

UTILIZAÇÃO DE COLUNAS DE LEITO FIXO COM ADSORVENTES NATURAIS PARA A REMOÇÃO DE AMÔNIA DE EFLUENTES DA SUINOCULTURA

USE OF FIXED-BED COLUMNS WITH NATURAL ADSORBENTS FOR THE REMOVAL OF AMMONIUM FROM SWINE EFFLUENT

Martha Mayumi Higarashi

Pesquisadora da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária- EMBRAPA. End: BR 153, Km 110 Vila Tamanduá. CEP: 89.700-000 Concórdia, SC. Fone: (49) 34410400 ramal: 514 Fax: (49) 34428559. e-mail: martha@cnpa.embrapa.br

RESUMO

O presente trabalho avaliou a eficiência de uma coluna de leito fixo preenchida com zeólita natural como uma opção de tratamento terciário para a remoção de amônia de efluentes suinícolas. Os experimentos foram conduzidos utilizando efluentes reais, previamente tratados em uma planta comercial através de processos biológicos e físico-químicos. Os resultados demonstraram que, nas condições experimentais avaliadas, a taxa de fluxo volumétrica de 4,7 L.h⁻¹ apresentou o melhor desempenho e a zeólita pode ser regenerada e reutilizada, embora ocorram perdas de 4-5% da sua capacidade de remoção a cada regeneração.

Palavras-chave: Coluna de leito fixo. Zeólita natural. Efluente suinícola. Modelagem.

ABSTRACT

This work evaluated the efficiency of fixed-bed column filled with natural zeolite, as a tertiary treatment option to remove ammonium from swine effluent. Experiments were carried out with real swine wastewater, previously treated in a commercial treatment plant by biological and physical-chemical processes. Results have shown that under these experimental conditions, volumetric flow rate of 4.7 L.h⁻¹ presented the better performance and zeolite can be regenerated and reused although after each regeneration, decreases of 4-5% on removal capacity were observed.

Keywords: Fixed-bed column. Natural zeolite. Piggery wastewater. Modeling.

1. INTRODUÇÃO

A intensificação da produção pecuária e a concentração dos rebanhos em unidades confinadas (*Confined Animal Feeding Operations - CAFO*) é uma tendência que vem se consolidando mundialmente. Da mesma forma, também emergem alguns problemas de ordem ambiental, associados a esse modelo de produção, a maioria desses relacionados direta ou indiretamente com o acúmulo de nutrientes nas regiões com alta densidade animal (HARTFIELD et al., 1998). A produção animal intensiva foi apontada pela Agência de Proteção Ambiental dos

Estados Unidos - USEPA, como uma das fontes difusas de aporte de nutrientes em águas superficiais, que tem recebido maior atenção por parte das comunidades científicas e da opinião pública, e mais recentemente, dos órgãos reguladores e de fiscalização (USEPA, 2004).

No Brasil, os efluentes suínícolas são usualmente armazenados em depósitos terrestres para uma estabilização parcial e utilizados como fontes de nutrientes e matéria orgânica em lavouras e pastagens. No entanto, o grande volume de efluente produzido em áreas de alta densidade animal, frequentemente favorece a disposição indiscriminada em detrimento a sua aplicação como adubo orgânico, a qual segue critérios técnicos específicos estabelecidos para diferentes solos e culturas (MAPA, 2008).

Na ausência de embasamento técnico para o uso dos efluentes, aumentam-se os riscos de sobredosagens, o que pode resultar no comprometimento da qualidade do solo, da água e do ar (BURTON, 2003). A amônia aportada nos rios, por exemplo, pode se converter a nitrato, o qual não é eliminado pelos processos convencionais de tratamento de água para abastecimento, constituindo-se em risco à saúde pública (KNOBELOCH et al., 2000; VAN DEN BRINK et al., 2008).

O desenvolvimento de tecnologias de tratamento avançadas para efluentes pecuários, portanto, é considerado um campo de investigação estratégico, pois contribuiria de forma significativa para o alcance da tão sonhada sustentabilidade das cadeias produtivas de animais (GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ et al., 2008).

Atualmente, já existem em operação plantas de tratamento compactas concebidas para efluentes com alta carga poluente, as quais apresentam alta eficiência na remoção biológica e físico-química da carga orgânica dos dejetos (VANOTTI et al., 2007). Os nutrientes, entretanto, permanecem sendo o gargalo para se atingir os padrões legais exigidos para o lançamento dos efluentes aos corpos hídricos (BRASIL, 2005).

Os filtros de adsorção são amplamente empregados no tratamento de águas de caldeiras e efluentes industriais, apresentando alta eficiência na remoção de nutrientes e metais pesados (COONEY, 1998). Os custos das resinas de troca iônica e dos polímeros, normalmente empregados para esse fim, entretanto, são considerados muito elevados para o tratamento de efluentes agropecuários (PERGHER et al., 2005).

Existem alguns minerais naturais, tais como zeólitas e argilas, que possuem alta capacidade de adsorção, constituindo-se em alternativas promissoras com menor custo. De acordo com a Associação Mineralógica Internacional – IMA, a zeólita é uma substância cristalina com estrutura caracterizada por uma rede tridimensional de tetraedros conectados, cuja configuração contém cavidades na forma de canais ou gaiolas, usualmente ocupadas por moléculas de água e cátions trocáveis, visto que estes não pertencerem à rede. Os canais são suficientemente largos para permitir a passagem de certos difundentes, conferindo, muitas vezes, especificidade para diversos íons (HAGGERLY et al., 1994). A zeólita do tipo clinoptilolita, por exemplo, apresenta alta afinidade com radical amônia, NH_4^+ .

Em trabalho anterior realizado em regime de batelada sob condições isotérmicas, foi demonstrado que a zeólita natural clinoptilolita-mordenite pode remover NH_4^+ tanto de efluentes sintéticos como de efluentes suínícolas pré-tratados. A adsorção, nesse caso, segue uma cinética de pseudo-segunda ordem e as isotermas são bem descritas pelos modelos de Langmuir e Freundlich (HIGARASHI et al., 2008).

Os objetivos deste trabalho foram: estudar o efeito da taxa de fluxo volumétrico na adsorção de amônia pela zeólita natural em coluna de leito fixo; avaliar um processo de regeneração da zeólita em batelada; avaliar o potencial dos filtros de adsorção no tratamento terciário de amônia em efluentes suínícolas e verificar a aplicabilidade das equações lineares e não lineares de Thomas para modelar a adsorção de amônia de efluentes suínícolas em coluna de leito fixo com zeólitas.

2. MATERIAL E MÉTODO

2.1. Reagentes e amostras de efluentes

Os ensaios para avaliar a influência das taxas de fluxo volumétrico e da regeneração do adsorvente foram realizados com efluentes sintéticos, preparados pela dissolução de NH_4Cl grau analítico em água deionizada 100 mg.L^{-1} . O pH foi ajustado a 7,0 com tampão acetato (KITHOME et al., 1998).

Os experimentos com efluentes reais foram realizados com dejetos pré-tratados a fim de simular um tratamento terciário. As amostras foram coletadas na tubulação de descarga do reator biológico aeróbio da Estação Compacta de Tratamento de Dejetos de Suínos (ETDS) da Embrapa Suínos e Aves, Concórdia, SC ($27^\circ 14' 2'' \text{ S}$, $52^\circ 1' 40'' \text{ O}$), cuja configuração foi descrita em um trabalho anterior (HIGARASHI et al., 2008).

O adsorvente empregado nos filtros foi a zeólita natural clinoptilolita-mordenita 70-85% (Celta Brasil Ltda. São Paulo). Conforme informações do fornecedor, as características minerais do adsorvente são: tamanho de partícula 3,0-8,0 mm, densidade específica ($\delta_{\text{específica}}$) $2,10\text{-}2,24 \text{ g.cm}^{-3}$ e área superficial específica Brunauer-Emmet-Teller (BET) de $38,05 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

2.2. Filtro de Adsorção

Os experimentos foram conduzidos em escala de laboratório, utilizando-se uma coluna de Policloreto de vinila (PVC) com 10,0 cm de diâmetro interno e 50,0 cm de comprimento (Figura 1), empacotada com 2.740 g de adsorvente, correspondendo a uma profundidade de leito de 37,0 cm, com volume útil de 1,4 L (Volume de leito – VL). O sistema foi operado com regime de alimentação em fluxo ascendente, mantido constante por uma bomba peristáltica equipada com seletor provido de dez velocidades pré-fixadas.

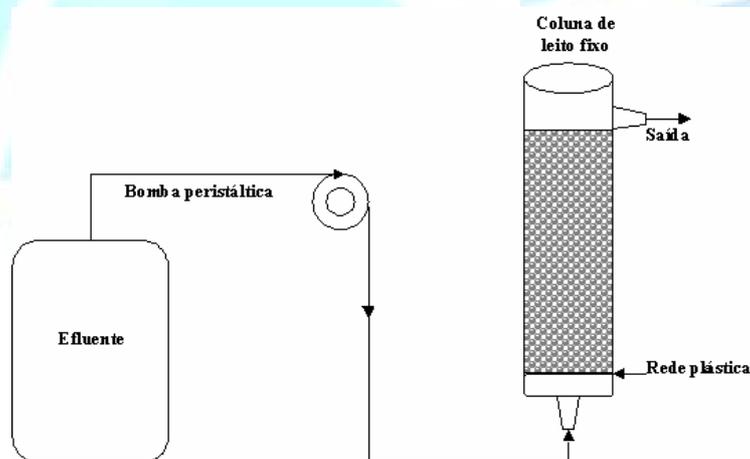


Figura 1. Sistema de coluna de adsorção com fluxo ascendente empregado nos experimentos.

2.3. Influência da taxa de fluxo volumétrico

Determinou-se a vazão de fluxo no filtro preenchido com zeólitas, correspondente a cada velocidade da bomba, as quais variaram entre $1 = 0,5 \text{ L.h}^{-1}$ a $10 = 6,0 \text{ L.h}^{-1}$. Para selecionar uma taxa de alimentação apropriada para o sistema estudado, foram realizados ensaios com 20 L de efluentes sintéticos ($100 \text{ mg.L}^{-1} \text{ N-NH}_4^+$) impulsionados através da coluna nas vazões de 3,2; 4,7; 5,0 e $6,0 \text{ L.h}^{-1}$, que correspondiam às velocidades 4, 6, 8 e 10 da bomba peristáltica.

Essa faixa de vazão foi selecionada considerando a possibilidade de desenvolvimento de futuros estudos utilizando filtros com volumes totais de 1 a 2 m^3 acoplados à ETDS, a qual opera

em regime de 8 h.dia⁻¹ e vazão de 1 a 1,3 m³.h⁻¹. Com base nessas informações, calculou-se que o tempo de retenção hidráulica (TRH) apropriado para tais condições se situaria entre 14 a 26 min.

Os experimentos foram conduzidos em triplicata nas diferentes vazões, sendo que, a cada ensaio, a coluna era preenchida com adsorventes novos e as frações de 3 L eram coletadas na saída da coluna. As concentrações de N-NH₄⁺ dessas amostras foram determinadas por destilação Micro-Kjeldahl (AOAC, 1984; APHA/AWWA/WEF, 1995).

2.4. Regeneração e reutilização do adsorvente

O experimento de regeneração/reutilização do adsorvente foi conduzido em quatro ensaios e três ciclos de regeneração, sendo que cada ensaio consistiu em se passar 30 L de efluente sintético (100 mg.L⁻¹, pH 7,0) através do filtro de adsorção a uma vazão de 4,7 L.h⁻¹. A coleta e análise do efluente da coluna foram realizadas conforme o procedimento descrito no estudo anterior. Após cada ensaio, o adsorvente foi retirado da coluna e regenerado através do seguinte processo em batelada:

Procedimento de regeneração – as zeólitas foram transferidas da coluna para um béquer de 3 L aonde foram rinsadas com 500 mL de água destilada. Adicionou-se 1 L de solução 10 g.L⁻¹ NaCl e submeteu-se a mistura à agitação magnética durante 30 minutos. O frasco contendo a zeólita em solução salina foi recoberto com filme plástico e mantido em repouso durante 72 h à temperatura ambiente. Transcorrido esse período, a solução foi drenada e a zeólita lavada com 2 alíquotas de 500 mL de água destilada antes de ser re-empacotada na coluna.

2.5. Remoção de amônia de efluentes reais

O experimento foi conduzido com efluentes pré-tratados na ETDS, sendo que as coletas das amostras foram realizadas no período de partida da planta de tratamento. Dessa forma, testou-se a eficiência e o comportamento da coluna frente a efluentes com alta variabilidade nas características, dentro de grandes faixas de flutuação, mas que, efetivamente, podem ocorrer em condições de campo.

Foram selecionadas quatro amostras para o desenvolvimento dos ensaios, com concentrações de N-NH₄⁺ de 666,2; 287,0; 163,9 e 64,1 mg.L⁻¹. As amostras foram filtradas em membrana de microfibras de vidro 0,7 µm (Millipore®) para remover partículas de lodo ativado em suspensão e os experimentos de adsorção foram conduzidos em duplicata, logo após a coleta para prevenir qualquer degradação da amostra. Para cada experimento, as colunas foram preenchidas com adsorventes novos e 25 L dos efluentes foram passados através da coluna à vazão de 4,7 L.h⁻¹. A amostragem e a análise foram realizadas conforme procedimento anteriormente descrito.

A partir dos resultados obtidos, calculou-se conforme Zheng et al. (2008) a capacidade máxima da coluna - q_{max} (mg) -, a capacidade no equilíbrio - q_{exp} (mg.g⁻¹) - que corresponde à massa de N-NH₄⁺ adsorvida por unidade de massa seca de adsorvente, a quantidade total de N-NH₄⁺ que passou pela coluna - W (mg) - e a porcentagem de remoção para os diferentes ensaios – Y (%).

Os dados foram modelados através da equação de Thomas, a qual é amplamente utilizada para prever a troca iônica heterogênea em fluxo (ZHENG et al., 2008) e é aplicável a sistemas que apresentam cinética de adsorção-dessorção descritas por Langmuir e taxa de remoção do adsorvato seguindo a uma reação cinética de segunda ordem (ROZADA et al., 2007). Estudos anteriores, conduzidos em batelada, demonstraram que o sistema avaliado no presente trabalho cumpre os requisitos supracitados (HIGARASHI et al., 2008).

A equação de Thomas pode ser expressa da seguinte forma:

$$C_t = \frac{1}{1 + \exp [K_{th}/Q(q_0 X - C_0 V_{ef})]} \quad (1)$$

Onde: K_{th} = constante de Thomas ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{mg}^{-1}$), Q = taxa de fluxo ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$), q_0 = concentração máxima de soluto na fase sólida ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$), X = massa de adsorvente na coluna (g), C_0 = concentração do efluente na entrada do sistema ($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$) e V_{ef} = volume do efluente (L).

A equação (1) também pode ser expressa na sua forma linear:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{K_{th} q_0 X}{Q} - \frac{K_{th} C_0}{Q} V_{ef} \quad (2)$$

A constante de Thomas (K_{th}) e a concentração máxima de soluto na fase sólida (q_0), desta forma, podem ser determinadas por meio dos coeficientes angular e linear do gráfico $\ln[(C_0/C)-1] \times V_{ef}$.

Embora o método dos mínimos quadrados não lineares seja considerado mais preciso do que o método linear, quando aplicados à modelagem dos dados de colunas de adsorção (HAN et al., 2007), alguns trabalhos recentes continuam empregando a análise linear, demonstrando que o mesmo também pode descrever adequadamente a adsorção de amônia em zeólitas (ZHENG et al., 2008). Assim, tanto o método linear como não linear foram testados no presente estudo para fins comparativos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente estudo, foram realizados experimentos em sistemas dinâmicos, utilizando colunas de leito fixo em escala de bancada, a fim de se avaliar a sua eficiência na remoção de amônia de efluentes suínocolas pré-tratados. O acoplamento de tais sistemas com operação em fluxo contínuo às estações de tratamento de efluentes pecuários apresenta-se como uma alternativa promissora de polimento, visando reduzir a carga de nutrientes presentes nos efluentes finais.

3.1. Influência da taxa de fluxo volumétrico

A Figura 2 contém resultados que demonstram a relação de que quanto menor o fluxo volumétrico maior é a remoção de N-NH_4^+ . Tal comportamento já foi relatado em trabalhos anteriores, nos quais o mesmo foi justificado como sendo consequência da cinética de adsorção relativamente lenta apresentada pelas zeólitas naturais (STYLIANOU et al., 2007). Ainda, de acordo com Sarioglu (2005), o tempo requerido para que uma coluna contendo zeólita atinja a saturação, aumenta à medida que a taxa de fluxo volumétrico diminui, por se propiciar um maior tempo de contato do efluente com o adsorvente.

Ko et al. (2000) demonstraram que nos sistemas aonde prevalece a transferência de massa externa, o fluxo mais alto reduz a resistência do filme, resultando no aumento do coeficiente de transferência de massa. Em contrapartida, se o processo de sorção é controlado pela transferência de massa intraparticular, o fluxo mais lento propiciará um tempo de residência mais longo, permitindo que a sorção ocorra e a capacidade do leito será ampliada. Assim, em sistemas utilizando zeólitas, a sorção intrapartícula controla o processo.

Observa-se ainda na Figura 2, que a adsorção apresenta comportamento cinético mais reprodutível em baixas vazões, pois as barras correspondentes aos desvios padrão das médias dos pontos das curvas de adsorção (ensaios realizados em triplicata) se apresentaram menores nas taxas de 3,2 e 4,7 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$, quando comparadas àquelas obtidas entre 5,0 e 6,0 $\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$.

Apesar das constatações reforçarem uma tendência de se optar pelas menores taxas de fluxo de alimentação, é importante se considerar as condições reais comumente encontradas no campo. Assim sendo, a operacionalidade de se acoplar uma coluna de leito fixo integrada a um sistema de tratamento de dejetos pode ser inviabilizada quando os tempos de retenção hidráulica requeridos pela coluna forem muito elevados (STYLIANOU et al., 2007).

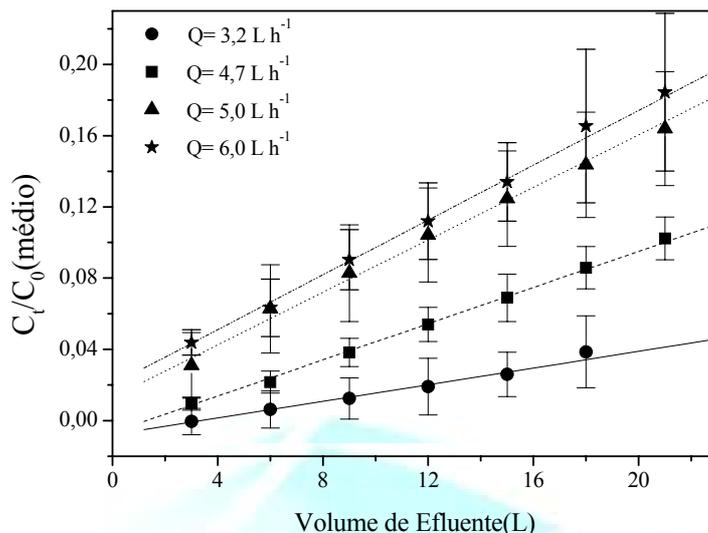


Figura 2. Influência da taxa de fluxo de alimentação na remoção de N-NH₄⁺ do efluente sintético (100 mg.L⁻¹) em coluna de leito fixo de zeólita

Considerando as observações acima, selecionou-se a taxa de fluxo volumétrico de 4,7 L.h⁻¹ para a condução dos experimentos no presente trabalho, o qual corresponde a um tempo de retenção hidráulica TRH= 18 minutos.

3.2. Regeneração e reutilização do adsorvente

Além do potencial de retenção, outra consideração de interesse prático para avaliar a aplicabilidade de um adsorvente no tratamento de efluentes é a sua capacidade de ser regenerado. O processo de regeneração em batelada avaliado no presente trabalho apresentou boa eficiência, embora haja uma perda de 4 a 5% da capacidade de remoção de N-NH₄⁺ após cada regeneração (Figura 3). Comparado a sua capacidade original (zeólita nova), o adsorvente regenerado apresentou uma capacidade de remoção média, em termos de q_0 (mg.g⁻¹), de 95,9%; 91,2% e 86,0% após a 1^a, 2^a e 3^a regeneração, respectivamente. Apesar dessas perdas, o comportamento cinético da remoção de N-NH₄⁺ permaneceu muito semelhante tanto nas zeólitas novas, como nas regeneradas.

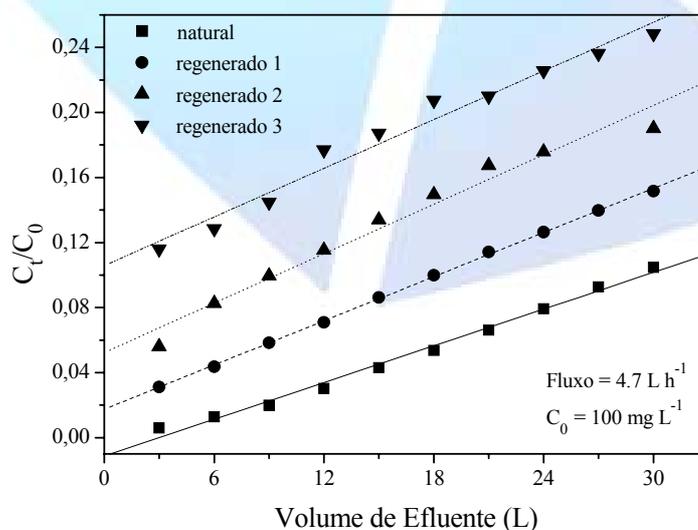


Figura 3. Desempenho dos adsorventes regenerados na remoção de N-NH₄⁺ de efluente sintético em coluna de leito fixo.

A legislação relacionada aos padrões de lançamento de efluentes vigente (BRASIL, 2005) estabelece que concentração máxima permitida para N-NH_4^+ seja de 20 mg.L^{-1} . Considerando esse padrão, verificou-se que após a passagem de 30 L de efluente sintético (100 mg.L^{-1}), o que corresponde a cerca de 20 VL (Volume de leito ou o volume útil do filtro), a concentração da saída permaneceu abaixo de 20 mg.L^{-1} para todos os ensaios, com exceção da zeólita resultante da 3ª regeneração. Nesse caso, o efluente da saída do filtro ultrapassou o limite de 20 mg.L^{-1} após a passagem de 15 VL (cerca de 21 L).

Apesar dos processos contínuos de regeneração serem considerados mais práticos para aplicação em sistemas de filtragem, por não envolverem a remoção dos adsorventes, a literatura tem relatado perdas da ordem de 30% na capacidade de adsorção da clinoptilolita, utilizando regeneração com solução NaCl 1,0 M em fluxo contínuo (SARIOGLU, 2005). Adicionalmente, Karadag et al. (2008) demonstraram ser necessária a passagem de solução NaCl 10 g.L^{-1} durante 24 horas para regenerar uma coluna de adsorção com clinoptilolita natural, gerando assim, um volume considerável de passivo.

3.3. Remoção de amônia de efluentes suinícolas

Os ensaios foram conduzidos com efluentes suinícolas pré-tratados, provenientes de uma estação compacta em escala real (HIGARASHI et al., 2008). A aplicação dos filtros de adsorção diretamente em dejetos brutos pode levar à colmatação da coluna e consequente obstrução do fluxo. Adicionalmente, a rápida saturação dos adsorventes pode resultar na geração periódica de uma grande quantidade de materiais a serem regenerados e/ou adequadamente dispostos.

Dessa forma, colunas de adsorção constituem-se em uma alternativa promissora para tratamentos terciários ou em etapas de polimento (XIE et al., 2004), visto que a tecnologia apresenta alta eficiência na remoção de poluentes que normalmente persistem nos efluentes, mesmo após esses serem submetido a processos usuais de tratamento, como a segregação físico-química de sólidos e a degradação biológica. A Figura 4 mostra a concentração de N-NH_4^+ na saída do filtro de adsorção para os efluentes nas quatro concentrações avaliadas.

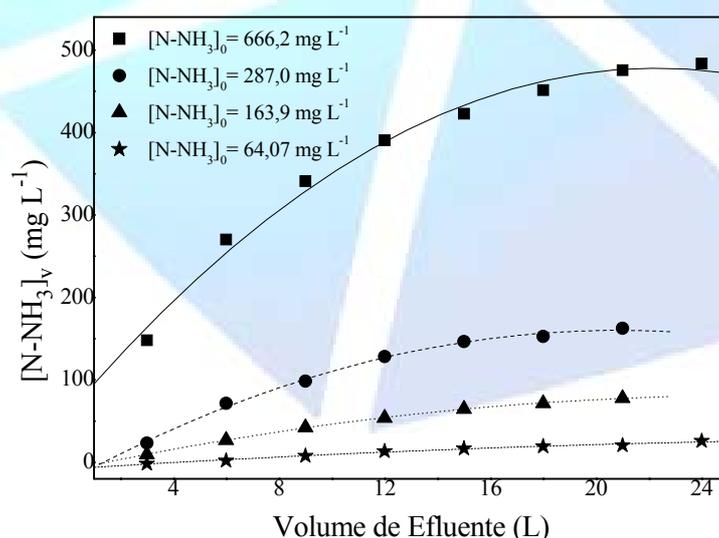


Figura 4. Adsorção de N-NH_4^+ de efluentes suinícolas pré-tratados com diferentes concentrações ($666,2$; $287,0$; $163,9$; $64,07 \text{ mg.L}^{-1}$) em colunas de leito fixo de zeólita.

A eficiência e o tempo de vida útil da coluna estão diretamente relacionados ao bom funcionamento das etapas prévias na estação de tratamento. Conforme a concentração do efluente aumenta, diminui a capacidade de tratamento da coluna, uma vez que esta se satura mais rapidamente (HAN et al., 2007; STYALINOU et al., 2007; ZHENG et al., 2008). Portanto, se as características do efluente resultante da planta de tratamento têm alta variabilidade, é recomendável a realização do monitoramento na saída do filtro para avaliar o seu desempenho ao longo do tempo, e assim, identificar o momento em que o adsorvente necessitaria ser recuperado ou substituído. Por outro lado, se as características do efluente na entrada da coluna forem constantes, uma rotina de troca de adsorventes em intervalos pré-estabelecidos pode ser implantada na estação.

Considerando os aspectos legais, o único efluente que se enquadrou aos requisitos exigidos para retornar aos corpos d'água Classe II, em termos de $[N-NH_3]$ (BRASIL, 2005), foi o resultante da $C_0 = 64,1 \text{ mg.L}^{-1}$, ultrapassando o limite de $20 \text{ mg de } N-NH_3 \text{ L}^{-1}$ após a passagem de 15 VL. As Figuras 5 e 6 mostram que existem desvios do comportamento previsto pela modelagem linear e não linear de Thomas.

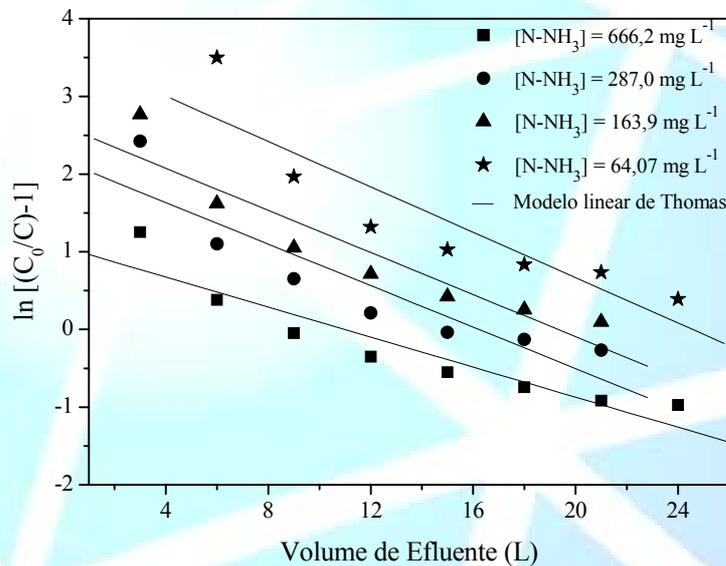


Figura 5. Modelo linear de Thomas aplicado à remoção de $N-NH_4^+$ de diferentes efluentes suinícolas pré-tratados através de coluna de adsorção de zeólita.

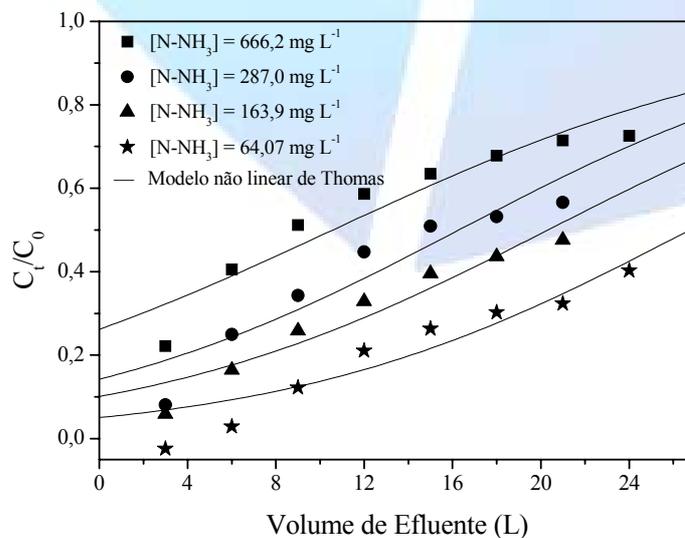


Figura 6. Modelo não linear de Thomas aplicado à remoção de $N-NH_4^+$ de diferentes efluentes suinícolas pré-tratados através de coluna de adsorção de zeólita.

É provável que os desvios no comportamento se devam à alta concentração e complexidade da matriz estudada. Comparando-se os resultados dos efluentes reais com os sintéticos, verificou-se que o ponto de ruptura da coluna ($C_t/C_0 = 0,1$) ocorre mais rapidamente nos efluentes reais, até mesmo quando a concentração de amônia do efluente sintético (Figura 2: ■ 100 mg.L⁻¹) é maior que a do efluente real (Figura 6: ★ 64,07 mg.L⁻¹). Enquanto no efluente sintético o ponto de ruptura ocorre após a passagem do volume correspondente a 15 VL (aproximadamente 21 L), para o efluente real esse ponto ocorre com apenas 6 VL (9 L).

Este comportamento não surpreende, visto que as matrizes naturais podem conter diversos íons e moléculas orgânicas carregadas que podem competir com a amônia pelos sítios de adsorção. De acordo com a literatura (JI et al., 2007; KARADAG et al., 2008), a seletividade da clinoptilolite para cátions segue a seguinte ordem: $K^+ > NH_4^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$.

Os resultados para K_{th} , $q_{0(th)}$ e r^2 , calculados através dos tratamentos de regressão linear e não linear de Thomas, aplicados aos valores obtidos experimentalmente, são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1 - Parâmetros do Modelo de Thomas calculados pela aplicação das análises de regressão linear e não linear para a adsorção de amônia em zeólita clinoptilolita-mordenita.

Experimental				
Co (mg.L ⁻¹)	W (mg)	Q _{total} (mg)	q _{exp} (mg.g ⁻¹)	Y (%)
666,2	15987,9	7037,2	2,57	44,03
287,0	6027,7	3677,3	1,34	60,98
163,9	3441,1	2399,6	0,88	70,04
64,1	1537,6	1223,9	0,46	80,00
Modelo Linear de Thomas				
q _{0(th)} (mg.g ⁻¹)	K _{th} (mL.min ⁻¹ .mg ⁻¹)		r ²	
2,69	0,011		0,834	
1,70	0,039		0,831	
1,15	0,070		0,872	
0,62	0,170		0,760	
Modelo Não Linear de Thomas				
q _{0(th)} (mg.g ⁻¹)	K _{th} (mL.min ⁻¹ .mg ⁻¹)		r ²	
2,57	0,012		0,903	
1,71	0,030		0,881	
1,22	0,051		0,920	
0,63	0,134		0,916	

Conforme C_0 aumenta, também aumenta a capacidade de sorção no equilíbrio (q_0), por outro lado, o K_{th} diminui. Esses resultados estão em concordância com a literatura (ZHENG et al., 2008). Tanto para o tratamento linear como não linear, os valores calculados de $q_{0(th)}$ foram semelhantes e

consistentes entre si. Entretanto, ao se confrontar esses com a capacidade de adsorção no equilíbrio obtida experimentalmente (q_{exp}), observou-se que os valores menos aproximados foram daqueles encontrados para os efluentes de menores concentrações iniciais ($C_0 = 64,1$ e $163,9 \text{ mg.L}^{-1}$). Para os K_{th} calculados pela modelagem linear e não linear, novamente se observou as maiores diferenças nos ensaios realizados com os efluentes menos concentrados.

Este comportamento deve ter ocorrido porque se empregou o mesmo volume de efluente em todos os ensaios, no entanto, a inflexão na curva de adsorção (Figura 4) a qual indica a proximidade da saturação do leito, foi observada somente para os dois efluentes com as maiores concentrações. Portanto, para essas maiores concentrações foi possível, através da aplicação dos modelos matemáticos propostos, a obtenção de uma melhor modelagem do comportamento cinético típico de um sistema de adsorção em fluxo. Os valores do coeficiente de correlação (r^2) apresentados na Tabela 1 (linear e não linear) mostraram que os resultados foram melhores descritos pelo modelo não linear.

4. CONCLUSÕES

A remoção de amônia em sistemas de coluna de adsorção aumenta com a redução da taxa de fluxo volumétrico, em virtude do maior tempo de contato do soluto com o adsorvente. O comportamento da adsorção do N-NH_4^+ de efluentes suínícolas em colunas de fluxo ascendente é melhor descrito pelo método não linear comparado à análise linear aplicada ao modelo de Thomas, entretanto os valores de K_{th} e q_0 preditos foram consistentes tanto no modelo não linear como no linear, sobretudo quando aplicados aos efluentes mais concentrados. A zeólita natural empregada nas colunas pode ser recuperada através de processo em batelada (imersão e agitação em solução de $\text{NaCl } 10\text{g.L}^{-1}$, seguido de repouso de 72 h), com perdas de cerca de 5% na capacidade de adsorção a cada regeneração.

Os filtros de adsorção se mostraram eficientes na remoção de N-NH_3 de efluentes suínícolas e poderão se constituir em uma alternativa promissora de tratamento terciário em estações de tratamento de dejetos.

O dimensionamento e definição de condições ótimas de funcionamento do sistema devem ser feitos de acordo com as características de cada granja (pois há grande variabilidade no volume e concentração dos dejetos conforme o manejo adotado) e dos tratamentos precedentes implantados.

A efetiva aplicabilidade da tecnologia a campo, no entanto, está condicionada à minimização nas flutuações do volume e concentração dos efluentes gerados dentro da mesma granja ao longo do tempo. Portanto, deve-se atentar para a gestão dos resíduos e da água nas instalações para evitar os choques de carga que, com frequência, causam o colapso dos sistemas físico-químicos e biológicos, inviabilizando a implantação de tecnologias de tratamento mais apurados.

5. REFERÊNCIAS

APHA - AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION. **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 19th Edition Washington: American Public Health Association, AWWA, WPCF, 1995, 1569p.

AOAC - ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS INTERNATIONAL. **Official Methods of Analysis**. 14th Edition Arlington: AOAC, 1984, 190p.

BRASIL. **Resolução nº 357, 17 março de 2005**. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Resoluções do CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente – Ministério do Meio Ambiente –. Brasília, DF; SEMA, 2005. 23p.

BURTON, C.H. **Manure Management – treatment strategies for sustainable agriculture**. 2nd Edition, Bedford: Lister & Doring, 2003, 451 p.

COONEY, D.O. **Adsorption Design for Wastewater Treatment**, Lincoln: CRC press, 1998, 208p.

GONZÁLEZ-FERNÁNDEZ, C.; NIETO-DIEZ, P.P.; LEÓN-COFRECES, C.; GARCÍA-ENCINA, P.A. Solids and nutrients removals from the liquid fraction of swine slurry through screening and flocculation treatment and influence of these processes on anaerobic biodegradability. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 99, p.6233-6239, 2008.

HAGGERLY, G.M.; BOWMAN, R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolit. **Environmental Science and Technology**, Oxford, v. 28, p.452-458, 1994.

HAN, R.; WANG, Y.; ZOU, W.; WANG, Y.; SHI, J. Comparisons of linear and nonlinear analysis in estimating the Thomas model parameters for methylene blue adsorption onto natural zeolite in fixed-bed column. **Journal of Hazardous Materials**, Oxford, v.145. p.331-335, 2007.

HATFIELD, J.L; STEWART, B.A. **Animal waste utilization: effective use of manure as a soil resource**. Boca Raton: Ann Arbor, 1998. 320 p.

HIGARASHI, M.M.; KUNZ, A.; MATTEI, R.M. Aplicação de adsorção para remover amônia de efluentes suínicos pré-tratados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, 1156-1160, 2008.

JI, Z.Y.; YUAN, J.S.; LI, X.G. Removal of ammonium from wastewater using calcium form clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**, Oxford, v. 141, p.483-488, 2007.

KARADAG, D.; TOK, S.; AKGUL, E.; TURAN, M.; OZTURK, M.; DEMIR, A. Ammonium removal from sanitary landfill leachate using natural Gördes clinoptilolite. **Journal of Hazardous Materials**, Oxford, v. 153, p.60-66, 2008.

KITHOME, M.; PAUL, L.W.; LAVKULICH, L.M.; BOMKE, A.A. Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. **Soil Science Society of America Journal**, Madison, v. 62, p.622-629, 1998.

KNOBELOCH, L; SALNA, B.; HOGAN, A.; POSTLE, J.; ANDERSON, H. Blue babies and nitrate-contaminated well water. **Environmental Health Perspectives**, Morrisville, v. 108, p.675-678, 2000.

KO, D. C. K.; PORTER, J. F.; MCKAY, G. Optimized correlations for the fixed-bed adsorption of metal ions. **Chemical Engineering Science**, Oxford, v. 55, p.5819-5829, 2000.

MAPA - MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUÁRIA E ABASTECIMENTO. Instrução Normativa nº64. **Diário Oficial da União**, de 19 de dezembro de 2008.

PERGHER, S.B.C.; OLIVEIRA, L.C.A.; SMANIOTTO, A.; PETKOWICZ, D.I. Materiais magnéticos baseados em diferentes zeólitas para remoção de metais em água. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, p.751-755, 2005.

ROZADA, F.; OTERO, M.; GARCÍA, A.I.; MORÁN, A. Application in fixed-bed systems of adsorbents obtained from sewage sludge and discarded tyres. **Dyes Pigments**, Oxford, v. 72, p.47-56, 2007.

SARIOGLU, M. Removal of ammonium from municipal wastewater using natural Turkish (Dogantepe) zeolite. **Separation and Purification Technology**, Oxford, v. 41, p.1-11, 2005.

STYLIANOU, M.A.; HADJICONSTANTINOY, M.P.; INGLEZAKIS, V.J.; MOUSTAKAS, K.G.; LOISIDOU, M.D. Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. **Journal of Hazardous Materials**, Oxford, v. 143, p.575-581, 2007.

USEPA - UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Managing manure nutrients at concentrated animal feeding operations – Manure Guidance**. Washington: EPA, 2004, 220p.

VAN DEN BRINK, C.; ZAADNOORDIJK, W.J.; VAN DER GRIFT, B.; RUITER, P.C.; GRIFFIOEN J. Using a groundwater quality negotiation support system to change land-use management near a drinking-water abstraction in the Netherlands. **Journal of Hydrology**. Oxford, v. 350, p.339-356, 2008.

VANOTTI, M.B.; SZOGI, A.A.; HUNT, P.G.; MILLNER, P.D.; HUMENIK, F.J. Development of environmentally superior treatment system to replace anaerobic swine waste lagoons in the USA. **Bioresource Technology**, Oxford, v. 98, p.3184-3194, 2007.

XIE, W.; WANG, Q.; YAO, J.; MA, H.; OHSUMI, Y.; OGAWA, H.I. Study on advanced treatment of secondary effluent using fixed-bed filled with bone char. **Water, Air, Soil Pollution**, Heidelberg/New York, v. 159, p.313-324, 2004.

ZHENG, H.; HAN, L.; MA, H.; ZHENG, Y.; ZHANG, H.; LIU, D.; LIANG, S. Adsorption characteristics of ammonium ion by zeolite 13X. **Journal of Hazardous Materials**, Oxford, v.158, p.577-584, 2008.

Manuscrito recebido em: 19/07/2010
Revisado e Aceito em: 23/01/2012