



Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Centro de Tecnologia e Ciências

Faculdade de Engenharia

João Carlos Mannarino

**Avaliação do uso de catalisador exaurido de craqueamento
catalítico fluido (FCC) para redução do teor de amônia em efluentes
hídricos**

Rio de Janeiro

2018

João Carlos Mannarino

**Avaliação do uso de catalisador exaurido de craqueamento catalítico fluido
(FCC) para redução do teor de amônia em efluentes hídricos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Gestão Sustentável dos Recursos Hídricos.

Orientadora: Profa. Dra. Thereza Christina de Almeida Rosso

Coorientador: Prof. Dr. Gandhi Giordano

Rio de Janeiro

2018

CATALOGAÇÃO NA FONTE
UERJ / REDE SIRIUS / BIBLIOTECA CTC/B

M282 Mannarino, João Carlos.
Avaliação do uso de catalisador exaurido de craqueamento catalítico fluido (FCC) para redução de teor de amônia em efluentes hídricos / João Carlos Mannarino. – 2018.
122f.

Orientadora: Thereza Christina de Almeida Rosso.
Coorientador: Gandhi Giordano.
Dissertação (Mestrado) – Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia.

1. Engenharia ambiental - Teses. 2. Água - Poluição - Teses. 3. Resíduos industriais - Teses. 4. Catalisadores - Teses. 5. Zeólitos - Teses. 6. Amônia - Teses. I. Rosso, Thereza Christina de Almeida. II. Giordano, Gandhi. III. Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Engenharia. IV. Título.

CDU 628.51:661.183

Bibliotecária: Júlia Vieira – CRB7/6022

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

Assinatura

Data

João Carlos Mannarino

**Avaliação do uso de catalisador exaurido de craqueamento catalítico fluido
(FCC) para redução do teor de amônia em efluentes hídricos**

Dissertação apresentada, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre, ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental da Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Área de concentração: Saneamento Ambiental – Gestão Sustentável dos Recursos Hídricos.

Aprovado em 08 de agosto de 2018.

Banca examinadora:

Profa. Dra. Thereza Christina de Almeida Rosso (Orientadora)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Gandhi Giordano (Coorientador)
Faculdade de Engenharia – UERJ

Prof. Dr. Olavo Barbosa Filho
Faculdade de Engenharia – UERJ

Profa. Dra. Juacyara Carbonelli Campos
Escola de Química - UFRJ

Dr. Roberto de Barros Emery Trindade
Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS

Rio de Janeiro

2018

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Alessandro (in memorian) e Olivia, que não mediram esforços em prol de minha educação e formação de caráter.

Aos meus irmãos Ida Cristina e José Ricardo, pelo companheirismo de toda a vida e em especial pelo incentivo nesta etapa.

Aos meus orientadores Thereza e Gandhi, pelo estímulo na busca do conhecimento.

Ao Dr. Evandro Mendes Klumb pelo suporte profissional e humano em relação a minha saúde.

À PETROBRAS, pela oportunidade ímpar de desenvolvimento profissional.

Ao CENPES, Centro de Pesquisas da PETROBRAS, de forma especial aos colegas Rodrigo, Melissa e Vanessa pelo apoio técnico e franqueamento de suas instalações, fundamentais para o desenvolvimento dos testes de bancada e análises laboratoriais, imprescindíveis para este trabalho.

Ao Gerente da PETROBRAS, Carlos da Silva Rosa, pelo incentivo a este trabalho e compreensão no acúmulo das demandas profissionais de forma simultânea.

Aos colegas de minha gerência de lotação na PETROBRAS pelo incentivo ao trabalho.

Ao Engenheiro da PETROBRAS, Maurilio Freitas Mendonça, pelas essenciais informações técnicas sobre o processo de craqueamento catalítico fluido e fornecimento de amostra para realização dos experimentos.

Ao Engenheiro da PETROBRAS, Fernando Jorge, pelo apoio para obtenção da análise granulométrica do catalisador exaurido.

Às minhas filhas Fernanda (Fê) e Mariana (Mari), que compreenderam a ausência e incentivaram o pai a concluir este trabalho.

À minha esposa Patrícia, companheira e incentivadora, pelo apoio e cumplicidade nos momentos felizes e, principalmente, nos momentos difíceis.

RESUMO

MANNARINO, J. C. *Avaliação do uso de catalisador exaurido de craqueamento catalítico fluido (FCC) para redução do teor de amônia em efluentes hídricos*. 2018. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2018.

Dentre as causas que mais contribuem para a degradação da qualidade dos corpos hídricos superficiais está o aporte de contaminantes, seja por carência de saneamento básico, lançamento de efluentes industriais e de atividades agropecuárias. O nitrogênio amoniacal (amônia) é um dos contaminantes que mais causam preocupação por sua abundância e presença em quase todas as tipologias de uso da água. Por outro lado, a indústria do petróleo gera em seu processo produtivo quantidades anuais consideráveis de um resíduo denominado catalisador exaurido de processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) que possui em sua composição a zeólita, mineral que possui dentre outras propriedades, capacidade adsorviva de cátions. Desta forma, o presente trabalho buscou avaliar a possibilidade de aproveitamento do catalisador exaurido de FCC como adsorvente em uma possível etapa de polimento de efluentes hídricos visando à remoção de nitrogênio amoniacal. A isoterma de adsorção obtida em teste de escala de bancada utilizando amostra de efluente sintético apresentou perfil desfavorável. A aplicação deste resíduo como material adsorvente para remover nitrogênio amoniacal apresentou eficiência limitada, obtendo como melhor capacidade de adsorção o valor de 4,71 mg/g, significativamente inferior aos melhores resultados já obtidos segundo a literatura técnica consultada. A lavagem prévia do catalisador não representou incremento de eficiência ao processo de adsorção, porém reduziu o impacto da queda do valor de pH observada ao final dos experimentos realizados sem a lavagem prévia. Possíveis contaminantes pré existentes na composição do catalisador não foram detectados no efluente tratado em valores que pudessem representar desenquadramento legal, mas os dados históricos mostraram valores heterogêneos, sugerindo a necessidade de avaliar individualmente cada lote a ser estudado. Desta forma, o aproveitamento de catalisador exaurido na remoção de nitrogênio amoniacal em efluentes hídricos apresenta limitações nos aspectos de eficiência, logístico (inventário) e operacional (condicionamento prévio).

Palavras-chave: Catalisador; Craqueamento; Zeólita; Amônia.

ABSTRACT

MANNARINO, J. C. *Evaluation of the use of fluid catalytic cracking (FCC) catalysts to reduce the ammonia in wastewater*. 122f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2018.

The contribution of contaminants is one of the causes that contribute most to the degradation of the quality of the surface water bodies, either due to lack of basic sanitation, the launching of industrial wastewater and agricultural activities. ammonia nitrogen (ammonia) is one of the pollutants that cause concern for its abundance and presence in almost all types of water use. Otherwise, the petroleum industry generates in its production process considerable annual quantities of a residue called the catalytic exhaust of fluid catalytic cracking (FCC), which has in its composition zeolite, a mineral that has, among other properties, adsorptive capacity of cations. In this way, the present work sought to evaluate the possibility of using the exhausted FCC catalyst as an adsorbent in a possible step of polishing wastewater for the removal of ammonia nitrogen. The adsorption isotherm obtained in bench scale test using synthetic effluent sample showed unfavorable profile. The application of this residue as adsorbent material to remove ammoniacal nitrogen presented limited efficiency, obtaining as better adsorption capacity the value of 4.71 mg/g, significantly lower than best results already obtained according to the technical literature consulted. The previous washing of the catalyst did not represent an increase of efficiency to the adsorption process, but it reduced the impact of the drop of the pH value observed at the end of the experiments carried out without previous washing. Possible pre-existing contaminants in the catalyst composition were not detected in treated effluent at values that could represent legal disqualification, but the historical data showed heterogeneous values, suggesting the need to individually evaluate each lot to be studied. Thus, the use of exhaust catalyst in the removal of ammonia nitrogen in water effluents presents limitations in efficiency, logistic (inventory) and operational (prior conditioning) aspects.

Keywords: Catalyst; Cracking; Zeolite; Ammonia.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema simplificado das formas de nitrogênio em uma matriz aquosa..	19
Figura 2 - Ciclo biogeoquímico do nitrogênio simplificado.	20
Figura 3 - representação do ciclo do nitrogênio.	22
Figura 4 - Ciclo do nitrogênio em águas superficiais.....	25
Figura 5 - Efeito de temperatura e pH na disponibilidade de amônia livre.	36
Figura 6 - Distribuição de espécies de amônia em função do pH a 25°C.	37
Figura 7 - Esquema simplificado de refino de petróleo.	41
Figura 8 - Desenho esquemático do processo de conversão catalítica.	44
Figura 9 - composição média de catalisador de FCC.....	48
Figura 10 - Estrutura esquemática da zeólita.....	50
Figura 11 - Evolução do número de zeólitas catalogadas.....	52
Figura 12 - Sistemática de classificação de resíduos quanto a sua periculosidade. .	57
Figura 13 --Esquema de carvão ativado granulado com matéria orgânica adsorvida.	59
Figura 14 - Representação das quatro etapas do processo de adsorção.....	60
Figura 15 - Perfis típicos de isotermas de adsorção.	64
Figura 16 - Processo de saturação de leito de adsorção e construção da curva de ruptura.....	68
Figura 17 - Representação gráfica da quantidade de soluto adsorvida.	69
Figura 18 - Influência do pH na remoção de Amônia.	70
Figura 19 - Influência do pH na eficiência de remoção de amônia.....	71
Figura 20 - Acondicionamento do catalisador exaurido.....	77
Figura 21 - Catalisador exaurido acondicionado.	78
Figura 22 - Estrutura da classificação granulométrica.....	79
Figura 23 - Deionizador utilizado para preparação da solução sintética de teste.....	80
Figura 24 - Gráfico esquemático: avaliação de cinética de adsorção do experimento.	81
Figura 25 - Balança analítica utilizada.....	82
Figura 26 - Amostras de efluente sintético preparadas para receberem o catalisador.	83
Figura 27 - Amostras com catalisador no agitador para início do teste.....	84

Figura 28 - Procedimento de filtração de amostra.....	85
Figura 29 - Condutivímetro utilizado nos testes.	86
Figura 30 – Representação esquemática do gráfico de uma Isoterma de Adsorção.	87
Figura 31 - Amostras de água proveniente de cada uma das três lavagens realizadas no catalisador.	89

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 149 μm	92
Gráfico 2 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 105 μm	92
Gráfico 3 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 80 μm	93
Gráfico 4 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 40 μm	93
Gráfico 5 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 20 μm	94
Gráfico 6 - Variação do Tamanho Médio de Partículas do catalisador virgem (2011-2018).	95
Gráfico 7 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 105 μm	96
Gráfico 8 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 80 μm	96
Gráfico 9 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 60 μm	97
Gráfico 10 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 40 μm	97
Gráfico 11 - Variação do Tamanho Médio de Partículas do catalisador exaurido (2011-2018).	98
Gráfico 12 - Resultados do ensaio de cinética de adsorção em termos de percentual de remoção de N amoniacal em função do tempo em minutos.	100
Gráfico 13 - Isoterma de Adsorção de Nitrogênio Amoniacal em catalisador exaurido de FCC.	103
Gráfico 14 - Representação gráfica segundo o modelo de Langmuir.	109
Gráfico 15 - Representação gráfica segundo o modelo de Freundlich.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Processos e produtos da fixação de nitrogênio.....	23
Tabela 2 - Padrão de nitrogênio amoniacal em função da Classe de Enquadramento – Resolução CONAMA 357.....	28
Tabela 3 - Fator de diluição de padrão de lançamento para nitrogênio amoniacal em função da classe de enquadramento do corpo receptor.	29
Tabela 4 - Principais correntes contribuintes a Unidade de Tratamento de Efluentes em uma refinaria.	45
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas de um catalisador de FCC novo.....	47
Tabela 6 - Parâmetros textuais do catalisador exaurido de FCC.	49
Tabela 7 - Usos das zeólitas naturais e sintéticas.....	52
Tabela 8 - Sínteses de resultados de ensaios de lixiviação em 18 amostras de resíduos de catalisador de FCC.	74
Tabela 9 - Síntese de resultados de ensaios de solubilização em 14 amostras de resíduos de catalisador de FCC.	76
Tabela 10 - Tempos de teste selecionados para a Cinética de Adsorção.....	82
Tabela 11 - Massas de catalisador selecionadas para o experimento da Isotherma de Adsorção.	88
Tabela 12- Métodos analíticos utilizados nos experimentos.	90
Tabela 13 - Equipamentos utilizados nos experimentos.	90
Tabela 14 - Síntese perfil granulométrico catalisador virgem (2011-2018).	94
Tabela 15 - Síntese perfil granulométrico catalisador exaurido (2011-2018).	98
Tabela 16 - Perfil granulométrico do catalisador exaurido utilizado nos experimentos.	99
Tabela 17 - Resultados dos ensaios para determinação da cinética de adsorção....	99
Tabela 18 - Concentração dos parâmetros selecionados ao final de cada ensaio do estudo de cinética de adsorção.....	101
Tabela 19 - Resultados de pH antes e após cada tempo de avaliação do processo de determinação da cinética de adsorção para cada triplicata Tn.....	101
Tabela 20 - Resultados dos ensaios e dados para construção da Isotherma de Adsorção.	102
Tabela 21 - Valores de q_e em função da massa de catalisador exaurido.....	103

Tabela 22 - Resultados dos parâmetros analisados – Isotherma de Adsorção.	104
Tabela 23 - Qualidade da água utilizada na tríplice lavagem do catalisador exaurido.	105

LISTA DE SÍMBOLOS

Å	Angström
Al ₂ O ₃	Alumina
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
CETESB	Companhia Ambiental do Estado de São Paulo
CL50	Concentração Letal, 50%.
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
CTC	Capacidade de Troca Catiônica
COT	Carbono Orgânico Total
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
FCC	Fluid Catalitic Cracking
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
H ₂ S	Sulfeto de Hidrogênio (Gás Sulfídrico)
HNO ₃	Ácido Nítrico
IAC	Instituto Agrônômico (S.P.)
IQA	Índice de Qualidade de Água
IZA-SC	Structure Commission of the International Zeolite Association
M	Molar (concentração)
MPa	MegaPascal
MS	Ministério da Saúde
N ₂	Nitrogênio Molecular (gás)
N ₂ O	Óxido Nitroso
NaCl	Cloreto de Sódio
NH ₃	Amônia
NH ₄ ⁺	Íon Amônio
N-NH ₃	Nitrogênio Amoniacal
NO	Óxido Nítrico
NO ₂	Dióxido de Nitrogênio
NO ₃ ⁻	Íon Nitrato
NO _x	Óxidos de Nitrogênio
NSF	National Sanitation Foundation
NTK	Nitrogênio Total Kjeldahl

P	Fósforo
PA	“Pro analyse” (grau analítico)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PNRH	Política Nacional de Recursos Hídricos
PO ₄	Fosfato
R\$	Real
rpm	Rotações por minuto
SiO ₂	Sílica
SO _x	Óxidos de Enxofre
TMP	Tamanho Médio de Partícula
V	Volt
VMP	Valor Máximo Permitido
μm	micrometro

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	15
1. OBJETIVO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1 O nitrogênio	18
2.1.1 O ciclo do nitrogênio	20
2.1.2 Qualidade das águas	25
2.1.3 Eutrofização	29
2.1.3.1 Situação geral dos corpos hídricos no Brasil.....	32
2.1.4 Processos de tratamento de nitrogênio amoniacal em efluentes hídricos	33
2.1.4.1 Processo de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo	34
2.1.5 Toxicidade do Nitrogênio Amoniacal nos organismos aquáticos	35
2.1.6 Impactos na saúde decorrentes do nitrogênio presente na água	39
2.2 O petróleo	40
2.2.1 O refino de petróleo	40
2.2.2 Processo de Craqueamento Catalítico Fluido.....	42
2.3 Nitrogênio amoniacal na indústria do petróleo	45
2.3.1 Introdução de produtos auxiliares precursores de nitrogênio orgânico	46
2.4 O catalisador de FCC	46
2.4.1 As zeólitas.....	49
2.4.1.1 Usos da zeólita:.....	52
2.4.1.2 Uso das zeólitas no tratamento de efluentes.....	53
2.4.2 Catalisador exaurido de UFCC como resíduo.....	56
2.5 Adsorção	58
2.5.1 Cinética de adsorção	62
2.5.2 Isotermas de adsorção.....	62
2.5.2.1 Isoterma de Langmuir.....	65
2.5.2.2 Isotermas de Freundlich	66
2.5.3 Curvas de ruptura	66
2.5.4 Influência do pH no processo de adsorção	69
2.5.5 Granulometria do adsorvente.....	71
2.5.6 Estudos sobre aproveitamento de catalisador exaurido de FCC	72

3.	METODOLOGIA	73
3.1	Caracterização do extrato lixiviado de catalisador exaurido de FCC	74
3.2	Caracterização do extrato solubilizado de catalisador exaurido de FCC	75
3.3	Coleta e preparo do catalisador exaurido de FCC	77
3.4	Preparo do efluente sintético.....	80
3.5	Ajuste de pH.....	81
3.6	Determinação da cinética de adsorção.....	81
3.7	Isoterma de Adsorção:	87
3.8	Verificação de parâmetros de interesse identificados no catalisador exaurido de FCC no efluente após os ensaios	90
3.9	Avaliação de dados históricos de granulometria	91
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
4.1	Resultados.....	99
4.1.1	Granulometria do catalisador exaurido de FCC	99
4.1.2	Cinética do processo de adsorção.....	99
4.1.3	Análise de outros parâmetros potencialmente presentes no catalisador	100
4.1.4	Isoterma de adsorção	102
4.1.5	Demais parâmetros avaliados no estudo da Isoterma de Adsorção	104
4.1.6	Análise da qualidade da água de lavagem:	104
4.2	Discussão	105
4.2.1	Perfil granulométrico da amostra de catalisador exaurido utilizada nos experimentos.....	105
4.2.2	Cinética do processo de adsorção.....	106
4.2.3	Análise dos resultados dos parâmetros potencialmente presentes no catalisador	106
4.2.4	Isoterma de adsorção	107
4.2.5	Análise da interferência da lavagem prévia do catalisador e parâmetros após os experimentos	110
	CONCLUSÃO	112
	REFERÊNCIAS.....	114

INTRODUÇÃO

Os efluentes hídricos decorrentes das atividades humanas possuem diversos contaminantes com alto potencial de degradação da qualidade dos corpos hídricos superficiais. No Brasil, por exemplo, estima-se que seriam necessários R\$ 317 bilhões¹ para se atingir a universalização do saneamento (água e esgoto) em 20 anos, ou seja, cerca de R\$ 16 bilhões/ano (INSTITUTO TRATABRASIL, 2017).

Um dos parâmetros de maior atenção em relação à prevenção de impactos ambientais é o nitrogênio amoniacal, usualmente denominado amônia. O nitrogênio na forma amoniacal é considerado um poluente significativo para os ecossistemas aquáticos, pois é tóxico para algumas espécies além de ser um nutriente de algas e outros microrganismos que consomem o oxigênio dissolvido da água, sendo um dos responsáveis pelo processo de eutrofização. Este está presente no esgoto sanitário decorrente das atividades fisiológicas humanas, nas atividades agropecuárias, seja devido aos excrementos animais ou pela aplicação de fertilizantes nitrogenados a diversas culturas agrícolas e nos efluentes hídricos dos processos industriais.

No caso de uma refinaria de petróleo, seus efluentes possuem diversos contaminantes que estão associados principalmente ao campo petrolífero de origem, aos produtos introduzidos nas diversas etapas do processo e a própria atividade de quebra de moléculas de petróleo para obtenção de outros produtos de maior valor agregado.

Para atingir este objetivo, uma refinaria de petróleo é composta por diversas unidades de processo ou auxiliares com a finalidade de obter a melhor composição de produtos finais para atendimento aos objetivos empresariais. Uma destas unidades é composta pelo craqueamento catalítico fluido (do inglês, Fluid Catalytic Cracking). O catalisador utilizado neste processo é um sólido formado de partículas com tamanho médio de 70 µm, possuindo em sua composição básica 35% de zeólita, 25% de caulim, 20% de alumina, 12% de sílica e 8% de ingredientes funcionais.

As zeólitas são definidas como aluminossilicatos cristalinos compostas por um conjunto de cavidades que podem ser ocupadas por íons e/ou moléculas de água,

¹ Ano base – 2014.

que por apresentarem liberdade de movimento nos canais intersticiais, permitem a troca iônica e a hidratação reversível do material. Estas cavidades conferem à zeólita uma estrutura constituída de poros que podem variar de 3 a 10Å^2 (MACIEL, 2012).

Após seu esgotamento com perda de propriedade catalítica no processo de craqueamento catalítico fluido, o catalisador precisa ser removido do processo e disposto adequadamente.

Embora desprovido de sua finalidade mais nobre, estudos recentes têm demonstrado potencial para que o catalisador exaurido ainda possa ser utilizado com a finalidade de condicionar os efluentes hídricos antes de seu lançamento no corpo receptor, em especial na remoção de cátions, dentre eles o íon Amônio (NH_4^+). Desta forma, a introdução de uma etapa subsequente ao tratamento pré existente com o objetivo de melhorar a qualidade do efluente a partir do aproveitamento de um subproduto ou resíduo se mostra interessante, desde que não passe a ser este subproduto o agente introdutor de contaminantes ao efluente tratado.

² $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$.

1. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo geral avaliar a potencialidade da utilização de catalisador exaurido de craqueamento catalítico fluido (FCC) para redução do teor de amônia em efluentes hídricos. São objetivos específicos:

- a) Avaliar a cinética de adsorção do catalisador exaurido de FCC a partir de efluente sintético;
- b) Construir a isoterma de adsorção do catalisador exaurido de FCC, utilizando efluente sintético como adsorvato;
- c) Avaliar a presença de contaminantes previamente existentes no catalisador no efluente tratado bem como outros possíveis interferentes no processo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O nitrogênio

O nitrogênio (N) é encontrado na Terra em quatro principais compartimentos: atmosfera, hidrosfera, crosta terrestre e na matéria orgânica de organismos vivos e mortos (U.S.EPA, 1993).

Dentre os elementos vitais para constituição e manutenção da vida, o nitrogênio desempenha papel fundamental em relação a proteínas, vitaminas, enzimas, hormônios, ácidos nucleicos, entre outros elementos (BRAGA et al, 2009).

A atmosfera é o principal reservatório de nitrogênio, sob forma de N_2 . Os constituintes minoritários são quimicamente reativos e têm importantes papéis na natureza. Se por um lado compostos como óxido nitroso (N_2O), óxido nítrico (NO), dióxido de nitrogênio (NO_2), ácido nítrico (HNO_3) e amônia (NH_3) são protagonistas nos problemas ambientais contemporâneos, incluindo a formação e precipitação ácida (chuva ácida), poluição atmosférica ('smog' fotoquímico), aerossóis atmosféricos e a depleção da camada de ozônio, por outro, os animais necessitam do nitrogênio incorporado em compostos orgânicos (aminoácidos e proteínas), enquanto que plantas e algas necessitam do nitrogênio sob a forma de íons nitrato (NO_3^-) ou íons amônio (NH_4^+) para seu desenvolvimento (MARTINS et al, 2003).

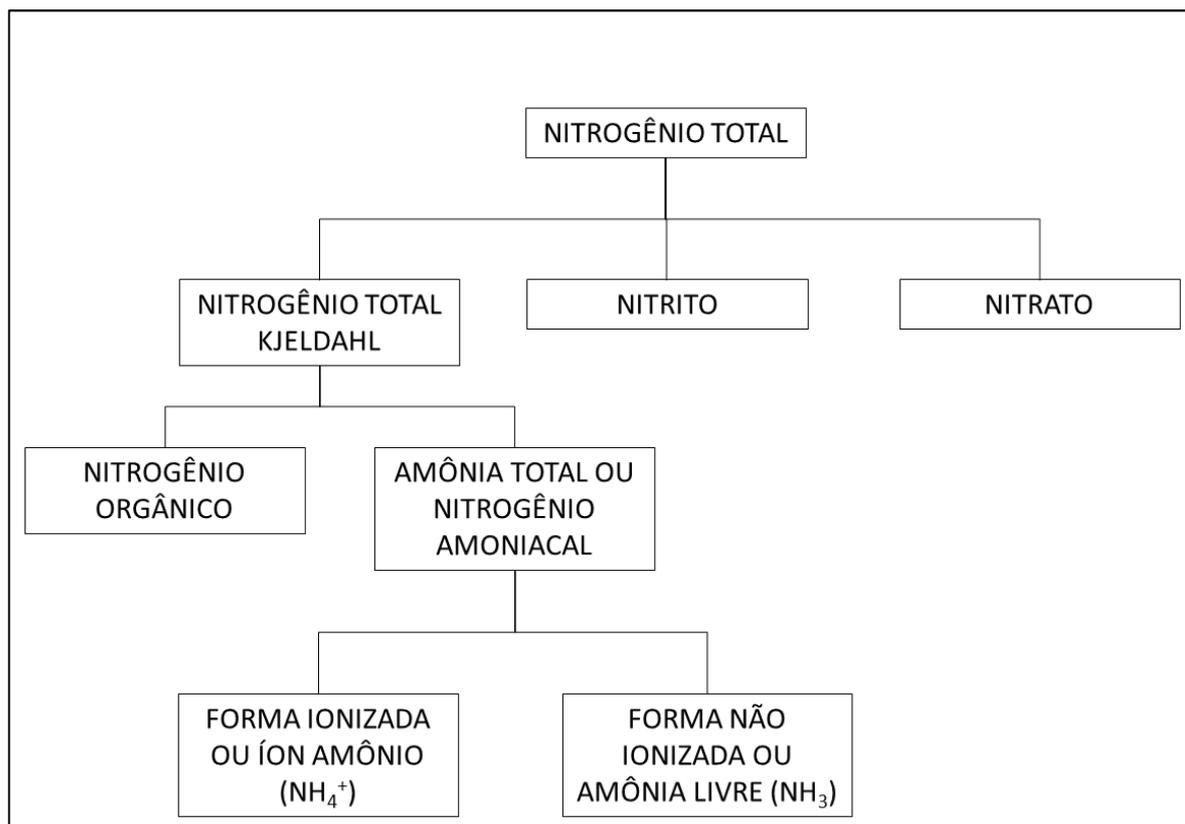
Existem várias formas ambientalmente importantes de nitrogênio na natureza. Por exemplo, em água naturais, o nitrogênio está presente nas formas orgânica e inorgânica, que diferem entre si na extensão de oxidação de seu átomo. As formas mais reduzidas estão no estado de oxidação -3 (amônia, NH_3 e do íon amônio, NH_4^+). A forma mais oxidada, $+5$, ocorre como íon nitrato, NO_3^- e no ácido nítrico HNO_3 . Os estados intermediários mais importantes são representados pelo íon nitrito, NO_2^- ($+3$) e pelo nitrogênio molecular, N_2 , estado de oxidação 0 (BAIRD, CAIN, 2011).

Há ainda, sob o ponto de vista ambiental, muito importante no ambiente aquático, a expressão de nitrogênio denominada nitrogênio kjeldahl (NTK), que representa a soma do nitrogênio orgânico e amoniacal, não incluindo as formas inorgânicas de nitrito e nitrato. Na prática, indica a parcela de nitrogênio efetiva ou potencialmente na forma de nitrogênio amoniacal, parâmetro importante no

acompanhamento de estações de tratamento de efluentes e qualidade de corpos hídricos.

A **Figura 1** representa a distribuição das formas de nitrogênio em uma matriz aquosa:

Figura 1 - Esquema simplificado das formas de nitrogênio em uma matriz aquosa.



Fonte: VON SPERLING, 2002.

No processo catalisado por microrganismos de nitrificação, amônia e íons amônio são oxidados, inicialmente a nitrito e posteriormente a nitrato. Já o processo de desnitrificação, nitrito e nitrato são reduzidos a nitrogênio molecular. Em ambientes aeróbios, tais como superfícies de lagos, o nitrogênio existe na forma totalmente oxidada de nitrato, enquanto que em ambientes anaeróbios, como o fundo de lagos estratificados, ocorrem as formas totalmente reduzidas de amônia e íons amônio. O nitrito ocorre em ambientes anaeróbios como solos alagados, onde não há condições suficientes para converter todo o nitrogênio em amônia. A maioria das plantas pode absorver nitrogênio somente na forma de nitrato. De fato, os fertilizantes a base de amônio ou íon amônio precisam ser oxidados a nitrato por

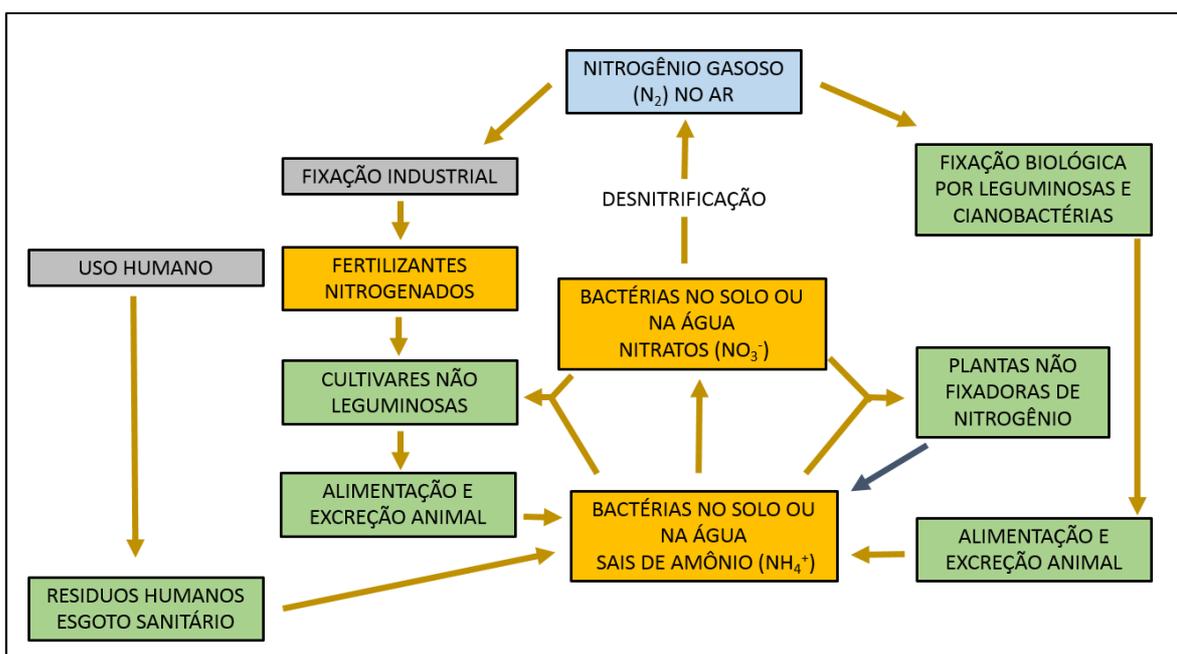
microrganismos presentes no solo antes de serem absorvidos pelas plantas (BAIRD, CAIN, 2011).

Possuindo tempo de vida relativamente curto, cerca de 10 dias, a amônia é o terceiro composto de nitrogênio mais abundante na atmosfera, ficando atrás apenas do N_2 e N_2O . A amônia é principalmente um produto da atividade biológica. O uso de fertilizantes inorgânicos a base de nitrogênio e a produção de excremento, particularmente em áreas onde há concentração ou confinamento de animais também são fontes de geração de amônia (MARTINS *et al*, 2003). Adicionalmente contribuem para a geração de amônia no ambiente a falta de saneamento básico e os rejeitos decorrentes de algumas atividades industriais.

2.1.1 O ciclo do nitrogênio

O ciclo biogeoquímico do nitrogênio é um dos mais importantes da natureza, podendo ocorrer em todos os compartimentos ambientais. Dentro do seu ciclo, o nitrogênio pode ser encontrado nas formas orgânica ou inorgânica. A variação entre estas formas e estados de oxidação dependem do meio em que se encontra. A **Figura 2** apresenta o esquema do ciclo do nitrogênio na natureza:

Figura 2 - Ciclo biogeoquímico do nitrogênio simplificado.



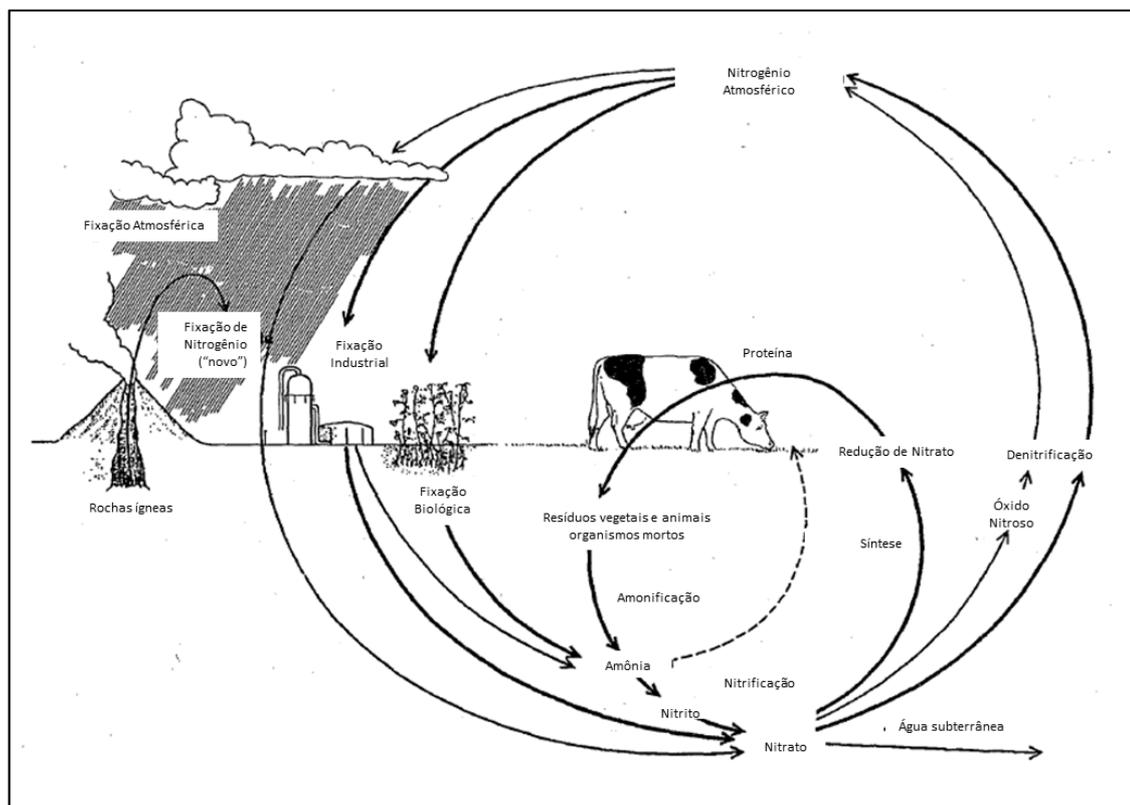
Fonte: U.S.EPA, 1993.

O nitrogênio existe em sua maior parte sob a forma gasosa N_2 . Este elemento chega ao solo através de compostos orgânicos (restos vegetais e animais) e/ou inorgânicos, fixação biológica (simbiótica ou não) e fixação por descargas elétricas (BAIRD, CAIN, 2011).

O deslocamento e transformação dos compostos nitrogênio através da biosfera é caracterizado pelo ciclo do nitrogênio. A atmosfera é o reservatório de nitrogênio na forma gasosa (N_2) ou combinado com hidrogênio ou oxigênio. Ele pode ser assimilado por vegetais superiores. Estes vegetais são consumidos por animais herbívoros, que por sua vez são consumidos pelos animais carnívoros dentro da cadeia ou teia alimentar. Os dejetos animais, bem como decomposição de indivíduos mortos também estão presentes no ciclo do nitrogênio. As intervenções humanas através de processos de fixação industrial deste composto e seu uso em larga escala na agricultura representam uma parcela significativa de alteração do ciclo natural do nitrogênio³ (U.S.EPA, 1993). A **Figura 3** mostra a representação do ciclo do nitrogênio.

³ A quantidade de nitrogênio fixada anualmente por estes dois mecanismos excede cerca de 10% da quantidade fixada pela crosta terrestre antes do advento da agricultura (USEPA, 1993).

Figura 3 - representação do ciclo do nitrogênio.



Fonte: adaptado de U.S.EPA, 1993.

Fixação do nitrogênio significa a incorporação do gás N_2 em compostos químicos⁴ que podem ser assimilados pelas plantas e realizada de forma predominante por via biológica entre microrganismos e plantas. A fixação atmosférica por descargas elétricas e os processos de fixação industriais (fertilizantes e outras atividades do ramo químico) são menos intensivos, mas ainda assim significativos meios de fixação (U.S.EPA, 1993). Os processos e produtos envolvidos na fixação do nitrogênio são listados na **Tabela 1**:

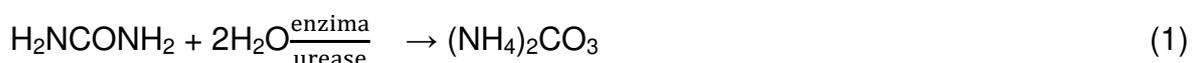
⁴Reação catalisada pela enzima nitrogenase, que é encontrada em todas as bactérias fixadoras (EMBRAPA, 2018).

Tabela 1 - Processos e produtos da fixação de nitrogênio.

	Processo de Fixação	Produto
N ₂ (gás)	Biológico	Compostos de nitrogênio orgânico
	Descargas atmosféricas	Nitrato
	Industrial	Amônia, nitrato

Fonte: U.S.EPA, 1993.

Amonificação é a transformação a forma orgânica para amônia através de reação de hidrólise da ureia (U.S. EPA, 1993):

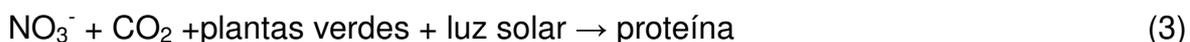


Ureia carbonato de amônia

Geralmente a amonificação ocorre durante a decomposição dos tecidos animais e vegetais e material fecal:

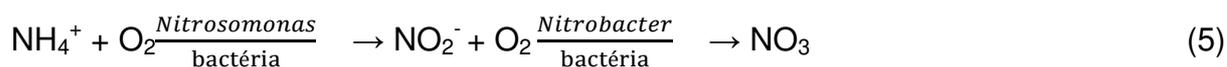


Síntese ou assimilação é um mecanismo no qual compostos de amônia e Nitrato são utilizados para produzir proteína das plantas e outros compostos nitrogenados, segundo as reações descritas nas equações 3 e 4 (U.S. EPA, 1993):



Os animais precisam de proteína das plantas e outros animais, uma vez que, com algumas exceções, eles não são capazes de converter nitrogênio inorgânico para formas orgânicas (US.EPA, 1993).

Nitrificação é a oxidação biológica da amônia, que ocorre em duas etapas: a primeira, por intermédio das bactérias *Nitrosomonas* onde há a conversão para nitrito e a segunda, através das bactérias *Nitrobacter*, na qual o nitrito é convertido a nitrato:



Estes dois gêneros de bactérias autotróficas utilizam carbono inorgânico como fonte para formação de seu tecido celular. As duas reações de transformação (etapas da nitrificação) descritas na reação 5 ocorrem rapidamente até a formação do nitrato, de forma que o estoque de nitrito em certo período é relativamente baixo. O nitrato formado pode ser utilizado pelas plantas para seu crescimento ou reduzido por desnitrificação (U.S.EPA, 1993).

Desnitrificação é a redução biológica de nitrato a nitrogênio gasoso e ocorre através de várias etapas no processo bioquímico (equação 6) no qual bactérias heterotróficas demandam carbono orgânico como fonte de energia (U.S.EPA, 1993).



Pode-se perceber que tanto o oxigênio como o nitrato estão presentes no processo. A bactéria utilizará preferencialmente o oxigênio para oxidação da matéria orgânica pois, desta forma obtém maior quantidade de energia. Sendo assim para que ocorra a desnitrificação geralmente deve haver condições anóxicas, embora este não seja exatamente o caso para todas as bactérias (U.S. EPA, 1993).

Reações de amonificação, síntese, nitrificação e desnitrificação são mecanismos primários empregados no tratamento biológico de efluentes hídricos.

Sob o ponto de vista da gestão sustentável de recursos hídricos, o ambiente de águas superficiais é a parcela de maior interesse, uma vez que nela o nitrogênio pode ser introduzido por intermédio de precipitação, deposição de poeiras,

escoamentos superficial e subsuperficial e descarga direta de águas residuárias, esta última foco deste trabalho. Algumas espécies de algas fotossintéticas e bactérias podem fixar o nitrogênio gasoso. A **Figura 4** mostra de forma esquemática o ciclo do Nitrogênio em águas superficiais:

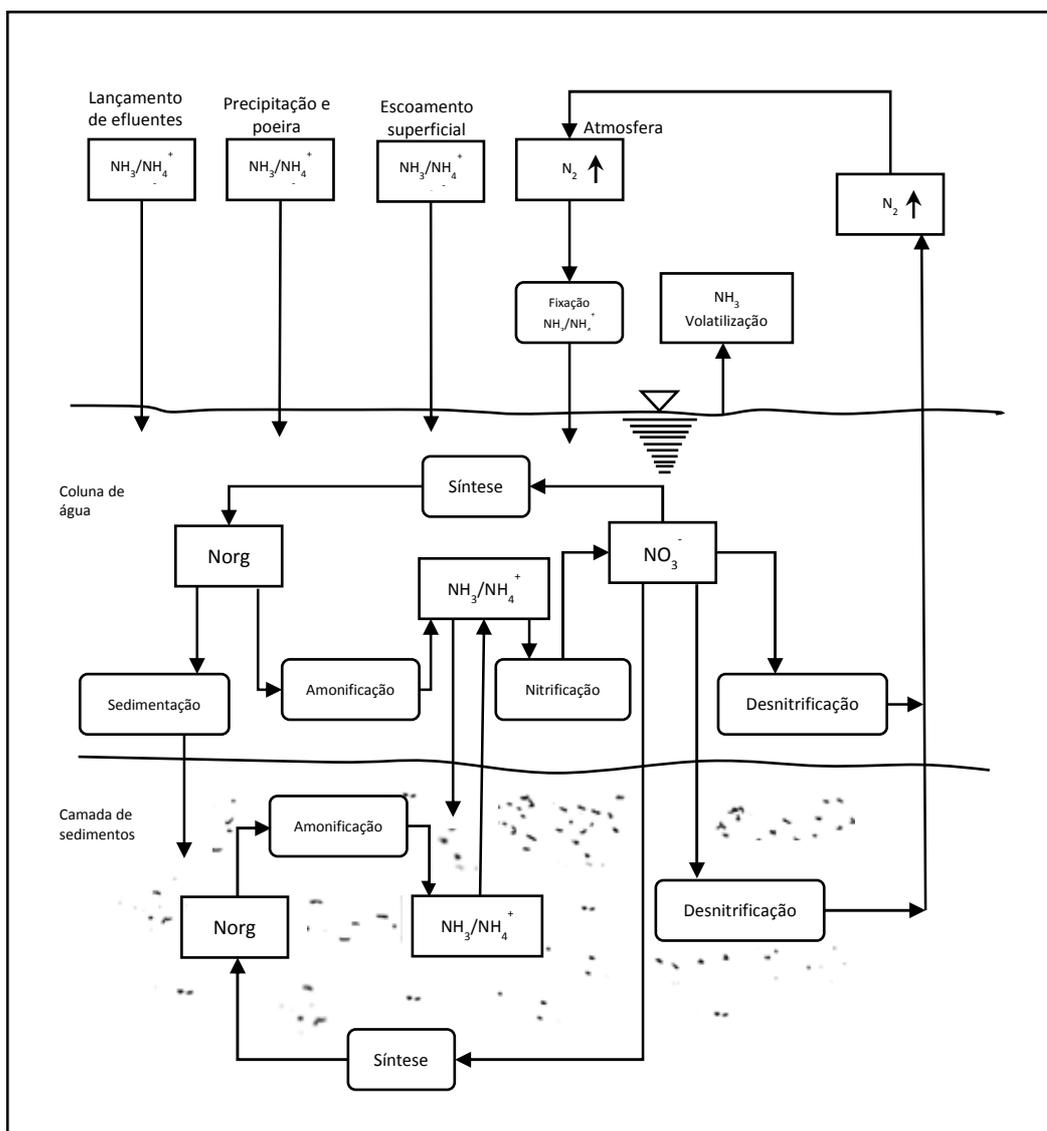


Figura 4 - Ciclo do nitrogênio em águas superficiais.

Fonte: adaptado de U.S.EPA, 1993.

2.1.2 Qualidade das águas

A promulgação da Política Nacional de Recursos Hídricos (PNRH), por intermédio da Lei Federal nº 9.433/1997, configurou um importante marco regulatório na gestão sustentável da água, seja como suprimento para as diversas atividades

humanas, perenização de cursos d'água, navegabilidade, assimilação de poluentes, preservação da vida aquática, entre outros.

Um dos instrumentos contemplados foi o enquadramento dos corpos de água em classes, segundo os usos preponderantes da água, cujos objetivos centrais são assegurar às águas qualidade compatível com os usos mais exigentes a que forem destinadas e prevenir gastos excessivos no combate à poluição por intermédio de medidas preventivas permanentes (BRASIL, 1997).

Os corpos d'água superficiais de água doce puderam então ser enquadrados em cinco classes de acordo com seus objetivos de aproveitamento e usos preponderantes previstos na Resolução CONAMA nº357 (BRASIL, 2005):

- 1) Classe especial: águas destinadas ao abastecimento para consumo humano utilizando apenas a desinfecção, à preservação do equilíbrio natural das comunidades aquáticas e à preservação dos ambientes aquáticos em unidades de conservação de proteção integral.
- 2) Classe 1: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento simplificado, à proteção das comunidades aquáticas à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, à irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e de frutas que se desenvolvam rentes ao solo (ingeridas cruas sem remoção de película) e à proteção das comunidades aquáticas em terras indígenas.
- 3) Classe 2: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional, à proteção das comunidades aquáticas, à recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho, à irrigação de hortaliças, plantas frutíferas e de parques, jardins, campos de esporte e lazer (com os quais o público possa vir a ter contato direto), à aqüicultura e à atividade de pesca.
- 4) Classe 3: águas que podem ser destinadas ao abastecimento para consumo humano, após tratamento convencional ou avançado, à irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras, à pesca amadora, à recreação de contato secundário e à dessedentação de animais.
- 5) Classe 4: águas que podem ser destinadas: à navegação e à harmonia paisagística.

É possível verificar uma redução gradativa de usos mais nobres para usos menos restritivos a medida que há uma mudança de classe no sentido da classe especial até a classe 4. Por exemplo, em relação ao abastecimento humano, varia desde uma simples desinfecção, para corpos hídricos classe especial até a não previsão destes usos para corpos hídricos de água doce classe 4.

Desta forma, os padrões de qualidade exigíveis para cada classe de enquadramento são compatibilizados com padrões de potabilidade em função da capacidade de remoção de contaminantes previstas para cada nível de tratamento associado a classe de enquadramento correspondente. Por exemplo, o padrão de potabilidade para mercúrio é de 0,001 mg/L, conforme a Portaria do Ministério da Saúde (MS) nº 2.914 (BRASIL, 2011,b). Já o limite previsto para este parâmetro para um corpo hídrico de água doce classe I é de 0,0002 mg/L, ou seja, cinco vezes menor que o padrão de potabilidade. Esta relação pode ser explicada pelo fato do tratamento simplificado (filtração seguida de desinfecção, por exemplo) previsto não ser capaz de remover o contaminante mercurio.

As atividades potencialmente poluidoras do meio ambiente precisam atender de forma simultânea os padrões de qualidade para lançamento de efluentes (CONAMA 430) e a classe de enquadramento do seu corpo receptor, à exceção dos corpos hídricos classe especial, nos quais é vedada a disposição de efluentes, independente de sua qualidade (CONAMA 357).

No caso do nitrogênio amoniacal, o limite de lançamento previsto na legislação federal é de 20 mg/L. Já em relação aos padrões de qualidade em corpos hídricos de água doce, são previstos os limites da **Tabela 2**:

Tabela 2 - Padrão de nitrogênio amoniacal em função da Classe de Enquadramento – Resolução CONAMA 357.

Classe de Enquadramento	Padrão para nitrogênio amoniacal total
Especial	Deverão sem mantidas as condições naturais
1 e 2	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5 2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 0,5 mg/L N, para pH > 8,5
3	13,3 mg/L N, para pH ≤ 7,5 5,6 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0 2,2 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5 1,0 mg/L N, para pH > 8,5
4	Sem requisito de qualidade

Fonte: adaptado de CONAMA, 2005.

A distinção e limites em função de faixa de pH para as classes 1, 2 e 3 ocorre em função da amônia existir em solução tanto na forma de íon (NH_4^+) como na forma livre não ionizada (NH_3), segundo o seguinte equilíbrio dinâmico:



A distribuição relativa a temperatura de 20°C assume a seguinte forma em função dos valores de pH:

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

Na faixa usual de pH, próxima a neutralidade, a amônia apresenta-se praticamente na forma ionizada (NH_4^+). Isto tem importantes consequências ambientais, pois a amônia livre é tóxica (VON SPERLING, 2002). Isto explica serem adotados valores mais restritivos para valores e pH mais elevados.

Comparando o limite de lançamento com os padrões de qualidade requeridos, observa-se na **Tabela 3** um fator de diluição teórico entre a vazão de efluente lançado e a vazão de referência do corpo hídrico receptor:

Tabela 3 - Fator de diluição de padrão de lançamento para nitrogênio amoniacal em função da classe de enquadramento do corpo receptor.

Classe de Enquadramento	Padrão para nitrogênio amoniacal total	Fator de Diluição
1 e 2	3,7mg/L N, para pH ≤ 7,5	5,4
	2,0 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0	10
	1,0 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5	20
	0,5 mg/L N, para pH > 8,5	40
3	13,3 mg/L N, para pH ≤ 7,5	2,89
	5,6 mg/L N, para 7,5 < pH ≤ 8,0	3,57
	2,2 mg/L N, para 8,0 < pH ≤ 8,5	9,09
	1,0 mg/L N, para pH > 8,5	20

Fonte: adaptado de CONAMA, 2005.

O significado prático é que uma atividade potencialmente poluidora que lance seu efluente com 20 mg/L de concentração de nitrogênio amoniacal demandará uma vazão mínima de diluição do corpo receptor entre 2,89 e 40 vezes sua vazão de lançamento, determinando, dentre outros requisitos, o que se costuma chamar de capacidade de suporte do corpo receptor.

Assim, o atendimento a capacidade de suporte do corpo receptor de efluentes de uma atividade poluidora é verificado no processo de avaliação de viabilidade do empreendimento no âmbito de seu licenciamento ambiental. Em função da situação verificada, poderá ser exigido do responsável pelo empreendimento a adoção de limite de lançamento mais restritivo que o preconizado na legislação, com a finalidade de não se alterar ou desenquadrar a qualidade do corpo receptor.

Em outras situações, desta vez temporária, quando em virtude de escassez hídrica extrema, limites mais restritivos para lançamento de efluentes poderão ser exigidos das fontes potencialmente poluidoras enquanto tal situação perdurar.

2.1.3 Eutrofização

O desequilíbrio das quantidades dos compostos de nitrogênio em uma ou mais etapas do seu ciclo provoca problemas ambientais de diversas naturezas e consequências. No caso do compartimento hídrico, esse desequilíbrio se manifesta

pela degradação da qualidade dos corpos hídricos e seus dois principais fenômenos são a eutrofização e a toxicidade a organismos aquáticos.

A eutrofização é a proliferação descontrolada de plantas aquáticas em níveis tais que sejam consideradas como limitantes aos usos desejáveis de um corpo d'água. Embora possa ocorrer também em rios (ambientes lóticos), se dá principalmente em lagos e represas (ambientes lênticos) em virtude das condições ambientais favoráveis para o crescimento de algas e outras plantas, como por exemplo baixas turbidez e velocidade de escoamento (VON SPERLING, 2002).

No Brasil, são observados inúmeros casos de rios com altos níveis de trofia, o que ocorre principalmente devido aos lançamentos de esgotos domésticos, mas também por águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas, além de alguns tipos de efluentes industriais configurando como um dos exemplos mais visíveis das alterações ocasionadas pelo homem à biosfera (BARRETO et al, 2013).

A eutrofização artificial ou antropogênica traz riscos para a saúde de forma direta e indireta. Estudo realizado em Florianópolis indicou que a maior incidência de casos de diarreia e gastroenterite no município no ano de 2014 ocorreu em bacia hidrográfica onde as águas apresentaram características eutróficas, alertando as autoridades para a necessidade de intervenções estruturantes visando o atendimento aos padrões de qualidade água estabelecidos pelo CONAMA. Por outro lado, a menor incidência dessas doenças foi observada em águas de melhor qualidade em outra região da cidade (SILVA, FONSECA, 2016).

O processo de eutrofização de um corpo d'água é usualmente influenciado pelo uso e ocupação do solo predominante em sua bacia hidrográfica contribuinte e caracterizado segundo seu nível de trofia: oligotrófico (lagos claros e com baixa produtividade), mesotrófico (lagos com produtividade intermediária) e eutrófico (lagos com elevada produtividade, quando comparado com o nível natural básico).

Um lago situado em uma bacia contribuinte ocupada predominantemente por vegetação nativa a capacidade de infiltração da água no solo é alta, sendo os nutrientes lixiviados pelo solo, retornando ao seu ciclo biogeoquímico por intermédio da absorção pelas raízes das plantas, reduzindo desta forma o aporte de nutrientes ao corpo d'água. Mesmo nestas condições naturais, sem ações antrópicas, é esperado que algum aporte de sedimento alcance o corpo d'água, que tende a sedimentar, formando uma camada de lodo no fundo. Esta camada de sedimento pode conter frações orgânicas que, com os fenômenos naturais de decomposição,

provocam certo aumento do nível de nutrientes na massa líquida. Em decorrência, ocorre progressiva elevação da população de plantas aquáticas, propiciando a mesma tendência em relação a outros organismos da cadeia alimentar. Nesta situação, o sistema pode ser considerado equilibrado, apresentando o corpo d'água um nível trófico bem incipiente.

Em uma bacia hidrográfica com alto nível de urbanização, uma série de fenômenos ocorrerá de forma bem mais rápida. A impermeabilização do solo reduz drasticamente a capacidade de infiltração das águas e por consequência o processo de lixiviação. As partículas então tendem a serem encaminhadas aos tributários do lago ou represa onde, pelas baixíssimas velocidades horizontais, tendem a sedimentar. Tal fenômeno resulta, em médio prazo, no assoreamento do corpo d'água, reduzindo seu volume de massa líquida, bem como servindo como suporte e substrato para o crescimento para macrófitas próximos às margens. A drenagem pluvial urbana transporta carga difusa elevada de nutrientes. Porém, o maior fator de acentuação do processo de eutrofização está na contribuição de esgotos, embora algumas atividades industriais produzam efluentes hídricos também com alta carga residual de nutrientes. Os esgotos contêm consideráveis concentrações de nutrientes (principalmente nitrogênio e fósforo), fruto de suas presenças nas fezes e urina, restos de alimentos, detergentes e outros subprodutos das atividades humanas. O resultado deste cenário é a grande elevação do aporte de N e P ao lago ou represa, que associado a fatores climáticos favoráveis (elevada insolação, por exemplo) provoca a proliferação exagerada da população de algas e outras plantas.

Mesmo em atividades para exploração controlada de recursos naturais, as medidas de prevenção deste fenômeno deve ser objeto de atenção dos profissionais de diversos ramos. Por exemplo, com a expansão e intensificação da piscicultura, esforços de especialistas em nutrição animal têm sido realizados para que rações formuladas não só garantam a produtividade pesqueira, mas também menor geração de resíduos metabólicos e fecais do animal com elevada concentração de nitrogênio e fósforo. Como estratégia para redução de excreção com nitrogênio, os níveis proteicos da ração devem atender as necessidades de cada espécie e fase de criação, bem como a seleção de suplementos alimentares de maior retenção de nitrogênio (BOMFIM, 2013).

Este quadro poderá superar a capacidade de suporte do corpo d'água, trazendo uma série de efeitos adversos ao seu equilíbrio ecológico, paisagístico,

econômico e recreativo. Como principais problemas decorrentes da eutrofização, podem ser citados: problemas estéticos e recreacionais (florações de algas, crescimentos de vegetação, proliferação de mosquitos e outros insetos, maus odores, etc), mortandade de peixes (anaerobiose ou toxicidade por amônia), maior dificuldade e elevação nos custos de tratamento de água tanto para uso humano como industrial, alteração da qualidade e quantidade de peixes, limitação na navegação e capacidade de transporte e desaparecimento gradual do lago como um todo.

2.1.3.1 Situação geral dos corpos hídricos no Brasil

O Brasil está distante de atingir a universalização dos serviços de saneamento básico, dentre esses a cobertura da rede de coleta e tratamento do esgoto sanitário, fonte significativa do aporte de contaminantes nos recursos hídricos do país, dentre os quais se destacam os compostos nitrogenados.

Barreto et al (2013) ao avaliarem os aspectos da eutrofização, suas causas e consequências, observaram que de norte a sul do Brasil são inúmeros casos de rios com altos níveis de trofia, o que ocorre principalmente devido aos lançamentos de esgotos domésticos e às águas drenadas em áreas agrícolas e urbanas, além de outros tipos de efluentes industriais como os de indústrias de fertilizantes, pesticidas, químicas em geral, conservas alimentícias, abatedouros, frigoríficos e laticínios, destacando ser a eutrofização um sério problema em corpos de água superficiais no país e um dos exemplos mais visíveis das alterações ocasionadas pelo homem à biosfera.

Estudo realizado no período de março de 2016 a fevereiro de 2017 pela Fundação SOS Mata Atlântica em 240 pontos de coleta, distribuídos em 184 corpos d'água de 11 estados do bioma Mata Atlântica avaliou o panorama da qualidade da água em bacias hidrográficas deste bioma com base no Índice de Qualidade da Água (IQA). Adaptado do índice desenvolvido pela National Sanitation Foundation (NSF), dos Estados Unidos, esse índice começou a ser utilizado no Brasil, em 1974, pela Companhia Ambiental do Estado de São Paulo (CETESB) para avaliar a condição ambiental das águas doces superficiais no estado. Nas décadas seguintes, outros estados brasileiros adotaram o IQA, que até hoje representa o principal índice de qualidade da água utilizado no país.

O IQA é obtido por meio da soma de parâmetros físicos, químicos e biológicos encontrados nas amostras de água, escolhidos por especialistas e técnicos como sendo os mais relevantes para serem incluídos na avaliação das águas doces, destinadas ao abastecimento público e a usos múltiplos. A totalização dos indicadores medidos resulta na classificação da qualidade da água, em uma escala que varia entre: ótima, boa, regular, ruim e péssima.

Os dezesseis parâmetros que compõem o IQA são: temperatura da água, temperatura do ambiente, turbidez, espumas, lixo flutuante, odor, material sedimentável, peixes, larvas e vermes vermelhos, larvas e vermes brancos, coliformes totais, oxigênio dissolvido (OD), demanda bioquímica de oxigênio (DBO), potencial hidrogeniônico (pH), fosfato (PO_4) e nitrato (NO_3).

Os resultados do estudo apontaram que apenas 2,5% dos locais avaliados possuem qualidade boa, enquanto 70% estão em situação regular e 27,5% com qualidade ruim ou péssima.

Os dados apurados levaram a conclusão que a principal causa da poluição dos rios monitorados é o despejo de esgoto doméstico sem tratamento ou com baixa eficiência de tratamento, seguido por fontes difusas de contaminação, que incluem a gestão inadequada dos resíduos sólidos, o uso de defensivos e insumos agrícolas, o desmatamento e o uso desordenado do solo (FUNDAÇÃO S.O.S. MATA ATLÂNTICA, 2017).

O quadro apresentado se mostra abrangente ao restante do país, considerando que sua infra-estrutura de saneamento básico não é melhor que a região estudada.

2.1.4 Processos de tratamento de nitrogênio amoniacal em efluentes hídricos

Existem várias tecnologias e estratégias para remoção de contaminantes em correntes residuais hídricas. Para definição da rota tecnológica de tratamento, bem como suas formas construtivas e os materiais a serem empregados, são verificados aspectos importantes, tais como a legislação ambiental regional; o clima local, os custos de investimento e operacionais, consumo de energia; a segurança operacional relativa aos vazamentos de produtos químicos utilizados ou dos efluentes, geração de odor, a interação com a confiabilidade para atendimento à

legislação ambiental e a possibilidade de reuso dos efluentes tratados (GIORDANO, 2014).

No caso de remoção de compostos de nitrogênio, as alternativas de remoção dividem-se em função da tecnologia como processos biológicos e processos físico-químicos. A principal diferença entre esse é que o primeiro tipo pode tanto remover quanto oxidar o nitrogênio, enquanto o segundo normalmente proporciona sua remoção. Dentre os processos biológicos, podem ser citados lodos ativados de aeração prolongada, biorreator a membranas, filtros biológicos, biodiscos e lagoas de estabilização, possuindo os mesmos níveis de eficiências diferenciados. Como processos físico-químicos podem ser citados como exemplo: *stripping*, troca iônica e cloração (U.S. EPA, 1993). A realidade brasileira converge para a quase totalidade adoção de processos biológicos para tratamento de efluentes com objetivo de remoção de compostos nitrogenados.

2.1.4.1 Processo de tratamento de efluentes de refinaria de petróleo

Em função da composição de efluentes de uma refinaria de petróleo, que possui dentre outros contaminantes, óleo livre e emulsionado, Fenóis, Sulfetos, Cianeto e Nitrogênio Amoniacal, são adotadas etapas subsequentes adequadas para cada finalidade. Inicialmente, é adotado o sistema de remoção de sólidos grosseiros e óleo livre por intermédio de gradeamento, caixas de sedimentação e separador água-óleo. Esta etapa é denominada tratamento preliminar. Posteriormente, o efluente é submetido ao processo de flotação (por ar induzido ou dissolvido) com o objetivo de remover material em suspensão (óleo emulsionado, principalmente), consistindo no tratamento primário. Em seguida, já praticamente isento de óleo, o efluente é encaminhado ao tratamento secundário, composto por um dos processos biológicos mencionados, em geral lodos ativados. Ao final desta etapa, o efluente normalmente é descartado, porém em situações em que sua qualidade ainda não está adequada para lançamento⁵ ou se deseja adequá-la com o objetivo de reuso, uma etapa terciária é adicionada, normalmente composta por processos físico-químicos (clarificação de alta taxa, microfiltração, ultrafiltração, etc).

⁵Seja em função dos padrões de lançamento ou possibilidade de desenquadramento da classe de qualidade do corpo receptor (ver seção 2.1.2).

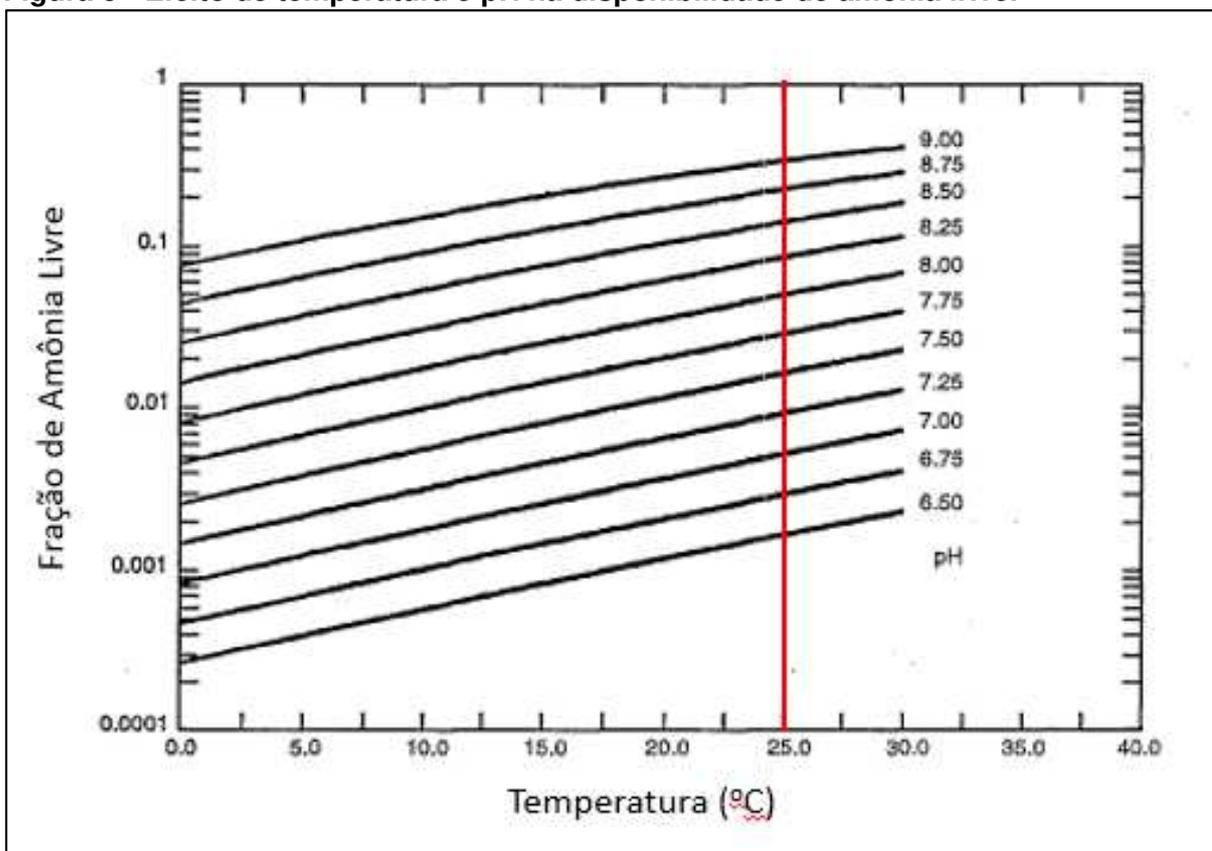
2.1.5 Toxicidade do nitrogênio amoniacal nos organismos aquáticos

A toxicidade é a propriedade potencial em diferentes gradações que as substâncias possuem de implantar um estado patológico devido a sua introdução e interação com determinado organismo. A gravidade de ação dependerá de fatores relacionados sempre com a substância química e com o organismo, que condiciona a presença do agente, em determinada concentração, no sítio específico de ação (LARINI, 1997).

O nitrogênio amoniacal é a forma nitrogenada de maior relevância em termos de toxicidade em peixes e outras formas de vida aquática, existindo em equilíbrio entre amônia molecular ou amônia livre (NH_3) e a amônia ionizada (NH_4^+). A toxicidade da amônia está sobretudo associada à amônia livre, possuindo a amônia ionizada relativamente baixa relevância em relação aos organismos aquáticos. Os parâmetros que de forma majoritária controlam este equilíbrio e conseqüentemente o percentual de cada espécie de nitrogênio amoniacal no meio aquoso são o pH e a temperatura (U.S.EPA, 1993).

A **Figura 5 - Efeito de temperatura e pH na disponibilidade de amônia livre** apresenta as frações do total de amônia livre disponível no meio aquático em função do pH e da temperatura:

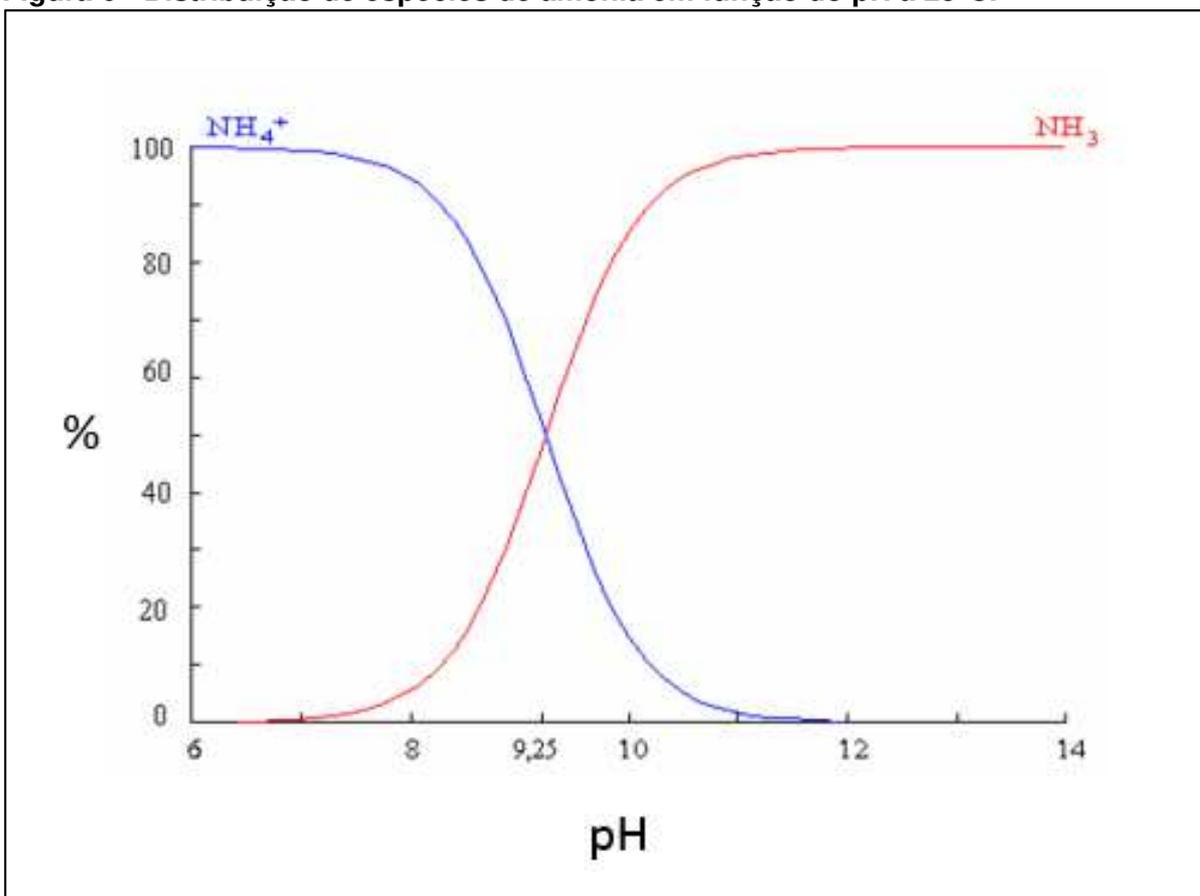
Figura 5 - Efeito de temperatura e pH na disponibilidade de amônia livre.



Fonte: adaptado de U.S.EPA, 1993.

Ao analisar o comportamento deste parâmetro a uma temperatura determinada, como por exemplo a 25°C, mostrado pela linha vermelha correspondente, verifica-se o perfil definido pela **Figura 6 - Distribuição de espécies de amônia em função do pH a 25°C.**

Figura 6 - Distribuição de espécies de amônia em função do pH a 25°C.



Fonte: Medusa-Chemical Diagrams.

Isto tem importantes consequências ambientais. Estudos revelaram, por exemplo, que tanto em águas doces como salinas, concentrações entre 0,1 e 10,0 mg/L de amônia livre apresentaram efeito tóxico agudo sobre espécies de peixes salmonídeos e não salmonídeos (U.S.EPA, 1993).

No ambiente aquático, o nitrogênio amoniacal também tem sido citado como inibidor do processo de fotossíntese de algas por possuir capacidade de ser absorvido através das membranas destes organismos e alterar seu sistema fotossintético. (NAVAL E COUTO, 2005).

No caso dos peixes, devido à falta de carga e sua solubilidade lipídica, a amônia livre é capaz de se difundir facilmente através de membranas branquiais do animal, podendo causar desde alterações nas respostas comportamentais, fisiológicas e biológicas nos peixes, supressão da imunocompetência seguida de hiperventilação, hiperexcitabilidade, coma, convulsões até sua morte (BALOI *et al*, 2017). Um exemplo que ilustra esta situação é na piscicultura. Nesta atividade, é comum a utilização do óxido de cálcio para controle de parasitas nos viveiros que,

se tiverem grande quantidade de animais e matéria orgânica, a concentração de amônia também será elevada. A aplicação do óxido de cálcio nestas condições eleva bruscamente o pH da água, disponibilizando a amônia não ionizada – amônia livre e as consequências adversas mencionadas para os animais (RANZANI-PAIVA, TAKEMOTO, LIZAMA, 2004).

Uma situação com consequências semelhantes pode ocorrer em um ambiente natural: o lançamento de efluente com considerável teor de Amônia (até mesmo enquadrado no limite de lançamento previsto na legislação) em corpo hídrico com características hidrodinâmicas desfavoráveis (lêntico) associado ao perfil geoquímico da região de caráter básico ou lançamento de outra(s) corrente(s) residual(is) significativa(s) que elevem o pH da água podem trazer o mesmo prejuízo para a ictiofauna local.

A sardinha-verdadeira (*Sardinella brasiliensis*) é o principal recurso pesqueiro do Brasil que sustenta diretamente a indústria de enlatados, como matéria prima, e indiretamente a pesca dos tunídeos, pois juvenis são utilizados como isca-viva. Em avaliação utilizando testes de toxicidade aguda nos quais os resultados foram apresentados como dados de mortalidade, a concentração letal (CL50) após 96 h de exposição a amônia livre foi estimada em 0,74 (0,61-0,90) mg/L, indicando que juvenis de sardinha-verdadeira são relativamente sensíveis à amônia em relação a outros peixes marinhos (BALOI et al, 2017). Ainda que os ambientes marinhos possuam em geral grande capacidade de assimilação de poluentes, os organismos em sua fase inicial da vida buscam refúgio em águas abrigadas (baías, enseadas, etc), que podem ter sua circulação de água reduzida. Desta forma, podem ocorrer regiões de baixa dispersão hidrodinâmica, que ao receberem aporte de efluentes com capacidade de comprometer sua qualidade, causaram efeitos adversos a biota local, mesmo em baixas concentrações, a princípio, enquadradas nos padrões de lançamento previstos na legislação.

Outros compostos de nitrogênio também podem ter efeitos tóxicos. O nitrato, mesmo não sendo considerado tóxico para os organismos aquáticos cultivados com renovação de água, em sistemas de cultivo fechados, este composto pode atingir altas concentrações, tornando-se potencialmente tóxico para peixes e crustáceos. Estudo realizado para determinar o valor mediano da concentração letal de nitrato para alevinos da tainha *Mugil platanus* concluiu que, baseado em testes de CL50 (96 h), os níveis de segurança para o cultivo da espécie foram em torno de 152,2 mg/L

de N-NO_3 , ou seja, mesmo sendo um valor considerado elevado em termo de qualidade ambiental de corpos hídricos, é possível causar efeitos deletérios aos organismos aquáticos, principalmente em sua fase larval (POERSCH *et al*, 2007).

2.1.6 Impactos na saúde decorrentes do nitrogênio presente na água

O nitrato (NO_3^-) é encontrado em concentrações potencialmente nocivas em inúmeras fontes de água potável representando uma preocupação ambiental mundial. Em decorrência disso, a saúde humana pode ser afetada, pois a ingestão contínua de água com alto teor deste ânion, bem como nitrito pode estar relacionada com a incidência de câncer de estômago e do esôfago. Para bebês menores que meio ano de vida causa a chamada “síndrome do bebê azul”, assim denominada pela coloração azulada do paciente, devida a anaerobiose no sangue provocada pela ineficiência do transporte de O_2 . O nitrito combina-se com a hemoglobina, formando a metahemoglobina, que não possui capacidade de fixar oxigênio e por conseguinte de transportar até as células. Ainda que a legislação brasileira fixe em 10 mg/L a concentração de nitrato na água destinada ao consumo humano, o uso continuado de fonte mesmo com teores menores pode trazer danos em virtude do efeito cumulativo no organismo humano. O fato é agravado pelo fato do nitrato, por ser altamente estável e solúvel, ser de difícil remoção pelos tratamentos convencionais de água, que possuem como princípio a adsorção e a precipitação, sendo necessário o desenvolvimento de técnicas específicas para sua eliminação, tais como troca iônica, tecnologia de membranas, adsorção e tratamento biológico (COSTA, KEMPKA, SKORONSKI, 2016).

Ainda que não atuando diretamente sobre a saúde humana, a presença de compostos de nitrogênio na água destinada ao abastecimento público pode causar efeitos secundários a saúde humana. Um exemplo clássico desta situação são as cianotoxinas produzidas pelas cianobactérias. A crescente eutrofização dos ambientes aquáticos (cujo um dos fatores está associado ao aporte excessivo de compostos nitrogenados) produz mudanças nas qualidades da água incluindo aumento da incidência de florações de microalgas e cianobactérias. Estas florações ou “blooms” se caracterizam pelo intenso crescimento desses microrganismos na superfície da água, formando uma densa camada de células com vários centímetros de profundidade, com consequências relacionadas com a Saúde Pública. Os

principais tipos de intoxicação incluem distúrbios hepáticos, neurológicos, gastrointestinais e reações alérgicas. O tipo mais comum de intoxicação envolvendo cianobactérias é causado por hepatotoxinas, que apresentam uma ação mais lenta, causando a morte entre poucas horas e poucos dias, em decorrência de hemorragia intra-hepática e choque hipovolêmico (AZEVEDO, 1998).

2.2 O petróleo

De origem biogênica⁶, o petróleo é uma complexa mistura de compostos, cuja composição química e as propriedades podem variar bastante em função de seu campo petrolífero de origem (localização geográfica, fonte da matéria prima e história geológica). Tal mistura apresenta frações sólida (compostos orgânicos de elevado peso molecular), líquida (óleo cru) e gasosa (gás natural). A fração líquida é formada principalmente por hidrocarbonetos⁷ e, em menor escala, por água, metais pesados, compostos oxigenados, nitrogenados e sulfurados (PETROBRAS; 2010).

2.2.1 O refino de petróleo

Uma refinaria tem a finalidade básica de converter o petróleo bruto em produtos com valor agregado, normalmente utilizados como combustível ou como matéria prima da indústria química ou petroquímica.

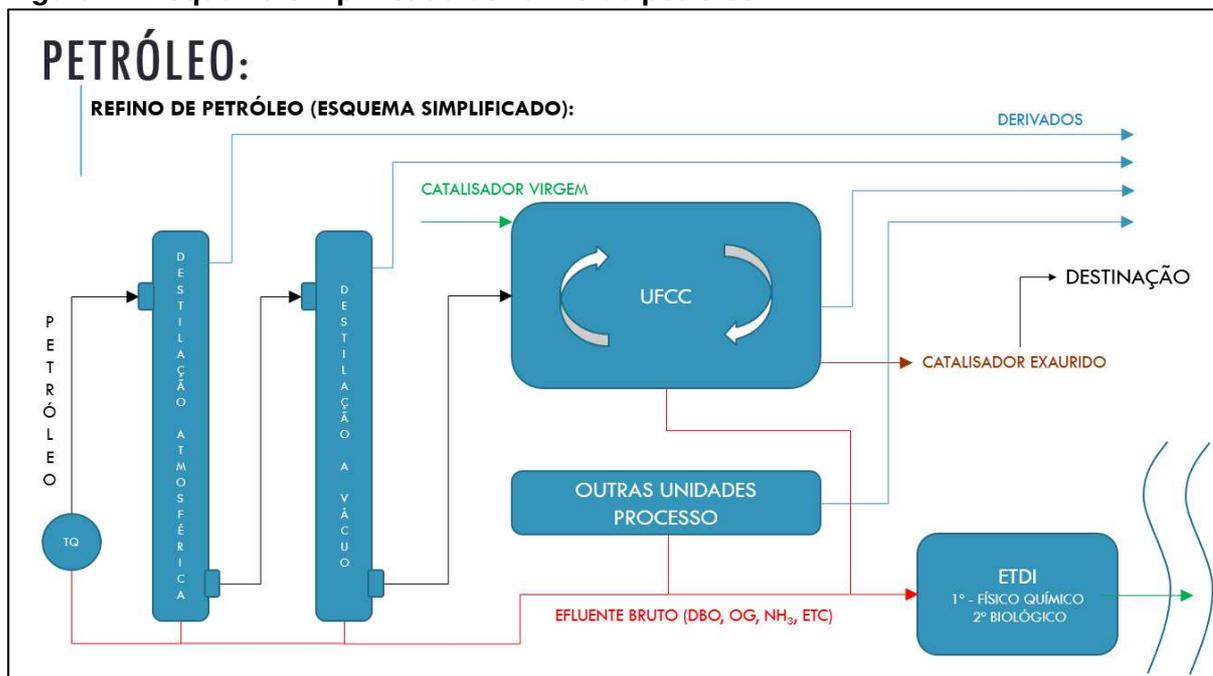
Até chegar ao parque de tancagem de matéria prima de uma refinaria, o petróleo bruto proveniente dos campos de produção, após o processamento primário, é transportado por navios e oleodutos, passando por terminais regionais.

Na refinaria, o petróleo passa por uma série de processos físicos e químicos, normalmente a elevados níveis de temperatura e pressão, onde as moléculas são “quebradas” e transformadas em outras, com o objetivo de obter produtos secundários, de maior valor agregado possível, de acordo com os objetivos de mercado aos quais a refinaria foi implantada. A **Figura 7 - Esquema simplificado de refino de petróleo** mostra uma representação simplificada do processo de refino de petróleo.

⁶ Fruto da transformação e decomposição da matéria orgânica depositada ao longo de milhões de anos nos fundos dos mares, lagos e pântanos, sob condições ideais de temperatura e pressão.

⁷ Hidrocarbonetos alifáticos (alcanos e parafinas) em maior proporção e hidrocarbonetos aromáticos.

Figura 7 - Esquema simplificado de refino de petróleo.



Fonte: o Autor.

As etapas do processo de refino de óleo cru são basicamente três: separação, conversão e tratamento.

A unidade de destilação é a primeira no processamento que o petróleo passa em uma refinaria. Trata-se de um processo de separação de natureza física e tem por objetivo desdobrar o petróleo em suas frações básicas ou processar uma fração previamente produzida no sentido de retirar dela um grupo específico de componentes (PEDROSO, 2012). Esta unidade normalmente é composta por duas etapas: a primeira onde ocorre a destilação em pressão positiva e uma segunda onde o processo ocorre em pressão negativa, respectivamente denominadas destilação atmosférica e destilação a vácuo.

Com a destilação do petróleo não se pretende obter produtos finais, sendo normalmente caracterizados por uma mistura complexa de componentes formada na sua maioria por hidrocarbonetos, sendo chamada normalmente de “fração” ou “corte” de petróleo.

As frações obtidas no processo de destilação necessitam passar por processos de tratamento para atender requisitos de qualidade ou por processos de transformação (ou conversão) química para gerar os produtos finais desejados.

Apenas em algumas situações, a fração obtida na destilação será considerada um produto final.

Os processos de conversão visam transformar uma fração em outra(s) por intermédio de reações de quebra, reagrupamento ou reestruturação molecular. Neste grupo está inserida a unidade de craqueamento catalítico fluidizado (FCC). Por fim, há a etapa de tratamento, de natureza química visando a especificação da qualidade do produto final, eliminando ou reduzindo impurezas presentes em sua constituição (PEDROSO, 2012).

2.2.2 Processo de Craqueamento Catalítico Fluido

Conforme mencionado, uma refinaria de petróleo é composta por diversas unidades de processos e auxiliares com a finalidade de obter a melhor composição de produtos finais para atendimento aos objetivos empresariais. Uma destas unidades é a composta pelo processo de craqueamento catalítico fluido (FCC, do inglês *Fluid Catalytic Cracking*).

Os produtos resultantes do processo de destilação atmosférica ou vácuo normalmente não estão caracterizados como produtos finais para comercialização, sendo necessária a adoção de etapas subsequentes de transformação em outras unidades processamento. Uma das correntes resultantes do processo de destilação a vácuo, o gasóleo de vácuo, normalmente é destinada para unidade de craqueamento catalítico fluido (usualmente denominada FCC, da sigla em inglês *Fluid Catalytic Cracking*), que tem como finalidade principal a obtenção do gás liquefeito de petróleo (GLP) e/ou nafta craqueada, utilizada na composição da gasolina automotiva. Outras correntes intermediárias do processo de refino de petróleo também podem ser destinadas para esta unidade.

No processo de craqueamento catalítico fluido, o gasóleo de vácuo entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada (temperatura final da mistura entre 520 e 545°C) no compartimento onde ocorrem as reações de craqueamento (“riser”), sendo quebrado em diversas moléculas, gerando uma mistura de hidrocarbonetos que serão posteriormente fracionados (PETROBRAS, 2010). As reações do craqueamento catalítico ocorrem quando uma molécula de hidrocarboneto da carga adsorve na superfície de um catalisador ácido a altas temperaturas. O processo ocorre de forma cíclica, ou seja, o catalisador circula pelos

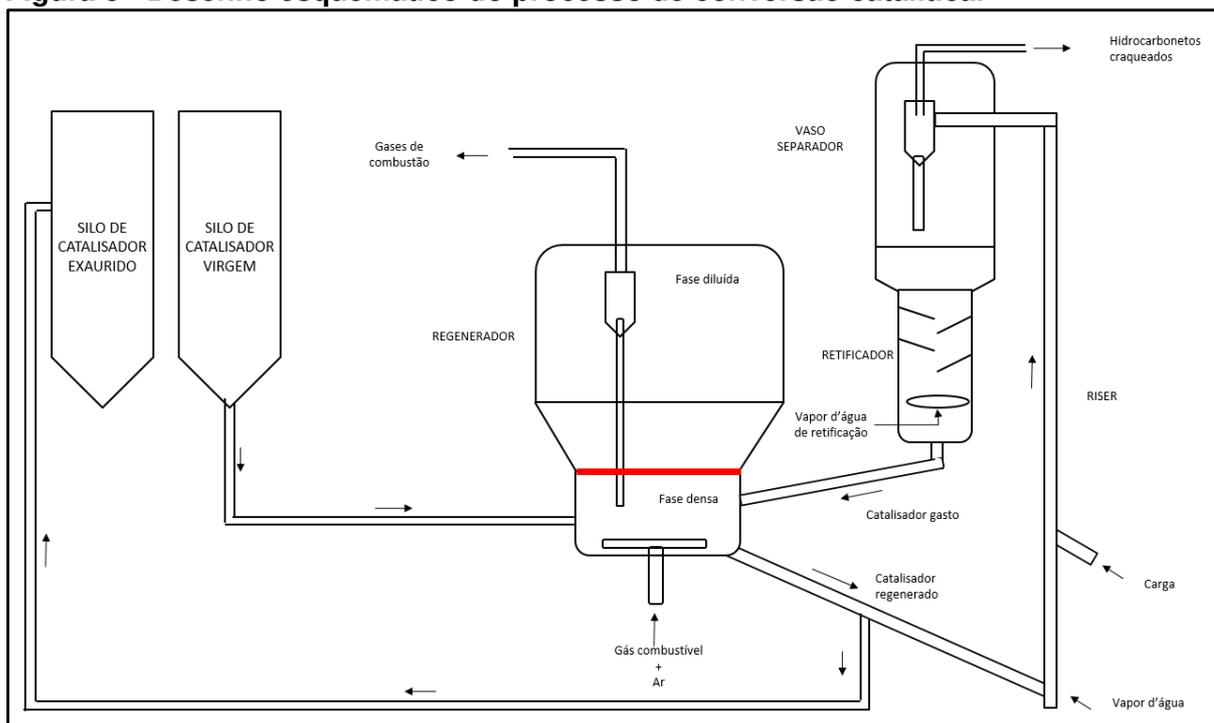
equipamentos onde ocorre a reação e sua regeneração na faixa de temperatura entre 680 e 720°C, uma vez que uma fração dos hidrocarbonetos (coque) se deposita em sua superfície e, para que a ação catalítica não seja prejudicada, precisa ser removido por intermédio de sua combustão.

A carga do processo previamente aquecida com produtos quentes que saem do sistema é encaminhada para a seção de reações de craqueamento, onde entra em contato com o catalisador reativado no regenerador.

As moléculas de hidrocarbonetos vaporizadas penetram nos poros do catalisador, promovendo as reações desejadas. No entanto, de forma progressiva, ocorre a deposição do coque na superfície do catalisador o que leva a sua desativação, sendo então denominado catalisador gasto (teor de coque de 1 a 1,2% em massa e cor preta). Com a finalidade de recuperar vapores de hidrocarbonetos que ainda ocupam seus poros, o catalisador gasto é retificado com vapor d'água. Após esta etapa, o catalisador agora denominado retificado é encaminhado ao regenerador, cujo objetivo é queimar o coque agregado na superfície do catalisador, transformando-o em gases de combustão.

O catalisador queimado retorna ao processo como catalisador regenerado (teor de coque de 0,1 a 0,5% em massa e cor cinza claro), dando início a um novo ciclo de craqueamento. A **Figura 8** apresenta um desenho esquemático típico do conjunto conversor de uma unidade de craqueamento catalítico fluido:

Figura 8 - Desenho esquemático do processo de conversão catalítica.



Fonte: adaptado de PETROBRAS, 2010.

À medida que os ciclos se sucedem, ocorrem perdas de catalisador, seja no processo de combustão do coque, onde são perdidos na forma de finos, seja pela sua perda de atividade catalítica natural, sendo esta segunda parcela mais crítica para a unidade e especificação de seus produtos. Isto porque, após entrar em contato com o processo, o catalisador tem suas propriedades e estrutura modificadas, resultante da alta temperatura e presença de vapor d'água e metais pesados da carga e passa a ser chamado de catalisador de equilíbrio. O catalisador virgem é muito mais ativo que o de equilíbrio, de forma que o catalisador do FCC precisa ser substituído continuamente (além da reposição das perdas mencionadas), sob o risco do inventário de catalisador do sistema ser totalmente desativado (PETROBRAS, 2010).

O consumo típico de catalisador varia de 0,55 a 0,80 kg de catalisador virgem para cada metro cúbico de carga da unidade de processo, podendo esta faixa ainda ser ampliada em função do tipo de catalisador, regime operacional, carga da unidade e da própria instalação industrial (PETROBRAS, 2018).

Normalmente, em paradas completas da unidade, a totalidade do inventário de catalisador é substituída, ocasião em que são geradas grandes quantidades de

catalisador exaurido que são destinadas como resíduos sólidos industriais de processo.

2.3 Nitrogênio amoniacal na indústria do petróleo

A composição do petróleo é fortemente influenciada pelos aspectos geológicos do campo de formação, incluindo as que são consideradas impurezas, como caso do nitrogênio. Da mesma forma, a presença de substâncias consideradas impurezas na composição dos derivados a serem obtidos do refino de petróleo também é influenciada por este fator e precisam ser removidas ao nível de enquadramento da especificação de cada produto final. Em uma refinaria de petróleo, existem vários processos e operações unitárias voltados para atingir este objetivo. Nestes processos e operações, além das correntes de produtos, também são geradas correntes hídricas residuais que por suas características físico-químicas precisam ser tratadas antes de seu lançamento no corpo hídrico receptor. Estas correntes, além do esgoto sanitário, são os maiores aportes de carga de nitrogênio orgânico para a Unidade de Tratamento de Resíduos Industriais (UTDI) da instalação. Sistemas considerados auxiliares e águas pluviais contaminadas também são fontes de geração de efluentes hídricos, porém com menor contribuição em termos de nitrogênio amoniacal. A **Tabela 4** apresenta uma síntese das principais correntes contribuintes de correntes hídricas a serem tratadas na UTDI:

Tabela 4 - Principais correntes contribuintes a Unidade de Tratamento de Efluentes em uma refinaria.

Correntes ricas em nitrogênio orgânico	Correntes sem contribuição significativa de nitrogênio orgânico
Drenagem de tanques de petróleo e seus derivados	Águas pluviais precipitadas em tubovias, áreas de processo, e armazenagem
Processo de dessalgação de petróleo	Purga de sistemas de resfriamento
Lavagem de peças e equipamentos	Águas oriundas de controle de emergências
Esgoto sanitário	Condensado de vapor d'água contaminado

Fonte: o autor, 2018.

2.3.1 Introdução de produtos auxiliares precursores de nitrogênio orgânico

Uma das formas de aumentar a produção de campos marítimos de petróleo, é injetar água do mar sob alta pressão em seu interior. Sendo a água do mar rica em íon Sulfato, as bactérias redutoras de sulfato presentes no ambiente anaeróbio dos campos de petróleo utilizam este íon em seu processo metabólico, assimilando uma pequena parte e excretando a maior parcela na forma de sulfeto hidrolisado na forma de sulfeto de hidrogênio livre (H_2S). Esta substância então passa a ser considerada um contaminante no petróleo, com reflexos negativos na integridade de materiais metálicos das unidades de produção, sendo uma das principais causas de corrosão em tubulações e equipamentos (ALMEIDA, FREIRE, RABELO, 2009).

Além das questões associadas a integridade das instalações, há também aspectos relacionados a emissões atmosféricas de H_2S no que se referem a impactos ambientais e riscos ocupacionais durante as operações de produção, transporte e estocagem de petróleo. Com a finalidade de remover este composto do petróleo cru, usa-se normalmente Metiltriazina ou Etanoltriazina, denominados sequestrantes de H_2S . O objetivo é destruir as moléculas de H_2S , substituindo o átomo de Nitrogênio dos compostos mencionados pelos de Enxofre. Como produtos desta reação, os compostos sulfurosos ficam incorporados no óleo enquanto os compostos nitrogenados, normalmente na forma de aminas, possuem afinidade com a fase aquosa que terá como destino a unidade de tratamento de efluentes de uma refinaria. Embora a biomassa de uma unidade biológica típica de tratamento de efluentes de refinaria tenha capacidade de assimilar esta corrente residual, poderá ocorrer sobrecarga por causa de eventual excesso de dosagem de sequestrante de H_2S e por consequência dos produtos da reação no efluente a ser tratado (GARDENHIRE, GUTFELDT, 2009)

2.4 O catalisador de FCC

O catalisador de FCC é um sólido formado de partículas de pequenas dimensões com tamanho médio de 70 μm , comportando-se no processo como se fosse um fluido, percorrendo os equipamentos para cumprir a função de acelerar as reações químicas e de transporte de calor (PETROBRAS, 2010).

Em 2015, a produção mundial deste produto foi em torno de 700 milhões de toneladas.

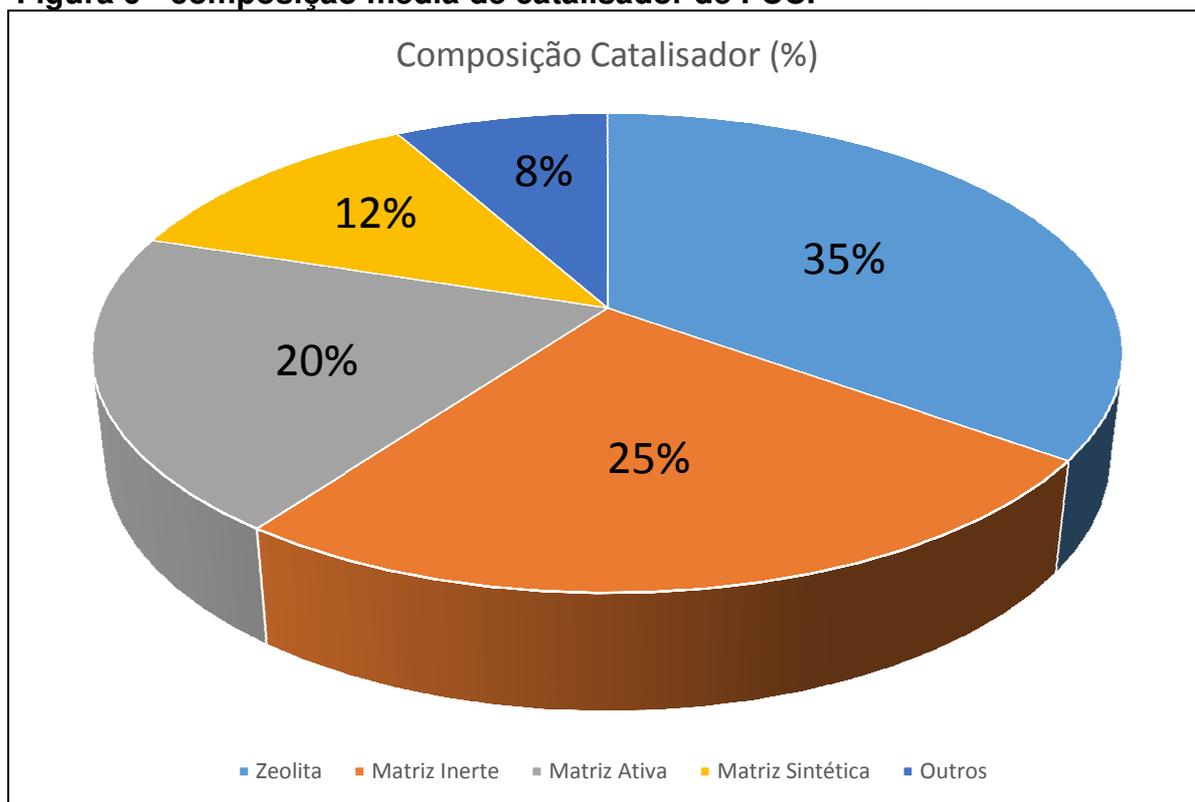
De acordo com a ficha do produto disponível na página eletrônica de um fabricante, o catalisador de FCC novo de sua linha de produtos apresenta, dentre outras as seguintes propriedades físico-químicas (**Tabela 5**):

Tabela 5 - Propriedades físico-químicas de um catalisador de FCC novo.

Aspecto	Pó de livre escoamento e cor branca e cinza
Odor	Inodoro
pH	Não determinado
Ponto de fusão	> 1.200 °C
Ponto de congelamento	Não disponível
Ponto de ebulição	Não determinado
Ponto de fulgor	Não aplicado
Taxa de evaporação	Não disponível
Inflamabilidade	Produto não é combustível
Densidade aparente	600-950 kg/m ³
Solubilidade em água	Não relevante
Temperatura de decomposição	Não aplicado
Viscosidade	Não aplicado

Fonte: adaptado de FCC, 2014.

Sua composição química básica é alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e os principais constituintes são: o componente ativo (zeólita), a matriz e ingredientes funcionais. A matriz pode ser dividida em: inerte (caulim), ativa (alumina) e sintética (sílica) (PETROBRAS, 2010). A distribuição percentual dos diversos componentes de um catalisador é mostrada na **Figura 9**.

Figura 9 - composição média de catalisador de FCC.

Fonte: adaptado de PETROBRAS, 2010.

A zeólita é um alumino-silicato microcristalino e onde encontram-se os sítios ativos, que são os principais responsáveis pelas reações que ocorrem no processo do FCC. A rede cristalina confere ao catalisador zeolítico altas porosidade e área superficial e, devido à homogeneidade do tamanho dos poros, permite um melhor acesso de moléculas aos sítios ativos, que por sua vez estão também mais expostos, sendo em consequência a atividade catalítica extremamente alta (PETROBRAS, 2010).

A matriz inerte (caulim) é usada como suporte ao elemento ativo e para fornecer resistência mecânica e dureza ao catalisador, além de reduzir o custo do produto, face ao seu baixo custo unitário (PETROBRAS, 2010).

A matriz ativa (alumina) tem como principal função quebrar moléculas grandes da carga, de forma a facilitar o acesso de moléculas menores às zeólitas. Por possuir ação catalítica, sua incorporação ao catalisador promove também o aumento na formação de coque (PETROBRAS, 2010).

A matriz sintética, ou “binder” (sílica) é o agente responsável pela incorporação da zeólita à matriz, agindo como elemento aglutinador. Não possui

ação catalítica, servindo apenas como elemento de constituição do suporte da matriz (PETROBRAS, 2010).

Finalmente, também compõem o catalisador outros elementos, chamados ingredientes funcionais, com funções diversas, como por exemplo, promotores de combustão, armadilha (“trap”) para metais, redutores de emissão de NO_x e SO_x, entre outros.

De acordo com Stachiw, 2008, o catalisador de FCC após exaurido apresenta na **Tabela 6** as seguintes características texturais:

Tabela 6 - Parâmetros textuais do catalisador exaurido de FCC.

Parâmetros	Valores
Densidade aparente	0,86 g.mL ⁻¹
Tamanho médio	70µm
Área específica	111 m ² .g ⁻¹
Área mesoporosa	21 m ² .g ⁻¹
Volume microporoso	0,42 g.mL ⁻¹
Cristalinidade	23%

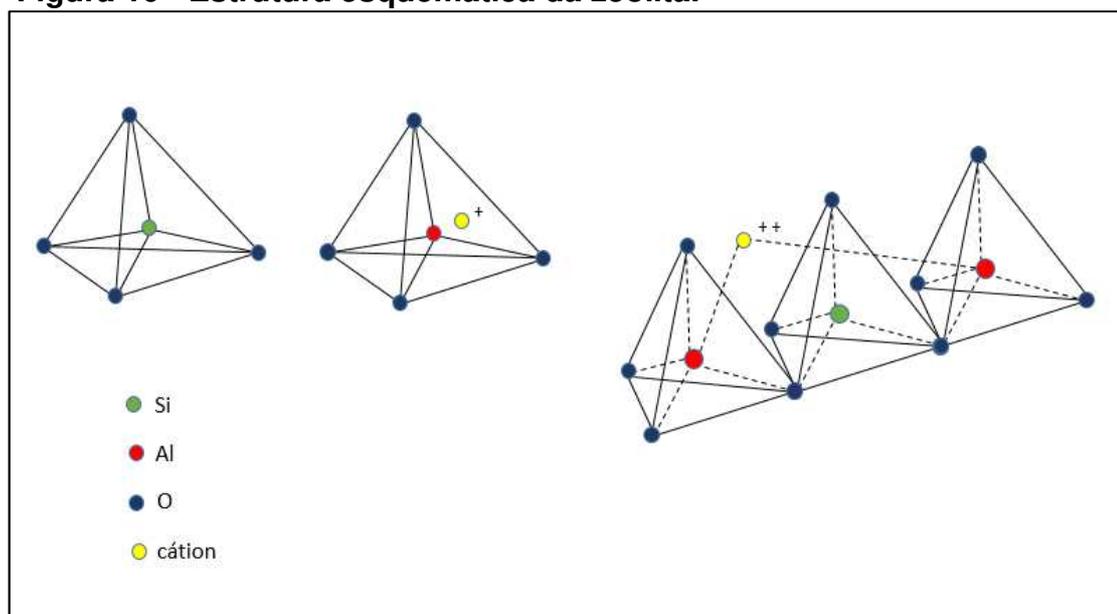
Fonte: STACHIW, 2008.

2.4.1 As zeólitas

Dentre os compostos de maior interesse no catalisador no que diz respeito a capacidade adsortiva está a zeólita.

A zeólita foi descoberta em 1756 pelo mineralogista sueco Baron Axel Fredrick Cronstedt que a batizou com este nome (do grego “zeo” = ferver e “lithos”= pedra) ao observar que ocorria a liberação de vapor d’água ao aquecê-la. Os minerais do grupo das zeólitas são aluminossilicatos porosos cristalinos (RUTHVEN, 1984). Possuem estrutura tridimensional (**Figura 10**) formada geralmente por tetraedros de AlO₄ e SiO₄, podendo ocorrer ainda B, Ge, Fe, P, Co, entre outros). Esses tetraedros são conectados entre si, compartilhando um átomo de Oxigênio pelo vértice do tetraedro (VACLAVIK, 2010).

Figura 10 - Estrutura esquemática da zeólita.



Fonte: NASCIMENTO et al; 2014.

Os sistemas de canais das zeólitas são formados pelas diferentes combinações de anéis de tetraedros interligados. A união destas estruturas básicas de forma repetida gera estruturas tridimensionais diversificadas, com canais e cavidades de diferentes dimensões (VACLAVIK, 2010). Quanto mais largos os canais, na sua parte mais estreita, maiores os cátions que podem ser admitidos na estrutura (RESENDE et al, 2008).

Esta forma estrutural permite às zeólitas possuírem algumas propriedades com relevância para processos produtivos, tais como (LUZ, 1995):

- a) alto grau de hidratação;
- b) baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- c) estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- d) propriedades de troca catiônica;
- e) canais uniformes nos cristais desidratados;
- f) condutividade elétrica;
- g) adsorção de gases e vapores e
- h) propriedades catalíticas.

De acordo com a regra de Loewenstein, há uma alternância entre Al e Si nas estruturas tetraédricas zeolíticas. Tanto os átomos de Silício quanto os de Alumínio

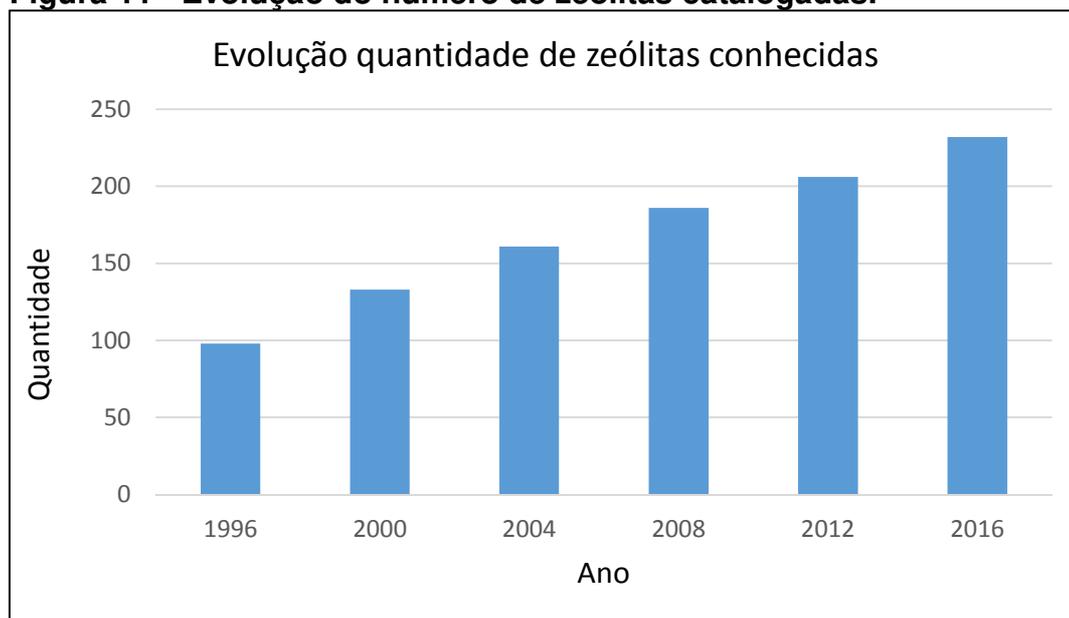
localizam-se no centro do tetraedro. Em função da valência, o tetraedro SiO_4 é neutro enquanto o AlO_4 possui uma carga negativa. Por esta razão, outros cátions (Li^+ , Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , Ba^{++} , H^+ , NH_4^+ , entre outros) podem atuar como compensador de carga. Estando situados fora da rede cristalina, podem ser trocados com outros cátions em solução e conferem a propriedade de trocadora iônica às zeólitas (VACLAVIK, 2010).

Os conceitos modernos de substituição iônica e de troca catiônica admitem que os cátions substituem-se livremente, um pelo outro, numa mesma espécie de zeólita e que a única restrição diz respeito ao balanço de carga. Assim, numa determinada espécie, 2Na^+ podem substituir 1Ca^{2+} , ou 2NH_4^+ substituir 1Sr_2^+ . Desta forma, por uma simples lavagem, é possível produzir alterações no conteúdo catiônico, diferindo apenas a natureza do cátion nas posições de troca (RESENDE et al, 2008).

Dentre as características importantes das zeólitas está a propriedade de atuar como peneira molecular, pois, ao serem desidratadas, apresentam baixa densidade e grande volume de vazios, com canais relativamente uniformes, mantendo a estabilidade da sua estrutura cristalina. Outra propriedade intrínseca das zeólitas é a elevada capacidade de troca catiônica (CTC), que representa o número de cátions, por unidade de peso, disponíveis para troca por outros cátions, em miliequivalentes por 100 g de material (RESENDE et al, 2008).

Existem diversas zeólitas identificadas no mundo. Clinoptilolita, Modernita, Phillipsita, Chabazita, Stilbilita Analcima e Laumontita são formas muito comuns, enquanto Offretita, Paulingita, Barretita e Mazzita são extremamente raras. Das comuns, a Clinoptilolita é a mais abundante e largamente utilizada. (WANG; PENG, 2010).

A quantidade de tipos vem sendo ampliada ao longo do tempo. Na década de 1980, eram cerca de 38 (RUTHVEN, 1984). Atualmente, segundo a Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC) são mais de duas centenas (IZA, 2016). A **Figura 11** mostra a evolução da quantidade de zeólitas catalogadas no Atlas da IZA-SC desde 1996:

Figura 11 - Evolução do número de zeólitas catalogadas.

Fonte: IZA, 2016:

2.4.1.1 Usos da zeólita:

Tanto as zeólitas naturais quanto as sintéticas possuem diversos usos no cotidiano da vida contemporânea.

O uso das zeólitas naturais é sintetizada na **Tabela 7** (LUZ, 1995):

Tabela 7 - Usos das zeólitas naturais e sintéticas.

Zeólitas Naturais	Uso em construção	Blocos de rocha
		Cimento pozolânico e concreto
		Agregados leves
	Carga na indústria de papel	Substituição ao caulim tradicionalmente utilizado
	Uso dependente das propriedades de troca catiônica	Agricultura
		Detergentes
		Tratamento de água e efluentes
		Tratamento de licores radioativos
	Usos em função das propriedades de adsorção	Dessecação/aquecimento solar/refrigeração
		Purificação e separação industrial de gases
		Controle de odor
		Catálise
		Nutrição animal

Fonte: LUZ, 1995.

Já para as zeólitas sintéticas, são verificadas nas seguintes aplicações na indústria: craqueamento, hidrocrackeamento, hidroisomerização, transformação de metanol em gasolina, alquilação, isomerização de aromáticos, polimerização, síntese orgânica e química inorgânica (PEDROSO, 2012).

2.4.1.2 Uso das zeólitas no tratamento de efluentes

As resinas de troca iônicas possuem muitas aplicações no processo de tratamento de efluentes, no entanto, em muitos casos sua aplicação se mostra economicamente inviável. Por este motivo, trocadores iônicos naturais vêm sendo estudados no sentido de obter resultados satisfatórios associados a custos viáveis. Neste sentido, as zeólitas (naturais ou sintetizadas a partir de resíduos ou matéria prima natural) têm apresentados resultados promissores, destacando, além de eficiência e custo propriamente ditos, a possibilidade de regeneração, seletividade de tamanho forma e carga em função de sua estrutura, estabilidade térmica e resistência a radiação como vantagens (PERGHER et al, 2005).

No que se refere a capacidade de adsorção de NH_4^+ , em função de várias fontes em diversos estudos totalizando vinte e cinco experimentos, as zeólitas naturais apresentaram valores de 2,7 - 30,6 mg/g (WANG; PENG, 2010)

Em experimento para testar em escala de bancada a eficiência da utilização zeólita na remoção de corante laranja de indústria têxtil (AL8) a partir de sistema de leito fixo em coluna de vidro, obtida a partir de cinzas de carvão, modificada com brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMA-Br), variou-se a vazão de alimentação, a concentração do corante na alimentação e a espessura do meio filtrante. A partir da construção de curvas de ruptura, os autores concluíram que zeólita obtida a partir de cinzas leves de carvão modificada com HDTMA-Br foi eficiente para a remoção do corante laranja em solução aquosa, apresentando melhor resultado (3,54 mg/g) a partir de uma concentração de entrada do AL8 de 30 mg/L, altura de 5,5 cm e uma vazão de alimentação de 5,3 mL/min (MADAGLENA et al, 2014).

Estudo realizado para avaliar a eficiência de remoção de chumbo à concentração inicial entre 200 a 600 mg/L, massa de adsorvente (zeólita natural clinoptilolita) de 1,0 a 2,0 g e pH da solução variando entre 3,0 e 5,0, obteve resultados entre 20 e 120 mg Pb^{2+} /g zeólita (ZAMBON, 2003).

A concentração do íon amônio de águas produzidas empregando zeólita foi reduzida a valores abaixo de 5 mg/L, por intermédio de um sistema em leito fixo, com granulometria na faixa 0,30-0,50 mm, em fluxo ascendente de 3 mL/min, à temperatura ambiente (LIMA et al, 2008).

Experimento em escala de bancada utilizando efluente sintético, com teores de 22,6 a 57,4 mg/L de nitrogênio amoniacal e pH entre 5,2 e 8,1, introduzido em um biofiltro aerado composto por zeólita a uma taxa de carga hidráulica entre 0,72 a 3,6 m/h e tempo de retenção hidráulica entre 0,5 e 2,5 horas, obteve cerca de 80% de remoção do teor deste contaminante (QIU et al, 2010). As características da zeólita utilizada no experimento foram:

Granulometria – 3 a 5 mm;

Densidade aparente – 1116 kg/m³

Porosidade – 42,4 %

Área específica – 6,54 m²/g

Estudo no qual aplicou-se efluentes tratados de aterro sanitário e curtume em filtro de zeólita obteve reduções do teor de Nitrogênio Amoniacal entre 48 e 51% (WASEM et al, 2015).

Avaliação em escala de bancada para verificar a remoção de aminas usadas na indústria de minério de ferro através da adsorção em zeólita apresentou rendimento entre 95% e 98% (TEODORO; LEÃO; 2004).

Um estudo utilizando zeólita natural composta por minerais de heulandita, clinoptilolita e modernita para pós-tratamento por floto-filtração de esgoto sanitário de reator UASB apresentou excelente desempenho na redução do teor de Nitrogênio Amoniacal. O efluente foi inicialmente submetido a flotação por ar dissolvido, utilizando o Al₂O₃ na forma de PAC (policloreto de alumínio) como agente coagulante a dosagens de 9,0 e 90,0 mg/L e pH próximo a neutralidade. Posteriormente, o efluente foi submetido a filtração em coluna de leito fixo construída em PVC de 20 mm de diâmetro e 50 cm de altura, preenchidos com 3,0 cm de cascalho e 15,0 cm de zeólita, com granulometria entre 0,85 e 1,10 mm. Para as duas dosagens, obteve-se remoção total de nitrogênio amoniacal, que apresentava teores entre 25 e 41 mg/L na amostra de efluente coletada na saída do reator UASB (CASAGRANDE, 2016).

Estudo realizado com zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão para avaliar a redução de Zn^{2+} e Cd^{2+} em soluções aquosas resultou em capacidades de troca iônica máximas entre 25,9 e 35,9 mg/g para o primeiro e 49,5 e 72,3 mg/g para o segundo, para um tempo de equilíbrio de aproximadamente 24 horas (IZIDORO, 2008).

Já estudo realizado para remoção de nitrogênio amoniacal em lixiviado de aterro sanitário utilizando zeólita obteve, após 12 horas de teste, eficiência de 27% para o lixiviado bruto fresco e 34% para o lixiviado tratado em sistema de lagoas de estabilização (STEINER-FERREIRA, SCHEER, BRAGA, 2014).

A recuperação da zeólita tem sido usualmente aplicada. Estudo realizado com efluente sintético demonstrou a possibilidade de regeneração da zeólita através de lavagem com água destilada em abundância, seguida de imersão em solução de 10 g/L de NaCl por três dias e nova lavagem com água destilada antes de secagem a $100^{\circ}C$ para armazenamento até a próxima utilização. Os resultados analíticos de amostras de efluente tratado em usos subsequentes demonstraram que o processo de recuperação é eficaz. No entanto, a cada vez que o material é reutilizado, há perda de capacidade de adsorção de NH_4^+ . Dependendo do volume de efluente tratado em cada campanha de teste e do número de reutilizações, esta redução pode chegar até seis vezes em termos de concentração do contaminante no efluente tratado (SARDÁ, 2006).

Esta questão é importante quando se utiliza produto ou matéria prima virgem em quantidades consideráveis nos casos práticos. Observa-se por um lado a possibilidade de reutilização de material filtrante, mas por outro a necessidade de insumos para possibilitar a sua regeneração, bem como a geração de uma solução de regeneração rica em NaCl, ou seja, com alta salinidade, com necessidade de ser disposta de forma ambientalmente segura. Já se o elemento filtrante/adsorvente possui como origem o resíduo de outro processo da própria unidade produtiva, cuja quantidade gerada supere a demanda no tratamento da corrente hídrica residual, deve ser verificado com cuidado se o artifício da regeneração é vantajoso ou se a simples substituição do inventário de elemento filtrante (originariamente um resíduo) torna-se mais vantajoso.

2.4.2 Catalisador exaurido de UFCC como resíduo

De forma sintética, resíduo sólido está definido no arcabouço legal brasileiro como o material, substância, objeto ou bem descartado decorrente de atividades humanas em sociedade, cuja destinação final se procede, se propõe proceder ou se está obrigado a proceder (BRASIL, 2010).

A correta gestão de resíduos sólidos tem se mostrado um desafio para a sociedade, tanto no que diz respeito aos de origem urbana como os que são gerados pelos diversos processos industriais.

A Política Nacional de Resíduos Sólidos institui como um de seus objetivos a reutilização de resíduos sólidos, ou seja, seu aproveitamento sem sua transformação biológica, física ou físico-química, observadas as condições e os padrões estabelecidos pelos órgãos competentes (BRASIL, 2010).

A reutilização de um resíduo sólido no mesmo processo que teve origem ou em atividade distinta pressupõe cuidados para que este não cause problemas ambientais ou de saúde pública decorrentes de sua composição.

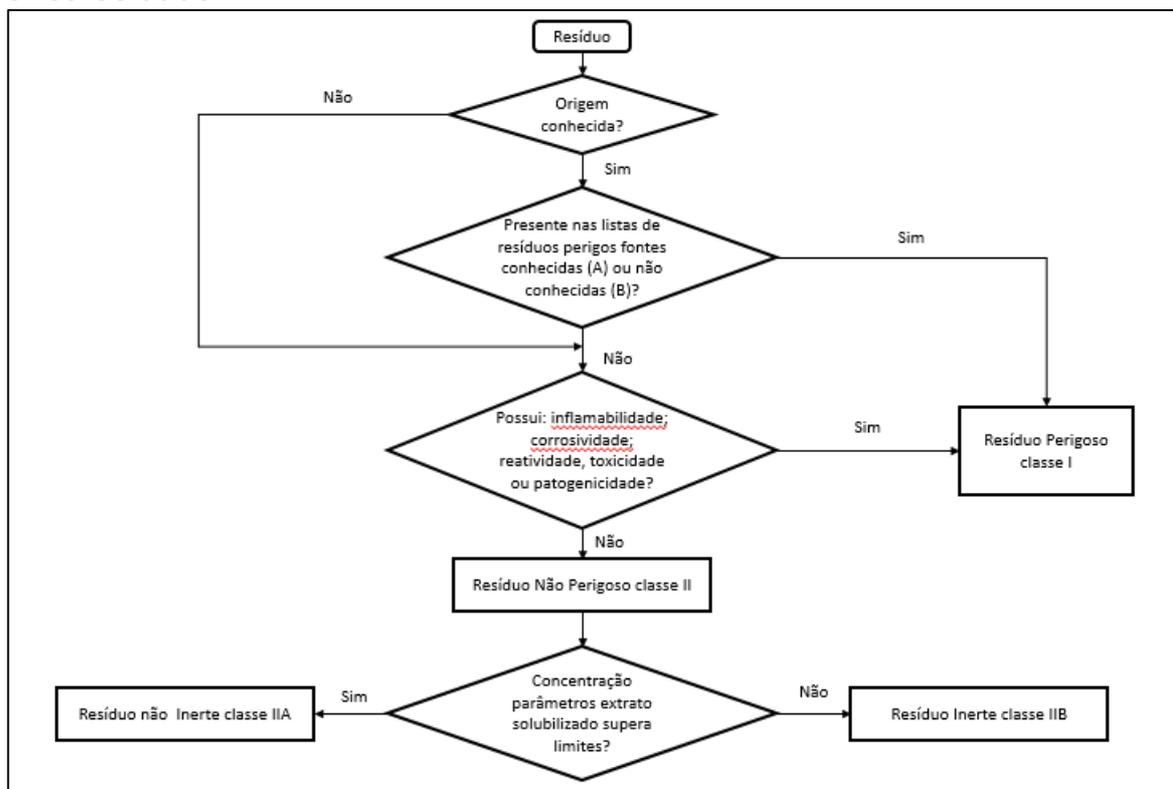
A classificação de um resíduo sólido quanto a sua periculosidade envolve a identificação do processo ou atividade que lhes de origem, de seus constituintes e características e a comparação destes com padrões conhecidos que causem impacto à saúde ou ao meio ambiente (NBR 10.004).

Os resíduos sólidos são classificados como perigosos (Classe I) ou não perigosos. Os resíduos não perigosos são subdivididos como Não Inertes (Classe IIA) ou Inertes (Classe IIB) (NBR 10.004).

A periculosidade de um resíduo é conferida pela existência de pelo menos uma das seguintes características: inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade (NBR 10.004).

A sistemática de classificação de um resíduo envolve o seu conhecimento prévio, desde sua origem até suas características que possam conferir-lhe periculosidade. Se o mesmo já possuir qualquer um destes atributos, já é classificado como Perigoso (Classe I). A **Figura 12** sintetiza o processo de classificação de um resíduo segundo a NBR-10.004:

Figura 12 - Sistemática de classificação de resíduos quanto a sua periculosidade.



Fonte: adaptado de ABNT, 2004.

O Anexo A da Norma NBR10004 lista os resíduos perigosos provenientes de fontes não específicas e o Anexo B aqueles provenientes de fontes não específicas. O catalisador exaurido de FCC não consta especificamente em ambas as listas. Desta forma, seguindo a sistemática da figura 10, é necessário verificar suas propriedades em termos de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade ou patogenicidade.

No caso da característica de toxicidade, uma das formas do resíduo ser enquadrado como perigoso é se uma amostra representativa dele quando submetida ao ensaio de lixiviação de acordo com a NBR 10005, obtiver extrato contendo contaminantes em concentrações acima de limites estabelecidos.

De acordo com esta norma, a lixiviação é o processo utilizado para determinação da capacidade de transferência de substâncias orgânicas e inorgânicas presentes no resíduo sólido, por meio de dissolução no meio extrator (NBR 10005). Utilizando métodos e procedimentos específicos em função das características físico-químicas do resíduo a ser avaliado, esta norma define os

procedimentos que simulam o processo de lixiviação de forma a reproduzir os efeitos que este causaria no meio externo, se assim fosse o resíduo disposto.

Para obtenção do extrato lixiviado, inicialmente é verificada a solução de extração em função do pH apresentado pelo resíduo sólido. Posteriormente, a amostra é submetida (em conjunto com esta solução) a homogeneização por agitação, sob condições definidas na Norma, para posteriormente ser filtrada (extrato lixiviado) e ter seus parâmetros de interesse analisados e comparados com os existentes no Anexo F da Norma ABNT NBR 10004/2004.

Guardados os fatores específicos, o processo descrito na NBR 10005 pode ser considerado semelhante ao de filtração ou adsorção utilizado com a finalidade remover compostos indesejáveis de uma corrente qualquer, no qual um fluido líquido ou gasoso é submetido a passagem por interstício de um sólido poroso, quando ocorre a interação entre eles, seja por processos físicos ou químicos.

Ao se verificar os resultados analíticos decorrentes do ensaio de lixiviação de um catalisador exaurido de FCC, é possível verificar quais substâncias podem ser transferidas do resíduo utilizado como meio filtrante para a corrente residual que se pretende tratar, verificando os eventuais impactos em sua qualidade, de acordo com as normas e padrões ambientais vigentes.

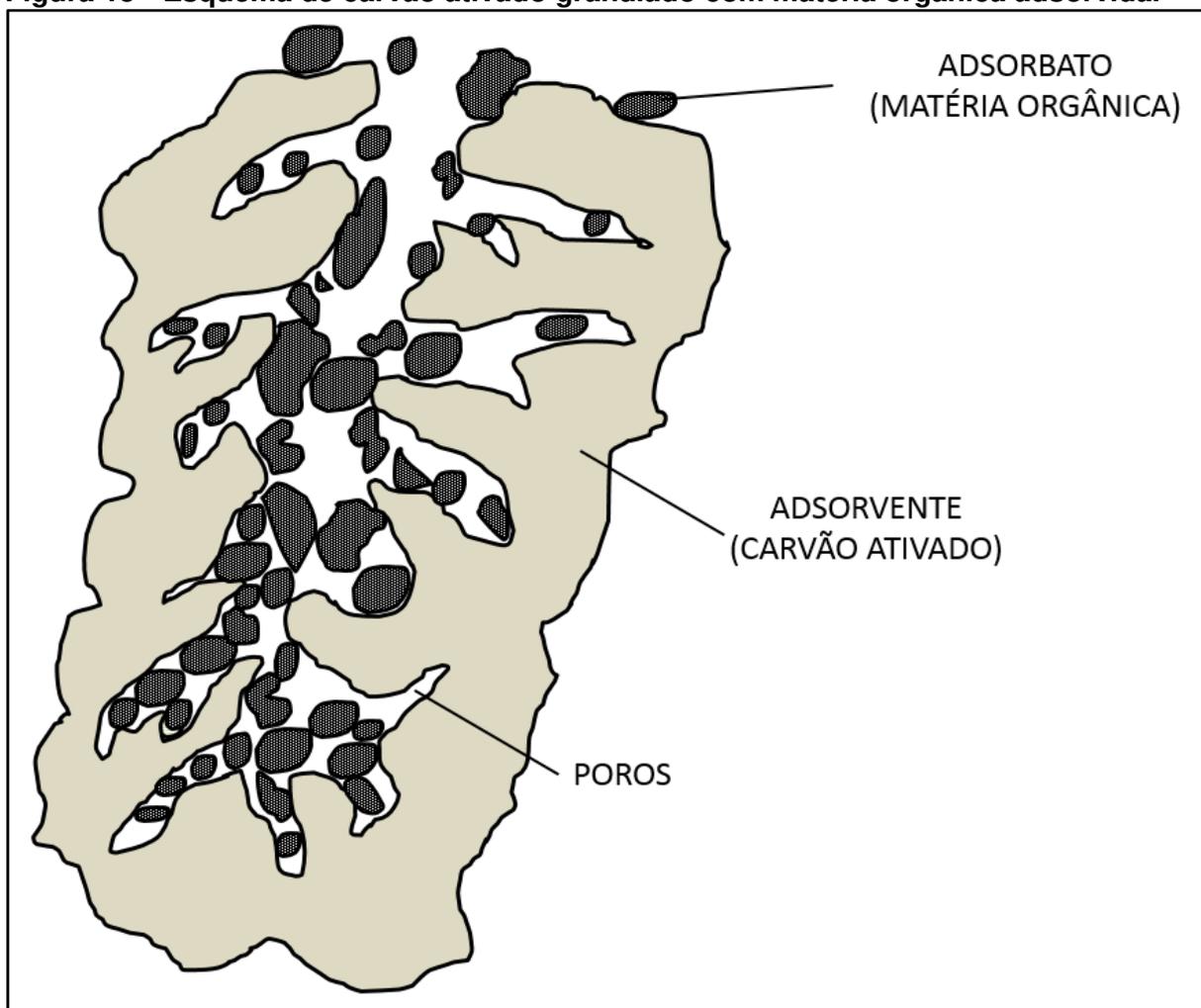
Outro teste que simula condições semelhantes ao processo físico de filtração ou adsorção é previsto na NBR- 10.006 (ABNT, 2004), Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos. Neste teste, a uma amostra de 250 gramas do resíduo em avaliação previamente seca a 42°C são adicionados 1.000 mL de água destilada ou deionizada, em seguida mantida sob baixa velocidade de agitação por cinco minutos. Após sete dias de repouso a 25°C, a amostra é filtrada, sendo obtido o extrato solubilizado de onde são obtidas alíquotas para análise dos parâmetros de interesse e medido o seu pH.

2.5 Adsorção

Adsorção é a capacidade de certos sólidos em concentrar na sua superfície determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, possibilitando a separação dos componentes desses fluidos (NASCIMENTO et al, 2014). É dependente de diversos fatores, dentre os quais a natureza e a concentração do

adsorbato, área superficial, densidade e tamanho dos poros dos adsorvente e condições ambientes como temperatura, pH, velocidade de agitação e relação sólido-líquido. Por ser um fenômeno essencialmente de superfície, para que o material possua propriedade adsorvente, deve apresentar uma grande área superficial, ou seja, uma estrutura altamente porosa (IZIDORO, 2008), conforme exemplo esquemático da **Figura 13**.

Figura 13 --Esquema de carvão ativado granulado com matéria orgânica adsorvida.

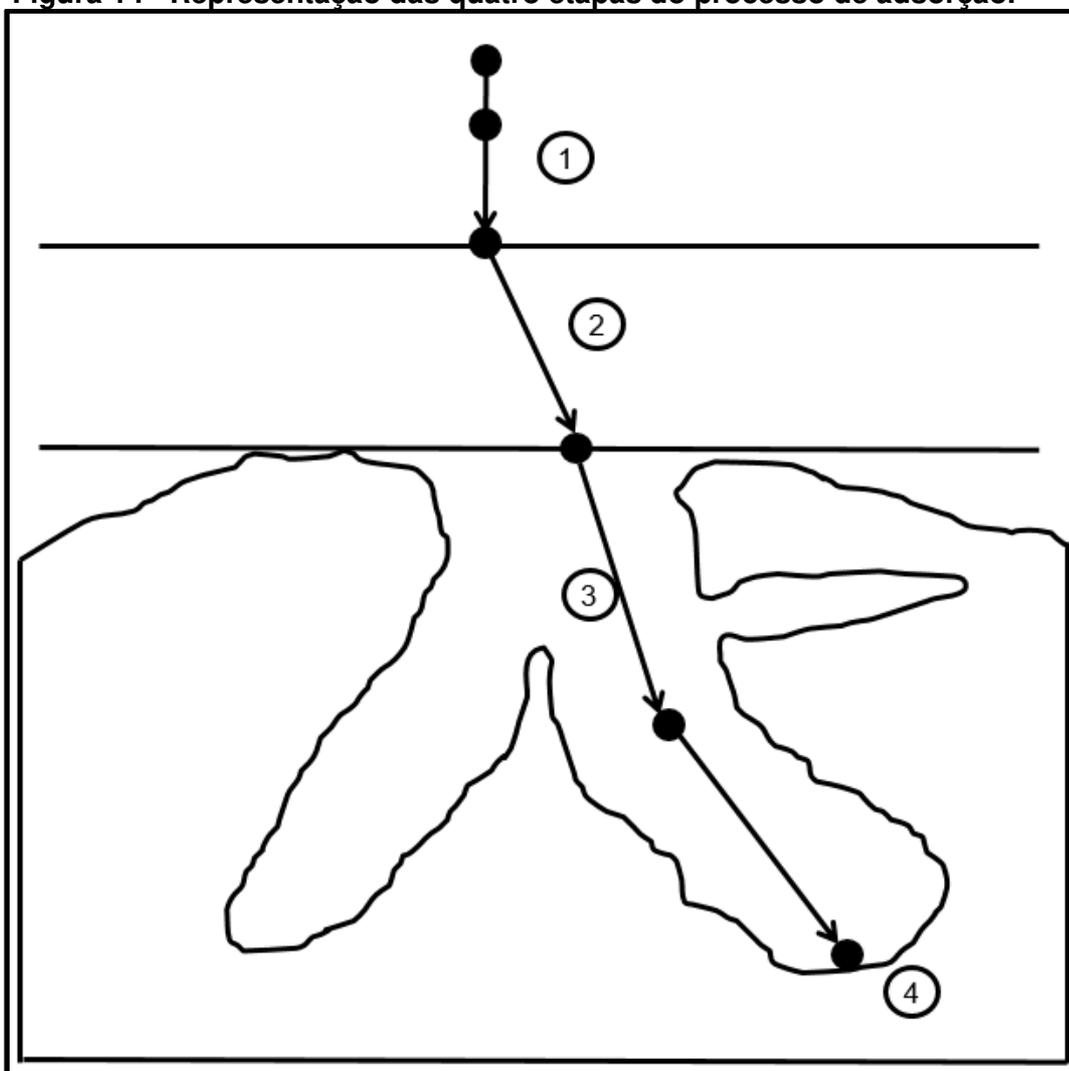


Fonte: adaptado de GIORDANO, SURERUS, 2015.

O processo de adsorção ocorre em quatro etapas, sendo a primeira o transporte da solução até a camada limite do sólido. Em seguida, ocorre o transporte por difusão através da camada limite. A terceira etapa consiste no transporte através dos poros do adsorvente e finalmente na última etapa ocorre a ligação do adsorbato

com um sítio ativo disponível do adsorvente (KEHL, 2015), conforme representação esquemática da **Figura 14**.

Figura 14 - Representação das quatro etapas do processo de adsorção.



Fonte: adaptado de WEBER & SMITH, 1987.

Ainda que não exista uma distinção clara entre elas, os fenômenos de adsorção podem ser classificados, quanto às forças responsáveis como: adsorção física e adsorção química.

A adsorção física ou fisissorção possui as seguintes características (IZIDORO, 2008):

- ✓ Ocorrência de interações fracas (do tipo van der Waals)
- ✓ Processo reversível e exotérmico;
- ✓ Redução na energia livre e entropia;

- ✓ Formação de multicamadas;
- ✓ Energias liberadas são relativamente baixas, atingindo rapidamente o equilíbrio;
- ✓ Calor de adsorção de 1 a 5 kJ/mol;
- ✓ Não provoca alteração na natureza das espécies envolvidas;
- ✓ Possibilidade de ocorrer para diferentes adsorbatos.

Já a adsorção química ou quimissorção é caracterizada por (IZIDORO, 2008):

- ✓ Ser um processo irreversível e exotérmico;
- ✓ Liberar grande quantidade de energia;
- ✓ Apresentar calor de adsorção;
- ✓ Possuir energia livre de Gibbs igual ou superior a 20 kJ/mol;
- ✓ Provocar alteração na natureza das espécies envolvidas, visto que ocorre a efetiva troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, resultando na formação de uma monocamada sobre a superfície sólida;
- ✓ Ser específica, ocorrendo apenas para elementos específicos.

Após a formação da monocamada por quimissorção, pode haver formação de outras camadas decorrentes do processo de fisissorção (COSTA, 2005).

Quando o processo de adsorção é acompanhado por simultânea dessorção de quantidade equivalente de espécies iônicas, ele é denominado troca iônica (BRUNO, 2000). Nos processos da adsorção por troca iônica, há competição mútua entre as fases sólida e líquida usualmente envolvidas, de forma que a transferência de íons entre fases busca a neutralidade elétrica. Este fenômeno é regulado pela concentração iônica e pela seletividade, que é o grau de preferência que o trocador exibe por um íon em relação a outro (IZIDORO, 2008).

A escolha do material adsorvente é de extrema importância quando se estuda a adsorção de um determinado composto, devendo-se buscar sólidos de alta porosidade que oferecem a possibilidade de purificação de compostos químicos, (FERIS, 2001).

A capacidade adsortiva dos materiais depende de alguns fatores intrínsecos tais como a estrutura interna e forma do material, volume e a distribuição dos poros da superfície e método de ativação do material, bem como de fatores ambientais: pH, temperatura da reação, tempo de contato entre adsorvato e adsorvente, entre outros (KURODA et al, 2005).

O adsorvente pode ser utilizado uma única vez até sua saturação ou ser regenerado, visando seu reaproveitamento. No primeiro caso, o custo do material, sua destinação como resíduo e a própria operação de substituição são aspectos relevantes, enquanto no segundo, a quantidade de água, os produtos químicos necessários e o efluente gerados na etapa de regeneração devem ser avaliados (GIORDANO, SURERUS, 2015).

2.5.1 Cinética de adsorção

Pode ser expressa como a taxa de remoção do adsorvato na fase fluida em relação ao tempo, envolvendo a transferência de massa de um ou mais componentes presentes em uma solução para o interior da partícula do adsorvente. A velocidade de adsorção pode ser afetada pela temperatura, pH, força iônica, concentração inicial do adsorvato, agitação, tamanho das partículas e distribuição do tamanho dos poros. Para a realização de experimentos de cinética faz-se o uso de frascos, de preferência fechados, contendo uma massa fixa de adsorvente. A esse frasco é adicionado um volume fixo de solução contendo o adsorvato numa determinada concentração. O pH e a velocidade de agitação são mantidos constantes e será colocado um frasco para cada tempo escolhido para o estudo de cinética. Por exemplo, serão necessários 10 frascos com condições idênticas caso os tempos escolhidos para o estudo sejam de 10, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, 420, 1140 minutos. Em 10 minutos, realiza-se a coleta da alíquota do primeiro frasco para análise do composto de interesse, que já teve sua concentração inicial analisada na amostra líquida antes do início dos testes. Em 30 minutos, é realizada amostragem no segundo frasco e assim por diante (NASCIMENTO et al, 2014). Ao final dos experimentos é possível montar gráfico com a curva eficiência (ou concentração final sobre concentração inicial) versus tempo de duração do teste.

2.5.2 Isotermas de adsorção

A abordagem termodinâmica ao estudo do equilíbrio é bastante geral e pode ser aplicada à adsorção apenas quanto a qualquer outro equilíbrio de fase. A única suposição geral que está implícita em tal abordagem é que a camada adsorvida

pode ser tratada como uma fase distinta no sentido termodinâmico, o que é geralmente correto, mesmo que a localização precisa do limite da fase possa ser um pouco incerta. É possível adotar duas perspectivas diferentes, mas inteiramente consistentes, na aplicação de princípios termodinâmicos ao equilíbrio de adsorção. A camada superficial, pode ser considerada como uma única fase com as propriedades gerais de uma solução. Alternativamente, se as propriedades termodinâmicas e geométricas do adsorvente podem ser consideradas como independentes da temperatura e pressão do gás circundante e da concentração de moléculas adsorvidas, o adsorvente pode ser considerado como termodinamicamente inerte. Nessas condições, as moléculas adsorvidas podem ser consideradas como uma fase distinta e o efeito do adsorvente é limitado à criação de um campo de força, cuja natureza detalhada não precisa ser especificada (RUTHVEN, 1984).

As isotermas de adsorção são curvas que determinam e apresentam os dados de equilíbrio de adsorção de um adsorvente específico a temperatura ambiente, fornecendo a quantidade de massa de certo contaminante adsorvido por unidade de massa de sólido (RUTHVEN, 1984). Possui grande importância no estudo do processo de adsorção e no projeto de sistemas de adsorção, uma vez que, em geral, nestes trabalhos essencialmente a temperatura é constante, porém as concentrações variadas (SLEIKO, 1985).

Elas são essenciais para descrever as interações entre o adsorvente e o íon a ser removido da solução, permitindo correlacionar os dados obtidos com equações empíricas relativamente simples (VACLAVIK, 2010). A partir dessas isotermas, é possível inferir a capacidade de adsorção dos materiais adsorventes (KEHL, 2015).

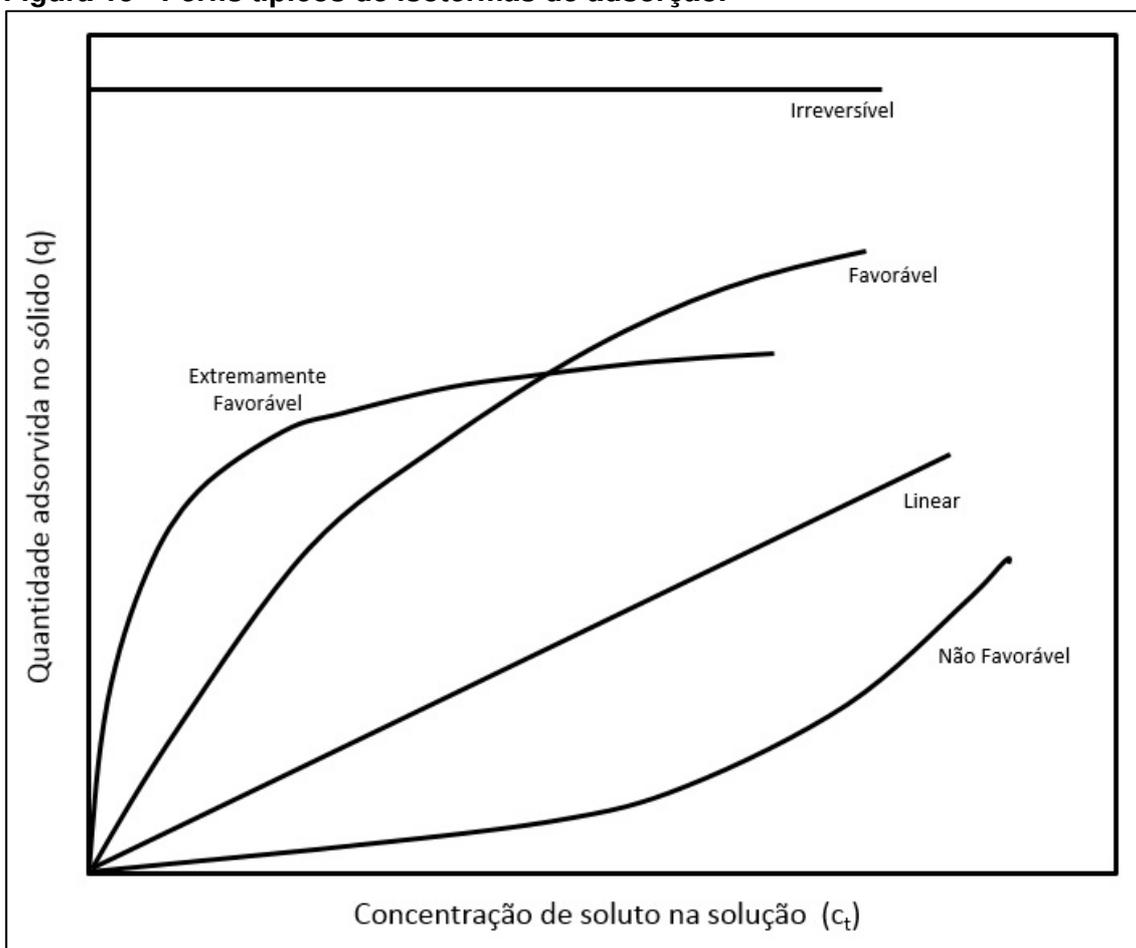
As isotermas de adsorção podem ser obtidas em testes de adsorção de bancada, nos quais certa quantidade de adsorvente sólido de massa conhecida (m) é submetida a interação com algumas soluções aquosas de íon com volumes (V) iguais e concentrações iniciais diferentes e conhecidas (C_i). Cada solução de concentração distinta é mantida sob agitação com o adsorvente por tempo determinado (t). Decorrido este tempo cada uma das soluções apresentará concentração final de equilíbrio (C_f). Desta forma, a quantidade de íons adsorvidos por unidade de massa do adsorvente (q) é expressa como:

$$q = \frac{[(C_i - C_f).V]}{m} \quad (8)$$

Pode-se também submeter a solução de concentração conhecida em contato com diferentes massas de adsorvente até o equilíbrio ser atingido. Os gráficos obtidos dos experimentos são as isotermas de adsorção e podem apresentar formatos variados, que fornecem informações importantes sobre as características do processo de adsorção em estudo (KEHL, 2015).

As formas mais comuns de isotermas de adsorção são apresentadas na **Figura 15**:

Figura 15 - Perfis típicos de isotermas de adsorção.



Fonte: adaptado de Nascimento *et al*, 2014.

Na isoterma do tipo linear ocorre proporcionalidade direta da quantidade do soluto adsorvida no adsorvente e a concentração do adsorvato na solução, ou seja, quanto maior for a concentração do adsorvente, maior será a adsorção. As formas convexas são favoráveis e conceitualmente desejadas, devido às grandes

quantidades de soluto que podem ser adsorvidas por intermédio de baixas concentrações de adsorvente. Já as isotermas côncavas não são favoráveis, pela razão oposta às convexas, por indicarem que, mesmo em grandes concentrações de adsorvente, ocorre uma baixa adsorção da substância que se pretende remover da solução (STACHIW, 2008). Existem vários modelos aplicáveis ao estudo do processo de adsorção de um sistema sólido líquido, sendo os modelos clássicos de Langmuir e Freundlich os mais utilizados.

2.5.2.1 Isoterma de Langmuir

É o modelo mais utilizado nos estudos de adsorção devido a sua simplicidade e flexibilidade nas aplicações. Neste modelo é admitida a hipótese de que as moléculas do soluto são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios ativos definidos e localizados, podendo cada um destes sítios ativos acomodar um composto adsorvido, em monocamadas, representando uma adsorção química. Considera-se que as superfícies são homogêneas e todos os sítios ativos possuem iguais afinidades pelo adsorbato, desta forma um sítio ativo não interferindo no processo de adsorção de um sítio adjacente (STACHIW, 2008; KEHL, 2015). A isoterma de Langmuir é descrita conforme a equação 9:

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (9)$$

Onde:

q_e - Capacidade de adsorção do material em estudo, em miligramas do adsorvente por grama do material adsorvedor (mg/g);

q_m - Constante de Langmuir que indica a capacidade de adsorção máxima do material (mg/g);

b - Constante de Langmuir que está relacionada à energia de adsorção;

C_e - Concentração de equilíbrio do adsorbato em solução após a completa formação da monocamada (mg/L).

2.5.2.2 Isotermas de Freundlich

Sendo um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo de características empíricas que descreve o equilíbrio em superfícies heterogêneas, assumindo a adsorção em multicamadas. Considera que o processo de adsorção apresenta uma distribuição dos sítios ativos, teoria válida quando não existe interação considerável entre as moléculas de adsorvato e distribuição exponencial de calores de adsorção a partir da monocamada adsortiva de acordo com a Equação 10. Como é um modelo empírico, considera que a capacidade de sorção tende ao infinito com o aumento da concentração inicial de soluto (STACHIW, 2008; KEHL, 2015)

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (10)$$

Onde:

q_e - Quantidade de adsorvato adsorvido por material adsorvedor (mg.g^{-1})

K - Constante de adsorção de Freundlich que indica a capacidade de adsorção do material (mg.g^{-1})

C_e - Concentração do adsorvato na condição de equilíbrio (mg.L^{-1})

n - Constante de adsorção de Freundlich que indica a eficiência do processo de adsorção

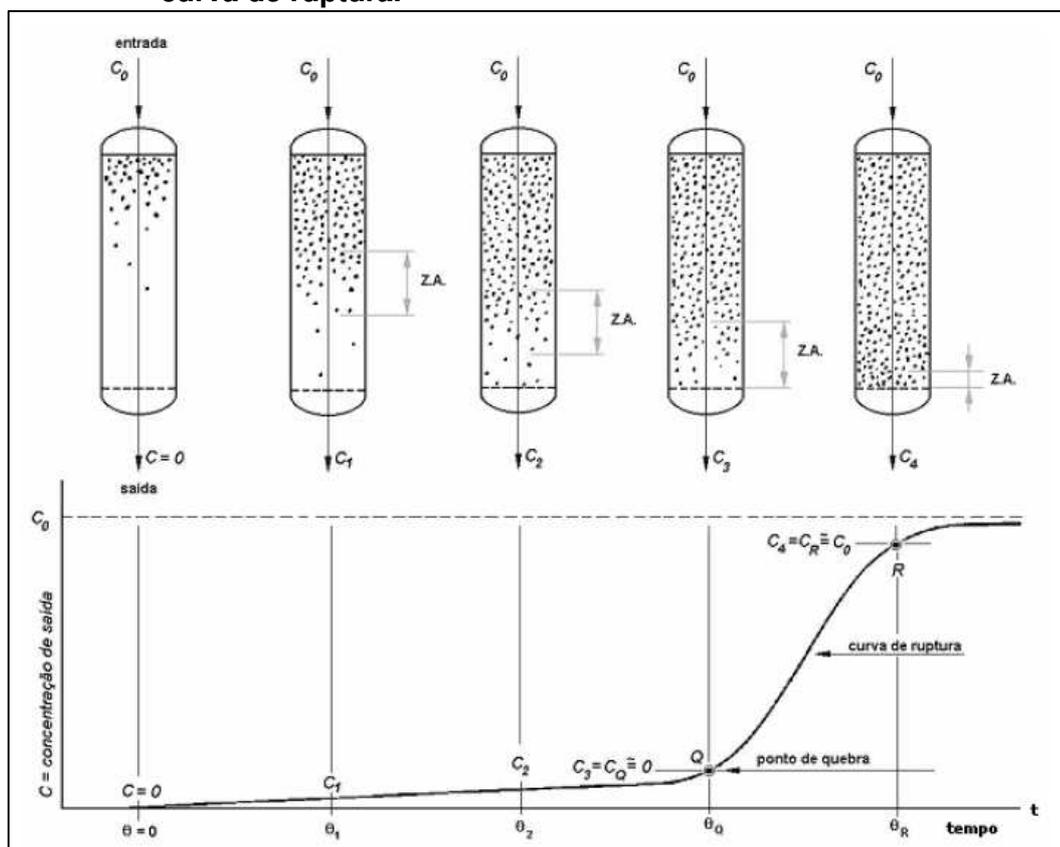
2.5.3 Curvas de ruptura

Na adsorção em leitos fixos, as concentrações do soluto nas fases líquidas e sólidas variam com o tempo bem como a posição no leito. Inicialmente, a maior parte da transferência de massa ocorre no início do ponto de injeção no leito, onde o fluido primeiro entra em contato como adsorvente. A maior parte do processo de adsorção ocorre em uma camada relativamente estreita do leito denominada zona de adsorção (ZA) ou zona de transferência de massa, na qual a concentração de soluto decresce rapidamente de praticamente seu valor de alimentação até um valor

próximo do valor da concentração que deixará o leito. Com o tempo, a zona de transferência de massa é deslocada para a região de saída do leito, culminando com sua saturação, situação na qual não há mais retenção do soluto (McCABE, 2005; VACLAVIK, 2010).

As curvas de ruptura correlacionam a concentração de soluto (parâmetro de interesse no estudo) versus tempo para o fluido deixar o leito. Nos intervalos de tempo iniciais, a concentração de saída é praticamente nula. Decorrido certo tempo a concentração de saída alcança algum valor limite permissível, entre 5 a 10% da concentração inicial, momento em que se denomina *break point*. Desde que apenas a última porção do fluido processado contenha esta concentração mais alta, o valor médio da fração de soluto removida durante toda campanha de adsorção, desde o início (θ_0) até o break point (θ_Q) é normalmente igual ou superior a 99%. Se o processo de adsorção continua após atingir o *break point*, a concentração relativa do fluido (final x inicial) alcança rapidamente valor em torno de 0,50. E de forma mais lenta, em se prosseguindo no processo, é atingida a concentração relativa de aproximadamente 1,0 (McCABE, 2005). A **Figura 16** representa o processo de saturação de um leito fixo e a construção de uma curva de ruptura.

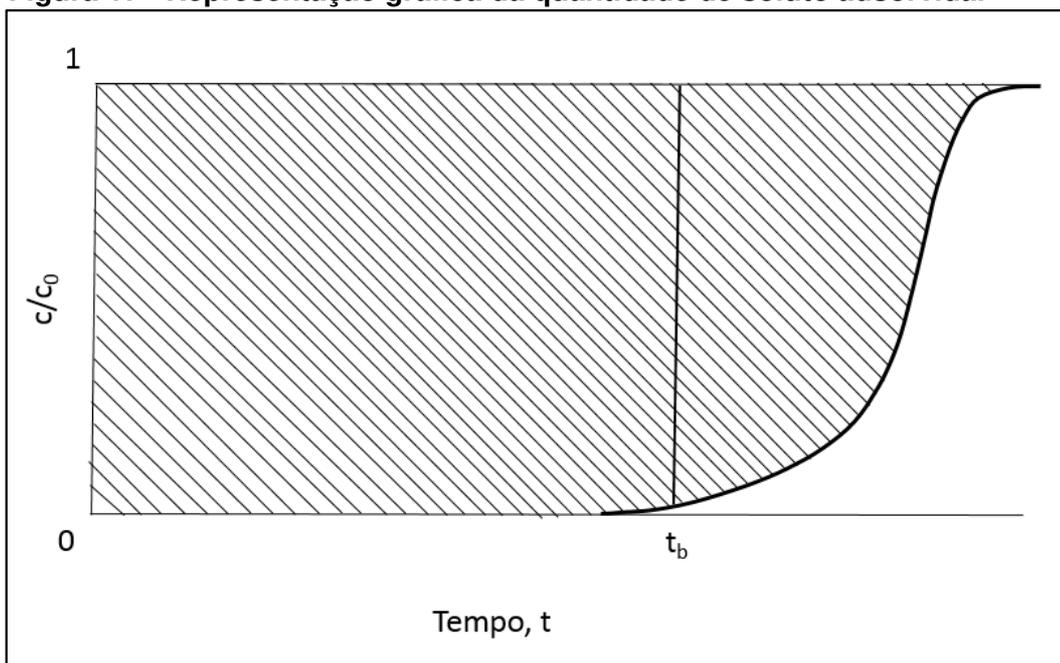
Figura 16 - Processo de saturação de leito de adsorção e construção da curva de ruptura.



Fonte: NASCIMENTO *et al*, 2014.

Em relação ao balanço de massa, a quantidade de soluto removida na campanha de adsorção é representada pela área a esquerda da curva até o eixo das ordenadas (**Figura 17**). Na condição de uma curva simétrica, esta mesma área corresponde a um retângulo delimitado por uma linha vertical que passa pelo ponto de concentração relativa 0,50 onde de forma hipotética, ocorreria um processo de saturação (break point) instantâneo (McCABE, 2005).

Figura 17 - Representação gráfica da quantidade de soluto adsorvida.

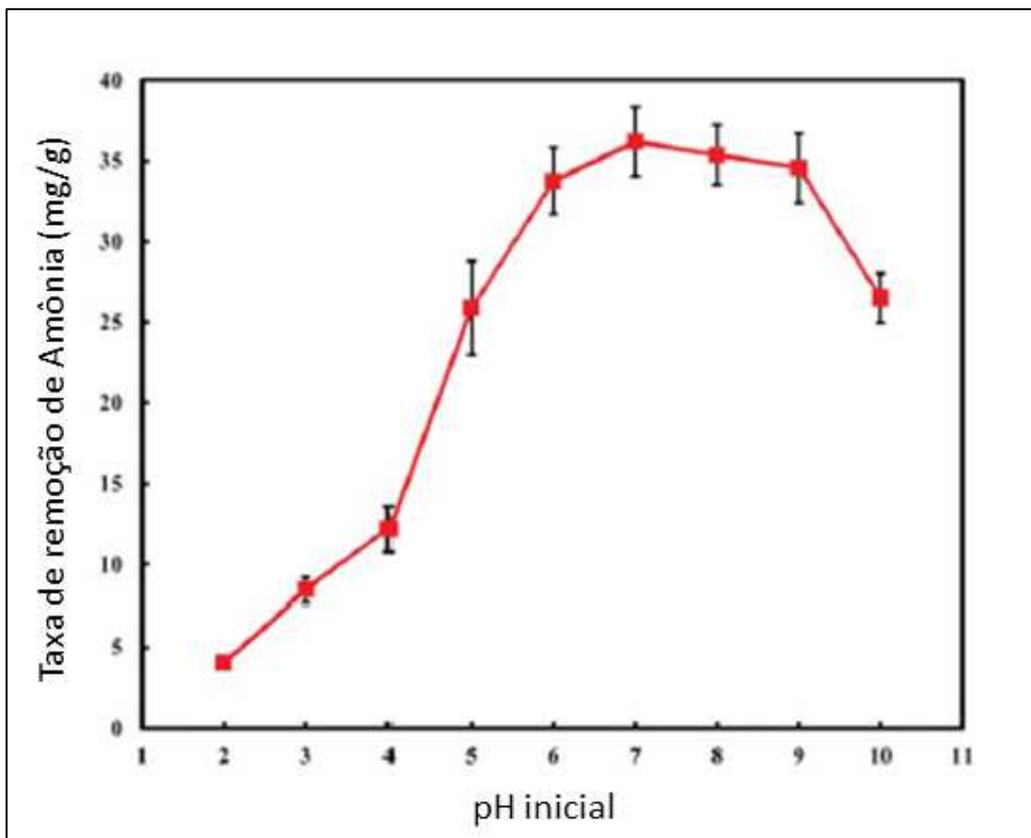


Fonte: McCABE, 2005.

2.5.4 Influência do pH no processo de adsorção

O pH da solução afeta a adsorção ao influenciar no grau de distribuição das espécies químicas, sendo maior ou menor de acordo com a composição e características da superfície do adsorvente, desta forma governando as interações eletrostáticas entre adsorvente e adsorvato. As cargas do adsorvato e do adsorvente devem ser opostas para que haja uma maior interação eletrostática entre ambos (NASCIMENTO et al, 2014).

Soltani et al (2015) realizaram experimento com solução de concentração inicial de Amônia de 100 mg/L, tempo de contato 60 minutos e dosagem de adsorvente de 1,0 g/L no qual observou-se incremento na adsorção de amônia de 4,04 a 36,21 mg/g para a variação de pH entre 2,0 e 7,0 respectivamente, enquanto que a elevação de pH para 10,0 resultou em decréscimo na remoção (quando comparado com pH 9,0) para 26,51 mg/g (**Figura 18**).

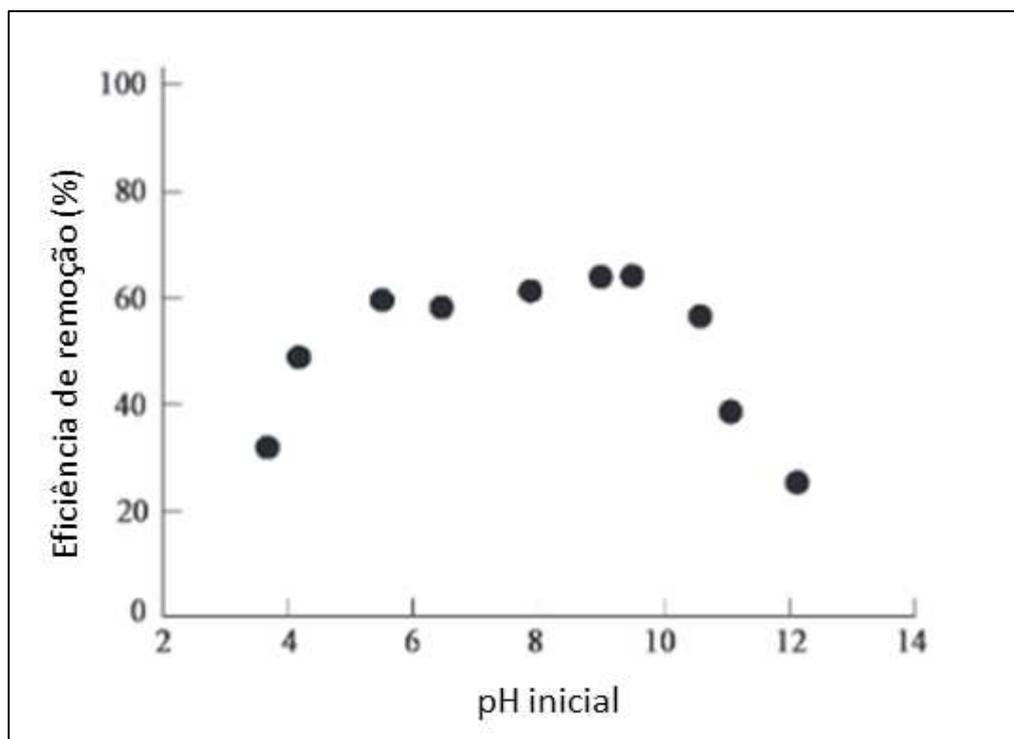
Figura 18 - Influência do pH na remoção de Amônia.

Fonte: Soltani *et al*, 2015.

Os autores concluíram que a redução na adsorção de amônia em compostos silicatos em $\text{pH} \leq 5,0$ pode ser atribuída a competição dos íons H^+ com os cátions de amônia na ocupação de um grupo funcional do adsorvente. Em pH básico, a partir 10, a remoção é também reduzida, devido a conversão de amônia ionizada (NH_4^+) para amônia livre (NH_3), conseqüentemente com menor quantidade de íons que podem ser adsorvidos. Desta forma, a faixa ideal para adsorção neste caso está situada entre 6,0 e 9,0.

Outro estudo realizado para investigar a adsorção de amônia em zeólitas modificadas obteve resultado semelhante (ZHANG *et al*, 2007). Foi avaliada a variação e pH entre 2 e 12, sendo constatada influência positiva no percentual de remoção entre 5,5 e 10,5 (**Figura 19**).

Figura 19 - Influência do pH na eficiência de remoção de amônia.



Fonte: Zhang *et al*, 2007.

2.5.5 Granulometria do adsorvente

A granulometria do material adsorvente exerce um importante papel no processo de adsorção. Estudo realizado para avaliar o efeito da granulometria na remoção o íon Cu^{2+} em soluções aquosas mostrou que para as mesmas condições operacionais (concentração inicial do contaminante, pH, temperatura e tempo de contato), adsorvente com dimensões de partículas menores ($<850\mu\text{m}$) obtiveram resultados até dez vezes melhor quando comparados com diâmetro de partículas maiores (esferas de aproximadamente 3 mm de diâmetro). Apesar de se tratar de material microporoso, sugerindo que o efeito de tamanho de partícula não fosse tão pronunciado, verificou-se ao se romper as esferas que seu interior não possuía coloração azul, típica do íon Cu^{2+} , mesmo em elevadas concentrações, indicando que a adsorção de íons Cu^{2+} se dá, em sua essência, na região superficial da partícula (PERGHER, 2005).

Este resultado é corroborado por estudo utilizando efluente sintético de cloreto de amônio (NH_4Cl) a concentrações de 10, 20, 40 e 80 mg/L, o qual apontou que os melhores desempenhos em e termos de capacidade de adsorção foram

obtidos com partículas de menores dimensões, em torno de 0,125 mm, quando comparados com partículas maiores, em torno de 2,0 mm de diâmetro (DEMIR, GÜNAR, DEBIK, 2002).

Mesmo considerando a utilização de adsorvente alternativos, esta propriedade continua sendo observada: estudo utilizando resíduos de materiais cerâmicos, oriundos de quebras de tijolos, azulejos e pisos como adsorventes mostrou que o material com granulometria mais fina (entre 0,15 mm e 0,30 mm de diâmetro de partícula), quando comparado com material de granulometria média (entre 0,30 mm e 1,18 mm) e grossa (entre 1,18 mm e 2,00 mm), obteve melhor desempenho na adsorção do corante azul de metileno em solução aquosa (DOMINGUINI et al, 2014).

A utilização de zeólita natural tipo clinoptilolita mostrou alta seletividade e capacidade para sorção do cátion amônio (NH_4^+) ao ser testada em efluente de planta de produção de fertilizantes tanto para testes em batelada como em fluxo contínuo. No estudo, foi utilizado material com granulometria de 1 a 3 mm de tamanho (disponível no mercado, sem qualquer tipo de seleção) e sem pré-tratamento, densidade de $0,88 \text{ g/cm}^3$, contendo em peso, 66,5% de SiO_2 e 11,81% de Al_2O_3 . A planta industrial gerava entre 10 e 40 m^3/h de efluente contendo de 100 a 5.000 mg/L de nitrogênio amoniacal e pH entre 9,5 e 10,5. Obteve-se uma capacidade de troca de 25 mg NH_4^+/g de Clinoptilolita que, em função da variação das taxas de aplicação do efluente, representou uma eficiência de remoção otimizada entre 50 e 65% para a vazão real da planta, estimando-se um leito de material zeolítico de 8m^3 , o que resultaria em uma autonomia de aproximadamente 24 horas (JAFARPOUR et al, 2010).

2.5.6 Estudos sobre aproveitamento de catalisador exaurido de FCC

O aproveitamento de subprodutos ou resíduos de atividades econômicas em outros processos vem sendo amplamente estudado. No ramo do tratamento de efluentes, um dos principais focos da utilização destes materiais é como elemento adsorvente no processo de adsorção. O uso de escama de peixe na remoção de corante de indústria têxtil resultou em capacidade máxima de adsorção de 272,39 mg/g (NEVES et al, 2015). A utilização de um sistema de leito fixo com pó de casca de coco e xisto retornado como elementos de adsorção e filtragem obteve eficiência

de 70% na remoção de óleos e graxas e quase 100% com relação a arsênio (BARBOSA, 2011).

A principal utilização como reaproveitamento de catalisador exaurido de FCC tem sido na produção de material cerâmico e na pirólise catalítica de plásticos. No entanto, a potencialidade sua utilização no tratamento de efluentes ainda tem sido pouco explorada (STACHIW, 2008).

Teste realizado em escala de laboratório para avaliar o aproveitamento de catalisador usado de unidade de craqueamento fluido de uma refinaria na produção de fritas de vidro em substituição parcial ou total ao caulim (matéria prima que significa entre 15 e 30% da composição dos produtos cerâmicos utilizados no teste). Observou-se que a substituição mesmo que integral do caulim pelo catalisador usado de FCC não causou alterações significativas nas propriedades testadas. No entanto, foi observado “escurecimento”, provavelmente associado à presença de Ni e V, provenientes do resíduo. Além do ganho ambiental, os autores da pesquisa destacaram ainda a potencialidade econômica da alternativa (PRADO et al, 2011).

A incorporação deste material como matéria-prima principal em composições para produção de blocos cerâmicos foi objeto de estudo. Produto com 30% a 40% em peso de resíduo catalítico, sinterizado à 1250°C ou 1300°C apresentou resistência mecânica de 10,8 – 12,9 MPa, superior a resistência de blocos cerâmicos convencionais para aplicação em alvenaria (PEDROSO, 2012).

Na busca de materiais adsorventes de baixo custo, alternativos ao carvão ativado, estudo realizado com efluente sintético e industrial (Fenólico e Petroquímico) verificou que existe potencial de aplicação do catalisador exaurido de FCC na remoção de compostos orgânicos tais como corantes, fenóis e carbono orgânico total (STACHIW, 2008).

3. METODOLOGIA

Neste estudo foi avaliado sistema de adsorção no qual foram utilizados como sorvente o catalisador exaurido de unidade de craqueamento catalítico fluido e como efluente, solução sintética preparada para apresentar teor de nitrogênio amoniacal compatível com os objetivos deste trabalho.

3.1 Caracterização do extrato lixiviado de catalisador exaurido de FCC

Foram avaliados 18 laudos de caracterização de resíduos de catalisador exaurido de FCC provenientes de unidades distintas realizados entre agosto de 2011 e março de 2017, segundo o método de ensaio de lixiviação preconizado na Norma ABNT NBR – 10.005 (BRASIL, 2004).

Esta ação teve o objetivo de verificar quais contaminantes presentes no resíduo de catalisador de FCC possuem tendência de migrar da matriz sólida (adsorvente) para a corrente líquida residual que contém o adsorvato, comparando sua concentração no extrato lixiviado com os limites constantes no Anexo F da Norma ABNT NBR-10004 e na Resolução CONAMA 430/2011, que versa sobre os padrões de lançamento de efluente hídricos em corpos d'água superficiais.

Ao todo, foram avaliados 45 parâmetros entre substâncias orgânicas e inorgânicas. Os resultados dos parâmetros que apresentaram pelo menos um valor acima do limite de quantificação nos laudos, com os valores máximo, mínimo e médio, limites de quantificação, quantidade de resultados acima do limite de quantificação do método analítico, bem como os limites estabelecidos (VMP) pela NBR-10.004 e pela Resolução CONAMA 430 foram tabulados (**Tabela 8**) para posterior comparação com os resultados analíticos das amostras obtidas dos testes de laboratório deste estudo.

Tabela 8 - Sínteses de resultados de ensaios de lixiviação em 18 amostras de resíduos de catalisador de FCC.

Parâmetro	Máx. (mg/L)	Mín. (mg/L)	Médio ⁸ (mg/L)	Nº ensaios> LQ	VMP ⁹ Anexo F NBR10.004(mg/L)	VMP efluente CONAMA 430 (mg/L)
Arsênio	5,23	0,023	2,18	3	1,0	0,5
Bário	0,774	0,011	0,15	16	70,0	5,0
Cadmio	0,001	0,001	0,001	2	0,5	0,2
Chumbo	0,112	0,010	0,033	7	1,0	0,5
Cromo	0,019	0,019	0,019	1	5,0	NA ¹⁰
Fluoreto	0,270	0,080	0,176	8	150	10,0

⁸ Na determinação do valor médio, as amostras com resultado menor que o limite de quantificação do método não foram consideradas.

⁹ VMP – Valor Máximo Permitido

¹⁰ cromo trivalente – 1,0 mg/L e cromo hexavalente – 0,1 mg/L

Os resultados dos ensaios de lixiviação apresentados, cujos procedimentos se aproximam da situação real de um processo de polimento de efluentes hídricos idealizado utilizando o resíduo de catalisador exaurido de FCC, mostram que não ocorreriam desenquadramentos para os parâmetros da tabela 8 na corrente hídrica residual submetida ao processo, a exceção de um único resultado para o parâmetro arsênio. Cabe ressaltar que os demais resultados deste parâmetro não estiveram próximos dos limites avaliados, de forma que o resultado desenquadrado pode ser considerado anômalo (“outlier”). No entanto, como princípio de precaução, este parâmetro será objeto de monitoramento durante os testes de campo. Em relação aos demais parâmetros apenas bário, chumbo, cromo e fluoretos não apresentaram resultados sistematicamente abaixo do limite de quantificação do método analítico adotado e, portanto, também foram selecionados para serem monitorados durante os testes de campo.

3.2 Caracterização do extrato solubilizado de catalisador exaurido de FCC

Assim como para os resultados dos testes de lixiviação, foram avaliados laudos de caracterização de resíduos de catalisador exaurido de FCC provenientes de unidades distintas realizados entre agosto de 2011 e março de 2017, totalizando 14 resultados, segundo o método de ensaio de solubilização preconizado na Norma ABNT NBR – 10.006 (BRASIL, 2004). Os resultados da análise de parâmetros que se apresentaram de forma relevante (valor ou frequência) acima do limite de quantificação, os limites constantes no Anexo G da Norma ABNT NBR-10004 e da Resolução CONAMA 430/2011, que versa sobre os padrões de lançamento de efluente hídricos em corpos d’água superficiais são apresentados na **Tabela 9**.

Tabela 9 - Síntese de resultados de ensaios de solubilização em 14 amostras de resíduos de catalisador de FCC.

Parâmetro	Máximo (mg/L)	Mínimo (mg/L)	Médio ¹¹ (mg/L)	Nº resultados maiores que LQ ¹²	VMP ¹³ Anexo G NBR10.004 (mg/L)	VMP efluente CONAMA 430 (mg/L)
Alumínio	31,953	0,126	5,00	12	0,20	NA
Arsênio	7,34	0,011	1,87	4	0,01	0,5
Bário	0,256	0,018	0,118	7	0,70	5,0
Cianeto	0,494	0,007	0,132	4	0,09	1,0
Ferro	1,268	0,036	0,377	6	0,30	15,0*
Manganês	0,320	0,006	0,100	7	0,10	1,0**
Mercúrio	0,044	0,002	0,016	3	0,001	0,01
Sódio	274,777	3,708	42,972	14	200	NA
Sulfato	14.888,95	3,00	1.117,50	14	250	NA

* Ferro dissolvido

** Manganês dissolvido

Os resultados dos ensaios de solubilização apresentados sugerem que não ocorreriam desenquadramentos para os parâmetros da **Tabela 8** na corrente hídrica residual submetida a um processo de contato com o resíduo decorrente deste, a exceção de um único resultado para o parâmetro arsênio, tendo ocorrido no mesmo laudo do ensaio de lixiviação. Cabe ressaltar que os demais resultados deste parâmetro não estiveram próximos dos limites avaliados, de forma que o resultado desenquadrado pode ser considerado anômalo (“outlier”) ou causado pelo processamento de corrente específica com alto teor deste elemento. No entanto, como princípio de precaução, este parâmetro será objeto de monitoramento durante os testes de campo. Em relação aos demais parâmetros, verificou-se que sódio e sulfato, embora não regulados pela Resolução CONAMA 430, apresentaram resultados sistematicamente acima do limite de detecção, sendo alguns deles muito

¹¹ Na determinação do valor médio, as amostras com resultado menor que o limite de quantificação do método não foram consideradas.

¹² LQ – Limite de Quantificação

¹³ VMP – Valor Máximo Permitido

expressivos em termos quantitativos e foram selecionados para monitoramento nos testes de laboratório.

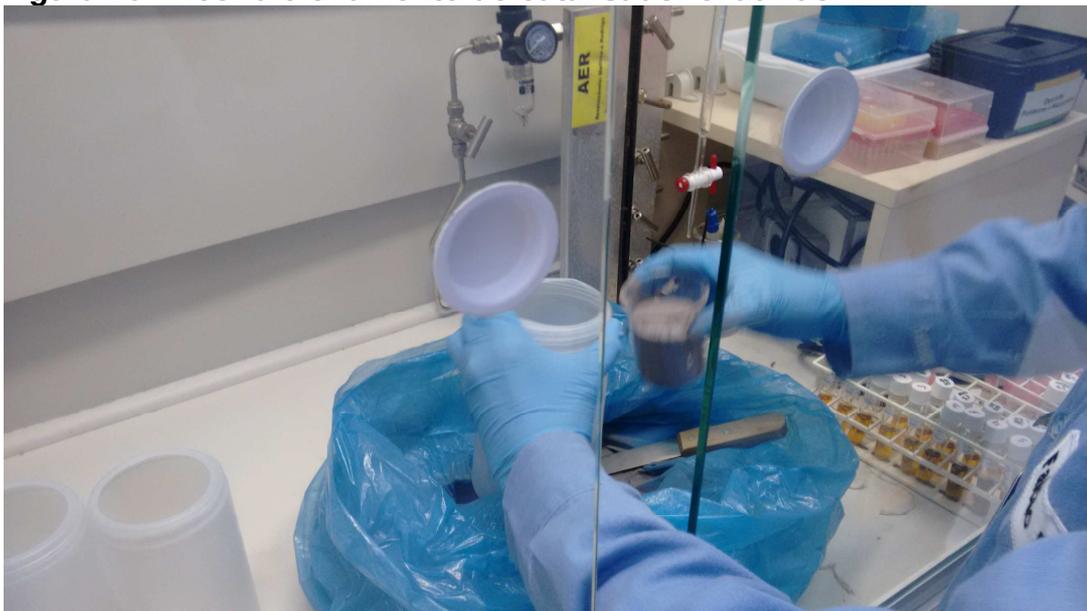
3.3 Coleta e preparo do catalisador exaurido de FCC

Os procedimentos de coleta adotados não puderam seguir os preceitos da NBR 10007, que trata da Amostragem de Resíduos Sólidos (ABNT, 2004), uma vez que no momento da coleta não havia este resíduo disponível na Central de Armazenamento Temporário de Resíduos da unidade.

O material a ser utilizado como adsorvente no experimento foi então obtido diretamente da unidade de processo a partir do ponto de coleta de amostra de catalisador na tubulação de envio ao silo de catalisador exausto. Por estar ainda em recirculação no processo, foi considerado que a amostra era representativa do inventário.

A amostra foi acondicionada em saco plástico para transporte até o local dos experimentos e posteriormente transferida para potes de polietileno descartável com capacidade de 1 litro e tampa de boca larga (**Figuras 20 e 21**), considerando os aspectos de compatibilidade do material do frasco e da sua tampa com os resíduos, resistência, volume e facilidade de manuseio.

Figura 20 - Acondicionamento do catalisador exaurido.



Fonte: o autor.

Figura 21 - Catalisador exaurido acondicionado.



Fonte: o autor.

O catalisador exaurido de FCC foi submetido à classificação granulométrica no laboratório da empresa Anatech - Analytical Technology Serviços Analíticos e Ambientais Ltda., seguindo como referência o método descrito no Boletim IAC 106/Embrapa - 2a. Ed -2011. Nesta análise, foi utilizada série de peneiras com aberturas de malha de 2,00 mm, 1,00 mm, 500 μm , 250 μm e 125 μm (**Figura 22**) e agitador de peneiras para análises granulométricas, marca Solotest, referência 1202230. As frações de dimensões inferiores foram (50 μm e <50 μm) obtidas por sedimentação. Apesar de não ser objeto deste trabalho a utilização de faixas específicas, optou-se por realizar esta avaliação para obter o perfil granulométrico do resíduo com vistas a subsidiar a discussão dos resultados dos testes experimentais.

Figura 22 - Estrutura da classificação granulométrica.



Fonte: Anatech.

Neste trabalho, foi adotada a premissa de utilização do resíduo como um todo, sem necessidade de pré-seleção de faixas de granulometria. Em sistemas contínuos de leito fixo, a heterogeneidade de tamanho de partículas é desejável sob ponto de vista hidráulico, por oferecer menor resistência ao fluxo quando comparado a uma faixa homogênea de partículas muito pequenas.

Normalmente, o resíduo de catalisador a ser utilizado como adsorvente no teste seria lavado com água deionizada para remoção de “impurezas” e interferentes no teste. No entanto, este estudo tem a finalidade de aproximar as avaliações o máximo possível da situação real a ser verificada em campo. Desta forma, inicialmente não foi realizado este procedimento e os elementos críticos identificados na avaliação do histórico dos resultados dos ensaios de lixiviação em amostras de resíduos exauridos de catalisador de FCC foram objeto de monitoramento nas

amostras de efluente sintético. Após a avaliação dos resultados iniciais obtidos na etapa de avaliação da cinética de adsorção, optou-se pela realização de lavagem prévia do catalisador exaurido para a etapa de construção da Isoterma de Adsorção. Os efeitos decorrentes destas avaliações foram objeto de discussão e conclusão ao final do presente trabalho.

3.4 Preparo do efluente sintético

A solução utilizada para compor cada alíquota de 250 ml de efluente sintético foi preparada a partir de cloreto de amônio. Inicialmente, para cada litro de amostra de efluente sintético necessário, foi pesado o conteúdo de 3,1890 g de NH_4Cl (grau P. A.) e dissolvido em balão volumétrica 1.000 mL com água deionizada com objetivo de obter a solução de 250 mg $\text{N-NH}_4^+/\text{L}$. A água de diluição foi obtida a partir de um deionizador modelo Milli-Q da marca Micropore (**Figura 23**). Os testes foram realizados com amostras provenientes de soluções produzidas no mesmo dia, que tiveram sua concentração medida em triplicata para os fins da pesquisa.

Figura 23 - Deionizador utilizado para preparação da solução sintética de teste.



Fonte: o autor.

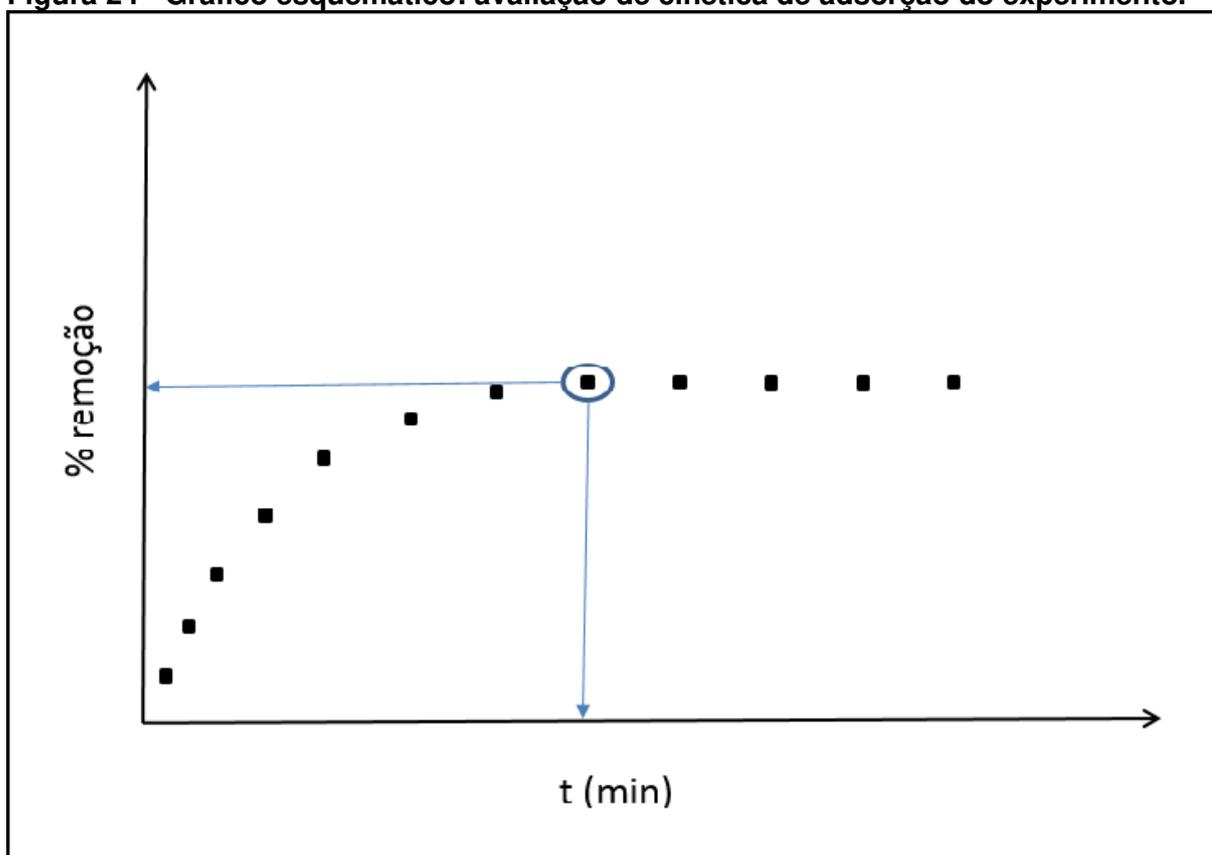
3.5 Ajuste de pH

Considerando que a faixa ideal verificada na literatura para o processo de adsorção de nitrogênio amoniacal está situada entre valores de 6,0 e 9,0, somente haverá correção caso o efluente sintético produzido não esteja enquadrado nela.

3.6 Determinação da cinética de adsorção

O objetivo desta etapa é verificar o tempo de equilíbrio e percentual de remoção máxima do soluto (nitrogênio amoniacal) e possíveis efeitos de outros contaminantes historicamente presentes no catalisador de FCC, conforme esquema da **Figura 24**.

Figura 24 - Gráfico esquemático: avaliação de cinética de adsorção do experimento.



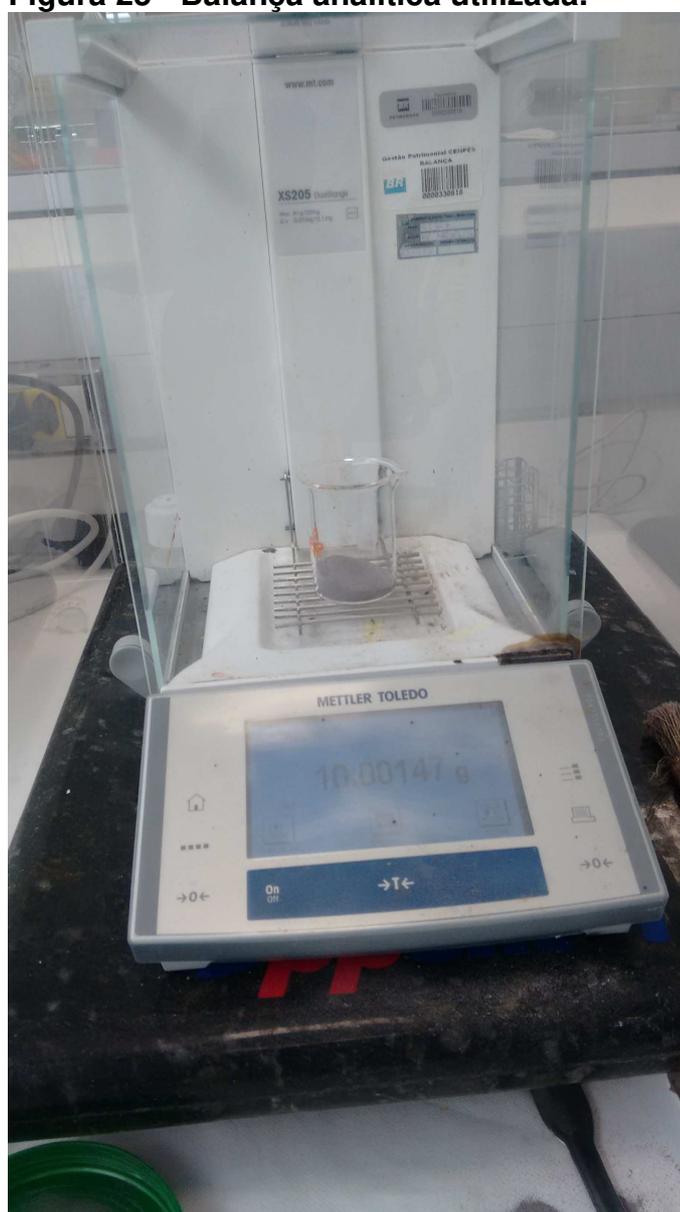
Fonte: adaptado de Nascimento *et al*, 2014.

Os tempos de teste (t) selecionados são apresentados na **Tabela 10**:

Tabela 10 - Tempos de teste selecionados para a Cinética de Adsorção.

t (minutos)	15	30	60	240	480	960	1440	2880
t (horas)	0,25	0,5	1	4	8	16	24	48

Parcelas de 10,0g de catalisador em quantidades necessárias para realização de todos os testes e análises em triplicata foram obtidas utilizando-se balança analítica marca Mettler-Toledo modelo XS205 (**Figura 25**), com precisão de 0,00001g, devidamente calibrada e bécher de 100 mL de capacidade.

Figura 25 - Balança analítica utilizada.

Fonte: o autor.

As alíquotas de 250 mL de amostra de efluente sintético em quantidades suficientes foram transferidos dos balões volumétricos para cada erlenmeyer de 250 mL de capacidade e cobertos com papel alumínio até o momento de sua utilização (**Figura 26**). Alíquotas em triplicatas (t0) foram reservadas para análises químicas e medição de temperatura, pH e condutividade elétrica.

Figura 26 - Amostras de efluente sintético preparadas para receberem o catalisador.



Fonte: o autor.

Após esta etapa, cada parcela de catalisador foi adicionada em uma alíquota de efluente sintético e as amostras foram mantidas homogêneas caracterizando uma interação sólido-líquido como leito fluidizado por intermédio da utilização de agitação mecânica a 200 rpm, utilizando equipamento tipo “shaker” marca SOLAB, modelo SL-223, com capacidade para 25 recipientes de 250 mL do tipo erlenmeyer (**Figura 27**).

Figura 27 - Amostras com catalisador no agitador para início do teste.



Fonte: o autor.

Após cada tempo pré-determinado, a agitação era interrompida momentaneamente e três recipientes eram retirados do equipamento. Em seguida, os sobrenadantes de cada amostra eram filtrados a vácuo em papel de filtro (**Figura 28**) separadamente e encaminhados para medição e análises pertinentes ao estudo.

Figura 28 - Procedimento de filtração de amostra.



Fonte: o autor

Para medição de pH foi utilizado pHmetro de bancada da marca Metro HM, modelo 801.

Para medição de Condutividade Elétrica foi utilizado condutivímetro portátil da marca Orion, modelo 115 (**Figura 29**).

Figura 29 - Condutímetro utilizado nos testes.



Fonte: o autor.

Na análise de nitrogênio amoniacal foi utilizado espectrofotômetro da marca Hach, modelo DR6000.

Nesta etapa foram utilizados:

6.300 mL de amostra sintética.

240 g de catalisador exaurido de FCC

30 análises de NH_3

9 análises de As, Ba, Cd, Pb, Cr e F^-

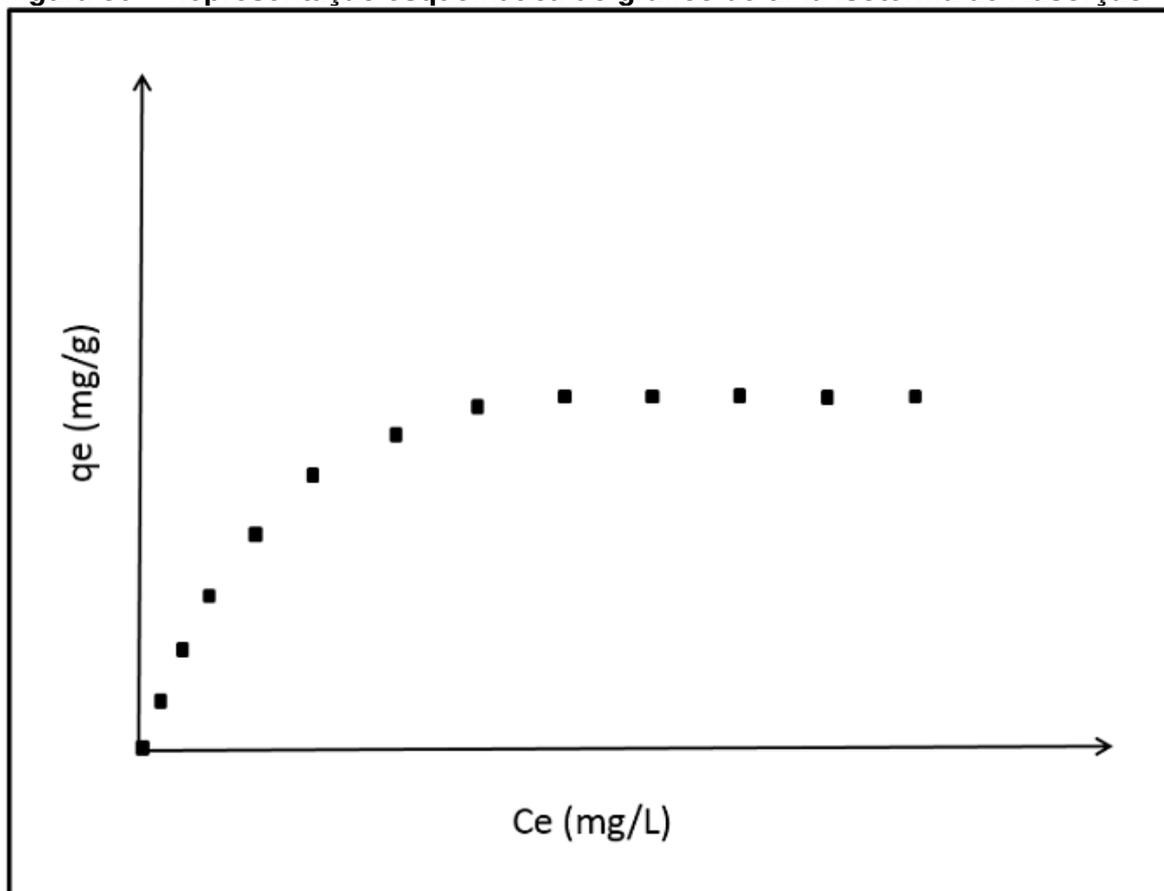
27 medições de pH;

27 medições de Condutividade Elétrica.

3.7 Isoterma de Adsorção:

O objetivo desta etapa é obter o perfil de adsorção do catalisador exaurido de FCC em relação a nitrogênio amoniacal e a capacidade máxima de adsorção de soluto por massa de adsorvente, conforme representação esquemática da **Figura 30**.

Figura 30 – Representação esquemática do gráfico de uma Isoterma de Adsorção.



Fonte: Nascimento et al, 2014.

Onde:

q_e = quantidade de soluto (em mg) adsorvida por quantidade de adsorvente (em g) adicionada.

C_e = Concentração de NH_3 na condição de equilíbrio.

Para realização de estudo de isothermas de adsorção, o procedimento é semelhante ao estudo de cinética, também em triplicata. A diferença é que, enquanto no experimento de cinética, estuda-se o tempo de equilíbrio (a concentração do adsorvato e a massa do adsorvente são fixas), no experimento de isoterma, a massa do adsorvente será variada, mantendo-se a concentração de NH_3 inicial do efluente sintético da etapa anterior (250 mg/L) durante o tempo definido também naquela etapa.

As quantidades de catalisador para cada teste (M) são selecionadas em função do resultado da etapa anterior, sendo no total de seis valores (**Tabela 11**):

Tabela 11 - Massas de catalisador selecionadas para o experimento da Isotherma de Adsorção.

	M1	M2	M3	M4	M5	M6
M (g)	0,5	1,0	2,0	5,0	7,5	10,0

Nesta etapa, em função dos resultados da etapa anterior em relação a eficiência de remoção e variação de pH, foi introduzido procedimento de lavagem previa do catalisador e posterior secagem como preparação do material adsorvente.

O procedimento consistiu em tríplex lavagem, ou seja, repetida três vezes de forma idêntica. Inicialmente foi selecionada quantidade suficiente de catalisador exaurido (em torno de 90 gramas) para realização dos testes em triplicata para realização da Isotherma de Adsorção. O catalisador foi adicionado em um bécher contendo um litro de água deionizada e mantido em agitação vigorosa com bastão de vidro por vinte minutos. Em seguida, o bécher foi mantido em repouso por cinco minutos até a sedimentação do catalisador no recipiente. O sobrenadante de cada lavagem foi filtrado, recolhido e reservado para posteriores análises (**Figura 31**).

Figura 31 - Amostras de água proveniente de cada uma das três lavagens realizadas no catalisador.



Fonte: o autor.

O catalisador úmido foi então recolhido do papel de filtro com auxílio de uma espátula, disposto em uma placa de Petri e levado a estufa, onde permaneceu por 3 horas a 110°C

Foram realizadas análises dos outros parâmetros além de NH_3 , selecionados de acordo com o histórico de resultados de ensaios de solubilidade (alumínio, sódio e sulfato), permanecendo o monitoramento de pH e Condutividade.

Decorrente da alteração das condições de contorno (introdução de lavagem prévia do adsorvente) em relação a etapa do estudo de cinética de adsorção, os resultados do teste realizado com a concentração de 250 mg/L e massa de 10 g de catalisador para o tempo definido como de equilíbrio para a Isoterma de Adsorção foram comparados com o correspondente no estudo de cinética de adsorção, a fim de verificar a eventual interferência do procedimento na eficiência do processo.

Nesta etapa foram utilizados:

4.550 mL de amostra sintética com 250 mg/L.

21 análises de NH_3

21 medições de pH;

21 medições de condutividade elétrica.

3.8 Verificação de parâmetros de interesse identificados no catalisador exaurido de FCC no efluente após os ensaios

Antes do experimento e no final de cada tempo pré-determinado no processo de determinação da cinética de adsorção, foram coletadas amostras para análise, além de Nitrogênio Amoniacal, dos parâmetros identificados na avaliação dos laudos de caracterização do catalisador exaurido de FCC como potenciais contaminantes ao final do processo estudado. Os parâmetros selecionados e respectivos métodos analíticos utilizados estão listados na **Tabela 12**:

Tabela 12- Métodos analíticos utilizados nos experimentos.

Parâmetro	Método Analítico
Alumínio	ASTM D1976 96 Standard Test Method for Elements in Water by Inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry
Arsênio	
Bário	
Cadmio	
Chumbo	
Cromo Total	
Sódio	
Nitrogênio Amoniacal	ASTM D-5176 - Método de Teste Padrão para Nitrogênio em águas por Pirólise e Detecção Quimiluminescente.
Fluoreto	ASTM D4327-11- Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography
Sulfato	ASTM D-4327-03 Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography

Além deles, foram monitorados os parâmetros pH, temperatura e condutividade elétrica, por intermédio dos equipamentos devidamente calibrados listados na **Tabela 13**, juntamente com demais equipamentos necessários para execução dos experimentos:

Tabela 13 - Equipamentos utilizados nos experimentos.

Parâmetro/Função	Equipamento

pH	pHmetro
Temperatura	Termômetro
Condutividade Elétrica	Condutivímetro
Homogeneização	Agitador magnético

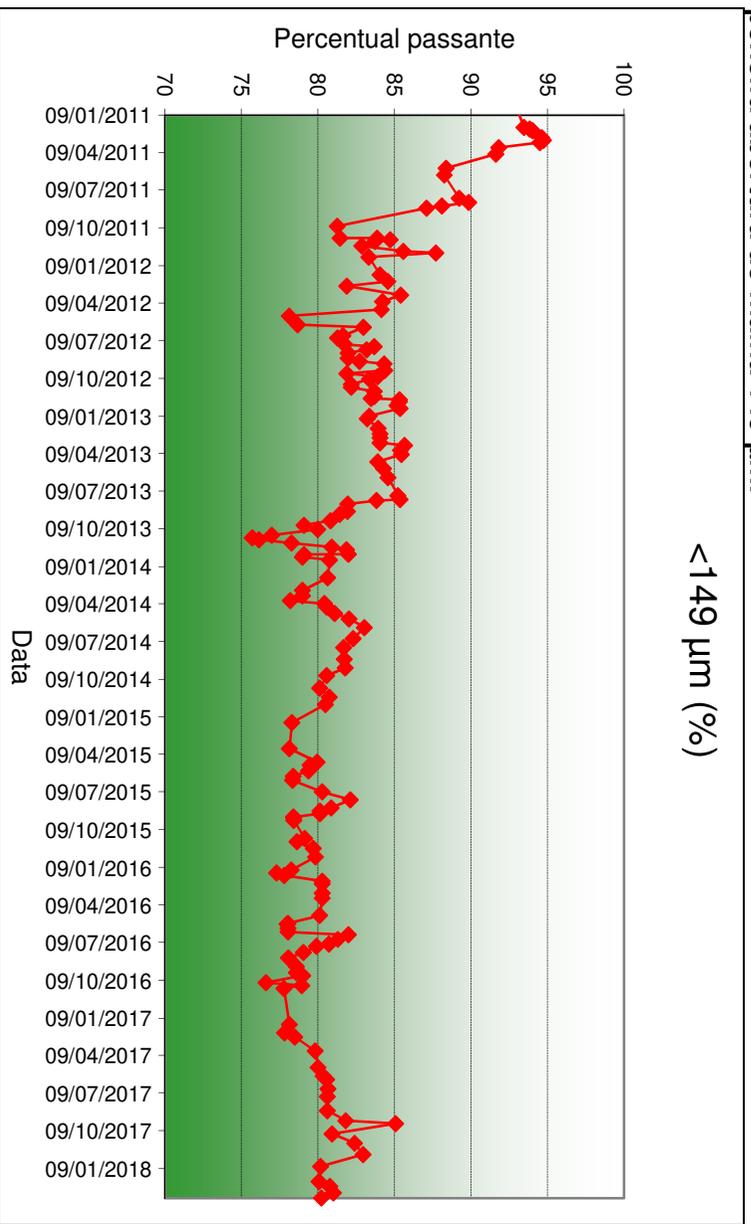
3.9 Avaliação de dados históricos de granulometria

Os dados históricos de perfil granulométrico de catalisadores virgens e exauridos de FCC foram analisados em relação ao seu perfil granulométrico para efeitos de comparação com a amostra obtida para o presente estudo e verificação de aderência em relação a faixa utilizada para os materiais adsorventes, de acordo com a literatura.

Foram verificados resultados realizados, tanto em catalisador virgem quanto exauridos para o período de 2011 a 2018 na Unidade de onde foi proveniente a amostra utilizada no teste de laboratório (PETROBRAS, 2018). Os resultados são expressos em percentual de massa de amostra de catalisador passante pela peneira, identificada pela sua abertura de malha. Por exemplo, um resultado de 88% para uma peneira de maior abertura de malha da série selecionada significa que 12% da massa da amostra de catalisador submetida ao teste ficou retido nesta peneira. Como leitura, pode ser entendido que o resultado numérico em percentual “é menor que” a granulometria da peneira em termos cumulativos.

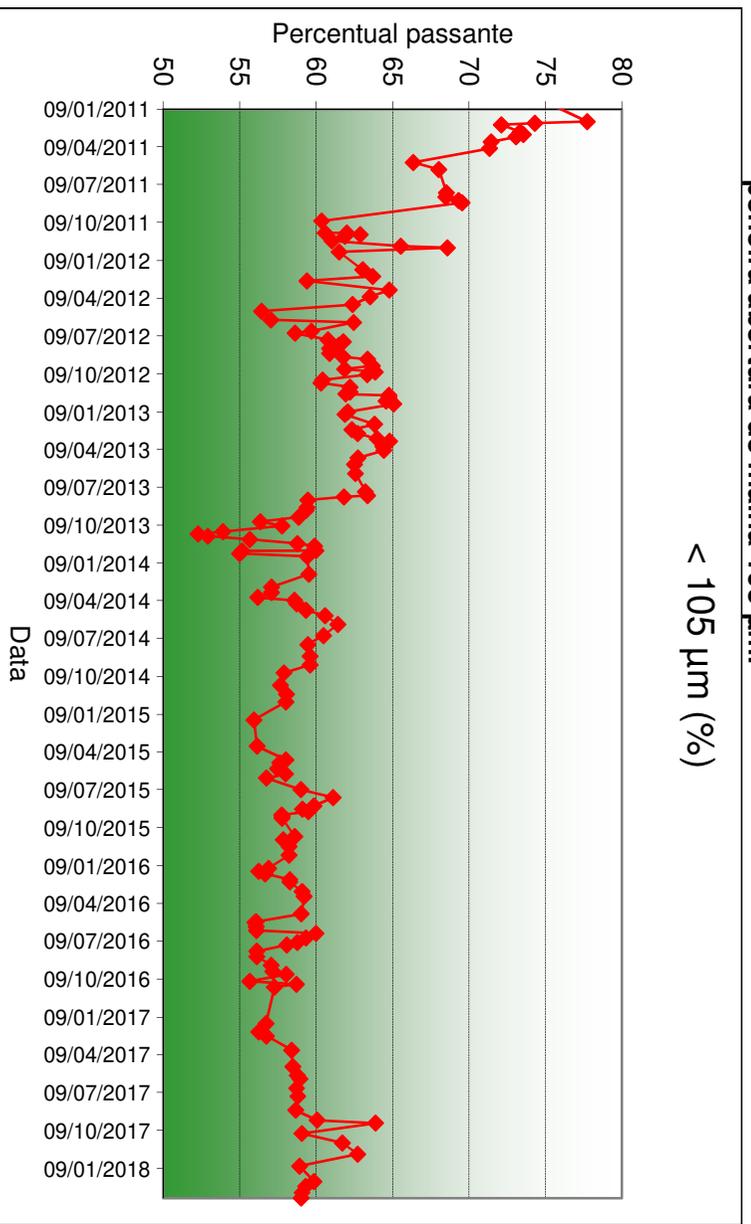
Os resultados para o catalisador virgem submetido a série de peneiras com abertura de malha 149 μm , 105 μm , 80 μm , 40 μm e 20 μm são apresentados, respectivamente nos **Gráficos 1 a 5**.

Gráfico 1 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 149 µm.



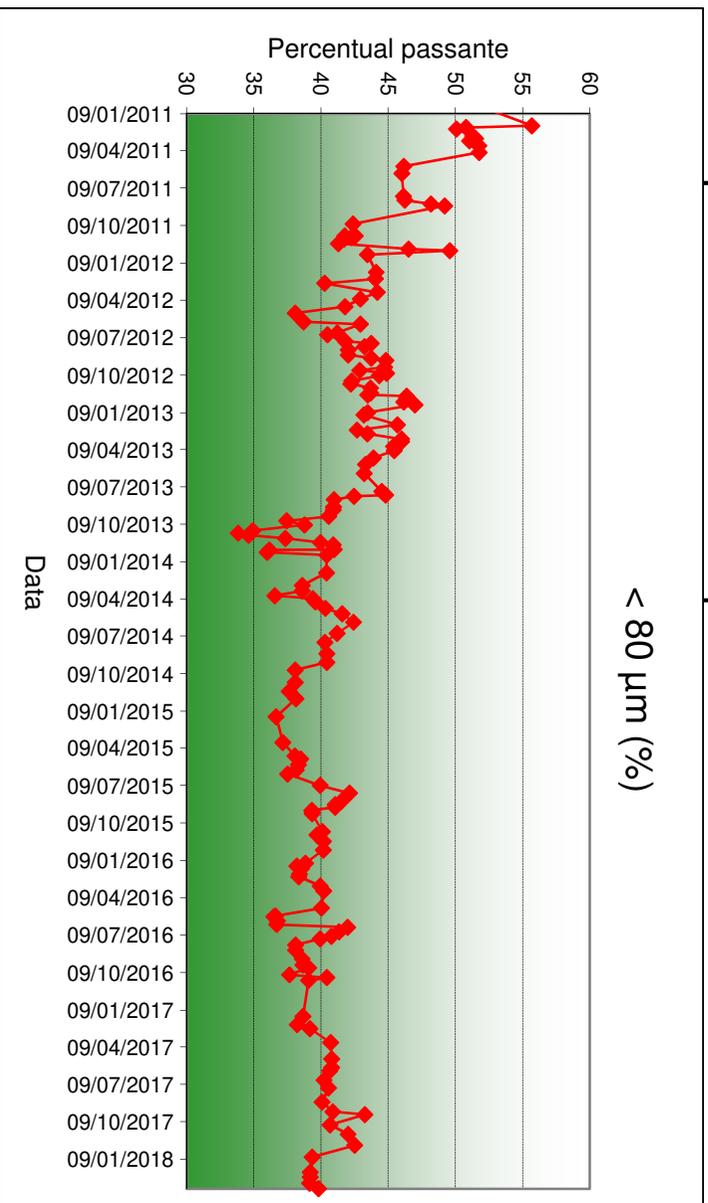
Fonte: PETROBRAS, 2018.

Gráfico 2 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 105 µm.



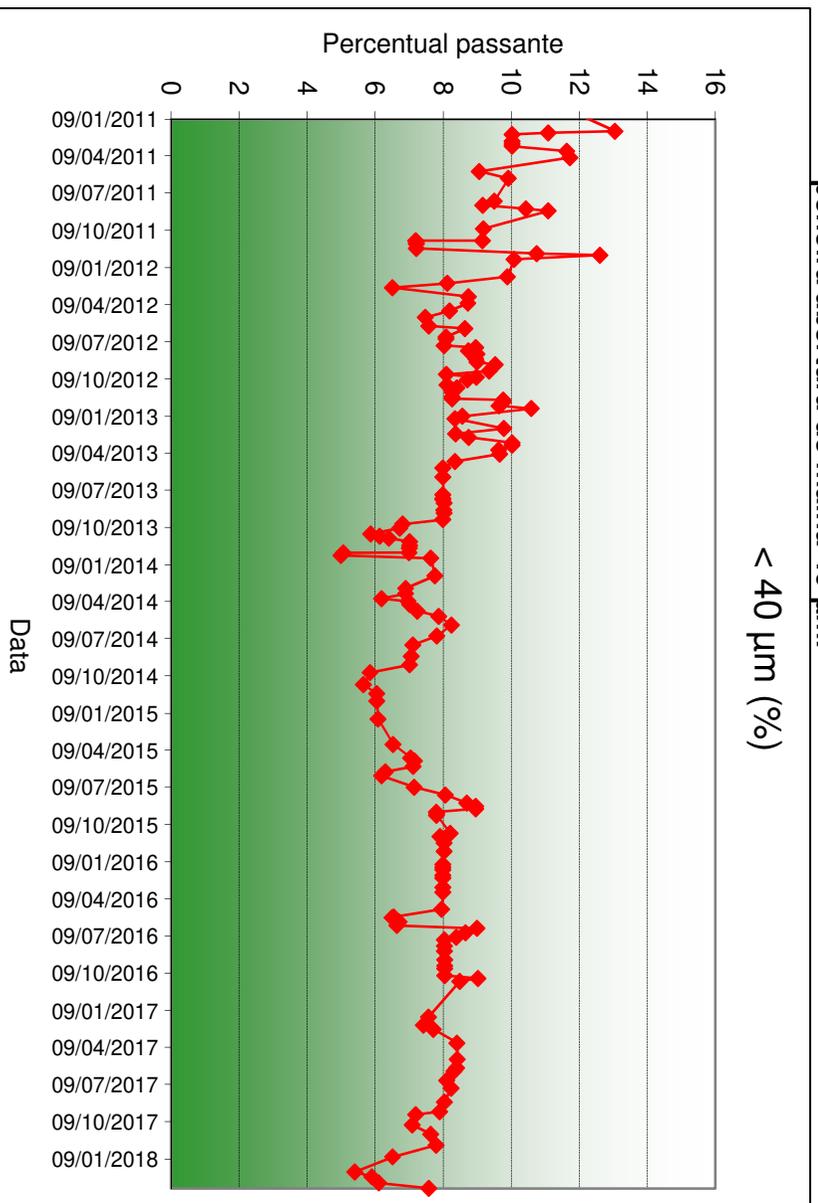
Fonte: PETROBRAS, 2018.

Gráfico 3 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 80 μm .



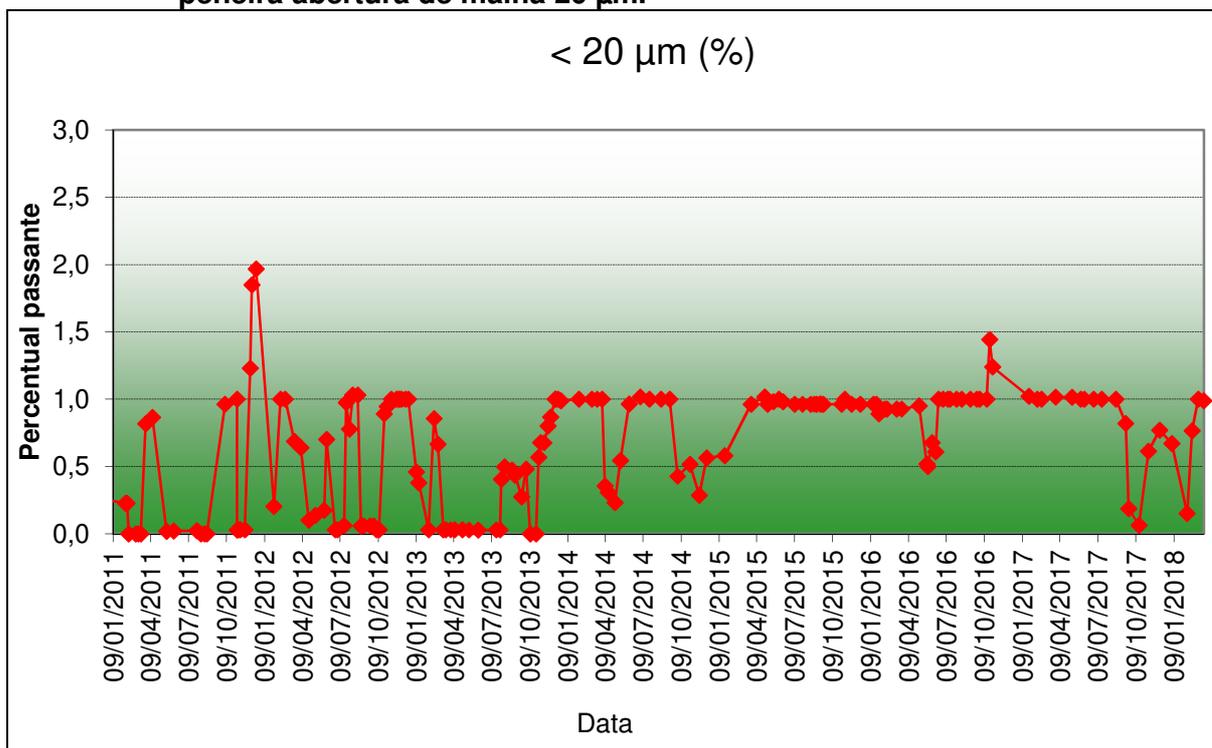
Fonte: PETROBRAS, 2018.

Gráfico 4 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 40 μm .



Fonte: PETROBRAS, 2018.

Gráfico 5 - Resultado do percentual de amostra catalisador virgem passante pela peneira abertura de malha 20 μm .



Fonte: PETROBRAS, 2018.

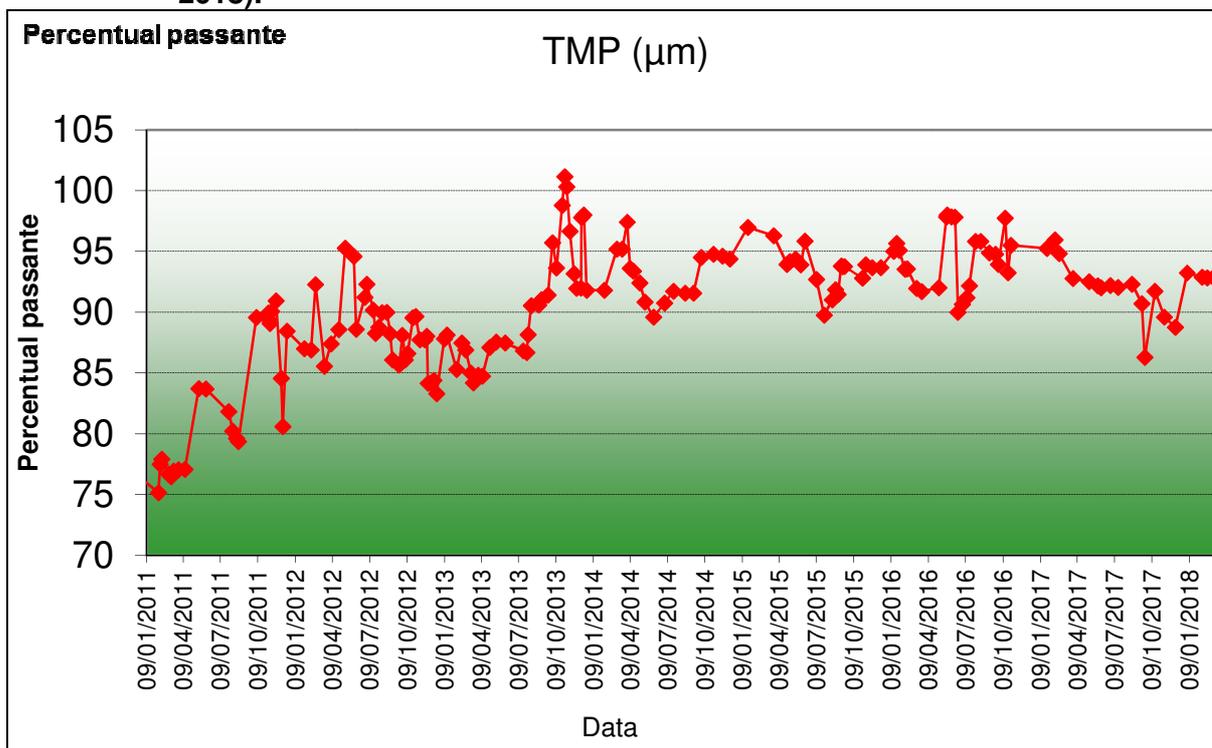
Os resultados sintetizados para o catalisador virgem são apresentados na **Tabela 14**:

Tabela 14 - Síntese perfil granulométrico catalisador virgem (2011-2018).

Abertura de malha da peneira (μm)	Percentual médio de amostra passante	Faixa de percentual de amostra passante
149	82	76 – 95
105	61	52 – 78
80	42	34 - 56
40	8	5 – 13
20	1	0 – 2

O tamanho médio de partícula do catalisador virgem variou no período avaliado entre 75 μm e 101 μm e teve um valor médio de 90 μm . Seu perfil de resultado é mostrado no **Gráfico 6**:

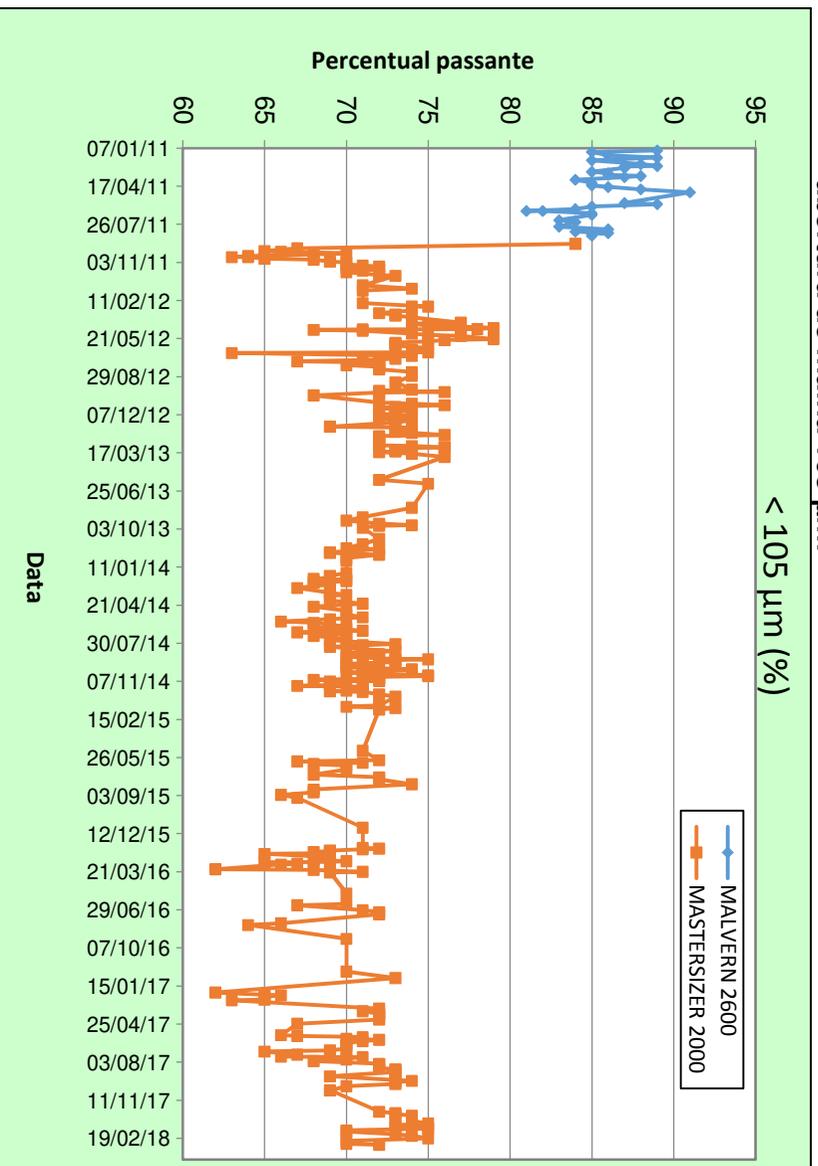
Gráfico 6 - Variação do Tamanho Médio de Partículas do catalisador virgem (2011-2018).



Fonte: PETROBRAS, 2018.

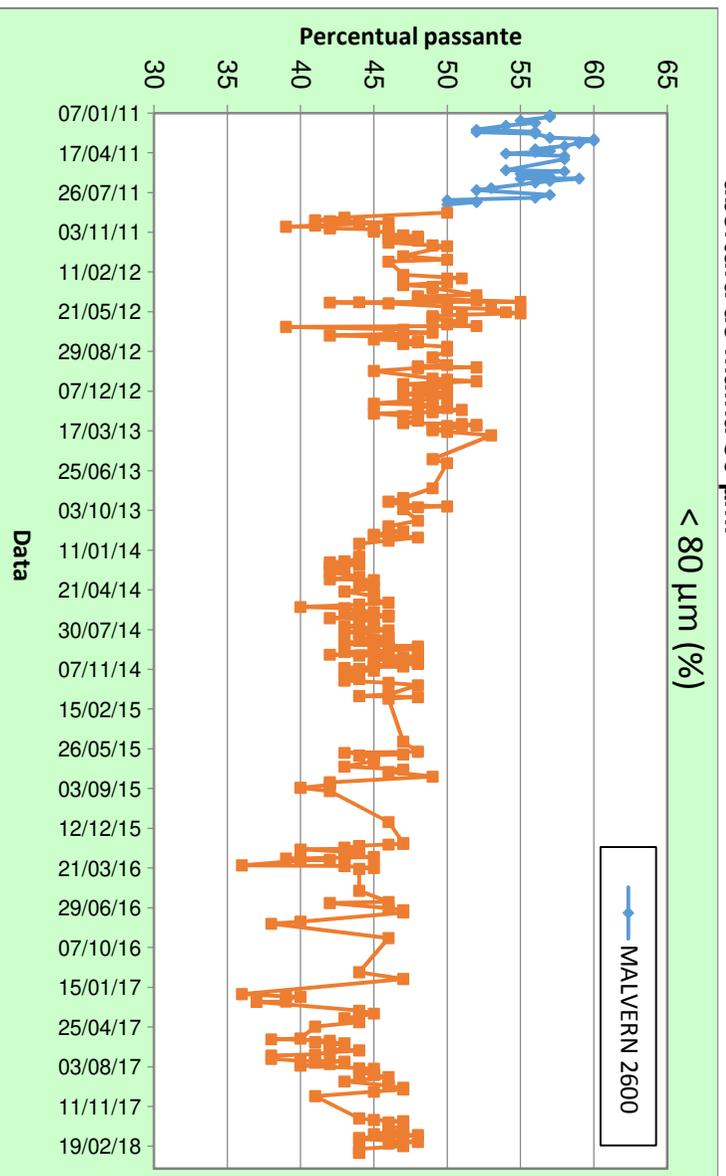
Os resultados para o catalisador exaurido submetido a série de peneiras com abertura de malha 105 μm , 80 μm , 60 μm , 40 μm e 20 μm são apresentados, respectivamente nos **Gráficos 7 a 10**. Por volta de julho de 2011, houve alteração do produto comercial utilizado, sendo esta situação representada pela mudança da cor da linha de cada gráfico:

Gráfico 7 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 105 µm.



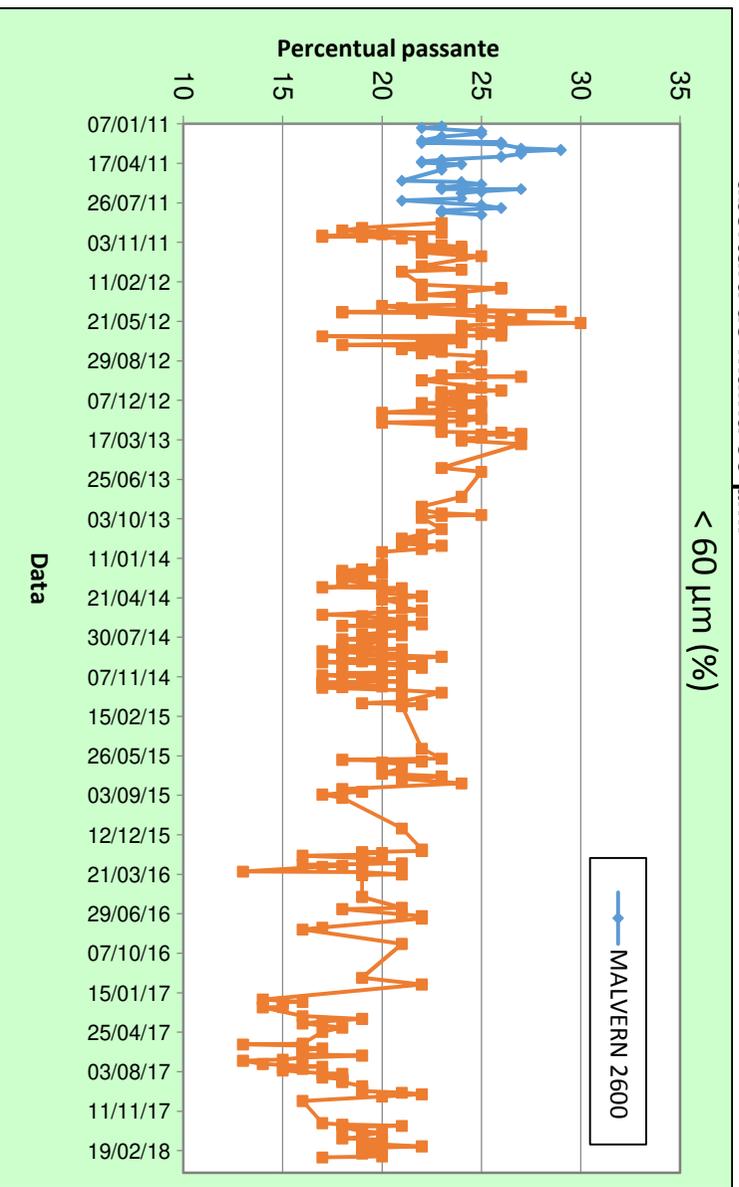
Fonte: PETROBRAS, 2018.

Gráfico 8 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 80 µm.



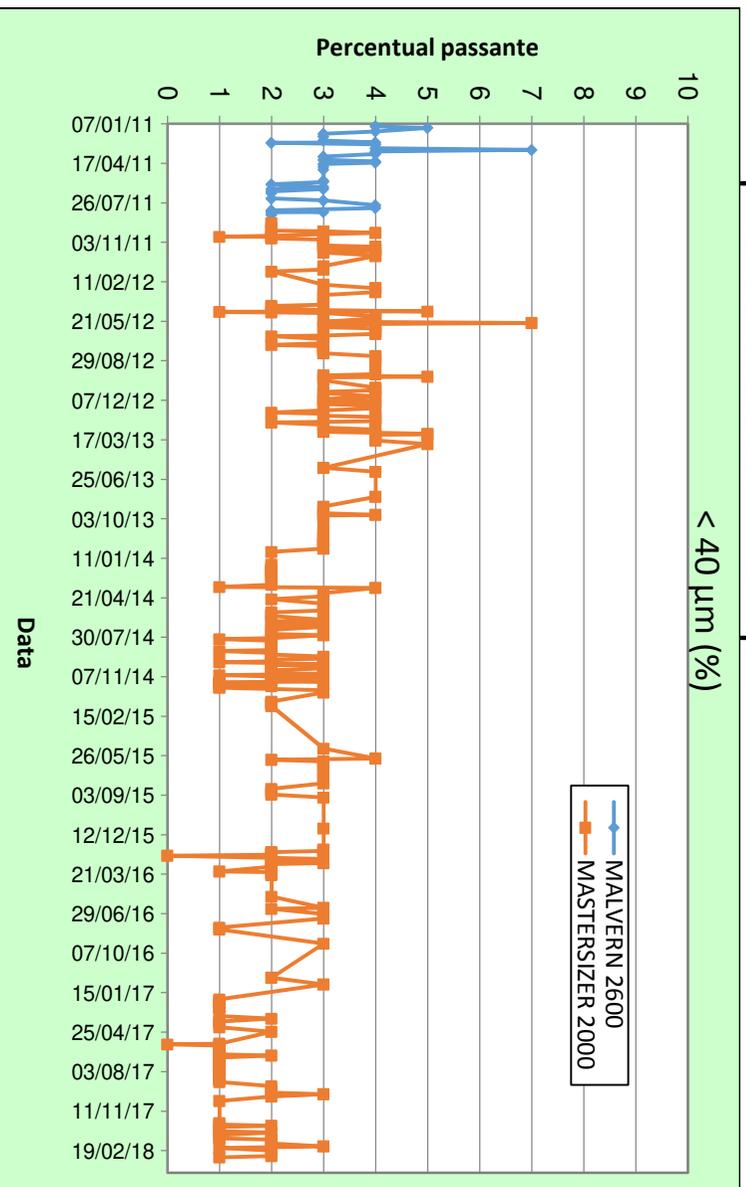
Fonte: PETROBRAS, 2018.

Gráfico 9 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 60 µm.



Fonte: PETROBRAS, 2018.

Gráfico 10 - Resultado percentual amostra catalisador exaurido passante pela peneira abertura de malha 40 µm.



Fonte: PETROBRAS, 2018.

Todos os resultados para a porção menor que 20 μ m foram iguais a zero.

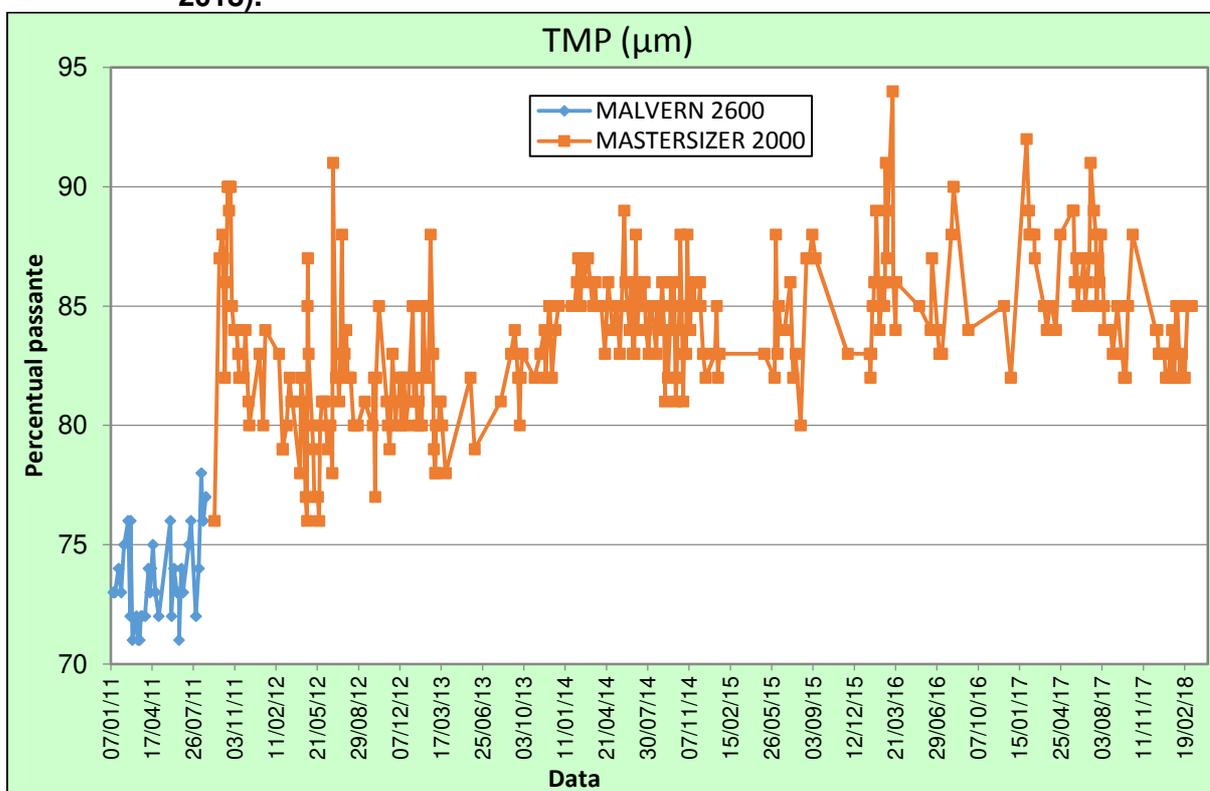
Os resultados sintetizados para o catalisador exaurido são apresentados na **Tabela 15**:

Tabela 15 - Síntese perfil granulométrico catalisador exaurido (2011-2018).

Abertura de malha da peneira (μ m)	Percentual médio de amostra passante	Faixa de percentual de amostra passante
105	73	62 – 91
80	47	36 – 60
60	21	13 – 30
40	3	0 – 7
20	0	0 – 0

O tamanho médio de partícula do catalisador exaurido variou no período avaliado entre 71 μ m e 94 μ m e teve um valor médio de 83 μ m. Seu perfil de resultado é mostrado no **Gráfico 11**:

Gráfico 11 - Variação do Tamanho Médio de Partículas do catalisador exaurido (2011-2018).



Fonte: PETROBRAS, 2018.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados dos ensaios realizados com as amostras de catalisador exaurido, segundo a metodologia descrita e realizada discussão sobre eles.

4.1 Resultados

4.1.1 Granulometria do catalisador exaurido de FCC

O resultado do ensaio realizado de acordo com Boletim IAC 106/Embrapa - 2ª. Ed -2011 apresentou o perfil granulométrico da **Tabela 16**:

Tabela 16 - Perfil granulométrico do catalisador exaurido utilizado nos experimentos.

Peneira	2.000 µm	1.000 µm	500 µm	250 µm	125 µm	55 µm
% passante	100	100	100	99	92	18

4.1.2 Cinética do processo de adsorção

Os resultados para determinação da cinética de adsorção com a finalidade de determinar o tempo de equilíbrio utilizando 10,0g (+/- 0,001g) de adsorvente em 250 mL de amostra em triplicata de efluente sintético são apresentados na **Tabela 17**:

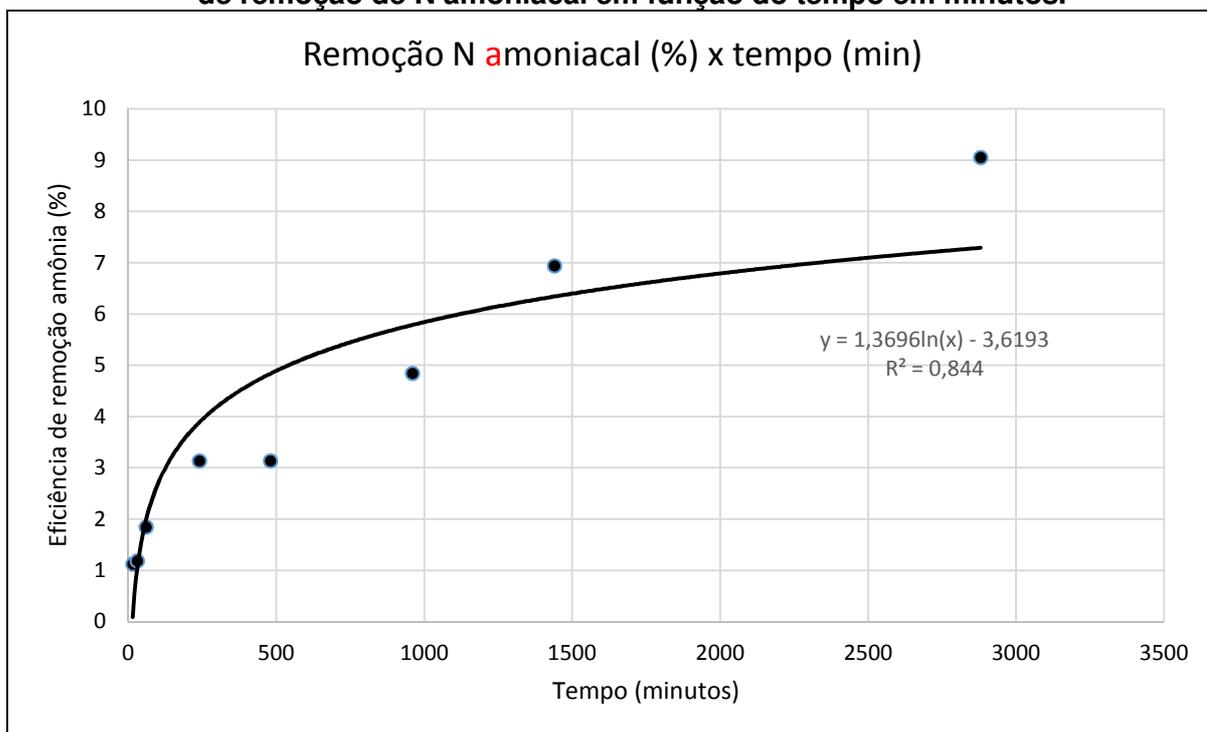
Tabela 17 - Resultados dos ensaios para determinação da cinética de adsorção.

Tempo (min.)	Conc. Final mg N-NH ₃ /L	Eficiência* (%)	q _t (mg _{adsorvato} /g _{adsorvente})
15	257,48	1,12	0,72
30	257,32	1,18	0,76
60	255,65	1,84	1,18
240	252,46	3,13	1,98
480	252,45	3,14	1,99
960	248,34	4,84	3,01
1440	243,47	6,94	4,22
2880	238,76	9,05	5,40

*Concentração inicial média do efluente sintético– 260,37 mg N-NH₃/L.

O **Gráfico 12**, obtido a partir dos dados da **Tabela 17** e utilizando ferramenta do programa Excel[®], mostra a variação de eficiência de remoção (%) em função do tempo de teste (min):

Gráfico 12 - Resultados do ensaio de cinética de adsorção em termos de percentual de remoção de N amoniacal em função do tempo em minutos.



A partir dos resultados obtidos neste experimento, adotou-se o tempo de 20 horas ou 1.200 minutos para realização dos experimentos de construção da Isoterma de Adsorção.

4.1.3 Análise de outros parâmetros potencialmente presentes no catalisador

A **Tabela 18** apresenta a síntese dos resultados:

Tabela 18 - Concentração dos parâmetros selecionados ao final de cada ensaio do estudo de cinética de adsorção.

Tempo (min.)	Concentração final na solução em equilíbrio (mg/L)					
	Arsênio	Bário	Cadmio	Chumbo	Cromo	Fluoreto
0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
15	< 0,1	0,14	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
30	< 0,1	0,13	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
60	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
240	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
480	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
960	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
1440	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1
2880	< 0,1	0,11	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1

O parâmetro pH também foi monitorado nesta etapa e seus resultados estão sintetizados na **Tabela 19**:

Tabela 19 - Resultados de pH antes e após cada tempo de avaliação do processo de determinação da cinética de adsorção para cada triplicata Tn.

Tempo (min)	pH antes do teste ¹⁴				pH após o teste			
	T1	T2	T3	Média	T1	T2	T3	Média
0	6,60	6,54	6,60	6,58±0,028	NA	NA	NA	NA
15	6,64	6,65	6,53	6,61±0,054	4,44	4,43	4,45	4,44±0,008
30	6,58	6,54	6,64	6,59±0,042	4,44	4,53	4,52	4,50±0,040
60	6,64	6,58	6,59	6,60±0,026	4,60	4,54	4,55	4,56±0,026
240	6,66	6,52	6,64	6,61±0,062	4,60	4,66	4,64	4,63±0,025
480	6,56	6,54	6,61	6,57±0,029	4,87	4,85	4,93	4,88±0,034
960	6,63	6,62	6,59	6,61±0,017	4,88	4,90	4,91	4,90±0,013
1440	6,56	6,60	6,63	6,60±0,039	4,91	4,92	4,90	4,91±0,008
2880	6,52	6,68	6,66	6,62±0,071	4,89	4,93	4,95	4,92±0,025

¹⁴ Ajuste do pH original da solução (entre 5,5 e 5,7) utilizando solução de NaOH a 0,1N.

4.1.4 Isoterma de adsorção

Os resultados dos ensaios para construção da isoterma de adsorção a partir da variação de massa de adsorvente (catalisador exaurido), mantidos o tempo de contato (1.200 minutos ou 20 horas) e concentração inicial média de nitrogênio amoniacal ($ci_{m\acute{e}dia} = 255,49 \text{ mg/L}^{15}$) da solução preparada para o teste são apresentados na **Tabela 20**:

Tabela 20 - Resultados dos ensaios e dados para construção da Isoterma de Adsorção.

Amostra	Ce (mg N-NH ₃ /L)	Ce _{méd}	m(g)	m _{méd} (g)
M1(a)	245,45	246,06±0,570	0,5009	0,5006±2,2x10 ⁻⁴
M1(b)	245,90		0,5007	
M1(c)	246,82		0,5004	
M2(a)	244,43	245,57±0,979	1,0025	1,0035±0,001
M2(b)	246,82		1,0035	
M2(c)	245,45		1,0047	
M3(a)	243,62	244,99±1,346	2,0029	2,0021±0,001
M3(b)	244,53		2,0016	
M3(c)	246,82		2,0017	
M4(a)	243,16	243,17±0,376	5,0028	5,0025±2,9x10 ⁻⁴
M4(b)	243,63		5,0021	
M4(c)	242,71		5,0025	
M5(a)	242,71	242,40±1,139	10,0051	10,0046±0,001
M5(b)	240,88		10,0032	
M5(c)	243,62		10,0055	

As letras (a), (b) e (c) referem-se as triplicatas utilizadas nos experimentos.
 Ce – concentração de equilíbrio de nitrogênio amoniacal após os testes.
 m – massa de adsorvente (catalisador exaurido).

¹⁵ci_A=254,12 mg N-NH₃/L; ci_B=255,49 mg N-NH₃/L; ci_C=256,86 mg N-NH₃/L

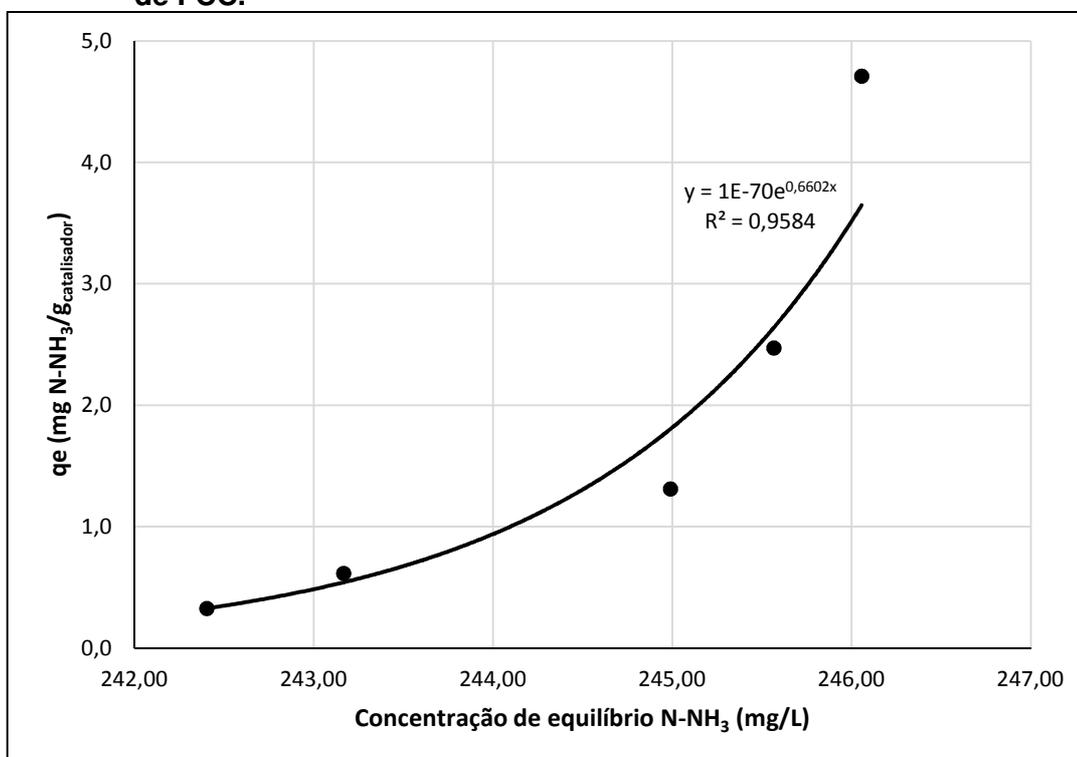
A partir destes resultados e utilizando a equação 8, foram obtidos, para cada concentração de adsorvente utilizada, valores de q_e , expressos em mg de N-NH₃ absorvida por grama de adsorvente, conforme **Tabela 21**:

Tabela 21 - Valores de q_e em função da massa de catalisador exaurido.

	q_e (mg N-NH ₃ /g _{catalisador})
M1	4,711
M2	2,472
M3	1,311
M4	0,616
M5	0,327

E a partir de cada par C_e (abscissas) e q_e (ordenadas), utilizando ferramenta do programa Excel[®], foi construída a respectiva Isoterma de Adsorção, representada no **Gráfico 13**:

Gráfico 13 - Isoterma de Adsorção de Nitrogênio Amoniacal em catalisador exaurido de FCC.



4.1.5 Demais parâmetros avaliados no estudo da Isoterma de Adsorção

Os parâmetros analisados nesta etapa do trabalho obtiveram os resultados constantes na **Tabela 22**:

Tabela 22 - Resultados dos parâmetros analisados – Isoterma de Adsorção.

Identificação da amostra	Sulfato (mg/L)	Sódio (mg/L)	Alumínio (mg/L)	Condutividade Elétrica ¹⁶ (µS/cm)	pH ¹⁷
M1(a)	5,00	4,8	< 0,1	2.337	6,00
M1(b)	4,70	-	-	2.342	6,05
M1(c)	4,80	-	-	2.340	5,98
M2(a)	5,40	5,6	< 0,1	2.292	5,71
M2(b)	5,70	-	-	2.296	5,74
M2(c)	5,20	-	-	2.298	5,73
M3(a)	6,00	8,4	< 0,1	2.280	5,55
M3(b)	5,40	-	-	2.285	5,57
M3(c)	5,90	-	-	2.283	5,57
M4(a)	8,70	17,0	< 0,1	2.280	5,37
M4(b)	8,00	-	-	2.275	5,38
M4(c)	8,65	-	-	2.277	5,40
M5(a)	9,00	32,0	< 0,1	2.240	5,23
M5(b)	10,80	-	-	2.247	5,24
M5(c)	10,80	-	-	2.244	5,26

4.1.6 Análise da qualidade da água de lavagem:

Os resultados parâmetros analisados e medições realizadas na água de cada uma das três lavagens do catalisador exaurido são apresentados na **Tabela 23**:

¹⁶ Valor médio no efluente sintético antes do teste: 2.840 µS/cm

¹⁷ Valor médio no efluente sintético antes do teste: 6,60

Tabela 23 - Qualidade da água utilizada na tríplex lavagem do catalisador exaurido.

Água lavagem	N-NH ₃ (mg/L)	Cloro (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Alumínio (mg/L)	Sódio (mg/L)	Condutividade Elétrica (µS/cm)	Turbidez (NTU)	pH
1 ^a	0,30	24,84	22,80	0,52	10,0	55,30	39,20	6,47
2 ^a	0,20	11,66	2,80	0,45	3,2	20,53	14,26	6,96
3 ^a	0,03	6,41	1,00	0,28	2,4	12,75	4,90	7,00

4.2 Discussão

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nos experimentos, confrontando com os estudos da literatura técnica e base de dados históricos disponíveis.

4.2.1 Perfil granulométrico da amostra de catalisador exaurido utilizada nos experimentos

A avaliação dos dados históricos de perfil granulométrico do catalisador indica que há tendência de elevação do percentual de faixas de menores diâmetros de partículas em relação ao produto virgem e por consequência uma redução de seu tamanho médio após sua utilização, no presente estudo de 90 µm para 83µm. Este fato é decorrente provavelmente das condições de trabalho extremas de temperatura e pressão a que o processo de craqueamento catalítico fluido é submetido.

O resultado da análise granulométrica realizada em amostra de catalisador exaurido utilizado nos experimentos deste trabalho foi consistente com o histórico do perfil granulométrico disponível e dentro da faixa de trabalho considerada satisfatória, de acordo com a literatura técnica consultada.

4.2.2 Cinética do processo de adsorção

A realização do experimento de cinética de adsorção permitiu avaliar a dinâmica (velocidade) de remoção do nitrogênio amoniacal da solução. O resultado, a despeito da eficiência do experimento) corroborou com os dados de literatura, mostrando que o gráfico 'eficiência x tempo' do processo possui seu ponto de estabilização na ordem de grandeza de horas, sendo no presente estudo adotado como de vinte horas.

4.2.3 Análise dos resultados dos parâmetros potencialmente presentes no catalisador

Os dados analisados entre 2011 e 2018 para dezoito laudos de caracterização do catalisador como resíduo, em termos de extrato lixiviado, mostraram que a grande maioria dos 45 parâmetros monitorados apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação do método analítico utilizado. No entanto, para seis parâmetros (arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo e fluoretos), ocorreram valores que puderam ser mensurados, sendo no caso do arsênio, obtido um valor acima do limite de lançamento de efluentes preconizado pela Resolução CONAMA 430/2011. O monitoramento destes parâmetros nas amostras utilizados nos diversos tempos de ensaio na construção da curva de cinética de adsorção mostrou que os mesmos não seriam críticos em relação ao enquadramento legal de lançamento de efluentes.

A análise dos dados históricos e dos ensaios realizados no experimento sugere a possibilidade de ocorrência de um resultado suspeito para o parâmetro Arsênio, que pode ser decorrente de interferência na cadeia de custódia e análise da amostra coletada que levou ao resultado anômalo ("outlier") ou característica específica da carga da unidade de processo durante a campanha do inventário do qual foi obtida a amostra que provocou sua "contaminação" com arsênio.

O monitoramento do pH nesta etapa permitiu verificar que, mesmo para tempos de contato reduzido, na ordem de minutos ocorreu queda significativa em seu valor, da média de 6,5 antes do teste para um valor médio de 4,7, considerando todos os tempos de testagem. Esta queda de pH está possivelmente associada a

compostos presentes no catalisador que migraram para a solução, como por exemplo o sulfato.

O valor de pH final esta etapa de testes está fora da faixa aceitável para lançamento de efluentes indicando, independente de sua eficiência como material adsorvente, limitação da adoção deste material em uma etapa final de tratamento sem um condicionamento prévio para eliminação do problema.

Além disso, conforme verificado na literatura técnica estudada, a queda do pH o retirou da faixa indicada para ocorrer o processo de adsorção, entre 6,0 e 9,0.

Em função destas observações, optou-se pela lavagem prévia do catalisador exaurido antes da etapa subsequente do estudo, a construção da Isoterma de Adsorção, simulando uma providência a ser tomada, em uma hipotética utilização em escala industrial do material como adsorvente.

4.2.4 Isoterma de adsorção

O gráfico da isoterma de adsorção obtido a partir dos experimentos mostrou, mesmo após correção prévia de pH da solução sintética e tríplice lavagem das amostras de catalisador exaurido utilizadas nos testes, perfil desfavorável ao processo de adsorção, ou seja, revelou que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ou uma alta dosagem de adsorvente.

No presente estudo, o melhor resultado obtido foi de $4,71 \text{ mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$. Este valor é muito inferior aos melhores resultados reportados pela literatura técnica para os estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita (entre 2,0 e 40,0 mg/g). Considerando as condições de dosagem e proporção adsorvente e adsorvato no efluente para este melhor desempenho, significa em uma situação hipotética que para ajustar a qualidade de um efluente industrial (reduzir) em $10 \text{ mg N-NH}_3/\text{L}$ e vazão de $1.000 \text{ m}^3/\text{h}$, seriam necessárias pouco mais de duas toneladas de catalisador por hora. Para efeitos de comparação, a unidade industrial de onde foi obtida a amostra de catalisador exaurido, que possui vazão de efluentes hídricos nesta ordem de grandeza, gera entre 4,3 e 4,5 toneladas de catalisador exaurido por dia. Já para uma situação na qual houvesse necessidade de redução da ordem de 5

mg N-NH₃/L em efluente com vazão de 50 m³/h esta quantidade necessária de catalisador seria em torno de 53 kg/h.

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas na adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção). Desta forma, são vários os fatores que influenciam o processo de adsorção: área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Considerando as manipulações realizadas na amostra (ajuste de pH) e no catalisador exaurido (avaliação granulométrica e tríplice lavagem), além do controle de temperatura, sugere-se que o fator principal para o resultado desfavorável no perfil da isoterma de adsorção esteja associado às características texturais do adsorvente. As condições de operação da unidade de craqueamento catalítico fluido podem ter afetado a propriedade adsorvente da zeólita contida no catalisador exaurido. A fluidização da mistura catalisador/carga no “riser” da unidade de FCC configura condição extrema de energia cinética que tem a capacidade de comprometer a estrutura de microporos do catalisador, em função deste esforço mecânico. Ao mesmo tempo, ainda que haja o processo de regeneração, ocorre a impregnação de coque nas cavidades do catalisador, causando efeito de “fouling”, ou seja, obstrução de seus poros, impedindo o acesso do íon a ser adsorvido.

Com relação ao ajuste da isoterma de adsorção do N-NH₄⁺ do efluente sintético pelo catalisador exaurido, o modelo de Langmuir e o de Freundlich apresentaram resultados semelhantes e descreveram com limitações comportamento de equilíbrio de adsorção. Utilizando os dados experimentais em comparação com os resultados esperados por intermédio das equações 9 e 10 correspondentes de cada modelo, respectivamente, e utilizando a ferramenta Solver do Excel®, obteve-se os seguintes parâmetros:

a) Para o modelo de Langmuir:

$$q_{\max} = 5,9518$$

$$K_L = 0,0011$$

$$R^2 = 0,744$$

b) Para o modelo de Freundlich:

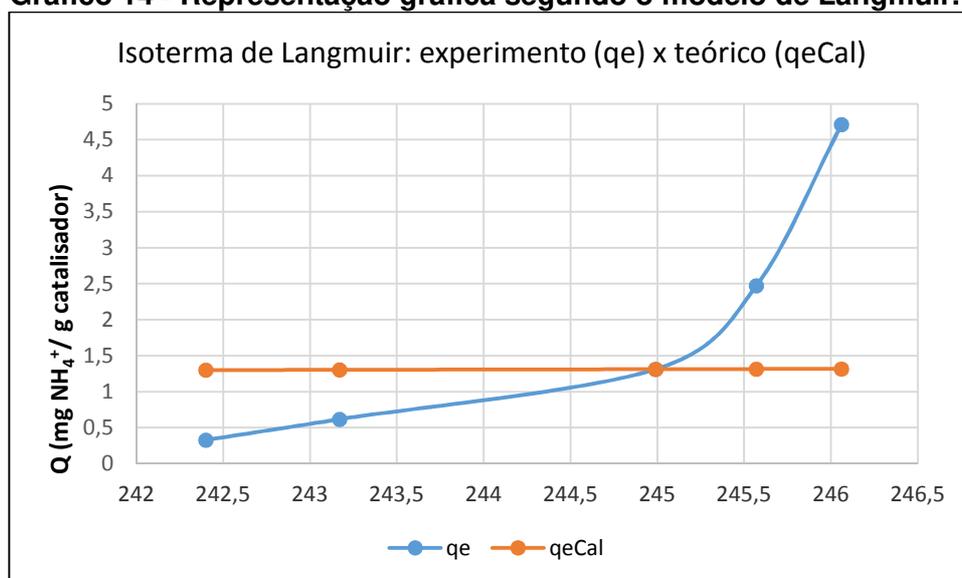
$$n = 2,6468$$

$$K_L = 0,1640$$

$$R^2 = 0,743$$

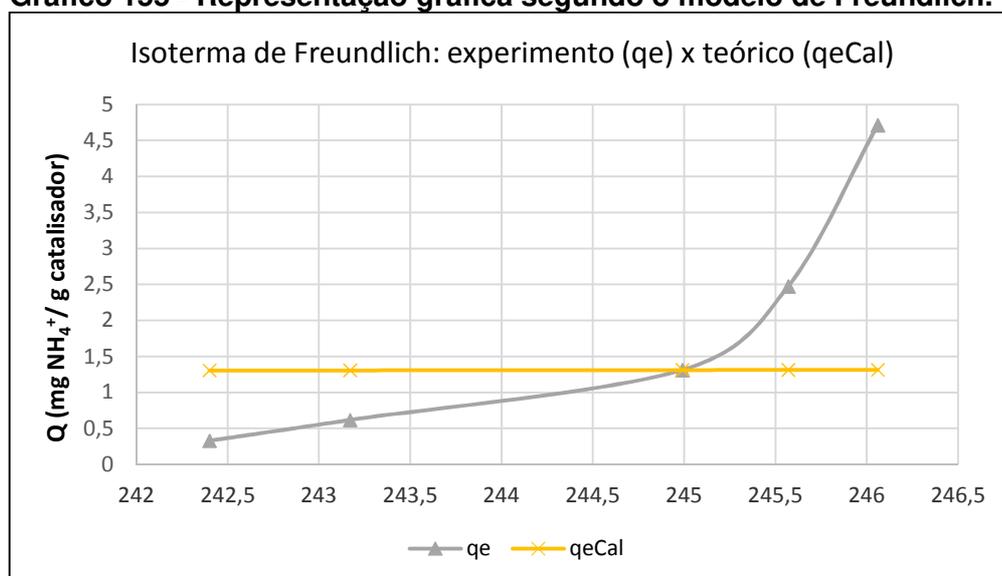
Graficamente, os modelos são representados nos **Gráficos 14** e **15**, respectivamente:

Gráfico 14 - Representação gráfica segundo o modelo de Langmuir.



Fonte: o autor.

Gráfico 155 - Representação gráfica segundo o modelo de Freundlich.



Fonte: o autor.

4.2.5 Análise da interferência da lavagem prévia do catalisador e parâmetros após os experimentos

Na avaliação dos ensaios realizados nas amostras de água coletadas após as três sucessivas lavagens realizadas no catalisador exaurido foi possível observar que este procedimento conferiu uma gradativa melhoria da condição do adsorvente.

O teor de nitrogênio amoniacal presente nas três lavagens não foi significativo.

Os parâmetros cloreto, sulfato e sódio sofreram redução de concentração entre a primeira e a terceira lavagem, de 74%, 96% e 76% respectivamente. Os parâmetros condutividade elétrica e turbidez também sofreram redução de seus valores, com resultados de 77% e 88%, respectivamente. Em relação ao pH, não houve alteração significativa, sugerindo que a queda de valor observada no processo de construção da curva de cinética de adsorção está associada a interação entre o efluente sintético e os compostos presentes no catalisador. Esta observação é corroborada pelos resultados obtidos nas análises realizadas nas amostras coletadas após os testes realizados, quando a variação de pH foi amenizada, sendo mais intensa nas amostras com maior dosagem de adsorvente.

Observa-se ainda que os valores de alguns parâmetros analisados nas amostras obtidas após os experimentos da construção da Isoterma de Adsorção sofreram nova elevação de concentração em relação aos resultados que já haviam sido observados após a terceira lavagem com água deionizada e que estas condições foram tão mais intensas quanto maior a dosagem de adsorvente aplicada na amostra. O teor de sulfato que atingira o valor de 1,0 mg SO_4^-/L após a terceira lavagem, passou a 4,8 mg SO_4^-/L com a aplicação de 0,5 g de adsorvente (catalisador exaurido) e 10,2 mg SO_4^-/L quando aplicado 10 g. O efeito foi mais acentuado quando se observam os resultados para o parâmetro sódio. Nas mesmas amostras mencionadas no exemplo do parâmetro sulfato, os resultados passaram de 1,0 mg/L para 4,8 mg/L e 32,0 mg/L, respectivamente. Estas observações sugerem que o processo de lavagem adotado não foi capaz de promover a total remoção dos parâmetros avaliados, seja em decorrência do tempo de contato ou que a posterior exposição ao efluente sintético tenha promovido novos mecanismos de migração dos elementos avaliados do adsorvente para a solução teste.

Foi possível observar nos laudos da série histórica estudada valores máximos bastante elevados para sulfato e sódio no extrato dos testes de solubilidade, 14.888,95 mg SO_4^-/L e 274,77 mg/L, respectivamente. Considerando que o petróleo brasileiro é proveniente em sua grande maioria de campos marítimos, estes valores extremos poderiam estar associados a problemas operacionais nas etapas de refino de petróleo anteriores ao craqueamento catalítico fluido, em especial, na dessalgação do petróleo.

Em relação ao padrão de lançamento de efluentes hídricos previstos na Resolução CONAMA 430/2011, mesmo com estes valores extremos para sulfato e sódio não haveria, a princípio, ultrapassagens aos limites legais, uma vez que estes dois parâmetros não possuem limite legal aplicável. No entanto, o mesmo instrumento legal prevê a possibilidade do órgão licenciador incluir, caso a caso, novos parâmetros em função de sua avaliação ambiental quanto aos eventuais impactos que possam ser causados. Além disso, a legislação preconiza ainda que os efluentes não poderão causar efeitos tóxicos ao corpo hídrico receptor. No presente caso, sob esta ótica, seria razoável admitir que este nível de concentração impusesse restrições ao aproveitamento deste resíduo com esta finalidade, em especial se o corpo receptor for classificado como de água doce.

A comparação dos resultados obtidos para eficiência remoção de nitrogênio amoniacal no experimento de Isoterma de Adsorção com 10 g de catalisador exaurido por 20 horas (C_{isoterma}) com o dado obtido pelo gráfico 12, onde a mesma dosagem de catalisador foi utilizado para diversos tempos de contato ($C_{\text{cinética}}$) apresentaram os seguintes resultados:

$$C_{\text{isoterma}} = 5,1\%$$

$$C_{\text{cinética}} = 6,0\%.$$

CONCLUSÃO

O levantamento bibliográfico permitiu compreender, por intermédio de seu ciclo biogeoquímico, a dinâmica do elemento nitrogênio no ambiente, a interferência antrópica neste ciclo e, em especial, as interações em relação a espécie nitrogênio amoniacal. Também foi abordada as propriedades do catalisador de craqueamento catalítico fluido, sua composição, função no processo de craqueamento e caracterização como resíduo do processo.

A revisão da literatura permitiu ainda analisar que existem iniciativas para aproveitamento deste resíduo, seja como matéria prima ou elemento adsorvente. Nesta etapa, também foi identificado nos estudos a viabilidade do uso da zeólita como adsorvente em efluentes para remoção de contaminantes, dentre eles, metais, corantes e o nitrogênio amoniacal.

Os experimentos de laboratório mostraram que:

- A cinética de adsorção de nitrogênio amoniacal em mistura de catalisador exaurido de FCC e solução sintética é estabilizada na ordem de horas, ocorrendo no presente caso seu ponto de estabilização em torno de vinte horas.

- A isoterma de adsorção construída apresentou perfil desfavorável. O melhor resultado obtido foi de $4,71 \text{ mg}_{\text{adsorvato}}/\text{g}_{\text{adsorvente}}$, inferior aos melhores resultados reportados pela literatura técnica para os estudos de adsorção de nitrogênio amoniacal em zeólita (até $40,0 \text{ mg/g}$), ainda que considerando que o catalisador exaurido de FCC possui apenas um terço de zeólita em sua composição. Isto demonstra que a massa de adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é baixa, mesmo para uma alta concentração de equilíbrio do adsorvato na fase líquida ou uma alta dosagem de adsorvente. Os modelos de Langmuir e de Freundlich tiveram resultados semelhantes e apresentaram limitações para demonstrar o comportamento de equilíbrio no presente caso. Os parâmetros obtidos foram:

c) Para o modelo de Langmuir:

$$q_{\text{max}} = 5,9518$$

$$K_L = 0,0011$$

$$R^2 = 0,744$$

d) Para o modelo de Freundlich:

$$n = 2,6468$$

$$K_L = 0,1640$$

$$R^2 = 0,743$$

- Os contaminantes previamente identificados não apresentaram valores de concentração nas amostras após os testes e nas de água de lavagem que ultrapassassem os respectivos limites de lançamento. No entanto, as amostras sem lavagem prévia tiveram acentuada queda de pH, de valores entre 6,57 e 6,62 antes do teste de adsorção para valores entre 4,44 e 4,92 após o teste, indicando sob este aspecto a inviabilidade de utilização do resíduo sem condicionamento prévio.

- A lavagem prévia do catalisador não apresentou resultado prático para melhoria da eficiência do processo de adsorção, embora tenha reduzido o impacto na queda do pH em relação aos experimentos sem esta lavagem, de 6,60 antes do teste para valores entre 5,23 e 5,26 para a dosagem de 10 g de adsorvente.

Diante do exposto, o presente trabalho apresenta como resultado que há significativa limitação para utilização do catalisador exaurido de FCC como adsorvente principalmente pelos resultados da Isoterma de Adsorção, o que na prática representa necessidade de grande inventário de catalisador para atingir o objetivo de reduzir o teor de nitrogênio amoniacal em efluentes com elevada vazão e concentração, implicando ainda em limitações logísticas, de forma que o resíduo devesse ainda ser utilizado no próprio local de sua geração.

Futuros trabalhos de pesquisa podem realizar experimentos com catalisador virgem com a finalidade de comparar a eficiência de redução do teor de nitrogênio amoniacal em relação ao catalisador exaurido. Uma vez que o catalisador virgem apresente resultados promissores, a investigação poderá ser aprofundada com o estudo da estrutura de microporos do catalisador exaurido para verificar seu nível de integridade em relação a área superficial útil e eficiência da utilização, de processos por exemplo, para regeneração do catalisador exaurido.

REFERÊNCIAS

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – *NBR 10004/2004. Resíduos Sólidos – Classificação*, 2004, 71 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – *NBR 10005/2004. Procedimentos para obtenção de extratos lixiviados em resíduos sólidos*, 2004, 16 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – *NBR 10006/2004. Procedimentos para obtenção de extratos solubilizados em resíduos sólidos*, 2004, 3 p.

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas – *NBR 10007/2004. Amostragem de Resíduos Sólidos*, 2004, 21 p.

ALMEIDA, E.S.C.; FREIRE, M. G. M.; RABELO, S. K. L. *Avaliação dos efeitos da presença de bactérias redutoras de sulfato em linhas de produção de petróleo na Bacia de Campos*. Revista Perspectivas online <www.perspectivasonline.com.br>,v.3, n.10, 119-133, 2009.

AZEVEDO, S. M. F. O.: *Toxinas de Cianobactérias: Causas e consequências para a Saúde Pública*. Medicina On line - Revista Virtual de Medicina <http://letc.biof.ufrj.br/sites/default/files/1998%20Azevedo%20Toxinas.pdf>, V.1- N.3 - Ano I (Jul/Ago/Set de 1998) acessado em 09/11/2017.

BAIRD, C; CANN, M. *Química Ambiental*. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011. 844 p

BALOI, M.; MAGNOTTI, C.C.F.; STERZELECKI, F.C.; RODRIGUES, R.V.; CERQUEIRA, V.R.: *Acute toxicity of Ammonia in juvenile brazilian sardine (Sardinella Brasiliensis)*. Boletim do Instituto da Pesca, São Paulo, 43(1): 135 - 139, 2017

BARBOSA, A.L.S.: *Avaliação de um sistema de colunas de leito fixo utilizando xisto retornado e pó de casca de coco para remoção de Arsênio, Óleos e Graxas de um efluente real*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). 2011

BARRETO, L.V., BARROS, F.M.; BONOMO, P.; ROCHA, F.A.; AMORIM, J.S.: *Eutrofização em rios brasileiros*. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, v.9, n.16; p. 2.165-2.179, 2013.

BOMFIM, M.A.D.: *Estratégias nutricionais para redução das excreções de Nitrogênio e Fósforo nos sistemas de produção de peixes no Nordeste: sustentabilidade ambiental e aumento da produtividade*. Revista Científica de Produção Animal, v.15, n.2; p.122-140; 2013.

BRAGA, B., HESPANHOL, I., CONEJO, J.G.L., MIERZWA, J.C., BARROS, M.T.L., SPENCER, M., NUCCI, N., JULIANO, N., EIGER, S. *Introdução à Engenharia Ambiental – O desafio do desenvolvimento sustentável*. 2ª edição, Departamento de Engenharia Hidráulica e Sanitária, Escola Politécnica, USP, Pearson Prentice Hall, São Paulo, 2009, 318p

BRASIL (1997). *Lei nº 9.433*, de 8 de janeiro de 1997. Disponível em: https://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9433.htm(acessado em 17/07/2017)

BRASIL (2005). *Resolução CONAMA 357*, de 18 de março de 2005. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res05/res35705.pdf> (acessado em 17/07/2017)

BRASIL (2010). *Lei nº 12.305*, de 2 de agosto de 2010. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2007-2010/2010/lei/l12305.htm (acessado em 02/11/2017)

BRASIL (2011a). *Resolução CONAMA 430*, de 16 de maio de 2011. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/res/res11/res43011.pdf> (acessado em 17/07/2017)

BRASIL (2011b). *Portaria Ministério da Saúde 2914*, de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: http://www.comitepcj.sp.gov.br/download/Portaria_MS_2914-11.pdf (acessado em 17/07/2017)

BRUNO, V.R.M.: *Adsorção de cobre e chumbo em material particulado: efeito da matéria orgânica dissolvida*. Tese de Doutorado. UNICAMP. 2000.

CASAGRANDE, L.E.M.; FREITAS, B.O.; NASCIMENTO, M.F.: *Sistema combinado de flotação por ar dissolvido e filtração adsortiva em zeólita para tratamento de efluente de reator UASB*. Revista Eletrônica de Engenharia Civil. v.12, nº1, 1-11, junho de 2012.

COSTA, A.E.: *Adsorção e purificação de corantes naturais em sílica amorfa*. Dissertação de Mestrado. UFSC. 2005.

COSTA, D.D.; KEMPKA, A.P.; SKORONSKI, E.: *A contaminação de mananciais de abastecimento pelo Nitrato: o panorama do problema no Brasil, suas consequências e as soluções potenciais*. Revista Eletrônica do PRODEMA – Fortaleza, v.10, nº 2, 49-61, 2016.

DEMIR, A.; GÜNAY, A.; DEBIK, E.: *Ammonium removal from aqueous solution by ion-exchange using packed bed natural zeolite*. Water SA. v. 28, nº 3, 329-335, jul. 2002.

DOMINGUINI, L.; MENEGARO, D.A.; MIGUEL T. F.; DAL BÓ, M.: *Utilização de resíduos de materiais cerâmicos na adsorção de corante azul de metileno*. Cerâmica, 60, 218-222, 2014.

EMBRAPA - EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA. *Fixação biológica de Nitrogênio*. Disponível em: <https://www.embrapa.br/tema-fixacao-biologica-de-nitrogenio/perguntas-e-respostas>. Acesso em 18 de janeiro de 2018

FCC –FÁBRICA CARIOCA DE CATALISADORES. *Ficha de informações de segurança do catalisador de craqueamento catalítico fluido (data da última revisão – 15/01/2014)*. Disponível em <http://www.fccsa.com.br/>. Acesso em 17/07/2017

FÉRIS, L.A. *Aproveitamento de um subproduto do beneficiamento do carvão mineral na remoção de poluentes por sorção-flotação FAD*. Tese de Doutorado em Engenharia. Escola de Engenharia, UFRGS – PPGEM. Porto Alegre, 2001.

FUNDAÇÃO S.O.S. MATA ATLÂNTICA (2017). *Observando os Rios 2017: o retrato da qualidade da água nas bacias da Mata Atlântica*. Disponível em: https://www.sosma.org.br/wp-content/uploads/2017/03/SOSMA_Observando-os-Rios-2017_online.pdf (acessado em 03/11/2017)

GARDENHIRE, J.; GUTFELDT, M.: *Upstream H₂S scavenging impact on the wastewater treatment plant*. 82nd Annual Water Environment Federation Technical Exhibition and Conference – Orlando – USA, 10-14 out. 2009

GIORDANO, G.: *Tratamento de Efluentes Industriais*. Curso de Especialização de Engenharia Sanitária e Ambiental. Universidade do Estado do Rio de Janeiro. 2014. 130 p.

GIORDANO, G.; SURERUS, V.: *Efluentes Industriais, volume 1: estudo de tratabilidade*, 1 ed. Rio de Janeiro; Editora Publit, 2015.196 p.

INSTITUTO TRATA BRASIL: *Benefícios econômicos e sociais da expansão do saneamento no Brasil*. Disponível em <http://www.tratabrasil.org.br/datafiles/estudos/beneficios-ecosocio/relatorio-completo.pdf>, Acessado em 09/12/2017.

IZA. International Zeolite Association. Disponível em <http://www.iza-structure.org/DatabaseHistory.htm>, acessado em 07/11/2017.

IZIDORO, J. C.: *Estudos sobre a remoção de íons metálicos em água usando zeólitas sintetizadas a partir de cinzas de carvão*. Dissertação de Mestrado. IPEN.2008

JAFARPOUR, M.M.; FOOLAD, A.R.; MANSOURI, M.K.; NIKBAKHS Z.; SAEEDIZADE H.: *Ammonia removal from nitrogenous industrial wastewater using iranian natural zeolite of clinoptilolite type*. International Journal of Environmental, Chemical, Ecological, Geological and Geophysical Engineering. Vol:4, No:10, pp. 481-487, 2010

KEHL, C.C.P.L.; Trabalho de conclusão de curso: *A Remoção de Nitrogênio Amoniacal por adsorção em carvão ativado*. UFRGS, 2015.

KURODA, E. K.; ALBUQUERQUE JR, E. C.; DI BERNARDO, L.; TROFINO, J. C. *Caracterização e escolha do tipo de carvão ativado a ser empregado no tratamento de águas contendo microcistinas*. XXIII Congresso Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental, Campo Grande - MS, Set. 2005.

LARINI, L.: *Toxicologia*. 3. ed. Editora Manole Ltda, São Paulo. 1997. 301 p

LIMA, R.M.G.; WILDHAGEN, G.R.R.; CUNHA, J.W.S.D.; AFONSO, J.C.: *Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas Offshore por adsorção em clinoptilolita*. Revista Química Nova. Vol. 31, No. 5, 1237-1242, 2008.

LUZ, A. B.: *Propriedades e usos industriais das Zeólitas*. CETEM/CNPq, Rio de Janeiro, 1995. 35p.

McCABE, W.L.; SMITH, J.C.; HARRIOT, P.H. *Unit Operations of Chemical Engineering*. 7. ed. Nova York: Mcgraw-Hill, 2005. 1.140 p.

MACIEL, S.E.L.; *Avaliação da adsorção de manganês na zeólita sintética ZSM-5 antes e após a sua utilização como catalisador do craqueamento de petróleo*. Dissertação de Mestrado. UFOP. 2012.

MAGDALENA C.P.; FUNGARO D.A.; ALCÂNTARA R.R.; BERTOLINI T.C.R.: *Adsorção em coluna de leito fixo do corante ácido laranja 8 sobre zeólita modificada*

com surfactante. X Encontro Brasileiro sobre Adsorção, 27 a 30 de abril de 2014, Guarujá, SP – Brasil

MARTINS, C.R.; PEREIRA, P.F.P; LOPES, W.A; ANDRADE, J.B.: *Ciclos globais de Carbono, Nitrogênio e Enxofre: a importância da química na natureza*. Disponível em:

http://webeduc.mec.gov.br/portaldoprofessor/quimica/sbq/cadernos/05/quimica_da_atmosfera.pdf Acesso em 27/07/2017

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C.: *Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza. Imprensa Universitária, 2014. 256 p.

NAVAL, L. P.; COUTO, T. C. *Estudo da remoção de fósforo e amônia em efluentes provenientes de sistemas anaeróbios para o tratamento de águas residuárias – Fase piloto*. 1º Seminário de Iniciação Científica da UFT, Palmas, 2005.

NEVES, C. V.; NARDINO . P.; KERBER, K. C.; RIBEIRO, C.; BORBA, C. E.: *Estudo da Cinética e do equilíbrio de adsorção do corante azul reativo 5G utilizando escama de peixe como adsorvente*. XXXVII ENEMP – Congresso Brasileiro de Sistemas Particulados, São Carlos (SP), 2015.

PEDROSO, A.M.; *Utilização de resíduo catalítico de uma unidade de craqueamento petroquímico para fabricação de blocos cerâmicos*. Dissertação de Mestrado. UFPR. 2012

PERGHER, S.B.C.; CAOVIALLA, M.; DETONI, C.; MACHADO, N. R.C.F.: *Remoção de Cu^{2+} de soluções aquosas em zeólita NaX. Efeito da granulometria*. Revista Química Nova. Vol. 28, nº3, 397-401, 2005

PETROBRAS. *Processos de Refino*. Rio de Janeiro, 2010. 267 p. Apostila do curso de formação de engenheiros de processamento.

PETROBRAS. Rio de Janeiro, 2018. [Informação obtida através de mensagem eletrônica de Engenheiro de Processo, responsável pela Unidade de Craqueamento Fluido].

PRADO, U.S.; MARTINELLI, J.R.; SOUZA, J.A.S.; SILVA L.L.: *Utilização de refugo de catalisador usado nas unidades petroquímicas de craqueamento catalítico fluido (FCC) na composição das fritas cerâmicas*. 55º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 29 de maio a 01 de junho e 2011, Porto de Galinhas, PE – Brasil

POERSCH, L. H.; SANTOS, M.H.S.; FILHO K. M.; WASIELESKY JR, W.: *Efeito agudo do Nitrato sobre alevinos da tainha Mugil platanus (PISCES: MUGILIDAE)*. Boletim do Instituto da Pesca, São Paulo, 33(2): 247 - 252, 2007

QIU, L.; ZHANG, S.; WANG, G.; DU, M.: *Performances and nitrification properties of biological aerated filters with zeolite, ceramic particle and carbonate media*. Bioresource Technology, 101, 7245-7251, 2010.

RANZANI-PAIVA, M.J.T.; TAKEMOTO, R.M.; LIZAMA, M. de los A.P.: *Cuidados Básicos e Alternativas no Tratamento de Enfermidades de Peixes na Aqüicultura Brasileira (Eds) Capítulo 17 do Livro Sanidade de Organismos Aquáticos*. Maurício Laterça Martins. Editora Varela, p. 355 – 368, 2004.

RESENDE, N.G.A.M.; MONTE, M.B.M.; PAIVA, P.R.P.: *Rochas e Minerais Industriais – Capítulo 39, Zeólitas Naturais*, páginas 890-891, Segunda Edição 2008 – CETEM

RUTHVEN, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Process*. John Wiley & Sons, U.S.A., 1984

SARDÁ, L.G.: Trabalho de conclusão de curso. *A utilização da zeólita na remoção de nutrientes do efluente de dejetos suínos*. UFSC, 2006.

SILVA, A.R.; FONSECA, A.L.O.: *Eutrofização dos recursos hídricos como ferramenta para a compreensão das doenças de vinculação hídrica*. Geosul, Florianópolis, v. 31, n. 62, p 247-270, jul./ago. 2016

SOLTANI, R. D. C., SAFARI, M., REZAEI, A., GODINI, H. *Application of a Compound Containing Silica for Removing Ammonium in Aqueous Media*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 34(1), 105–111, 2015.

STACHIW, R.: Tese de Doutorado: *Modelagem e simulação do processo de adsorção de compostos orgânicos em xisto, catalisador exaurido de FCC e carvão ativado em pó*. UTFPR, 2008.

STEINER-FERREIRA, P. A.; SCHEER, A. P.; BRAGA, M. C. B.: *Estudo do equilíbrio da adsorção de Nitrogênio Amoniaco de lixiviado de aterro sanitário em zeólita*. 20º Congresso Brasileiro de Engenharia Química, 19 a 22 de outubro de 2014, Florianópolis, SC – Brasil

TEODORO, A.L.; LEÃO, V.A.: *Recuperação de aminas utilizadas na flotação de minério de ferro, utilizando-se zeólitas naturais*. Revista Escola de Minas. Vol. 57, nº3, Ouro Preto, Jul/Set. 2004.

U.S.EPA. *EPA/625/R-93/010: Manual Nitrogen Control*. Washington, D.C.: U.S.EPA, 1993.

VACLAVIK, F.D.; Trabalho de conclusão de curso: *Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais*. UFRGS, 2010.

VALT, R. B. G.; KAMINARI, N. M. S.; CORDEIRO, B.; PONTE, M. J. J. S.; PONTE, H. A.: *Caracterização de catalisador de craqueamento catalítico desativado e avaliação como material adsorvente*. 19º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECiMat, 21 a 25 de novembro de 2010, Campos do Jordão, SP, Brasil.

VON SPERLING, M.: *Princípios do Tratamento Biológico de águas Residuárias - Introdução à qualidade das águas e ao tratamento de esgotos*, 4 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2014.472 p.

VON SPERLING, M.: *Princípios do Tratamento Biológico de águas Residuárias - Lodos ativados*, 2 ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2005.428 p.

WANG, S.; PENG, Y.: *Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment*. Chemical Engineering Journal, 156, p. 11-24, 2010

WASEM, A.; BÔER, S.C.; SABEDOT, S.; CUNHA, A.C.B.: *Adsorção de nitrogênio amoniacal de efluentes industriais pela zeólita Na-P1 sintetizada a partir da cinza pesada de carvão mineral*. Matéria (Rio de Janeiro). Vol.20, nº1, Rio de Janeiro, Jan./Mar.2015.

WEBER, W.J.; SMITH, J.M.: *Simulation and design models for adsorptions processes*. Environ Sci Technol, v.21, n.11, 1040-1050, 1987

ZAMBON, G.A.: *Remoção de chumbo (Pb^{2+}) utilizando zeólita natural clinoptilita*. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). 2003

ZHANG, B., ZHANG, Z., & WANG, C., WU, D., HE, S., KONG, H. *Simultaneous removal of ammonium and phosphate by zeolite synthesized from coal fly ash as influenced by acid treatment*. Journal of Environmental Sciences, 19, 540–545, 2007.