavelmente devido à própria natureza do carvão que contém compostos do mesmo. Já o pH aumentou seu valor para 7,79, possivelmente devido à redução de NH_4^+ e matéria orgânica, que pode conter ácidos orgânicos voláteis que acidificam o meio aquoso quando presentes.

A cor aparente reduziu em 43,4% no efluente B, o que expõe que o processo de adsorção também é satisfatório para remoção de cor [16]. Todos os parâmetros da Tabela 6 atendem ao exigido pelas legislações, exceto o fósforo total e o nitrogênio amoniacal, que ainda permaneceu acima de 20 mg N/L.

Tabela 6 – Avaliação da qualidade do efluente após o processo de adsorção (B) em comparação com antes do processo (A).

Parâmetro	Efluente antes do processo de adsorção (A)	Efluente após o processo de adsorção (B)
DBO (mg O/L)	310,0	< 5,0
DQO (mg O/L)	589	48,0
Fósforo total (mg P/L)	7,3	7,1
pH	6,54	7,79
Nitrogênio amoniacal total (mg N/L)	71,344	58,506
Cor aparente (mg Pt-Co/L)	659,0	286,0

A Figura 6 exibe o FTIR do carvão ativado usado no processo de adsorção da amostra adsorvida (dosagem de 4g/L e 180 minutos) em comparação com carvão bruto. Observa-se que os espectros obtidos são muito semelhantes, o que indica que o carvão mantém boa parte dos grupos funcionais presentes no carvão virgem. Os picos de 1380 e 1620 cm^{-1} apresentaram um aumento na sua intensidade e, uma vez que esses picos estão relacionados à ligação C-H de alcanos [29] e as ligações C=C de anéis aromáticos [28,29], pode-se inferir que está associado à matéria orgânica que foi altamente adsorvida.

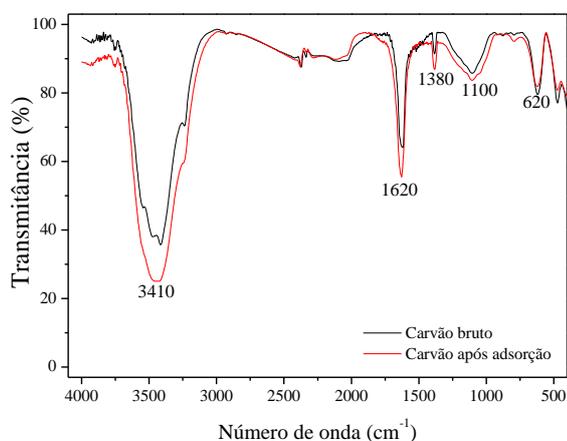


Figura 6–FTIR do carvão ativado de ossos bovinos antes e depois do processo adsorativo.

A banda de 3410 cm^{-1} refere-se ao estiramento do grupo –OH [27,28], e esse aumento significativo no carvão ativado após o processo adsorativo pode ser explicado pela adsorção de H^+ do íon NH_4^+ e principalmente pelo íon hidrônio (H_3O^+), em que este último pode ter adsorvido comprovando o baixo percentual de redução do nitrogênio amoniacal.

4 Conclusões

O processo de adsorção com carvão ativado de ossos bovinos para a remoção de nitrogênio amoniacal

demonstrou-se pouco satisfatório, com redução de apenas 18%. Embora o efluente após o processo adsorativo não tenha atendido a Resolução CONAMA de 2011 com um valor de nitrogênio amoniacal abaixo de 20 mg/L, observou-se uma expressiva redução da matéria orgânica para os parâmetros de DBO e DQO com percentuais de remoção acima de 80%. A alta remoção de matéria orgânica indica uma grande afinidade do carvão para esses compostos, o que pode ter causado o equilíbrio na concentração residual do nitrogênio amoniacal e seu baixo percentual de remoção. Assim, diante do raio molecular do NH_3 e do raio hidratado do NH_4^+ favoráveis a adsorção, é importante lembrar que a seletividade na competição de íons pode ter prejudicado no processo adsorativo de NH_4^+ .

O ensaio cinético obedeceu ao modelo de pseudo-primeira ordem, no qual obteve melhores resultados. Além disso, o tempo ótimo de agitação obtido foi de 180 minutos e a dosagem ótima de carvão foi de 4,0 g/L de carvão ativado. Fatores como pH e temperatura são essenciais para a adsorção, principalmente, quando o adsorvato é nitrogênio amoniacal, já que sua composição ionizada e não ionizada depende desses dois parâmetros.

Portanto, conclui-se que, embora seja considerado um adsorvente de alta eficiência, o carvão ativado de ossos bovinos não apresentou bons resultados para a redução de nitrogênio amoniacal em efluentes de indústrias de pescados. Como sugestão de melhoria do processo, sugere-se que se façam estudos de modificação química no carvão ativado de ossos bovinos com foco no processo adsorativo de nitrogênio amoniacal e estudos mais aprofundado para redução de DBO e DQO como uma alternativa de tratamento de efluentes para de indústrias de pescados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à UNESC, ao Laboratório Biocontrol pela infraestrutura e concessão

do local para realização dos experimentos, à Bonechar pelo fornecimento do carvão ativado e à indústria de pescados pelo fornecimento do efluente e dados que agregaram ao trabalho.

Referências

- [1] VON SPERLING, M. **Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos**. 3.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2005, 243p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 1).
- [2] ARCEIVALA, S. J. **Wastewater treatment and disposal**. New York: Marcel Dekker, 892 p.1981, apud VON SPERLING, M. Lagoas de estabilização. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Minas Gerais, 2002. 196 p.(Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, v. 3).
- [3] VON SPERLING, M. **Lodos ativados**. 2.ed. Belo Horizonte: Departamento de Engenharia Sanitária e Ambiental – UFMG, 2002, 243p. (Princípios do tratamento biológico de águas residuárias, 4).
- [4] ASSUNÇÃO, F.A.L. **Estudo da remoção de nitrogênio, com ênfase na volatilização de amônia, em lagoas de polimento de efluentes de reatores UASB tratando esgotos urbanos de Belo Horizonte/MG**. Dissertação (Mestrado em Saneamento, Meio Ambiente e Recursos Hídricos). Belo Horizonte: UFMG, 2011.
- [5] ANDRADE, L. et. al. Influência de nitrogênio amoniacal e vazão de ar no processo de nitrificação, etapa de tratamento de efluente de abatedouro de peixe. **Eng. Agrícola Jaboticabal**. v. 30, p. 160-167. 2010 apud ISOLDI, L.A.; KOETZ, P.R. Tratamentos biológicos para remoção de matéria carbonada e nitrogenada. **Revista Eletrônica do Mestrado em Educação Ambiental**, Rio Grande, v.12, n.1, p.112, 2004.
- [6] JOÃO, J. J., NISHIHORA, R. K., DA SILVA, J. Avaliação do efluente gerado no Porto Pesqueiro de Laguna, Santa Catarina: uma proposta de tratamento. **Sociedade Brasileira de Química**. Tubarão, 2012.
- [7] BRASIL. **Resolução CONAMA nº 430 de 13 de Maio de 2011**. [S.l]: [s.n], 2011.
- [8] ZHU, Z. et al. Studies on removal of NH₄⁺ from aqueous solution by using the activated carbons derived from rice husk. **Biomassa and Bioenergy**. v. 43, p. 18-25, 2012.
- [9] PAIXÃO, R. M., DA SILVA, L. H. B., ANDREOLA, R. A cloração e a formação de trialometas. **Iniciação Científica CESUMAR**, v. 16, n. 2, p. 191-198, ISSN1518-1243, 2014.
- [10] FILHO, H. A. S., **Nitrificação em sistemas de lodo ativado**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) –UFCG.Campina Grande, 2009.
- [11] DE ABREU, L. S. **Remoção de nitrogênio de efluentes industriais e novas alternativas de tratamento**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – UFRGS.Porto Alegre, 2013.
- [12] RUTHVEN, D. M. Principles of Adsorption and Adsorption Process. New York: John Wiley & Sons, 1984.
- [13] GONZÁLEZ-GARCÍA, P. Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. V.82, p.1393-1414, 2018.
- [14] SANTOS, N. M. **Remoção de Nitrogênio amoniacal e fósforo de efluente de abatedouro de bovinos, utilizando carvão ativado**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Ambiental) – UTFPR. Campo Mourão, 2016.
- [15] DANISH, M., AHMAD, T. A review on utilization of wood biomass as a sustainable precursor for activated carbon production and application. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 87, p. 1-21, 2018.
- [16] CECHINEL, M. A. P. **Aplicação do processo adsorptivo na remoção de chumbo de efluentes petroquímicos sintéticos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - UFSC. Florianópolis, 2013.
- [17] RIBEIRO, M. V. **Uso de carvão de osso bovino na defluoretação de água para uso em abastecimento público**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). UFMG. Belo Horizonte/MG, 2011.
- [18] DEUTSCHES Institut fur Normung. **German standard methods for the examination of water, wastewater and sludge**. Berlin: Beuth Verlag GmbH, 1989.
- [19] AMERICAN Public Health Association. **Standard Methods For The Examination of Water and Wastewater**.22 ed. Washington: APHA, 2012.
- [20] BONECHAR DO BRASIL. **Carvão ativado**. Disponível em:

- <<http://www.bonechar.com.br/carvao-ativado>>.
Acesso em: abr. 2018.
- [21] BABIĆ, B. M. et al. Point of zero charge and intrinsic equilibrium constants of activated carbon cloth. **Carbon**, v. 37, n. 3, p. 477–481, 1999.
- [22] SANTA CATARINA. Lei nº 14675, de 13 de abr. de 2009. **Institui o Código Estadual do Meio Ambiente e estabelece outras providências**. Florianópolis, SC, 2009.
- [23] MCDOWELL, R.L. **Minerals for grazing ruminants in tropical regions**. 3 ed. Florida, 1997.
- [24] DOS REIS, A. A. et al. Composição da madeira e do carvão vegetal de *Eucalyptus urophylla* em diferentes locais de plantio. **Brasilian Journal of Forestry Research**, v. 32, n. 71, p.277-290, 2012.
- [25] YANG, X. et al. A pervaporation study of ammonia solutions using molecular sieve silica membranes. **Membranes**. v. 4, p.40-54, 2014.
- [26] NIGHTINGALE JR, E. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions. **Phenomenological theory of ion solvation**. p. 1381-1387, 1959.
- [27] DE COSTA, P. D., FURMANSKI, L. M., DOMINGUINI, L. Produção, caracterização e aplicação de carvão ativado de casca de nozes para adsorção de azul de metileno. **Revista Virtual de Química**, v.7 p. 1272-1285, 2015.
- [28] SHAFEEIYAN, M. S. et al. Ammonia modification of activated carbon to enhance carbon dioxide adsorption: effect of pre-oxidation. **Applied Surface Science**, v. 257, p. 3936-3942, 2011
- [29] BOLIGON, J. **Produção e caracterização de carvão ativado a partir da borra de café solúvel**. Dissertação (Mestre em Tecnologia de Alimentos) – UTFPR. Londrina, 2015.
- [30] PRADO, R. G. **Produção de carvão ativado a partir do resíduo da candeia – *Eremanthus erythropappus*: uso como suporte do catalisador $H_3PMo_{12}O_{40}$ em reações de esterificação**. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – UFLA. Lavras, 2010.
- [31] NUNES, D. L. **Preparação de carvão ativado a partir de torta prensada de *Raphanussativus L. E. Utilização de clarificação para soluções***. Dissertação (Mestrado em Ciência de Alimentos) – UFMG, Belo Horizonte, 2009.
- [32] EMERSON, K., RUSSO, R. C., LUND, R. E., THURSTON, T. T. Aqueous ammonium calculations: effect of pH and temperature. **Journal of the fisheries research board of Canada**, v. 23, p. 2379-2383, 1975.
- [33] LAGERGREN, S. **Zurtheorie der sogenannten adsorption gelösterstoffe**. Kungliga, Svenska Vetenskapsakademiens Handlinga, 24. 1898.
- [34] Ho, Y.S., 1995. **Adsorption of heavy metals from waste streams by peat**. Ph.D. Thesis, University of Birmingham, UK
- [35] HALIM, A.A. et al. Comparison study of ammonia and COD adsorption on zeolite, activated carbon and composite materials in landfill leachate treatment. **Desalination**, v. 262, p. 31-35, 2010.
- [36] ACHARYA, J. et al. **Removal of lead(II) from wastewater by activated carbon developed from Tamarind wood by zinc chloride activation**. Chemical Engineering Journal, vol.149, 2009.

